

Diplomarbeit

Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur
Herstellung von exfoliierten Nanocomposites



durchgeführt von

Gschweidl Michael

am Institut für Kunststoffverarbeitung

Montanuniversität Leoben



Leoben, Juli 2007

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Direkt oder indirekt aus fremden Quellen übernommene Gedanken wurden als solche gekennzeichnet.

Leoben, Juli 2006

Gschweitl Michael

Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur Herstellung von exfoliierten Nanocomposites

Bei der Herstellung von Nanocomposites im „Melt Blending“ Verfahren sind die Verweilzeit und die Scherung und damit die Konfiguration der Anlage bzw. die gewählten Prozessparameter essentiell für die Qualität der erzeugten Nanocomposites. Problematisch dabei ist das gegenläufige Verhalten von Verweilzeit und induzierter Scherenergie, da mit steigender Scherung die Verweilzeit sinkt.

In dieser Diplomarbeit wird ausgehend von einer Compounder-Konfiguration mit Schmelzpumpe und unterschiedlichen Schneckenelementen bzw. Extruderdrehzahlen versucht, die Verweilzeit bzw. die eingebrachte Deformationsenergie zu maximieren.

Als Nanofüllstoff wird Nanofil5 der Firma Süd Chemie verwendet. Die eingesetzten Polypropylentypen werden von der Firma Borealis geliefert. Als Compatibilizer dient ein mit Maleinsäureanhydrid grafted Polypropylen (PP-g-MSA) der Firma Kometra. Das optimale Verhältnis der Komponenten und der Einfluss der Menge an PP-g-MSA sollen in einem Vorversuch ermittelt werden.

Es konnte eindeutig eine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Menge an zudosiertem Compatibilizer festgestellt werden. Der optimale Anteil wurde durch den MFI-Wert des Matrixpolymers und die Verarbeitungsparameter beeinflusst. Grundsätzlich kann angemerkt werden, dass mit steigender, eingebrachter Scherenergie weniger PP-g-MSA benötigt wird.

Durch den Einbau der Schmelzpumpe konnte bei allen Versuchsanordnungen eine Verbesserung der Kennwerte erreicht werden. Die Verweilzeit wurde durch diese Maßnahme nahezu verdoppelt. Die Schneckengeometrie, bei der in der Rückstauzone Knetblöcke verbaut wurden, lieferte dabei das beste Ergebnis.

Die Erkenntnis aus den Experimenten, bei denen die Drehzahl variiert wurde, war, dass es ein Verarbeitungsfenster gibt, indem sich die Extrusionsgeschwindigkeit bewegen soll. Ist sie zu niedrig, wird zu wenig Energie in den Prozess eingebracht. Wird sie jedoch zu hoch gewählt, ist die Verweilzeit nicht ausreichend hoch.

Abschließend kann festgehalten werden, dass durch sorgfältig gewählte Prozessparameter, einer überlegten Schneckenkonfiguration und der Verwendung von Hilfsmitteln, wie einer Schmelzpumpe, die Qualität von Nanocomposites beträchtlich gesteigert werden kann.

Assembling and implementing a line for producing exfoliated nanocomposites

For producing nanocomposites by using melt blending technology the residence time and the shear rate are the two main relevant factors. Consequentially the set up of the line and respectively the chosen process parameters are crucial for the quality of the composites. A problem emerges from the reverse behavior of these two influencing variables.

The attempt of this diploma thesis is to maximise the residence time and the shear force by changing the screw geometry, the screw speed and by using auxiliary means like a melt pump.

An organic modified silicate layered mineral acts as a filler. Different grades of polypropylene are used and the compatibilizer is maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MSA).

A clear dependence of the mechanical qualities on the amount of added compatibilizer was investigated. The ideal volume of PP-g-MSA was highly influenced by the viscosity of the polymer and processing conditions.

By fitting a melt pump to the process the mechanical properties were increased for all samples and the residence time was almost doubled.

Furthermore a processing window for the screw speed was determined. If the speed is too low, few shear energy is applied on the silicate layers. But if the screws turn too fast, the residence time is not adequate.

Concluding the results, carefully chosen process parameters, a well designed screw geometry and the application of auxiliary means like a melt pump can improve the mechanical properties of nanocomposites considerably.

Danksagung

Für die Betreuung und Beurteilung sowie für die kritischen Anmerkungen bei der Korrektur dieser Diplomarbeit möchte ich mich besonders bei Herrn em.O.Univ.Prof.Dr.-Ing. Günter R. Langecker bedanken.

Herrn Ass.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Walter Friesenbichler, stellvertretender Vorstand des Institutes für Kunststoffverarbeitung, möchte ich für die Möglichkeit und das Zustandekommen dieser Arbeit danken.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Stephan Laske, Herrn Dr. Milan Kracalik und Herrn Dipl.-Ing. Michael Feuchter für die hervorragende Betreuung, fachliche Unterstützung und Mithilfe bei der Erstellung dieser Diplomarbeit.

Weiters danke ich den Firmen Borealis, Kometra und Süd Chemie für die Bereitstellung der Materialien.

Abschließend möchte ich mich für die Ermöglichung meines Studiums der Kunststofftechnik bei meinen Eltern recht herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Der Nanofüllstoff.....	6
2.3	Mechanismus	7
2.4	Oberflächenmodifikation.....	8
2.5	Verträglichkeit.....	9
2.6	Strukturen von Nanocomposites	11
2.7	Herstellverfahren	13
2.8	Verarbeitung.....	16
2.9	Extruderkonzept	16
2.10	Einfluss der Schneckengeometrie	17
2.11	Einfluss der Extrusionstemperatur.....	18
2.12	Einfluss der Schneckendrehzahl	19
2.13	Dosierung.....	19
2.14	Charakterisierung.....	21
2.15	Untersuchungsmethoden	21
2.15.1	WAXS	21
2.15.2	TEM	22
2.15.3	Rheologische Charakterisierung	23
2.15.4	Dehnrheologische Charakterisierung	26
2.15.5	Zugversuch	27
2.16	Eigenschaften von Nanocomposites	27
2.16.1	Mechanische und thermische Eigenschaften	27
2.16.2	Brennbarkeit.....	29

2.16.3	Barriereeigenschaften	31
2.17	Kristallinität	32
3	Verwendete Untersuchungsmethoden	34
3.1	Rheometer	34
3.1.1	Rotations-Schwingungs-Rheometer (RMS)	34
3.2	Dehnrheologische Untersuchung	38
3.3	Röntgenologische Untersuchungen	40
3.4	Zugversuch	40
3.5	Glühverlust	41
4	Experimentelle Untersuchungen	42
4.1	Herstellung	42
4.2	Gleichlaufender Doppelschneckencompounder	43
4.3	Schneckenengeometrie	43
4.4	Schmelzepumpe	46
4.5	Dosierung	47
4.6	Granulierung	48
4.7	Versuchsplan	48
4.8	Verwendete Materialien	50
4.9	Verwendete Geräte	51
5	Ergebnisse	53
5.1	Glühverlust	53
5.2	Einfluss des Compatibilizers und des Matrixpolymers	54
5.2.1	Einfluss des Compatibilizers	55
5.2.2	Gültigkeit des Rheotenstests als Charakterisierungsmethode	
	für Nanocomposites	58
5.2.3	Einfluss des Matrixpolymers	60
5.3	Verwendung einer Schmelzepumpe	66

5.4	Einfluss der Schneckenengeometrie	73
5.5	Einfluss der Schneckendrehzahl	77
5.6	Schlussfolgerung und Ausblick.....	80
6	Zusammenfassung.....	84
7	Literaturverzeichnis	85

1 Einleitung und Zielsetzung

Durch die Verwendung von Nanoclay als Füllstoff kann bei geringstem Füllstoffanteil bereits eine signifikante Erhöhung der Materialkennwerte erreicht werden. Aufgrund des hohen Aspect Ratio der Silikatschichten steht eine sehr große Oberfläche für die Verbindung zwischen Clay und Matrixpolymer zur Verfügung. Grundvoraussetzung für ein gesteigertes Eigenschaftsprofil ist die homogene Verteilung der Schichtsilikate in der Polymermatrix. Dabei ist einerseits auf die thermodynamische Verträglichkeit der Komponenten zu achten. Andererseits müssen die induzierte Scherenergie und die wirkende Schubspannung hoch genug sein, um die Silikatschichten effektiv voneinander trennen zu können. Weiters muss die Verweilzeit hoch genug sein, um eine homogene Einmischung des Nanoclays zu gewährleisten.

Im Zuge dieser Diplomarbeit soll eine Anlage aufgebaut werden, um Polymer-Nanocomposites herzustellen. Dabei soll im ersten Arbeitsschritt der ideale Anteil an Compatibilizer in Abhängigkeit vom molekularen Aufbau des Matrixpolymers und des Massedurchsatzes herausgefunden werden. Zu diesem Zweck werden Versuche mit drei verschiedenen Kunststoffen mit unterschiedlichen MFI-Werten durchgeführt. Prozessparameter, wie die Drehzahl und die Temperaturführung, sollen bei allen Versuchen gleich sein.

