

Generierung und Modifikation thermoplastischer Vulkanisate (TPV)

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der akademischen Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte
Abhandlung

von
Christina Sabine Härter
aus Tuttlingen

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz
Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. S. Schmauder
Tag der mündlichen Prüfung:	18. Oktober 2012

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart

2012

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart.

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr.-Ing. H.-G. Fritz danke ich für die Initiation der Arbeit und das fachliche Vertrauen, das er bei aller gewährten Eigenverantwortung in mich gesetzt hat.

Herrn Professor Dr. rer. nat. S. Schmauder danke ich für die Erstellung des Mitberichts.

Den ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern des Instituts bin ich für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen und das angenehme Arbeitsklima verbunden. Meinen Studien-, Bachelor- und Diplomarbeitern, sowie meinen wissenschaftlichen Hilfskräften gilt mein besonderer Dank für ihre engagierte Mitarbeit am Thema der thermoplastischen Vulkanisate.

Teile dieser Arbeit entstanden im Rahmen eines Projekts mit der Firma Exxon Mobil. Für die zahlreichen Diskussionen weit über den Rahmen der Zusammenarbeit hinaus bin ich Herrn Dipl.-Ing. Rainer Gehnen verbunden.

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern, die immerzu für mich da sind.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	11
Liste wichtiger Formelzeichen und Abkürzungen	13
Kurzfassung	16
Abstract	18
1 Einleitung	19
2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	21
3 Entwicklung eines thermoplastischen Vulkanisats auf Polyamid/Ethylen-Octen Copolymer-Basis	23
3.1 Klassifizierung der thermoplastischen Vulkanisate	23
3.2 Theoretische Grundlagen zur Generierung thermoplastischer Vulkanisate	26
3.2.1 Voraussetzungen für die Generierung thermoplastischer Vulkanisate	26
3.2.2 Morphologieausbildung auf der Grundlage von mikrorheologischen und thermodynamischen Zusammenhängen	27
3.2.3 Verträglichkeitsmacher	34
3.2.4 Polymerkomponenten zur Herstellung eines thermoplastischen PA/PO-Vulkanisats	39
3.3 Generierung des Verträglichkeitsmachers	43
3.4 Formulierung und Prozessführung	49
3.4.1 Technische Umsetzung und Verfahrensschema	49
3.4.2 Einfluss des Peroxidanteils	51
3.4.3 Einsatz von Coagenzien	57
3.5 Optimierung der Blendstruktur durch Änderung der Rezeptur	64
3.5.1 Einfluss des Anteils des Verträglichkeitsmachers	64

3.5.2	Einsatz von niedermolekularen Zusatzstoffen	66
3.6	Beeinflussung der TPV-Struktur durch Veränderung des Prozesses	71
3.6.1	Einfluss des Schneckenkonzepts auf das thermoplastische Vulkanisat	71
4	Polyethylenterephthalat-Faserverstärkung von thermoplastischen Vulkanisa-	
	ten	83
4.1	Grundlagen der Kurzfaserverstärkung einer thermoplastischen Matrix . . .	83
4.1.1	Faser/Matrix-Haftung	85
4.2	Basiskomponenten von PET-faserverstärkten thermoplastischen Vulkanisa-	
	ten	87
4.2.1	Matrix auf Basis eines thermoplastischen PP/EPDM-Vulkanisats . .	87
4.2.2	Polyethylenterephthalat-Fasern	87
4.3	Aufbereitung von faserverstärkten thermoplastischen Vulkanisaten und Pro-	
	zessoptimierung	93
4.3.1	Verfahrensschema	93
4.3.2	Ablängen der Polyethylenterephthalat-Faseroovings	99
4.4	Erprobung unterschiedlicher Haftvermittler-Konzepte	106
4.4.1	Einsatz eines thermoplastischen Haftvermittlers	107
4.4.2	Einsatz eines duroplastischen Haftvermittlersystems	111
4.5	Wirkung der Rezepturbestandteile und der Prozessbedingungen auf das	
	sich einstellende Faserlängenspektrum	125
4.5.1	Faserlänge in Abhängigkeit vom Haftvermittlertyp	125
4.5.2	Vergleich der Polyethylenterephthalat-Schnittfasern und der im Ex-	
	truder abgelängten Polyethylenterephthalat-Faseroovings	128
4.5.3	Variation der Prozesstemperatur bei der Formgebung in zweiter Wär-	
	me	130
4.5.4	Faserverteilung in der Matrix aus thermoplastischem Vulkanisat . .	133
4.5.5	Faserlänge in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl	136
5	Zusammenfassung	138
	Literaturverzeichnis	140

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung der Arbeit	22
3.1	Einteilung der Polymere [008]	24
3.2	Unterteilung der Polymerblends [016]	25
3.3	Anlagen- und Prozesstechnik zur Herstellung thermoplastischer Vulkanisate [021]	29
3.4	Kräfte an einem an der Oberfläche eines Tropfens liegenden Molekül und an einem in der Flüssigkeit eines Tropfens liegenden Molekül [033].	30
3.5	Kritische Kapillarzahl Ca_{cr} als Funktion des Viskositätsverhältnisses λ_1 der Blendkomponenten für Scher- bzw. biaxiale Dehnströmungen unter Zugrundelegung Newtonschen Fließverhaltens [130]	33
3.6	Die vier wichtigsten Anforderungen an einen Verträglichkeitsmacher nach [050]	36
3.7	Mögliche Reaktionen zwischen der funktionellen Gruppe des Pfcopolymer und den Polyamidendgruppen [056]	38
3.8	Bildung eines Blockcopolymer zwischen den beiden Phasen eines Polyamid / Polyolefin-TPVs [054]	39
3.9	Strukturformel des PA 12 [060]	40
3.10	Strukturformel des EOCPs [065]	41
3.11	Vergleich der Viskositäten der verwendeten Typen des PA12 und des EOCPs	42
3.12	Pfropfung des EOCPs mit Maleinsäureanhydrid	43
3.13	Anlagenkonfiguration zur Generierung des Verträglichkeitsmachers	44
3.14	Zylindertemperaturen, Extruderschnecke sowie deren Aufgaben bei der Generierung des Verträglichkeitsmachers	45
3.15	Strukturformel des DTBP [070]	45
3.16	Strukturformel des DTBPH [070]	46
3.17	IR-Spektren der mit DTBP und DTBPH hergestellten Verträglichkeitsmacher	46
3.18	Die Entstehung von Ketonen im Zuge einer Pfropfungsreaktion	48

3.19 Zylindertemperaturen, Extruderschnecke sowie deren Aufgaben bei der Herstellung des PA 12/EOCP-TPV	50
3.20 Vernetzungsreaktion radikalierter EOCP-Moleküle	51
3.21 Gelgehalte von vernetztem EOCP und PA 12/EOCP-TPV bei verschiedenen Schneckendrehzahlen in Abhängigkeit vom Anteil des Peroxids DTBP	53
3.22 Drehmoment der Schnecken und Druck vor der Düse während der Extrusion des PA 12/EOCP-TPV bei unterschiedlichen Zugabemengen des Peroxids DTBP	55
3.23 Mechanische Kennwerte des PA 12/EOCP-TPVs bei Zugabe unterschiedlicher Anteile des Peroxids DTBP	56
3.24 Strukturformeln der Methacrylat-basierten Coagenzien	58
3.25 Gelgehalt bei Variation von Art und Anteil des Coagens im PA12/EOCP-TPV; der Peroxidanteil ist mit 1,6 <i>phr</i> konstant	59
3.26 Der Druckverlauf bei Variation von Art und Anteil des Coagens im PA12/EOCP-TPV; der Peroxidanteil ist mit 1,6 <i>phr</i> konstant	61
3.27 Morphologien von PA 12/EOCP-TPVs, die mit unterschiedlichen Vernetzerrezepturen erzeugt wurden (Atomic-Force-Microscopy)	62
3.28 Mechanische Kennwerte des PA12/EOCP-TPVs in Abhängigkeit vom Anteil des Coagens EGDMA; Peroxidanteil DTBP von 1,6 <i>phr</i> = konst.	63
3.29 Mechanische Kennwerte des PA12/EOCP-TPVs als Funktion des Coagensanteils 1,4-BDDMA; Peroxidanteil von konstant 1,6 <i>phr</i> DTBP.	63
3.30 AFM-Aufnahmen von PA12/EOCP-TPV-Proben, welche unterschiedliche Anteile des Verträglichkeitsvermittlers EOCP-g-MAH enthalten.	65
3.31 Werte mechanischer Kenngrößen über dem Anteil des Verträglichkeitsmachers	65
3.32 Erreichter Gelgehalt bei Zugabe verschiedener Konzentrationen niedermolekularer Zusatzstoffe an verschiedenen Positionen des Extruders	68
3.33 Druck bei Zugabe verschiedener Konzentrationen an niedermolekularen Zusatzstoffen durch Auftrommeln oder Zutropfen	68
3.34 Reißdehnung und Druckverformungsrest in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zugabeposition der niedermolekularen Zusatzstoffe	69
3.35 Zugfestigkeit und Härte in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zugabeposition der niedermolekularen Zusatzstoffe	70

3.36	Verweilzeitverhalten verschiedener Schneckenkonfigurationen bei einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder (Drehzahl und Durchsatz konstant) [081]	72
3.37	Schneckenkonzepte verschiedenen Aufbaus im aufschmelzenden und vormischenden Teil der Schnecke	74
3.38	Gelgehalt des TPVs und Druck an der Schneckenspitze bei verschiedenen Schneckenkonzepten	75
3.39	Morphologie von Materialien, erzeugt mit den Schneckenkonzepten a-c; Probenentnahme parallel zur Zugstabachse	75
3.40	Reißdehnung und Druckverformungsrest von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Aufschmelz- und Vormischzone hergestellt wurden.	76
3.41	Zugfestigkeit und Härte bei verschiedenen Schneckenkonzepten in der erschmelzenden und vormischenden Zone der Schnecke	77
3.42	Schneckenkonzepte im für das TPV vernetzungsrelevanten Teil variiert . .	78
3.43	Gelgehalt und Druck von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden.	79
3.44	Morphologie von Materialien erzeugt mit den Schneckenkonzepten c-e; Probenentnahme parallel zur Zugstabachse	79
3.45	Reißdehnung und Druckverformungsrest von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden. 80	
3.46	Zugfestigkeit und Härte von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden.	81
4.1	Einsatz des PETs weltweit [107]	89
4.2	Strukturformel des PETs [108]	89
4.3	Strukturformel der eingesetzten Epoxidharzschlichte	91
4.4	Verhalten der Fasern bei steigenden Temperaturen	92
4.5	Anlagenaufbau für die Einarbeitung von PET-Fasern in das PP/EPDM-TPV	94
4.6	Fasercluster aus PET-Fasern	95
4.7	Vergleich der Massendurchsätze von Pillingknoten und losen Fasern . . .	96
4.8	Halterung der Faserspulen	97
4.9	Dosierpositionen der Einzelkomponenten bei den drei unterschiedlichen Versuchskategorien	98
4.10	Eingesetztes Schneckenkonzept für Schnitffasereinarbeitung	99
4.11	Grundkonzept der Schnecke für die Ablängung von PET-Faseroovings . . .	100

4.12 In das Grundkonzept der Schnecke eingesetzte Funktionszonen, deren Aufgabe das Ablängen der PET-Faserverovings ist	101
4.13 Knetblock mit einer Länge von 72 mm	103
4.14 Geometrie von Fasern, eingearbeitet in EOCP unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Knetblöcken mit einer Länge von 72 mm , Masstemperatur: $180\text{ }^\circ\text{C}$	103
4.15 Um 90° versetzte Förderelemente, sogenannte Segmentmischelemente .	104
4.16 Geometrie von Fasern, eingearbeitet in EOCP unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Segmentmischelementgruppen, Masstemperatur $180\text{ }^\circ\text{C}$	104
4.17 Viskositäts-, Speicher- und Verlustmodulfunktionen von TPV und EOCP .	105
4.18 Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Gestalt der PET-Fasern bei ihrer Einarbeitung in EOCP	106
4.19 Mögliche Reaktionen des PP-g-MAHs mit PET-Fasern und deren Epoxidharzschlichte	109
4.20 Systematik der Phenolharze [118][119]	112
4.21 Resorcinaldehyd: Die Dimere des Resorcins verfügen über verschiedene Verbindungsmöglichkeiten, die wahrscheinlichste ist das Dimer 4 – 4' [117]	113
4.22 Molekülstruktur des styrolmodifizierten Resorcinaldehyds [117]	114
4.23 Molekülstruktur des Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) [123]	114
4.24 Primärreaktion des unmodifizierten RFH mit HMMM [117]	115
4.25 Sekundärreaktion des unmodifizierten RFH und des HMMM [117]	116
4.26 Reaktion des thermoplastischen Haftvermittlers mit dem duroplastischen Haftvermittlersystem am Beispiel des unmodifizierten RFHs	121
4.27 Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Haftvermittler (RFH/HMMM = 1)	123
4.28 Reißdehnung in Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Haftvermittler (RFH/HMMM = 1)	124
4.29 Faserlängen in Abhängigkeit von den verwendeten Haftvermittlern	127
4.30 Viskositätsfunktionen des mit den verschiedenen Haftvermittlern versetzten TPV-Grundcompounds für $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$	127
4.31 Speicher- und Verlustmodulfunktionen des mit den verschiedenen Haftvermittlerformulierungen versetzten TPV-Grundcompounds	128
4.32 PET-Schnittfasern nach dem Compoundieren bei $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$	129

4.33 Bezogene Zugfestigkeitswerte von verschiedenen Rezepturansätzen als Funktion der Spritzgießtemperatur	132
4.34 Bezogene Reißdehnungswerte von verschiedenen Rezepturansätzen als Funktion der Spritzgießtemperatur	133
4.35 Multikämmelemente und Turbinenmischelemente	134
4.36 Aussehen der PET-Fasern bei Einsatz verschiedener Dispergier-elemente .	135
4.37 Faserlängen, die im Compound aus unterschiedlichen Drehzahlen resultieren	137
4.38 Drehmomentbedarf bei der Einarbeitung von PET-Fasern in ein mit der Haftvermittlerkombination versetztes TPV in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl	137

Tabellenverzeichnis

3.1	Vorteile der TPVs gegenüber Elastomeren [002, 008, 018, 019]	26
3.2	Nachteile der TPVs gegenüber Elastomeren [002, 008, 018, 019]	26
3.3	Eigenschaften des ausgewählten PA 12-Typs	40
3.4	Eigenschaften des EOCP-Typs	42
3.5	Zerfallsprodukte des DTBPs und des DTBPHs, gemessen in Pentadekan [068]	47
3.6	Optimale Rezeptur, Schnecken­geometrie und die geeignetsten Prozesspa- rameter für das PA 12/EOCP-TPV	81
3.7	Mit der in Tabelle 3.6 angegebenen Rezeptur und den Prozessparametern für das PA 12/EOCP-TPV erreichte Werkstoffkennwerte	82
4.1	Eigenschaften des PP/EPDM-TPV, Typ Santoprene TPV 101-55 der Firma ExxonMobil Advanced Elastomer Systems	88
4.2	Eigenschaften der PET-Fasern	90
4.3	Dosierte PET-Fasermenge bei einer Schneckendrehzahl von 150 1/min und einem Matrix-Massendurchsatz von 10 kg/h	99
4.4	Mechanische Eigenschaftswerte der TPV-Matrix und eines TPV-Composites, hergestellt ohne Haftvermittler	107
4.5	Mechanische Eigenschaftswerte nach Einarbeitung von PP und des glei- chen Masseanteils PP-g-MAH in die TPV-Matrix, ohne Zugabe von PET- Fasern	110
4.6	Mechanische Eigenschaftswerte von TPV-Composites bei Einarbeitung von 9,5 % PP-g-MAH und 21 % PET-Fasern in die TPV-Matrix (T=180 °C) . . .	110
4.7	Mechanische Eigenschaftswerte bei der Einarbeitung verschiedener An- teile styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in die TPV-Matrix, ohne PET- Faserzugabe	117
4.8	Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung verschiedener An- teile styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in die mit 21 % PET-Fasern ver- stärkte TPV-Matrix	118

4.9	Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung von 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH sowie verschiedenen Anteilen styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in das TPV-Grundcompound, ohne Zugabe von PET-Fasern	120
4.10	Mechanische Eigenschaftswerte von TPV-Composites bei der Einarbeitung von 21 % PET-Fasern, 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH und verschiedenen Anteilen styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in das TPV-Grundcompound	122
4.11	Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung von 21 % PET-Fasern, 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH, 1 % HMMM und 1 % verschiedener RFH-Typen in das TPV-Grundcompound	125
4.12	Mechanische Eigenschaften von Composites bei der Einarbeitung von 21 % PET-Fasern in unterschiedlicher Ausgangsform, 9,5 % PP-g-MAH, 1 % HMMM und 1 % styrolmodifiziertes RFH in das TPV-Grundcompound . . .	130

Liste wichtiger Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

ΔA	$[m^2]$	Oberflächenänderung
Ca	[1]	Kapillarzahl
Ca^*	[1]	reduzierte Kapillarzahl
Ca_{cr}	[1]	kritische Kapillarzahl
D	$[mm]$	Schneckendurchmesser
DVR	[%]	Druckverformungsrest
E	$[N/m^2]$	Elastizitätsmodul
E_F	$[N/m^2]$	Elastizitätsmodul der Fasern
E_M	$[N/m^2]$	Elastizitätsmodul der Matrix
F_{res}	[N]	in einen Flüssigkeitstropfen weisende Kraft
G'	$[N/m^2]$	Speichermodul
G''	$[N/m^2]$	Verlustmodul
L	$[mm]$	Schneckenlänge
\bar{l}_F	[mm]	mittlere Faserlänge
\overline{M}_w	$[g/mol]$	Massenmittel der Molmasse
\overline{M}_n	$[g/mol]$	Zahlenmittel der Molmasse
\dot{m}	$[kg/h]$	Massendurchsatz
n	$[1/min]$	Schneckenrehzahl
n_{MAH}	$[mol]$	Stoffmenge des Maleinsäureanhydrids
n_{NH_2}	$[mol]$	Stoffmenge der Aminoendgruppen
R	[m]	ursprünglicher Tropfenradius
$R_{m,F}$	$[N/mm^2]$	Zugfestigkeit der Fasern
$R_{m,M}$	$[N/mm^2]$	Zugfestigkeit der Matrix
$R_m(T)$	$[N/mm^2]$	Zugfestigkeit abhängig von der Temperatur

T	[°C]	Temperatur
T_c	[°C]	Kristallisationstemperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_m	[°C]	Kristallitschmelztemperatur
T_{SGZ}	[°C]	Temperatur beim Spritzgießen von Zugstäben
ΔW	[J]	Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche um ein bestimmtes Maß
X_m	[m]	kritische Wellenlänge

Griechische Formelzeichen

$\epsilon_{B,F}$	[%]	Bruchdehnung der Fasern
$\epsilon_{B,M}$	[%]	Bruchdehnung der Matrix
ϕ_{CP}	[1]	Volumenanteil der jeweiligen kontinuierlichen Phase
ϕ_{DP}	[1]	Volumenanteil der jeweiligen dispersen Phase
η_{CP}	[Pa · s]	Viskosität der jeweiligen kontinuierlichen Phase
η_{DP}	[Pa · s]	Viskosität der jeweiligen dispersen Phase
$\eta^*(\omega)$	[Pa · s]	komplexe Viskositätsfunktion
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Betrag des Deformationsgeschwindigkeitstensors
λ_1	[1]	Viskositätsverhältnis
λ_3	[1]	Volumenkonzentrationsverhältnis
σ_L	[N/m]	Oberflächenspannung
σ_{LL}	[N/m]	Grenzflächenspannung

Abkürzungen

1,4-BDDMA	1,4-Butandioldimethacrylat
BAH	Bernsteinsäureanhydrid
C	Kohlenstoff
DTBP	Di-tert-butylperoxid
DTBPH	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
EOCP	Ethylen-Octen Copolymer
EOCP-g-MAH	Ethylen-Octen Copolymer mit Maleinsäureanhydrid gepfropft
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Elastomer
HMMM	Hexamethoxymethylmelamin
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MAH	Maleinsäureanhydrid
PA	Polyamid
PA 12	Polyamid 12
PET	Polyethylenterephthalat
PO	Polyolefin
PO-g-MAH	Polyolefin mit Maleinsäureanhydrid gepfropft
PP	Polypropylen
PP-g-MAH	Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid gepfropft
RFH	Resorcinformaldehydharz
TPO	thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis
TPV	thermoplastisches Vulkanisat

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung eines neuartigen thermoplastischen Vulkanisats sowie die Modifikation eines kommerziellen thermoplastischen Vulkanisats durch Faserverstärkung. Eine Einführung in den Aufbau der thermoplastischen Vulkanisate sowie der zugehörigen Aufbereitungstechnik ist für das Verständnis der Arbeit unerlässlich.

Die Generierung eines thermoplastischen Vulkanisats auf Basis von Polyamid 12 und einem Ethylen/Octen-Copolymer wird beschrieben. Die Herstellung des dazu notwendigen Verträglichkeitsmachers durch Pfropfung des Ethylen/Octen-Copolymers mit Maleinsäureanhydrid wird vor dem Hintergrund der Eignung verschiedener Peroxide als Initiatoren aufgezeigt. Von den beiden gewählten Vertretern erweist sich nur ein Peroxid als dienlich. Mit der Erläuterung des angewandten Verfahrensschemas wird zur Aufbereitung des thermoplastischen Vulkanisats übergeleitet. Wesentliches Kriterium für ein optimales thermoplastisches Vulkanisat ist die möglichst vollständige Vernetzung der Weichphase. Für das herzustellende Zweiphasensystem bedeutet dies, dass eine geeignete Vernetzerrezeptur ermittelt werden muss. Durch reines Peroxid wird eine unbefriedigende Vernetzung erreicht, einzig die zusätzliche Anwendung einer Coagens bewirkt das gewünschte Resultat. Durch den dynamischen Vernetzungsprozess wird auch die Struktur des thermoplastischen Vulkanisats beeinflusst. Ebenso wirken sich unterschiedliche Verträglichkeitsmachermengen auf die Morphologie aus. Ist der optimale Gehalt an Verträglichkeitsmacher bestimmt, bei dem die Zugfestigkeit hoch und die Reißdehnung nicht wesentlich verringert ist, wird die Härte des thermoplastischen Vulkanisats durch Zuaddieren eines niedermolekularen Zusatzstoffs (Extender) reduziert. Im abschliessenden Entwicklungsschritt wird das optimale Schneckenkonzept für die Blendaufbereitung erarbeitet und seine Bedeutung für die erzielbaren Eigenschaften des thermoplastischen Vulkanisats herausgestellt. Dabei wird aufgezeigt, dass das Schneckenkonzept von zentraler Bedeutung für die Vernetzung und für die Morphologie der Elastomerphase ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird, aufbauend auf den Grundlagen der Faserverstärkung von Polymeren, ein Verfahrensschema für die Einarbeitung von synthetischen Fasern in ein thermoplastisches Vulkanisat entworfen. Die Eigenschaften der Komponenten des zu generierenden Verbundwerkstoffs, ein thermoplastisches Vulkanisat auf Basis von Poly-

propylen/Ethylen-Propylen-Dien-Elastomer und Polyethylenterephthalat-Fasern, wurden in das Konzept miteinbezogen. Die Ablängung der Polyethylenterephthalat-Faseroberflächen wird ausführlich beleuchtet, da dieser Vorgang entscheidend für den weiteren stabilen Verarbeitungsprozess ist, jedoch in bisherigen Veröffentlichungen kaum analysiert wurde. Um merkliche Festigkeitssteigerungen bei Composites zu erzielen, muss eine Anbindung der Polyethylenterephthalat-Fasern an die Polymermatrix erfolgen. Dies wird durch die Addition verschiedener Typen von Haftvermittlern zielführend realisiert. Die Art der eingesetzten Haftvermittler verändert temperaturabhängig die Gestalt der Fasern, was sich wiederum auf die mechanischen Eigenschaften des Composites auswirkt. Schlussendlich wird die Faserlänge und Faserlängenverteilung in Abhängigkeit von den verwendeten Schneckenelementen, von der Prozesstemperatur und von der Schneckendrehzahl beleuchtet. Das durchgängige Aufbereitungs- und Verstärkungskonzept wird im Rahmen der Arbeit detailliert beschrieben und eingehend erläutert.

Abstract

Thermoplastic vulcanisates are a relatively new class of polymers showing stable growth, especially due to their potential for application-oriented customisation. This thesis demonstrates the feasibility of producing a thermoplastic vulcanisate with improved chemical resistance and a low glass transition temperature and a likewise thermoplastic vulcanisate with a high tensile strength as well as a preferably high-levelled elongation at break. One way to achieve this aim is to generate a thermoplastic vulcanisate, where feedstocks out of polyamide 12 and ethylene/octene copolymer are optimally combined. Another approach is the modification of a commercial polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber based thermoplastic vulcanisate by fibre-reinforcement.

The resulting two-phase material is compatibilised by a maleinated amount of the soft phase. When selecting the peroxide, which initiates the graft reaction, it is important to note, that the type of peroxide accounts different efficiencies. In this thesis, only one of the two considered peroxides is suitable for generating the compatibilizer. The process design for producing the thermoplastic vulcanisate is focused on perfect crosslinking of the soft phase. Crosslinking is the most important part in the formation of a thermoplastic vulcanisate, because it not only influences the morphology, but also mechanical characteristics. Therefore an applicative composition and quantity of the crosslinking agent is determined. The crosslinking is only satisfying when using a coagent together with the peroxide. The structure of the material is also influenced by the amount of compatibilizer used. When ascertained the content, which causes the highest tensile strength and a relatively high elongation at break, the hardness of the material is reduced by a plasticiser. The screw design, used for the production of the thermoplastic vulcanisate, is furthermore adjusted. It is pointed out, that the screw design is of central significance for crosslinking and morphology of the thermoplastic vulcanisate.

For deploying fibre reinforcement, polyethylene terephthalate fibres are adopted. The guarantee for a continuous extrusion process is a reliable cutting of the fibres. A thermoplastic and a thermoset adhesive agent enhance the bond of fibres and thermoplastic vulcanisate. These components affect the fibre length, as do process temperature, distributive acting screw elements and screw speed. Finally the exerted influence on the fibres' shape is recorded and the relevance for mechanical properties of the thermoplastic vulcanisate is demonstrated.

1 Einleitung

In Westeuropa erfreuten sich in den vergangenen Jahren Personenkraftwagen mit Turbodieselmotoren wachsender Popularität. Dies schlägt sich in den Zulassungszahlen der so ausgestatteten Fahrzeuge nieder. Ursache dieses Erfolgs sind die steigenden Preise für Benzin, ein verbessertes Prestige der Selbstzünder beim Kunden und nicht zuletzt neue Technologien im Bereich der Turbodiesel. Eine komplexe Hochdruckeinspritzung, eine effiziente Motorsteuerung und eine durchdachte Aufladung haben sie zu potenten, ökonomischen und geräuscharmen Rivalen der Benzinmotoren avancieren lassen.

Die prosperierenden Verkaufszahlen äußern sich auch in den Absatzzahlen der Komponenten der Turbolader. So wurden flexible Turboladerschläuche zu einem attraktiven Produkt, wenngleich die Anforderungen an diese Komponenten mit der Weiterentwicklung der Motoren heraufgesetzt worden sind. Auftretende Drücke und Temperaturen stellen hohe Ansprüche an das Schlauchmaterial. Zudem kommen die Schläuche im Motorinnenraum mit immer aggressiveren Medien in Kontakt, gegen die sie sich resistent zeigen müssen.

Das herkömmliche Schlauchkonzept sieht einen mehrschichtigen Aufbau vor, bestehend aus einem gestrickten oder gewebten Faserschlauch, der mit einer oder mehreren Schichten Elastomermaterial überzogen ist. Die Verstärkungsfasereinlage garantiert die Festigkeit des Schlauchs, die äußere Polymerlage schafft Formstabilität und Schutz gegen umgebende Medien während die innere Elastomerschicht für die Dichtheit verantwortlich zeichnet. Die Elastomerschichten geben eine für Montage und Gebrauch, vorteilhafte Elastizität. Die Herstellung eines solchen Schlauchs erfordert im Minimum zwei Verfahrensschritte, praktiziert werden oft bis zu fünf, was mit einem großen Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist.

Eine Alternative ist die Herstellung des Schlauchs aus einem, mit einer Weichphase modifizierten, Polyamid 12. Das Zuaddieren eines metallocenkatalysierten Polyolefins mit niedriger Glasübergangstemperatur ermöglicht den Einsatz von Polyamid 12 bei Anwendungen, für die der Werkstoff ansonsten zu steif wäre.

Eine weitere Alternative bietet die Einarbeitung von polymeren Verstärkungsfasern in ein thermoplastisches Elastomer, das über hinreichende Festigkeitseigenschaften verfügt und gleichzeitig den Anforderungen an die Wärmeform- sowie Medienbeständigkeit ge-

nügt. Die Stoffgruppe der thermoplastischen Vulkanisate (TPV) erfüllt diese Kriterien weitestgehend. Die Herstellung von auf TPV-Composites basierenden Schläuchen wird dadurch auf lediglich einen Extrusionsprozess reduziert, woraus erhebliche Kostenvorteile entstehen.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung und Umsetzung eines durchgängigen Konzepts zur Aufbereitung, Verarbeitung und Modifikation von thermoplastischen Vulkanisaten (TPV). Da derartige Zweiphasenwerkstoffe gemeinhin vergleichsweise weich sind und großen Deformationen standhalten können, fallen ihre Festigkeitswerte zwangsläufig relativ niedrig aus. Zentrale Aufgabe ist daher die Erzeugung von polymeren Zweiphasenwerkstoffen mit angehobenen Festigkeiten bei zugleich möglichst hohen Werten der Reißdehnung, um daraus hergestellte Bauteile im Motorraum von Kraftfahrzeugen etablieren zu können. Zwei Schwerpunkte kristallisieren sich bei dieser Aufgabenstellung heraus: Zum einen geht es um die Entwicklung und Generierung eines TPVs mit breit gefächelter Medienbeständigkeit sowie einer niedrigen Glasübergangstemperatur, zum anderen um eine nennenswerte Aufwertung der mechanischen Eigenschaften eines TPVs durch die Inkorporierung von Verstärkungsfasern. Hierbei soll der Gedanke der Wirtschaftlichkeit stets im Vordergrund stehen. Bei beiden Aufgabenteilen werden die Beziehungen zwischen prozess- und materialspezifischen Parametern anhand der mechanischen Eigenschaften und der Morphologie aufgezeigt.

Durch gezielte Auswahl der Rezepturbestandteile des zu erzeugenden TPVs werden die Forderungen an die Medienbeständigkeit und die Glasübergangstemperatur erfüllt. Der Weg, die Komponenten dauerhaft und unter der bestmöglichen Nutzung des Werkstoffpotentials zu verbinden, wird unter Berücksichtigung des Aufbaus und der Menge des Verträglichkeitsmachers näher beschrieben. Die zu ausgewogenen Materialeigenschaften führende Partikelstruktur wird im Kontext verschiedener Schneckenkonzepte betrachtet und durch ein maßgeschneidertes Vernetzersystem fixiert. Ziel ist die Herstellung homogen verteilter, vernetzter Elastomerpartikel, deren Durchmesser möglichst im μm -Bereich liegen soll.

Um die Festigkeit und Dimensionsstabilität eines marktgängigen TPVs auf Basis von Polypropylen/Ethylen-Propylen-Dien-Elastomer zu steigern, stellt die Einbringung von Polyethylenterephthalat-Fasern ein probates Mittel dar. Die Dehnbarkeit des TPVs soll aufrecht erhalten bleiben. Hierfür sind die eingebrachten Fasern durch einen Haftvermittler an das TPV anzubinden. Dessen Rolle während der Compoundierung soll analysiert wer-

den. Schnitffasern und Faserrovings sind in Bezug auf ihre Verarbeitbarkeit miteinander zu vergleichen. Eine optimale Faserlänge und Faserverteilung muss definiert werden. Auch darauf müssen die Anlagen- und Prozessparameter abgestimmt werden. Die vorstehend beschriebenen Teilaufgaben sind der Übersichtlichkeit halber in Bild 2.1 visualisiert.

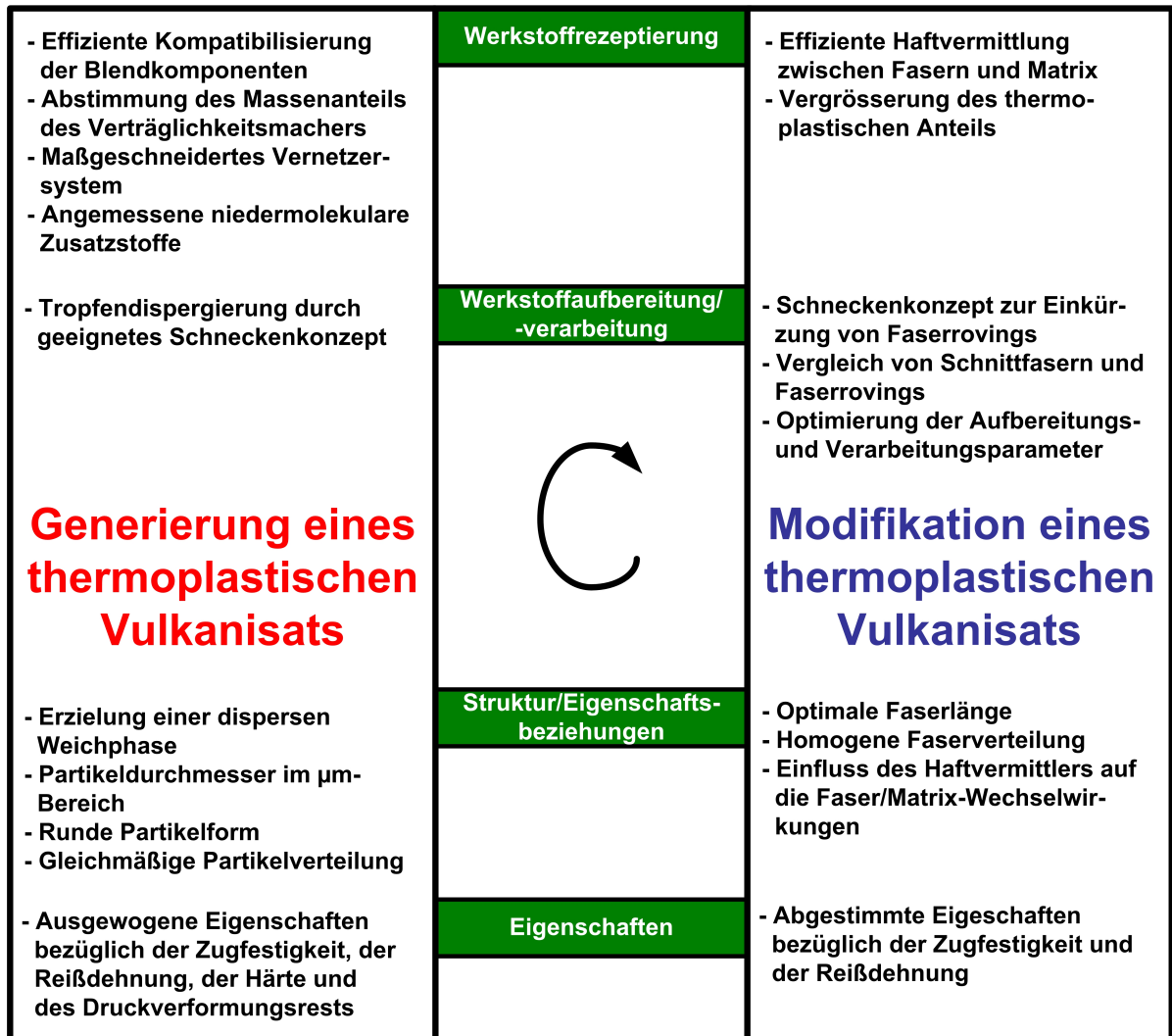


Bild 2.1: Aufgabenstellung und Zielsetzung der Arbeit

3 Entwicklung eines thermoplastischen Vulkanisats auf Polyamid/Ethylen-Octen Copolymer-Basis

3.1 Klassifizierung der thermoplastischen Vulkanisate

Polymere lassen sich anhand ihrer molekularen Struktur in die vier Gruppen der Thermoplaste, thermoplastischen Elastomere, Elastomere und Duroplaste untergliedern (Bild 3.1). Thermoplaste erlangen ihren inneren Zusammenhalt durch Nebervalenzkräfte, sowie durch Verhakungen und Verschlaufungen der Makromoleküle. Elastomere erhalten ihr spezifisches Eigenschaftsprofil durch irreversible, chemische Vernetzungsstellen, deren Zahl jedoch weitaus geringer ist als bei duroplastischen Kunststoffen. Das noch junge Feld der thermoplastischen Elastomere nimmt eine Sonderstellung zwischen den Thermoplasten und den Elastomeren ein. Bei dieser Zwischengruppe sind eine sogenannte Hart- und eine Weichphase entweder zu einem Blockcopolymer synthetisiert oder sie liegen als Polymercompositum vor. Auf diese Weise werden Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten erzielt [001-009].

Thermoplastische Elastomere auf Basis von Blockcopolymeren erhalten ihre innere Kohäsion durch die Fähigkeit der Hartsegmente zu kristallisieren, wodurch physikalische Haftstellen entstehen. Polymerblends bestehen aus einer matrixbildenden thermoplastischen Hartphase und einer darin eingebetteten, fein dispergierten Weichphase (Bild 3.1 und Bild 3.2). Bei thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis (TPO) ist die dispergierte Weichphase unvernetzt. Nichtmischbare Polymerblends, zu denen die TPOs gerechnet werden, sind als Zweiphasenwerkstoff mit unfixierter Morphologie definiert. Die Voraussetzung einer verfahrenstechnisch sinnvollen, übereinstimmenden Verarbeitungstemperatur und eines beherrschbaren Prozessdrucks müssen erfüllt werden, eine Kompatibilisierung ist nicht notwendig [004, 010, 011]. Die TPVs werden den Polymerlegierungen zugeordnet und unterscheiden sich von den TPOs darin, dass die Weichphase dynamisch vernetzt ist [012, 013]. Dies verbessert gegenüber den TPOs die Wärmeformbeständigkeit und die elastischen Eigenschaften. Polymerlegierungen bestehen aus nichtmischbaren Polymerkomponenten. Ihre Phasen bedürfen deshalb der Kompatibilisierung. Bei den

thermoplastischen Vulkanisaten handelt es sich um Polymerlegierungen mit fixierter Morphologie und definierten Phasengrenzen [014, 015].

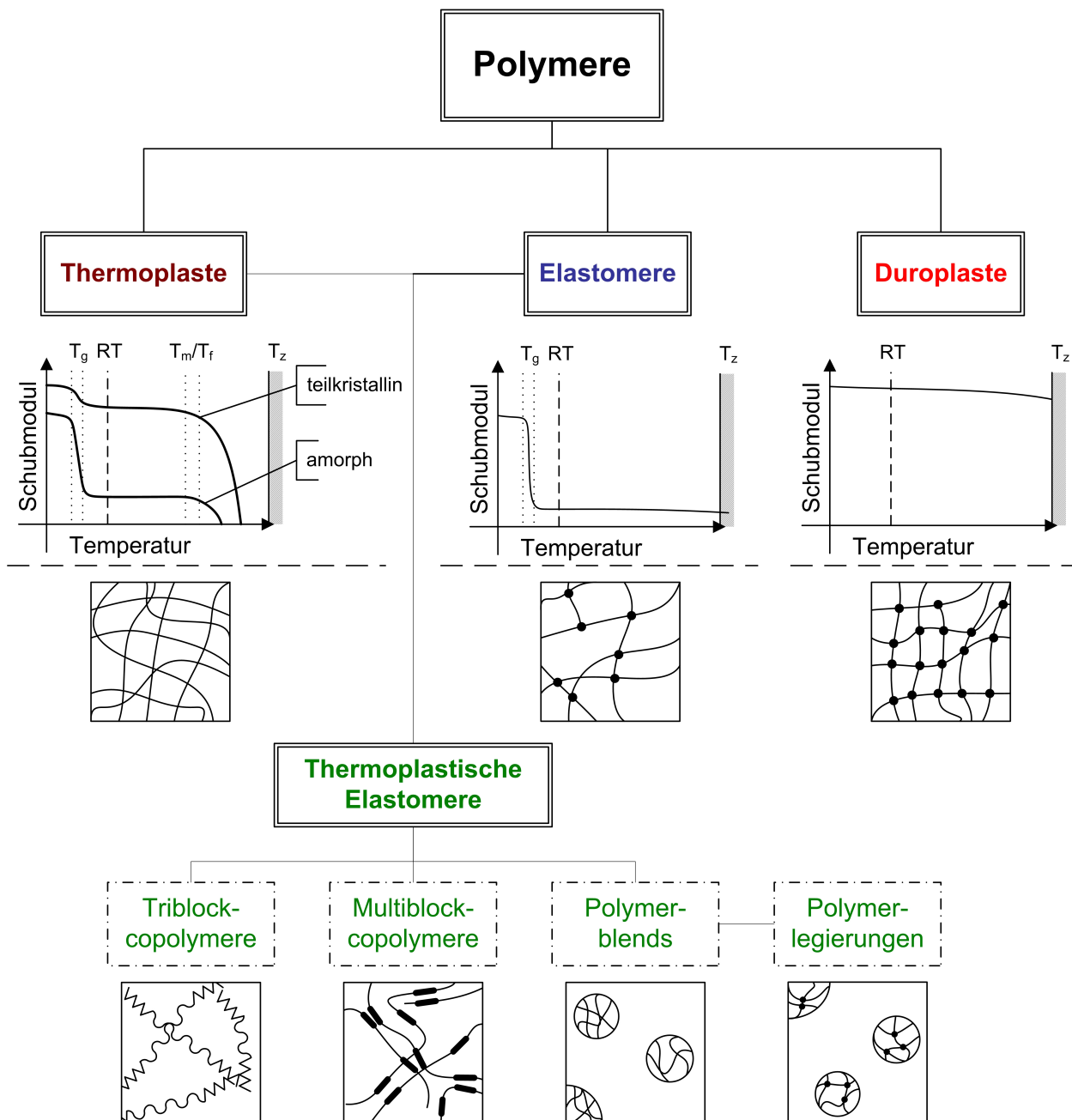


Bild 3.1: Einteilung der Polymere [008]

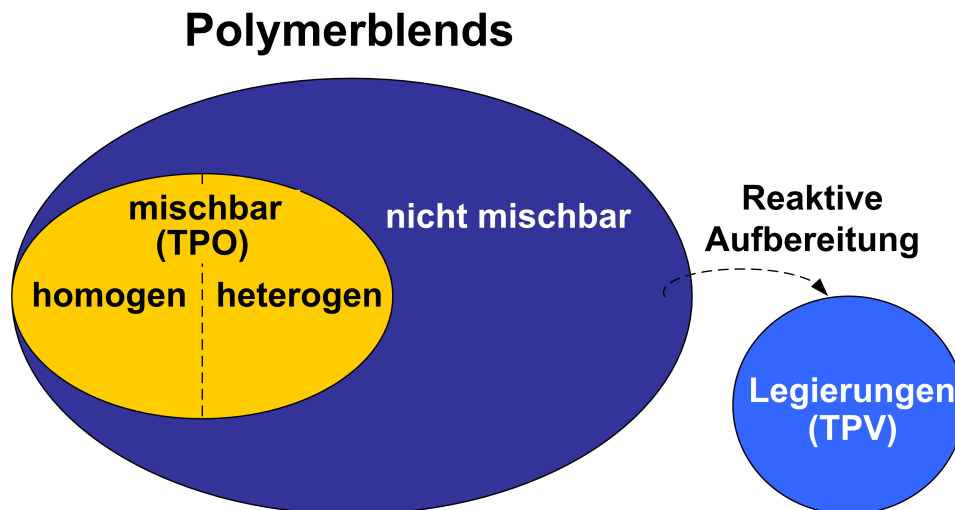


Bild 3.2: Unterteilung der Polymerblends [016]

In einem TPV verbindet die Hartphase häufig fein dispergierte Elastomerpartikel über Haftvermittlergrenzschichten. Sobald die thermoplastische Hartphase über die Schmelztemperatur T_m erwärmt wird, lösen sich die physikalischen Haftstellen zu der Haftvermittlergrenzschicht und bilden sich beim Erstarren neu. Im Gebrauchstemperaturbereich zeigt ein TPV ein entropieelastisches Verhalten, da die Glasübergangstemperatur T_g der Weich- beziehungsweise der Elastomerphase deutlich überschritten ist. Die Weichphase zeichnet für das elastische Deformationsverhalten verantwortlich, die Hartphase legt den Gebrauchstemperaturbereich und die Festigkeitseigenschaften fest [001, 008, 015]. Durch ein solches Zweistoffsystem werden die Schwachpunkte des einen Polymers durch die Vorzüge des anderen kompensiert.

Als zu Beginn der 80er Jahre die Qualität der TPVs für eine Markteinführung hinreichend ausgereift war, prognostizierten viele Kunststofffachleute einen signifikanten Rückgang der herkömmlichen Elastomere oder gar ihre vollständige Substitution [017]. Trotz eines enormen Tonnagewachstums der TPVs blieb der vorausgesagte Einbruch bei den Elastomeren aus. Wie so oft beflügelte auch dieser konkurrierende Sektor den Elastomerbereich zu Neuentwicklungen und zu einem Herausarbeiten ihrer Stärken. Beide Werkstoffklassen haben Vorzüge, aber auch Schwächen, die es bei jedem Anwendungsfall vorab zu bewerten gilt. In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die Vor- und Nachteile dieser Kunststoffklassen einander gegenüber gestellt [001, 002, 004, 008, 016, 018, 019].

Tabelle 3.1: Vorteile der TPVs gegenüber Elastomeren [002, 008, 018, 019]

BEDINGT DURCH DAS VORHANDEN- SEIN PHYSIKALISCHER BINDUNGEN	Thermoplastische Verarbeitung	Einsatz von Rezyklat möglich
		keine Neuinvestitionen für Maschinen
		Mehrfachkomponententechnik praktikabel
		gute Energiebilanz
		kurze Verarbeitungszeit
		kontinuierliche Verarbeitung möglich
	Optische Eigenschaften	gute Einfärbbarkeit
		hohe Transparenz
	Mechanische und physikalische Eigenschaften	niedrigere Dichte
		Funktionsintegration einfach zu bewerkstelligen
		gute Medienbeständigkeit

Tabelle 3.2: Nachteile der TPVs gegenüber Elastomeren [002, 008, 018, 019]

BEDINGT DURCH FEHLENDE CHEMISCHE BINDUNGEN IN DER THERMOPLASTISCHEN PHASE	Temperaturbeständigkeit	Erweichen oder Schmelzen bei kurzzeitiger Temperaturüberbeanspruchung
		Relaxationseigenschaften gering
	Mechanische und physikalische Eigenschaften	Dauerstandfestigkeit mäßig
		zunehmende Kriechfestigkeit bedingt erhöhte Härte
		höhere bleibende Verformung nach Beanspruchung (Druckverformungsrest > 0)

3.2 Theoretische Grundlagen zur Generierung thermoplastischer Vulkanisate

3.2.1 Voraussetzungen für die Generierung thermoplastischer Vulkanisate

TPVs spielen ihre Stärken gegenüber Elastomeren nur dann voll aus, wenn während des Aufbereitungsschritts eine optimale Phasenstruktur und dadurch bestmögliche Eigenschaften erzielt werden. Hierfür gibt es mehrere Voraussetzungen, die erfüllt werden müssen:

1. Thermoplastische Vulkanisate sind Zweiphasenwerkstoffe, bei denen die Elastomerphase zwischen 40 und 70 Masseprozent ausmacht. Um derart hohe Elastomeranteile feindispers in der Thermoplastmatrix verteilen zu können, muss die Viskosität der zu dispergierenden Komponente im Zuge des Compoundierprozesses beträchtlich anwachsen. Durch den einsetzenden dynamischen Vernetzungsvorgang wird ein derartiger Effekt im allgemeinen erzielt [008, 020].
2. Beide TPV-Komponenten müssen eine hinreichende thermische Beständigkeit aufweisen, damit sie die für den Compoundier- und Vernetzungsprozess erforderlichen Massetemperaturen ohne makromolekulare Strukturveränderungen (Molmassenreduktion, Molmassenverteilungs-Veränderungen) ertragen können. [020].
3. Die TPV-Matrix soll ein teilkristalliner Thermoplast mit einem Kristallinitätsgrad $\geq 15\%$ sein [018]. Nach Scharnowski [021] kann sich dieser Kristallinitätsgrad durch das Einführen der dispersen Phase ändern, welche als Nukleierungsmittel wirkt. Die Kristallinität der Elastomerkomponente, deren Anteil sowie beigefügte Additive bestimmen die Zunahme des Kristallinitätsgrads des Verbundes.
4. Die TPV-Matrix und die Weichphase müssen technologisch kompatibel, aber nicht schmelzemischbar sein. Dieses Kriterium lässt sich anhand der freien Mischungsenthalpie der beiden Komponenten überprüfen [008, 022, 023].

Für die Erzeugung von TPVs wird auf bereits existierende Massenkunststoffe zurückgegriffen. Dies ist aus ökonomischer Sicht höchst attraktiv. Zusätzlich reduziert sich damit die Entwicklungszeit für Polymere mit neuartigen Eigenschaftsprofilen drastisch [018, 024, 025].

3.2.2 Morphologieausbildung auf der Grundlage von mikrorheologischen und thermodynamischen Zusammenhängen

Um TPVs dauerhaft eine stabile Morphologie zu verleihen und Koaleszenzphänomene bei nachfolgenden Formgebungsschritten zu unterbinden, wird die Weichphase parallel zum Dispergierprozess vernetzt, was als dynamischer Vernetzungsvorgang bezeichnet wird. Dieser bimodale Aufbereitungsschritt wird vorzugsweise mittels eines gleichsinnig drehenden Zweischneckenextruders durchgeführt. Der gesamte TPV-Compoundierprozess ist in Bild 3.3 schematisch dargestellt. Er lässt sich im Einzelnen wie folgt beschreiben:

Die gravimetrisch zudosierten Ausgangskomponenten werden in der Umwandlungszone erschmolzen und anschliessend unter Ausbildung einer Primärmorphologie intensiv vermischt. Nach der Zugabe des Vernetzersystems setzt unter gleichzeitigem Fortschreiten der Weichphasendispergierung sukzessive die Vernetzungsreaktion ein [004, 008, 018, 026, 027, 028].

Dadurch wächst die Viskosität der elastomeren Komponente kontinuierlich an. Das Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3 bleibt dabei konstant, während das Viskositätsverhältnis λ_1 zu höheren Werten verschoben wird [008]. Struktur und Verteilung der so entstandenen Elastomerpartikel in der kontinuierlichen Thermoplastmatrix werden durch den spezifischen Energieeintrag und durch die Grenz- beziehungsweise Oberflächenspannung, aus denen sich die Kapillarzahl formulieren lässt, sowie durch die aufgeprägte Gesamtscherdeformation bestimmt [008, 023, 029, 030]. Die flüchtigen Spaltprodukte werden über einen Vakuumentgasungsschacht in der Austragszone des Zweischneckenextruders extrahiert [018].