Da sich Verweilzeit und Scherenergie in einem Compounder gegenläufig verhalten, sollen mittels Schmelzepumpe, die als Drossel betrieben wird, diese beiden Größen gleichzeitig erhöht werden. Dabei wird einerseits durch den von der Zahnradschnecke erzeugten Rückstau die Verweilzeit gesteigert. Die induzierte Scherenergie wird andererseits durch eine geeignete Schneckengeometrie optimal auf den Prozess abgestimmt werden. Speziell der Bereich, in dem ein Rückstau erfolgt, wird dabei besonders genau untersucht. Insgesamt werden so drei verschiedene Schneckengeometrien erstellt werden. Das Temperaturprofil und der Durchsatz sollen bei allen Experimenten gleich sein. Die Schneckendrehzahl und die Betriebsweise der Schmelzepumpe werden hingegen variiert.

Zur Bestimmung des tatsächlichen mineralischen Anteils im Nanocomposite werden Glühverlustmessungen durchgeführt. Die Charakterisierung der einzelnen Proben erfolgt unter Zuhilfenahme eines Rheotensmessgerätes. Ergänzend werden die hergestellten Samples röntgenologisch untersucht und der E-Modul aus dem Zugversuch bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung

In der Kunststoffindustrie spielen Füllstoffe eine immer größer werdende Rolle und werden schon seit längerer Zeit zur Verbesserung von mechanischen und thermischen Eigenschaften eingesetzt. Man unterscheidet dabei zwischen aktiven und inaktiven Zusatzstoffen, so genannten Extender-Füllstoffen. Inaktive Füllstoffe erhöhen das Volumen des Produktes und reduzieren dabei gleichzeitig den Preis. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Additive ist eher gering und die Erhöhung von bestimmten Materialkennwerten fällt moderat aus. Aktive Füllstoffe zeichnen sich durch eine bessere Bindung zum Matrixpolymer aus, was eine beträchtliche Verbesserung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften zur Folge hat. Wichtig für die verstärkende Wirkung eines Füllstoffes ist neben der chemischen und thermodynamischen Verträglichkeit der Komponenten eine große für die Bindung zur Verfügung stehende Oberfläche. Der Aspect Ratio (das Verhältnis von Länge zur Dicke des Füllstoffpartikels) ist ein Indikator für die zur Wechselwirkung zur Verfügung stehende Fläche des Füllstoffes. Bei inaktiven Additiven ist dieser kleiner als zehn. Aktive Füllstoffe können einen Aspect Ratio von weit über 100 aufweisen, was einer sehr großen Oberfläche für die Verbindung von Verstärkungstoff und Polymer entspricht (Gächter, 1990 [1]).

Heutzutage werden meist organische Füllstoffe wie Talkum, Russ, Glasfasern, Kohlefasern oder Kaolin verwendet, um bestimmte Eigenschaften, wie zum Beispiel Wärmebeständigkeit, Steifigkeit, Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit oder elektrische Kennwerte, zu verbessern. Die Interaktion dieser Zusatzstoffe mit der Polymermatrix ist jedoch sehr gering, was zur Folge hat, dass ein Anteil von 20 bis 60 Prozent des jeweiligen Füllstoffes von Nöten ist. Daraus resultierend ist eine negative Änderung von Eigenschaften wie der Dichte. In den letzten Jahrzehnten wurde eine neue Gruppe von Werkstoffen entwickelt, die so genannten Polymer-Nanocomposites. Hierbei werden Schichtsilikate, die sich durch ein besonders hohes Längen- zu Dickenverhältnis von über 500 auszeichnen, als Füllstoff verwendet. Durch den hohen Aspect Ratio und damit verbunden einer großen, für Wechselwirkungen zur Verfügung stehenden Oberfläche, können schon mit geringen Mengen beachtliche Steigerungen der thermischen und mechanischen Kennwerte erreicht werden. In

Abbildung 1 ist unter anderem eine Übersicht der Dimensionen und des Längen- zu Dickenverhältnisses konventioneller anorganischer Füllstoffe im Vergleich zum Nanofüllstoff Montmorillonit dargestellt. Der im Vergleich zu herkömmlichen Verstärkungsmitteln hohe Aspect Ratio des Schichtsilikates ist klar ersichtlich.

Füller	Form	Dimension (µm)	L/D	Dichte (g/cm ³)
Glaskugeln	Kugel	∅ 2,5	1	2,5
Calciumcarbonat	Würfel	0,2 - 10	1	1,7
Kaolin	Plättchen	0,5 x 5	3 - 10	2,6
Talkum	Plättchen	0,5 x 5	3 - 10	2,8
Glasfasern	Faser	10 x 200	20	2,5
Carbonfasern	Faser	7 x 200	30	1,6
Montmorillonit	Plättchen	0,001 x 0,2 (1 x 200 nm)	100 - 500	2,4

Abbildung 1: Geometrie und Dichte konventioneller anorganischer Füllstoffe im Vergleich zum Nanofüllstoff Montmorillonit [2]

2.2 Der Nanofüllstoff

Der am häufigsten verwendete Nanofüllstoff auf Basis von Schichtsilikaten ist Bentonit, welcher sich zu 60 bis 95 Prozent aus dem Mineral Montmorillonit zusammensetzt. Montmorillonit gehört zu den so genannten 2:1 Dreischichtsilikaten, die den Hauptbestandteil der Tonminerale ausmachen und besteht aus Schichtpaketen mit einer Dicke von ca. 1 bis 5nm und einem Durchmesser von ca 500nm.

Das 2:1 Dreischichtsilikat Montmorillonit setzt sich aus einer zentralen oktaedrischen und einer darüber und darunter befindlichen tetraedischen Schicht zusammen. Die zentrale Elementarschicht besteht aus Aluminium- oder Magnesiumoxid, die an der Spitze mit zwei tetraedischen Siliziumoxidschichten verbunden ist. Die Silizium-Ionen liegen im Mittelpunkt der Tetraeder und sind an den vier Eckpunkten von Sauerstoffatomen umgeben. Die zentrale oktaedrische Schicht besitzt ein zentrales Aluminium- bzw. Magnesiumatom, das von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Dadurch, dass vier der sechs koordinativen Sauerstoffatome zur unteren oder oberen Tetraederschicht gehören, entstehen Lücken in der Struktur. Bei Montmorillonit sind

im Gegensatz zu anderen mineralischen Füllstoffen, wie zum Beispiel Talkum, nicht alle Oktaederlücken mit Kationen besetzt. Diese freien Plätze werden durch Kationen mit geringerer Ladung (Me^{2+} statt Me^{3+}) besetzt. Des Weiteren kann es zu einem Austausch von Silizium- durch Aluminium-Ionen kommen. Die Folge ist eine negative Oberflächenladung, die durch austauschbare Kationen wie Na^+ oder Ca^{2+} kompensiert wird. Die Struktur von Montmorillonit ist in Abbildung 2 dargestellt (u.a. Kaempfer, 2004 [3]).

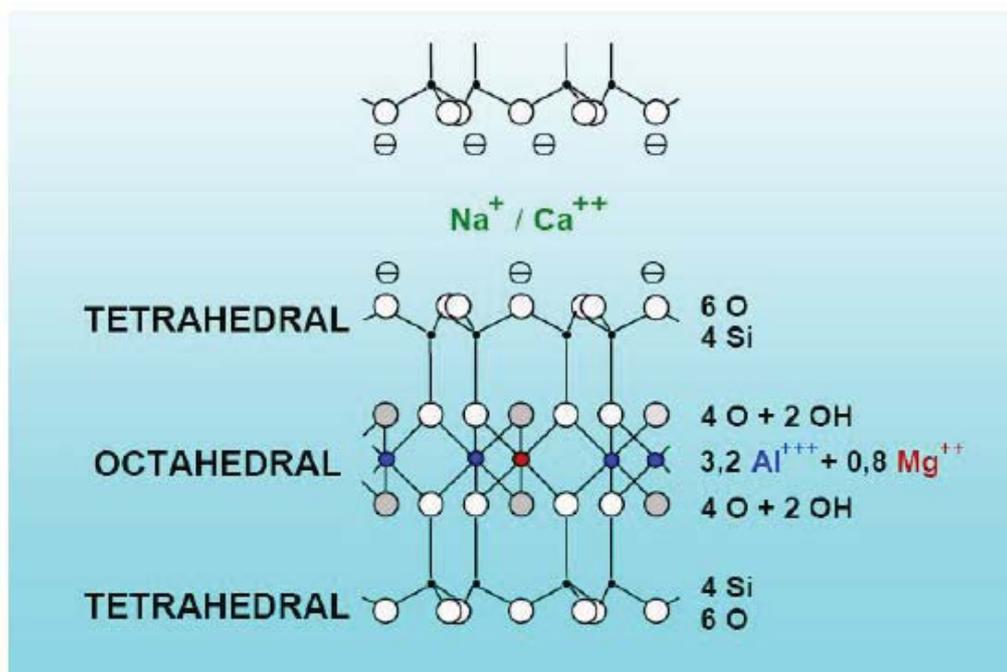


Abbildung 2: Struktur und chemischer Aufbau von Montmorillonit [2]

Die Elementarschichten weisen eine Dicke von ca. 1 nm auf (Aspect Ratio weit über 100) und formieren sich zu einem Stapel aus ungefähr 20 bis 25 Silikatschichten, die von schwachen Dipol- und Van-der-Waals-Kräften zusammengehalten werden (z.B. Engelhardt, 2003 [2]).

2.3 Mechanismus

Eine besondere Eigenschaft des Montmorillonits ist seine ausgezeichnete Quellbarkeit in Wasser. Die Wassermoleküle können sehr gut zwischen die Schichten des Silikates eindringen und diese in Form von außerordentlich dünnen, nanometergroßen Plättchen mit hohem Aspect Ratio dispergieren. Bei der

Herstellung von Kunststoff-Nanocomposites wird ein ähnliches Konzept verfolgt. Anstatt Wasser sollen Polymerketten zwischen die Silikatschichten eindringen und diese von einander trennen. Danach sollen die Partikel in Form von nanometergroßen, dünnen Plättchen in der Kunststoffmatrix gleichmäßig verteilt werden. Aufgrund des hohen Aspect Ratio der zugegebenen Partikel bieten die Nanofüllstoffe eine große Kontaktfläche zwischen Matrix und Füllstoff. Somit können schon mit geringen Mengen starke Verbesserungen der Materialeigenschaften erreicht werden (u.a. Engelhardt, 2003 [2]).

2.4 Oberflächenmodifikation

Bei Nanoclay handelt es sich von Natur aus um ein hydrophiles Material. Um eine homogene Verteilung der Schichten in der Polymermatrix zu erreichen, ist es unerlässlich, die Silikatschichten zu hydrophobieren. Durch einen Defekt in der Struktur des Clays kommt es zu negativen Oberflächenladungen, die durch Kationen wie Natrium oder Kalzium ausgeglichen werden. In wässriger Lösung können diese Zwischenschichtkationen durch organische Kationen (z.B. primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Alkylammoniumionen) ausgetauscht werden. Durch diese Maßnahme werden die Oberflächenenergie und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Clayschichten geschwächt. Des Weiteren erfolgt durch das Einlagern der Alkylketten eine Aufweitung der Schichtabstände. In der nachfolgenden Abbildung ist schematisch die organische Modifikation des Nanoclays durch Ionenaustausch dargestellt.

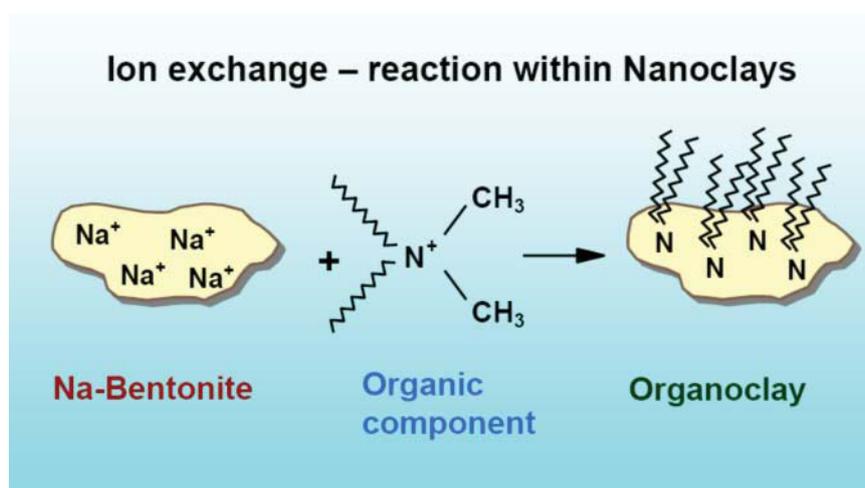


Abbildung 3: Umwandlung von Na-Bentonit in Organoclay durch Ionenaustausch [4]

Die Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkylrestes ist dabei von großer Bedeutung. Reichert kommt in seiner Arbeit zum Schluss, dass die Alkylkette länger als acht Kohlenstoffatome sein muss, um die Ausbildung einer exfoliierten Struktur zu unterstützen. In Abbildung 4 ist die Änderung der Basisschichtabstände im Nanoclay für verschiedene Längen der Alkylkette (4 bis 18 Kohlenstoffatome) dargestellt.

Sample	Interlayer spacing nm
ME	0.95
MEC4	1.28
MEC6	1.31
MEC8	1.33
MEC12	1.68
MEC16	1.74
MEC18	1.98

Abbildung 4: Schichtabstand für unmodifizierten Clay im Vergleich zu organisch modifizierten Clay (Alkylkette 4 bis 18 Kohlenstoffatome) [5]

Man kann klar erkennen, dass der Schichtabstand mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen höher wird. Umso weiter die einzelnen Clayschichten auseinander liegen, umso leichter kann sich das Matrixpolymer dazwischen einlagern (u.a. Reichert, 2000 [5])

Die Umwandlung des anorganischen Clays zum organisch modifizierten Clay ist Grundvoraussetzung für die Herstellung eines Nanocomposites. Durch die große spezifische Oberfläche des Bentonites ist es notwendig, das Tonmineral mit einem hohen Prozentsatz an organischen Komponenten zu modifizieren. Konventionelle Füllstoffe weisen meistens einen Modifizierungsgrad von 2 bis 3 Prozent auf. Nanoclay kann hingegen mit bis zu 60 Prozent organisch modifiziert sein (z.B. Engelhardt, 2003 [2]).

2.5 Verträglichkeit

Nanofüllstoffe sind Additive polarer Natur. Wird ein unpolarer Kunststoff wie PE oder PP als Matrixpolymer verwendet, besteht ein Problem in der thermodynamischen Verträglichkeit der Komponenten. Die Polarität des Matrixpolymers muss an die

Ladung der Schichtsilikatoberfläche angepasst werden. Dies wird durch Verwendung bestimmter Haftvermittler, so genannter Compatibilizer, erreicht.

Zur Herstellung steht eine große Anzahl an Kombinationen von Monomeren und Comonomeren zur Verfügung. Heute werden Compatibilizer hauptsächlich durch Pfropfung von Maleinsäureanhydrid hergestellt. Im Vergleich zu Haftvermittlern auf Basis von EPDM, EPR, oder EVA hat sich Polypropylen, das mit Maleinsäureanhydrid grafted wurde, als überlegen erwiesen. Als Comonomer können zum Beispiel Styrol, α -Methylstyrol oder Dicyclopentadien Verwendung finden. Voraussetzung ist neben ausreichender Temperaturbeständigkeit lediglich das Vorhandensein einer Vinylgruppen-Doppelbindung (u.a. Vaxman, 2003 [6]).

Bei der Auswahl des Compatibilizersystems sollten mögliche Auswirkungen auf das erzeugte Nanocomposite beachtet werden. Besonders das Molekulargewicht und die Menge an eingesetztem Compatibilizer können Einfluss auf die Qualität des Schichtsilikatverbundes haben. Es gilt, ein Optimum an zu dosierendem Haftvermittler zu finden.

In Abbildung 5 ist der Zugmodul von Proben mit unterschiedlicher Konzentration an Compatibilizer dargestellt. Man erkennt klar, dass bei einem Anteil von ungefähr 10 Prozent ein Maximum des Moduls erreicht wird.

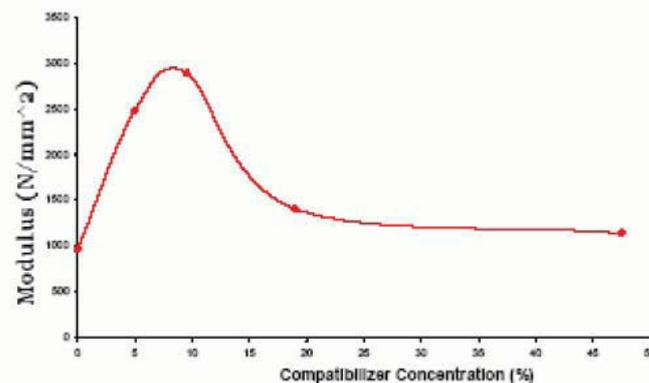


Abbildung 5: Abhängigkeit des Zugmoduls von der Konzentration des Compatibilizers (PP-g-MSA) [7]

Bei zu geringen Mengen an Compatibilizer kann keine ausreichende Wechselwirkung zwischen dem Nanoclay und dem Polymer erreicht werden. Die zwischen den Silikatschichten wirkenden Kräfte können nicht genügend verringert werden, um eine bessere Interkalierung durch die Ketten des Matrixpolymers zu gewährleisten. Bei

hohen Anteilen kommt es zu einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Der Grund liegt darin, dass die Pflöpfungsreaktion zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid grafted Polypropylen (PP-g-MSA) meistens durch Zugabe von Peroxid radikalisch gestartet wird. Durch Nebenreaktionen kann es zu Molmassenreduktionen und Kettenspaltungen kommen. Zunehmender Pflöpfungsgrad führt daher zu einer Abnahme der Kettenlänge des Compatibilizers (siehe Abbildung 6).