Bei der Compoundierung von Hart- und Weichphase werden Vernetzersysteme zur Ausbildung des dreidimensionalen elastomeren Permanentnetzwerks eingesetzt. Als Vernetzungsmittel finden alternativ organische Peroxide, Phenolharzrezepturen, Organosilane oder Schwefelverbindungen Verwendung [003, 018, 027]. Art und Anteil der Vernetzungsstoffe bestimmen in Verbindung mit den Weichphaseneigenschaften den erzielbaren Vernetzungsgrad beziehungsweise Gelgehalt und die Vernetzungsdichte. Der Vernetzungsgrad gibt den prozentualen Anteil an Weichphasenmolekülen an, die kovalent in das Permanentnetzwerk eingebunden sind. Die Vernetzungsdichte kennzeichnet den Abstand zwischen benachbarten Vernetzungspunkten. Gelgehalt und Vernetzungsdichte bestimmen unter anderem das Verformungsverhalten und das elastische Rückstellvermögen thermoplastischer Vulkanisate, den sogenannten Druckverformungsrest (*DVR*) [031].

Die Materialeigenschaften von thermoplastischen Vulkanisaten werden durch die Rezepturparameter, aber auch in besonderem Maße durch die beim Compoundierprozess ausgebildete Morphologie geprägt. Letztere ist das Ergebnis einer Vielzahl von Anlagen-, Prozess- und Stoffparameter. Die vernetzten und mikrodispers verteilten Elastomerpartikel sollen idealerweise im Durchmesserbereich zwischen 0,1 und 2 μm liegen [008, 018, 022, 027]. Mit kleiner werdenden Partikelabmessungen wächst die Phasengrenzfläche drastisch an, wodurch sich die Spannungsübertragung unter Einwirkung äusserer Kräfte günstiger gestaltet [003, 004]. Grössere Partikel im Verbund wirken eher als Störstellen und verschlechtern die mechanischen TPV-Eigenschaften [032]. Andererseits wird im Falle sehr kleiner Partikel aufgrund der vergrösserten Phasengrenzfläche mehr Matrix-

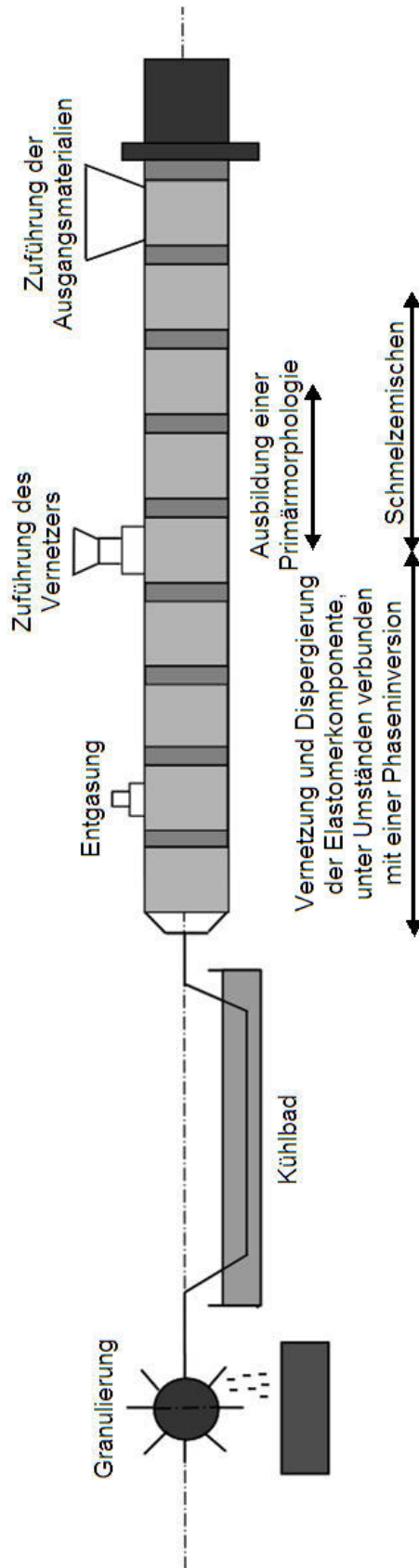


Bild 3.3: Anlagen- und Prozesstechnik zur Herstellung thermoplastischer Vulkanisate [021]

plastifikat immobilisiert, was einen Anstieg der Scherviskosität zur Folge hat. Durch die Vernetzung der Weichphasenpartikel wird die beim Aufbereitungsprozess generierte Morphologie fixiert und bleibt auch bei nachfolgenden Verarbeitungsschritten in vorteilhafter Weise unverändert.

Um die Detailvorgänge zwischen den beteiligten Phasen beim Compoundierschritt besser verstehen zu können, sollen zunächst die Begriffe Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung vorab am Beispiel eines Flüssigkeitstropfens erläutert werden. Daraus resultierende Erkenntnisse lassen sich problemlos auf schmelzflüssige Phasen übertragen. Unter dem Einfluss der zwischen gleichen Molekülen wirkenden Kohäsionskräfte existiert für ein Molekül innerhalb der Flüssigkeit ein Kräftegleichgewicht. Sobald es an die Oberfläche gelangt, wirkt eine von der Oberfläche der Flüssigkeit abgewandt gerichtete Kraft, da das kohäsive Kräftegleichgewicht gestört ist (Bild 3.4). Um diese Kraft zu überwinden muss an dem Molekül, das an die Oberfläche treten soll, Arbeit verrichtet werden. Die in die Flüssigkeit weisende Kraft F_{res} bewirkt die Bildung der Kugelform eines Flüssigkeitstropfens.

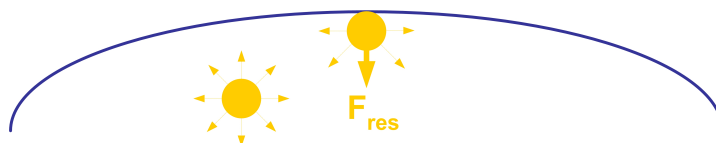


Bild 3.4: Kräfte an einem an der Oberfläche eines Tropfens liegenden Molekül und an einem in der Flüssigkeit eines Tropfens liegenden Molekül [033].

Die aus diesem Modell ableitbare Oberflächenspannung σ_L ist definiert als das Verhältnis der zur Vergrößerung der Oberfläche erforderlichen Arbeit (ΔW) zu der erzeugten Oberflächenänderung (ΔA) [035]:

$$\sigma_L = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad \left[\frac{N}{m} \right] \quad (3.1)$$

Die Oberflächenspannung ist im Gegensatz zu einer mechanischen Spannung eine längenbezogene Kraft.

Von einer Oberflächenspannung wird gesprochen, wenn eine Flüssigkeit an Luft oder an ihre Dampfphase angrenzt. Die Grenzflächenspannung ist eine Verallgemeinerung der Oberflächenspannung. Kontaktieren sich zwei nicht mischbare Flüssigkeiten verschiedenartigen molekularen Aufbaus, so stellt sich die zwischen ungleichen Molekülen wirkende

Adhäsion und mit ihr die Grenzflächenspannung ein. Die Kräfte auf ein an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten liegendes Molekül verändern sich, da die molekularen Kräfte der Einzelphasen unterschiedlich sind. Die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten ist stets kleiner als die Differenz der Oberflächenspannungen beider Flüssigkeiten [036]. Analog zur Definition der Oberflächenspannung wird die Grenzflächenspannung (σ_{LL}) als Verhältnis von verrichteter Arbeit zur Oberflächenvergrößerung definiert [037, 038, 039]:

$$\sigma_{LL} = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad \left[\frac{N}{m} \right] \quad (3.2)$$

Unter der Annahme eines isobaren und isothermen Zustands kann für ein TPV aus Gleichung 3.2 geschlossen werden, dass mit wachsender Grenzflächenspannung die Arbeit zunimmt, die aufgebracht werden muss, um eine Flächenänderung hervorzurufen. Dagegen führt eine niedrige Grenzflächenspannung zu einer besseren thermodynamischen Verträglichkeit, die sich in einer verbesserten Grenzflächenhaftung und leichteren Mischbarkeit, sowie in einer homogeneren Verteilung der Weichphase äußert [004, 018, 023]. Eine niedrige Grenzflächenspannung bewirkt eine effektive Oberflächenadhäsion und fördert die Diffusion der Moleküle durch die Grenzfläche [018]. Die Grenzflächenadhäsion ist umso besser, je mehr Makromoleküle interdiffundieren und je höher damit die Verschlaufungsdichte wird [004]. Die Adhäsion infolge von Verschlaufungen der verschiedengestaltigen Gruppen von Molekülen gewährleistet nach dem Erkalten eine feste Verbindung der beiden Phasen [018]. Für dynamisch vernetzte TPVs wurde festgestellt, dass mit intensivierter Grenzflächenadhäsion der Weich- und der Hartphase Legierungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften entstehen, da sich durch die gesteigerte Wechselwirkung der Phasen eine feiner strukturierte Morphologie ausbildet [008, 018, 040].

Bei TPVs bildet sich während des dynamischen Vernetzungsvorgangs nicht nur hinsichtlich der Grenzflächenspannung die energetisch günstigste Form der Präelastomerpartikel aus, sondern es prägt sich auch jene Form aus, die bei der realisierten Strömungsform und den momentan vorherrschenden Viskositätsunterschieden aufrechterhalten werden kann [041, 042]. Die induzierten hydrodynamischen Wechselwirkungen verrichten dabei die notwendige Arbeit, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern [041].

Nach Taylor [043] ist im Falle newtonschen Fließverhaltens der Tropfenzerfall abhängig von der Strömungsform und dem Verhältnis der Viskositäten λ_1 von Hart- und Weichphase, sowie von der Kapillarzahl (Ca), die wie folgt definiert ist [044]:

$$Ca = \frac{\eta_{CP} \times |\dot{\underline{\gamma}}| \times R}{\sigma_{LL}} \quad (3.3)$$

mit η_{CP} = Viskosität der kontinuierlichen Phase,
 $|\dot{\underline{\gamma}}|$ = Betrag des Deformationsgeschwindigkeitstensors,
 R = ursprünglicher Tropfenradius,
 σ_{LL} = Grenzflächenspannung.

Die Kapillarzahl setzt die an einem Tropfen mit dem ursprünglichen Radius R angreifenden Verformungsspannungen in Relation zu der Grenzflächenspannung σ_{LL} [044].

Es existiert eine kritische Kapillarzahl $Ca_{cr}(\lambda_1)$, die das Gebiet des stabilen dispersen Systems von jenem Bereich abgrenzt, in dem ein Tropfenzerfall eintritt [044]. Wie Bild 3.5 zeigt, ist die kritische Kapillarzahl eine Funktion des Viskositätsverhältnisses λ_1 und der beim Compoundierprozess realisierten Strömungsform [044]. Die dimensionslose Kennzahl λ_1 beschreibt das Verhältnis der Viskositäten von disperser und kontinuierlicher Phase [042]:

$$\lambda_1 = \frac{\eta_{DP}}{\eta_{CP}} \quad (3.4)$$

mit η_{DP} = Viskosität der jeweiligen dispersen Phase,
 η_{CP} = Viskosität der jeweiligen kontinuierlichen Phase.

Aus Bild 3.5 ist unschwer zu erkennen, dass das Gebiet des Tropfenzerfalls im Falle reiner Scherströmungen deutlich stärker eingeschränkt ist als im Falle von Dehnströmungen. Daraus lässt sich folgern, dass im Zweischnellenextruder dominant Dehnströmungsformen realisiert werden sollten.

Diese Zusammenhänge lassen sich in erster Näherung auch auf Stoffsysteme mit nicht-newtonschem Fließverhalten übertragen. In diesem Fall ist in Gleichung 3.3 die für eine repräsentative Deformationsgeschwindigkeit ermittelte repräsentative Viskosität einzusetzen.

Bei einer Gestaltänderung des Tropfens durch überlagerte Scher- und Dehnströmungen ist die Neigung zum Tropfenzerfall durch die reduzierte Kapillarzahl Ca^* ,

$$Ca^* \equiv \frac{Ca}{Ca_{cr}} \quad (3.5)$$

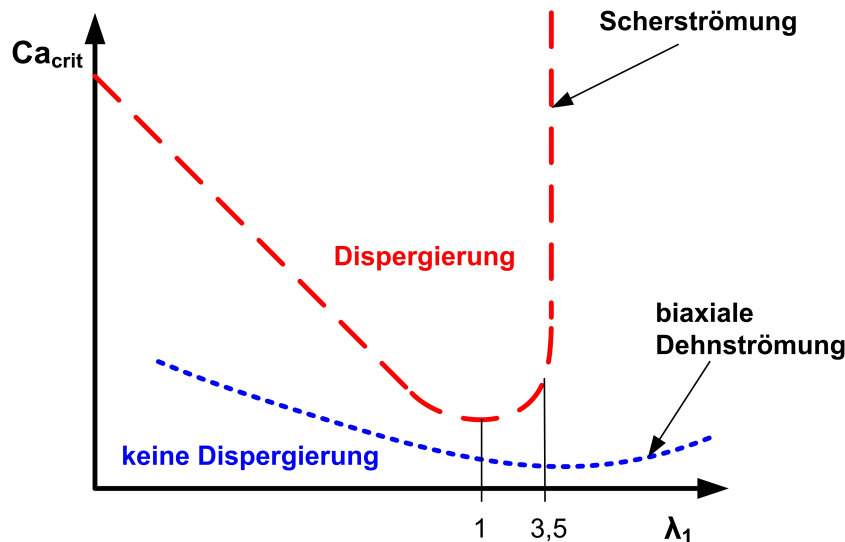


Bild 3.5: Kritische Kapillarzahl Ca_{cr} als Funktion des Viskositätsverhältnisses λ_1 der Blendkomponenten für Scher- bzw. biaxiale Dehnströmungen unter Zugrundelegung Newtonschen Fließverhaltens [130]

ein Verhältnis von Kapillarzahl Ca und kritischer Kapillarzahl Ca_{cr} , in vier Fälle unterteilbar [011]:

- | | |
|------------------|---|
| $Ca^* < 0,1$ | Die Tropfen verformen sich nicht. |
| $0,1 < Ca^* < 1$ | Die Tropfen verformen sich, zerfallen aber nicht. |
| $1 < Ca^* < 2$ | Die Tropfen deformieren sich und zerfallen anschließend in zwei neue Tropfen. |
| $Ca^* > 2$ | Tropfen verformen sich zu stabilen Filamenten. |

Um eine feindisperse Struktur während der dynamischen Vernetzung zu erzielen, muss die reduzierte Kapillarzahl zwischen 1 und 2 liegen ($1 < Ca^* < 2$). Ist diese Voraussetzung erfüllt, so wird der Mechanismus des Tropfenzerfalls weiter durch das Viskositätsverhältnis λ_1 (Gleichung 3.4) und das Verhältnis der Volumenanteile der Polymerkomponenten λ_3 (Gleichung 3.6) bestimmt [042, 130]:

$$\lambda_3 = \frac{\phi_{DP}}{\phi_{CP}} \quad (3.6)$$

- mit ϕ_{DP} = Volumenanteil der jeweiligen dispersen Phase,
 ϕ_{CP} = Volumenanteil der jeweiligen kontinuierlichen Phase.

Der Verlauf der Morphologieausbildung kann durch das Verhältnis von λ_3 und λ_1 beschrieben werden. Bei üblichen Mischungsverhältnissen ist dieses Verhältnis bei Vorliegen einer unvernetzten dispersen Phase größer 1, das heißt die elastomere Phase bildet zunächst die Matrix. Durch den Vernetzungsvorgang der elastomeren Phase wächst λ_1 stark an und das Verhältnis von λ_3 zu λ_1 wird kleiner 1. Damit geht eine Phaseninversion einher. Es entsteht die angestrebte feindisperse Struktur [130].

Ist der Vernetzungsgrad der elastomeren Phase zu niedrig, so kann das Verhältnis λ_3/λ_1 den Wert ≈ 1 annehmen und es entsteht eine kokontinuierliche Phasenstruktur. Das Produkt zeigt dann elastomere Eigenschaften, der thermoplastische Charakter geht verloren [021].

3.2.3 Verträglichkeitsmacher

Bei der dynamischen Vernetzung gibt es zwei Möglichkeiten dem Koaleszenzphänomen entgegenzuwirken. Zum einen ist, wie schon angesprochen, nach abgeschlossener Vernetzung der Weichphase eine Koaleszenz der dispergierten Teilchen nicht mehr möglich. Zum anderen hemmt ein Verträglichkeitsmacher, der den Ausgangsstoffen beigemischt wird, die Koaleszenzneigung. So wird es möglich, bei einer dynamischen Vernetzung Teilchen mit einem Durchmesser im Sub- μm -Bereich herzustellen [013, 014, 038]. Der Verträglichkeitsmacher bewirkt auch eine verbesserte Grenzflächenadhäsion der Phasen [046].

Die Grenzflächenspannung zwischen Hart- und Weichphase des TPVs ist an die Polaritäten der Phasen gebunden. Werden Hart- und Weichphase ohne einen Verträglichkeitsmacher gemischt, so sind ausschließlich die Kombinationen polar/polar oder unpolare/unpolar umsetzbar. Setzt ein Verträglichkeitsmacher die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Stoffen der heterogenen Mischung herab, wird auch eine Kombination aus einem unpolaren und einem polaren Polymer realisierbar.

In der Literatur wird zwischen den Begriffen Verträglichkeitsmacher (compatibilizer) und Haftvermittler (adhesive agent, coupling agent) streng unterschieden [049, 050, 051, 052, 053]. Jones, Wilks und Metanomski definieren die beiden Additivarten nach den Empfehlungen der IUPAC wie folgt [053]:

Verträglichkeitsmacher Polymer oder Copolymer, das, zugegeben zu einem unmischbaren Blend, den Grenzflächencharakter modifiziert und die Morphologie konserviert. Verträglichkeitsmacher stabilisieren für gewöhnlich die Morphologie auf eine Teilchengröße von einem Mikrometer oder weniger.

Haftvermittler Moleküle, die funktionelle Gruppen besitzen und in der Grenzfläche zwischen zwei Materialien enthalten sind. Jede funktionelle Gruppe zeigt bevorzugt Interaktionen mit einem der verschiedenen Typen der Phasendomänen in einem Composite.

Auch kann als weiteres Kriterium der Differenzierung der Aggregatzustand und der chemische Aufbau der zu verbindenden Stoffe angeführt werden. Verträglichkeitsmacher fungieren zwischen zwei organischen Substanzen, die zum Zeitpunkt der Einarbeitung des Verträglichkeitsmachers als Schmelze vorliegen. Haftvermittler bilden eine Verbindung zwischen zwei organischen Stoffen, wovon einer ein Feststoff ist, oder zwischen einem organischen und einem anorganischen Stoff, wobei das anorganische Material als Feststoff vorliegt [051]. Die Unterscheidung der beiden Stoffe wird noch klarer, wenn davon ausgegangen wird, dass durch einen Verträglichkeitsmacher ein Molekül in das Stoffgemisch eingebracht wird, das über physikalische Interaktionen Wirkung erzielt, wogegen ein Haftvermittler zumindestens mit einer Phase kovalente Bindungen ausbildet [052]. Diese Unterscheidung wird jedoch verwischt, wenn man die Klasse der reaktiven Verträglichkeitsmacher betrachtet. Reaktive Verträglichkeitsmacher vermögen die Grenzflächenspannung zu modifizieren, sind mit einer Phase intensiv mischbar und bilden mit der anderen kovalente Bindungen aus. So entsteht ein in der Grenzfläche physikalisch wirkendes Copolymer, bestehend aus den beiden Phasen, in unterschiedlicher Struktur und Quantität, das wiederum physikalisch in der Grenzfläche wirkt [054]. Die Gruppe der Haftvermittler wird in Kapitel 4.1.1 behandelt. An dieser Stelle soll zunächst auf die Rolle des Verträglichkeitsmachers im TPV eingegangen werden.

Ein Verträglichkeitsmacher fungiert allgemein als Zwischenschicht zwischen den beiden Domänen des Blends und ist eine Art polymerer, oberflächenaktiver Stoff [049, 050]. Damit eine Kompatibilisierung eintreten kann, müssen die Moleküle des Verträglichkeitsmachers in die einzelnen Phasen eindringen können. Voraussetzung hierfür ist eine Mischbarkeit oder die Neigung zur Cokristallisation der Phasen mit den Molekülen des Verträglichkeitsmachers [049]. Die wichtigsten vier Charakteristika eines Verträglichkeitsmachers sind in Bild 3.6 dargestellt [050].

Anforderungen an einen Verträglichkeitsmacher

Amphiphilie des Moleküls des Verträglichkeitsmachers

Der Verträglichkeitsmacher ist ein aus chemisch verschiedenen Monomeren aufgebautes Polymer. Die Monomere sind mit jeweils einer Phase des TPVs verträglich.



Etablierteste Verträglichkeitsmacher: Pfcopopolymere als reaktive Verträglichkeitsmacher

Sie bieten eine hohe Flexibilität, da sie mit einer großen Auswahl von Polymeren verträglich sind und nicht mit speziell ausgesuchten Monomeren polymerisiert sind.

Hohe Molmasse des Verträglichkeitsmachers

Der Verträglichkeitsmacher ist am effizientesten, wenn seine Molmasse höher als die der Einzelphasen ist. Es wird dadurch eine reduzierte Grenzflächenspannung bei gleichzeitig hoher Verschlaufungsdichte erzielt.

Diblockcopolymere sind die effizienteste Form der Verträglichkeitsmacher

Compatibilisierung von Phase A und B durch einen Monomerteil A und einen Monomerteil B.



Bild 3.6: Die vier wichtigsten Anforderungen an einen Verträglichkeitsmacher nach [050]

Bei TPVs kommen vielfach reaktive Verträglichkeitsmacher und hier insbesondere Ppropfcopolymerisate zur Anwendung, die als Produkt einer der dynamischen Vernetzung vorge-schalteten, unkomplizierten Reaktivextrusion generiert werden. Weitere Vorteile bezüglich der Kompatibilisierung bestehen darin, dass sie die Bedingung der Amphiphilie erfüllen.

Unpolare Polymere werden durch polare Gruppen enthaltende monomere Substanzen wie Säureanhydride modifiziert [055]. Bei der Herstellung des Ppropfcopolymerisats muss darauf geachtet werden, dass von der zu ppropfenden monomeren Substanz nur subkritische Mengen zuaddiert werden, da das Ppropfcopolymerisat sonst durch eine zu stark veränderte Polarität unverträglich mit der Phase des Moleküllückgrats wird [054]. Ein reaktiver Verträglichkeitsmacher besitzt normalerweise zahlreiche funktionelle Gruppen pro Molekülkette. Die Struktur eines solchen Ppropfcopolymerisats kann mit einem Kamm verglichen werden. Je dichter die Ppropfung ist, desto schwieriger wird es aufgrund der sterischen Behinderung chemische Bindungen zwischen dem reaktiven Verträglichkeitsmacher und einer zweiten Phase zu initiieren. Deswegen, sowie wegen der veränderten Polarität, sind reaktive Verträglichkeitsmacher mit wenigen funktionellen Gruppen oft wirksamer als stark gepropfte Copolymere [054].

Um die Haftung von Polyamid (PA) und Polyolefinen zu verbessern wird als reaktiver Verträglichkeitsmacher meist ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polyolefin (PO-g-MAH) verwendet. Während des Ppropfungsvorgangs geht das Maleinsäureanhydrid (MAH) in Bernsteinsäureanhydrid (BAH) über [056].

Wird bei der Herstellung eines TPVs, basierend auf einer Matrix aus PA und einer dispersen PO-Phase, als Verträglichkeitsmacher PO-g-MAH beigemischt, so lagert sich dieser aufgrund seiner Polarität in den Phasengrenzflächen an. Die Grenzflächenspannung wird dadurch reduziert [057]. Die PO-Komponente des PO-g-MAHs orientiert sich zur PO-Matrix hin. Das polare Glied des PO-g-MAHs kehrt sich zur PA-Phase. Die funktionellen Gruppen des Ppropfcopolymerisats sind in der Lage, mit den Aminoendgruppen sowie mit den Carboxylgruppen des Polyamids kovalente Bindungen einzugehen [013][058]. Das BAH wird hierbei, wie in Bild 3.7 dargestellt, zu Bernsteinsäure abgebaut, zu Bernsteinsäureamid umgesetzt oder zu einem Bernsteinsäureimid unter Abspaltung von Wasser reduziert. In jedem Fall bildet es einen Teil des die Phasen verbindenden Copolymers. Als Folgereaktion kann es vorkommen, dass die Amidogruppe des Polyamids an der Peptidbindung durch das bei der Imidisierung entstehende Wasser gespalten wird. So werden neue Amino- sowie Carboxylgruppen auf Kosten eines Kettenabbaus geschaffen. Der Grad der Schädigung der Polyamidketten hängt vom molaren Verhältnis des aufgepropf-

ten MAHs zu den Aminoendgruppen ab. Die Kopplung des BAHs mit den Aminoendgruppen dominiert bei einem Verhältnis der Stoffmengen (n_{MAH}/n_{NH_2}) < 1 [008]. Es bilden sich aber nicht ausschließlich, wie in Bild 3.7 und Bild 3.8 gezeigt, kovalente Bindungen aus, es entstehen vielmehr auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nicht reaktierten Bernsteinsäureanhydridgruppen und den Aminoendgruppen des Polyamids, sowie zwischen den durch Hydrolyse entstandenen Carboxylgruppen im Polyolefin und den Aminoendgruppen des Polyamids [056].

Der Verträglichkeitsmacher wirkt infolge seines molekularen Aufbaus auch auf die Kristallisationskinetik in der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen und prägt damit zusätzlich die Strukturausbildung im TPV [059].

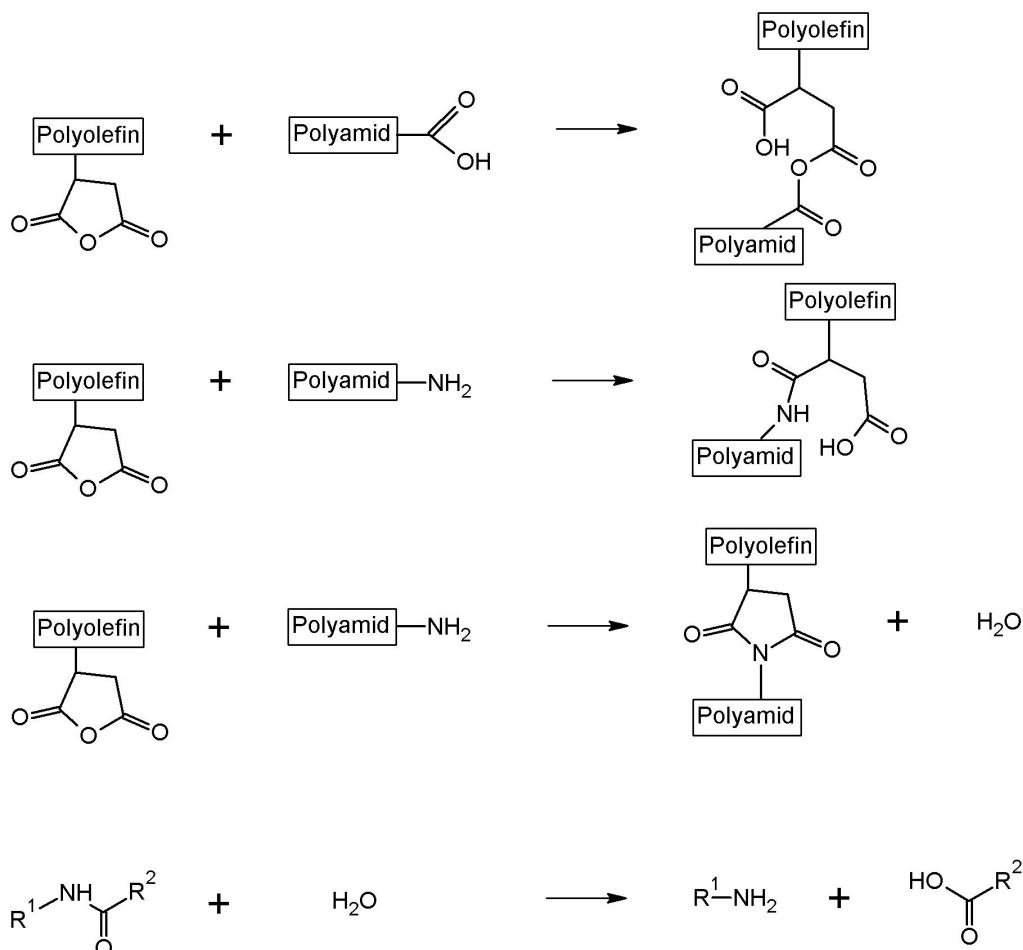


Bild 3.7: Mögliche Reaktionen zwischen der funktionellen Gruppe des Pfropfcopolymers und den Polyamidendgruppen [056]

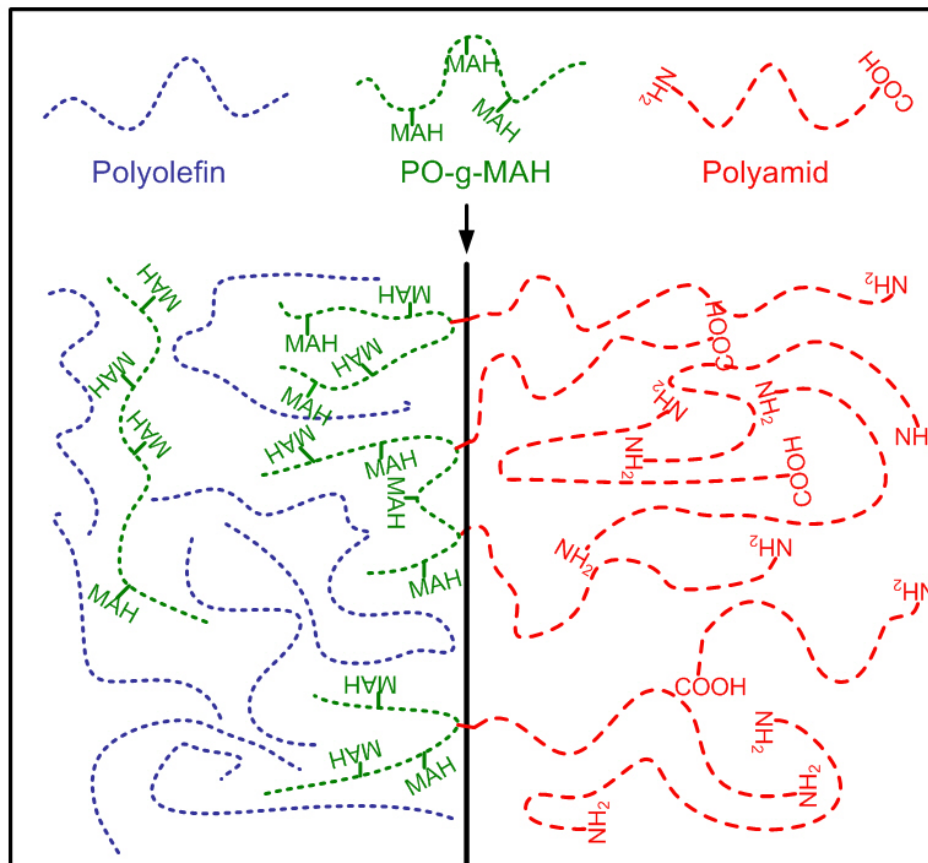


Bild 3.8: Bildung eines Blockcopolymeren zwischen den beiden Phasen eines Polyamid / Polyolefin-TPVs [054]

Die Wirksamkeit des Verträglichkeitsmachers PO-g-MAH ist nicht quantifizierbar, da die Menge des gebildeten Blockcopolymeren von der Anzahl der gepfropften Gruppen, dem Ablauf des Compoundierprozesses und von den Prozessbedingungen abhängt [054].

3.2.4 Polymerkomponenten zur Herstellung eines thermoplastischen PA/PO-Vulkanisats

Das Matrixmaterial Polyamid 12

Die Matrix eines TPVs ist für die Chemikalienbeständigkeit des Zweiphasenstoffs relevant. Da das zu entwickelnde thermoplastische Vulkanisat auf Anwendungen im Motorinnenraum zugeschnitten sein soll, wurde als Matrix ein Polyamid 12 (PA 12) gewählt.

Aufgrund von Vorstudien erhielt der hydrolysebeständige, niedermolekulare Spritzgießtyp Grilamid L16A der EMS Chemie den Vorzug. Das Polyamid 12 zeigt eine gute Beständigkeit gegen Kohlenwasserstoffe, Kraftstoffe, Bremsflüssigkeiten, Reinigungs- und Schmierstoffe. Die bemerkenswerten thermischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften ergeben sich aus dem molekularen Aufbau [060] (vgl. Bild 3.9 und Tabelle 3.3). Das Polyamid 12 resultiert aus einer Ringöffnungspolymerisation von Laurinlactamringen. Das dabei entstehende niedrige Verhältnis von Amid- zu Methylengruppen führt zu einer für ein Polyamid geringen Wasseraufnahme [061]. Trotzdem bewirkt diese bereits eine höhere Zähigkeit und Flexibilität, während die Steifigkeit, Festigkeit und Härte gleichzeitig abnehmen.

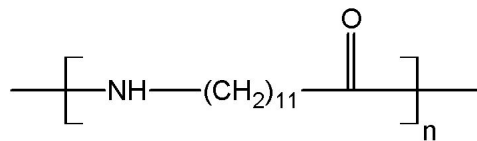


Bild 3.9: Strukturformel des PA 12 [060]

Tabelle 3.3: Eigenschaften des ausgewählten PA 12-Typs

thermische Eigenschaften	Kristallitschmelztemperatur T_m	181 °C
	Kristallisationstemperatur T_c	140 °C
	Glasübergangstemperatur T_g	53 °C
mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	47 N/mm ²
	Bruchdehnung	278 %
physikalische Eigenschaften	Härte	70 Shore D
	Dichte	1,01 g/cm ³

Als Weichphase ein Ethylen-Octen Copolymer

Als disperse Phase wird ein Ethylen-Octen Copolymer (EOCP) eingesetzt. Dieses metallocenkatalysierte Polyolefin zeichnet sich durch eine regelmäßige Struktur und eine gleichmäßige Molmassenverteilung ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$) aus [062]. Octen-Comonomere sind in großer Zahl und homogener Verteilung als Seitenketten an die Hauptkette angefügt (Bild 3.10). Mit zunehmendem Octengehalt nimmt der Kristallinitätsgrad ab, da die wachsende Zahl der Seitenketten eine Kettenfaltung unterbindet [063, 064]. Ab einem Kettenabstand von 80 Å bilden sich Kettenbündel (Fransenmicellen) [065]. Die Bündel weisen einen Durchmesser von 80 Å bis 130 Å auf und verhindern gleichzeitig eine Lichtstreuung [066]. Dieser lose Molekülverband bedingt den niedrigen Schmelzpunkt knapp oberhalb der Raumtemperatur. Das gewählte EOCP des Typs Engage 8411 der DuPont Dow Elastomers ist ein höher kristallines EOCP [064]. Trotzdem ist dessen Kristallinitätsgrad so niedrig, dass es im unvernetzten Zustand spontan Flüssigkeiten absorbieren kann.

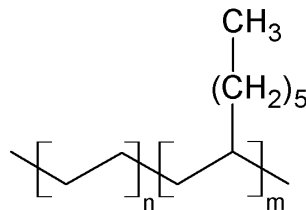


Bild 3.10: Strukturformel des EOCPs [065]

Der Typ des EOCPs wurde durch Abgleich seiner Viskosität mit der des matrixbildenden PA 12 gewählt. Die Ausprägung von kokontinuierlichen Phasenstrukturen vor Zugabe des Vernetzers ist nur möglich, stimmt das Viskositäts- und das Volumenkonzentrationsverhältnis der Ausgangskomponenten im Schergeschwindigkeitsbereich der Extrusion nahezu überein ($\lambda_1 \approx \lambda_3$). Wie die in Bild 3.11 gezeigten, im Oszillationsversuch bei 200 °C gemessenen komplexen Viskositätsfunktionen $\eta^*(\omega)$ erkennen lassen, ist die Voraussetzung der übereinstimmenden Viskositäten für $\lambda_3 = 1$ mit dem gewählten EOCP-Typ erfüllt. Die Eigenschaftsparameter des Engage 8411 sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

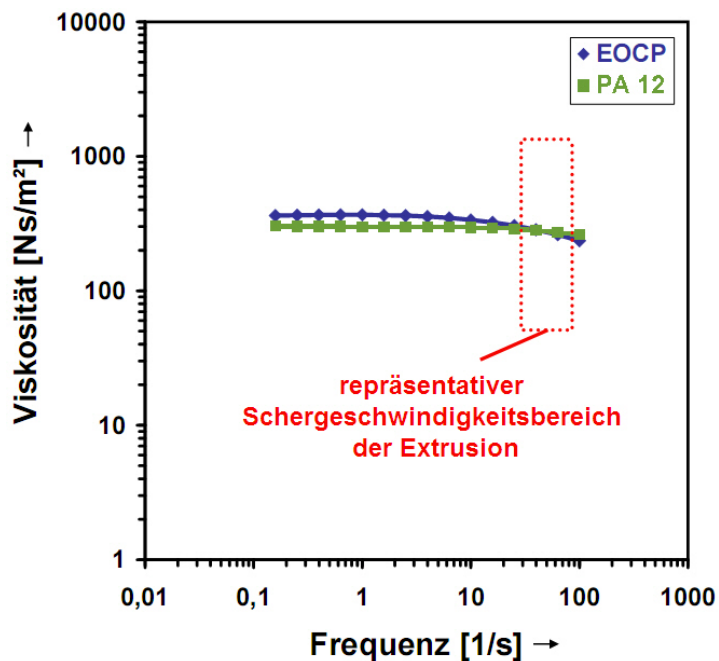


Bild 3.11: Vergleich der Viskositäten der verwendeten Typen des PA12 und des EOCPs

Tabelle 3.4: Eigenschaften des EOCP-Typs

thermische Eigenschaften	Kristallschmelztemperatur T_m	70 °C
	Kristallisationstemperatur T_c	53 °C
	Glasübergangstemperatur T_g	-57 °C
mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	11 N/mm^2
	Reißdehnung	1203%
physikalische Eigenschaften	Härte	80 Shore A
	Dichte	0,88 g/cm^3

3.3 Generierung des Verträglichkeitsmachers

Um die als Ausgangskomponenten des zu entwickelnden TPVs verwendeten Polymere PA12 und EOCP zu kompatibilisieren, wird Maleinsäureanhydrid auf einen Teil des EOCPs aufgepfropft. Diese Reaktion wird in einem vorgezogenen, separaten Extrusionsschritt umgesetzt. Das EOCP wird hierbei unter der Einwirkung eines Peroxids in Makroradikale überführt (Bild 3.12). Das Peroxid erfährt unter Wärmeeinwirkung im Extruder eine homolytische Spaltung an der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung. Die daraus hervorgehenden Radikale binden ein Wasserstoffatom des EOCPs an sich. Das Wasserstoffatom wird am tertiären Kohlenstoffatom des EOCPs abgespalten, da hier die Bindungsenergie niedriger ist als bei den primären oder sekundären Kohlenstoffatomen. Die molekulare Struktur der EOCP-Makroradikale ist für eine Pfropfung günstig. Die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier tertiärer Kohlenstoffatome eines Moleküls ist gering, da deren Abstand in den Molekülketten groß ist [065]. Somit neigt EOCP nicht zur β -Spaltung. Stattdessen koppelt MAH durch Umwandlung der endocyclischen Doppelbindung in eine Einfachbindung an das radikalisierte tertiäre Kohlenstoffatom an und wird dadurch zu BAH.

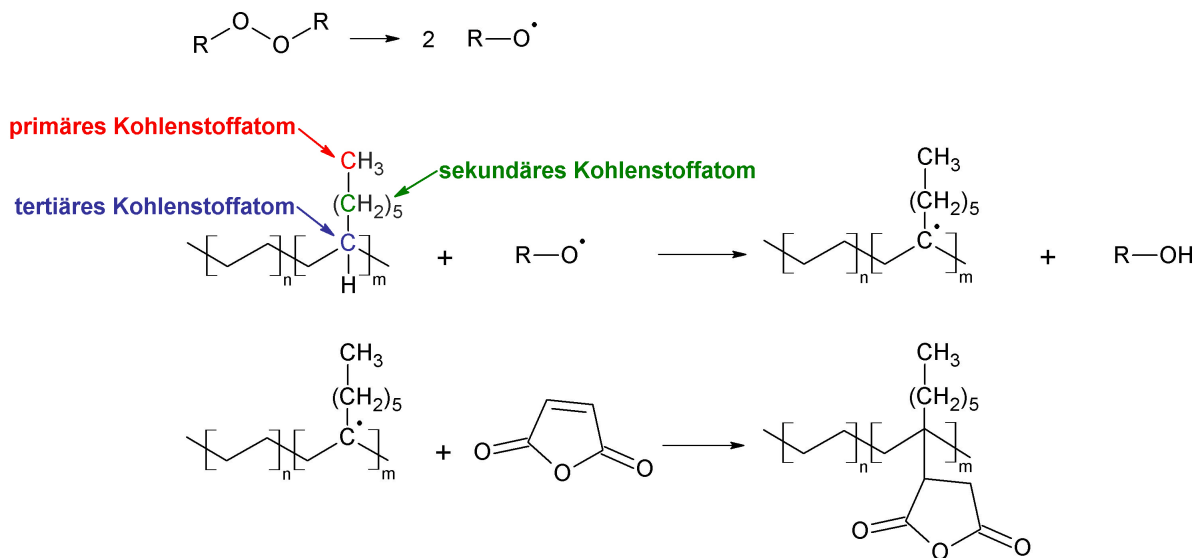


Bild 3.12: Pfropfung des EOCPs mit Maleinsäureanhydrid

In der Praxis wird das EOCP mit MAH und Peroxid in einem Taumelmischer unter Stickstoffatmosphäre intensiv vermischt. Anschließend wird der Verträglichkeitsmacher

auf einem Zweiwellenknetter des Typs ZSK 26 - $L/D = 40$ der Firma Coperion, Stuttgart, mit einer Schneckendrehzahl von $n = 150 \text{ 1/min}$ und einem Massendurchsatz von $\dot{m} = 4 \text{ kg/h}$ extrudiert (Bild 3.13). Die Extruderschnecken besitzen den gleichen Aufbau wie die später zur TPV-Generierung verwendeten (Bild 3.14). Das Granulat wird zunächst aufgeschmolzen. Die Schmelze wird in den weiteren Funktionszonen geschert und gedehnt und dadurch dispersiv und distributiv durchmischt, wodurch den entstandenen Peroxidradikalen immer neue Reaktionspartner zugeführt werden. Die Zylindertemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ garantiert einen schnellen Abschluss der Zerfalls- und Pfropfungsreaktion, noch vor dem Austritt des Verträglichkeitsmachers aus der Düse. Damit nichtreagiertes MAH extrahiert werden kann, ist vor der Düse eine Entgasungszone installiert. Die aus der Zweilochdüse austretenden Stränge werden auf einem Kühlförderband abgekühlt und mit einem Stranggranulator granuliert.

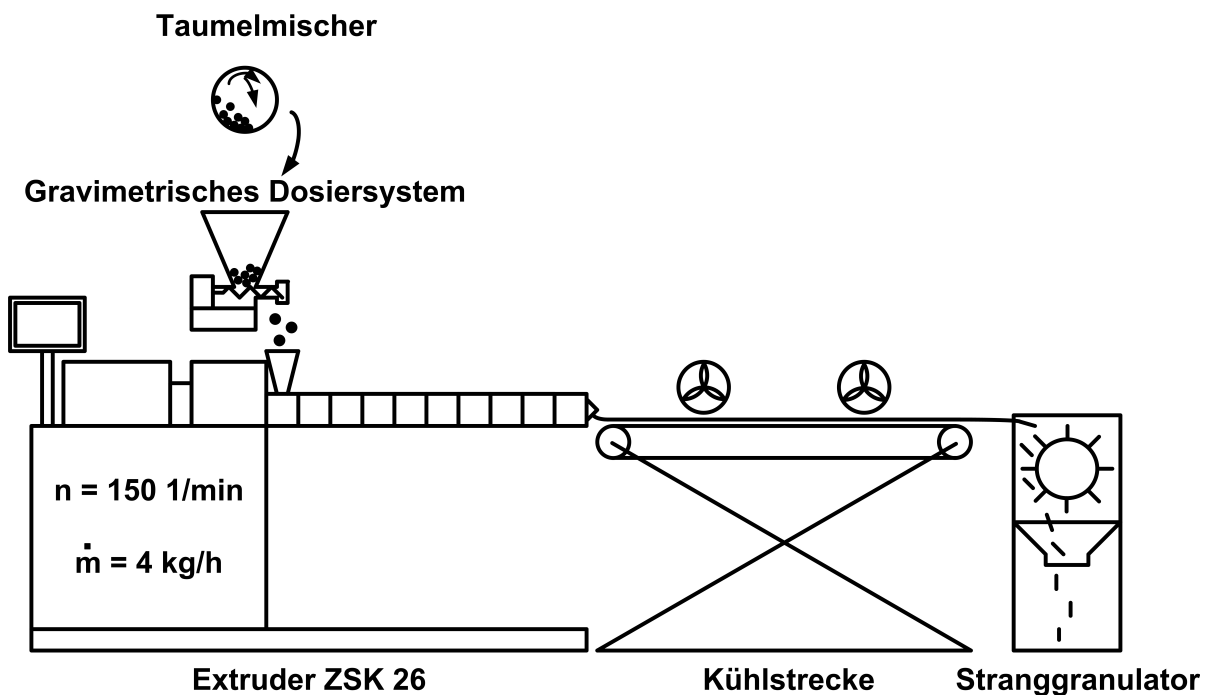


Bild 3.13: Anlagenkonfiguration zur Generierung des Verträglichkeitsmachers

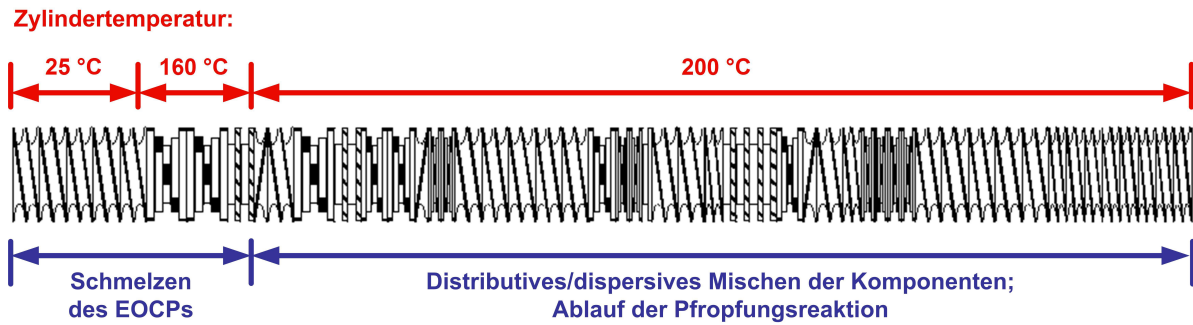


Bild 3.14: Zylindertemperaturen, Extruderschnecke sowie deren Aufgaben bei der Generierung des Verträglichkeitsmachers

Es ist hinreichend bekannt, dass unterschiedliche Peroxide trotz eines ähnlichen molekularen Aufbaus und eines vergleichbaren Aktivsauerstoffgehalts unterschiedliche Pffropfausbeuten hervorbringen [067, 68, 069]. Hu et al. formulieren die Reihenfolge der Effizienz einiger Peroxide für die Initiation einer Pffropfungsreaktion wie folgt:

Di-tert-butylperoxid > 2,5-Dimethyl-2,5-(tert-butylperoxy)hexan \approx tert-Butylcumylperoxid > Dicumylperoxid > 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan > Hexamethyl-tetraoxacyclononan \gg tert-Butylhydroperoxid.

Wird der Aktivsauerstoffgehalt als Kriterium gewählt, so ergibt sich eine differente Reihenfolge:

Dicumylperoxid < tert-Butylcumylperoxid < 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan \approx Di-tert-butylperoxid \approx 2,5-Dimethyl-2,5-(tert-butylperoxy)hexan < Hexamethyl-tetraoxacyclononan < tert-Butylhydroperoxid.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die beiden organischen Peroxide Di-tert-butylperoxid (DTBP) (Bild 3.15) und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (DTBPH) (Bild 3.16) auf ihr Pffropergebnis hin beleuchtet.

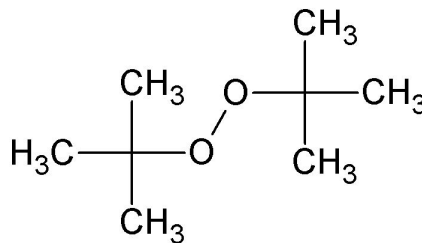


Bild 3.15: Strukturformel des DTBP [070]

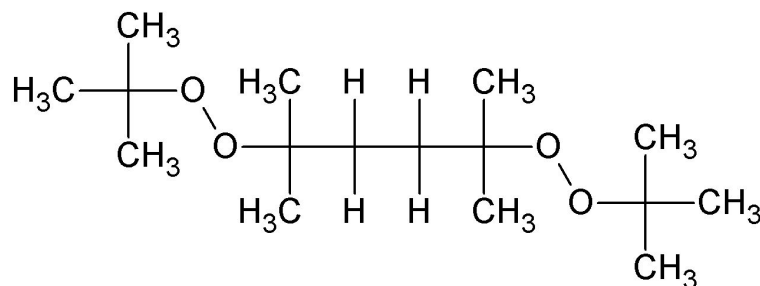


Bild 3.16: Strukturformel des DTBPH [070]

Es wurden Infrarotspektren (IR-Spektren) des mit DTBP und des mit DTBPH als Radikalspender hergestellten Verträglichkeitsmachers aufgenommen (Bild 3.17). Die Basislinien der Spektren liegen bei einer Transmission von 0,8 % da sich die untersuchten Folien nach der Herstellung durch Pressen aufgrund ihrer Gummielastizität auf eine größere Dicke als der angestrebten zurückstellen. Die beiden Spektren unterscheiden sich im Bereich der Wellenzahl um 1710 cm^{-1} . Für den mit DTBPH hergestellten Verträglichkeitsmacher tritt eine ausgeprägte Bande auf, die bei dem mit DTBP erzeugten ausbleibt.