Trade name	MI*	M_w	T_m^* (°C)	MA wt%	T_d^* (°C)
PP1040	2	-	165	-	265
PB3150	20	330,000 ^b	164	0.5 ^a	335
PB3200	115	120,000 ^b	163	1.0 ^a	313
PB3000	425	-	161	1.2 ^a	293
E43	1,654 (180°C)	9,100 ^a	153	4.0 ^a	161

Abbildung 6: Abhängigkeit des Gewichtsmittels der Molmasse vom Anteil an Maleinsäureanhydrid für verschiedene Compatibilizersysteme [8]

Wird ein hoher Prozentsatz an Compatibilizer verwendet, kann es aufgrund des niedermolekularen Charakters des Haftvermittlers zu einer Abnahme der mechanischen Kennwerte des Composites kommen. Auch kann ein zu hoher Anteil an Maleinsäureanhydrid zu einer Unmischbarkeit mit dem Matrixpolymer führen.

Grundsätzlich soll angemerkt werden, dass ein hoher Anteil an PP-g-MSA, und eine damit verbundene niedrige Molmasse, zu einer besseren Interkalation der Silikatschichten führt, da die Diffusion zwischen die Silikatschichten erleichtert wird. Dieser Vorteil wird jedoch durch den negativen Einfluss des niedermolekularen Compatibilizers auf die mechanischen Eigenschaften des Compounds zu Nichte gemacht (u.a. Wang, 2004 [8]).

2.6 Strukturen von Nanocomposites

Im Wesentlichen unterscheidet man die Ausbildung dreier Arten von Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikaten (siehe Abbildung 7)

- **Füllstoff Agglomerate:** Der Nanofüllstoff liegt nur in Form von Agglomeraten vor. Die Silikatschichten des Clays werden nicht aufgebrochen und das Matrixpolymer kann sich nicht einlagern. Die Eigenschaftsverbesserungen sind moderat.
- **Interkalierte Nanocomposites:** Es erfolgt eine Aufweitung der Schichtabstände des Clays und eine Einlagerung des Polymers zwischen den Schichten. Es bildet sich eine geordnete Struktur aus. Allerdings werden die Schichten nicht vollständig voneinander getrennt und die Agglomerate sind nicht vollständig verschwunden.
- **Exfolierte Nanocomposites:** Die Silikatschichten sind statistisch in der Polymermatrix verteilt. Es liegt eine ionische und eine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung zwischen den exfolierten Silikatpartikeln und dem Polymer vor. Aufgrund der feineren Aufspaltung der Silikatschichten erhält man einen höheren Aspect Ratio und damit eine größere Oberfläche für die Verbindung von Clay und Polymer.

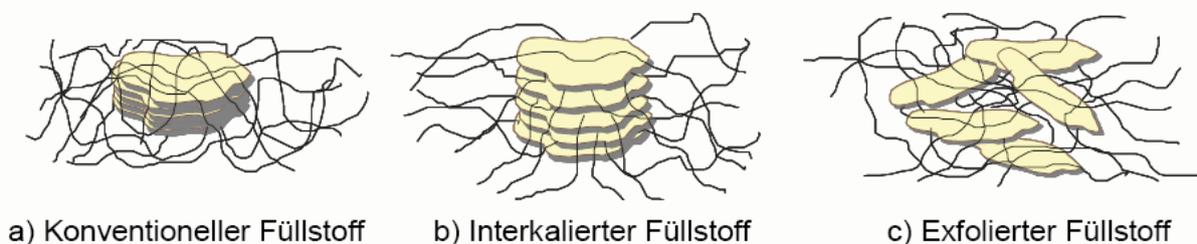


Abbildung 7: Strukturen von Nanocomposites [3]

In den meisten Nanocomposites kann eine Mischung aus exfolierten und interkalierten Silikatpartikeln festgestellt werden. Das Verhältnis beider Typen wird als Delaminierungsgrad bezeichnet. Aufgrund der größeren Oberfläche, die für die Wechselwirkung zur Verfügung steht, wird meist der exfolierte Zustand angestrebt. Es kann beobachtet werden, dass mit steigendem Delaminierungsgrad eine Steigerung der mechanischen und thermischen Kennwerte erreicht wird. Exfolierte Nanocomposites können sich zu dreidimensionalen Überstrukturen anordnen. Bildet sich ein solches Netzwerk aus, können bereits mit geringen Mengen an Füllstoff signifikante Erhöhungen der mechanischen Kennwerte erzielt werden. Bei

Reagglomeration der Nanopartikel gehen die positiven Eigenschaften des Compounds wieder verloren. Wenn keine Wechselwirkung zwischen Clay und Polymermatrix besteht oder keine ausreichende Dispergierung vorliegt, wirken die Schichtsilikate nur als Füllstoff und die Herstellung eines Nanocomposites ist nicht gelungen (z.B. Kaempfer, 2004 [3]).

2.7 Herstellverfahren

Im Wesentlichen gibt es drei verschiedene Möglichkeiten Nanocomposites herzustellen (siehe Abbildung 11).

- **Melt intercalation:** Der Nanofüllstoff wird in einer Aufbereitungsanlage (Compounder, Knetter) mechanisch in die Polymerschmelze eingearbeitet. Dabei müssen die Polymerketten zwischen die Schichten eindiffundieren und die Wechselwirkung zwischen den Schichten schwächen (Interkalierung). Durch die eingebrachte Scherung werden die Silikatschichten völlig voneinander getrennt. In den nachfolgenden Abbildungen ist schematisch der Mechanismus zur Exfolierung der Silikatschichten während der Herstellung durch Melt intercalation dargestellt.

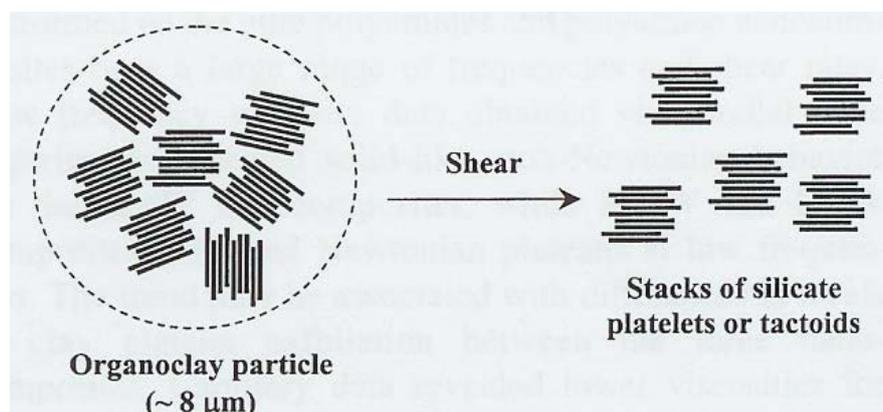


Abbildung 8: Mechanismus zur Herstellung exfolierter Nanocomposites (Schritt 1) [9]

Zuerst werden die großen Nanoclaypartikel durch Scherung in kleinere Stapel aus parallel angeordneten Silikatschichten aufgebrochen (siehe Abbildung 8). Danach soll durch weiteres intensives Scheren und durch Ausübung von

Deformationsenergie der Schmelze auf den Organoclay eine Zerteilung der Schichten in kleinere Stapel erfolgen.

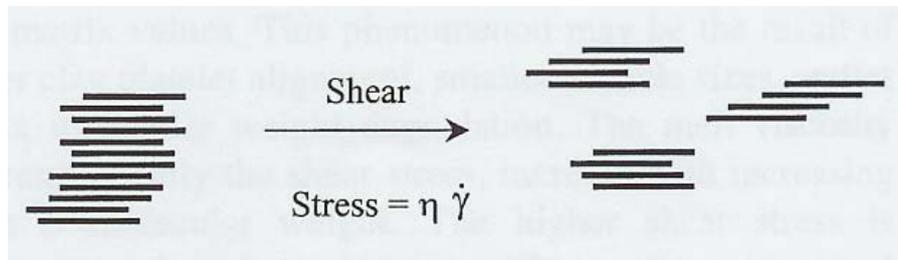


Abbildung 9: Mechanismus zur Herstellung exfolierter Nanocomposites (Schritt 2) [9]

Durch weitere Scherenergie soll es den Ketten des Matrixpolymers möglich sein, sich zwischen die Silikatschichten einzulagern und so ein exfoliertes Nanocomposite auszubilden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

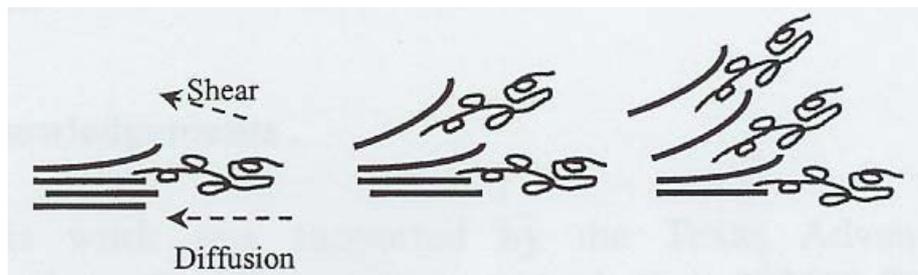


Abbildung 10: Mechanismus zur Herstellung exfolierter Nanocomposites (Schritt 3) [9]

Die Vorteile dieses Prozesses liegen in der großen Bandbreite an verarbeitbaren Kunststoffen, und dass in der Regel keine Prozessänderungen notwendig sind. Ein Nachteil liegt in der im Vergleich zur In situ Polymerisation schlechteren Exfolierung. Weiters kann die Verarbeitung von Hochtemperaturthermoplasten wegen der mangelnden thermischen Beständigkeit des Nanoclays ein Problem darstellen (u.a. Fornes, 2001 [9]).