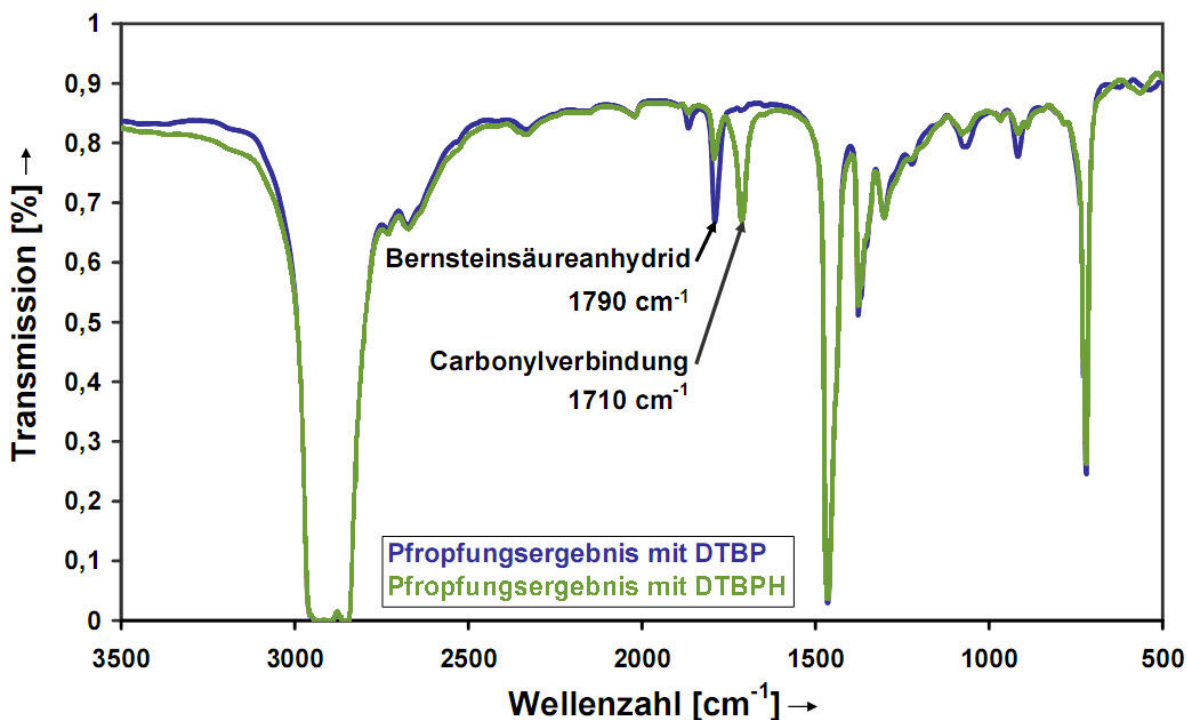


Bild 3.17: IR-Spektren der mit DTBP und DTBPH hergestellten Verträglichkeitsmacher

Dieser Wellenzahlenbereich ist kennzeichnend für Bernsteinsäure, die Dicarbonsäure des BAHs [071]. Eine Umwandlung des Anhydrids zu Säure kann während der Pfröpfung des EOCPs mit MAH lediglich in geringem Maß stattfinden, da es hierzu Wasser bedarf. Die Ausgangsstoffe des Verträglichkeitsmachers schleppen nur geringste Mengen an Wasser in den Pfröpfungprozess ein. Bei der Spaltung des Peroxids und der anschließenden Pfröpfreaktion entsteht zudem kein Wasser. Überdies entsprechen sich die Mengen an Wasser, die bei der Pfröpfung durch DTBP und DTBPH von außen zugeführt werden. Der Peak resultiert also nicht aus dem Vorkommen von Bernsteinsäure.

Die technologische Wirksamkeit der Peroxide wird von den durch homolytische Spaltung entstandenen Radikalen dominiert. So resultieren beim Zerfall des DTBPs homogene Radikale, bei Verwendung von DTBPH entstehen heterogene Radikale. Die chemische Struktur des Radikals bestimmt dessen Reaktivität und dadurch auch dessen Ausbeute und Zerfallsprodukte [072]. Die Zerfallsprodukte von DTBP und DTBPH sowie deren Stoffmengenanteile sind in Tabelle 3.5 aufgeführt [068].

Tabelle 3.5: Zerfallsprodukte des DTBPs und des DTBPHs, gemessen in Pentadecan [068]

Peroxidtyp	Untersuchungs- temperatur [°C]	Zerfallsprodukte	Stoffmengenanteil [mol/mol Peroxid]
DTBP	152	Methan	0,24
		Aceton	0,36
		2-Methyl-2-Propanol	1,63
		Dimer des Pentadecan	0,40
DTBPH	145	Methan	0,31
		Ethan	0,40
		Aceton	1,62
		2-Methyl-2-Propanol	1,65
		2-Methyl-2-Butanol	0,23

Die Stoffmengenanteile des gebildeten 2-Methyl-2-Propanol sind ein Indikator für die Effizienz der Radikalbildung eines Peroxids, da t-butoxyl-Radikale, die 2-Methyl-2-Propanol bildenden Reaktanten, am wirkungsvollsten Wasserstoffatome von Alkanen abstrahieren [067]. Die Stoffmengenanteile des in Pentadekan gebildeten 2-Methyl-2-Propanols sind für DTBP und DTBPH nahezu identisch. Zerfällt DTBPH in Pentadekan unimolekular, so entsteht im Vergleich zur unimolekularen Zersetzung von DTBP in Pentadekan vermehrt das Keton Aceton. In einem zu Pentadekan verschiedenen Kohlenwasserstoff als Solvens der Peroxide ist die Bildung differenter höhermolekularer Ketone möglich (Bild 3.18). Ketone sind der Gruppe der Carbonylverbindungen zuzuordnen. Ihre charakteristische Bande im IR-Spektrum ist im gleichen Bereich wie die der Carbonsäuren zu finden [071]. Verantwortlich für die vermehrte Bildung von Ketonen bei DTBPH ist der mittlere Teil des Moleküls zwischen den beiden Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen. Spaltet dieses Segment in radikalisiertem Zustand eine Methylgruppe ab, so vollzieht sich die Wandlung zum Keton. Geschieht dies nur an einem sauerstoffterminierten Ende des Molekülsegments, ist es dem verbleibenden Ende möglich mit dem bereits radikalisierten EOCP zu reagieren. Ein späteres Entweichen durch Abdampfung an einer atmosphärischen Entgasungsstelle des Extruders ist nicht mehr möglich. Die feste Anbindung an den Molekülverband wurde durch eine weitere IR-Spektroskopie nach der Aufreinigung der Probe mit getrocknetem Xylol und Aceton und dem folgenden Verdunsten dieser Lösungs- und Fällungsmittel im Vakuum nachgewiesen. Die Bande des Ketons ist in gleicher Intensität wie vor der Aufreinigung vorhanden. Die Bande des BAH ist bei der Verwendung des Peroxids DTBPH zur Generierung des Verträglichkeitsmachers weniger intensiv als im Falle des mit DTBP erzeugten Verträglichkeitsmachers. Die gefropften Ketone nehmen die für das MAH vorgesehenen Stellen ein, so dass das MAH an der Entgasungsstelle teilweise unreaktiert abdampfen kann.

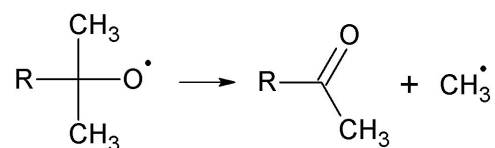


Bild 3.18: Die Entstehung von Ketonen im Zuge einer Pfropfungsreaktion

Den gepfropften Ketonen ist es möglich, über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Aminoendgruppen des Polyamids wechselzuwirken. Eine Ausbildung kovalenter Bindungen wird ausgeschlossen. Eine Konkurrenzreaktion der Peroxidfragmente zu der Pfropfung mit MAH ist deshalb unerwünscht und wird in dieser Arbeit durch die Generierung des Verträglichkeitsmachers mit dem Peroxid DTBP vermieden.

In der Literatur wird das Peroxid DTBPH und MAH üblicherweise im Verhältnis von 1:10 verwendet [067]. Dieses Mengenverhältnis wurde auf den Verträglichkeitsmacher EOCP-g-MAH mit der Rezeptur 100 *phr* EOCP, 1 *phr* MAH und 0,1 *phr* DTBP übertragen. Auf den Einsatz von Styrol wurde wegen der geringen Neigung des EOCP zur β -Spaltung verzichtet. In der Elastomerverarbeitung werden Bestandteile der Materialrezepturen mit *phr* (parts per hundred rubber) angegeben. Alle Anteile von nicht-elastomeren Ingredienzen werden auf den Massenanteil des Elastomers der Mischung bezogen, die mit hundert Teilen veranschlagt wird. Die Wahl der Masseneinheit bei der späteren Produktion ist beliebig, vorausgesetzt es wird dieselbe Zusammensetzung verwendet.

3.4 Formulierung und Prozessführung

3.4.1 Technische Umsetzung und Verfahrensschema

Der Herstellungsprozess des PA 12/EOCP-TPVs ist auf die Erzeugung der typischen Phasenmorphologie unter gleichzeitiger effizienter Vernetzung der Weichphase ausgerichtet. Daher wird während der reaktiven Extrusion nach den Schritten des Aufschmelzens und Vermischens der Komponenten eine kokontinuierliche Zweiphasenstruktur für die Ausgangsstoffe angestrebt, die im Falle von $\lambda_1 \approx \lambda_3$ erreicht wird und die während der Vernetzung in die angestrebte Matrix/Partikel-Struktur übergeht.

Die Aufbereitung des PA 12/EOCP-TPVs erfolgt wie die Generierung des Verträglichkeitsmachers auf dem gleichsinnig drehenden Zweiwellenknetzer ZSK 26. Die übereinstimmenden Granulatkorngrößen und -formen des PA 12, des EOCPs und des generierten Verträglichkeitsmachers EOCP-g-MAH machen eine beständige und gleichmäßige Durchmischung vor der Compoundierung möglich. So wird das vorgetrocknete PA 12 mit dem Präelastomer und dem Verträglichkeitsmacher anteilig in einem Taumelmischer unter Stickstoffatmosphäre vermengt.

Die optimale Schneckendrehzahl wird im folgenden Kapitel 3.4.2 durch vergleichende Vernetzungsversuche mit Peroxid bei einem Massedurchsatz von $\dot{m} = 4 \text{ kg/h}$ ermittelt.

Die Zylindertemperaturen (Solltemperaturen) orientieren sich an der Funktion der jeweiligen Extruderabschnitte (Bild 3.19). Die maximale Temperatur von 200 °C wird gewählt, da bei dieser Temperatur beide Polymere in schmelzflüssiger Form vorliegen und die Vernetzungsreaktion des EOCPs zügig ablaufen kann. Um ein Abdampfen des mittels einer Mikrodosierpumpe offen zuaddierten Vernetzers und dessen Zersetzung vor Einarbeitung in das Polymer zu verhindern, ist die Zone der Vernetzerzugabe niedriger temperiert als die übrigen Zonen. Die Verweilzeit des schmelzeflüssigen Polymerblends ist jedoch kurz, so dass es zu keiner Blockade der Zuführöffnung durch erstarrendes Polymer kommen kann. Wird als Vernetzer eine Kombination aus einem Peroxid und einem Coagens verwendet, werden das Peroxid und die Coagens aus Gründen der Sicherheit und der Dosiergenauigkeit unmittelbar vor der Extrusion gemischt und gemeinsam mit einer Mikrodosierpumpe zugemessen. Auf eine Entgasung wird bei der Aufbereitung verzichtet, um den noch nicht reagierten flüchtigen Vernetzeranteil bei der für die Vernetzungsreaktion erforderlichen hohen Temperatur im Extruder zu halten. Wie bei der Generierung des Verträglichkeitsmachers wird das aufbereitete thermoplastische Vulkanisat über eine Kühlstrecke abgezogen und einem Stranggranulator zugeführt (Bild 3.13).

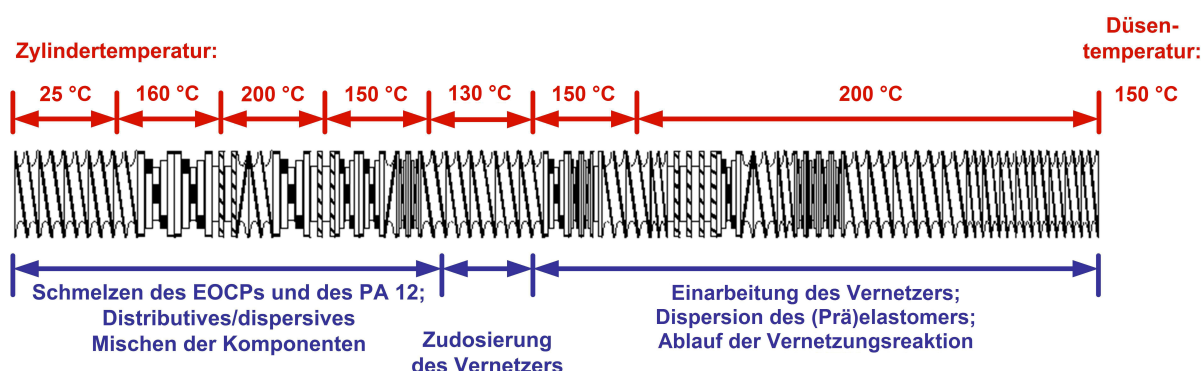


Bild 3.19: Zylindertemperaturen, Extruderschnicke sowie deren Aufgaben bei der Herstellung des PA 12/EOCP-TPV

Damit die Eigenschaften des erzeugten TPVs im Hinblick auf Einflüsse von Additiven und Prozesseinstellungen gegenübergestellt werden können, wurden die Anteile der Phasenpolymere zu 100 *phr* EOCP und 100 *phr* PA 12 gewählt. Im Anteil des EOCPs sind 10 *phr* des EOCP-basierten Verträglichkeitsmachers enthalten. Diese Zusammensetzung wird außer bei der Studie „Variation des Verträglichkeitsmachers“ in allen anderen experimentellen Untersuchungen beibehalten.

3.4.2 Einfluss des Peroxidanteils

Die Vernetzung mittels Peroxiden bezieht ihre Attraktivität aus einer gegenüber der Silan- und Strahlenvernetzung hohen, realisierbaren, präelastomerabhängigen Vernetzungsdichte sowie starken intermolekularen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungskräften, die einen geringen Druckverformungsrest und eine gesteigerte Zugfestigkeit zur Folge haben [018, 073]. Dieses anzustrebende mechanische Eigenschaftsspektrum prädestiniert TPVs mit einer peroxidvernetzten Weichphase zum Einsatz als Werkstoff für hochwertige technische Artikel. Das zu generierende PA 12/EOCP-TPV ist für ebensolche Anwendungen gedacht, weswegen im Rahmen dieser Entwicklung die Peroxidvernetzung den Vorzug erhielt.

Das bei der Herstellung des Verträglichkeitsmachers beobachtete Verhalten der Peroxide DTBP und DTBPH in Verbindung mit EOCP legte den Einsatz des Peroxids DTBP für die Vernetzungsreaktion des Präpolymers nahe.

Die peroxidische Vernetzung des EOCPs erfordert wesentlich höhere Peroxidanteile als die Pfropfung von EOCP mit MAH, jedoch beginnt die Reaktion zunächst in gleicher Weise wie bei der Herstellung des Verträglichkeitsmachers. Die durch homolytischen Zerfall des Peroxids entstehenden Peroxidradikale abstrahieren an den tertiären Kohlenstoffatomen der EOCP-Molekülketten Wasserstoffatome und schaffen damit stabile Polyolefinmakroradikale (Bild 3.20). Dieser Vorgang entspricht dem in Kapitel 3.3 beschriebenen. Die nun folgende Kombination zweier Makroradikale unter Erzeugung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist typisch für die Peroxidvernetzung.

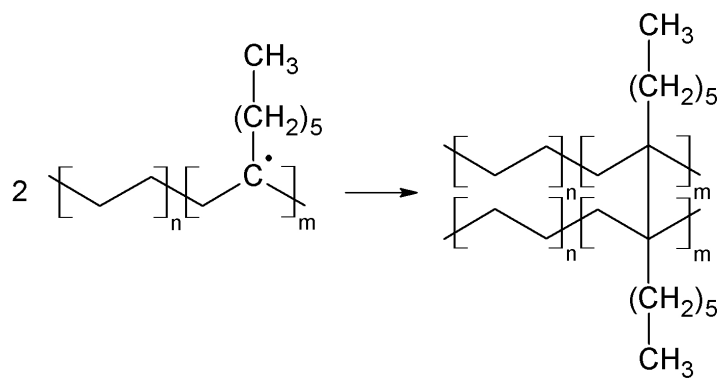


Bild 3.20: Vernetzungsreaktion radikalisierter EOCP-Moleküle

In Vorversuchen, die mit einem Laborknetter der Firma Haake durchgeführt wurden, konnte eine obere Grenze der Peroxidzugabemenge abgesteckt werden. Durch Kneten von PA 12 bei einer Temperatur von 200 °C und einer Knetschneckenfrequenz von $n = 60 \text{ 1/min}$ mit unterschiedlichen Mengen an Peroxid wurde jene Grenzkonzentration ermittelt, bei der eine Vernetzungsreaktion des PA 12 einsetzte, die das Drehmoment ansteigen ließ. Die Peroxidzugabemenge im PA 12/EOCP-TPV darf diese Grenzkonzentrationen nicht übersteigen, da sonst die Polymermatrix ihren Thermoplastcharakter verlieren würde. Bis zu einem Anteil von 5 *phr* Peroxid DTBP konnte kein Anstieg des Kneterdrehmoments beobachtet werden. Erst bei 10 *phr* Peroxid DTBP zeigte sich eine deutliche Erhöhung des Drehmoments. Die Peroxidzugabemenge wurde deshalb auf 5 *phr* begrenzt.

Die Auswirkungen unterschiedlicher Peroxidanteile auf den erzielbaren EOCP-Vernetzungsgrad wurde unter den bei der TPV-Generierung herrschenden Bedingungen studiert. Hier war keine grobe Abschätzung wie bei den Kneterversuchen mit PA 12 gefragt, angestrebt wurde vielmehr eine Aussage über den erzielbaren Vernetzungsgrad bei einer mit der späteren TPV-Aufbereitung übereinstimmenden Reaktionszeit und -temperatur. Das Präelastomer EOCP wurde deshalb mit unterschiedlichen Peroxidzugabemengen im Doppelschneckenextruder mit der Schneckenfrequenz $n = 150 \text{ 1/min}$ vernetzt. Diese Schneckenfrequenz wurde zunächst frei gewählt, jedoch später für die PA 12/EOCP-TPV-Generierung bestätigt.

Der Gelgehalt dient als Maß für den Vernetzungsgrad. Er ist definiert als der bei einer Heißextraktion nach DIN 51933 nicht in Lösung gegangene, gravimetrisch bestimmte, prozentuale Anteil der elastomeren Phase einer untersuchten Probe [074]. Als Proben wurden bei der Analyse des auf dem Doppelschneckenextruder vernetzten EOCPs, im Unterschied zur Norm, bei 200 °C zu Folien verpresstes Granulat verwendet. Die Folien wurden bei 80 °C im Vakuum vor und nach der Heißextraktion getrocknet. Auch wurde keine Extraktionshülse sondern eine Stahldrahtgewebetasche bekannter Masse verwendet, da sich deren Fadenzwischenräume nicht zusetzen. Ein weiterer Vorteil der Stahldrahtgewebetasche besteht darin, dass sie intensiver vom heißen Lösungsmittel durchspült wird. Die Extraktionszeit betrug 16 *h*. Als Lösungsmittel diente Xylol. Durch dreimalige Wiederholung des Verfahrens mit verschiedenen Proben ein und desselben Materialtyps wurde die Zuverlässigkeit der Methode überprüft.

Bis zu einem Grenzwert von 0,5 *phr* Peroxid werden die Molekülketten des EOCPs nur verlängert, es formiert sich jedoch kein molekulares Permanentnetzwerk (Bild 3.21). Wie von Tai beschrieben, wird bei Überschreitung der grenzwertigen Peroxidmenge ein An-

griff durch Radikale zunehmend wahrscheinlicher, da sich das Molekülnetzwerk im Raum auszudehnen beginnt [075]. Der Gelgehalt wächst rapide an. Sobald das bestehende Netzwerk eine Ausbreitung erlangt hat, welche die Bildung neuer Radikale an den EOCP-Molekülen und deren Kopplung behindert, wird der Anstieg des Gelgehalts abgeschwächt. Das Gelgehaltmaximum von 60 % stellte sich im vorliegenden Fall bei 1,6 *phr* Peroxid ein. Ein Gelgehalt weit über 80 %, wie er für Elastomere üblich ist, kann durch eine Peroxidvernetzung ohne Zugabe eines Coagens nicht erreicht werden. Auch ist das Fenster für den Peroxidanteil, bei dem hohe Gelgehalte bzw. hohe Vernetzungsgrade erhalten werden, schmal. Wird ein Anteil von 1,6 *phr* Peroxid überschritten, greifen die Peroxidradikale bereits vernetzte Moleküle an und bauen das Netzwerk ab.

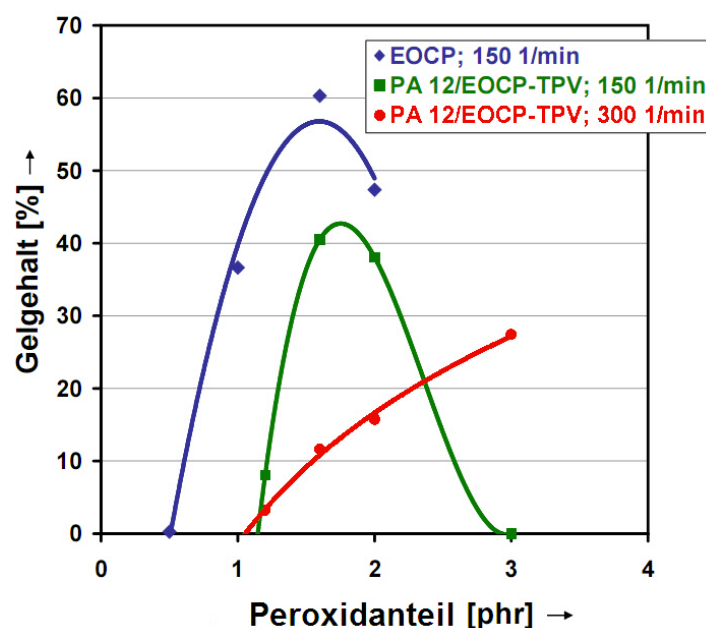


Bild 3.21: Gelgehalte von vernetztem EOCP und PA 12/EOCP-TPV bei verschiedenen Schneckendrehzahlen in Abhängigkeit vom Anteil des Peroxids DTBP

Wird nun der Gelgehalt der EOCP-Phase des PA 12/EOCP-TPVs mit dem des bislang betrachteten, auf dem Doppelschneckenextruder vernetzten EOCPs verglichen, so stimmen diese Werte nicht überein. Bei der Bestimmung des Gelgehalts des PA 12/EOCP-TPVs, wird zunächst eine Heißextraktion mit Xylol als Lösungsmittel wie beschrieben durchgeführt. Anschließend wird das Verfahren zur Entfernung des PA 12 mit Ameisensäure und einer Polypropylen-Gewebetasche wiederholt. Durch die erste Heißextraktion

ist der lösliche Anteil der EOCP-Phase bekannt, durch die zweite wird der tatsächliche Anteil an PA 12 in der jeweiligen Probe ermittelt. Bei PA 12/EOCP-TPV, das mit der Schneckendrehzahl 150 1/min aufbereitet wurde, bildet sich wie bei einem mit gleicher Schneckendrehzahl vernetztem EOCP erst ab einem kritischen Wert des Peroxids ein kovalentes Molekülnetzwerk. Dieser Grenzwert liegt bei PA 12/EOCP-TPV in guter Näherung doppelt so hoch wie bei vernetztem EOCP. Dies hat seine Ursache darin, dass das zugefügte PA 12 einen Teil des Peroxids absorbiert, wodurch dieses nicht für die EOCP-Vernetzung zur Verfügung steht. Der Anstieg des Gelgehalts bei zunehmendem Peroxidanteil erfolgt parallel zu dem des vernetzten EOCPs. Das Maximum des Gelgehalts des PA 12/EOCP-TPVs ist gegenüber dem des vernetzten EOCPs zu einem geringfügig höheren Peroxidanteil verschoben, der Absolutwert des Gelgehalts ist aber um 20 % reduziert. Auch dies liegt im Vorhandensein des PA 12 begründet, das die Vernetzung durch die Absorption eines Teils des Peroxids behindert. Eine Vernetzung des PA 12 durch das Peroxid und ein damit verbundener Verbrauch des Peroxids kann aufgrund der Kneterversuche ausgeschlossen werden. Eine Erhöhung der zugegebenen Peroxidmenge über den Anteil, der das Maximum des Gelgehalts bewirkt, ist nicht sinnvoll, da dann das molekulare Netzwerk zerstört wird. Bei einem Anteil von 3 phr Peroxid ist kein Gelgehalt mehr nachweisbar, die gesamte Vernetzung ist rückgängig gemacht.

Die verkürzte Verweilzeit des Polymers im Extruder bei einer Schneckendrehzahl von $n = 300 \text{ 1/min}$ mindert den Anstieg des Gelgehalts mit zunehmendem Peroxidanteil. Der Peroxidanteil, bei dem der Aufbau eines Raumnetzwerks einsetzt, ist bei einer Schneckendrehzahl von $n = 300 \text{ 1/min}$ identisch mit dem bei $n = 150 \text{ 1/min}$, jedoch tritt kein Maximum des Gelgehalts bis zu einem Peroxidanteil von 3 phr auf. Der gemessene Gelgehalt liegt aufgrund der reduzierten Verweilzeit weit unter dem bei niedrigeren Schneckendrehzahlen erzeugten, da die Vernetzungsreaktion mit dem Austritt des Materials aus dem Extruder abgebrochen wird.

Die Höhe des zu erwartenden Gelgehalts zeichnet sich schon während des reaktiven Aufbereitungsschritts am gemessenen Schneckendrehmoment und am Massedruck vor der Düse ab. Werden diese Prozessgrößen über der Peroxidzugabemenge aufgetragen, (Bild 3.22), so ist ein Anstieg beider Größen im Bereich von $1,2 \text{ phr}$ Peroxid durch die einsetzende EOCP-Vernetzung ablesbar. Der Druck vor der Düse zeigt Änderungen in der Rheologie der Schmelze genauer an als die Drehmomentmessung, so steigt er durch die die Molekülketten des EOCPs verlängernden Reaktionen schon bei niedrigeren Anteilen des Peroxids an. Das Maximum der Kenngrößen liegt bei $1,8 \text{ phr}$ Peroxid, danach sinken die Werte beider Größen wieder ab. Bei der Schneckendrehzahl $n = 150 \text{ 1/min}$ steigt

das Drehmoment absolut um 20 % an, bei $n = 300 \text{ 1/min}$ hingegen ist nur eine Zunahme von 10 % zu verzeichnen. Beim Druck zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Effekt hinsichtlich der Vernetzung bei unterschiedlichen Schneckendrehzahlen: $1,1 \text{ N/mm}^2$ Anstieg bei $n = 150 \text{ 1/min}$ und $0,2 \text{ N/mm}^2$ bei $n = 300 \text{ 1/min}$. Das Gesamtniveau des Drehmoments und des Drucks ist bei niedriger Schneckendrehzahl rheologisch-fördertechnisch bedingt grundsätzlich höher. Ausgehend von diesen Beobachtungen werden weitere Versuche ausschließlich bei einer Schneckendrehzahl von $n = 150 \text{ 1/min}$ durchgeführt, um einen möglichst vollständig abgeschlossenen Reaktionsverlauf im Extruder zu garantieren.

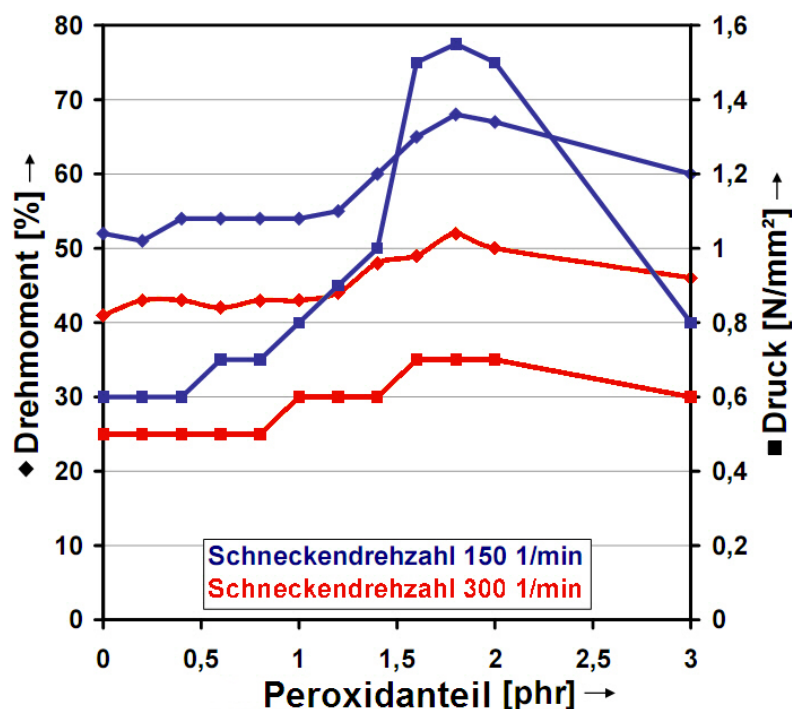


Bild 3.22: Drehmoment der Schnecken und Druck vor der Düse während der Extrusion des PA 12/EOCP-TPV bei unterschiedlichen Zugabemengen des Peroxids DTBP

Die mechanisch-physikalischen Eigenschaften werden für das PA 12/EOCP-TPV durch die Zugfestigkeit und die Reißdehnung (DIN 53504, 15 spritzgegossene Probekörper S2, Prüftemperatur $23 \text{ }^\circ\text{C}$, Ansatzmesssystem), sowie den Druckverformungsrest (DIN 815, 4 spritzgegossene Probekörper Typ B, als Satz geprüft, Prüftemperatur $23 \text{ }^\circ\text{C}$, 72 h Messdauer, 30 min Erholphase) und die Härte nach Shore D (DIN 53505, spritzgegossener

plattenförmiger Probekörper, Prüftemperatur 23 °C, Messdauer 20 s) charakterisiert. Es wurden nur Proben des PA 12/EOCP-TPVs mit bis zu 2 phr Peroxidanteil vermessen, da nach Betrachtung des Gelanteils Proben mit einer höheren Peroxidzugabe nicht von Interesse für die Werkstoffgenerierung waren. Das aus der Zugabe von unterschiedlichen Peroxidanteilen resultierende Eigenschaftsspektrum wird in einen Bereich vor dem Einsetzen der Vernetzungsreaktion und in einen nachfolgenden unterteilt (Bild 3.23). Vor Beginn der Vernetzungsreaktionen wächst die Reißdehnung durch die Kettenverlängerung deutlich an, während der Druckverformungsrest geringfügig sinkt und die Härte degressiv ansteigt. Die Zugfestigkeit bleibt nahezu konstant. Nach dem Einsetzen der Gelbildung fällt die Reißdehnung beträchtlich ab. Wie aus den Fehlerbalken erkennbar ist, streuen die Werte der Reißdehnung erheblich. Die übrigen Werte sind auch bei einer vernetzten EOCP-Phase ohne evidente Streuung. Während die Zugfestigkeit mit steigendem Peroxidanteil zunimmt, bleiben der Druckverformungsrest und die Härte nahezu unverändert.

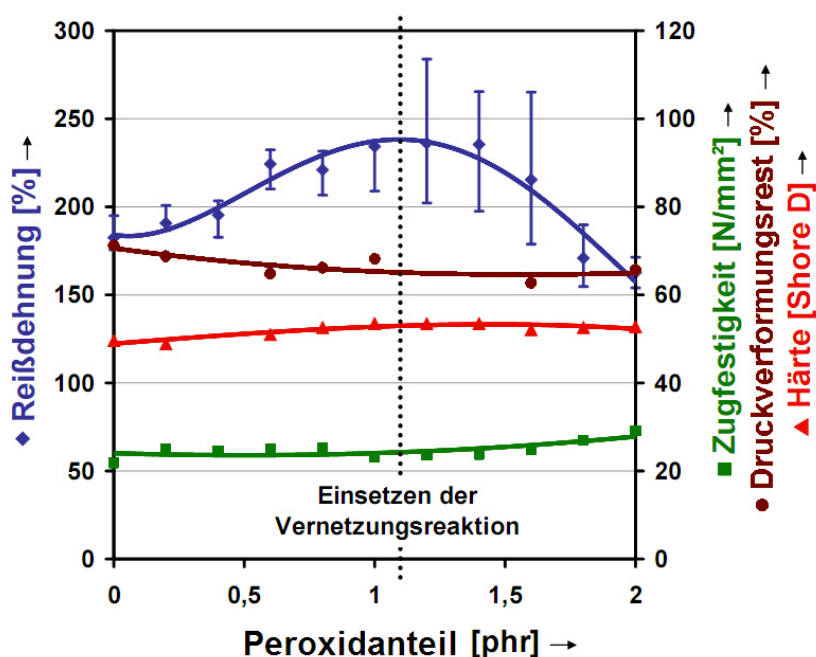


Bild 3.23: Mechanische Kennwerte des PA 12/EOCP-TPVs bei Zugabe unterschiedlicher Anteile des Peroxids DTBP

Der unzureichende Vernetzungsgrad der Weichphase und die Schwankungen der Reißdehnung deuten auf die Notwendigkeit eines Coagenseinsatzes zur Minderung dieser Phänomene hin. Als Peroxid Ausgangswert für weitere Untersuchungen wird jener Anteil gewählt, für den der höchste Gelgehalt des EOCPs gemessen wurde. Dies sind 1,6 phr Peroxid DTBP.

3.4.3 Einsatz von Coagenzien

Coagenzien werden eingesetzt um die durch ein Peroxid initiierte Vernetzung eines Polymers zu intensivieren. Generell steigern Coagenzien die Vernetzungsdichte und die Vernetzungsgeschwindigkeit. Abhängig von ihrem Typ ist auch eine Anhebung des Vernetzungsgrades möglich [073][076]. Als Coagenzien werden bevorzugt Acrylate oder Methacrylate eingesetzt.

Im Zusammenhang mit Coagenzien wird häufig der Begriff „radikalübertragende Substanzen“ verwendet [073]. Dieser bezieht sich auf den Wirkmechanismus dieser Stoffe: Die Moleküle des eingesetzten Coagens werden auf die durch Peroxid radikalisierten, polymeren Ketten aufgepfropft. Im Falle eingesetzter Acrylate ist dafür die Spaltung des Allylrests an den Molekülen des Coagens notwendig. Die entstandene radikalisierte Pfropfstruktur ist stabiler als die vor der Addition vorliegende Makroradikalstruktur [073]. Die mit einem Coagens gepfropften Polymermoleküle reagieren idealerweise spontan vernetzend mit radikalisierten Polymermolekülen. Da sterische Effekte überbrückt und vernetzungshindernde Reaktionen unterdrückt werden, liegt die Vernetzungsausbeute bei Einsatz eines Coagens weit höher als unter Verzicht auf dasselbe [073]. Unerwünscht ist die Reaktion eines gepfropften Coagensbausteins mit weiteren Coagensmolekülen zu einer Seitenkette, welche durch Polymermakroradikale abgeschlossen wird. Diese für Acrylate häufige Reaktion erzeugt heterogene Vernetzungsstrukturen [073]. So hängen die Eigenschaften des mit Hilfe eines Coagens vernetzten Polymers von der durch die Reaktivität und den molekularen Aufbau der Coagens bedingten Struktur ab [073].

Um eine effiziente Vernetzung der EOCP-Phase im PA 12/EOCP-TPV zu erzielen wird auf Methacrylat-basierte Coagenzien zurückgegriffen, da von diesen bekannt ist, dass sie sowohl die Vernetzungsdichte steigern als auch den Vernetzungsgrad anheben [076]. Zudem sind die von Methacrylaten gebildeten tertiären Radikale stabiler als sekundäre Radikale, wie sie beispielsweise von Acrylaten hervorgebracht werden [076]. Da die Polarität multifunktionaler Methacrylate mit der Anzahl der Allylgruppen steigt und sie sich

dadurch schlecht in das wenig polare EOCP einfügen, wurde die Selektion der Coagenzien auf bifunktionelle Methacrylattypen beschränkt [076]. Zusätzliche Allylgruppen stellen darüber hinaus sterische Hindernisse für die Vernetzungsreaktion dar [076]. Als Vertreter der bifunktionellen Methacrylate wurden Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 1,4-Butandiolmethacrylat (1,4-BDDMA) gewählt. Die beiden Coagenzien unterscheiden sich in der Gestalt einzig durch die Größe der Alkylgruppe im Rumpf des Moleküls (Bild 3.24). Dies bewirkt Unterschiede in den charakteristischen Temperaturen und der Viskosität der Flüssigkeiten.

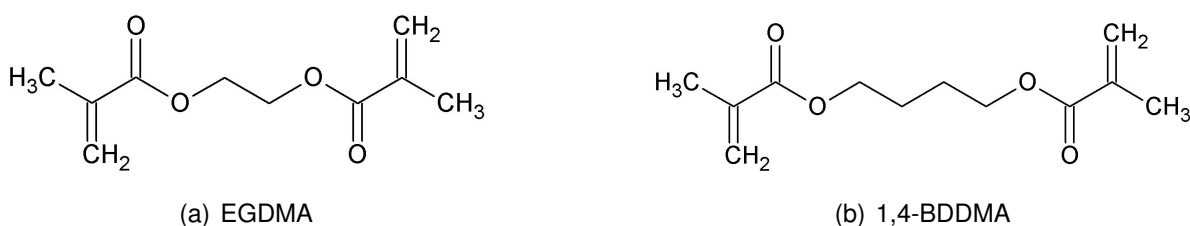


Bild 3.24: Strukturformeln der Methacrylat-basierten Coagenzien

Bei der Aufbereitung des PA 12/EOCP-TPVs wurde das jeweilige Coagens dem Blend der Basispolymere zusammen mit dem Peroxid zugemessen. Nach der Aufbereitung wird die Vernetzungseffizienz von 1,6 *phr* Peroxid DTBP in Verbindung mit den Coagenzien EGDMA und 1,4-BDDMA über den Gelgehalt der Elastomerphase des PA 12/EOCP-TPVs beurteilt. Das Bild 3.25, welches die gemessenen Gelgehalte der EOCP-Phase des TPVs in Abhängigkeit von den Anteilen der beiden ausgewählten Coagenzien zeigt, lässt sich in zwei Sektionen unterteilen. Die Unterteilung wird bei der kritischen Coagenskonzentration von 2 *phr* vorgenommen. Unterhalb dieser Grenze liegen die durch die Coagenzien erreichten Gelgehalte eng beieinander, wobei 1,4-BDDMA geringfügig wirkungsvoller als EGDMA ist. Im anschließenden Sektor kehrt sich die Effizienz um, der Gelgehalt der EOCP-Phase des EGDMA enthaltenden PA 12/EOCP-TPVs steigt vorerst weiter an, während der des 1,4-BDDMA beinhaltenden PA 12/EOCP-TPVs sinkt. Ab einer Konzentration von 3 *phr* EGDMA fällt auch der Gelgehalt der damit generierten EOCP-Phase. Für Coagensanteile über 2 *phr* liegen die Werte des Gelgehalts der EOCP-Phase des PA12/EOCP-TPVs mit EGDMA beständig über denjenigen des PA12/EOCP-TPVs mit 1,4-BDDMA. Das Coagens EGDMA zeigt den Vorteil bei etwaigen Dosierschwankungen einen zu dem angestrebten Wert vergleichbaren zu bieten, da die Spanne der Coagenskonzentrationen, durch die maximale Gelgehalte erreicht werden, weiter ist als

die für 1,4-BDDMA. Der Abfall des Gelgehalts bei höheren Gehalten an Coagenzien ist mit dem Auftreten von Abbaureaktionen zu erklären. Durch den molekularen Aufbau des 1,4-BDDMA neigt dieses vermehrt und früher zu solchen Abbaureaktionen.

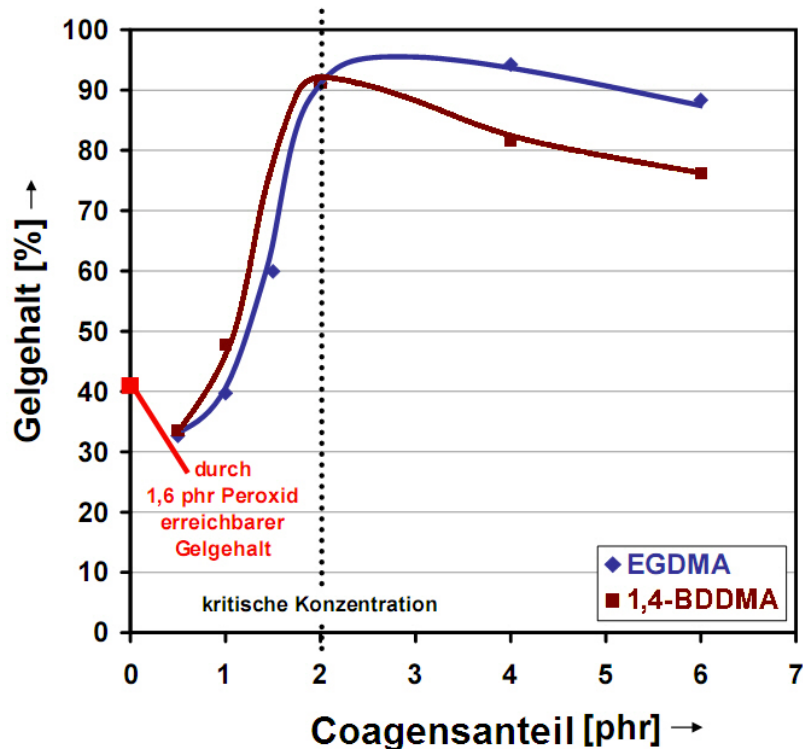


Bild 3.25: Gelgehalt bei Variation von Art und Anteil des Coagens im PA12/EOCP-TPV; der Peroxidanteil ist mit 1,6 *phr* konstant

Wie beabsichtigt werden durch die Coagenzien bei Anteilen im Bereich von 1,5 *phr* bis 4 *phr* Gelgehalte der EOCP-Phase des PA 12/EOCP-TPVs in einem für Elastomere adäquaten Bereich erzielt. Unterhalb eines Anteils von 1 *phr* hemmen Coagenzien die Vernetzungsreaktion durch Herabsetzung der Wirkungskraft des Peroxids. Dabei ist die Anzahl der reaktiven Gruppen pro *phr* des verwendeten Coagens nicht ausschlaggebend für das Verhalten der Coagenzien.

Wird PA 12 allein mit den jeweiligen Anteilen an Peroxid und Coagens reaktiv compounding, so ergibt sich ein Gelgehalt von null Prozent. Die Coagenzien haben demnach nur auf die EOCP-Phase eine vernetzende Wirkung.

Da sich der Druck vor dem Düsen einlauf des Extruders als probates Mittel zur Verfolgung und Überwachung der im Zweischnellenknetzer ablaufenden Reaktionen eignet,

wird er als Funktion des zugegebenen Coagensanteils aufgetragen (Bild 3.26), wobei die Peroxidzugabemenge mit 1,6 phr konstant gehalten wurde. Die Druckverläufe sind coagenspezifisch. Für EGDMA tritt das Druckmaximum bei einem Coagensanteil auf, der oberhalb dem liegt, der zu einem größtmöglichen Gelgehalt der EOCP-Phase führt. Das Druckmaximum für das Coagens 1,4-BDDMA ist gegenüber dem Gelgehaltmaximum der EOCP-Phase zu niedrigeren Coagensanteilen verschoben. Die auftretenden Drücke liegen bei geringen Anteilen der Coagenzien weit über den lediglich mit Peroxid erreichten, doch führen Abbaureaktionen im Falle hoher Coagenszugabemengen zu einem Absinken des Düsenlaufdruckes bis hin auf Werte, die sich allein mit Peroxid einstellen. Besonders für das Coagens EGDMA sind die Druckunterschiede bei geringen Dosierschwankungen des EGDMA beträchtlich. Der Verlauf des Gelgehalts der EOCP-Phase und der Verlauf des Druckes sind typmäßig verschieden. Auch ist der Druck vor der Düse bei Einsatz von EGDMA wesentlich höher als bei 1,4-BDDMA. Ein Zusammenhang mit dem Gelgehalt ist hier gleichermaßen nicht zu finden. Durch die Messung des Gelgehalts der EOCP-Phase wird lediglich eine Aussage über den Vernetzungsgrad gemacht, nicht aber über die Vernetzungsdichte. Für TPVs besteht noch kein zuverlässiges Mittel zur Messung dieser Größe. Die bei Elastomeren üblichen Quellungsmessungen versagen aufgrund des unterschiedlichen Quellverhaltens der polymeren Basiskomponenten. Die Ermittlung der sich durch eine Änderung der Vernetzungsdichte wandelnden Glasübergangstemperatur bleibt ergebnislos, da die Änderungen des T_g -Wertes im Bereich der Messgenauigkeit liegen und keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern. Vorstellbar ist aber, dass die jeweiligen Vernetzungsdichten des Elastomers Einfluss auf das Niveau des Düsenlaufdruckes nehmen. Auch die Größe der elastomeren Partikel beeinflusst den Druckwert. Die Haupteinflussgröße auf den Druckverlauf wird erkennbar, wenn die Morphologie der mit Coagenzien generierten Proben betrachtet wird.

Ist während der reaktiven Compoundierphase die Bedingung $\lambda_1 \approx \lambda_3$ durch eine unzureichende Vernetzung bei sich entsprechenden Volumenanteilen erfüllt, entsteht für das PA 12/EOCP-TPV eine kokontinuierliche Phasenstruktur. Die mittels Atomic-Force-Microscopy dargestellte Morphologie des PA 12/EOCP-TPVs das mit einem Anteil von 1,6 phr Peroxid generiert wurde, steht am Übergang zu einer solchen Struktur (Bild 3.27). Es entstehen einzelne disperse Tropfen der EOCP-Phase, während der überwiegende Teil in schlierenförmigen Domänen unter das PA 12 gemischt ist. Wird der Gelgehalt durch 2 phr Coagens angehoben, so entsteht die gewünschte Struktur: Das PA 12 bildet die kontinuierliche Matrix und das EOCP die darin eingebettete vernetzte und diskretisierte Phase. Die Partikelgrößen hängen von dem jeweiligen Coagens ab. Entscheidend für die

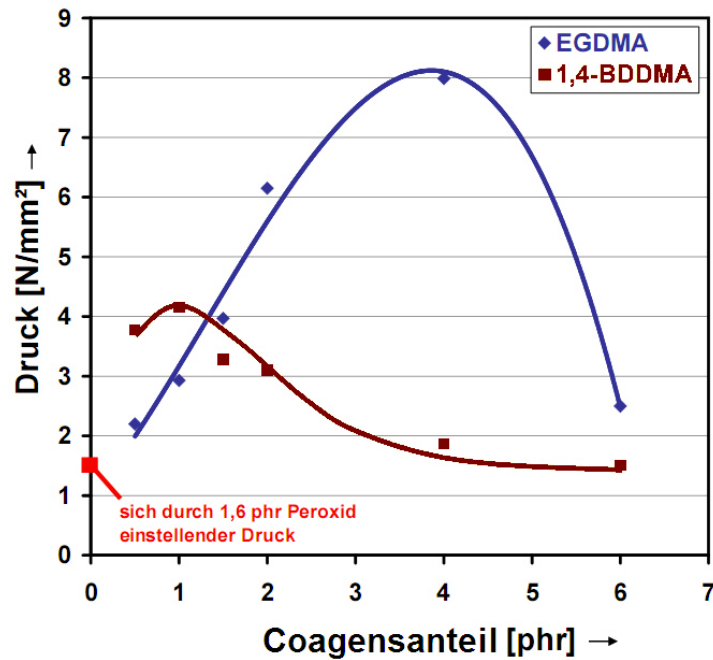


Bild 3.26: Der Druckverlauf bei Variation von Art und Anteil des Coagens im PA12/EOCP-TPV; der Peroxidanteil ist mit 1,6 phr konstant

Partikelgröße ist der Viskositätsanstieg im Zuge des Vernetzungsvorgangs. Die einsetzende Vernetzung des EOCP erhöht die Viskosität des TPV und damit die an den Präelastomerpartikeln angreifenden Schubspannungen, wodurch Tropfenzerfall verstärkt wird. Es bilden sich kleinere Partikel aus. Mit zunehmendem Gelgehalt nimmt die Verformbarkeit ab. Mit steigender Partikelzahl wird zunehmend mehr fließfähiges Material immobilisiert, was zusätzlich zu einer Viskositätserhöhung führt. Je größer die Viskosität des gesamten PA 12/EOCP-TPVs wird, umso größer wird der Druck vor der Düse [077].

Durch den Einsatz von Coagenzien wächst die Zugfestigkeit des PA 12/EOCP-TPVs erwartungsgemäß (Bild 3.28). Bei Einsatz von EGDMA nimmt das Niveau des Druckverformungsrests zudem moderat gegenüber der Peroxidvernetzung von 66 % auf ca. 44 % ab, die Reißdehnung sinkt hingegen dramatisch von 135 % auf 45 %. In den Verläufen der mechanischen Eigenschaften äußern sich die verschiedenen durch die Vernetzung hervorgerufenen Veränderungen in der Molekular- und Partikelstruktur. Exemplarisch wird dies für das Coagens EGDMA aufgezeigt, da die Effekte hier ausgeprägter als bei 1,4-BDDMA sind (Bild 3.29). Zu unterscheiden ist zwischen den mechanischen Eigenschaften, die nur auf Änderungen des Vernetzungsgrads reagieren, und jenen, die durch Modifikationen des Vernetzungsgrads und der Vernetzungsdichte geprägt werden. Die erstere Kategorie schließt die Zugfestigkeit und die Härte ein. Ihre Werte steigen mit

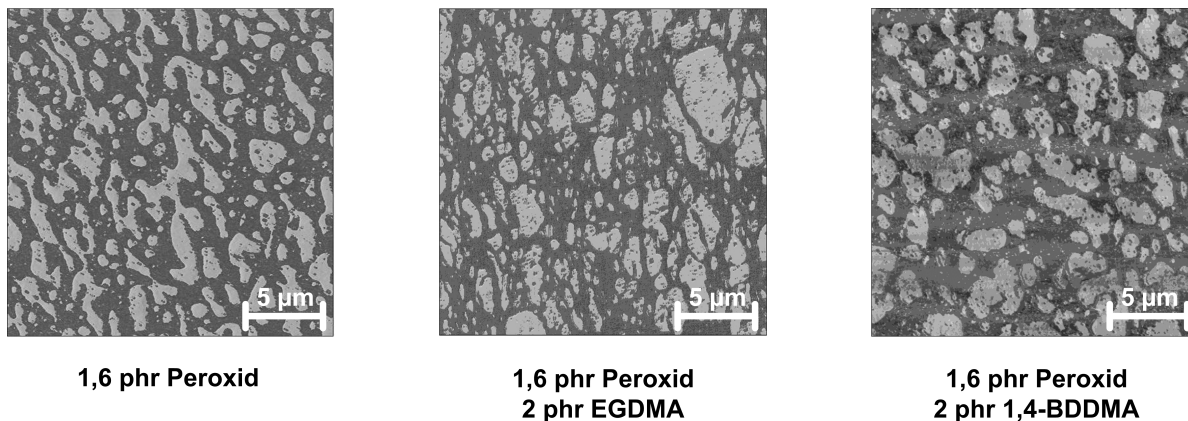


Bild 3.27: Morphologien von PA 12/EOCP-TPVs, die mit unterschiedlichen Vernetzerrezepturen erzeugt wurden (Atomic-Force-Microscopy)

zunehmendem Vernetzungsgrad an und sinken bei einsetzenden Abbaureaktionen. Die zweite Eigenschaftsgruppe beinhaltet die Reißdehnung und den Druckverformungsrest. Der parabelförmige Verlauf der Reißdehnung entsteht durch eine Überlagerung der Einflüsse des Vernetzungsgrades und der Vernetzungsdichte. Das Minimum der Reißdehnung korrespondiert mit dem Coagensanteil, für den der Druck am Extruderende maximal ist. Dieser Druck wird durch die Partikelgröße beeinflusst und ist im vorliegenden Fall mit der TPV-Viskosität korrelierbar. Der Druckverformungsrest steigt durch den zunehmenden Vernetzungsgrad zunächst bis zu einer EGDMA-Konzentration von 2 *phr* an, sinkt dann, verursacht durch abnehmende Partikelgrößen, ab. Das relative Minimum des Druckverformungsrests ist deckungsgleich mit dem der Reißdehnung und mit dem des Drucks am Extruderaustritt (abhängig von Viskosität und Durchsatz). Die Reißdehnung und der Druckverformungsrest gelten allgemein als ein Maß für die Vernetzungsdichte und die Partikelgröße eines TPVs [078]. Diese durch Coagenzien beeinflussbaren Größen wirken sich demnach nicht nur auf die Verarbeitungseigenschaften, sondern auch in hohem Maße auf TPV-Eigenschaften aus. Den mit beiden Coagenzien generierten Proben ist gemeinsam, dass die gemessenen Werkstoffkennwerte teilweise beträchtliche Schwankungen aufweisen.