- **Solution blending:** Das Matrixpolymer und der Nanofüllstoff werden in eine polare organische Lösung eingebracht. Durch die Zunahme der Entropie aufgrund der Desorption der Lösungsmittelmoleküle können die Polymerketten zwischen die Clayschichten eindringen. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels liegt das Composite vor. Die sich ausbildende Struktur ist von der thermodynamischen Verträglichkeit der Komponenten, von der Adsorption von Clay und Polymer und von der Wechselwirkung zwischen den Clayschichten abhängig. Im Allgemeinen wird durch Solution blending ein höherer Grad an exfolierten Silikatpartikeln erreicht. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der großen Menge an benötigtem Lösungsmittel (z.B. Ahmadi, 2004 [10]).

- **in situ polymerisation:** Der Nanofüllstoff und das Monomer werden vermischt und in eine organische Lösung gebracht (Lösungspolymerisation). Der Nanofüllstoff wird durch das Monomer aufgequollen. Durch die Polymerisation der Monomere zwischen den Schichten können die entstehenden Polymerketten diese aufbrechen. Besonders sorgfältig müssen das Trockenmittel und die Trockenbedingung gewählt werden, da diese eine tragende Rolle im Delaminierungsprozess spielen. Es wird angenommen, dass die Polymerisation die treibende Kraft für die Exfolierung ist. Der Nanoclay zieht auf Grund seiner hohen Oberflächenenergie polare Monomermoleküle an. Dieser Vorgang läuft so lange bis ein Gleichgewicht zwischen Clay und Monomer erreicht ist. Durch die Polymerisation, die zwischen den Silikatschichten statt findet, wird die Polarität herabgesetzt. Dadurch ist es neuen Monomermolekülen möglich, zwischen die Schichten zu diffundieren und so den Prozess weiter zu führen. Die Funktionalität des organisch modifizierten Clays bestimmt den Startpunkt und die Geschwindigkeit der Polymerisation. Dieses Herstellungsverfahren zeichnet sich durch eine gute Exfolierung des Nanoclays aus. Der Nachteil besteht darin, dass diese Technologie auf Polymerhersteller beschränkt ist, da es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelt, der, um einen wirtschaftlich nutzbaren Austrag zu erreichen, in großen Anlagen ablaufen muss (u.a. Ahmadi, 2004 [10]).

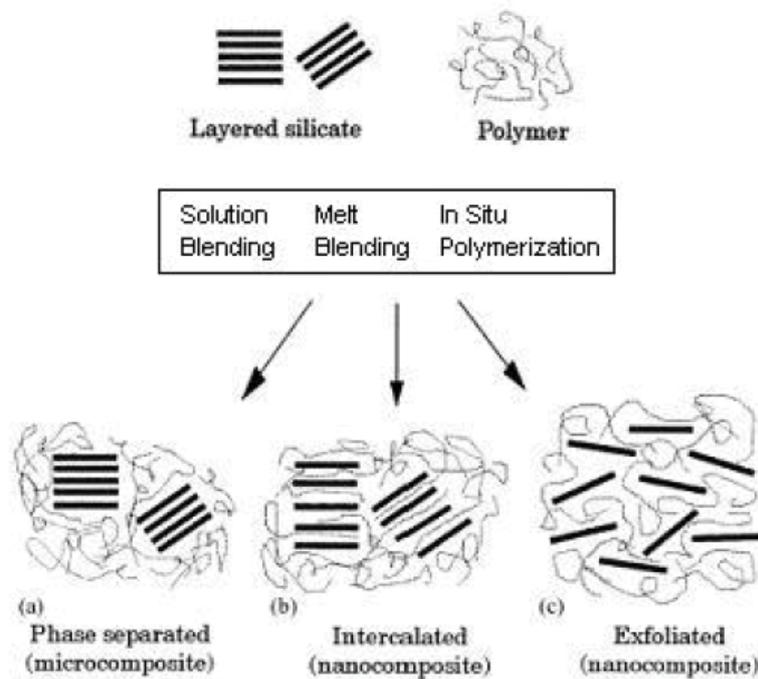


Abbildung 11: Verschiedene Methoden zur Nanocompositeherstellung [10]

2.8 Verarbeitung

Für die erfolgreiche Herstellung von Polymer- Nanocomposites sind nicht nur die chemischen Eigenschaften des Matrixpolymers (z.B. Molekulargewichtsverteilung), des Compatibilizers und des Nanoclays (z.B. organische Modifikation) von Bedeutung. Ebenso haben Verarbeitungsbedingungen wie Schneckengeometrie, Einspeiseort, Temperaturführung und die Verarbeitungsdrehzahl großen Einfluss auf die Güte des produzierten Nanocomposites. Auch ist das für die Herstellung gewählte Extruderkonzept wichtig.

2.9 Extruderkonzept

Zur Herstellung von Nanocomposites können Einschneckenextruder, gleichlaufende Doppelschneckenextruder oder Buss-Knetter verwendet werden. Gegenläufige Doppelschneckenextruder werden im Allgemeinen nicht eingesetzt. Die dabei eingebrachte Scherenergie ist zu gering, um die Schichten delaminieren zu können und damit den Clay fein genug zu verteilen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, gleichlaufende Doppelschneckenextruder für die Herstellung zu verwenden. Die eingebrachte Deformationsenergie ist höher als bei Einschneckenextrudern. Die Silikatschichten können daher leichter voneinander entfernt werden und das Matrixpolymer besser dazwischen eindiffundieren. Ebenso zeichnen sich diese dadurch aus, dass die Schnecken dichtkämmend und daher selbstreinigend sind. Auch wird das Material gleichmäßig beansprucht und die Förderleistung ist im Vergleich zu Einschneckenextrudern höher (z.B. Engelhardt, 2003 [2]).

2.10 Einfluss der Schneckengeometrie

Über die Gestaltung der Schnecke kann Einfluss auf prozessbestimmende Parameter wie Verweilzeit und induzierte Scherenergie genommen werden. Durch Variation der Schneckenelemente besteht die Möglichkeit, für jedes Polymer eine individuelle Anordnung zu finden und somit das beste Ergebnis zu erzielen.

Meistens werden Schnecken mit zwei oder drei definierten Scherzonen verwendet. Zur Einbringung der Scherenergie werden in diesen Zonen verschiedene Arten von Knetblöcken mit verschiedenen Längen verwendet. Ebenso können linksgängige Schneckenelemente als Rückstaulemente verwendet werden, um die Scherung und die Verweilzeit weiter zu erhöhen. In den ersten Zonen sollte der Nanoclay intensiv geschert und dadurch zerteilt werden (dispersives Mixen). Die eingebrachte Scherung sollte jedoch so bemessen sein, dass es zu keiner ungewollten Abbaureaktion der Komponenten kommt. Auch sollte die einwirkende Energie keine Verminderung des Aspect Ratio der Silikatschichten zur Folge haben oder bereits vorhandene interkalierte/exfolierte Strukturen zerstören. Die letzte Zone sollte zum Homogenisieren des Materials (distributives Mischen) verwendet werden. In diesem Bereich sollte also eine moderate Scherung vorherrschen.

In der nachfolgenden Abbildung ist eine mögliche Schneckengeometrie zur Herstellung von Nanocomposites mit drei Scherzonen dargestellt (u.a. Wang, 2004 [11]).

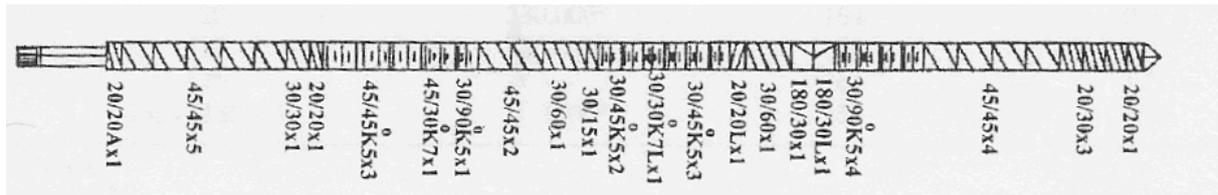


Abbildung 12: Schneckengeometrie mit 3 Scherzonen [11]

Abbildung 13 zeigt eine Schnecke mit 2 Scherzonen.



Abbildung 13: Schnecke mit 2 Scherzonen [12]

2.11 Einfluss der Extrusionstemperatur

Über die Extrusionstemperatur kann ebenso Einfluss auf die Güte des produzierten Nanocomposites genommen werden. Durch die Wahl eines niedrigeren Temperaturprofils wird die Viskosität der Schmelze erhöht, was wiederum zu einer Erhöhung der eingebrachten Scherenergie führt. Durch die größere Scherung können die Clayschichten leichter voneinander getrennt werden und so die Polymerketten leichter diffundieren. Bei Verwendung von niedrigeren Temperaturen ist die eingebrachte Scherenergie der bestimmende Faktor für die Ausbildung des Nanocomposites. In der Literatur findet man auch Ansätze, die zu höheren Temperaturen raten, um den Diffusionsprozess der Polymerketten zwischen die Silikatschichten zu erleichtern. Diese Autoren sehen eine hohe Diffusionsneigung der Makromoleküle als den maßgebenden Faktor bei der Herstellung von interkalierten oder exfoliierten Schichtsilikatverbunden. Zu hohe Scherung kann dabei zu einer Zerstörung der entstandenen interkalierten/exfoliierten Struktur führen. Grundsätzlich kann angemerkt werden, dass die Wahl der richtigen Extrusionstemperatur vom gewählten Matrixpolymer abhängig ist und je nach Polymer gewählt werden sollte (u.a. Modesti, 2005 [13]).