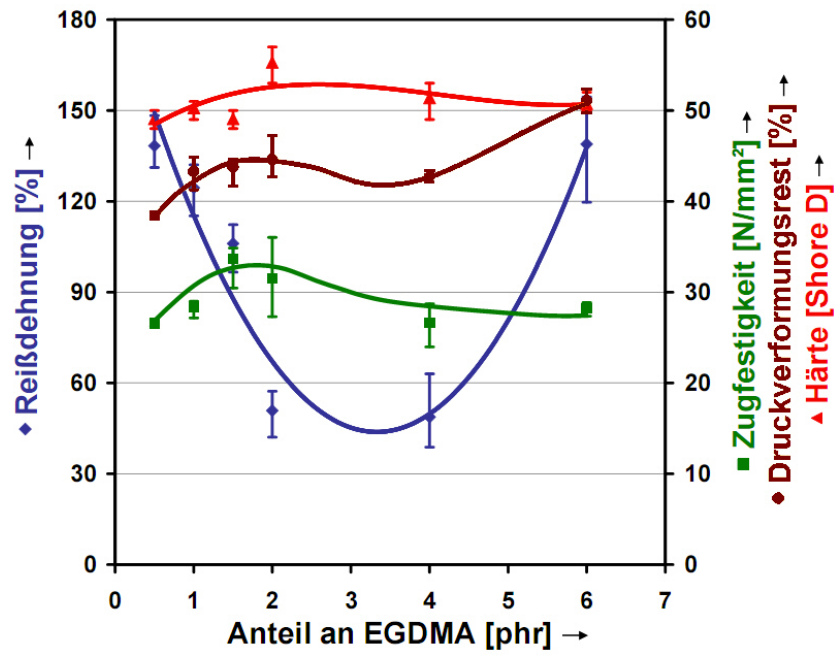


Bild 3.28: Mechanische Kennwerte des PA12/EOCP-TPVs in Abhängigkeit vom Anteil des Coagens EGDMA; Peroxidanteil DTBP von 1,6 *phr* = konst.

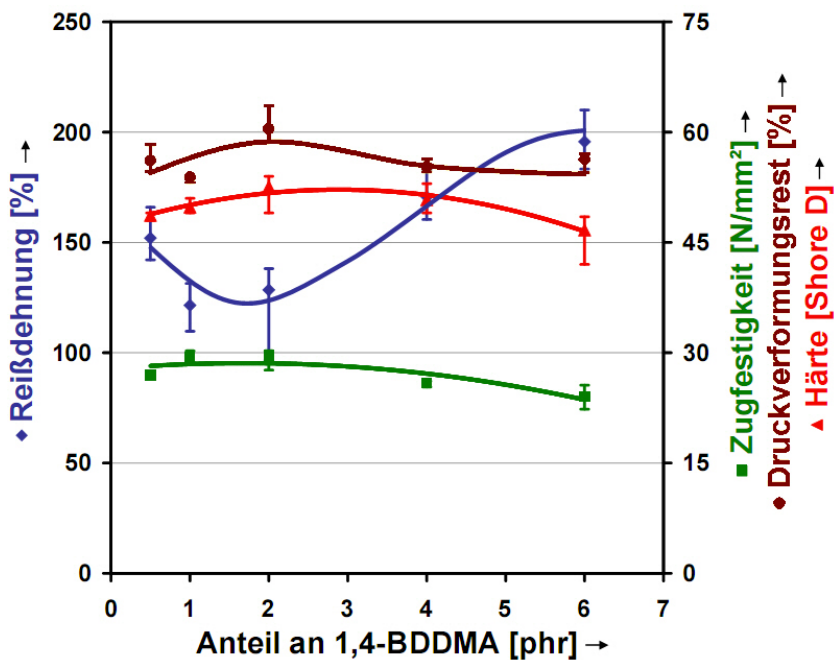


Bild 3.29: Mechanische Kennwerte des PA12/EOCP-TPVs als Funktion des Coagensanteils 1,4-BDDMA; Peroxidanteil von konstant 1,6 *phr* DTBP.

Die Vernetzung der Weichphase des PA 12/EOCP-TPVs wird durchgeführt, um die elastomeren Eigenschaften des Materials zu steigern. Dies wird durch das Coagens EGDMA in einem höheren Maß garantiert als durch 1,4-BDDMA. Bei den weiteren Versuchen wird deshalb das Coagens EGDMA in einer Konzentration von 2 *phr* eingesetzt. Dies ist die geringste Menge an EGDMA, die aufgewandt werden muss, um einen Gelgehalt größer 90 % für die EOCP-Phase zu erzielen.

3.5 Optimierung der Blendstruktur durch Änderung der Rezeptur

3.5.1 Einfluss des Anteils des Verträglichkeitsmachers

Um den optimalen Anteil an Verträglichkeitsmacher für das PA 12/EOCP-TPV zu finden wurde die Menge des EOCP-g-MAHs in der EOCP-Phase variiert. Da ein Verzicht auf jeglichen Verträglichkeitsmacher infolge der unterschiedlichen Polaritäten des PA 12 und des EOCPs ohne Relevanz für eine Anwendung ist, wurden nur Rezepturen des PA 12/EOCP-TPV mit Verträglichkeitsmacher compoundingiert.

Die Menge des dem PA 12/EOCP-TPV zugefügten Verträglichkeitsmachers beeinflusst nicht nur die Anbindung der beiden Phasen, sondern auch die Morphologie der erzeugten Proben (Bild 3.30). Bei kleinen Anteilen des Verträglichkeitsmachers liegen noch sehr große EOCP-Partikel vor. Bei Steigerung des Compatibilizeranteils verkleinern sich die Partikel und nehmen eine weitgehend einheitliche Gestalt an, wie es im Falle einer Änderung der Konzentration von 4 *phr* auf 10 *phr* zu beobachten ist. Doch ist die Partikelgröße nicht beliebig reduzierbar. Bei Überschreiten der kritischen Verträglichkeitsmacherkonzentration von 10 *phr* bilden sich Einschlüsse des Verträglichkeitsmachers in den elastomeren Partikeln des TPVs.

Da der Gelgehalt der Proben und der Druck vor der Düse bei der Verarbeitung keine über den Bereich der Messschwankungen hinausgehenden Werte zu- oder -abnahmen aufweisen, werden die Größen an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Bild 3.31 zeigt die Werte der mechanischen Prüfung der generierten TPVs, die nun im Kontext mit der Morphologie betrachtet werden. Bei einem Anteil des Verträglichkeitsmachers von 4 *phr* in der EOCP-Phase sind die elastomeren Partikel im TPV mit 3 – 10 μm sehr groß und ungleichmäßig. Gute TPVs weisen Partikelgrößen im Bereich von 0,5 – 3 μm auf. Die Werte der Reißdehnung und des Druckverformungsrests sind hoch. Bei Erhöhung des Verträglichkeitsmacheranteils auf 10 *phr* nimmt die Partikelgröße auf 1 – 5 μm ab. Die kleinere Parti-

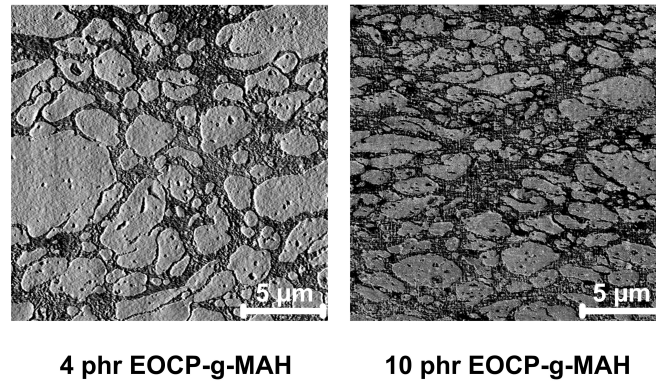


Bild 3.30: AFM-Aufnahmen von PA12/EOCP-TPV-Proben, welche unterschiedliche Anteile des Verträglichkeitsvermittlers EOCP-g-MAH enthalten.

kelgröße und der engere Größenbereich sprechen für eine verbesserte Morphologie des TPVs. Doch steigt die Härte geringfügig, während die Reißdehnung und der Druckverformungsrest sinken. Die Abnahme des Druckverformungsrests entspricht einer Verbesserung des elastischen Rückstellvermögens des TPVs. Die Zugfestigkeit bleibt durch die Verkleinerung der Partikel unbeeinflusst. Die verhältnismäßig großen Fehlerbalken weisen auf Inhomogenitäten in den TPV-Proben hin.

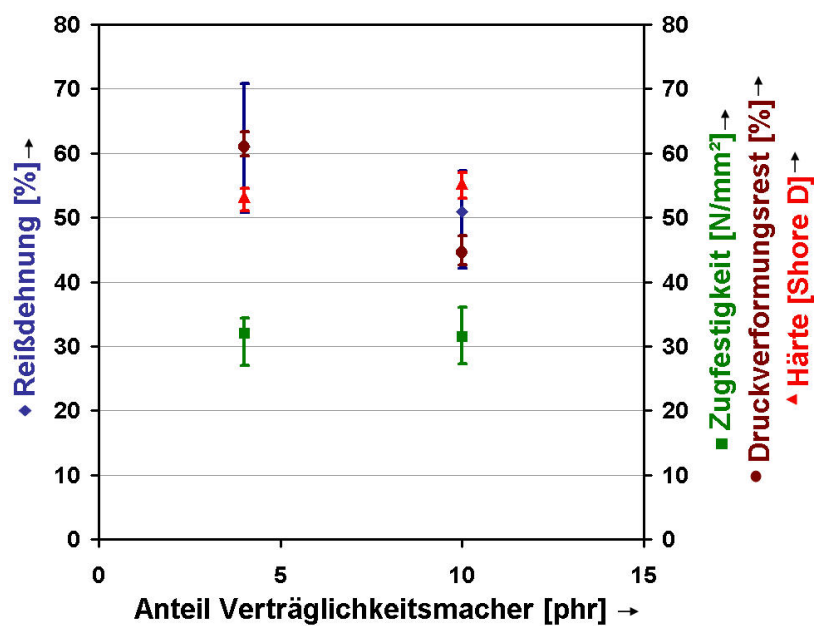


Bild 3.31: Werte mechanischer Kenngrößen über dem Anteil des Verträglichkeitsmachers

Wegen der geringen Partikelgröße und gleichmäßigen Partikelgrößenverteilung sowie wegen des ausgeprägten Druckverformungsrestminimums ein Verträglichkeitsmacheranteil von 10 phr als ideal konstatiert. Die bei dieser Konzentration angestiegene Härte wird zunächst in Kauf genommen.

3.5.2 Einsatz von niedermolekularen Zusatzstoffen

Elastomere werden typischerweise mit größeren Teilen an Öl versetzt um einerseits eine Absenkung der Härte zu erzielen, andererseits gestattet diese Maßnahme die Materialkosten abzusenken. Wird dieses Konzept der äußeren Weichmachung auf TPVs übertragen, so ergibt sich ebenso die Möglichkeit einer Anpassung der mechanischen Eigenschaften an den jeweiligen Einsatzfall. Abhängig von der Polarität, und somit von der Löslichkeit der zugemischten, niedermolekularen Additive wirken sie entweder in der Matrix oder in der dispersen Phase. Niedermolekulare Stoffe senken die Viskosität der Phase, in der sie wirken. So nehmen sie über die Änderung der Morphologie wie auch durch Weitung des Molekülabstands über die Verminderung der intermolekularen Wechselwirkungen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene niedermolekulare Stoffe auf ihre Effektivität hin untersucht.

Um die Wirkung polarer niedermolekularer Zusatzstoffe zu erfassen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Versuchsreihe mit diesen synthetischen Ölen gefahren. Polare niedermolekulare Zusatzstoffe wirken in der PA 12-Matrix. Statt der aufwändigen Einarbeitung eines teuren, polaren niedermolekularen Stoffs empfiehlt sich die Verwendung einer PA 12-Matrix mit insgesamt kürzeren Molekülketten. Wegen der fehlenden Relevanz der polaren niedermolekularen Zusatzstoffe werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihe hier nicht vorgestellt.

Als unpolares niedermolekulares Additiv kommt paraffinisches Mineralöl in medizinischer Qualität des Typs Primol 542 von Exxon Mobil zum Einsatz. Es enthält keine polaren Bindungen und wirkt somit nur in der EOCP-Phase.

Bei der Einarbeitung niedermolekularer Zusatzstoffe in Elastomere ist eine Zugabe nach abgeschlossener Vernetzung üblich. Die Zugabe von paraffinischem Mineralöl in das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte PA 12/EOCP-TPV nach Abschluss der Vernetzung ist bei gegebener Extruderlänge aus zwei Gründen unmöglich: Zum einen ist der Druck vor der Düse so groß, dass bei der Zudosierung Plastifikat austritt. Zum anderen ist die verbleibende Extruderlänge für eine homogene Einmischung von paraffinischem Mineralöl zu kurz. Da angestrebt wird, das TPV in einem Extrusionsschritt aufzubereiten, wird

entschieden, den niedermolekularen Zusatzstoff dem Extruder einmal gleichzeitig mit den Ausgangsstoffen und einmal gleichzeitig mit dem Vernetzer zuzumischen. Bei einer ersten Versuchsreihe wird das EOCP- und das PA-Granulat in einem Taumelmischer mit dem niedermolekularen Additiv überzogen, wobei das paraffinische Mineralöl die Granulate nicht umhüllt, sondern vom EOCP aufgesogen wird. Das niedermolekulare Additiv durchläuft mit dem Polymergemisch den gesamten Aufbereitungsschritt im Zweisechneckenextruder. Bei einer zweiten Versuchsreihe wird das paraffinische Mineralöl dem Extruder gleichzeitig mit dem Vernetzer zudosiert, wodurch es lediglich während des Vernetzungsschritts der EOCP-Phase im Stoffsystem zugegen ist. Die unterschiedlichen Zugabestellen des niedermolekularen Zusatzstoffs führen zu unterschiedlichen Morphologien, da das paraffinische Mineralöl im einen Fall bereits vor der Vernetzung wirksam wird, im anderen Fall aber erst während der ablaufenden Vernetzungsreaktion. Infolgedessen ist der Grad der Dispergierung in der EOCP-Phase bei einer frühen Zudosierung höher als bei einer späten.

Die Entwicklung des Gelgehalts der EOCP-Phase über der Konzentration des paraffinischen Mineralöls hängt von dessen Zugabeposition ab (Bild 3.32). Wird das paraffinische Mineralöl aufgezogen, verteilt es sich vor der Vernetzung zwischen den Molekülen des EOCPs und hemmt dadurch die Vernetzung, wodurch der Gelgehalt reduziert wird. Wird das paraffinische Mineralöl zugetropft, ist der Gelgehalt bis zu einer Konzentration des unpolaren niedermolekularen Zusatzstoffs von 30 *phr* wesentlich höher als beim Auftrommeln, die Vernetzung und die Verteilung des paraffinischen Mineralöls laufen gleichzeitig ab.

Die Verläufe des Drucks vor dem Düseneinlauf des Extruders hängen von der erreichten Partikeldispergierung sowie Partikelform ab und damit von der Schmelzeviskosität (Bild 3.33). Eine Aussage über die Partikelgröße durch Atomic-Force-Microscopy ist in diesem Fall fragwürdig, da der niedermolekulare Zusatzstoff an die Schnittoberfläche der Proben wandert. Die sich bildenden Schleier verschlechtern die Bildqualität bis hin zu einer völligen Unkenntlichkeit. Auf eine Wiedergabe der Aufnahmen und eine Diskussion wird verzichtet.

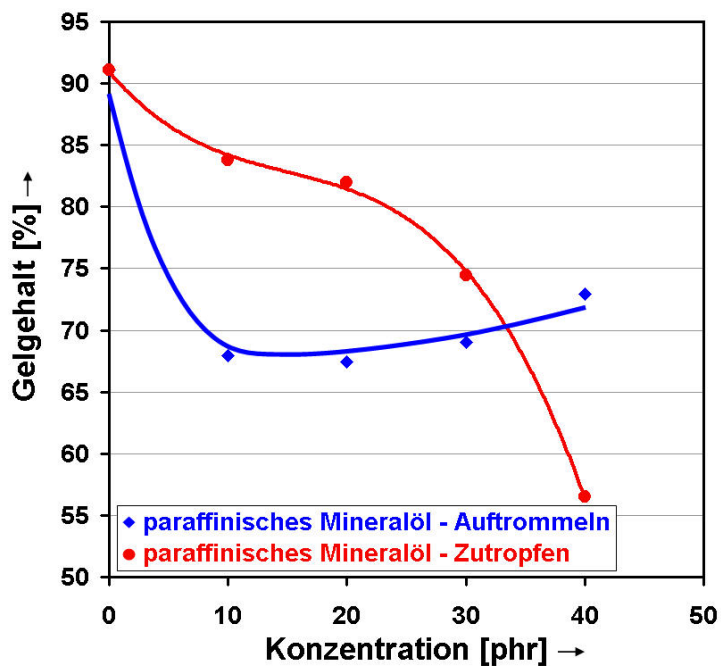


Bild 3.32: Erreichter Gelgehalt bei Zugabe verschiedener Konzentrationen niedermolekularer Zusatzstoffe an verschiedenen Positionen des Extruders

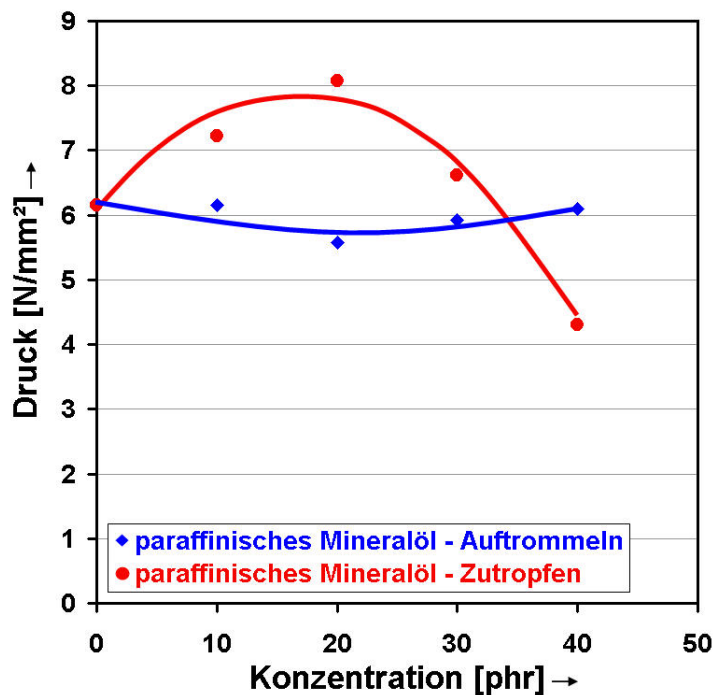


Bild 3.33: Druck bei Zugabe verschiedener Konzentrationen an niedermolekularen Zusatzstoffen durch Auftrommeln oder Zutropfen

Die mechanischen Eigenschaften hängen von dem vorstehend aufgeführten Einflusskollektiv ab. In Bild 3.34 sind die Reißdehnung und der Druckverformungsrest, in Bild 3.35 die Zugfestigkeit und die Härte jeweils als Funktion der Extenderkonzentration dargestellt. Die Reißdehnung und der Druckverformungsrest hängen von der Partikelgröße sowie von der Vernetzungsdichte und dem Vernetzungsgrad ab. Die Rückstellfähigkeit der Proben nimmt grundsätzlich durch die Zugabe des niedermolekularen Zusatzstoffs ab. Niedermolekulare Zusatzstoffe haben eigentlich die Aufgabe, den Druckverformungsrest zu reduzieren, jedoch wird im vorliegenden Fall die Vernetzung durch die Anwesenheit des paraffinischen Mineralöls derart beeinträchtigt, dass das Rückstellverhalten verschlechtert wird. Es existiert, wie schon für den Druck vor der Düse, auch für den Druckverformungsrest ein Optimum, das sich durch Zutropfen der niedermolekularen Additive zu den als Schmelze vorliegenden Polymeren zu niedrigeren Werten der Extenderkonzentration verschiebt. Ein solches Optimum ist nicht pauschal für die Reißdehnung feststellbar. Bei aufgetrommeltem paraffinischem Mineralöl weisen Reißdehnung und Druckverformungsrest ein ausgeprägtes Optimum auf, während der Druck konstant verläuft.

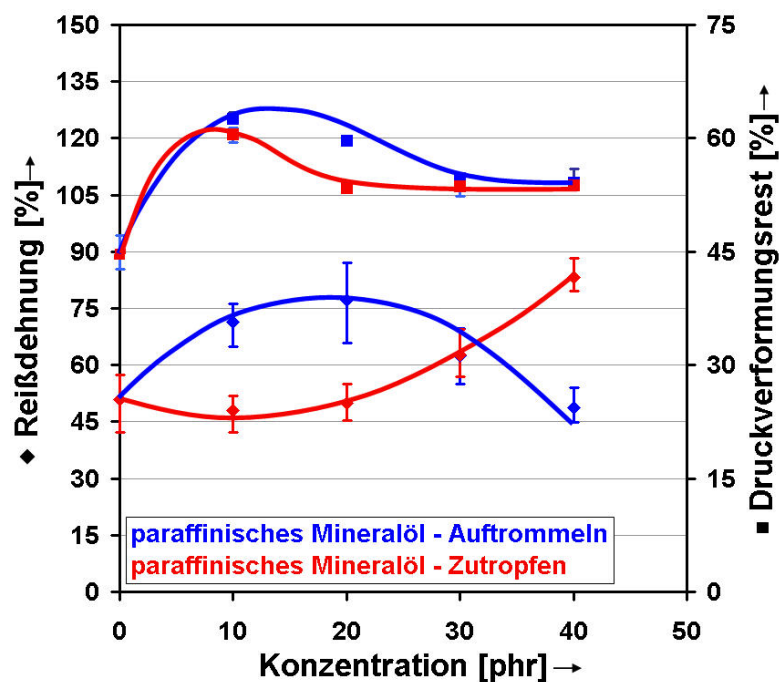


Bild 3.34: Reißdehnung und Druckverformungsrest in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zugabeposition der niedermolekularen Zusatzstoffe

Die Zugfestigkeit und die Härte nehmen für paraffinisches Mineralöl linear ab. Die Position der Zugabe ist für diese beiden Größen bei paraffinischem Mineralöl irrelevant. Eine Herabsetzung der Bindung der Phasen aneinander wird bei Einsatz des niedermolekularen Additivs nicht ausgeschlossen und kann zur Abnahme der Eigenschaften beitragen.

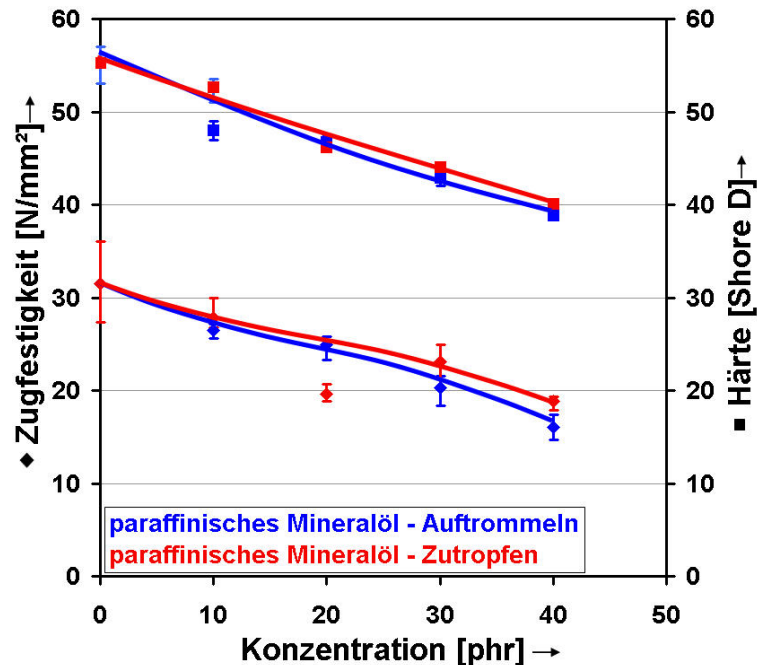


Bild 3.35: Zugfestigkeit und Härte in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zugabeposition der niedermolekularen Zusatzstoffe

Die Härte wird durch Hinzufügen von paraffinischem Mineralöl wesentlich reduziert, doch wird dies beim vorliegenden Verfahrenskonzept auf Kosten des Vernetzungsgrads und damit der elastischen Eigenschaften erkaufte. Letztlich ist aufgrund der Neigung zur Migration des niedermolekularen Zusatzstoffs zu überlegen, ob die Reduktion der Härte nicht durch eine Erhöhung des Anteils der EOCP-Phase vorgenommen werden kann. Dabei werden die elastomeren Eigenschaften nachhaltig beibehalten. Im Folgenden wird auf den Einsatz eines unpolaren niedermolekularen Stoffs verzichtet, da bei dem vorliegenden Verfahrenskonzept keine Eigenschaftsverbesserungen des TPVs festgestellt werden konnten.

3.6 Beeinflussung der TPV-Struktur durch Veränderung des Prozesses

3.6.1 Einfluss des Schneckenkonzepts auf das thermoplastische Vulkanisat

Nach Festlegung der Rezeptur (100 *phr* PA 12; 100 *phr* EOCP, davon 10 *phr* EOCP-g-MAH; 1,6 *phr* DTBP; 2 *phr* EGDMA) wird die entstehende Morphologie eines TPVs allein durch den Prozess der reaktiven Aufbereitung bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bedeutung der Art und der Anordnung der zu einer Schnecke zusammengefügtene Einzelelemente untersucht. Durch systematische Variation der Einzelelemente wurde jenes Schneckenkonzept für die Generierung von PA12/EOCP-TPVs ermittelt, welches optimale Werkstoffeigenschaften ermöglicht.

Eine Schneckenkonfiguration stellt eine Kombination verschiedener Elementtypen dar. Für jede Art der Schneckenelemente ist der Anteil von Dehn- und Scherbeanspruchungen unterschiedlich gewichtet. Nur durch eine gezielte Verknüpfung der Elemente kann die Schnecke den verschiedenen verfahrenstechnischen Aufgaben gerecht werden.

Aus der Vielzahl der Schneckenelemente wurden für die Experimentalstudien dieser Arbeit die drei gebräuchlichsten Elementgruppen herausgegriffen: Fördererlemente, Knetelemente und Turbinenmischelemente. Fördererlemente sichern aufgrund ihres gewendelten Aufbaus den Stofftransport im Doppelschneckenextruder und ermöglichen bei einer geringen Steigung des Schneckenkanals einen Druckaufbau. Sie weisen im Querschnitt das sogenannte Erdmengerprofil auf. Knetelemente sind im Gegensatz dazu aus mehreren Scheiben mit dieser Form aufgebaut, deren Breite und der Versatzwinkel verschieden sein können. Diese beiden Geometrie Größen wirken sich auf die Intensität der erzeugten Gesamtdeformation und damit auf die dispersive Funktion der Knetelemente aus. Je kleiner der Winkel zwischen den Scheiben und je größer die Breite der Scheiben ist, desto größer ist die hervorgerufene Scher- und Dehndeformation. Zudem ist der Füllgrad der Knetelemente mit Plastifikat von Einfluss auf die dispersive Mischwirkung [079,080]. Ein Füllgrad der Knetzonen von nahezu 100 % wird durch Stauscheiben (Blister), durch Rückfördererlemente oder durch Knetelemente mit einem Versatzwinkel der Scheiben von $>90^\circ$ bewirkt. Eine vollständige Füllung führt durch die intensive Scherung und Dehnung der Schmelze zu Temperatur- und Druckspitzen. Turbinenmischelemente bestehen aus durchbrochenen Scheiben, dementsprechend dominiert bei ihnen der distributive Mischeffekt, der Schereffekt und damit der Energieeintrag sind vernachlässigbar. Turbinenmischelemente werden von stromaufwärts installierten Fördererlementen überfahren. Sie weisen im Gegensatz

zu Förderelementen oder Knetblöcken keine Selbstreinigung auf. Die Verweilzeit der Polymerschmelze in diesen Elementen ist entsprechend hoch.

Die Verweilzeit der Polymerschmelze im gesamten Doppelschneckenextruder hängt von der Förderleistung des Schneckenkonzepts ab. Je mehr Druck verbrauchende Elemente auf der Schnecke sitzen, umso größer wird das zum Überfahren dieser Zonen erforderliche vorgelagerte Druckniveau und umso höher wird die Verweilzeit [080]. Kohlgrüber hat in [081] mittels dem extrudierten Kunststoff zugegebenen Tracern eine qualitative Untersuchung des Verweilzeitspektrums in einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder vorgestellt, die nachstehend wiedergegeben ist (Bild 3.36). Förderelemente, wie auch Knetelemente mit breiten Scheiben garantieren eine kurze mittlere Verweilzeit (Schnecke 1 und 2). Werden die Scheiben der Knetelemente dünner (Schnecke 3) und wird folglich die Steigung kleiner, so nimmt die Verweilzeit zu, ebenso wie bei einem Einsatz von abstauenden Elementen in Kombination mit Knetelementen großer Scheibenbreite (Schnecke 4). Turbinenmischelemente führen zu den längsten Verweilzeiten (Schnecke 5).

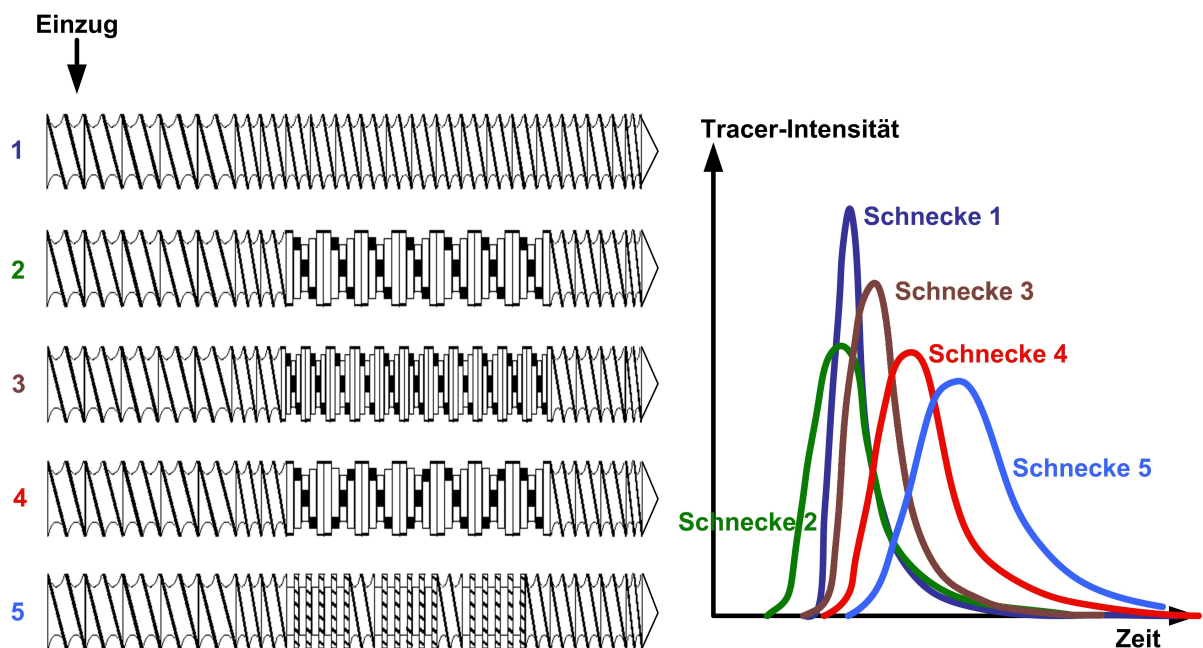


Bild 3.36: Verweilzeitverhalten verschiedener Schneckenkonfigurationen bei einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder (Drehzahl und Durchsatz konstant) [081]

Ein Schneckenkonzept für die TPV-Generierung hat zwei Hauptaufgaben zu erfüllen, die sich auch zur Gliederung der Schnecke eignen. Im ersten Teil werden die polymeren Komponenten aufgeschmolzen und vorgemischt, im zweiten Teil findet die Vernetzung und die Fixierung der feindispersierten elastomeren Phase statt. Die Aufspaltung in diese zwei verfahrenstechnisch relevanten Teilschritte ermöglicht die getrennte Bewertung der jeweiligen Einflüsse der Schnecke auf die teilweise als Schmelze vorliegenden Polymerphasen. Bei der Optimierung des Schneckenkonzepts wird eine dieser Funktionszonen variiert, während die andere gleich wie bei der Referenzschnecke belassen wird. Ein Vergleich mit einer ausschließlich aus Förderelementen aufgebauten Schnecke ist für ein TPV nicht sinnvoll, da die zum Aufschmelzen der beiden Polymere erforderliche Energie hauptsächlich durch mechanischen Energieumsatz eingebracht werden muss. Eine reine Förderschnecke würde eine unzureichende Erschmelzung des Polymergemischs im ersten Schneckenabschnitt erwarten lassen. Dies hätte Inhomogenitäten, eine unbefriedigende Vernetzung der elastomeren Phase im stromabwärts liegenden Teil sowie Qualitätsprobleme des erzeugten TPVs zur Folge. Die bislang verwendete Schnecke sorgt für einen perfekten Aufschmelz- und Vorhomogenisierungsvorgang (vgl. Bild 3.19).

Im Folgenden wird betrachtet wie viel Scherung im aufschmelzenden und vormischenden Abschnitt der Schnecke notwendig ist, um ein für den nachfolgenden Vernetzungsvorgang optimales Gemisch aus schmelzeförmigen Polymeren zu erzeugen. Beeinflusst wird das Gemisch durch die von Schneckenelementen erzeugten Strömungsverhältnisse sowie von der Verweilzeit. Es wurden drei Schneckenkonzepte untersucht (Bild 3.37). Schneckenkonzept a weist in der Aufschmelz- und Vormischzone außer Förderelementen Turbinenmischelemente auf. Schneckenkonzept b ist in der Aufschmelz- und Vormischzone aus Förderelementen und Knetblöcken zusammengesetzt. Schneckenkonzept c, das bislang verwendete Schneckenkonzept, ist in der Aufschmelz- und Vormischzone durch eine Kombination aus Förder-, Knet- und Turbinenmischelementen gekennzeichnet.

Der Gelgehalt der Elastomerphase des PA 12/EOCP-TPVs nimmt mit steigendem Energieeintrag in das Polymer durch das jeweilige Schneckenkonzept zu (Bild 3.38). Bei Schneckenkonzept a sammeln sich an der Zugabestelle des Vernetzers während der Aufbereitung Granulatkörner. Der Energieeintrag in der Aufschmelz- und Vormischzone genügt nicht zur vollständigen Erschmelzung des PA 12. So resultiert für Schneckenkonzept a ein niedriger Gelgehalt der EOCP-Phase. Durch Einsatz einer zu den Turbinenmischelementen analogen Zahl von Knetelementen im Bereich der Aufschmelz- und Vormischzone wird der Gelgehalt gesteigert. Bei einem Vergleich der Gelgehalte, erzeugt durch die Schneckenkonzepte a und b, zeigt sich, dass die Verweilzeit in der Aufschmelz- und

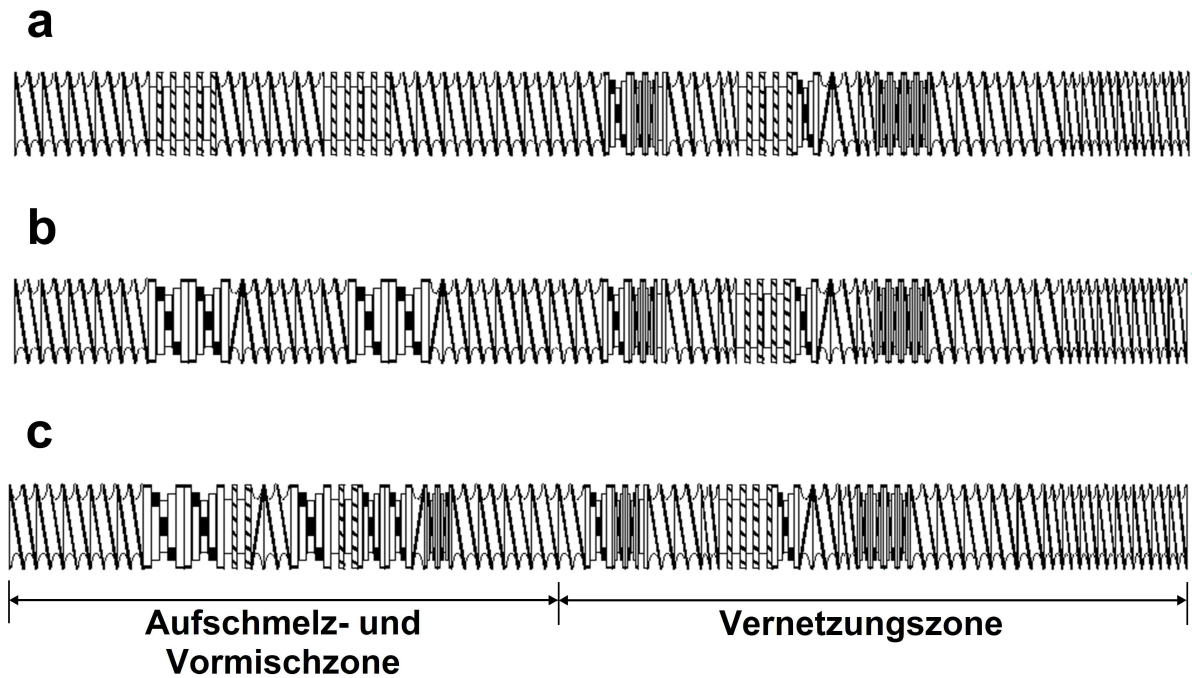


Bild 3.37: Schneckenkonzepte verschiedenen Aufbaus im aufschmelzenden und vormischenden Teil der Schnecke

Vormischzone eine geringere Bedeutung für die Vernetzung hat als der Energieeintrag durch Scherung. Wird wie im Schneckenkonzept c in der Aufschmelz- und Vormischzone eine lange Verweilzeit bei intensiver Scherung realisiert, werden die höchsten Werte des Gelgehalts erzielt.

Der Druck vor dem Düsen einlauf des Extruders steigt durch Änderung der Viskosität mit der in das Plastifikat eingebrachten Energie an (Bild 3.38). Die Unterschiede im Temperaturniveau üben bei den verschiedenen Schnecken geometrien Einfluss auf die Partikelgröße der elastomeren Phase aus. Das Bild 3.39 zeigt AFM-Aufnahmen von Materialproben, die mit den unterschiedlichen Schnecken erzeugt wurden. Die mit dem Schneckenkonzept a erzeugte Morphologie weist großvolumige, unvollständig dispergierte Partikel auf, während mit den Schneckenkonzepten b und c eine feindisperse Struktur erzielt wird.

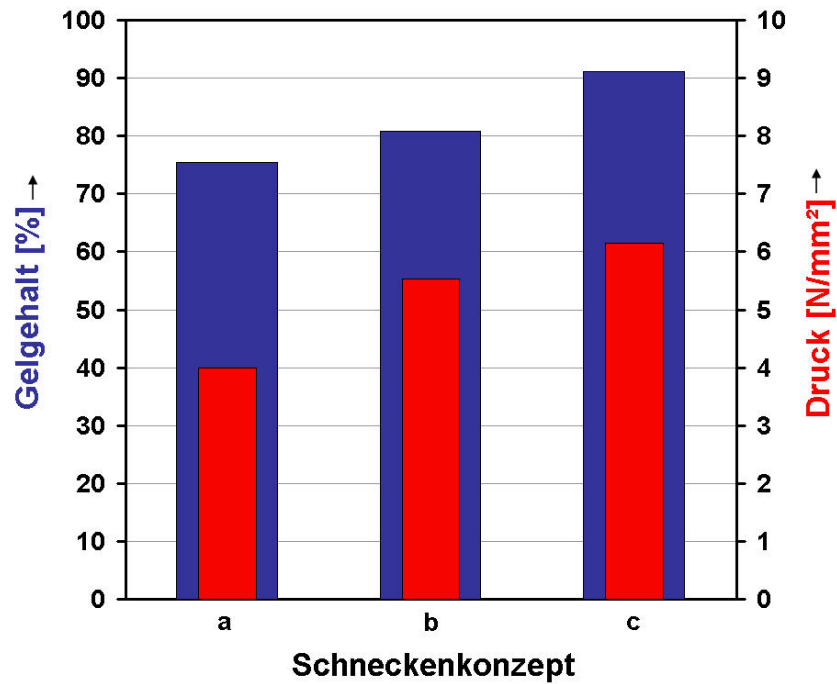


Bild 3.38: Gelgehalt des TPVs und Druck an der Schneckenspitze bei verschiedenen Schneckenkonzepten

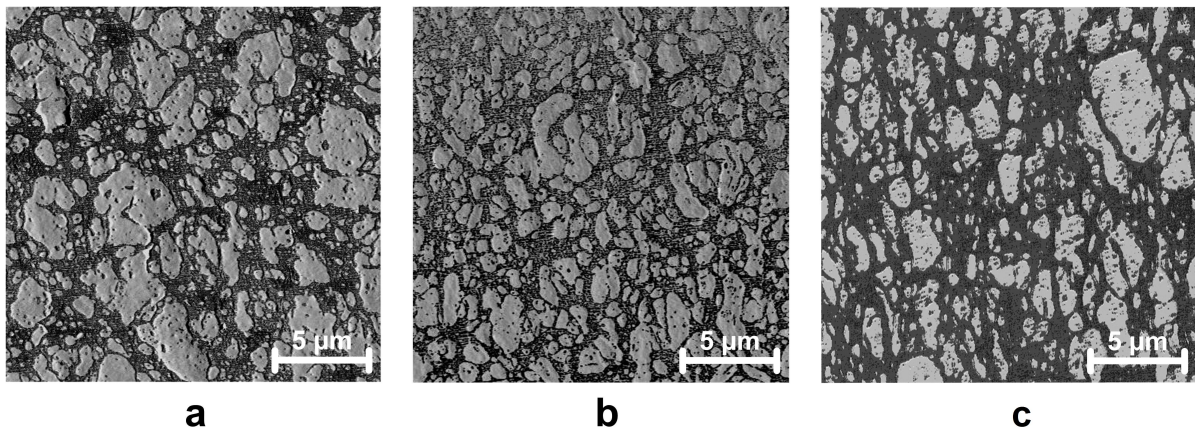


Bild 3.39: Morphologie von Materialien, erzeugt mit den Schneckenkonzepten a-c; Probenentnahme parallel zur Zugstabachse

Die mit dem Schneckenkonzept a erzeugte unzulängliche Vernetzung und die beträchtliche Partikelgröße führen zu einer hohen Reißdehnung und einem erheblichen Druckverformungsrest (Bild 3.40). Aufgrund der ähnlichen Partikelstruktur entsprechen sich die Reißdehnungs- und Druckverformungsrestwerte der mit den Schneckenkonzepten b und

c erzeugten Materialien. Sie sind wesentlich geringer als die Kennwerte des mit dem Schneckenkonzept a erzeugten Materials. Die Ähnlichkeit der Werte für die mit den beiden Schneckenkonzepten b und c erzeugten Materialien weist auf die Dominanz von Partikelgröße und -gestalt gegenüber der Vernetzungsdichte hin. Der elastomere Charakter des PA 12/EOCP-TPVs wird bei gleicher Rezeptur durch den Einsatz der Schneckenkonzepte b und c gesteigert.

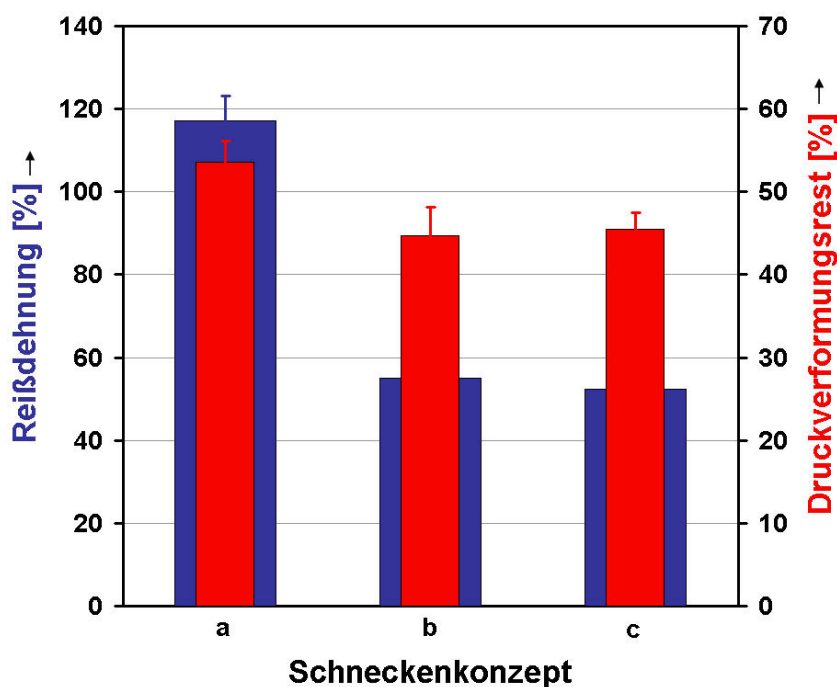


Bild 3.40: Reißdehnung und Druckverformungsrest von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Aufschmelz- und Vormischzone hergestellt wurden.

Die Zugfestigkeit und die Härte nach Shore D der mit den Schneckenkonzepten a und b erzeugten Materialien stimmen weitgehend überein (Bild 3.41). Die Zugfestigkeit und die Härte des mit dem Schneckenkonzept c hergestellten Materials hebt sich deutlich von denjenigen der Schneckenkonzepte a und b ab.

Die mit dem Schneckenkonzept c erzeugten mechanischen Eigenschaften entsprechen den Ansprüchen an ein elastomeres Material mit hoher Zugfestigkeit. Eine geringe Anzahl an Funktionselementen und ein ausschließlicher Einsatz von Elementen mit geringem Scherenergieeintrag im einzugnahen Schneckenteil erweist sich als nachteilig.

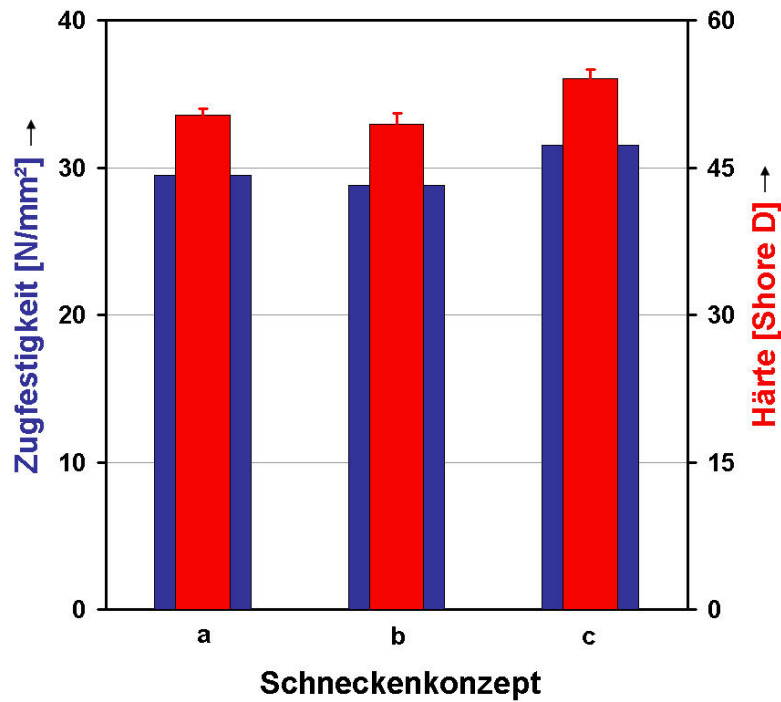


Bild 3.41: Zugfestigkeit und Härte bei verschiedenen Schneckenkonzepten in der erschmelzenden und vormischenden Zone der Schnecke

Wird in der Aufschmelz- und Vormischzone der Schnecke ein ausreichendes Erschmelzen sowie eine Durchmischung der Ausgangskomponenten verlangt, so wird in der Vernetzungszone eine effiziente Vernetzungsleistung und die Erzeugung möglichst kleiner Elastomerpartikel angestrebt. Inwiefern sich in diesem Fall eine Modifikation des Schneckenkonzepts auf die TPV-Qualität auswirkt, wird anhand der folgenden Untersuchungen aufgezeigt.

Das Schneckenkonzept c zeichnet sich im vernetzungsrelevanten Teil durch drei vor allem distributiv und nur schwach dispersiv wirkende Funktionszonen mit langer Verweilzeit aus (Bild 3.42). Schneckenkonzept d besitzt nur eine Zone mit intensiv scherenden Funktionselementen, welche die Verweilzeit im Extruder nicht wesentlich herabsetzen. Über der entsprechenden Länge befinden sich bei Schneckenkonzept e Turbinenmischelemente, die distributiv und verweilzeitsteigernd wirken.

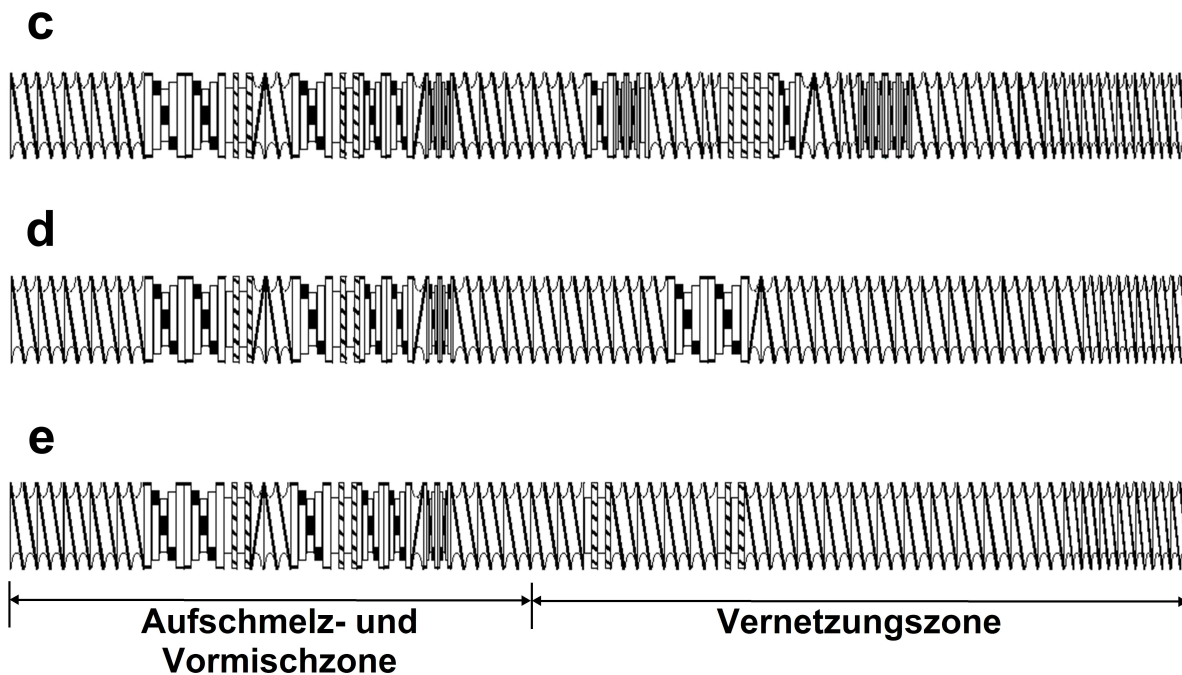


Bild 3.42: Schneckenkonzerte im für das TPV vernetzungsrelevanten Teil variiert

Wie schon bei dem analogen Aufschmelz- und Vormischkonzept, erzeugt das Schneckenkonzert e aufgrund des geringen Energieeintrags den niedrigsten Gelgehalt (Bild 3.43). Obwohl die Verweilzeit durch den Einsatz von Knetblöcken bei dem Schneckenkonzert d gegenüber Schneckenkonzert e verkürzt ist, ist durch die intensiverte Scherung ein Anstieg des Gelgehalts zu verzeichnen. Der höchste Gelgehalt wird durch die Referenzschnecke c initiiert. Diese bewirkt eine intensive Scher- und Dehndeformation und bietet zudem eine hinreichend lange Materialverweilzeit.

Der Druck vor der Düse des Extruders steigt mit sinkendem Vernetzungsgrad an. Für den Druck vor der Düse bei Variation des vernetzungsrelevanten Schneckenteils zeichnet die Viskosität der Matrix verantwortlich. Die Partikelgröße ist für das Schneckenkonzert c am geringsten (Bild 3.44). Für Schneckenkonzert d und e sind die Partikel groß gegenüber der durch das Schneckenkonzert c erzeugten.

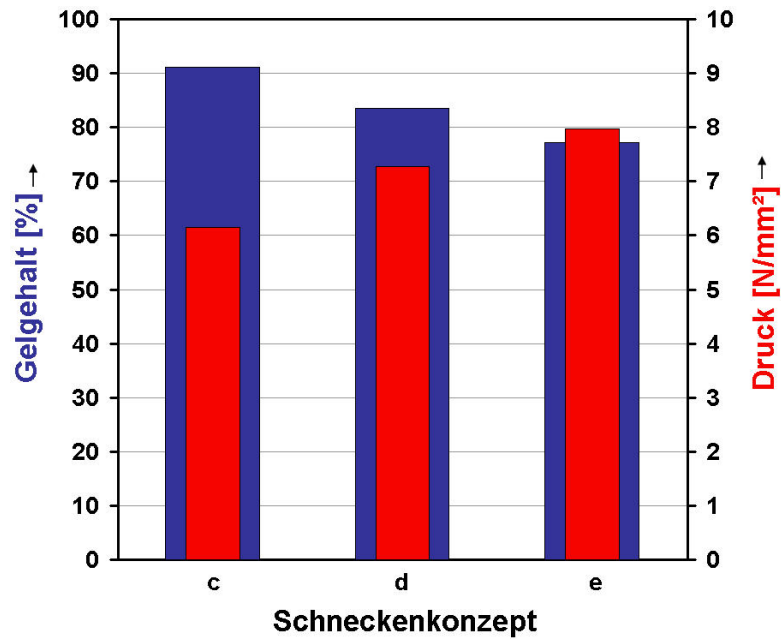


Bild 3.43: Gelgehalt und Druck von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden.

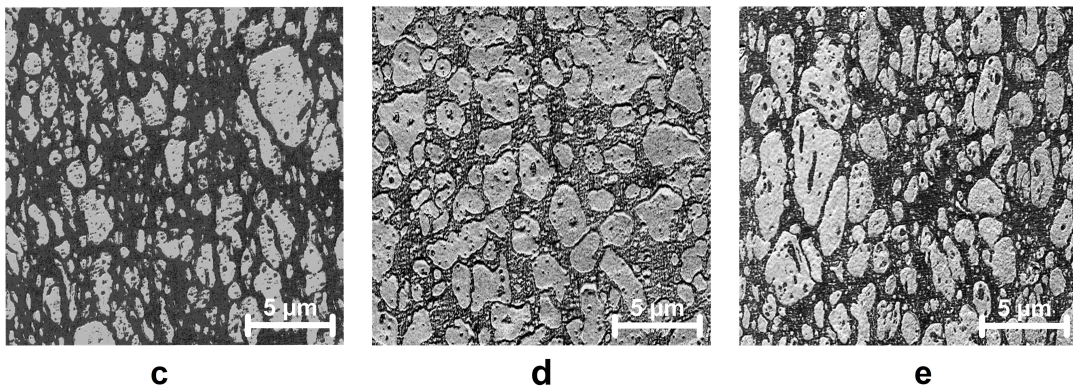


Bild 3.44: Morphologie von Materialien erzeugt mit den Schneckenkonzepten c-e; Probenentnahme parallel zur Zugstabachse

Das Niveau der Reißdehnung und des Druckverformungsrests wird durch die Partikelgröße und den Partikelvernetzungsgrad kontrolliert (Bild 3.45). Eine geringe Teilchengröße und eine hohe Vernetzungsdichte haben eine niedrige Reißdehnung und einen geringen Druckverformungsrest zur Folge.

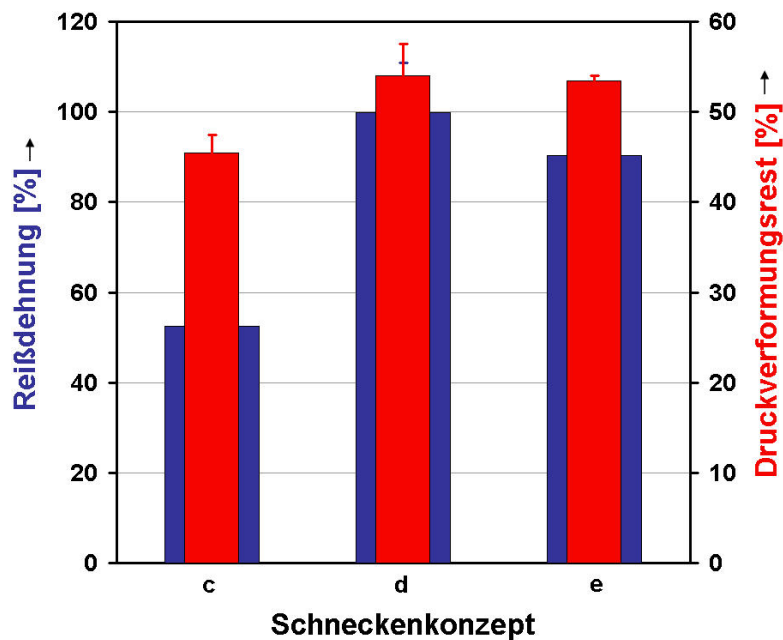


Bild 3.45: Reißdehnung und Druckverformungsrest von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden.

Das konträre Verhalten der Zugfestigkeit und der Härte der Proben zur Tendenz der Reißdehnung und des Druckverformungsrests wird durch die Partikelgröße hervorgerufen (Bild 3.46).

Änderungen in der Aufschmelz- und Vormischzone der Schnecke äußern sich geringfügiger im Gelgehalt, der Partikelgröße und -gestalt sowie den mechanischen Werten als eine Modifikation des vernetzenden Schneckenteils. Insgesamt erwies sich das Schneckenkonzept c als geeignetstes Schneckenkonzept aller untersuchten Konfigurationen. Die Untersuchung weiterer Schneckenkonzepte, die nicht vorgestellt wurden und schlechter als das Schneckenkonzept c abschnitten, zeigte, dass auch die Abfolge der Elemente Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Kunststoffes hat.

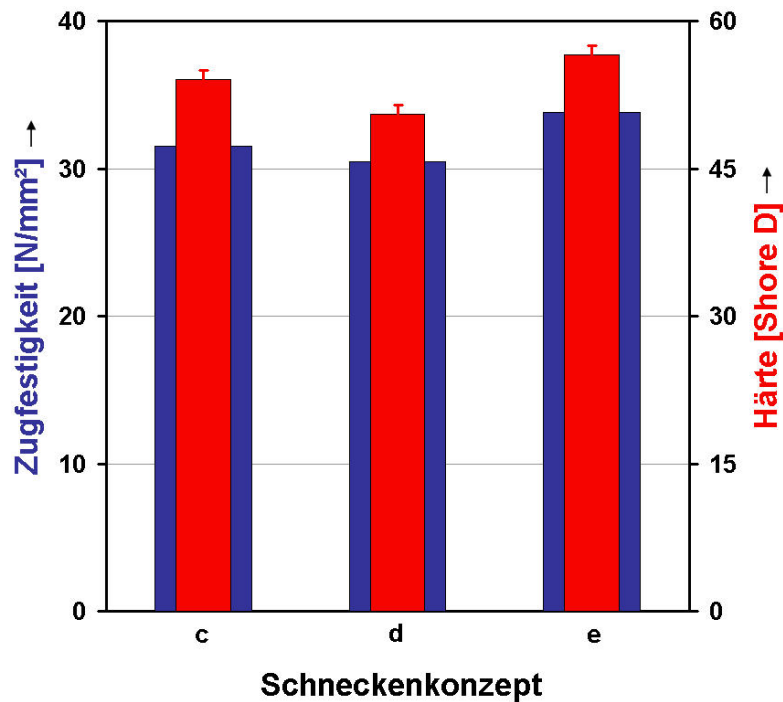


Bild 3.46: Zugfestigkeit und Härte von Materialien, die mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen in der Vernetzungszone hergestellt wurden.

Zusammenfassend wird in Tabelle 3.6 die für das PA 12/EOCP-TPV gefundene optimale Rezeptur aufgeführt. Ein Verweis auf die Abbildung der idealen Schneckengeometrie und der geeignetsten Prozessparameter ist in derselben Tabelle vermerkt. In Tabelle 3.7 sind die so erreichten Werkstoffkennwerte dargestellt.

Tabelle 3.6: Optimale Rezeptur, Schneckengeometrie und die geeignetsten Prozessparameter für das PA 12/EOCP-TPV

Rezeptur	100 <i>phr</i>	PA 12
	100 <i>phr</i>	EOCP
	davon 10 <i>phr</i>	EOCP-g-MAH
	1,6 <i>phr</i>	DTBP
	2 <i>phr</i>	EGDMA
Schneckengeometrie und Prozessparameter	Bild 3.19	

Tabelle 3.7: Mit der in Tabelle 3.6 angegebenen Rezeptur und den Prozessparametern für das PA 12/EOCP-TPV erreichte Werkstoffkennwerte

Zugfestigkeit	31,5 N/mm^2
Bruchdehnung	50,9 %
Härte	55,3 <i>Shore D</i>
Druckverformungsrest	44,6 %

4 Polyethylenterephthalat-Faserverstärkung von thermoplastischen Vulkanisaten

4.1 Grundlagen der Kurzfaserverstärkung einer thermoplastischen Matrix

Die Einbringung von Fasern in eine Elastomermatrix ist schon seit langer Zeit Praxis [082, 083, 084]. Als Anwendungsbeispiele seien hier Zahn- und Keilriemen genannt oder auch durch Cord verstärkte Fahrzeugreifen. Ziel ist es, durch die eingefügten, in Belastungsrichtung orientierten Fasern die Festigkeit anisotrop zu steigern um in Situationen extremer Beanspruchung das Kriechen und Verziehen der gummielastischen Bauteile zu verhindern [005, 082]. Durch den weit verbreiteten Industrieinsatz von TPVs liegt es nahe, durch deren Faserverstärkung in den Bereich der faserverstärkten Elastomere vorzudringen. Zufriedenstellende Eigenschaften bei solchen TPV-Faserverbundwerkstoffen werden allein durch einen auf die Ausgangsmaterialien zugeschnittenen Aufbereitungsprozess erreicht. Die Prozessführung bei der Einarbeitung der Fasern in TPVs entspricht folglich nicht der bei Elastomeren gebräuchlichen, sondern entspricht vielmehr der bei Thermoplastverstärkungsverfahren angewandten.

Um die Kurzfaserverstärkung von thermoplastischen Vulkanisaten umzusetzen, ist es sinnvoll, sich die Grundlagen der Faserverstärkung von Polymeren nochmals vor Augen zu führen. Durch gezielte Auswahl der Matrix und der Fasern eines Faserverbundwerkstoffs wird ein auf dessen späteren Einsatz maßgeschneidertes Material kreiert. Werden Polymere mit Fasern verstärkt, interferieren die Merkmale der einzelnen Verbundkomponenten. Unzulängliche Eigenschaftswerte werden unter Beibehaltung der chemischen und physikalischen Identität durch herausragende Eigenschaften des Verstärkungspartners überkompensiert [085]. Derart steuern Fasern dem Faserverbundwerkstoff eine hohe Zugfestigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul (E) bei, die polymere Matrix trägt eine hohe Bruchdehnung bei. Die Matrix fixiert überdies die Fasern in der bei der Verarbeitung zum Bauteil vorgegebenen räumlichen Anordnung. Sie sorgt für die Übertragung der der

Matrix aufgeprägten Kräfte auf die Fasern, stützt die Fasern bei einer Druckbelastung und schützt die Fasern vor Oberflächenbeschädigungen und vor dem Einwirken von Umgebungsmedien [086, 087, 088]. Die Bedingungen für ein optimales Zusammenwirken von Fasern und Matrix zu einem Faserverbundwerkstoff sind nachfolgend nochmals zusammengestellt [089, 090, 091]:

1. Die Fasern müssen im Vergleich zur Matrix einen höheren Elastizitätsmodul besitzen: $E_F > E_M$.
2. Die Fasern müssen eine höhere Zugfestigkeit als die Matrix aufweisen:
 $R_{m,F} > R_{m,M}$.
3. Die Matrix zeichnet sich durch eine höhere Bruchdehnung als die der Fasern aus:
 $\epsilon_{B,F} < \epsilon_{B,M}$.
4. Die Fasern liegen in einer Aufmachung vor, die ein einfaches Verarbeiten erlaubt.
5. Die Fasern haften an der Matrix. Andernfalls lösen sich die Fasern unter Belastung von der Matrix, es entsteht das bekannte 'Pull-out'-Phänomen.
6. Die Fasern sind mit der Matrix chemisch kompatibel.

In Faserform verfügen Werkstoffe in der Regel über deutlich höhere Zug- und Bruchfestigkeiten sowie über einen höheren Elastizitätsmodul als in einem einzigen Körper gleichen Volumens. Dies liegt in vier Ursachen begründet [092]:

Größeneffekt

Fehlstellen, die zum Versagen des Materials führen können, liegen in einem ausgedehnten Volumen in größerer Zahl vor als in einem kleinen. Eine Faser mit ihrem minimalen Volumen weist eine sehr geringe Anzahl an Schwachstellen auf. Daraus ergibt sich der sogenannte Größeneffekt, der belegt, dass die Reißfestigkeit der Fasern mit abnehmendem Faserdurchmesser ansteigt.

Orientierung

Werden Makromoleküle in Verstreckungsrichtung orientiert bewirkt die Fixierung dieser makromolekularen Orientierung eine Festigkeitszunahme in Faserrichtung und einen Festigkeitsabfall in Radialrichtung. Die Fasern zeigen damit anisotrope Eigenschaften.

- Kerbfreiheit** Fasern werden überwiegend im Spinnverfahren hergestellt. Bei dieser Technik entstehen hauptsächlich Längsriefen, durch Kerbwirkung festigkeitsmindernde Querriefen bleiben aus. Die Kerbfreiheit ist überwiegend bei spröden Fasern von Bedeutung, bei duktilen Fasern ist die mechanische Werkstoffschwächung von untergeordneter Bedeutung.
- Eigenspannungen** Durch das unterschiedliche Abkühlen der Faseroberfläche und des Faserinneren entstehen Druckeigenspannungen, die imstande sind, den Effekt der Kerbwirkung durch Beschädigungen der Faseroberfläche zu revidieren. Dieses Verhalten wird jedoch nur für Glasfasern als von Bedeutung erachtet.

Die Fasern steigern die Festigkeit von Faserverbundwerkstoffen auch bei relativ niedrigen Masseanteilen. Durch den dadurch gegebenen hohen Massenanteil des die Fasern umgebenden TPVs wird eine relativ hohe Reißdehnung aufrechterhalten.

4.1.1 Faser/Matrix-Haftung

Die Komponenten eines TPV-Faserverbundwerkstoffs können optimal aufeinander abgestimmt sein, solange aber die Faser/Matrix-Wechselwirkungen unzureichend sind, wird das angestrebte Eigenschaftsspektrum nicht erreicht werden. Grundsätzlich beinhaltet ein Faserverbundwerkstoff eine Vielzahl von Grenzflächen zwischen Fasern und der Matrix. Die zylindrischen Grenzflächen erreichen durch die relativ hohen Fasergehalte beachtliche Werte [085]. Jede Grenzfläche stellt eine potentielle Schwachstelle dar. Haften Fasern und Matrix fest aneinander, so wird dieser Grenzflächeneffekt reduziert und die Eigenschaften beider Materialkomponenten lassen sich voll ausschöpfen [085, 092]. Die Haftung der Compositekomponenten kann sowohl matrix- als auch faserseitig beeinflusst werden. Haftvermittler, welche reaktive Gruppen tragen, reagieren mit entsprechenden Molekülgruppen der Faseroberfläche oder der Schlichte. Gleichzeitig sind sie durch ihre 'back-bone'-Struktur mit der Matrix kompatibel. Sie verkörpern in der Grenzschicht eine Art Klebstoff.

Die Schlichte der Fasern wird auf die Matrix abgestimmt. Sie begünstigt nicht nur die Benetzung der Fasern durch die Matrix, sie erleichtert zudem ihre Handhabung bei der Einarbeitung im Zuge des Compoundierprozesses. Eine Schlichte dringt auch teilweise in die Faseroberfläche ein und heilt dort Defekte, wodurch die Zugfestigkeit der Fasern

erhöht wird [055, 092, 093, 094]. Voraussetzung für diese vorteilhaften Effekte ist jedoch, dass die Schlichte der Temperatur, die zur Verarbeitung der Matrix notwendig ist, standhält [095].

Ist dem Faserverbundwerkstoff zu viel Haftvermittler zugefügt, lagert sich dieser in die Matrix ein und verschlechtert die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs [092].

Schlichte und Haftvermittler ist gemein, dass sie einen Hof um die Faser mit chemisch, mechanisch wie physikalisch modifizierten Charakteristika bilden [092, 097]. Es existiert somit zwischen den beiden adaptierten Elementen des Faserverbundwerkstoffs keineswegs allein eine Grenzfläche, sondern vielmehr eine Grenzschicht [085]. Das Profil dieser Grenzschicht zwischen der Matrix und den Fasern ist für jedes Faser-Matrix-System verschieden, da die Verbindung abhängig von der atomaren Anordnung, der Molekülkonformation, der chemischen Struktur der Fasern und der Matrix und den morphologischen Eigenschaften der Fasern ist [098]. Prinzipiell liegt der Elastizitätsmodul der Grenzschicht zwischen dem der Matrix und dem der Verstärkungsfasern. Die Grenzschicht wirkt aufgrund ihrer hohen Duktilität und Reißdehnung wie eine flexible Zwischenschicht und garantiert die Übertragung von Kräften unter Schubbeanspruchung auf eine möglichst große Faserlänge [094, 099]. Dies ermöglicht auch den Ausgleich der unterschiedlichen thermischen Längenänderungen der Matrix und der Fasern bei einer Erwärmung des Faserverbundwerkstoffs [094].

Es gibt zwei Arten von Haftungsfehlern. Kohäsives Versagen tritt ein, wenn eine Werkstoffeinzelkomponente vor der Haftvermittlerschicht versagt, adhäsives Versagen erfolgt, wenn die Haftvermittlerschicht vor den Werkstoffeinzelkomponenten Schaden leidet [100]. Adhäsives Versagen ist unerwünscht und ähnelt dem Verhalten von Grenzflächen ohne Haftsubstanz [096].

Die Wirkung von Haftsubstanzen lässt sich nicht mit einer einzigen Theorie erklären. Letztlich ist die Adhäsion immer ein Kompositum von Phänomenen [096]. Es existieren verschiedene Theorien, die das Wirken eines Haftvermittlers zu erklären versuchen. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Diffusionstheorie, die elektrostatische Theorie, die Adsorptionstheorie und die Theorie einer mechanischen Verzahnung. Ungeklärt ist allerdings, ob ein mechanisches Ineinandergreifen im Fall eines Haftvermittlers überhaupt auftritt und die Haftung positiv beeinflusst wird [101]. Der Anteil der Wechselwirkungsarten der Adhäsion und der Gesamtwechselwirkungsenergie ist von der Art der Wechselwirkungspartner sowie von ihrem Abstand, dem herrschenden Druck und der Zeit seiner Einwirkung sowie von der vorliegenden Temperatur abhängig [096, 102]. Eine allgemeingültige Theorie zur Adhäsion existiert bislang noch nicht [096].

4.2 Basiskomponenten von PET-faserverstärkten thermoplastischen Vulkanisaten

4.2.1 Matrix auf Basis eines thermoplastischen PP/EPDM-Vulkanisats

Der Großteil der am Markt erhältlichen TPVs besitzt als thermoplastische Hartphase ein Polypropylen (PP) und als elastomere Weichphase ein Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) [103]. Dies ist auf die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses TPV-Typs zurückzuführen. Hierzu zählen ein sehr niedriger Druckverformungsrest (DVR), eine hohe Bruchdehnung, ein breiter Gebrauchstemperaturbereich von -60 °C bis $+135\text{ °C}$ und ein attraktiver Materialpreis [103, 104].

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde der PP/EPDM-TPV-Typ Santoprene TPV 101-55 der Firma ExxonMobil Advanced Elastomer Systems eingesetzt. Santoprene war im Jahr 1981 das erste am Markt eingeführte TPV [105]. Das in diesem Typ enthaltene EPDM ist durch Phenolharz dynamisch hoch vernetzt, was den Vorteil einer höheren Zugfestigkeit und eines reduzierten Druckverformungsrests gegenüber teilvernetzten Typen birgt. Santoprene-Typen kommen allgemein zum Einsatz wenn Abrasionsresistenz verlangt wird [106]. Die mechanischen und physikalischen Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.1 für Proben angegeben, die mit einer Verarbeitungstemperatur von 180 °C hergestellt wurden. Dies ist von Bedeutung, da abhängig von der Verarbeitungstemperatur beim Spritzgießen unterschiedliche Werte für die Zugfestigkeit und die Reißdehnung resultieren. Eine Temperatur von 180 °C wird auch für den Compoundierprozess zur Fasereinarbeitung und das Spritzgießen der Probekörper zugrundegelegt.

Das eingesetzte PP/EPDM-TPV ist mittels Ruß schwarz eingefärbt. Er dient außer als Farbstoff auch als Füllstoff, der die Elastizität verbessert, sowie als UV-Blocker, der das EPDM vor Abbau schützt [106]. Zur Abstimmung der Härte und zur Senkung der Materialkosten ist dem TPV paraffinisches Weißöl als Weichmacher zugemischt.

4.2.2 Polyethylenterephthalat-Fasern

Zur Verstärkung von TPVs werden Fasern mit erhöhter Zugfestigkeit eingesetzt, die zudem eine vergleichsweise hohe Bruchdehnung aufweisen, damit die vorteilhafte Reißdehnung des TPVs gewahrt bleibt. Da Glasfasern dem TPV zwar eine hohe Zugfestigkeit

Tabelle 4.1: Eigenschaften des PP/EPDM-TPV, Typ Santoprene TPV 101-55 der Firma ExxonMobil Advanced Elastomer Systems

thermische Eigenschaften	Schmelztemperatur	154 °C
	Kristallisationstemperatur	102 °C
	Glasübergangstemperatur	-66 °C
mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	4,6 N/mm ²
	Reißdehnung	170 %
physikalische Eigenschaften	Härte	64,1 Shore A
	Dichte	0,97 g/cm ³
	Druckverformungsrest (70 °C, 22 h)	22 %

verleihen, jedoch die Reißdehnung in hohem Maße herabsetzen, scheidet sie für diesen Anwendungsfall aus. Um einen preiswerten TPV-Faserverbundwerkstoff zu generieren ist es erforderlich, die Material- und Herstellkosten der eingesetzten Fasern niedrig zu halten. Deshalb und aufgrund ihrer Sprödigkeit werden Kohlefasern (C-Fasern) als Verstärkungsfaser ausgeschlossen. Naturfasern verleihen dem TPV günstige Werte der Zugfestigkeit und Bruchdehnung, allerdings ist ihre Temperaturbeständigkeit begrenzt. Bei Temperaturbelastung von Naturfasern ist eine charakteristische Geruchsentwicklung bemerkbar, die bei vielen Anwendungen als störend empfunden wird. Einzig organische Synthesefasern erfüllen die Kriterien der Temperaturresistenz und der mechanischen Eigenschaften. Von ihnen ist Polyethylenterephthalat (PET) die kostengünstigste Faserart, die zwar im Vergleich zu anderen organischen Synthesefasern durch die niedrigste Bruchdehnung gekennzeichnet ist, aber gegenüber Naturfasern den wesentlichen Vorteil gleichbleibender Qualität und gegenüber C-Fasern den der niedrigeren Dichte und eines deutlich niedrigeren Preises bietet. Eine schadstofffreie thermische Entsorgung ist zudem möglich. Ein weiterer Vorteil der PET-Fasern zeigt sich im Versagensfall einer durch sie verstärkten Strukturkomponente. Die duktilen Fasern sind bei guter Haftung an der Matrix in der Lage, Bruchstücke so zu halten, dass noch lasttragende Pfade erhalten bleiben. Das Versagen tritt nicht schlagartig, sondern retardiert ein.

PET ist im Alltag primär als Material für Getränkeflaschen bekannt, doch werden aus dem weitaus größeren PET-Produktionsanteil PET-Fasern erzeugt (Bild 4.1). PET-Fasern finden seit Langem wegen ihrer günstigen Eigenschaften als Polyesterfasern Anwendung

in der Textilindustrie. Ihre technische Anwendung z. B. als Reifencord in Fahrzeugreifen, ist meist wenig bekannt [107].

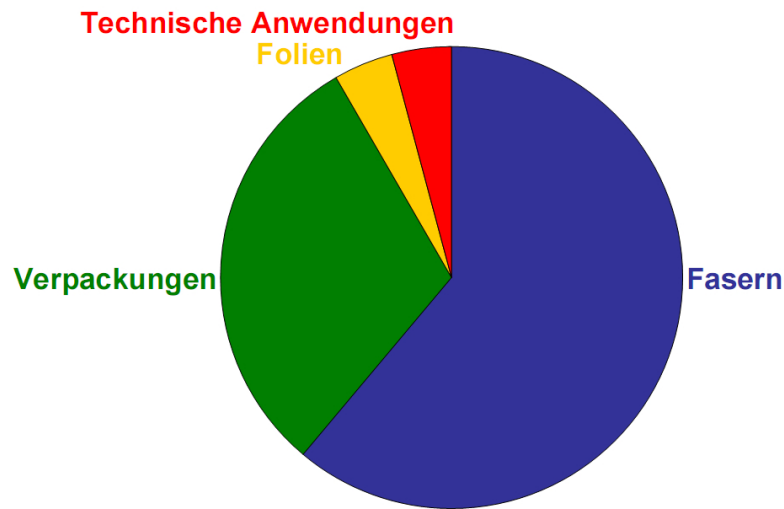


Bild 4.1: Einsatz des PETs weltweit [107]

PET ist besonders für die Herstellung von Fasern mit hoher Zugfestigkeit geeignet. Das Molekül des PETs (Bild 4.2) ist nicht verzweigt und besitzt sowohl negativ als auch positiv polare Glieder, woraus intensive intermolekulare Wechselwirkungen resultieren. Diese Kriterien sind mitverantwortlich für die Entstehung kristalliner Bereiche, die eine Voraussetzung für die Ausbildung von Fasern sind. Die kristallinen Bereiche formieren sich zwar langsam, es werden jedoch hohe Kristallinitätsgrade erreicht [108]. Diese dichte Kristallstruktur bewirkt eine geringe Wasseraufnahme: Bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit beträgt der Feuchtigkeitsgehalt 0,2 – 0,5 Masse-% [109].

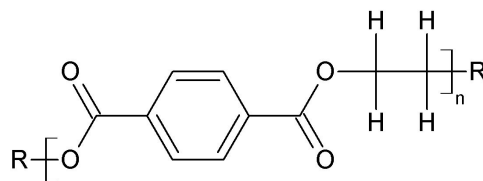


Bild 4.2: Strukturformel des PETs [108]

Die verwendeten Fasern wurden von der Firma Performance Fibers zur Verfügung gestellt. Um einen Vergleich der erreichbaren Eigenschaften mit verschiedenen Faserfor-

men zu ermöglichen, wurden Faserrovings und Schnitffasern desselben PET-Fasertyps eingearbeitet. Faserrovings sind zwar kostengünstiger als Schnitffasern, jedoch haben Schnitffasern bei der Verarbeitung den Vorteil, dass sie eine erhöhte und gleichmäßigere Leistung der Aufbereitungsmaschine aufgrund ihrer definierten Ausgangslänge und ihrer damit leichteren Verteilbarkeit ermöglichen [110]. Die mechanischen Kennwerte in Tabelle 4.2 wurden für einen Faserroving angegeben.

Tabelle 4.2: Eigenschaften der PET-Fasern

thermische Eigenschaften	Schmelztemperatur	260 °C
	Kristallisationstemperatur	197 °C
	Glasübergangstemperatur	76 °C
mechanische Eigenschaften	Zugfestigkeit	755 N/mm ²
	Bruchdehnung	8,6 %
physikalische Eigenschaften	Dichte	1,4 g/cm ³

Wie schon von Gierenz und Karmann festgestellt wurde, führen die wenigen, endständigen, funktionellen Hydroxyl- oder Carboxylgruppen an der Oberfläche der PET-Fasern zu einer unzulänglichen Haftung der Fasern im TPV [096]. Gerade bei Polyolefinen als Matrixpartner im Faserverbundsystem sind Benetzungsprobleme und Ankopplungsschwierigkeiten die Konsequenz [087]. Durch eine Epoxidharzschichte auf der PET-Faseroberfläche wird versucht, diesen Nachteilen entgegenzuwirken. Die Faseroberfläche wird durch die Schichte oxidiert (Bild 4.3). Dadurch entsteht die Möglichkeit, chemische Verbindungen zu dem in der Matrix enthaltenen Haftvermittler auszubilden. Die in dieser Arbeit verwendeten PET-Schnitffasern und PET-Faserrovings besitzen dieselbe Schichte.

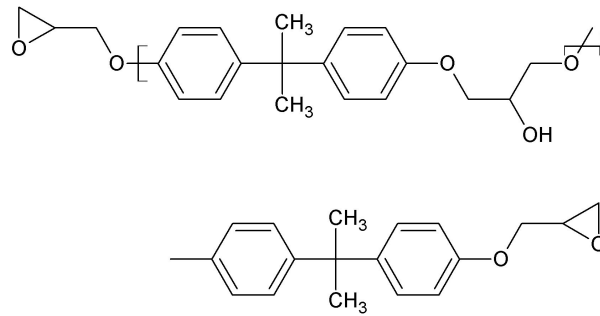


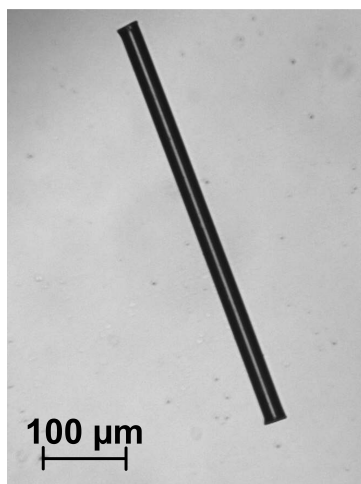
Bild 4.3: Strukturformel der eingesetzten Epoxidharzschlichte

Polyethylenterephthalat-Faser bei erhöhten Temperaturen

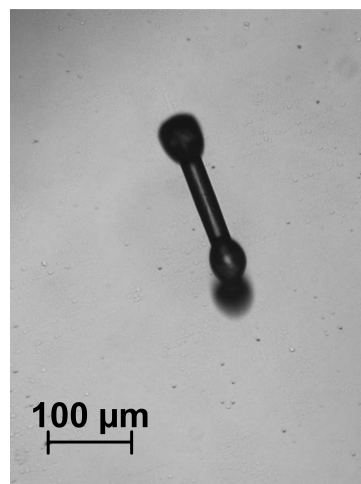
Beim Spinnprozess wird die PET-Faser im thermoplastischen und thermoelastischen Zustand verstreckt. Hierbei werden die Moleküle der amorphen Segmente der polymeren Faser in Faserlängsrichtung ausgerichtet. Die Faser wird bei gleichzeitiger Verminderung ihres Querschnitts gelängt, die Zugfestigkeit der Faser erhöht sich und die Bruchdehnung wird gesenkt. Es kommt zur Ausbildung von Orientierungsspannungen. Dieser Zustand wird durch Abkühlen thermisch fixiert. Er bleibt so lange erhalten, wie die realisierte Verstrecktemperatur nicht überschritten wird. So ist bei Raumtemperatur eine Rückkehr der Moleküle in den statisch wahrscheinlichsten Zustand, das heißt in den Zustand höchster Entropie, blockiert. Beim Überschreiten der beim Verstrecken vorherrschenden Temperatur verkürzt sich die Faser und nimmt gleichzeitig im Durchmesser zu, das heißt sie schrumpft. Die erzwungene Längsorientierung wird rückgängig gemacht. Die Bruchdehnung der Faser nimmt dabei wieder zu, die Zugfestigkeit ab. Je stärker eine Faser verstreckt wurde, umso ausgeprägter ist der auftretende Wärmeschrumpf. Diese reversible Deformation der Faser stellt sich spontan ein, das heißt während der ersten zehn Sekunden der thermischen Neubeanspruchung [111].

Übliche Temperaturen beim Erstverstrecken der PET-Fasern liegen im Bereich von 180 °C bis 230 °C [109]. Wird die Temperatur beim Verstrecken angehoben, so reduzieren sich die eingefrorenen Orientierungsspannungen und der Wärmeschrumpf der Fasern. Der verminderte Schrumpf wird auf die Kettenrelaxation der amorphen Bereiche und die damit verbundene Zunahme des Kristallinitätsniveaus zurückgeführt. Bei Verstrecktemperaturen über 220 °C wird eine Verminderung der Festigkeitseigenschaften der Fasern festgestellt, die durch die niedrige Dichte der interkristallinen Bereiche hervorgerufen wird [112].

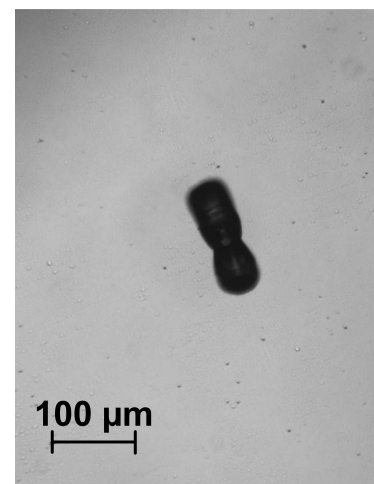
Durch Heitzschmikroskopie wurde das thermische Verhalten der eingesetzten PET-Fasern untersucht. Die Reaktion der Faserovings entspricht bei diesen Untersuchungen derjenigen der Schnitffasern. Das thermische Verhalten der Fasern wird an der Bildsequenz in Bild 4.4 erläutert. Die bei der Heitzschmikroskopie untersuchte Faser ist in Bild 4.4 a bei Raumtemperatur dargestellt. Wird sie mit 20 K/min erwärmt, so wird keinerlei Gestaltänderung bis zu einer Temperatur von 160 °C beobachtet. Ab 160 °C beginnen sich die Enden der Faser zu wellen. Sobald eine Temperatur von 200 °C überschritten wird, beginnt die Faser sich schlagartig zusammenzuziehen, Bild 4.4 b und c. Die Temperatur, bei welcher der Retardationsvorgang einsetzt, liegt beim Vermessen mehrerer Fasern im Bereich zwischen 200 °C und 210 °C . Ausgehend von dieser Beobachtung eröffnet sich für die ausgewählten PET-Fasern ein Verarbeitungsfenster bis maximal 200 °C . Um diese Temperaturlimitierung einhalten zu können, werden die Zylinderschüsse des zur Aufbereitung verwendeten, gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders wie auch der zur Weiterverarbeitung zu Probekörpern eingesetzten Spritzgießmaschine auf eine Temperatur von 180 °C eingeregelt. Damit ist sichergestellt, dass auch in Zonen hoher Energiedissipation die Faserstruktur nicht geschädigt wird.



(a) Faser bei Raumtemperatur,
 $T = 20\text{ °C}$



(b) Faser bei einsetzender Re-
tardation, $T = 200\text{ °C}$



(c) Faser bei abgeschlossener
Retardation, $T = 205\text{ °C}$

Bild 4.4: Verhalten der Fasern bei steigenden Temperaturen

4.3 Aufbereitung von faserverstärkten thermoplastischen Vulkanisaten und Prozessoptimierung

4.3.1 Verfahrensschema

Der grundsätzliche Aufbau der Versuchsanlage zur Aufbereitung von TPV-Faserverbundwerkstoffen ist in Bild 4.5 exemplarisch wiedergegeben. Zum Einsatz kam ein gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder, Typ ZSK 40 MEGA der Firma Coperion, Stuttgart mit $D = 40 \text{ mm}$ und einem L/D -Verhältnis von 56. Für die Einarbeitung der PET-Fasern in das PP/EPDM-TPV wurde das Verfahrensteil auf eine wirksame Extruderlänge von $L = 40D$ verkürzt. Diese Maßnahme reduziert die Verweilzeit, während der die PET-Fasern und das matrixbildende Polymer einer hohen Temperatur und einer intensiven Scherbeanspruchung ausgesetzt sind. Die Verkürzung wird durch eine Verlegung der Einzugsöffnung realisiert, die Schnecke wird bis zu dieser Position mit als Platzhalter mitrotierenden Elementen bestückt. Im Folgenden wird nur die wirksame Verfahrensteillänge von $L = 40D$ betrachtet.

Bei einer Drehzahl von $n = 150 \text{ 1/min}$ wurde ein Durchsatz von $\dot{m} = 10 \text{ kg/h}$ gefahren. Um bei der Einarbeitung von Haftvermittler eventuell entstehende Reaktionsneben- und Abbauprodukte des Materials extrahieren zu können, ist vor der Düse ein offener Entgasungsschacht installiert. Der als Edukt generierte TPV-Faserverbundwerkstoff zeigt ein komplexes Fließverhalten. Deswegen wird er über ein von Sommer [113] entwickeltes, optimiertes Düsensystem mit verminderten Totzonen ausgeformt. Um den TPV-Faserverbundwerkstoff vollständig auf Raumtemperatur abzukühlen, folgt der Düse ein offenes Wasserbad, an dessen Ende ein Stranggranulator platziert ist.

Das Anlagenkonzept unterscheidet sich je nach Aufmachung der PET-Fasern und von der davon abhängigen Art der Zumessung der PET-Fasern. Ein weiteres Kriterium für die Konfiguration des Zweiwellenextruders ist die Art und der Ort der Zugabe von Matrixmaterial und Haftvermittler.

Die Zuführung der PET-Schnittfasern wird mit einem gravimetrischen Dosiersystem und einem nachfolgenden zweiwelligen Seitenstromdosierer realisiert. Eine potentielle Brückenbildung im Dosiergerät wird durch eine dem eigentlichen Dosierprozess vorangeschaltete Aufbereitung von Pillingknoten mit einem mittleren Durchmesser von ca. 10 mm verhindert (Bild 4.6). Bei diesem Konzept macht man sich die Tatsache zu eigen, dass PET-Fasern durch ihren hohen Biegemodul, der aus der beim Verstreckprozess erzeugten ausgeprägten Kristallinität rührt, zur Ausbildung von Faseragglomeraten bzw. Faserclus-

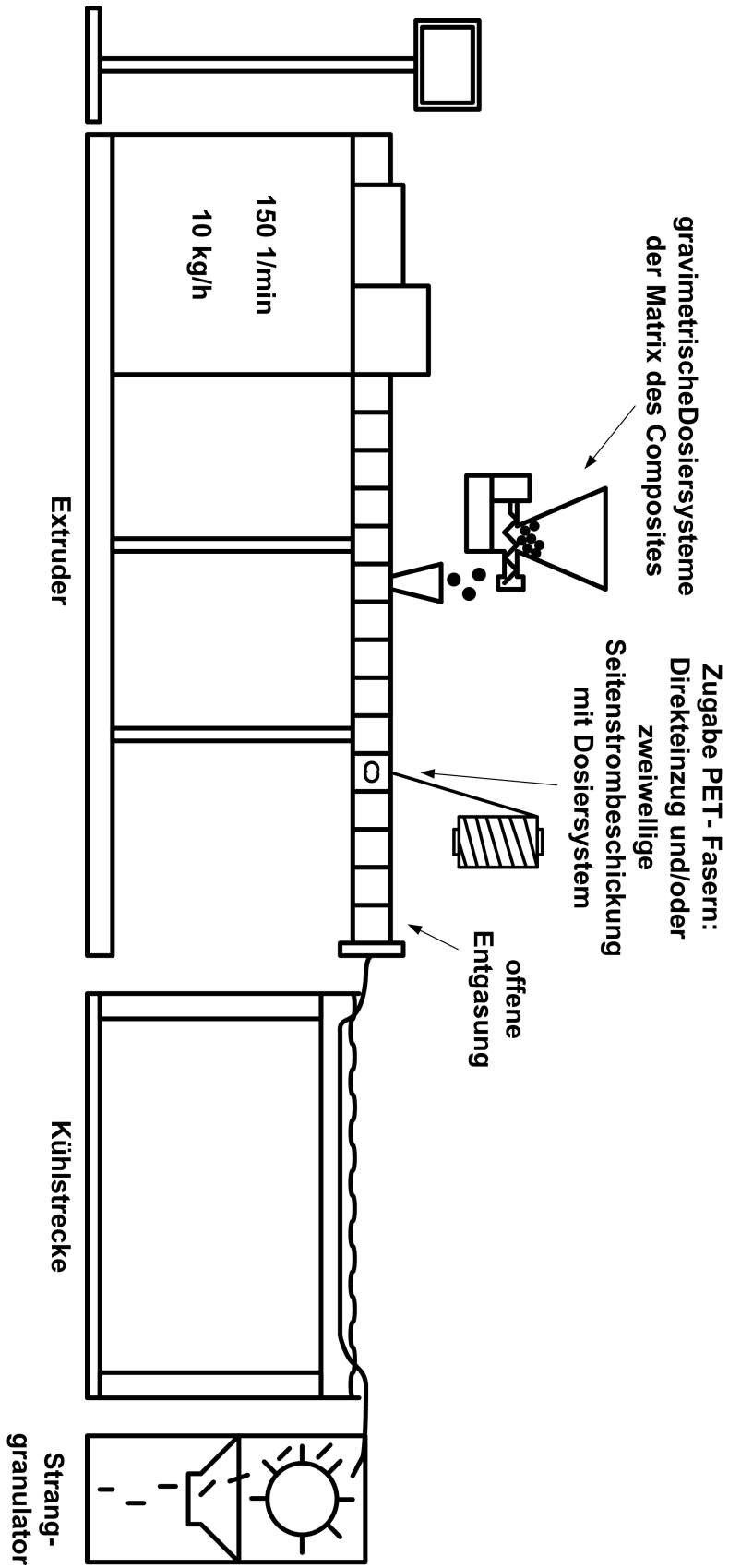


Bild 4.5: Anlagenaufbau für die Einarbeitung von PET-Fasern in das PP/EPDM-TPV

tern neigen anstatt zu brechen. Der vorgeschaltete Prozess zur Erzeugung solcher Fasercluster ähnelt dem in der Textilindustrie gebräuchlichen Pillprüfverfahren. Die PET-Fasern werden in einer zylindrischen Trommel einer zwanglosen Bewegung ausgesetzt, die durch die Kammerbewegung entlang einer Lissajous-Figur entsteht. Durch die zufällige gegenseitige Berührung und den Kontakt mit der Trommelwandung sind die PET-Fasern einer Reib- und Biegebeanspruchung ausgesetzt, die zu ballenförmigen Agglomeraten führen [109, 114]. Im Dosiersystem werden die PET-Fasercluster kontinuierlich umgeschichtet und mit konstanter Austragsrate durch dessen Förderschnecken dem Extruder zugeführt. In Bild 4.7 ist der sich nach einer Anfahrphase stabilisierende Massedurchsatz der Dosierschnecken für Pillingknoten dargestellt. Aus Bild 4.7 geht aber auch hervor, dass sich nach ca. 2,5 Minuten bei der Dosierung von losen Schnitffasern gleichfalls stationäre Förderverhältnisse einstellen. Grund dafür ist der im Vorlagebehälter des gravimetrischen Dosiersystems angebrachte Rührer, der die Entstehung von Pillingknoten bzw. Fasercluster gleichfalls begünstigt. Von dem zusätzlichen Schritt der vorgeschalteten Trommelung kann allerdings nicht abgesehen werden, da bei einer neuerlichen Beschickung des Vorlagebehälters mit losen Schnitffasern das System wiederum eine Einlaufphase benötigt, während der die Förderkonstanz unbefriedigend bleibt. Im Extruder werden die Fasercluster durch dispersiv wirkende Schneckenelemente aufgelöst und die Fasern vereinzelt.

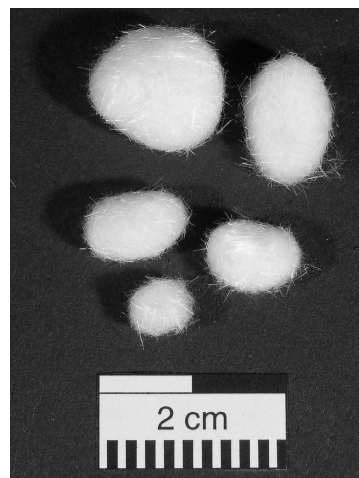


Bild 4.6: Fasercluster aus PET-Fasern

Werden statt den PET-Schnitffasern sogenannte Faserrovings eingesetzt, so erfolgt die Faserzugabe und -dosierung durch schlupffreien Direkteinzug des Extruderschneckenpaares im Bereich einer teilgefüllten und damit drucklosen Zylinderzone. Damit ist eine

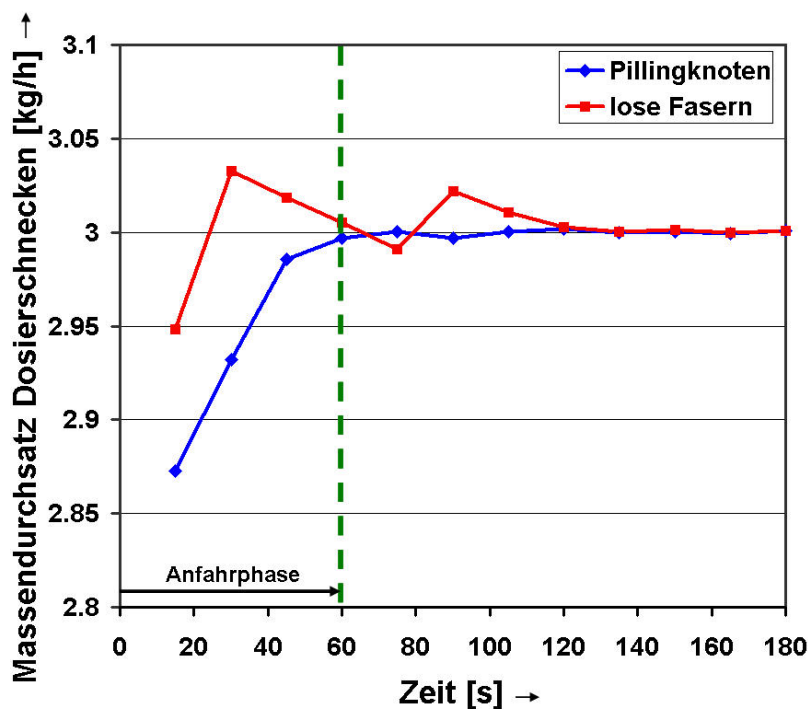


Bild 4.7: Vergleich der Massendurchsätze von Pillingknoten und losen Fasern

langzeitkonstante Faserdosierung gewährleistet. Während der Versuche wird die zudosierte Fasermenge durch kontinuierliche Überwachung der Masse der auf eine Halterung aufgesteckten Faserspulen kontrolliert. Die Spulenhalterung (Bild 4.8) verhindert ein Blockieren der Spulen und garantiert mithin eine reibungslose Faserdosierung. Die in Tabelle 4.3 aufgeführte zudosierte Fasermasse wird durch die Faserablaufvorrichtung, eine konstante Schneckendrehzahl sowie eine konstante Tex-Zahl der Faserrovings langfristig konstant eingehalten.