2.12 Einfluss der Schneckendrehzahl

Über die Schneckendrehzahl können die einwirkende Scherenergie und die Verweilzeit beeinflusst werden. Hohe Drehzahlen führen zu einer größeren eingebrachten Deformationsenergie, wobei aber die Verweilzeit sinkt. Bei niedrigen Drehzahlen steigt die Verweilzeit, aber die Scherung sinkt. Die Wahl der passenden Schneckendrehzahl ist daher wiederum vom eingesetzten Clay/Compatibilizer/Polymer-System abhängig. Die Schneckendrehzahl sollte jedoch nicht zu hoch gewählt werden, um einen Kettenabbau des Matrixpolymers zu vermeiden (z.B. Modesti, 2005 [13])

2.13 Dosierung

Weiters haben der Einspeiseort und die Einspeisesequenz einen Einfluss auf die Qualität des Composites.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Dosierung mittels Trichter und der Materialzufuhr unter Zuhilfenahme einer Seitendosierung. Abbildung 14 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau bei der Verwendung einer Trichterdosierung (hopper feed). Dabei werden alle Komponenten dem Compounder mittels Trichter in der Einzugszone zugeführt.

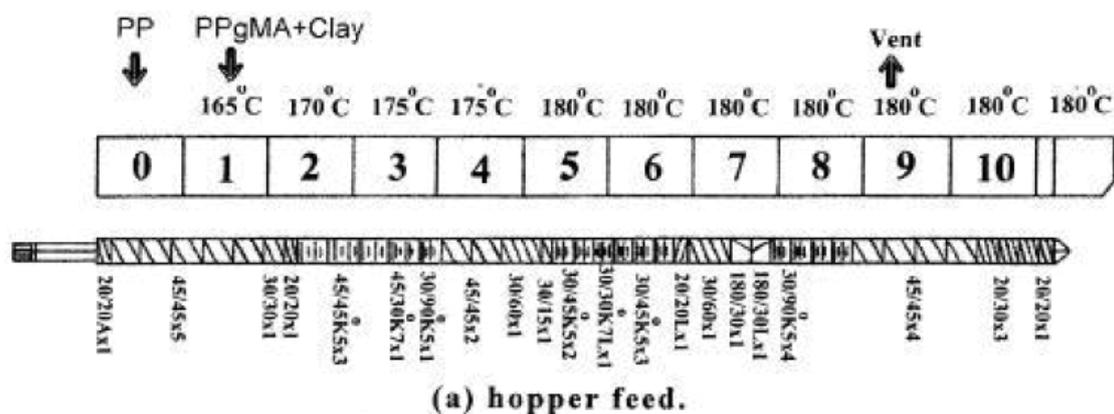


Abbildung 14: Trichterdosierung [11]

Der Nachteil dieser Anordnung liegt darin, dass das Matrixpolymer zusammen mit dem Compatibilizer aufgeschmolzen wird. Durch die Anwesenheit des

geschmolzenen Polymers wird die Wechselwirkung von Nanoclay und Compatibilizer gestört und der Diffusionsprozess behindert (Wang, 2004 [11]).

Ebenso kann Material mit Hilfe einer Seitendosierung (side feed) in den Prozess eingebracht werden. Die Zufuhr einer Komponente erfolgt dabei nach der ersten Knetzone.

Eine mögliche Versuchsanordnung mit Seitendosierung ist in Abbildung 15 dargestellt.

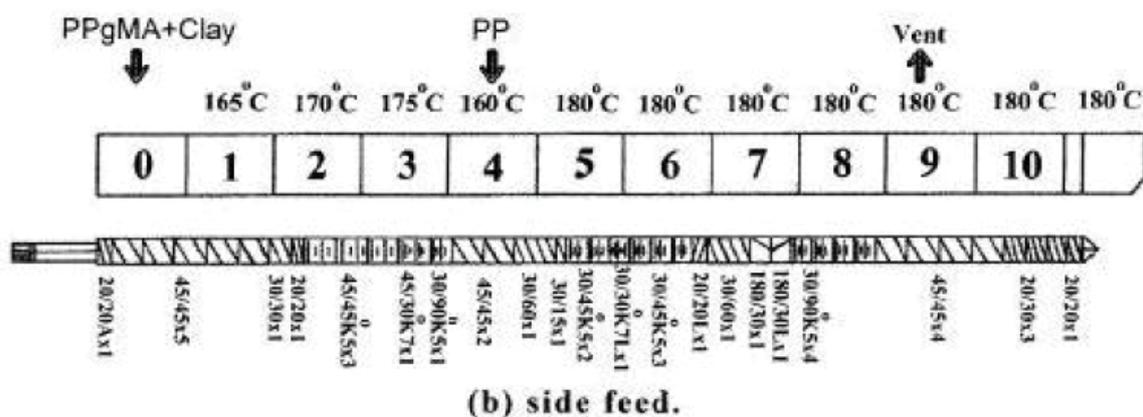


Abbildung 15: Seitendosierung [11]

Bei dieser Konfiguration wird über einen Trichter Clay und Compatibilizer dem Compounder zugeführt. Das Matrixpolymer wird über eine Seitendosierung in den Prozess eingebracht. Dem Compatibilizer ist es bei dieser Anordnung leichter möglich zwischen die Silikatschichten einzudringen, da kein aufgeschmolzenes Matrixpolymer diesen Vorgang stört (z.B. Wang, 2004 [11]).

Des Weiteren gibt es die Möglichkeit, das Nanocomposites in einem oder in zwei Arbeitsschritten herzustellen.

Bei der Verarbeitung in einem Schritt werden alle Komponenten dem Compounder auf einmal zugeführt und so auf diese Weise die Nanocomposites produziert. Bei der Herstellung in zwei Arbeitsvorgängen wird zuerst ein Masterbatch aus Clay und Compatibilizer hergestellt. Danach wird dieses Masterbatch in einem zweiten Schritt dem Polymer zugemischt und der Schichtsilikatverbund ausgebildet. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Compatibilizer im ersten Verarbeitungsschritt die Möglichkeit hat, zwischen die Silikatschichten einzudringen und diese aufzubrechen. Im zweiten Arbeitsschritt fällt es daher dem Matrixpolymer leichter,

eine Verbindung mit dem Clay einzugehen. Grundsätzlich können bei der Verwendung eines Masterbatches bessere Ergebnisse erzielt werden (u.a. Wang, 2004 [11]).

2.14 Charakterisierung

Grundvoraussetzung für die Ausbildung eines Nanocomposites mit gesteigertem Eigenschaftsprofil ist die Aufspaltung der einzelnen Schichtpakete und deren homogene Verteilung in der Polymermatrix. Ebenso ist auf die thermodynamische Verträglichkeit der Komponenten zu achten.

Um die Aufweitung und Verteilung der einzelnen Silikatschichten bestimmen zu können, werden Methoden wie Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) und Transmissionselektroskopie (TEM) eingesetzt. Diese beiden Analysemethoden sind jedoch in der Anwendung sehr komplex, zeitintensiv und mit hohen Kosten verbunden. Ebenso kann ein Verzicht auf eine der beiden Methoden zu Fehlinterpretationen führen, da sich die beiden Verfahren komplementär verhalten. Röntgenbeugung und TEM eignen sich für lokale Charakterisierung der Proben. Weiters können durch Messung der mechanischen oder rheologischen Eigenschaften Aussagen über die Güte des Organoclay-Polymer-Compounds getroffen werden. Rheologische Analysemethoden liefern globale Informationen über den Dispersionsgrad und die Interaktion der Claypartikel.

2.15 Untersuchungsmethoden

2.15.1 WAXS

Die Aufweitung der einzelnen Silikatschichten kann durch Röntgenstreuung festgestellt werden. Durch die Verschiebung oder die Abnahme der Intensität der diskreten Primärreflexionen des Nanoclays lassen sich Aussagen über den Schichtabstand und die Verteilung in der vorliegenden Probe treffen (u.a. Modesti, 2005 [13]).

Abbildung 16 zeigt WAXS Aufnahmen von Proben, die mit und ohne Compatibilizer hergestellt wurden.