Die durchgeführten Versuche lassen sich, abgesehen von der Art der Faserdosierung, in drei Kategorien unterteilen: Versuche ohne Haftvermittler, Versuche mit einem thermoplastischen Haftvermittler und Versuche mit einem duroplastischen Haftvermittlersystem. Abhängig von der Versuchskategorie variiert der Ort der Zudosierung der Ausgangskomponenten (Bild 4.9). Bei den Versuchen ohne Haftvermittler werden in die Einzugszone das matrixbildende TPV und ein zusätzliches Verstärkungspolymer (in Kapitel 4.4 erläutert) zugegeben, bei $L = 24D$ werden die Fasern hinzugefügt. Die Zeit, während der die Fasern einer hohen Temperatur ausgesetzt sind, wird reduziert und einer Faserschädigung beziehungsweise Faserdeformation wird vorgebeugt. Für die Rezepturen mit ausschließlich thermoplastischem Haftvermittler werden das Matrixmaterial, das Verstär-

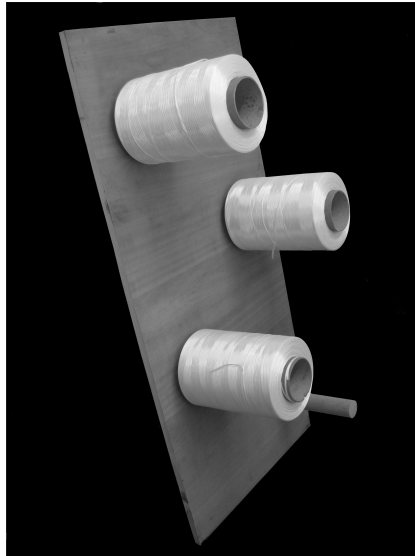
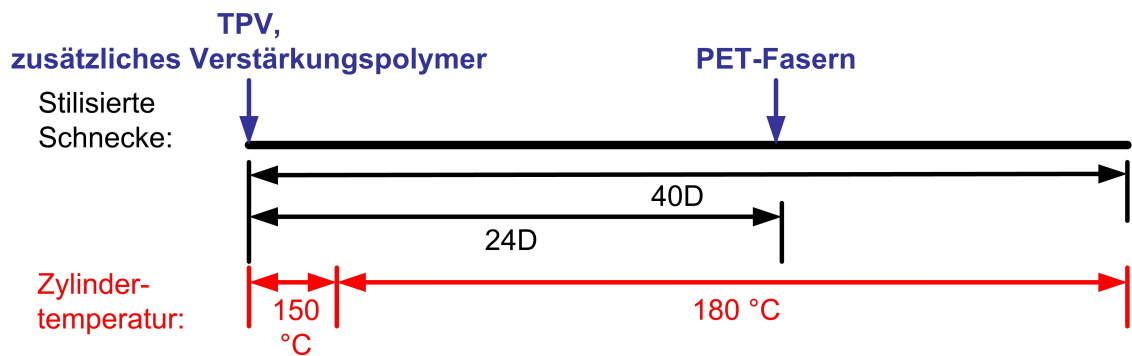


Bild 4.8: Halterung der Faserspulen

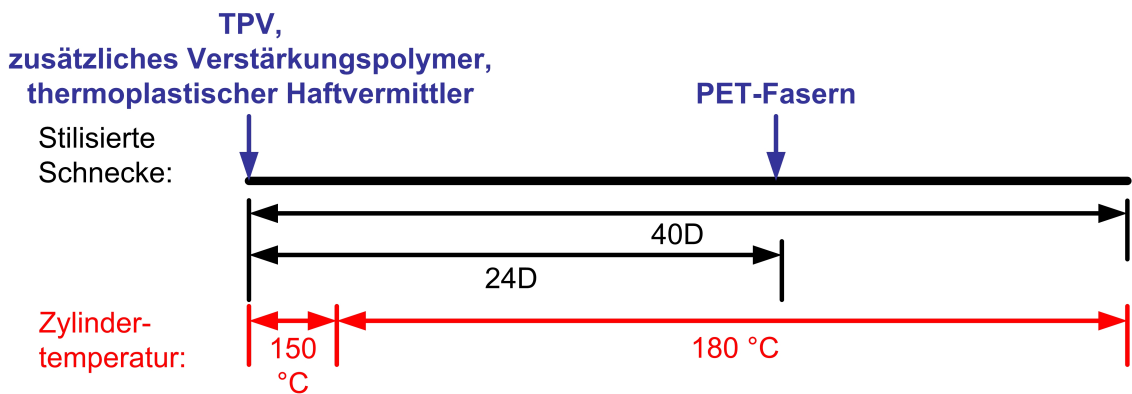
kungspolymer und der thermoplastische Haftvermittler in der Einzugszone aufgegeben. Bei den Versuchen mit einem duroplastischen Haftvermittlersystem wird der Radikalakzeptor ergänzend zu den genannten Grundkomponenten in der Einzugszone hinzugefügt, der Radikalspender wird mit den Fasern über eine zweiwellige Seitenstromdosierung zugegeben. Um eine zu frühe Vernetzung zu vermeiden und dadurch eine optimale Compoundierung sicherzustellen, wird der Radikalspender erst zusammen mit den PET-Fasern zuaddiert. Die zweiwellige Seitenstromdosierung wird mit 15-gradigem Wasser gekühlt um ein Aufschmelzen des Radikalspenders und damit ein Blockieren der Additivförderung zu verhindern. Die Komponenten des duroplastischen Haftvermittlersystems werden wegen ihres geringen Masseanteils und zum Zwecke einer besseren Vorverteilung im Matrixmaterial pulverförmig zudosiert. Werden thermoplastische Haftvermittler und duroplastische Haftvermittlersysteme gemeinsam eingesetzt, so werden die jeweiligen Dosierpositionen beibehalten.

Für die Einarbeitung der PET-Schnittfasern wird ein Schneckenkonzept verwendet, das ein Minimum an Funktionselementen aufweist, welche die PET-Fasern schädigen könnten. Die eingesetzten Knetblöcke und distributiven Mischteile garantieren in Verbindung mit entsprechenden Abstauerelementen eine gute Faservereinzelung, Faserverteilung und -einbindung in die TPV-Matrix (vgl. Bild 4.10).

Fall 1: Versuche ohne Haftvermittler



Fall 2: Versuche mit thermoplastischem Haftvermittler



Fall 3: Versuche mit duroplastischem Haftvermittlersystem

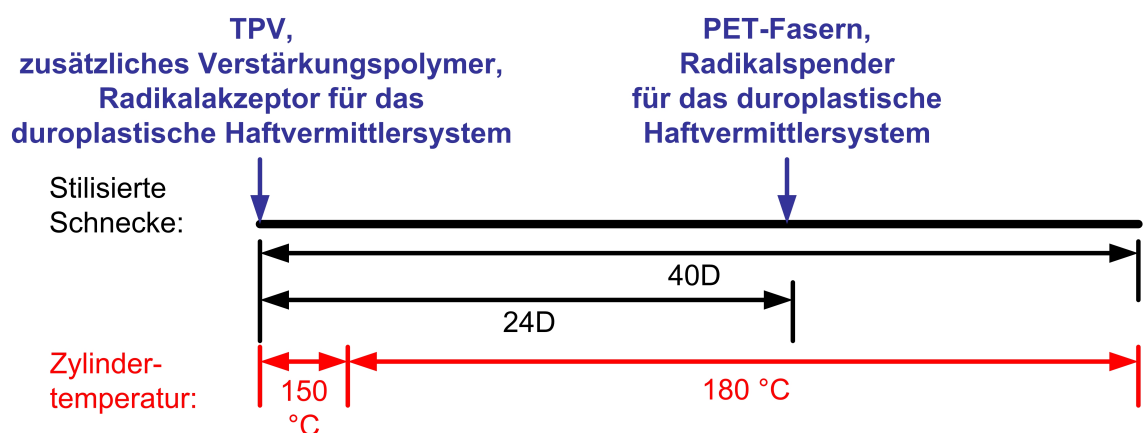


Bild 4.9: Dosierpositionen der Einzelkomponenten bei den drei unterschiedlichen Versuchskategorien

Tabelle 4.3: Dosierte PET-Fasermenge bei einer Schneckendrehzahl von 150 1/min und einem Matrix-Massendurchsatz von 10 kg/h

Schneckendrehzahl [1/min]	Anzahl der Spulen	dosierte Fasermenge [kg/h]
150	1	0,72 ≙ 7,2 Masse-% im Faserverbundwerkstoff
150	3	2,16 ≙ 21,6 Masse-% im Faserverbundwerkstoff

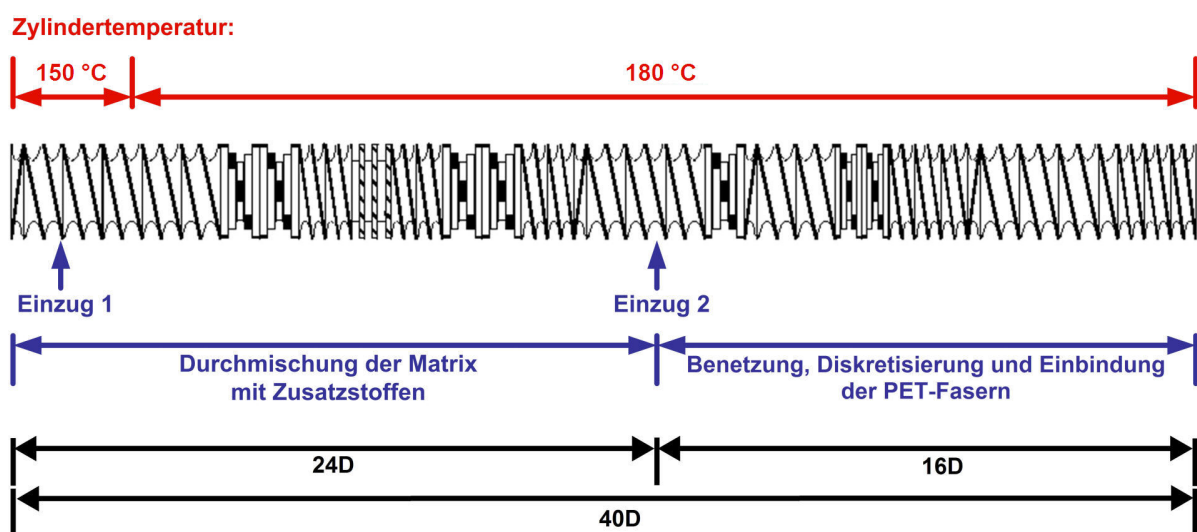


Bild 4.10: Eingesetztes Schneckenkonzept für Schnitffasereinarbeitung

Da das Schneckenkonzept, das für die Einarbeitung der PET-Schnitffasern eingesetzt wurde, aufgrund von Schneckenelementart und -anordnung nicht in der Lage ist, die Faserovings einheitlich und betriebssicher abzulängen, musste für diese Prozessvariante ein alternatives Schneckendesign entwickelt werden, das im folgenden Abschnitt erläutert wird.

4.3.2 Ablängen der Polyethylenterephthalat-Faserovings

Die Verwendung von PET-Faserovings und die damit verbundene Ablängung der Fasern im Extruder ermöglicht durch Modifikation des Schneckenkonzepts im Prinzip die

Erzeugung unterschiedlicher Faserlängen und eine damit einhergehende Variation der mechanischen Materialeigenschaften. Für die Verstärkung von TPV mit PET-Fasern hat sich eine Faserlänge von 2,2 mm bis 10 mm bei einer gleichzeitig idealen Dispersion als optimal erwiesen. Wie im Verlauf der Untersuchungen festgestellt wurde, dürfen die Fasern eine Maximallänge von 30 mm nicht überschreiten, da die uneinheitlich abgelängten PET-Fasern sonst die Austrittsöffnungen des installierten Mehrlochdüsenwerkzeugs verstopfen. Ein stationärer Compoundierprozess wird damit unmöglich. Für die Ablängversuche mit den Faserrovings wurde das vorstehend beschriebene Schneckenkonzept der PET-Schnittfasern nach der Faseraufgabeposition durch unterschiedlichste Funktionselemente variiert. In den frei gelassenen Teil des in Bild 4.11 gezeigten Schneckenkonzepts werden die in Bild 4.12 dargestellten Funktionszonen für die Ablängung der PET-Fasern eingesetzt und erprobt.

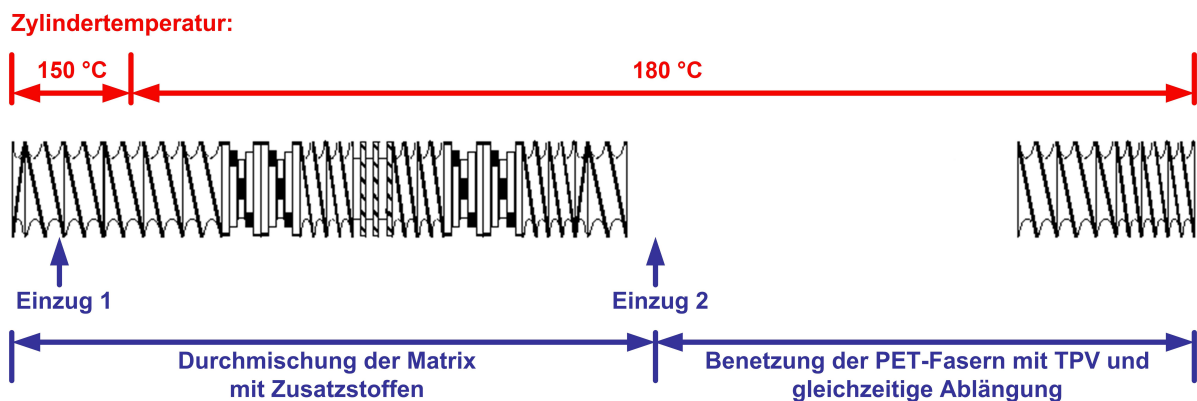
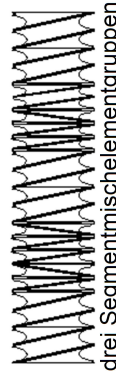
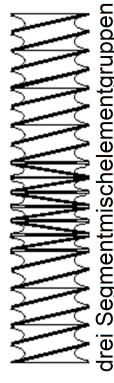
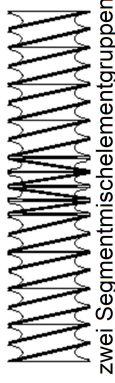
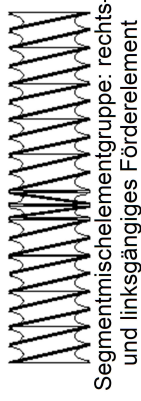


Bild 4.11: Grundkonzept der Schnecke für die Ablängung von PET-Faserrovings

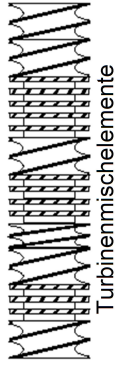
Eine präzise Bestimmung des Fasergeometriespektrums war mit der Matrix PP/EPDM-TPV nicht möglich. Lösungsmittel, die sich zur Entfernung der PP-Matrix des PP/EPDM-TPVs eignen, jedoch die PET-Fasern nicht angreifen, lösen nicht alle Bestandteile des TPVs vollständig. Das auf der Außenseite der zu lösenden Probe verbleibende Gemisch aus Öl und Ruß verhindert zudem ein weiteres Eindringen des Lösungsmittels in das Innere der zu analysierenden Probe. Eine statistische Auszählung einer repräsentativen Anzahl von Fasern wird somit unmöglich. Es bleibt nur die Möglichkeit einer Aussage über die Gestalt einzelner, aus der Matrix präparierter Fasern. Um die entstehenden Faserlängen tendenziell überprüfen zu können, wurde das TPV durch das mit Xylol lösliche EOCP

Segmentmischelemente

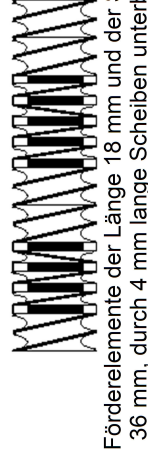
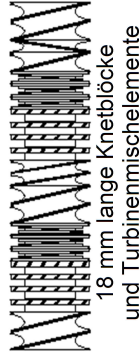
(um 90° versetzt)
Fördererlemente der Länge 18 mm und der Steigung 36 mm)



Turbinenmischelemente



Hybridkonzepte



Knetblöcke

(je 5 Scheiben jeweils um 45° gegeneinander versetzt)

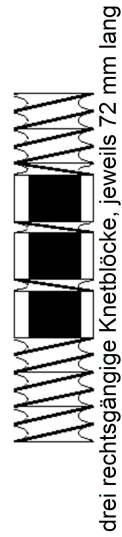
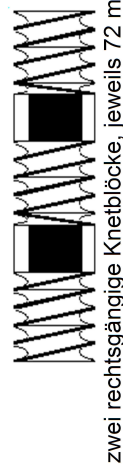
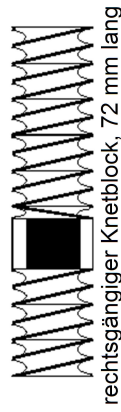
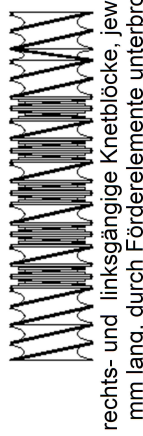
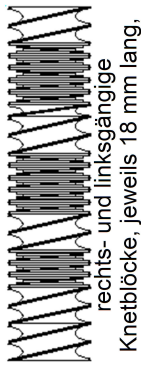


Bild 4.12: In das Grundkonzept der Schnecke eingesetzte Funktionszonen, deren Aufgabe das Ablängen der PET-Faserröhrings ist

des Typs Engage 8200 von DuPont Dow Elastomers ersetzt. Es weist im Bereich der im Extruder vorherrschenden Deformationsgeschwindigkeit eine ähnliche Viskosität wie das PP/EPDM-TPV auf.

Knetelemente kommen für die Ablängung von PET-Fasern zum Einsatz, da sie den Polymerstrom teilen und umlenken. Für den mit dem Scherenergieeintrag verbundenen Grad der dispersiven Wirkung eines Knetelements ist die Länge der Knetscheiben bzw. die Breite der Keilspalte verantwortlich. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Faser, in den Scherspalt zwischen der Knetscheibe und der Gehäusewandung gezwungen wird, erhöht sich mit zunehmender Knetscheibenlänge und -anzahl. Es wächst jedoch auch die in die Polymermasse eingetragene, Temperaturspitzen erzeugende Energie [081]. Die Schneidwirkung ist bei schmalen, aber zahlreichen Knetscheiben größer zu erwarten als bei wenigen, aber breiten Blöcken. Um die zur Zerlegung und Ablängung von PET-Faserverovings bestgeeignete Scheibenlänge zu ermitteln, kommen im Rahmen dieser Arbeit unterschiedlichste Knetblockgeometrien zum Einsatz (vgl. Bild 4.12).

Knetblöcke der Länge 18 mm und Knetblöcke der Länge 54 mm in unterschiedlichen Anordnungen bewirken keinen definierten Faserschnitt. Die Restfaserlängen betragen im Schnitt über 100 mm, überdies lässt die Fasergleichverteilung zu wünschen übrig. Ein Austrag des Composites durch das Mehrlochdüsenwerkzeug wird damit unmöglich. Ein ähnlicher Effekt ist beim Einsatz von Turbinenmischelementen oder einem Hybridkonzept aus Turbinenmisch- und Knetblöcken zu beobachten. Auch hier liegen die PET-Fasern undefiniert abgelängt und schlecht dispergiert vor. Knetblöcke mit schmalen Knetscheiben sowie Turbinenmischelemente wirken primär distributiv und nur wenig dispersiv [081]. Der bei Glasfasern erwünschte niedrige Scherenergieeintrag dieser Elemente ist bei PET-Fasern nicht ausreichend um eine Faserablängung herbeizuführen, da PET-Fasern nicht spröde brechen.

Wird die Länge der Knetblöcke auf 72 mm heraufgesetzt, wird eine akzeptable Ablängung erreicht. Diese Knetelemente sind eine Spezialanfertigung der Firma Coperion GmbH für den Doppelschneckenextruder ZSK 40 des Instituts für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart (Bild 4.13). Durch die große Breite der Knetscheiben entstehen im Plastifikat hohe Scher- und Dehndeformationen, die eine Fasertrennung initiieren. Mit zunehmender Zahl der Knetblöcke und folglich der hintereinander angeordneten Knetscheiben, wird eine abnehmende mittlere Faserlänge registriert. Mikroskopaufnahmen dokumentieren sowohl die reduzierte Faserlänge als auch einen erhöhten Faserdurchmesser bei einer zunehmenden Anzahl der Knetblöcke und Knetscheiben (Bild 4.14). Die bei Einwirkung von Scher- und Dehndeformationen stattfindende Verformung und Zerlegung der

Fasern manifestiert sich am deutlichsten bei drei Knetblöcken in Reihe: Die Fasern werden in Feinpartikel überführt, die als Füllstoff wirken.

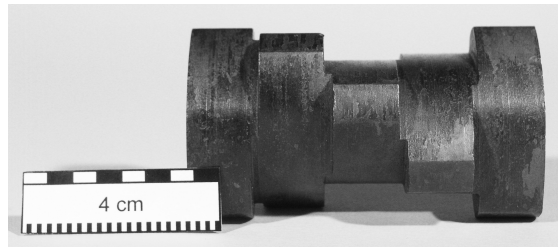


Bild 4.13: Knetblock mit einer Länge von 72 mm

ANZAHL DER KNETELEMENTE DER LÄNGE 72 MM

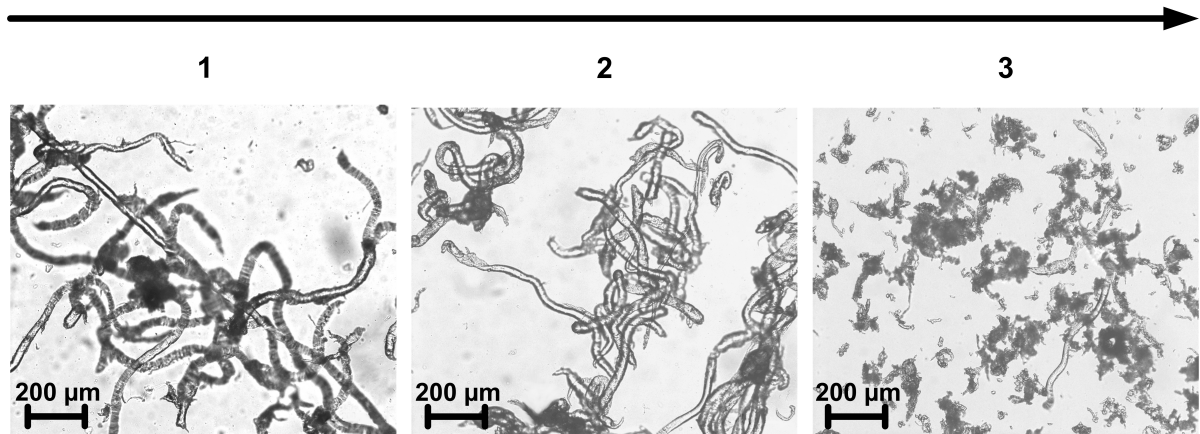


Bild 4.14: Geometrie von Fasern, eingearbeitet in EOCPE unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Knetblöcken mit einer Länge von 72 mm, Massetemperatur: 180 °C

Als eine weitere Möglichkeit, PET-Faserverstärkung abzulängen bzw. zu schneiden, erweisen sich um 90° gegeneinander versetzte Fördererlemente der Länge 18 mm, sogenannte Segmentmischelemente, (Bild 4.15). Durch den Versatz der Elemente werden die scharfen Stegflanken der Fördererlemente vom Plastifikat und den inkorporierten PET-Fasern umflossen. Um das Plastifikat der Flankenwirkung verstärkt auszusetzen, wurden 4 mm lange Distanzscheiben zwischen die Fördererlemente gesetzt. Werden rechtsgängige Fördererlemente ohne 90°-Versatz mit Distanzscheiben kombiniert, wird keine Ablängung der Fasern erreicht. Der Versatz um 90° bewirkt nicht nur eine Exposition der Flanken, sondern auch ein Abscheren der sich darin befindenden Fasern. Mit steigender Anzahl der

versetzten Fördererelemente nimmt die mittlere Faserlänge ab (Bild 4.16). Bei drei Segmentmischelementgruppen zeigen sich die auch bei drei Knetblöcken auftretenden Feinpartikel.

Die Ergebnisse der Faserlängenverteilung werden nicht dargestellt, da mit beiden für den Faserschnitt und die Faserlängeneinkürzung eingesetzten Schneckenelementen von der Faserform abweichende Partikel entstehen, die eine charakterisierende Darstellung unmöglich machen.



Bild 4.15: Um 90° versetzte Fördererelemente, sogenannte Segmentmischelemente

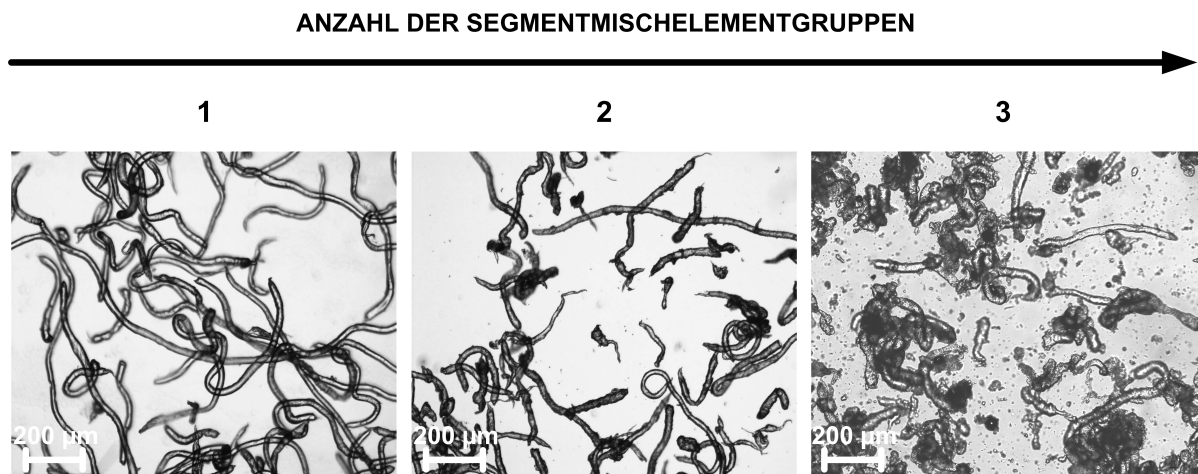


Bild 4.16: Geometrie von Fasern, eingearbeitet in EOCP unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Segmentmischelementgruppen, Massetemperatur 180 °C

Tendenzen bezüglich der Faserlängeneinkürzung waren durch die Verwendung von EOCP aufzeigbar, doch konnte an einzelnen, aus den TPV-Compositen herausgelösten Einzelfasern belegt werden, dass die im TPV erzeugten Faserlängen größer sind als die im EOCP eingebundenen. Anhand der präparierten Fasern konnte gezeigt werden, dass die Trennwirkung der Segmentmischelemente bei der TPV-Verarbeitung geringer ist

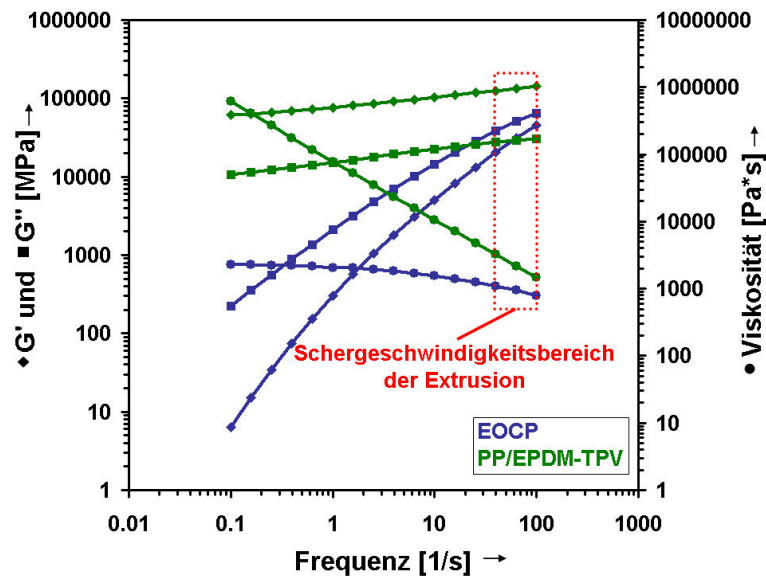


Bild 4.17: Viskositäts-, Speicher- und Verlustmodulfunktionen von TPV und EOC

als bei der EOC-Compoundierung. Auch bei einer Vervielfachung der Segmentmischelemente über drei Gruppen hinaus bleibt die Länge der Fasern im PP/EPDM-TPV bestehen. Grund für das unterschiedliche Verhalten des PP/EPDM-TPVs und des EOCs sind die Plastifikatcharakteristika. Die rheologischen Unterschiede der beiden eingesetzten Materialien lassen sich an den mittels Oszillationsrheometrie bei 180 °C ermittelten Speicher- und Verlustmodulverläufen ($G'(\omega)$ und $G''(\omega)$) aufzeigen, die typmäßig sehr unterschiedlich sind. Während die Funktionsverläufe des EOCs denen einer nichtlinear-viskoelastischen Flüssigkeit entsprechen, zeigen die Funktionen $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ des TPVs die typischen Verläufe von elastomeren Zweiphasenwerkstoffen (Bild 4.17).

Für das PP/EPDM-TPV werden optimale Ergebnisse bezüglich des Rovingschnitts und der Faserlängeneinkürzung sowie des Compoundierprozesses durch den alternativen Einsatz von Schneckenkonzepten mit drei rechtsdrehenden Knetblöcken der Länge 72 mm oder mit drei Segmentmischelementgruppen erzielt. Die mit diesen Elementkombinationen erreichten mittleren Faserlängen sind vergleichbar, doch ist die Streuung der Faserlängen bei den Segmentmischelementen wesentlich größer. Aufgrund dieser Beobachtungen kam in den weiteren Versuchen dieser Arbeit das Schneckenkonzept mit drei rechtsgängigen Knetblöcken der Länge 72 mm für die Einkürzung von PET-Faservovings zum Einsatz.

Wird bei der Schneckenkonfiguration mit den drei rechtsgängigen Knetblöcken der Länge 72 mm die Schneckendrehzahl erhöht, so werden die PET-Fasern im EOCP stark eingekürzt und verformen sich ab einer Drehzahl von $n = 175\text{ 1/min}$ zu Agglomeraten (Bild 4.18). Durch die bei höheren Schneckendrehzahlen vermehrt eingebrachte Scherenergie entstehen Temperaturspitzen. Die zuvor definierte Grenztemperatur für PET-Fasern wird überschritten, wodurch ein Schrumpfprozess der Fasern einsetzt. Die offensichtlich vorhandenen Temperaturspitzen waren nicht messbar, die Massetemperatur an der Düse betrug bei allen Drehzahleinstellungen ca. 180 °C . Die Abstimmung der mittleren Faserlänge ist durch eine Variation der Anzahl der Funktionselemente der Schnecke schonender möglich als durch eine Variation der Schneckendrehzahl. Die Schneckendrehzahl wird aufgrund dieser Beobachtungen bei den weiteren Versuchen mit $n = 150\text{ 1/min}$ konstant gehalten.

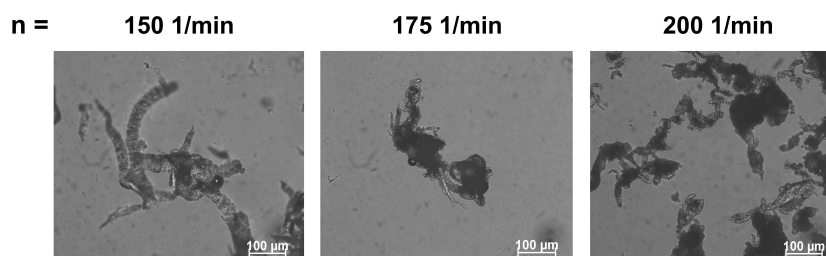


Bild 4.18: Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Gestalt der PET-Fasern bei ihrer Einarbeitung in EOCP

4.4 Erprobung unterschiedlicher Haftvermittler-Konzepte

Bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit wurde kein reines PP/EPDM-TPV als Matrix für die Einarbeitung der PET-Fasern verwendet. Vielmehr wurden, wie zuvor angedeutet, 2,5 Masse-% eines PP-Homopolymers als ergänzendes Verstärkungspolymer dem TPV-Grundcompound zuaddiert. Dieser thermoplastische Zuschlagstoff wird in die Matrix des TPVs eingebunden. Er hat die Aufgabe, als niederviskose Komponente eine bessere Faserbenetzung zu garantieren, sowie im erstarrten Zustand die Festigkeit des TPV-Composites zu erhöhen.

Tabelle 4.4: Mechanische Eigenschaftswerte der TPV-Matrix und eines TPV-Composites, hergestellt ohne Haftvermittler

PET-Fasergehalt [Masse-%]	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0	6,2	181
21	4,8	97
prozentuale Änderung	-30 %	-47 %

Die Versuchsreihe zur Erprobung unterschiedlicher Haftvermittler-Konzepte wurde mit dem in Bild 4.11 dargestellten Schneckenrundkonzept, in das drei rechtsgängige Knetblöcke der Länge 72 mm (vgl. Bild 4.12) eingefügt wurden, durchgeführt. Die Versuchsanordnung entspricht je nach Rezeptierung der in Bild 4.9 dargestellten.

Durch die Einarbeitung von Fasern in einen Polymerwerkstoff wird eine Steigerung der Zugfestigkeit um ein Mehrfaches ihres ursprünglichen Wertes angestrebt. Moderate Abstriche bei der Reißdehnung werden zur Erreichung dieses Ziels akzeptiert. Ein Masseanteil von 21 % PET-Fasern wurde in Vorversuchen als eine dafür relevante Menge identifiziert. Die Zugversuche zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der PP/EPDM-TPV-Composites wurden nach DIN 53504 an jeweils 15 spritzgegossenen Probekörpern des Typs S2 bei 23 °C unter Verwendung eines Ansatzmesssystems durchgeführt.

Bei der Inkorporierung von PET-Faseroivings in den Zweiphasenwerkstoff TPV ohne Zugabe eines Haftvermittlers tritt ein Abfall der Zugfestigkeit um ca. 30 % ein (vgl. Tabelle 4.4). Überdies sinkt die Reißdehnung des Composites um 47 %, ausgehend von der des unverstärkten TPV-Compounds. Die eingearbeiteten, aber chemisch nicht eingebundenen PET-Fasern erzeugen im Verbund potentielle Schwachstellen, die zu einer Herabsetzung der Zugfestigkeit des Werkstoffs führen. Der Einsatz eines Haftvermittlers soll dieses Defizit kompensieren.

4.4.1 Einsatz eines thermoplastischen Haftvermittlers

Die gegenüber dem TPV höhere Polarität des PET erfordert einen Haftvermittler, dessen Moleküle sowohl über polare als auch über unpolare Gruppen verfügen. Ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen (PP-g-MAH), wie es in Kapitel 3.2.3 beschrieben ist, erfüllt diese Kriterien. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ein marktgängiges Produkt,

Typ OREVAC CA100 der Firma Arkema zum Einsatz. Das Ppropfcopolymerisat wirkt im vorliegenden Fall des PET-faserverstärkten PP/EPDM-TPVs als Haftvermittler. Das PP-Basismolekül des PP-g-MAHs interkaliert bzw. diffundiert dabei in das PP der TPV-Matrix sowie in das darin enthaltene, zur zusätzlichen Festigkeitssteigerung zuaddierte PP. Das in der Grenzschicht zwischen den Fasern und der Matrix liegende Bernsteinsäureanhydrid (BAH) geht kovalente Bindungen mit der Epoxidharzschichte der Fasern, oder bei einer nicht durchgängigen Faserbeschichtung zu den endständigen Gruppen der PET-Fasern ein (Bild 4.19).

In einer ersten Teilstudie wurde untersucht, wie die Rezepturkomponente PP-g-MAH das Matrixverhalten des Faserverbundwerkstoffs beeinflusst. Es wurde deshalb zunächst ein Anteil von 9,5 % des TPV-Grundcompounds durch PP-g-MAH substituiert. Um festzustellen, ob das BAH des PP-g-MAHs Rückwirkungen auf die Phasen der TPV-Matrix zeitigt, wurde anstelle des thermoplastischen Haftvermittlers der gleiche Anteil an PP-Homopolymer eingearbeitet.

Die Zugabe von massenmäßig jeweils gleichen Teilen von PP und PP-g-MAH zu der TPV-Matrix hat eine wertgleiche Anhebung der Zugfestigkeit um 35 % zur Folge, Überdies wird die Reißdehnung bei Einarbeitung des PP um 17 %, beziehungsweise um 11 % bei Zugabe des Haftvermittlers PP-g-MAH angehoben (vgl. Tabelle 4.5). Die annähernd gleichen Zugfestigkeitswerte der mit PP und PP-g-MAH versetzten TPV-Proben belegen, dass das BAH des PP-g-MAHs auf die TPV-Matrix keine festigkeitsmodifizierende Wirkung hat. Das zugesetzte PP bzw. das PP-g-MAH werden in die PP-Komponente der TPV-Matrix integriert. Die Zugfestigkeit eines TPVs wird bestimmt durch die Zugfestigkeit der Matrix und der dispers verteilten Elastomerphase, hängt aber desweiteren von der Haftung der TPV-Komponenten sowie von der Morphologie des TPVs ab. Wird der Anteil einer Komponente erhöht, so macht sich dies in einer Veränderung der Zugfestigkeit bemerkbar. Durch Anhebung des Thermoplastanteils mit seiner hohen Zugfestigkeit wächst die Zugfestigkeit des gesamten Zweiphasenwerkstoffs an, wie die ermittelten Werte belegen. Der Anstieg der Reißdehnung ist gleichfalls mit dem erhöhten PP-Anteil zu erklären, denn PP zeichnet sich durch sehr hohe Reißdehnungswerte aus. Die geringere Zunahme der Reißdehnung bei Zugabe von PP-g-MAH zu dem TPV-Grundcompound lässt auf chemische Wechselwirkungen schließen.

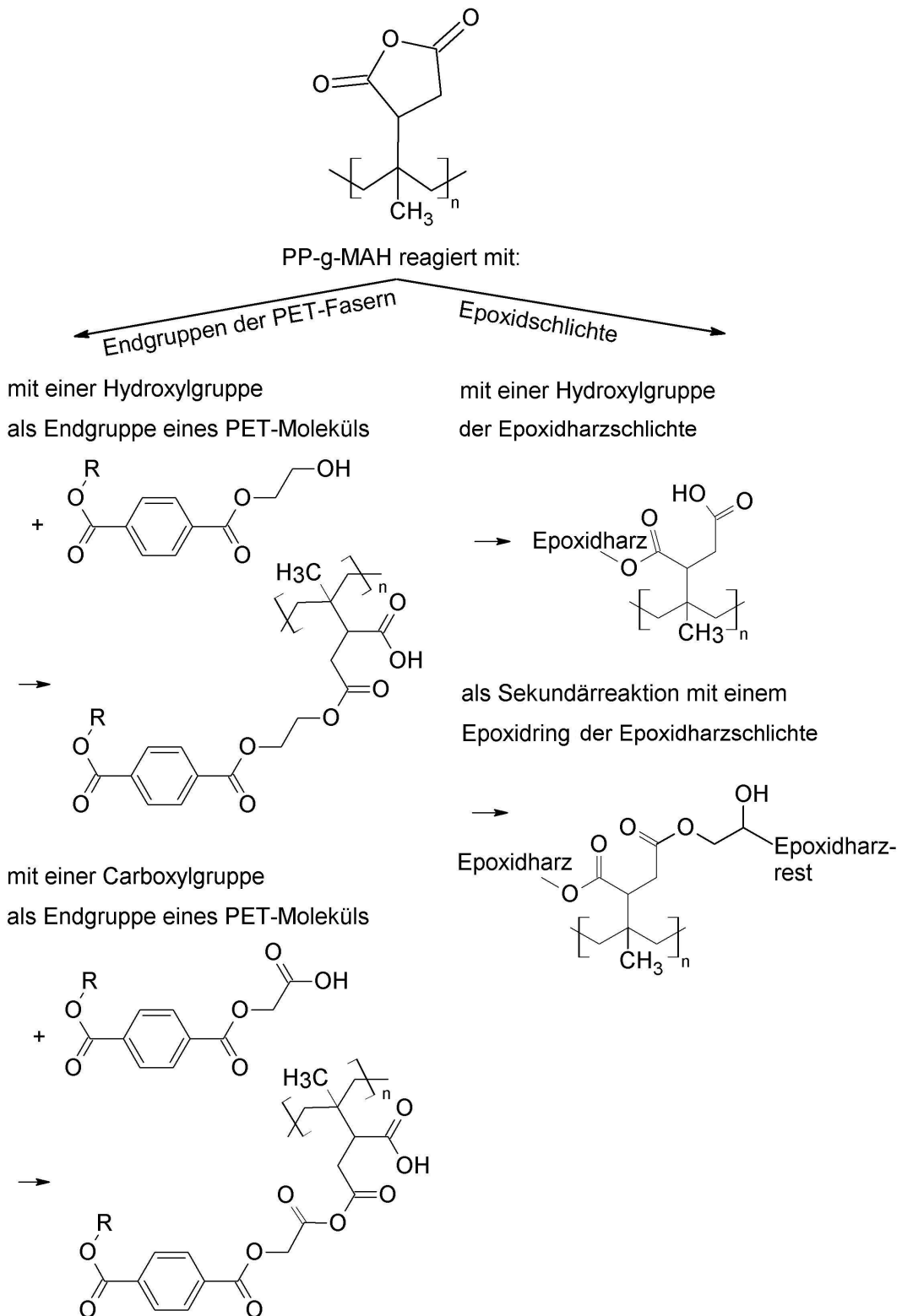


Bild 4.19: Mögliche Reaktionen des PP-g-MAHs mit PET-Fasern und deren Epoxidharzschichte

Tabelle 4.5: Mechanische Eigenschaftswerte nach Einarbeitung von PP und des gleichen Masseanteils PP-g-MAH in die TPV-Matrix, ohne Zugabe von PET-Fasern

Anteil thermoplastische Komponente	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % PP, 0 % PP-g-MAH	6,2	181
9,5 % PP	8,4	212
9,5 % PP-g-MAH	8,5	202
prozentuale Änderung	+35 %	+17 %/ +11 %

Tabelle 4.6: Mechanische Eigenschaftswerte von TPV-Composites bei Einarbeitung von 9,5 % PP-g-MAH und 21 % PET-Fasern in die TPV-Matrix ($T=180\text{ °C}$)

Anteile der thermoplastischen Komponente und der PET-Fasern	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % PP-g-MAH, 21 % PET-Fasern	4,8	97
9,5 % PP-g-MAH, 0 % PET-Fasern	8,5	202
9,5 % PP-g-MAH, 21 % PET-Fasern	9,0	83
prozentuale Änderung für den TPV-Faserverbundwerkstoff mit thermoplastischem Haftvermittler	+88 %	-14 %

Bei der Inkorporierung von PET-Fasern in die Matrix wird unter Verwendung des thermoplastischen Haftvermittlers eine weitere Festigkeitssteigerung gegenüber den vorgenannten Matrixvarianten erwartet. Um dies zu prüfen werden in dem Ansatz aus TPV-Grundcompound und PP-g-MAH ca. 21 % der TPV-Matrix durch PET-Faserverbindungen ersetzt, so dass die modifizierte Rezeptur nunmehr aus 21 % PET-Faserverbindungen, 2,5 % PP-Pulver, 9,5 % PP-g-MAH und PP/EPDM-TPV besteht.

Die Zugfestigkeit des TPV-Faserverbundwerkstoffs mit thermoplastischem Haftvermittler ist gegenüber der des haftvermittlerfreien TPV-Faserverbundwerkstoffs um 88 % angestiegen, die Reißdehnung dagegen lediglich um 14 % gesunken (vgl. Tabelle 4.6). Werden die Zugfestigkeitswerte des TPV-Faserverbundwerkstoffs mit thermoplastischem Haftvermittler mit denen des haftvermittlerhaltenden TPV-Grundcompounds verglichen, so stellt man fest, dass nur eine geringe Steigerung der Festigkeitswerte erreicht wird. Die

Anhebung der Zugfestigkeit des TPV-Faserverbundwerkstoffs erfolgt bei Zugabe des thermoplastischen Haftvermittlers primär durch die Thermoplastmatrix des PP-g-MAHs, die PET-Fasern tragen offenbar nur wenig zur Festigkeitssteigerung bei. Mit dem thermoplastischen Haftvermittler steht zwar mehr Thermoplastmaterial für eine leichte Faserbenetzung zur Verfügung, die Faser/Matrix-Kopplung bleibt aber unbefriedigend. Die Voraussetzung für eine chemische Anbindung ist eine Kopplungsreaktion zwischen dem MAH und den entständigen Hydroxylgruppen des PETs oder der Epoxidharzschichte der PET-Fasern. Diese Kopplungsreaktion findet offensichtlich nicht im erforderlichen Maße statt, wie aus der geringen Steigerung der Zugfestigkeit des TPV-Composites geschlossen werden kann. Die Schwächung des Materials durch unzulänglich eingebundene Fasern überwiegt. Hinweise auf nur vereinzelte kovalente Bindungen zwischen den PET-Fasern und dem PP-g-MAH gibt zudem die geringe, zusätzlich zu der durch PET-Fasern bewirkten Abnahme der Reißdehnung. Die gewünschte Steigerung der Zugfestigkeit konnte somit mit dem thermoplastischen Haftvermittler nicht erzielt werden.

4.4.2 Einsatz eines duroplastischen Haftvermittlersystems

Die Haftung eines Elastomers an organischen Synthesefasern wird in der Reifen- und Riemenindustrie seit Jahrzehnten mit Erfolg durch einen Haftvermittler auf Basis von Resorcinformaldehydharz (RFH) sichergestellt und praktiziert [115]. RFH gehört der Gruppe der Phenolharze an [116] (Bild 4.20). Phenolharze sind Produkte einer Polykondensationsreaktion von Phenolen und Formaldehyd. Sie werden, abhängig vom pH-Wert des für diese Reaktion eingesetzten Kondensationsmittels, in Novolake und Resole unterteilt. So entstehen Novolake bei einer sauren Kondensation mit Phenolüberschuss, während Resole aus einer basischen Kondensation mit einem Überangebot an Formaldehyd resultieren. Bei Novolaken sind die Phenolalkohole ausschließlich über Methylenbausteine gekoppelt. Resole weisen als Verbindung zwischen zwei Phenolalkoholen Methylen- oder Methylenetherbrücken auf, die paraständig zwischen den Phenolalkoholen liegen. Abhängig vom Säuregrad des Kondensationsmittels liegen sie entweder ortho-oder paraständig am Phenolalkohol [117].

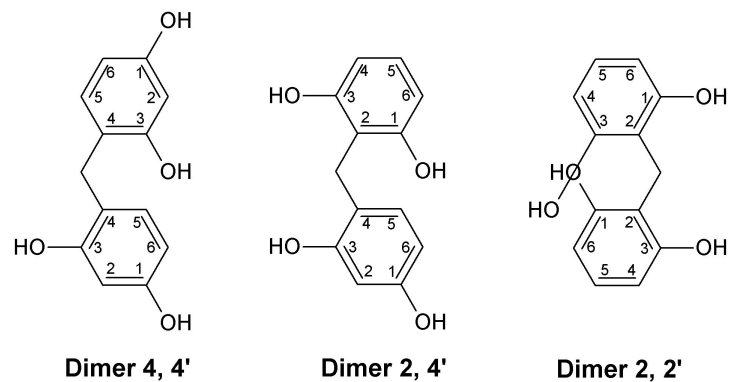


Bild 4.21: Resorcinaldehyd: Die Dimere des Resorcins verfügen über verschiedene Verbindungsmöglichkeiten, die wahrscheinlichste ist das Dimer 4 – 4' [117]

Im Rahmen dieser Studie kamen zwei verschiedene Novolake auf Basis von RFH als Radikalspender zum Einsatz. Als unmodifiziertes RFH wurde Penacolite Resin B-16-S von der Firma Indspec Chemical Corporation eingesetzt. Da unmodifizierte Novolake eine unerwünschte Feuchteaufnahme aufweisen, wurde als weiteres RFH der mit dem Aralkyl Styrol versetzte Typ B-21-S verwendet (Bild 4.22). Styrol reduziert durch seine hydrophoben Eigenschaften die Neigung des RFHs zur Wasseraufnahme. Ein Nebeneffekt der Modifikation mit Styrol ist eine verbesserte Kompatibilität und Haftung des an sich hochpolaren Moleküls gegenüber dem als Matrix eingesetzten PP/EPDM-TPV. Der styrolmodifizierte Typ weist zudem einen reduzierten Gehalt an freiem Resorcin von 6 % auf, während der unmodifizierte RFH-Typ noch 18 % enthält [121, 122]. Beide Typen enthalten kein freies Formaldehyd. Zur Klärung grundsätzlicher Mechanismen bei der Einarbeitung des duroplastischen Haftvermittlersystems in das TPV-Grundcompound wurde der RFH-Typ B-21-S eingesetzt. Ein Vergleich der Effektivität der beiden RFH-Typen im aufbereiteten Kompositum folgt nach der Ermittlung der für diesen Anwendungsfall idealen Haftvermittlerkombination.

Der Methylenakzeptor RFH reagiert bei Zugabe eines Methylenendonators und unter Zufuhr thermischer Energie, wodurch ein dreidimensionales duroplastisches Netzwerk ausgebildet wird, das eine gute Beständigkeit gegen hohe Prozesstemperaturen und mechanische Beanspruchung aufweist [115]. Als Methylenendonatoren werden üblicherweise Melaminharze eingesetzt, im vorliegenden Fall Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) (Bild 4.23). Das HMMM gehört zu den niedermolekularen, hochmethylierten, vollveretherten Melaminharzen, dessen Veretherungsalkohol Methanol ist. Obwohl HMMM in der idealen

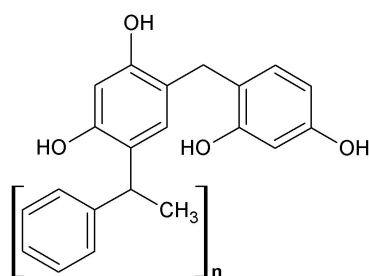


Bild 4.22: Molekülstruktur des styrolmodifizierten Resorcinformaldehyds [117]

Struktur sechs reaktionsfähige Gruppen enthält, werden bei einer Vernetzung maximal drei dieser funktionellen Gruppen umgesetzt [123]. Ohne Präsenz eines Katalysators benötigt HMMM eine Reaktionstemperatur von mindestens 180 °C, da der hohe Veretherungsgrad das Hexamethoxymethylmelamin reaktionsträge macht [124].

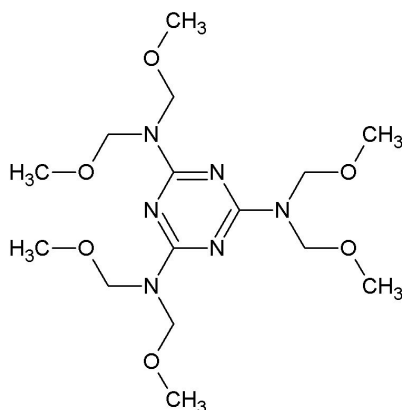


Bild 4.23: Molekülstruktur des Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) [123]

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen kam als Radikalakzeptor der HMMM-Typ Cyrez 964 LF der Firma Cytec Industries Inc. zum Einsatz. Dieser HMMM-Typ besteht aus 65 % aktivem, flüssigem HMMM Cyrez 963, das von 35 % gefälltem, als Träger fungierendem Siliciumdioxid imbibiert wurde [125]. Nach der Absorption liegt ein frei fließendes Pulver vor [126]. Die Rolle des Siliciumdioxids bei der Veretherungsreaktion von RFH und HMMM ist bislang nicht eindeutig geklärt. Laut [127] und [128] wird die Wirkungsweise mit einer Art katalytischer Funktion erklärt. Es ist denkbar, dass das Siliciumdioxid graduell HMMM abgibt und den Komponenten des Haftvermittlers somit Zeit läßt, um an die Grenzflächen, an der die Faser/Matrix-Haftung vollzogen werden soll, zu migrieren, ehe die endgültige Vernetzung stattfindet.

Die Methylolgruppe des HMMMs greift nicht-styrolmodifiziertes RFH an den Positionen 2 oder 6 des Resorcinrings zur Reaktion an (Bild 4.24). Bei dieser Veretherungsreaktion wird Methanol abgespalten und Hydroxyphenylmethylmelamin gebildet [117]. Als Sekundärreaktion nach Anbindung des RFHs an das HMMM ist es unter günstigen Reaktionsbedingungen möglich, dass die zu der bereits reagierten Methylolgruppe des HMMMs benachbarte mit der Hydroxylgruppe des RFHs unter Abspaltung von Methanol und Bildung einer 1,3-Oxazin-Struktur reagiert (Bild 4.25).

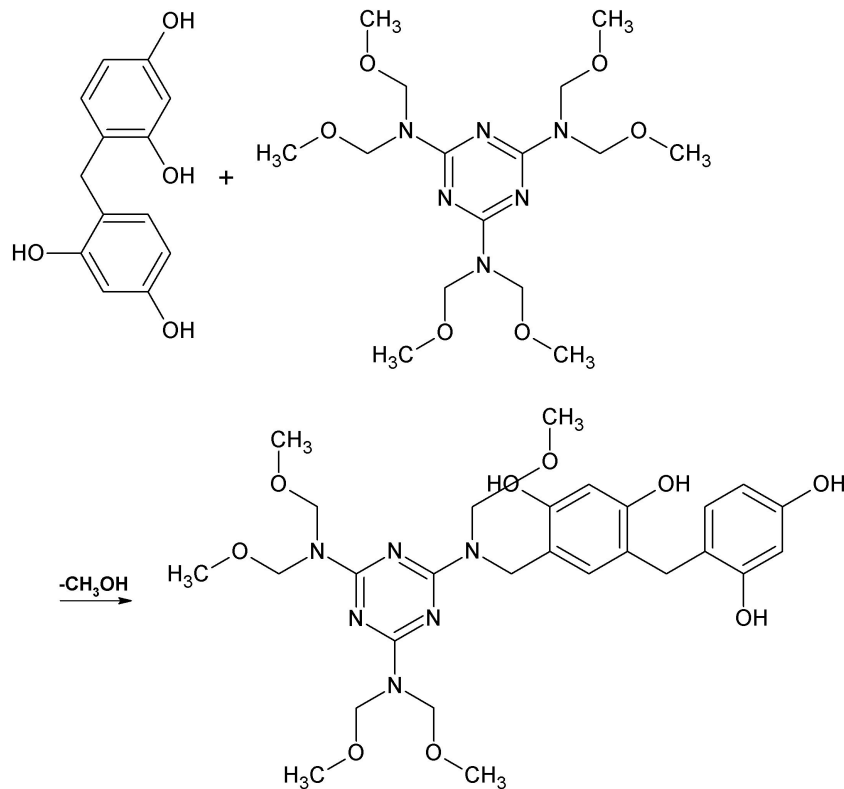


Bild 4.24: Primärreaktion des unmodifizierten RFH mit HMMM [117]

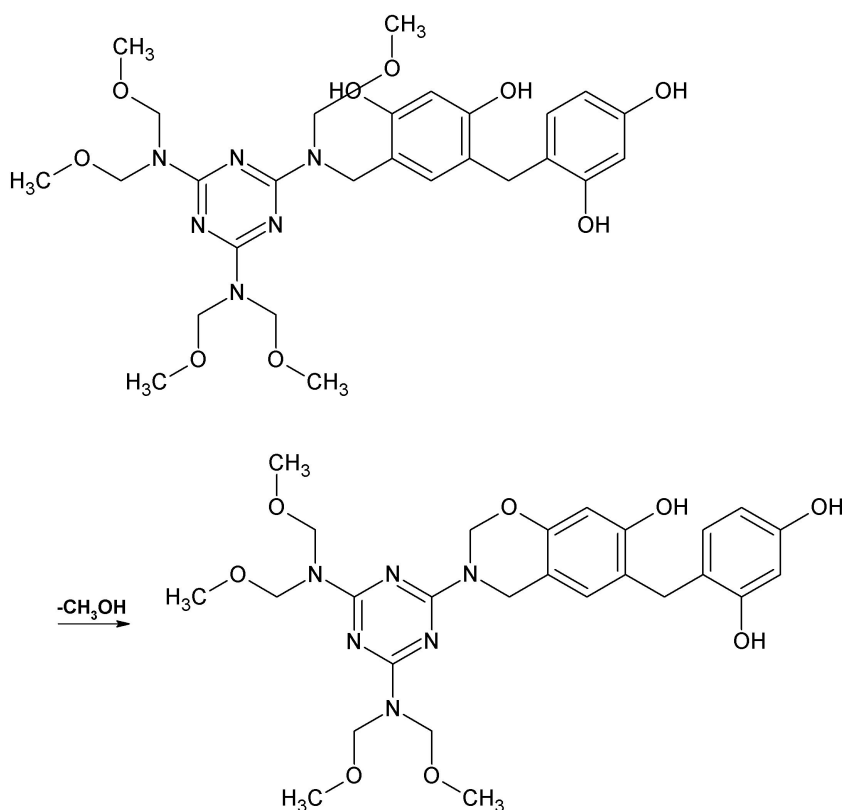


Bild 4.25: Sekundärreaktion des unmodifizierten RFH und des HMMM [117]

Styrolmodifiziertes RFH reagiert mit HMMM nicht nur am Resorcinring, die Methylolgruppe des HMMMs besitzt vielmehr die Möglichkeit, auch mit dem auf das RFH gepropften Styrolring zu reagieren. Auch hier wird Methanol als Synthesenebenprodukt abgespalten. Die Sekundärreaktion der Hydroxylgruppe des Resorcinrings mit einer benachbarten Methylolgruppe am HMMM ist weiterhin möglich.

In einer ersten Teilstudie wurde untersucht, wie sich die Rezepturkomponenten styrolmodifiziertes RFH und HMMM auf das Materialverhalten der TPV-Matrix auswirken, wenn sie als einzige zusätzliche Rezepturanteile eingesetzt werden. Es wurden deshalb zunächst Ansätze ohne Faserzugabe compoundingiert. Sowohl bei einem Verhältnis des styrolmodifizierten RFH zu HMMM von 1 : 1, wie auch bei einem Verhältnis von 1 : 2, veränderten sich die Werte für die mechanischen Eigenschaften nicht nennenswert (Tabelle 4.7). Das reine duroplastische Haftvermittlersystem hat in keiner Zusammensetzung Einfluss auf das mechanische Verhalten des TPVs, worin es sich wesentlich von der Wirkung des thermoplastischen Haftvermittlers unterscheidet. Das entstandene duroplastische Netzwerk fügt sich in die thermoplastische Matrix ein, ohne als Störstelle oder als zusätzlicher Verträglichkeitsmacher zu wirken.

Tabelle 4.7: Mechanische Eigenschaftswerte bei der Einarbeitung verschiedener Anteile styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in die TPV-Matrix, ohne PET-Faserzugabe

Anteile der Komponenten des duroplastischen Haftvermittlersystems		Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM		6,2	181
1 % styrolmodifiziertes RFH, 1 % HMMM		6,5	180
1 % styrolmodifiziertes RFH, 2 % HMMM		6,3	180
prozentuale Änderung		keine ausgeprägte Änderung der Werte	

Um die Wirkung des duroplastischen Haftvermittlersystems auf die Faser/Matrix-Wechselwirkungen zu studieren, werden, wie schon beim Einsatz des thermoplastischen Haftvermittlers, 21 Masse-% PET-Faserverovings zu dem mit duroplastischem Haftvermittlersystem versetzten TPV-Grundcompound zuaddiert. Dabei zeigen sich die folgenden Ergebnisse: Die Zugfestigkeit der TPV-Faserverbundwerkstoffe, bei denen das duroplastische Haftvermittlersystem zum Einsatz kam, liegt zwar um 22 % höher als die des TPV-Faserverbundwerkstoffs ohne duroplastisches Haftvermittlersystem, doch sind die Werte noch immer niedriger als die des TPV-Grundcompounds (Tabelle 4.8). Die Reißdehnung der Materialien hat sich nicht nur beträchtlich gegenüber der des TPV-Faserverbundwerkstoffs ohne Haftvermittler verringert, vor allem im Vergleich mit der Reißdehnung des TPV-Matrixmaterials zeigt sich eine signifikante Abnahme der Reißdehnung. Aus den ermittelten Werten erkennt man zwar eine positive Wirkung des duroplastischen Haftvermittlersystems, doch erscheint die Steigerung der Zugfestigkeit angesichts der beträchtlichen Minderung der Reißdehnung nicht akzeptabel. Die Wechselwirkung des duroplastischen Haftvermittlersystems beschränkt sich auf die Fasern, eine Interaktion mit dem TPV-Grundcompound ist offenbar nicht gegeben, was durch die von der Haftvermittlerzusammensetzung unabhängigen mechanischen Kennwerte dokumentiert wird. Die Hydroxylgruppen des styrolmodifizierten RFH reagieren unter Abspaltung von Wasser mit den

Hydroxylgruppen der Epoxidharzschichte und mit den bei unzulänglicher Schlichtebenetzung offen liegenden, endständigen Hydroxyl- und Carboxylgruppen der PET-Fasern [118, 129]. In einer Reaktion zwischen den endständigen Epoxidringen der Epoxidharzschichte und den Hydroxylgruppen des styrolmodifizierten RFHs werden weitere kovalente Bindungen ausgebildet. Zudem werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der PET-Faserschichte und dem RFH des duroplastischen Haftvermittlersystems aufgebaut. Wird der Anstieg der Zugfestigkeit bei Einsatz der beiden unterschiedlichen Haftvermittlersysteme zur Ankopplung der PET-Fasern miteinander verglichen, so zeigt sich, dass das duroplastische Haftvermittlersystem eine prägnantere Anhebung der mechanischen Eigenschaften als der thermoplastische Haftvermittler bewirkt. Das Ziel einer Erhöhung der Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Reißdehnung wird allerdings durch den ausschließlichen Einsatz des duroplastischen Haftvermittlersystems nicht erreicht.

Tabelle 4.8: Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung verschiedener Anteile styrolmodifizierten RFHs und HMMM in die mit 21 % PET-Fasern verstärkte TPV-Matrix

Anteile der Komponenten des duroplastischen Haftvermittlersystems	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM	4,8	97
1 % styrolmodifiziertes RFH, 1 % HMMM	5,9	61
1 % styrolmodifiziertes RFH, 2 % HMMM	6,0	61
prozentuale Änderung	+13 %	-29 %
<i>TPV-Matrix ohne PET-Fasern</i>	6,2	181

Um den mit dem duroplastischen Haftvermittlersystem umhüllten PET-Fasern den Charakter eines Fremdkörpers im TPV-Grundmaterial zu nehmen, soll weiterführend das PP-g-MAH in Kombination eingesetzt werden. Zunächst muss in diesem Zusammenhang die gemeinsame Wirkung der Haftvermittlerkombination im TPV-Grundcompound ohne

PET-Faserzugabe überprüft werden. Es zeigt sich eine merkliche Zugfestigkeitssteigerung von $6,2$ auf $8,7 \text{ N/mm}^2$ für die Materialien, welche styrolmodifiziertes RFH und HMMM im Verhältnis von $1 : 1$ und $2 : 1$ enthalten. Die Festigkeitsunterschiede zwischen den Proben, die den thermoplastischen Haftvermittler und die duroplastischen Haftvermittlerkombinationen enthalten bleiben mit $8,5$ zu $8,7 \text{ N/mm}^2$ marginal (vgl. Tabelle 4.9). Die wesentliche Festigkeitssteigerung gegenüber der TPV-Matrix rührt von der verstärkenden Wirkung des PPs her, das mit dem PP-g-MAH in die Rezeptur eingebracht wird. Die minimale Steigerung gegenüber dem TPV-Grundcompound mit thermoplastischem Haftvermittler basiert darauf, dass das PP-g-MAH mit dem duroplastischen Haftvermittlersystem kovalente Bindungen sowie Nebervalenzbindungen ausbildet (vgl. Bild 4.26). Die Hydroxylgruppen des styrolmodifizierten RFHs wandeln das Maleinsäureanhydrid in seine Carbonsäure um, die gleichzeitig an das styrolmodifizierte RFH ankoppelt. Zwischen den Molekülen des in das duroplastische Haftvermittlersystem eingebundene RFH und den Molekülen des PP-g-MAH entstehen als Nebervalenzbindungen Wasserstoffbrückenbindungen, die aber aufgrund ihrer geringen adhäsiven Wirkung eine gegenüber den kovalenten Bindungen der beiden Haftvermittlersysteme eine untergeordnete Rolle spielen. Insgesamt bringt die Kombination aus duroplastischem und thermoplastischem Haftvermittlersystem im TPV-Grundcompound, verglichen mit der Rezeptur, welche nur thermoplastischen Haftvermittler enthält, keine nennenswerte Zugfestigkeitssteigerung. Die jeweils mit einem einzigen Haftvermittler erzielten Zugfestigkeitssteigerungen werden bei kombiniertem Einsatz nicht summiert. Die Reißdehnung bleibt, wie aus Tabelle 4.9 hervorgeht, für alle Haftvermittlervarianten nahezu konstant. Gegenüber der Reißdehnung des TPV-Grundcompounds wächst sie überraschenderweise um 11% an.

Bei der Zugabe von 21% PET-Fasern zu dem mit den beiden Haftvermittlerkombinationen additivierten TPV-Grundcompound können die Haftvermittlersysteme ihre eigentliche Aufgabe, nämlich die kovalente Anbindung der Fasern an das TPV-Grundcompound, effizient erfüllen. Die Zugfestigkeitswerte dieser Materialien wachsen gegenüber dem des haftvermittlerfreien Materials signifikant an (vgl. Tabelle 4.10). Nachteilig ist der Abfall der Reißdehnungswerte, der aber die verbesserten Faser/Matrix-Wechselwirkungen belegt. Die Haftvermittlung zwischen den PET-Fasern und dem TPV funktioniert nach der Vorstellung einer Kette: PET-Fasern werden über kovalente Bindungen und Nebervalenzbindungen an das RFH angebunden, welches wiederum mit HMMM und PP-g-MAH reagiert. Die PP-Hauptkette des PP-g-MAHs ist über Nebervalenzkräfte in das TPV eingebunden. Zudem wird die Haftung durch eine gegenseitige Durchdringung und ein Ineinandergreifen der Fasern und der duroplastischen Netzwerkstruktur intensiviert [115]. Wird das Ver-

hältnis des styrolmodifizierten RFHs zu HMMM von 1 : 1 auf 1 : 2 angehoben, so sinkt die Zugfestigkeit ab. Das HMMM wird mit den Bestandteilen des TPV-Grundcompounds vor Zugabe der Fasern und des RFHs intensiv vermischt. Sobald das RFH zudosiert wird reagiert es bevorzugt mit dem Methylenodonator und bildet ein umso ausgedehnteres Netzwerk je mehr HMMM in der Rezeptur enthalten ist. Die Neigung des RFH zur Reaktion mit der Schlichte der PET-Fasern oder deren endständigen Gruppen ist dagegen nachrangig. Ein steigender HMMM-Anteil schirmt das RFH gegen die PET-Fasern und das PP-g-MAH ab, so dass weniger Kontakte zu den Fasern und dem thermoplastischen Haftvermittler entstehen. Ein gesteigerter Anteil an HMMM hat keinen Einfluss auf die Reißdehnung. Aus den genannten Gründen wird für die weiteren Optimierungsstudien ein RFH/HMMM-Verhältnis von 1 : 1 beibehalten.

Tabelle 4.9: Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung von 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH sowie verschiedenen Anteilen styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in das TPV-Grundcompound, ohne Zugabe von PET-Fasern

Anteile der haftvermittelnden Substanzen	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM, 0 % PP-g-MAH	6,2	181
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	8,5	202
1 % styrolmodifiziertes RFH, 1 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	8,7	201
1 % styrolmodifiziertes RFH, 2 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	8,7	202
prozentuale Änderung mech. Eigenschaften gegenüber Material ohne Haftvermittler	+40 %	+11 %

Einen Überblick über die Wirkung der beiden miteinander kombinierten Haftvermittler schaffen die Darstellungen der Zugfestigkeit und der Reißdehnung in Form von zwei Oberflächendiagrammen (Bild 4.27 und 4.28). Den Diagrammen liegen Messpunkte zu

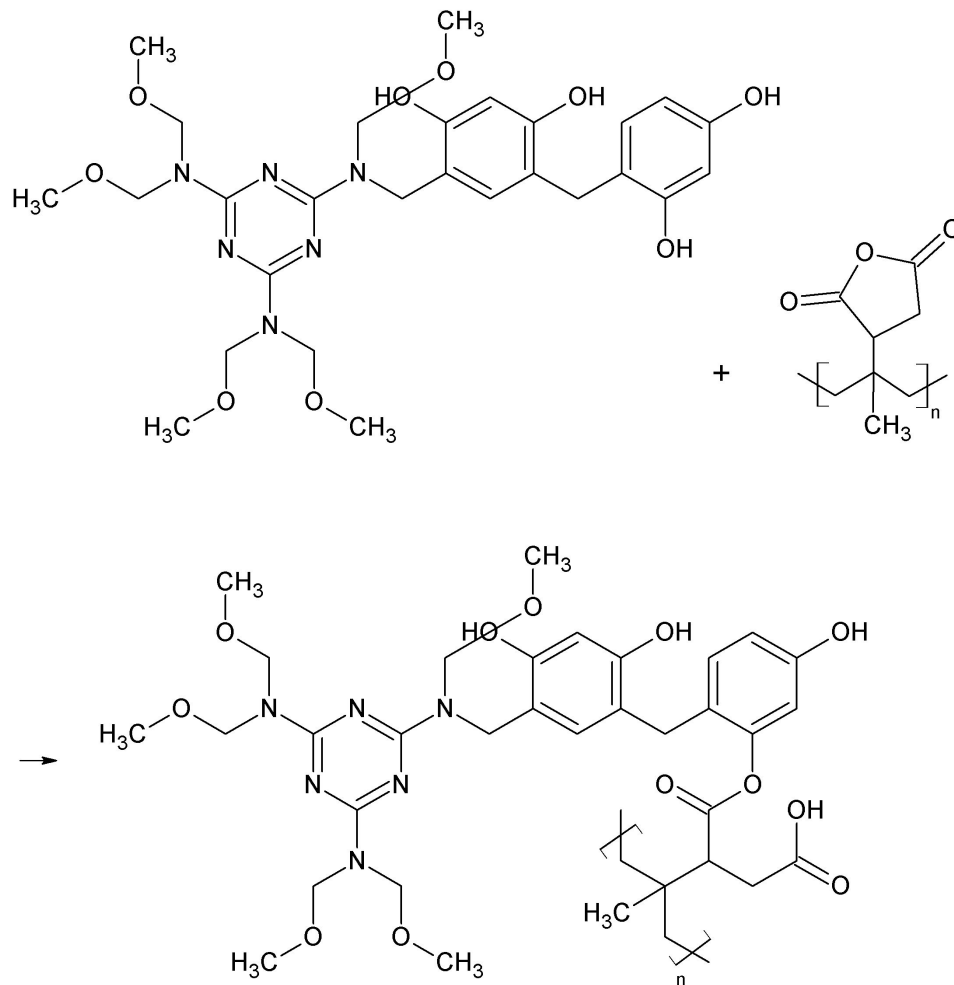


Bild 4.26: Reaktion des thermoplastischen Haftvermittlers mit dem duroplastischen Haftvermittlersystem am Beispiel des unmodifizierten RFHs

Grunde, die in Versuchen ermittelt wurden. Die Interpolation der Werte ergibt die dargestellten Raumflächen. Für das reine duroplastische Haftvermittlersystem ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf mit einem Maximum bei etwa 2 % styrolmodifiziertem RFH und 2 % HMMM. Ab diesem Maximum ist eine weitere Steigerung der Zugfestigkeit durch duroplastisches Haftvermittlersystem nicht mehr möglich. Es wird mehr duroplastisches Material gebildet als für eine Anbindung der Fasern erforderlich ist. Das überschüssige duroplastische Haftvermittlermaterial wird im TPV-Grundcompound akkumuliert und setzt dessen Festigkeit herab. Mit dem thermoplastischen Haftvermittler ergibt sich ein Festigkeitsanstieg nach einer Potenzfunktion. Durch den zunehmenden Anteil des Thermoplasten im TPV-Grundcompound wird die Zugfestigkeit kontinuierlich angehoben.

Tabelle 4.10: Mechanische Eigenschaftswerte von TPV-Composites bei der Einarbeitung von 21 % PET-Fasern, 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH und verschiedenen Anteilen styrolmodifizierten RFHs und HMMMs in das TPV-Grundcompound

Anteile der haftvermittelnden Substanzen	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM, 0 % PP-g-MAH	4,8	97
0 % styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	9	83
1 % styrolmodifiziertes RFH, 1 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	14,7	47
1 % styrolmodifiziertes RFH, 2 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	12,2	47
prozentuale Änderung gegenüber dem Material ohne Haftvermittler	+200 % und +155 %	-52 %

Bei Kombination der beiden Haftvermittlersysteme verschiebt sich das Maximum des parabelförmigen Verlaufs für die Zugfestigkeit mit steigendem thermoplastischem Haftvermittleranteil geringfügig zu höheren prozentualen Massenanteilen des duroplastischen Haftvermittlersystems. Werden beide Haftvermittler eingesetzt wird der Anstieg der Zugfestigkeit bei variierendem Anteil des thermoplastischen Haftvermittlers umso steiler je mehr duroplastischer Haftvermittler eingesetzt wird. Dies bestätigt das chemische Zusammenwirken der beiden Haftvermittler, dessen Auswirkungen sich bei höheren Quantitäten der Bestandteile zunehmend deutlicher zeigen. Ein größerer Anteil des thermoplastischen Haftvermittlers kompatibelisiert einen höheren Prozentsatz des duroplastischen Netzwerks, so dass es nicht mehr als Fremdkörper im TPV wirkt.

Für die Reißdehnung ergibt sich bei Zugabe von ausschließlich duroplastischem Haftvermittler der Verlauf einer nach oben geöffneten Parabel, deren Minimum sich bei jenem Haftvermittleranteil befindet, bei dem sich auch das Maximum der Zugfestigkeit zeigt (vgl. Bild 4.27). Beim Einsatz von reinem thermoplastischem Haftvermittler steigt die Reißdehnung mit zunehmendem Haftvermittleranteil nahezu linear an. Werden beide Haftvermittler eingesetzt, wird die Raumfläche der Reißdehnung umso steiler, je mehr thermoplastischer Haftvermittler zugegeben wird. Die Reißdehnungswerte werden umso geringer, je mehr thermoplastischer und duroplastischer Haftvermittler zugleich zugemischt werden.

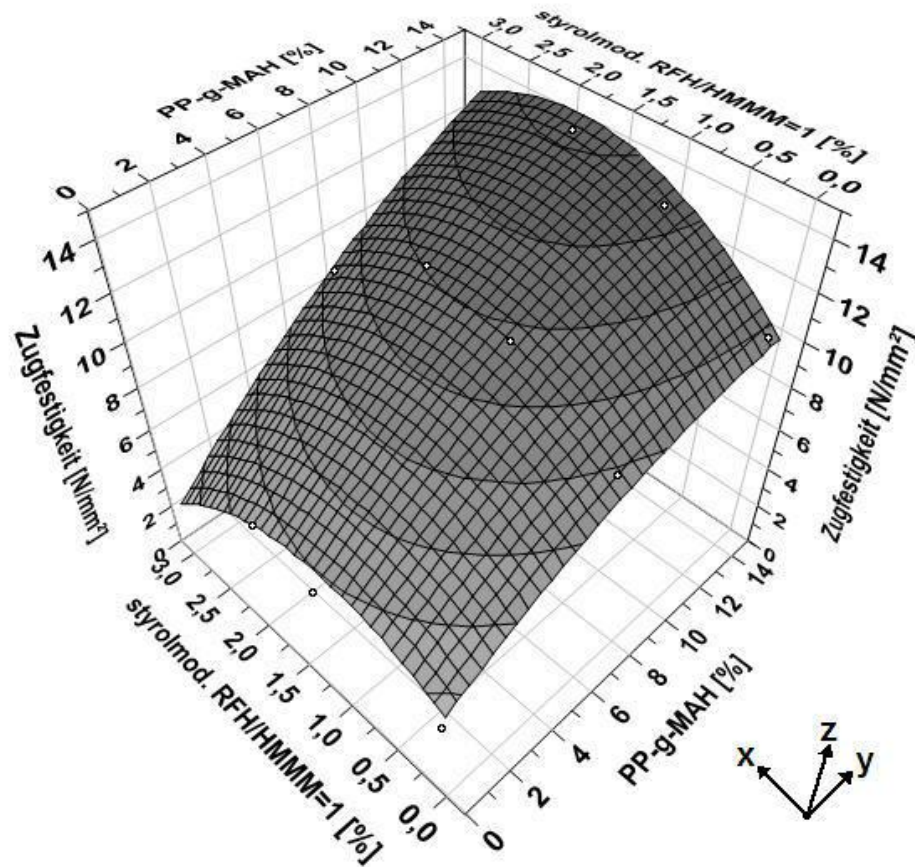


Bild 4.27: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Haftvermittler (RFH/HMMM = 1)

Das Zugfestigkeitsschaubild zeigt, dass das PP-g-MAH, in zunehmendem Maße zudosiert, zu einer stetigen Festigkeitssteigerung des Composites führt (Bild 4.27). Doch geht dabei, wie aus der Darstellung der Reißdehnung (Bild 4.28) deutlich wird, der Charakter eines TPVs verloren. Die Zugabemenge des duroplastischen Haftvermittlersystems ist auf einen Wert von jeweils ca. 2 % der Einzelbestandteile limitiert. Um die Reißdehnung auf einem hohen Niveau zu halten und gleichzeitig eine nennenswerte Zugfestigkeitsteigerung zu erreichen, empfiehlt es sich, den Masseanteil des thermoplastischen Haftvermittlers auf 9,5 % und den des duroplastischen Haftvermittlersystems auf 1 % RFH und 1 % HMMM festzulegen.

Um die Unterschiede in der Wirkung des unmodifizierten und des styrolmodifizierten RFHs als Komponente des duroplastischen Haftvermittlersystems zu eruieren werden beide duroplastischen Haftvermittlervarianten zusammen mit dem thermoplastischen Haftvermittler vergleichend in das faserverstärkte TPV-Grundcompound eingearbeitet (Tabel-

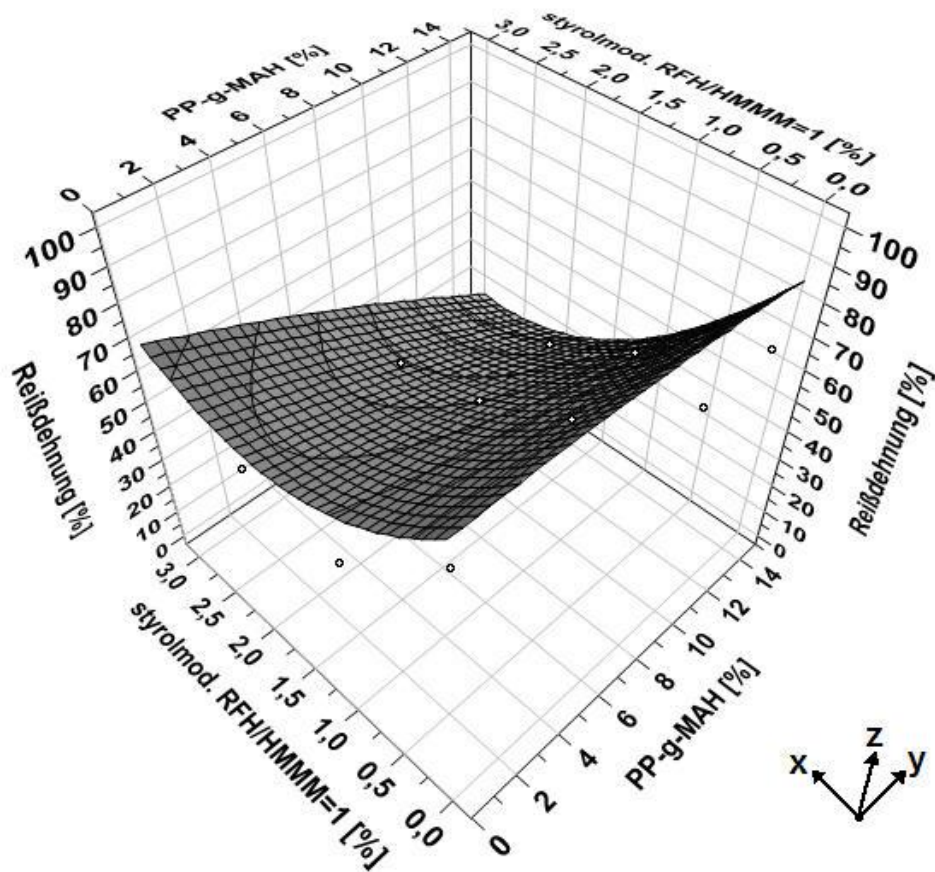


Bild 4.28: Reißdehnung in Abhängigkeit der Anteile der verschiedenen Haftvermittler (RFH/HMMM = 1)

le 4.11). Während die Reißdehnungswerte der faserverstärkten TPV-Grundcompounds für beide Rezepturvarianten mit 47 % übereinstimmen, wird durch die Inkorporierung des unmodifizierten RFHs in das faserverstärkte TPV-Grundcompound die Zugfestigkeit gegenüber der Einbringung von styrolmodifiziertem RFH geringfügig reduziert. Wurde der Gehalt an HMMM an anderer Stelle dieser Arbeit variiert, so konnte festgestellt werden, dass eine Veränderung des duroplastischen Netzwerks zu keiner Veränderung der Reißdehnungswerte, jedoch zu einer Änderung der Zugfestigkeit führt. Als Ursache dafür wird die reduzierte Ausbildung kovalenter Bindungen des RFHs mit der Epoxidharzschichte der PET-Fasern gesehen. Dies kann auf die Materialrezepturen mit unterschiedlichen RFH-Typen übertragen werden. Der styrolmodifizierte RFH-Typ bildet durch die gegenüber der unmodifizierten Komponente eine größere Zahl potentieller kovalenter Anbindungspunkte und durch den niedrigeren Gehalt freien Resorcins sowohl ein dichteres, ausgedehnteres duroplastisches Netzwerk, als auch, wegen der gegenüber dem unmodifizierten Molekül

des RFHs geringeren sterischen Hinderung, mehr kovalente Bindungen mit der Epoxidharzschichte der PET-Fasern aus.

Tabelle 4.11: Mechanische Eigenschaftswerte bei einer Einarbeitung von 21 % PET-Fasern, 0 % oder 9,5 % PP-g-MAH, 1 % HMMM und 1 % verschiedener RFH-Typen in das TPV-Grundcompound

Anteile der haftvermittelnden Substanzen	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
0 % un-/styrolmodifiziertes RFH, 0 % HMMM, 0 % PP-g-MAH	4,8	97
1 % unmodifiziertes RFH, 1 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	13,9	47
1 % styrolmodifiziertes RFH, 1 % HMMM, 9,5 % PP-g-MAH	14,7	47

4.5 Wirkung der Rezepturbestandteile und der Prozessbedingungen auf das sich einstellende Faserlängenspektrum

4.5.1 Faserlänge in Abhängigkeit vom Haftvermittlertyp

Bei der Ablängung der PET-Faserverovings durch Knetelemente hängt die erzielte mittlere Faserlänge primär von den rheologischen Eigenschaften der Matrix ab. Die Effizienz der Faserverstärkung hängt bis zu einem gewissen Grad auch von der Länge der Fasern ab. Daraus ergibt sich die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen dem sich einstellenden Faserlängenspektrum und dem eingesetzten Haftvermittler besteht, welcher auf die rheologischen Compositeigenschaften zurückzuwirken vermag, und ob darüber hinaus noch weitere Einflussparameter existieren.

Wie aus den in Bild 4.29 gezeigten lichtmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht, wird bei der Einarbeitung der PET-Faserverovings mit dem Schneckengrundkonzept in Verbindung mit drei rechtsgängigen Knetblöcken der Länge 72 mm (vgl. Bild 4.11 und Bild 4.12)

eine mittlere Faserlänge von $\bar{l}_F = 200 \mu\text{m}$ erzielt (Teilbild 1). Die Zugabe von 9,5 % des thermoplastischen Haftvermittlers bewirkt eine weitere, allerdings geringfügige Fasereinkürzung (Teilbild 2). Der Großteil der Fasern besitzt eine Länge von $\bar{l}_F \approx 100 \mu\text{m}$ und nur wenige weisen eine Faserlänge von $\bar{l}_F = 200 \mu\text{m}$ auf. Die kritische Faserlänge $l_{F,krit}$ ist unterschritten, die Faserpartikel wirken lediglich als Füllstoff. Wird dem faserversetzten TPV-Grundcompound lediglich das duroplastische Haftvermittlersystem zugemischt, so entsteht eine Mischung aus langen ($600 \mu\text{m}-1 \text{ mm}$) und kurzen ($50 \mu\text{m}-200 \mu\text{m}$) Fasern (Teilbild 3), wobei die mittlere Faserlänge \bar{l}_F größer als die im reinen TPV-Grundcompound ist. Für das entstehende Faserlängenspektrum ist es ohne Bedeutung, ob das Verhältnis von styrolmodifiziertem RFH zu HMMM 1 : 1 oder 1 : 2 beträgt. Die Zugabe beider Haftvermittlertypen in der in Tabelle 4.11 notierten Formulierung (1 % mod. RFH, 1 % HMMM und 9,5 % PP-g-MAH) führt zu den mit $600 \mu\text{m} \leq \bar{l}_F \leq 3000 \mu\text{m}$ längsten PET-Fasern im Composite (Teilbild 4).

Mittels Oszillationsrheometrie werden bei einer Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ die rheologischen Stoffwertfunktionen $\eta(\omega)$, $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ des verschiedene Haftvermittlertypen, jedoch keine PET-Fasern enthaltenden TPV-Grundcompounds gemessen. Aus den Bildern 4.30 und 4.31 wird offenkundig, dass die unterschiedlichen Haftvermittler die rheologischen Eigenschaften der Compounds nur in geringem Maße verändern. Das Fließverhalten der Compounds kann deshalb nur einen begrenzten Einfluss auf das resultierende Faserlängenspektrum haben. Für alle Compounds fällt die Viskosität bei doppeltlogarithmischer Auftragung mit wachsender Frequenz linear ab, was für strukturviskose Medien typisch ist. Die Viskositätsfunktionen des TPV-Grundcompounds ohne Haftvermittler und die des TPV-Grundcompounds mit duroplastischem Haftvermittlersystem verlaufen deckungsgleich. Dennoch ergeben sich bei der Compositeaufbereitung unterschiedliche Faserlängenverteilungen. Noch deutlicher ist dieser Effekt bei den beiden Viskositätsfunktionen des TPV-Grundcompounds mit thermoplastischem Haftvermittler und des TPV-Grundcompounds mit beiden Haftvermittlertypen zu beobachten. Die Viskositätsfunktionen sind praktisch identisch, doch sind die resultierenden Faserlängenspektren überaus unterschiedlich. Für das resultierende Faserlängenspektrum sind aber auch Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') der Compounds relevant. Während die Verlustmodulfunktionen für alle Compounds bis auf das mit beiden Haftvermittlertypen versehene nahezu deckungsgleich verlaufen, sind die Speichermodulfunktionen ähnlich wie die Viskositätsverläufe in zwei Gruppen aufgesplittet.

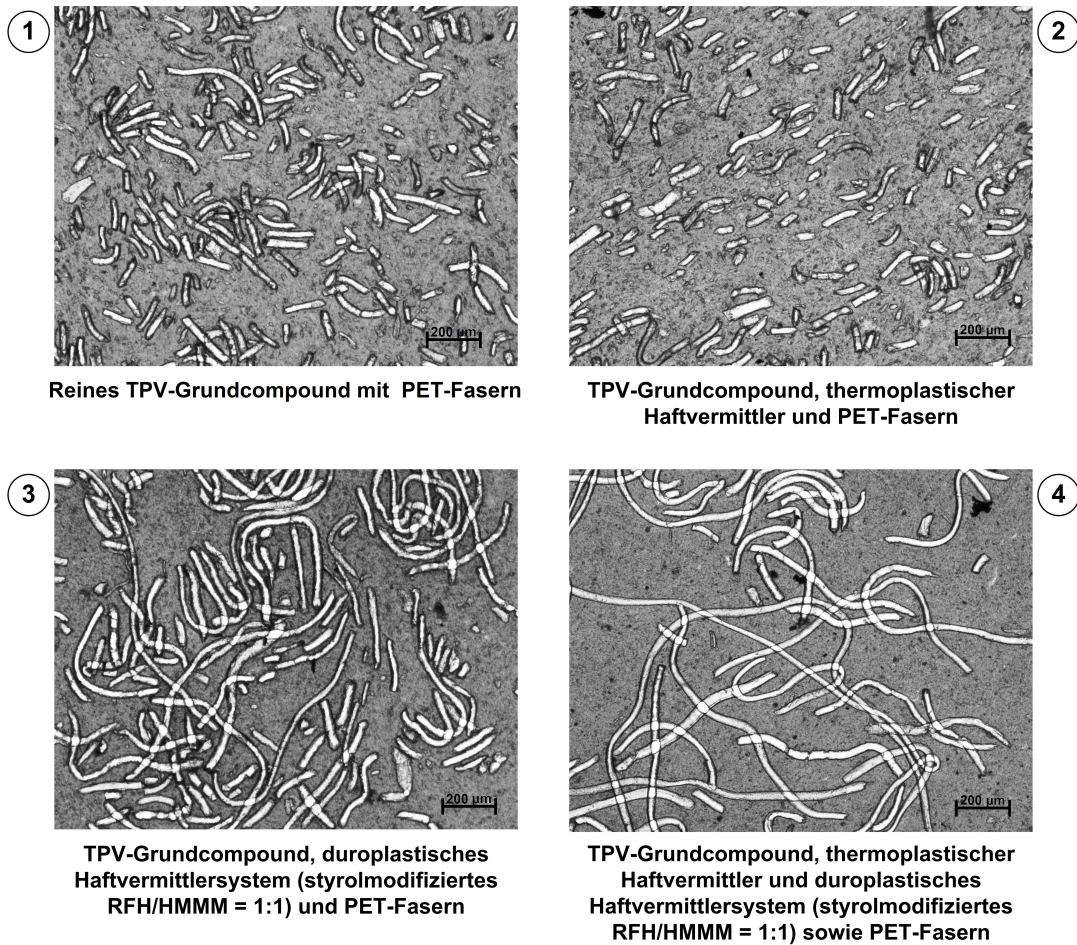
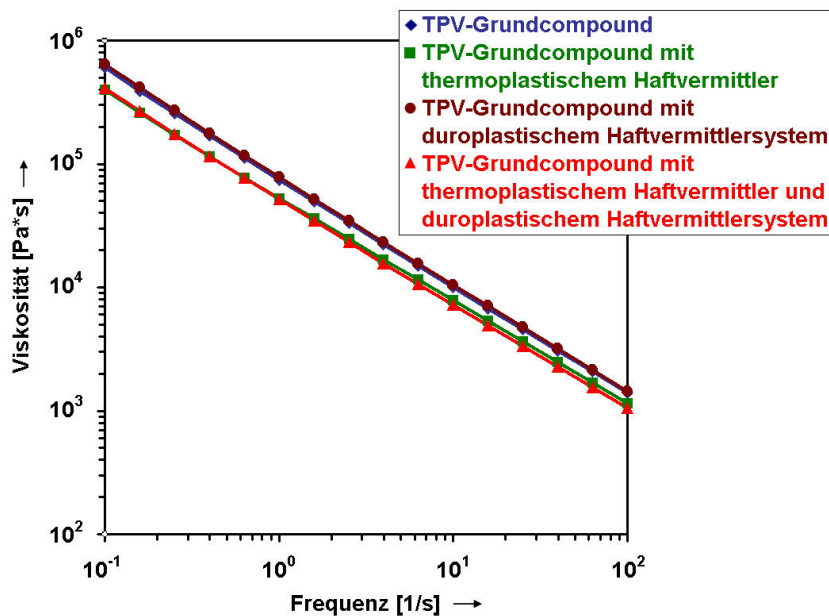


Bild 4.29: Faserlängen in Abhängigkeit von den verwendeten Haftvermittlern

Bild 4.30: Viskositätsfunktionen des mit den verschiedenen Haftvermittlern versetzten TPV-Grundcompounds für $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$

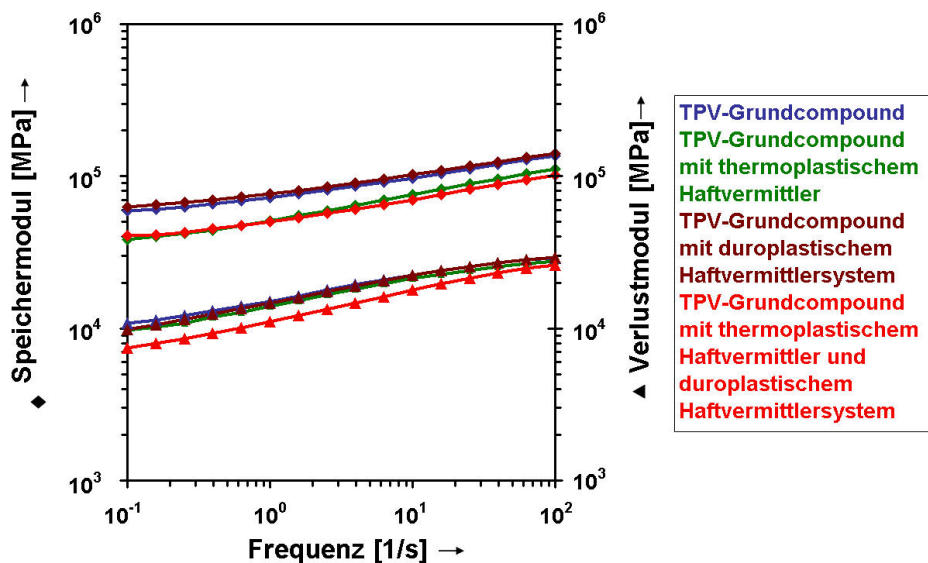


Bild 4.31: Speicher- und Verlustmodulfunktionen des mit den verschiedenen Haftvermittlerformulierungen versetzten TPV-Grundcompounds

Die Länge der PET-Fasern im TPV-Grundcompound wird, wie diese Studien belegen, offenbar weniger durch die rheologischen Compositeigenschaften, als vielmehr durch die während des Compoundierprozesses aufgebauten und von der Haftvermittlerformulierung abhängigen Faser/Matrix-Wechselwirkungen bestimmt.

Die Zugfestigkeit des Composites wird bei einer Kombination des thermoplastischen und des duroplastischen Haftvermittlersystems durch zwei Effekte verbessert: Zum einen durch eine optimierte Haftung des TPV-Grundcompounds an den Fasern und zum andern durch eine extensivierte Faserlänge aufgrund der veränderten Rezeptur. Um festzustellen, welcher Effekt für die Zunahme der Zugfestigkeit primär verantwortlich zeichnet, werden vergleichende Versuche mit PET-Schnittfasern durchgeführt.

4.5.2 Vergleich der Polyethylenterephthalat-Schnittfasern und der im Extruder abgelängten Polyethylenterephthalat-Faserrovings

Bei Faserrovings, die während der Extrusion abgelängt werden, hängt die resultierende Faserlänge, wie gezeigt, vom zugegebenen Haftvermittler ab. Um den Einfluss einer veränderten Faserausgangslänge zu ermitteln und diese in Relation zur Wirkung des Haftvermittlers zu setzen, wird TPV-Grundcompound, welches mit 21 % PET-Schnittfasern

verstärkt wurde, auf seine Zugfestigkeit und Reißdehnung hin untersucht. Diese Materialeigenschaften werden schließlich mit denen des rovingverstärkten Composites verglichen.

PET-Schnittfasern besitzen gegenüber PET-Faserrovings den Vorteil einer uniformen Faserausgangslänge. Diese liegt bei den verwendeten PET-Schnittfasern bei $2,2 \text{ mm}$. Nach dem Compoundierschritt wird mittels Lichtmikroskopie eine weitgehend einheitliche Restfaserlänge von 1 mm detektiert (Bild 4.32). Die Länge der geschnittenen Faserrovingsabschnitte liegt bei Verwendung einer Rezeptur aus thermoplastischem Haftvermittler und duroplastischem Haftvermittlersystem im Mittel über der Länge der PET-Schnittfasern von 1 mm (vgl. Bild 4.29).

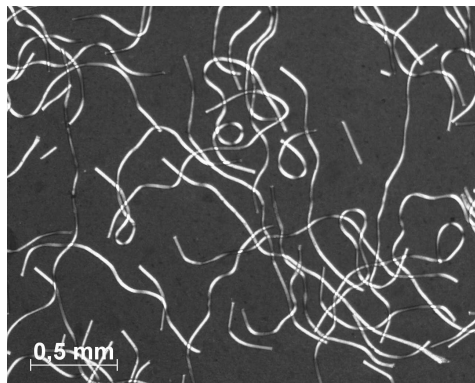


Bild 4.32: PET-Schnittfasern nach dem Compoundieren bei $T = 180 \text{ °C}$

Aufgrund des festgestellten Faserlängenspektrums wird für die PET-Schnittfasern bei gleicher Zugabemenge eine niedrigere Zugfestigkeit und eine höhere Reißdehnung des Composites als für die PET-Faserrovings verstärkten Materialien erwartet. Die Erwartung hinsichtlich der Zugfestigkeit wird bestätigt, die Reißdehnung ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich (Tabelle 4.12).

Als Erkenntnis daraus ergibt sich, dass die beträchtliche Zugfestigkeitszunahme und der Reißdehnungsabfall, die sich im Zuge der Compositeoptimierung zeigt, auf die effiziente Wirkung des kombinierten Haftvermittlersystems zurückzuführen ist. Da die Faserlängen im TPV-Grundcompound, wie zuvor beschrieben, nicht hinreichend genau bestimmt werden können, ist eine präzisere Aussage als die der Dominanz der Faser/Matrix-Wechselwirkungen auf die mechanischen Eigenschaften nicht möglich.

Tabelle 4.12: Mechanische Eigenschaften von Composites bei der Einarbeitung von 21 % PET-Fasern in unterschiedlicher Ausgangsform, 9,5 % PP-g-MAH, 1 % HMMM und 1 % styrolmodifiziertes RFH in das TPV-Grundcompound

Faserausgangsform	Zugfestigkeit [N/mm^2]	Reißdehnung [%]
PET-Faseroovings	14,7	47
PET-Schnittfasern	13,0	44
prozentualer Unterschied der Werte	-12 %	0 %

4.5.3 Variation der Prozesstemperatur bei der Formgebung in zweiter Wärme

Die Compoundiertemperatur bei der Einbringung von PET-Fasern in das PP/EPDM-TPV-Grundmaterial ist durch die Temperatur, bei der die PET-Fasern retardieren, begrenzt. Durch Einsatz des duroplastischen Haftvermittlersystems, das kovalente Kopplungsstellen zwischen Fasern und Matrix initiiert, scheint es möglich derartige Composites über die für PET-Fasern an sich schädliche Retardationstemperatur zu erwärmen und dabei deren mechanische Eigenschaften aufrecht zu erhalten.

Um das Schädigungsverhalten der PET-Fasern als Funktion der sekundären Verarbeitungstemperatur und abhängig vom Typ des Haftvermittlers beschreiben zu können, wurde ein mit thermoplastischem Haftvermittler und PET-Fasern bei 180 °C versetztes TPV-Grundcompound mittels einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 220 M in zweiter Wärme bei Zylindertemperaturen zwischen 180 und 240 °C zu Zugstäben spritzgegossen. Nachfolgend wurde deren Zugfestigkeit und Reißdehnung gemessen. Ebenso wurde mit TPV-Grundcompound verfahren, in das bei 180 °C die Kombination aus thermoplastischem und duroplastischem Haftvermittlersystem und PET-Fasern eincompoundiert wurden. Als Referenzmaterial wurde ein ohne PET-Fasern in erster Wärme zu Zugstäben spritzgegossenes PP/EPDM-TPV herangezogen. Auf Proben, die ausschließlich duroplastischen Haftvermittler ohne PET-Fasern enthalten, wurde bei dieser Untersuchung verzichtet, da sich diese aufgrund der sehr niedrigen Zugfestigkeit und einer großen Reißdehnung als nicht praxisrelevant herausgestellt haben.

Um die Zugfestigkeiten und Reißdehnungen der aufbereiteten Composites bequem mit den entsprechenden Größen des PP/EPDM-TPVs vergleichen zu können werden für das jeweilige Material die Einzelwerte auf den Maximalwert bezogen. Die Ergebnisse bei einer

Temperatur von $T_{SGZ} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen den schon in den Tabellen 4.6 und 4.10 vorgestellten Eigenschaftsparametern.