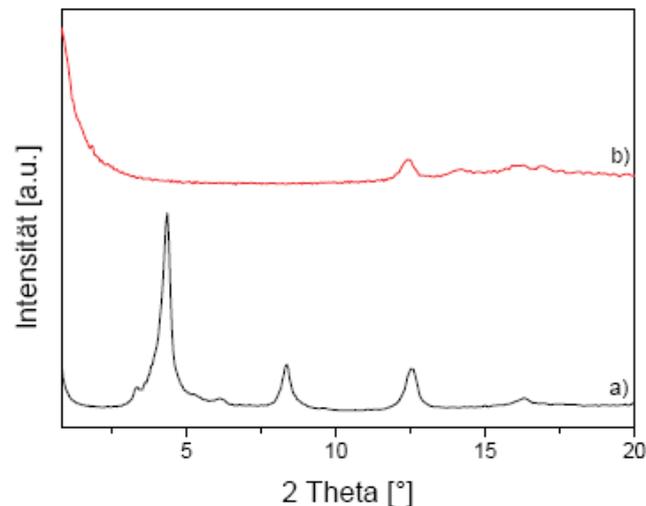


Abbildung 16: WAXS Aufnahme von (a) PP-Nanocomposites ohne Haftvermittler und (b) mit Compatibilizer [3]

In der Abbildung 16 (a) sind klar die Primärreflexionen des Organoclay erkennbar, was auf eine nicht interkalierte oder exfoliierte Struktur hindeutet. Hingegen können in Abbildung 16 (b) keine diskreten Reflexe mehr beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Silikatschichten voneinander getrennt wurden und statistisch in der Polymermatrix verteilt sind (z.B. Kaempfer, 2004 [3]).

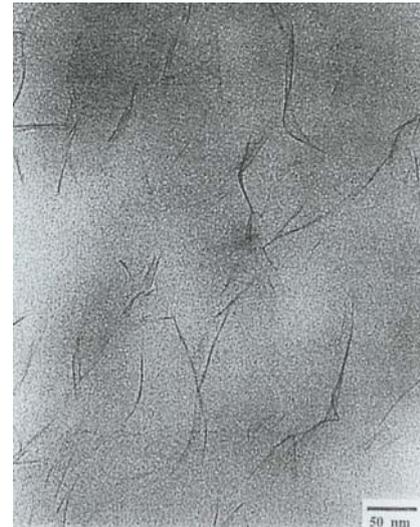
2.15.2 TEM

Mittels Transmissionselektroskopie (TEM) können lokale Informationen über die sterische Anordnung der ausgebildeten Silikatstruktur gewonnen werden.

In der nachfolgenden Abbildung sind TEM Aufnahmen verschiedener Nanocomposites dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 17: TEM Aufnahmen von Nanocomposites: (a) interkaliert, (b) exfoliiert [14]

In Abbildung 17 (a) ist eine typisch interkalierte Struktur zu erkennen. Die dunklen Linien sind die Kanten der individuellen Silikatschichten. Es kommt zu einer Aufweitung der Clayschichten durch Einlagerung des Matrixpolymers (helle Bereiche). Die Schichten werden jedoch nicht vollständig voneinander getrennt und statistisch in der Polymermatrix dispergiert. Abbildung 17 (b) zeigt im Vergleich eine TEM-Aufnahme eines exfoliierten Nanocomposites. Dabei ist die Aufspaltung der Clayaggregate in Primärschichten (schwarze Linien) und deren Verteilung in der Polymermatrix klar zu erkennen (z.B. Vaia, 2000 [14]).

2.15.3 Rheologische Charakterisierung

Rheologische Untersuchungsmethoden können zur globalen Charakterisierung von Polymer-Organoclay-Verbunden eingesetzt werden. Durch die Einarbeitung eines anorganischen Füllstoffes und dessen Verteilung in der Polymermatrix wird die Viskosität des Verbundes beeinflusst. Diese Änderungen sind messbar und mit dem Grad der erreichten Dispergierung und der Wechselwirkung von Nanoclay und Kunststoff korrelierbar.

Gelingt eine Interkalierung oder Exfolierung der einzelnen Silikatschichten, vergrößert sich der Aspect Ratio der Füllstoffpartikel und es steht somit mehr Oberfläche für die Verbindung von Clay und Polymer zur Verfügung. Weiters kann es

bei exfoliierten Nanocomposites zur Ausbildung einer Netzwerkstruktur durch Clayschichten kommen (u.a. Wagener, 2003 [15]).

All diese Vorgänge können mit Hilfe von rheologischen Messmethoden ermittelt werden, da diese sehr sensibel auf Änderungen in der Nano- oder Mesostruktur von Polymeren sind. In Abbildung 18 sind der Speichermodul und der Verlustmodul von ungefüllten und gefüllten Proben dargestellt.

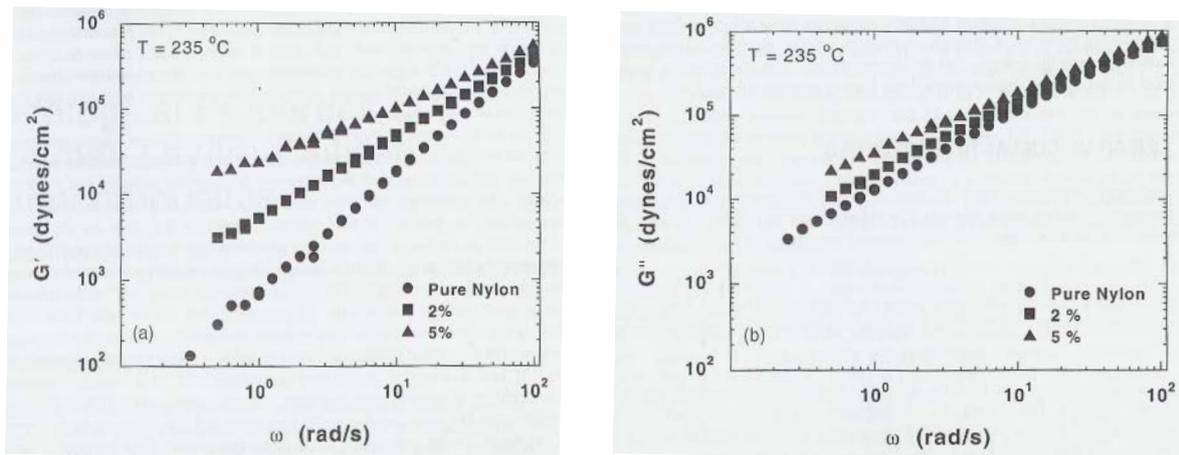


Abbildung 18: Speichermodul (a) und Verlustmodul (b) für Nanocomposites und ungefülltes Polymer [14]

Bei Proben mit Nanofüllstoff kann für niedrige Frequenzen eine signifikante Erhöhung der Moduli festgestellt werden. Diese Steigerung lässt den Schluss zu, dass eine homogene Verteilung der Silikatschichten erfolgte und sich ein dreidimensionales Netzwerk aus exfoliiertem Clay ausbildet. Durch die vorliegende Struktur und die Clay-Polymer Wechselwirkung erfolgt eine Erhöhung der Viskosität. Es liegt ein feststoffartiges Verhalten (solid-like) vor. Bei höheren Frequenzen ist keine Steigerung mehr erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Frequenzen ein Übergang von einem solid-like Verhalten in ein liquid-like Verhalten erfolgt. Bei höheren Schergeschwindigkeiten dominiert die Polymermatrix. Ebenso kann es auf Grund der größeren Scherung zu einer Zerstörung der Netzwerkstruktur und einer Neuorientierung der Silikatpartikel in Richtung des Schergefälles in Compound kommen, was auch zu einer Abnahme der Viskositätswerte führen kann (Vaia, 2000 [14]).

In der nachfolgenden Abbildung ist die relative Viskosität (komplexe Viskosität des Compounds dividiert durch komplexe Viskosität der Matrix) für ungefülltes Polypropylen und verschiedene Compatibilizer/Nanoclaysysteme dargestellt.

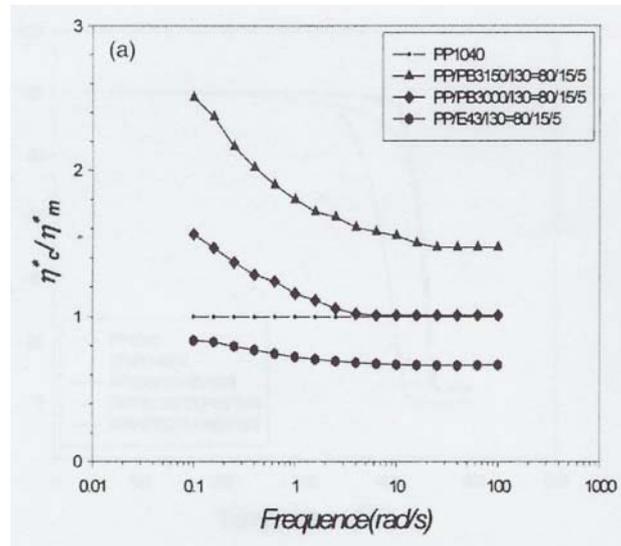


Abbildung 19: Relative dynamische Viskosität von Nanocompounds im Vergleich zu reinem Polypropylen [16]

Bei zwei Proben kann eine eindeutige Steigerung der Werte für niedrige Schergeschwindigkeiten festgestellt werden. Der Grund liegt in der guten Interaktion zwischen Füllstoff und Matrix und der Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur. Bei höheren Schergeschwindigkeiten wird dieses Netzwerk zerstört und es kommt zu einer Orientierung der Füllstoffpartikel in Fließrichtung. Die Werte der relativen dynamischen Viskosität nehmen ab. Die niedrigen Werte für den PP/E34/I30 Compound lassen sich durch die schlechte Interaktion von Clay und Polymermatrix erklären. Es konnte keine Interkalation oder Exfolierung festgestellt werden. Die Werte liegen unter denen des reinen Polymers, das sich auf Grund des niedermolekularen Charakters des Compatibilizers erklären lässt (u.a. Wang, 2004 [16]).