Die PP/EPDM-TPV-Matrix besitzt eine im ganzen Temperaturbereich konstante, geringe Zugfestigkeit (vgl. Bild 4.33). Wird sie in Relation zum Höchstwert gesetzt, so werden kleine Schwankungen, die aus Messunsicherheiten beim Zugversuch und bei der Probenherstellung resultieren, deutlich erkennbar. Die Zugfestigkeit des faserverstärkten TPV-Grundcompounds mit thermoplastischem Haftvermittler hat ihren höchsten Wert bei einer Spritzgießtemperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Ab dieser Temperatur sinkt die Zugfestigkeit, ab $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Steigung der Funktion $R_m(T)$ größer. Dieser Abfall setzt sich bis zu einer Spritzgießzylindertemperatur von $225 \text{ }^\circ\text{C}$ fort. Der erreichte Grenzwert liegt bei 40 % der anfänglichen Zugfestigkeit. Der erste Abfall der Zugfestigkeit ist durch das temperaturbedingte Schrumpfen einzelner Fasern verursacht. Der zweite Einbruch der Zugfestigkeit liegt in einer vollkommenen Schädigung aller PET-Fasern aufgrund zu hoher Plastifikattemperaturen begründet. Die PET-Fasern haben sodann keine verstärkende Wirkung mehr, sie agieren vielmehr als Füllstoff. Das starke Schrumpfen der PET-Fasern belegt die mangelhafte Anbindung der PET-Fasern an die Matrix bei ausschließlichem Gebrauch thermoplastischen Haftvermittlers. Durch die zusätzliche Einbringung des duroplastischen Haftvermittlersystems wird der Abfall der Zugfestigkeit verzögert. Er setzt erst bei einer Spritzgießtemperatur von $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ein und hat bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$, der maximal realisierten Formgebungstemperatur der Versuche, noch keinen Grenzwert erreicht. Die sich bei diesen Versuchsbedingungen einstellende Zugfestigkeit liegt bei rund 55 % des Anfangswertes. Das duroplastische Haftvermittlersystem, das die PET-Fasern umhüllt und kovalent an die Matrix ankoppelt, verhindert zunächst eine Retardation der Fasern. Dieser Effekt wird um 20 K zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Reißdehnung des PP/EPDM-TPVs nimmt über dem vermessenen Temperaturbereich linear zu (vgl. Bild 4.34). Werden Fasern und thermoplastischer Haftvermittler zugemischt, so bleibt die Reißdehnung zunächst konstant. Ab $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Spritzgießtemperatur steigt sie steil an, ein Grenzwert wird bis $240 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht vorgefunden. Die PET-Fasern halten die Reißdehnung solange niedrig bis sie weitgehend retardiert sind. Beginnend mit der für diesen Vorgang charakteristischen Temperatur von ca. $205 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt das Composite ein Verhalten wie das PP/EPDM-TPV. Bei zusätzlich zuaddiertem duroplastischem Haftvermittlersystem steigt die Reißdehnung, analog zum PP/EPDM-TPV bis zu einer Formgebungstemperatur von $210 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Hier setzt die Schädigung der PET-Fasern ein und die Reißdehnung fällt ab. Durch das duroplastische Haftvermittlersystem ist nicht nur die Änderung der Reißdehnung mit 20 % des Maximalwerts sehr gering, auch wird der

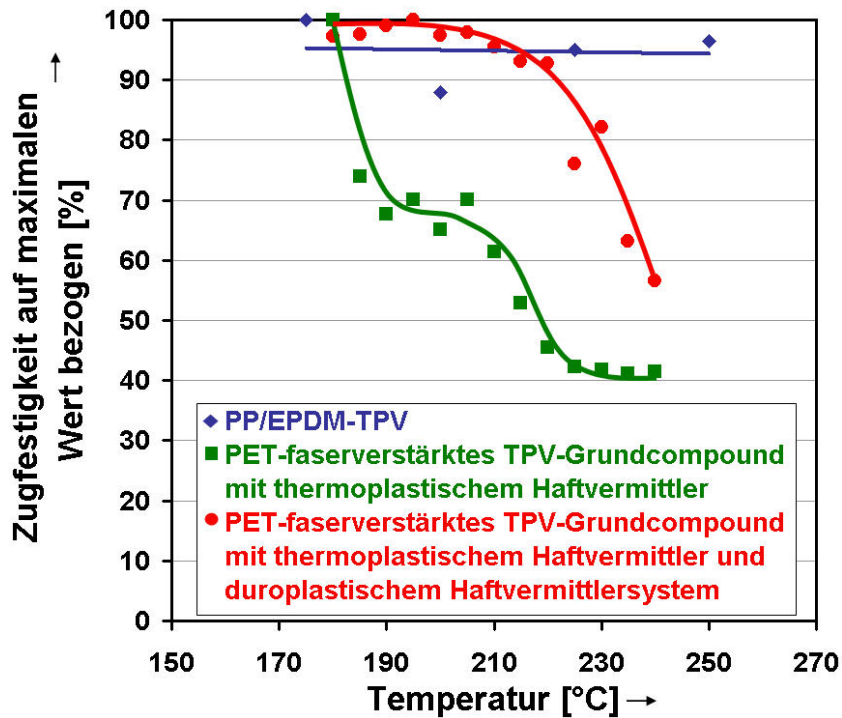


Bild 4.33: Bezogene Zugfestigkeitswerte von verschiedenen Rezepturansätzen als Funktion der Spritzgießtemperatur

sonst bei höheren Verarbeitungstemperaturen stattfindende weitere Anstieg in einen Abfall der Reißdehnung verkehrt. Das homogen verteilte und gut an die Matrix angebundene Verstärkungsmedium mindert die Reißdehnung mit steigender Formgebungstemperatur. Nachreaktionen des Haftvermittlersystems während des Spritzgießens wirken sich zusätzlich verringernd auf die Reißdehnung aus.

Dieses besondere Materialverhalten ist für die Verarbeiter derartiger Composite äußerst attraktiv. Durch ein zu enges Verarbeitungstemperaturfenster können leicht Schädigungen des Verbundwerkstoffs durch Dissipationseffekte oder falsch eingestellte Zylindertemperaturen entstehen. Eine Verbreiterung des Verarbeitungsfensters, wie durch das duroplastische Haftvermittlersystem geschehen, erweitert in vorteilhafter Weise das Verarbeitungs- und Anwendungsfeld solcher Materialien.

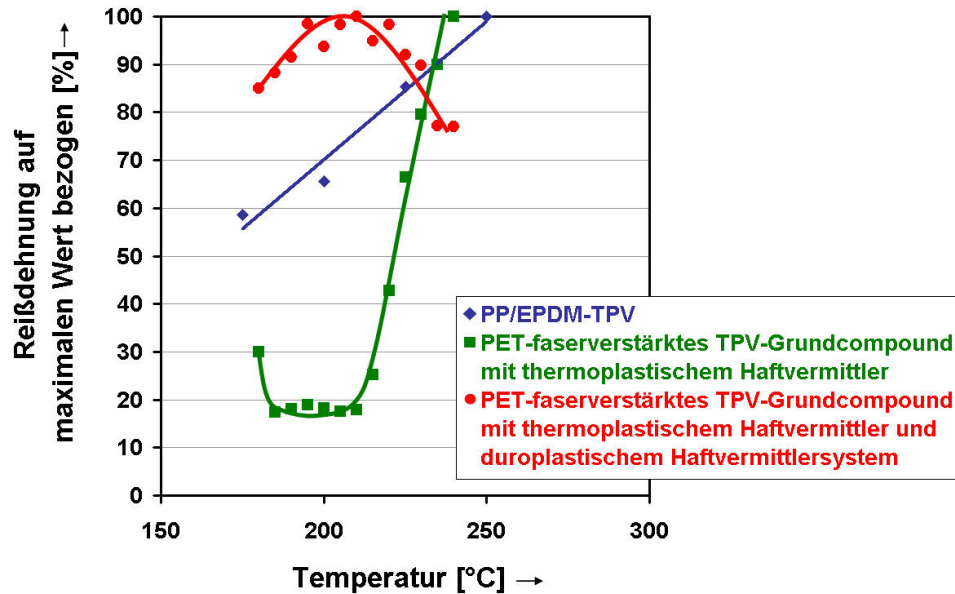


Bild 4.34: Bezogene Reißdehnungswerte von verschiedenen Rezepturansätzen als Funktion der Spritzgießtemperatur

4.5.4 Faserverteilung in der Matrix aus thermoplastischem Vulkanisat

Die Gleichverteilung der PET-Fasern ist ein wesentliches Kriterium für die sich einstellenden Zugfestigkeits- und Reißdehnungswerte von faserverstärkten Kunststoffen. Bei den bislang diskutierten Schneckenkonzepten wurde primär Wert auf das Ablängen der PET-Faserverovings gelegt (vgl. Absatz 4.3.2). Dabei wurden keine zusätzlichen Funktionselemente zum Auflösen von Faseragglomeraten bzw. Faserclustern eingesetzt. Eine unbefriedigende Fasergleichverteilung konnte trotzdem nicht festgestellt werden. Die Auswirkungen von für die Fasergleichverteilung förderlichen Schneckenelemente auf das PET-Faserspektrum im TPV sollen dennoch analysiert werden, um herauszufinden, ob eine weitere Steigerung der mechanischen Compositeigenschaften durch eine vollständige Faservereinzelung möglich ist. Dabei soll auch der optimale Elementtyp für diese Aufgabenstellung ermittelt werden.

Zum Erzielen einer optimalen Faservereinzelung und Fasergleichverteilung werden Turbinenmischelemente und die von Ruch [010] beschriebenen Multikämmelemente in die engere Wahl gezogen (Bild 4.35). Sie werden nach der Ablängzone für die PET-Faserverovings in das Schneckenkonzept integriert, wobei sie konventionelle Fördererlemente auf einer Länge von $L = 1,4D$ ersetzen. Diese bezogene Länge entspricht 4 Kämmelemen-

ten oder 3 Turbinenmischelementen. Es wurden jeweils 5 Mischelementsätze installiert. Als Referenz zur Ermittlung der Wirkung dieser distributiven Mischelemente auf die PET-Faserverteilung wird das bislang für die PET-Faserverovingablängung bevorzugt eingesetzte Schneckengrundkonzept, in das 3 rechtsgängige Knetblöcke der Länge 72 mm integriert sind, herangezogen (vgl. Bild 4.11 und Bild 4.12).

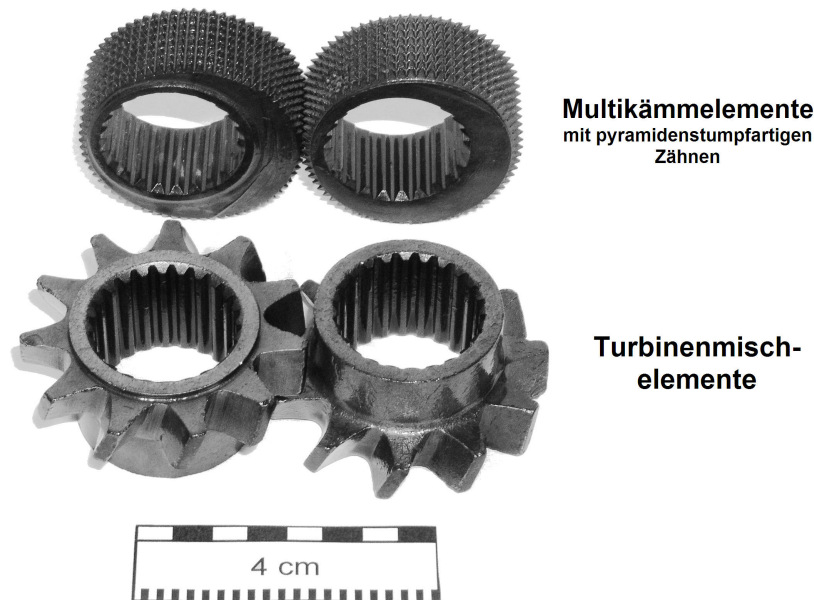


Bild 4.35: Multikämmelemente und Turbinenmischelemente

Lichtmikroskopische Aufnahmen dokumentieren die Gestalt und Verteilung der PET-Fasern im TPV bei Verwendung derartiger distributiv arbeitender Funktionselemente (vgl. Bild 4.36). Bei der als Referenz dienenden Probe liegen Faserelemente mit einer Länge von 1 bis 2 mm neben nur 200 μm langen vor. Der Einsatz von Turbinenmischelementen führt zu mittleren PET-Fasertlängen im Bereich von 2 – 3 mm, kurze Faserstücke liegen nur vereinzelt vor. Multikämmelemente erzeugen dagegen überwiegend Fasern mit einer Länge 200 μm , Fasern im mm-Bereich sind deutlich in der Minderheit. Auch entstehen durch Multikämmelemente Faserpartikel, die so fein sind, dass sie in Bild 4.36 nicht mehr erkennbar sind und somit auch keine verstärkende Funktion mehr übernehmen können.

Nach dem Passieren der 72 mm langen Knetblöcke mit breiten Knetscheiben sind die Fasern abgelängt und in die Schmelze inkorporiert. Wie bereits festgestellt, eignen sich Turbinenmischelemente nicht zur Faserablängung, was für die Aufgabenstellung des distributiven Mischens ohne weitere Reduktion der Faserlänge von Vorteil ist [131]. Die-

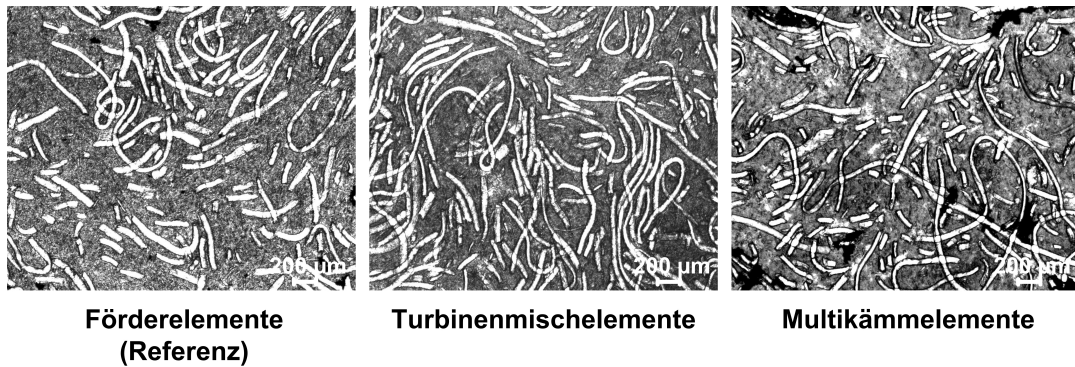


Bild 4.36: Aussehen der PET-Fasern bei Einsatz verschiedener Dispergier-elemente

se Elemente streifen nicht wie die herkömmlichen Fördererlemente die Zylinderwand ab. Zwischen der Zylinderwandung und den Flanken der Turbinenmischelemente existiert bei dem hier zum Einsatz gekommenen Maschinentyp ein Radialspiel von 1 mm , welches deutlich größer ist als bei den Fördererlementen [132]. Auch ist der Zwickelbereich zwischen den Schnecken bei Turbinenmischelementen weiter als bei Fördererlementen. Die geometriebedingten Zonen mit einer niedrigen Scherdeformation bei Turbinenmischelementen verringern die auf die PET-Fasern wirkenden Beanspruchungen. Die von den breiten Knetblöcken abgelängten Fasern durchlaufen die vollkommen mit Plastifikat gefüllte Zone der Turbinenmischelemente, ohne dass sie besonders beansprucht würden. Die mechanische Beanspruchung in den teilgefüllten Fördererlementen sind infolge der fortwährenden Umlagerung der Schmelze deutlich größer. Bei den Multikämmelementen durchlaufen die PET-Fasern einen $0,5\text{ mm}$ engen Zwickelbereich zwischen den Schnecken und werden während dieser Passage durch die pyramidenstumpfförmigen Zähne geschädigt.

Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen ist für die unterschiedlichen Elementtypen kein Unterschied in der Fasergleichverteilung zu erkennen. Was die Zugfestigkeits- und Reißdehnungswerte angeht, so überlagert sich der Effekt der Faserlängenvariation mit dem einer möglichen besseren Fasergleichverteilung. Ein Zugewinn an Zugfestigkeit unter Beibehaltung der Reißdehnung wird einzig beim Einsatz von Turbinenmischelementen festgestellt. Die Zugfestigkeit steigt hier durch die gute Verteilung von PET-Fasern mit einheitlicher und großer Länge gegenüber dem Referenzwert um 14% an, die Reißdehnung bleibt unverändert. Hingegen ändert sich die Zugfestigkeit bei Einsatz von Multikämmelementen gegenüber dem Referenzwert nicht, jedoch steigt die Reißdehnung aufgrund der kürzeren Faserstücke um 17% an.

4.5.5 Faserlänge in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

Eine Variation des Faserlängenspektrums von PET-Fasern kann bei Faserrovings über die rheologischen Eigenschaften der Matrix, über das Schneckenkonzept oder über die Schneckendrehzahl erfolgen. Nach Diskussion des Einflusses der beiden erstgenannten Stoff- und Prozessgrößen wird mit der optimierten Rezeptur und Schneckengeometrie (drei Knetblöcke der Länge 72 mm in das Schneckenrundkonzept integriert (vgl. Bild 4.11 und 4.12)) die Wirkung der Schneckendrehzahl auf das resultierende Faserlängenspektrum untersucht.

Die mit zunehmender Schneckendrehzahl anwachsenden Deformationsgeschwindigkeiten und Verformungsspannungen führen, wie sich durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen belegen lässt, zu einer beträchtlichen Faserlängeneinkürzung (vgl. Bild 4.37). Bei einer Schneckendrehzahl von $n = 100 \text{ 1/min}$ hat der Großteil der Fasern eine mittlere Länge von 2 mm . Bei einer Erhöhung der Schneckendrehzahl auf $n = 200 \text{ 1/min}$ wird die mittlere Faserlänge auf ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$ reduziert. Der Anteil an zu Feinstpartikeln zerkleinerten Fasern nimmt mit steigender Schneckendrehzahl zu. Andererseits ist die Verteilung der Fasern im Material bei heraufgesetzter Schneckendrehzahl offensichtlich homogener. In Bezug auf Zugfestigkeit und Reißdehnung überlagern sich diese beiden Phänomene. Als Referenz dient die Schneckendrehzahl $n = 150 \text{ 1/min}$, da diese für die schon durchgeführten Ablängversuche zur Anwendung kam. Die Zugfestigkeit für eine Schneckendrehzahl von $n = 100 \text{ 1/min}$ liegt um 23 % höher als die bei $n = 150 \text{ 1/min}$, jene bei $n = 200 \text{ 1/min}$ liegt um 10 % niedriger als der Referenzwert. Die Reißdehnung ist bei $n = 100 \text{ 1/min}$ um 39 % kleiner als die bei $n = 150 \text{ 1/min}$, die Reißdehnung für $n = 200 \text{ 1/min}$ ist hingegen um 53 % größer als der Referenzwert. Die abnehmende Reißdehnung bei zunehmender Zugfestigkeit legt nahe, eine Schneckendrehzahl von $n = 150 \text{ 1/min}$ zu wählen, da durch das Vorliegen homogen verteilter Fasern mit einer günstigen Faserlänge adäquate Zugfestigkeits- und Reißdehnungswerte erreicht werden.

Wird bei den Compoundierversuchen mit PET-faserverstärktem TPV-Grundcompound die Schneckendrehzahl sukzessive erhöht, so führt dies zu einer Absenkung des dem Extruder abverlangten Drehmoments (Bild 4.38). Aufgrund des strukturviskosen Verhaltens sinkt bei erhöhter Schneckendrehzahl die Viskosität des Matrixmaterials. Zudem werden die Fasern stärker eingekürzt. Die Homogenität des Materials nimmt zu, auch werden die Fasern vorteilhafter filamentisiert.

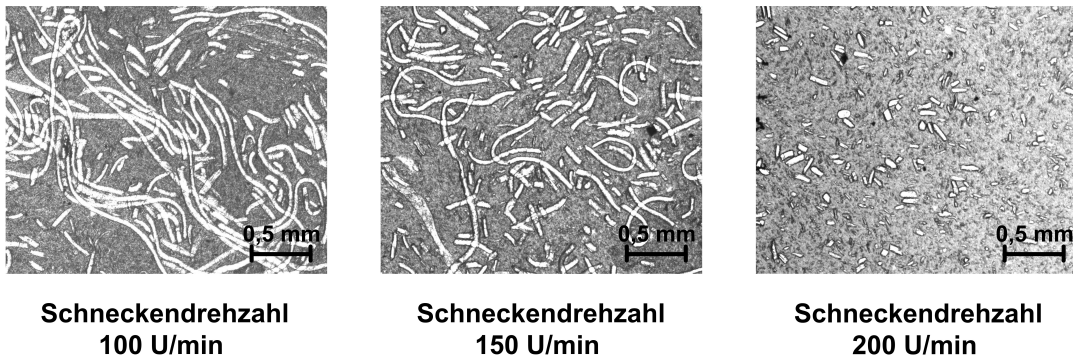


Bild 4.37: Faserlängen, die im Compound aus unterschiedlichen Drehzahlen resultieren

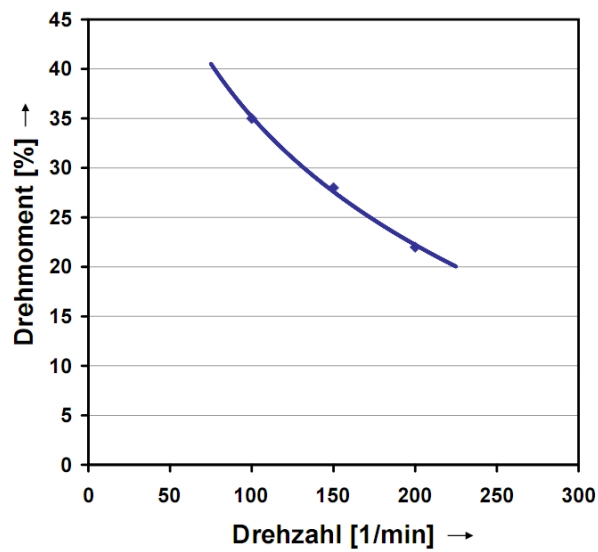


Bild 4.38: Drehmomentbedarf bei der Einarbeitung von PET-Fasern in ein mit der Haftvermittlerkombination versetztes TPV in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

5 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung eines neuartigen PA 12/EOCP-TPVs vorgestellt.

Um die an sich unverträglichen Phasen kompatibel zu machen, wurde ein Teil des EOCPs mit Maleinsäureanhydrid gepfropft. Es wurde nachgewiesen, dass das Pflöpfresultat von Art und Anteil des Peroxids abhängt, das als Radikalspender eingesetzt wurde. Fand das Peroxid DTBP Verwendung, so konnte im Vergleich zum Peroxidtyp DTBPH, deutlich mehr BAH nachgewiesen werden, welches als Indikator für den Erfolg der Pflöpfungsreaktion dient.

Die Vernetzung des EOCPs wurde zunächst ausschließlich mit dem Peroxid DTBP durchgeführt. Das Vernetzungsergebnis war nicht zufriedenstellend, da der maximal erreichte Gelgehalt nur geringfügig über 40 % lag, ein zu geringer Wert, um dem Material gummielastische Eigenschaften aufzuprägen. Zur Verbesserung der TPV-Eigenschaften war der Einsatz einer Coagens notwendig. Es wurden die beiden Coagenzien EGDMA und 1,4-BDDMA erprobt. Beide vermochten den Vernetzungsgrad auf über 90 % zu steigern. EGDMA führte allerdings zu kleineren Elastomerpartikeln im TPV, woraus sich in vorteilhafter Weise ein deutlich abgesenkter Druckverformungsrest ergab. Diese beiden Faktoren deuten zudem auf eine hohe Vernetzungsdichte hin. Deshalb wurden die weiteren Versuche unter Einsatz der Coagens EGDMA durchgeführt.

Ein Haftvermittleranteil von 10 *phr* bewirkte durch die damit erzeugbaren kleinen und separierten Elastomerpartikel einen niedrigen Druckverformungsrest sowie vorteilhafte Reißdehnungs- und Zugfestigkeitswerte.

Um die Härte des TPVs flexibel den jeweiligen Anforderungen anpassen zu können, wurden niedermolekulare Zusatzstoffe, sogenannte Extender, erprobt. Vorgestellt wurde ein unpolarer, sich in das EOCP einlagernder, niedermolekularer Flexibilisator. Er senkte den Gelgehalt soweit ab, dass die negativen Auswirkungen auf die gummielastischen Eigenschaften den Nutzen einer Härtereduktion überwogen. Bei der Optimierung des Schneckenkonzepts zeigte sich, dass eine intensive thermische und mischtechnische Homogenisierung in dem Schneckenabschnitt vor der Vernetzerdosierstelle für die Ausbildung der angestrebten kleinen Elastomerpartikel notwendig ist. Im Schneckenabschnitt

nach der Vernetzerzugabestelle müssen zudem lange Verweilzeiten, sowie hohe Deformationsgeschwindigkeiten und Verformungsspannungen realisiert werden, um eine perfekte Partikeldispersierung sicherzustellen.

Sollen in ein kommerziell erhältliches PP/EPDM-TPV zur Steigerung der Zugfestigkeit PET-Fasern eingearbeitet werden, besteht die Problematik zunächst in der Dosierung und Ablängung der Fasern im Zuge des Compoundierprozesses. In dieser Arbeit wurden dafür mit dem Einsatz von Segmentmischelementen und extrabreiten Knetblöcken zwei Lösungswege beschrieben. Anhand von Vergleichsstudien mit einem EOCP-Typ und dem PP/EPDM-TPV konnte festgestellt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen rheologischen Stoffeigenschaften der Versuchsmaterialien die Segmentmischelemente für die Ablängung der PET-Fasern im EOCP gut geeignet sind, während die extrabreiten Knetblöcke diese Aufgabe im PP/EPDM-TPV optimal lösen.

Für die Anbindung der PET-Fasern im TPV wurde die Wirkung verschiedener Haftvermittler detailliert untersucht. Zum Einsatz kamen der thermoplastische Haftvermittler PP-g-MAH und das duroplastische Haftvermittlersystem RFH und HMMM sowie eine Kombination dieser beiden. Der alleinige Einsatz des thermoplastischen Haftvermittlertyps bewirkte keine nennenswerte Steigerung der Zugfestigkeit. Eine Kombination der beiden Haftvermittlertypen bewirkte hingegen eine wesentliche Steigerung der Zugfestigkeit um bis zu 200 % und eine Senkung der Reißdehnung um nur 50 %. Doch resultiert diese Eigenschaftsverbesserung nicht nur aus einer Intensivierung der Haftung der Fasern an der Matrix, sondern auch aus einer Erhöhung der Faserlänge bei Verwendung des kombinierten Haftvermittlersystems. Abschließend wurde der Einfluss des Faserlängenspektrums im TPV auf die Compositteeigenschaften analysiert. Das duroplastische Haftvermittlersystem schützt die PET-Fasern vor Temperaturspitzen und reversiblen Deformationen bei der Verarbeitung, was durch gezielte Spritzgießversuche unter Variation der Verarbeitungstemperatur nachgewiesen wurde.

Für die Gleichverteilung der Fasern sind distributiv arbeitende Schneckenelemente erforderlich. Hierfür haben sich Turbinenmischelemente bewährt, die zudem große Restfaserlängen garantieren. Zudem hat sich gezeigt, dass die Faserlänge in hohem Maße durch die eingestellte Schneckendrehzahl bestimmt wird, für die ein Kompromisswert gefunden wurde.

Literaturverzeichnis

- [001] DOLANSKY, T. GEHRINGER, M. NEUMEIER, H.: *TPE-Fibel: Grundlagen, Spritzguss*. 1. Auflage. Ratingen: Dr. Gupta Verlag (2007)
- [002] WITTIG, W.R.: TPE - eine Chance für die Partnerschaft von Elastomerverarbeitern und der Automobilindustrie. – *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter* (Tagungsband des VDI-Verlags), 3-37 (1997)
- [003] THOMAS, C.: Übersicht über die Stoffgruppe der gummielastischen Werkstoffe. – *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter* (Tagungsband des VDI-Verlags), 39-56 (1997)
- [004] ALSHUTH, T.: Physikalisch-technische Eigenschaften von TPE-Werkstoffen. – *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter* (Tagungsband des VDI-Verlags), 57-72 (1997)
- [005] DE, S.K. WHITE, J.R.: *Short Fibre-Polymer Composites*. 1. Auflage. Cambridge: Woodhead Publishing Limited (1996)
- [006] O'CONNOR, G.E. FATH, M.A.: Thermoplastic Elastomers, Part I. – *Rubber World*, Volume 185(3), 25 (1981)
- [007] O'CONNOR, G.E. FATH, M.A.: Thermoplastic Elastomers, Part II. – *Rubber World*, Volume 185(4), 26 (1982)
- [008] FRITZ, H.-G.: Thermoplastische Elastomere: Polymerwerkstoffe mit hohem Zukunftspotential. – *Aufbereitungstechnik 2007* (Tagungsband des VDI-Verlags), 3-46 (2007)
- [009] SPRENGER, B.: Schläuche für Turbolader - Elastomere Antwort auf den Dieselboom. – *Gummi Fasern Kunststoffe*, Volume 60, Issue 4, 222-227 (2007)
- [010] RUCH, J.: Entwicklung von Polymerwerkstoffen unter Einbeziehung der nachwachsenden Rohstoffe Stärke und Flachs. – *Dissertation* (Stuttgart) (2003)

- [011] UTRACKI, L.A. KAMAL, M.R.: The Rheology of Polymer Alloys and Blends. – UTRACKI, L.A.: *Polymer Blends Handbook, Volume 1*. 1. Auflage. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers Verlag (2002)
- [012] ANDERLIK, R.: Herstellung thermoplastischer Elastomere auf der Basis silanvernetzter PP/EPDM-Mischungen. – *Dissertation* (Stuttgart) (1994)
- [013] SHONAIKE, G.O. SIMON, G.P.: *Polymer Blends and Alloys*. 1. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc. (1999)
- [014] CHEREMISINOFF, N.P.: *Handbook of Polymer Science and Technology, Volume 4: Composites and Specialty Applications*. 1. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc. (1989)
- [015] FRITZ, H.-G. BÖLZ, U. CAI, Q.: Innovative TPV Two-Phase Polymers: Formulation, Morphology Formation, Property Profiles and Processing Characteristics. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 39, Issue 6, 1087-1099 (1999)
- [016] UTRACKI, L.A.: *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1989)
- [017] LEGGE, N.R.: Thermoplastic Elastomers Today. – ISMITHERS RAPRA: *Thermoplastic Elastomers II: Processing and Performance*. 1. Auflage. European Rubber Journal and Rapra Technology Ltd. (1989)
- [018] CORAN, A.Y. PATEL, R.P.: Thermoplastic Elastomers based on Dynamically Vulcanized Elastomer-Thermoplastic Blends. – HOLDEN, G. KRICHELDORF, H.R. QUIRK, R.P.: *Thermoplastic Elastomers*. 3. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 143-182 (2004)
- [019] NAGATANI, A. ENDO, T. HIROTSU, T. FURUKAWA, M.: Preparation and Properties of Cellulose-Olefinic Thermoplastic Elastomer Composites. – *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 95, 144-148 (2005)
- [020] METTEN, M.: Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden und die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronenbestrahlung. – *Dissertation* (Darmstadt) (2002)
- [021] SCHARNOWSKI, D.: Characterisation of the Influence of Coolingrates on Structure and Properties of Dynamic Vulcanizates . – *Dissertation* (Halle) (2005)

- [022] RODGERS, B.: *Rubber Compounding: Chemistry and Application*. 1. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc. (2004)
- [023] HUANG, H. IKEHARA, T. NISHI, T.: Observation of Morphology in EPDM/Nylon Copolymer Thermoplastic Vulcanizates by Atomic Force Microscopy. – *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 90, 1242-1248 (2003)
- [024] KONING, C. VAN DUIN, M. PAGNOUILLE, C. JEROME, R.: Strategies for Compatibilization of Polymer Blends. – *Progress in Polymer Science*, Volume 23, 707-757 (1989)
- [025] BASULI, U. CHAK, T.K. NASKAR, K.: Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers Based on Silicone Rubber and an Ethylene-Octene Copolymer by Dynamic Vulcanization. – *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 108, 1079-1085 (2008)
- [026] BHOWMICK, A.K. STEPHENS, H.L.: *Handbook of Elastomers*. 2. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc. (2001)
- [027] HERBST, R.: Compoundieren von Thermoplastischen Elastomeren. – *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter* (Tagungsband des VDI-Verlags), 73-102 (1997)
- [028] FAKIROV, S.: *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*. 1. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH (2005)
- [029] FISCHER, W.K.: Thermoplastic Blend of Partially Cured Monoolefin Copolymer Rubber and Polyolefin Plastic. – *United States Patent 3,758,643* (1973)
- [030] CORAN, A.Y. DAS, B. PATEL, R.P.: Thermoplastic Vulcanizates of Olefin Rubber and Polyolefin Resin. – *United States Patent 4,130,535* (1978)
- [031] SCHULDT, T.: TPE-V - was, wie und wo? - Einblick in ein lebendiges Produkt. – *Aufbereitungstechnik 2007* (Tagungsband des VDI-Verlags), 61-72 (2007)
- [032] VIELSACK, F. SÄNGER, J. BEITZEL, M.: Auch für hohe Temperaturen. – *Kunststoffe*, Volume 97, Issue 1, 79-81 (2007)
- [033] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 17. Auflage. Leipzig: VEB Fachbuchverlag (1985)

- [034] DECKERS, E.: Bunt gedichtet. – *Plastverarbeiter*, Volume 49, Issue 2, 56-58 (1998)
- [035] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. 14. Auflage. Leipzig: VEB Fachbuchverlag (1994)
- [036] WWW.UNIMETER.NET/INTERIM/4_OBERFLSPANNUNG_A.HTM: *Literatur zur Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung*. (06.03.2008, 13 Uhr)
- [037] FISCHER, H.-M. RICHTER, E. JENISCH, R. FREYMUTH, H. HÄUPL, P. STOHRER, M.: *Lehrbuch der Bauphysik*. 6. Auflage. Wiesbaden: Vieweg und Teubner Verlag (2008)
- [038] MOLLET, H. GRUBENMANN, A.: *Formulierungstechnik*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (1999)
- [039] STOLZ, W.: *Starthilfe Physik: Ein Leitfaden für Studienanfänger der Naturwissenschaften, des Ingenieurwesens und der Medizin*. 1. Auflage. Wiesbaden: Vieweg und Teubner Verlag (2005)
- [040] FAINLEIB, A. GRIGORYEVA, O. STAROSTENKO, O. DANILENKO, I. BARDASH, L.: Reactive Compatibilization of Recycled Low Density Polyethylene/Butadiene Rubber during Dynamic Vulcanization. – *Macromolecular Symposia*, Volume 202 Issue 1, 117-126 (2003)
- [041] RAUWOLF, M.: Morphologieausbildung in strömenden Kunststoffgemischen. – *Dissertation* (Stuttgart) (2006)
- [042] WHITE, J.L. CORAN, A.Y. MOET, A.: *Polymer Mixing: Technology and Engineering*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2001)
- [043] TAYLOR, G.I.: The Transport of Vorticity and Heat through Fluids in Turbulent Motion. – *Proceedings of the Royal Society of London, Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Volume 135, Issue 828, 685-702 (1932)
- [044] TEIPEL, U.: Einfluss der Tropfengröße auf das rheologische Verhalten von Emulsionen. – *Chemie Ingenieur Technik*, Volume 73, Issue 8, 1006-1012 (2001)
- [045] ELMENDORP, J.J. VAN DER VEGT, A. K.: A Study on Polymer Blending Microrheology, Part IV.: The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 26, Issue 19, 1332-1338 (1986)

- [046] L'ABBEE, R.M.A. GOOSSENS, J.G.P. VAN DUIN, M.: Thermoplastic Vulcanizates Obtained by Reaction - Induced Phase Separation: Interplay between Phase Separation Dynamics, Final Morphology and Mechanical Properties. – *Polymer*, Volume 49, 2288-2297 (2008)
- [047] LINDT, J.T. GHOSH, A.K.: Fluid Mechanics of the Formation of Polymer Blends, Part I: Formation of Lamellar Structures. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 32, Issue 24, 1802-1813 (1992)
- [048] TADMOR, Z. GOGOS, C.G.: *Principles of Polymer Processing*. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (2006)
- [049] WOEBCKEN, W. STOECKERT, K. GUPTA, H.B.P.: *Kunststoff-Lexikon*. 9. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1998)
- [050] DATTA, S. LOHSE, D.J.: *Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1996)
- [051] POCIUS, A.V.: *Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2002)
- [052] UTRACKI, L.A.: Introduction to Polymer Blends. – UTRACKI, L.A.: *Polymer Blends Handbook, Volume 1*. 1. Auflage. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (2002)
- [053] JONES, R. WILKS, T. METANOMSKI, W.V.: Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature. – *IUPAC Recommendations 2008, Royal Society of Chemistry*, Volume 2 (2009)
- [054] OLABISI, O.: *Handbook of Thermoplastics*. 1. Auflage. New York: Marcel Dekker Inc. (1997)
- [055] TRUCKENMÜLLER, F: Direktverarbeitung von Endlosfasern auf Spritzgießmaschinen - Möglichkeiten und Grenzen. – *Dissertation* (Stuttgart) (1996)
- [056] DIRNBERGER, K. ZOU, Y. ZANNOUTI, M. ÖZEN, I. RUSTAL, C. EISENBACH, C.D. FRITZ, H.-G.: Struktur von Maleinsäure Anhydrid gefropften Polypropylen und Haftvermittlereigenschaften. – *Tagungsband des 19. Stuttgarter Kunststoffkolloquiums*, 3/V5 (2005)
- [057] ÖZEN, I.: Beeinflussung der Zwischenhaftung bei PP/PA-Schichtverbunden durch grenzflächenaktive Additive. – *Dissertation* (Stuttgart) (2006)

- [058] VAN OOIJ, W.J. ANDERSON, H.R.: *First International Congress on Adhesion Science and Technology: Invited Papers, Festschrift in honor of Dr. K.L. Mittal on the Occasion of his 50th Birthday*. 1. Auflage. Zeist: VSP BV (1998)
- [059] PLAWKY, U.: Der Einfluss thermoplastischer Elastomere auf die Struktur und das Kristallisationsverhalten von Polyolefin-Blends. – *Dissertation* (Duisburg) (1997)
- [060] DOMININGHAUS, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Düsseldorf: VDI-Verlag (1976)
- [061] BUSSINK, J. VAN DE GRAMPPEL, H.T.: Polymer Blends. – BUCHHOLZ, H.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (2002)
- [062] MSAKNI, A. CHAUMONT, P. CASSAGNAU, P.: Crosslinking of Ethylene-Octene Copolymers under dynamic conditions: a new way to access polymeric hyperbranched structure. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 46, Issue 11, 1530-1540 (2006)
- [063] FRITZ, H.-G.: Neuartige polyolefinbasierte Polymerblends aus reaktiven Compoundierprozessen. – *Tagungsband des 16. Stuttgarter Kunststoffkolloquiums*, 3/V1 (1999)
- [064] BEYREUTHER, R. TÄNDLER, B. HOFFMANN, M. VOGEL, R.: Reactive Extrusion and Melt Spinning - A New Technological Route to Special Fibres. – *Journal of Material Science*, Volume 36, 3103 - 3111 (2001)
- [065] LÜ, R.: Die Entwicklung vernetzbarer Polyolefinblends und deren Verarbeitung zu schmelzegesponnenen Elastomerfasern. – *Dissertation* (Stuttgart) (2003)
- [066] FRITZ, H.-G. CAI, Q. BÖLZ, U.: Zweiphasige thermoplastische Elastomere: Rezeptierung, Aufbereitung und Eigenschaftsprofile. – *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Volume 52, Issue 4, 272-281 (1999)
- [067] HU, G.-H. FLAT, J.-J. LAMBLA, M.: Free-Radical Grafting of Monomers onto Polymers by Reactive Extrusion: Principles and Applications. – AL-MALAIIKA, S.: *Reactive Modifiers for Polymers*. 1. Auflage. London: Chapman & Hall (1997)
- [068] NASKAR, K.: Dynamically Vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomers: Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides. – *Dissertation* (Enschede) (2004)

- [069] KAMFJORD, T. STORI, A.: Selective Functionalization of the Ethylene Rich Phase of a Heterophasic Polypropylene. – *Polymer*, Volume 42, 2767-2775 (2001)
- [070] DORN, M.: *Organische Peroxide: Initiatoren für die Kunststoffindustrie, Die Bibliothek der Wissenschaft: Band 1*. 1. Auflage. Landsberg: Verlag Moderne Industrie (1993)
- [071] MORRISON, R.T. BOYD, R.N.: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 3. Auflage. Weinheim: Verlag Chemie (1986)
- [072] HOFMANN, W.: *Vulkanisate und Vulkanisationshilfsmittel*. 1. Auflage. Stuttgart: Berliner Union (1965)
- [073] RÖTHMEYER, F. SOMMER, F.: *Kautschuk Technologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2006)
- [074] FORSCHUNGSVEREINIGUNG RÄUMLICHE ELEKTRONISCHE BAUGRUPPEN 3-D MID E.V.: *3-D MID Technologie: Räumliche elektronische Baugruppen; Herstellungsverfahren, Gebrauchsanforderungen, Materialkennwerte*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2004)
- [075] TAI, H.-J.: Molecular Structure Evolution in Peroxide-Initiated Crosslinking of an Ethylene Vinyl Acetate copolymer and a Metallocene Polyolefin Elastomer. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 39, Issue 9, 1577-1583 (1999)
- [076] HENNING, S.K. COSTIN, R.: Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents. – *167th Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society* (2005)
- [077] FLETCHER, J. HILL, A.: Zusammenhänge verstehen - Partikelgröße, Größenverteilung und Rheologie. – *Chemie.de Information Service Fachartikel*, 1-5, (03.02.2010, 14.40 Uhr)
- [078] ENGELS, H.-W. EISELE, U.: Schwefelvernetzungs-systeme und Netzstrukturen im Überblick. – *Die angewandte Makromolekulare Chemie*, 202/203, 3628, 63-85 (1992)
- [079] SEBASTIAN, D.H. RAKOS, R.: New Insights into the Modeling of Co-Rotating Inter-meshing Twin Screw Extruders. – *ANTEC 1990 Conference Proceedings*, Volume 36, 135-138 (1990)

- [080] VAINIO, T.P. HARLIN, A. SEPPÄLÄ, J.V.: Screw Optimization of a Co-Rotating Twin-Screw Extruder for a Binary Immiscible Blend. – *Polymer Engineering and Science*, Volume 35, Issue 3, 225-232 (1995)
- [081] KOHLGRÜBER, K.: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2007)
- [082] TSIMPRIS, C.W. WARTALSKI, J. FERRADINO, A.G.: Kevlar Brand Engineered Elastomer - ein Helfer für die Gummiindustrie. – *Gummi Fasern Kunststoffe*, Volume 55, Issue 6, 374-381 (2002)
- [083] KOSCHMIEDER, M.: Verarbeitung und Eigenschaften von Faserverbundkunststoffen mit Elastomermatrix. – *Dissertation* (Aachen) (2001)
- [084] DERRINGER, G.C.: Short Fiber -Elastomer Composites. – *Journal of Elastoplastics*, Volume 3, 230-248 (1971)
- [085] HANHÖRSTER, T.: Modellreaktionen zur Modifizierung aromatischer Polyamide. – *Dissertation* (Bielefeld) (2001)
- [086] KAUTT, J. DELANAYE, J.-L.: TPE Product and Processing Innovations. – *Innovations in Rubber - Book of Papers*. 1. Auflage. Dordrecht: RAPRA Technology Ltd. (1999)
- [087] SIGL, K.-P.: Direkteinarbeitung von Glasfaserrovings auf einem Einschneckenextruder: Ein alternatives Konzept zur Herstellung von langfaserverstärkten Thermoplasten. – *Dissertation* (Stuttgart) (2001)
- [088] LIU, J.: Untersuchung von Verbundwerkstoffen mit Basalt- und PBO-Faser-Verstärkung. – *Dissertation* (Dresden) (2008)
- [089] OWEN, M.J. MIDDLETON, V. JONES, I.A.: *Integrated Design and Manufacture Using Fibre-Reinforced Polymeric Composites*. 1. Auflage. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd. (2000)
- [090] EHRENSTEIN, G.W.: *Faserverbund-Kunststoffe*. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2006)
- [091] SCHULTZ, R.: Nichtlineare Struktur- und Schadensanalyse von Faserverbundsystemen mit Mehrschichten-Schalenelementen. – *Dissertation* (Bochum) (1996)

- [092] SCHÜRMAN, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 1. Auflage. Berlin: Springer Verlag (2005)
- [093] MICHLER, G.H.: *Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1992)
- [094] LEE, E. LEE, S.M.: *Handbook of Composite Reinforcements*. 1. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH (1992)
- [095] SPRENGER, K.-H.: FVW - Eine Werkstoffklasse mit vielen Gesichtern. – BARTZ, W.J.: *Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix: Hochleistungswerkstoffe für rationelle Verarbeitung, Band 529*. 1. Auflage. Renningen: Expertverlag (1997)
- [096] GIERENZ, G. KARMANN, W.: *Adhesives and Adhesive Tapes*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH (2001)
- [097] KIM, J.-K. MAI, Y.-W.: *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. 1. Auflage. Oxford: Elsevier Science Ltd. (1998)
- [098] KIM, J.K. MAI, Y.W.: High-Strength, High Fracture-Toughness Fiber Composites with Interface Control - A Review. – *Composites Science and Technology*, Volume 41, Issue 4, 333-378 (1991)
- [099] PLUEDEMANN, E.P.: *Silane Coupling Agents*. 1. Auflage. New York: Plenum Press (1991)
- [100] VTC TPE GROUP: dryflex xl. – *Produktbroschüre* (2009)
- [101] KINLOCH, A.J.: *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*. 1. Auflage. London: Chapman & Hall (1987)
- [102] JAKOBASCH, H.-J.: *Oberflächenchemie faserbildender Polymerer*. 1. Auflage. Berlin: Akademie-Verlag (1984)
- [103] THOMAS, C.: Übersicht über die Stoffgruppe der gummielastischen Werkstoffe. – *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter* (Tagungsband des VDI-Verlags), 39-56 (1997)
- [104] EXXONMOBIL: Santoprene TPV 101-55. – *Produktinformation* (2009)

- [105] HARPER, C.A.: *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*. 4. Auflage. New York: McGraw-Hill Companies (2002)
- [106] KUCKLICK, T.R.: *The Medical Device R & D Handbook*. 1. Auflage. Boca Raton: Taylor & Francis Group (2006)
- [107] FORUM PET: Broschüre 5. – *Informationsmaterial* (2008)
- [108] BOBETH, W.: *Textile Faserstoffe: Beschaffenheit und Eigenschaften*. 1. Auflage. Berlin: Springer-Verlag (1993)
- [109] LOY, W.: *Die Chemiefasern: Ihr Leistungsprofil in Bekleidungs- und Heimtextilien*. 1. Auflage. Berlin: Schiele & Schön (1997)
- [110] LIEBHOLD, J.: Fortschritte beim Füllen und Verstärken von Polymeren. – *Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften* (Tagungsband des VDI-Verlags), 135-156 (1995)
- [111] ROUETTE, H.-K.: *Handbuch Textilveredelung, Band 1: Ausrüstung*. 15. Auflage. Frankfurt: Deutscher Fachverlag (2006)
- [112] PAKSHVER, S.L. ALEKSANDRIISKII, A.A. GERASIMOVA, L.S. AIZENSTEIN, É. M.: Effect of Drawing Temperature on the Behaviour of Polyester Yarns in Subsequent Heat-Treatment. – *Khimicheskie Volokna*, Issue 6, 19-21 (1985)
- [113] SOMMER, M.-K.: Entwicklung und Generierung von faserverstärkten Formmassen auf Basis eines neuartigen Melaminharzes. – *Dissertation* (Stuttgart) (2008)
- [114] REUMANN, R.-D.: *Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik*. 1. Auflage. Berlin: Springer-Verlag (2000)
- [115] JAMSHIDI, M. TAROMI, F.A. MOHAMMADI, N.: The Effect of Temperature on Interfacial Interactions of Cord-RFL-Rubber Systems. – *Iranian Polymer Journal*, Volume 14, Issue 3, 229-234 (2005)
- [116] OBERBACH, K. BAUR, E. BRINKMANN, S. SCHMACHTENBERG, E.: *Saechtling Kunststofftaschenbuch*. 29. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2004)
- [117] DURAIRAJ, R.B.: *Resorcinol: Chemistry, Technology, and Applications*. 1. Auflage. Berlin: Springer Verlag (2005)

- [118] STOYE, D. FREITAG, W.: *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1996)
- [119] BRAHM, M.: *Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktionssysteme*. 1. Auflage. Stuttgart: Hirzel Verlag (2005)
- [120] BECKER, G.W. WÖBCKEN, W. ADAM, W. BRAUN, D.: *Kunststoffhandbuch: Duroplaste, Band 10*. 2. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (1988)
- [121] INDSPEC: Penacolite Resin B-16-S. – *Produktinformation* (2007)
- [122] INDSPEC: Penacolite Resin B-21-S. – *Produktinformation* (2007)
- [123] MÜLLER, B. POTH, U.: *Lackformulierungen und Lackrezeptur. Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*. 2. Auflage. Hannover: Vincentz Network GmbH&Co.KG (2005)
- [124] BROCK, T. GROTEKLAES, M. MISCHKE, P.: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. 2. Auflage. Hannover: Curt Vincentz Verlag (2000)
- [125] HOFF, C.M. EVANS, L.R. WADDELL, W.H.: New Non-Dusting, Free-Flowing Dry Concentrate Hexamethoxymethylmelamine (HMMM) Resin on a Precipitated Silica Carrier. – *Tyrotech Asia*. 1. Auflage. Shawbury: RAPRA Technology Ltd (1996)
- [126] MOHNOT, S. M. SWIFT, H. E. DEW, J. T.: Auf Kieselsäure basierende Partikel. – *Patent 60219320* (2004)
- [127] SEN, A.K.: *Coated Textiles: Principles and Applications*. 1. Auflage. Lancaster: Technomic Publishing Company (2001)
- [128] HABENICHT, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin: Springer Verlag (2008)
- [129] JINCHENG, W. YUEHUI, C.: Research on the Adhesive Property of Polyethylene Terephthalate (PET) Cord and Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) System. – *Journal of Industrial Textiles*, Volume 35, Issue 2, 157-172 (2005)
- [130] BÖLZ, U.: Schmelzmodifizierte Polypropylene: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsbeispiele. – *Dissertation* (Stuttgart) (2001)

- [131] ZHANG, J. PARK, C.B. RIZVI, G.M. HUANG, H. GUO, Q.: Investigation on the Uniformity of High-Density Polyethylene/Wood Fiber Composites in a Twin Screw Extruder. – *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 113, 2081-2089 (2009)
- [132] WHITE, J.L. KIM, K.J.: *Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry*. 1. Auflage. München: Carl Hanser Verlag (2007)

Curriculum Vitae

Christina Sabine Härter

Geburtsdatum 23. August 1981

Schulbildung

Oktober 1992 - Juli 2001

Besuch des Otto-Hahn-Gymnasiums in Tuttlingen,
Abschluss mit der allgemeinen Hochschulreife

Berufsbildung

Oktober 2001 - Januar 2007

Studium des allgemeinen Maschinenbaus mit den Hauptfächern Kunststofftechnik und Umformtechnik an der Universität Stuttgart,
Abschluss mit dem Diplom

Praktika

Juli 2001 - August 2001

Praktikum bei Firma Marquardt GmbH

März 2002 - April 2002

Praktikum bei Firma Alcan Singen GmbH

November 2005 - April 2006

Praktikum bei Firma Arburg GmbH + Co. KG

Beruf

Februar 2007 - April 2010

Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin am Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart

ab Mai 2010

Ingenieurin bei Firma Netstal-Maschinen AG