Die Messung von rheologischen Kenngrößen soll Aussagen über die Güte des Schichtsilikatverbundes ermöglichen. Eine Erhöhung der relativen Viskosität kann als Anzeichen für eine Steigerung des Delaminierungsgrades gedeutet werden. Auf diesem Weg soll es möglich sein, kostengünstig eine Aussage über den erreichten Grad der Exfolierung/Interkalierung zu machen und die Qualität des Nanocomposites zu bestimmen.

2.15.4 Dehnrheologische Charakterisierung

Durch den Rheotenstest können, im Vergleich zu den anderen Charakterisierungsmethoden, schnell und einfach Aussagen über die dehnrheologischen Eigenschaften des Compounds getroffen werden.

Dabei wird ein Polymerstrang einem Paar gleichlaufender Abzugsräder zugeführt, und mit linearer Beschleunigung verstreckt. Die Messgröße ist die erreichte Abzugskraft. Abbildung 20 zeigt die Rheotenskurven zweier Nanocomposites. Eine Probe wurde dabei in einem Masterbatchprozess hergestellt. Sie weist eine bessere Interkalierung der Silikatschichten und somit höhere mechanische Kennwerte auf. Diese Steigerung ist auch aus der Rheotenskurven ersichtlich. Bei der mittels Masterbatch hergestellten Probe konnten höhere Werte der Abzugskraft festgestellt werden als bei jener, die in einem Schritt compoundiert wurde. Das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile war bei beiden Experimenten gleich.

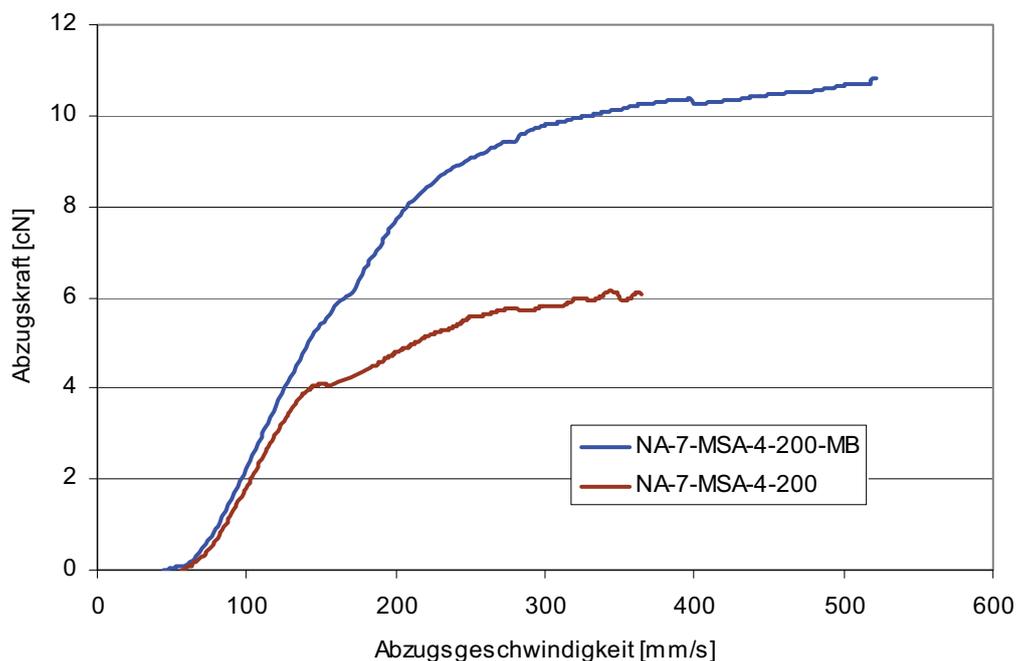


Abbildung 20: Rheotenskurve für zwei Nanocomposites bei unterschiedlicher Herstellung [17]

Der Grund für diese Steigerung liegt darin, dass durch die Zugabe eines Füllstoffes im Allgemeinen eine Erhöhung der Steifigkeit des Materials erfolgt. Diese Steigerung ist umso höher, je besser der Zusatzstoff in der Polymermatrix verteilt ist. Da der

Rheostenstest sehr sensibel auf eine Veränderung der Dehnsteifigkeit im vorliegenden Compound reagiert, kann so eine qualitative Aussage über den Grad der erreichten Interkalierung getroffen werden. Die gemessene Abzugskraft ist umso höher, je besser die einzelnen Silikatschichten in der Polymermatrix verteilt sind. Der genau Versuchsaufbau und die mathematische Beschreibung des Vorgangs sind ausführlich in Kapitel 3.2 erklärt (z.B. Langecker, 2003 [18]).

2.15.5 Zugversuch

Im Zugversuch wird ein Probekörper mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt und die Kraft als Funktion der Längenänderung aufgezeichnet.

Dieses Prüfverfahren dient der Ermittlung mechanischer Werkstoffkennwerte aus einer einachsigen Zugbelastung. Aus den Messwerten können Kenngrößen, wie die Zugfestigkeit und die Verformung ermittelt werden. Weiters lässt sich im linear elastischen Bereich der E-Modul nach dem Hooke'schen Gesetz bestimmen (z.B. Grote, 2005 [19])

2.16 Eigenschaften von Nanocomposites

Polymer-Nanoclay-Verbunde weisen im Gegensatz zu herkömmlich gefüllten Kunststoffen schon bei kleinen Mengen beträchtliche Steigerungen von bestimmten Eigenschaften auf. Voraussetzung dafür ist die Aufspaltung der Silikatschichtpakete in Nanometer große Primärteilchen mit hohem Aspect Ratio und deren homogene Verteilung in der Polymermatrix. Ebenso muss für eine ausreichende Wechselwirkung aller Komponenten gesorgt werden. Gelingt dies nicht, wirkt der Clay nur als konventioneller Füllstoff. In den nachstehenden Kapiteln sind einige Beispiele aufgelistet, wie durch Einarbeitung von Schichtsilikaten in einen Kunststoff Eigenschaftssteigerungen erreicht werden können.

2.16.1 Mechanische und thermische Eigenschaften

Bei Nanocomposites können, sorgfältige Herstellung vorausgesetzt, signifikante Steigerungen der meisten mechanischen Kennwerte beobachtet werden. Des

Weiteren verbessert der Füllstoff thermische Eigenschaften wie die HDT (Heat-Deflection-Temperature).

Die Zunahme bestimmter mechanischer und thermischer Kennwerte ist für Polyamid 12 quantitativ in Abbildung 21 dargestellt.

Properties of Polyamid 12 - Nanocomposites

Type	Inter layer Distance (nm)	Additive Content (%)	E - Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)	HDT-A (°C)
PA 12		0	1600	200	7	105
Composite	1,2	2	2000	10	3	110
Nanocomposite	2,1	2	2700	100	8	150

Abbildung 21: Mechanische Kennwerte von reinem und gefülltem Polyamid 12 [3]

Der E-Modul des Nanocomposites konnte im Vergleich zum ungefüllten Polyamid 12 um ungefähr 80 Prozent gesteigert werden. Eigenschaften wie die Schlagzähigkeit bleiben dabei nahezu unbeeinflusst. Die Zugabe von Organoclay führt lediglich zu einer Abnahme der Bruchdehnung.

Die größte Steigerung der mechanischen Kennwerte wird bereits mit sehr geringen Anteilen an Schichtsilikaten erreicht. Wie in Abbildung 22 ersichtlich, erfolgt eine starke Zunahme der Werte bis zu ungefähr drei Gewichtsprozenten an Füllstoff. Danach fällt die weitere Erhöhung moderat aus und es stellt sich eine Art Plateau ein. Zu hohe Prozentsätze an Tonmineral können sogar zu einer Abnahme der Eigenschaften führen. Ebenso hat der verwendete Compatibilizer Einfluss auf die mechanischen Kennwerte des produzierten Composites. Faktoren wie die Molmasse und der Pfropfungsgrad des Haftvermittlers haben große Bedeutung für die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Verbundes (Svoboda, 2002 [20]).

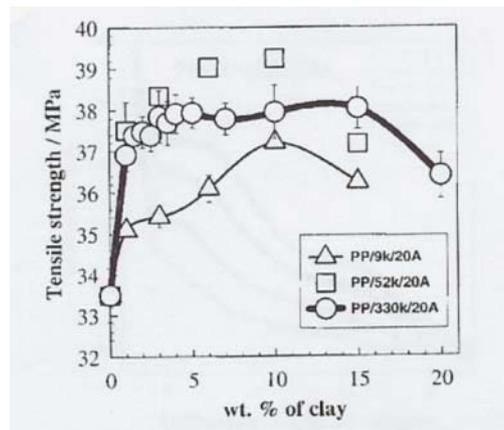


Abbildung 22: Zugfestigkeit von Nanocomposites in Abhängigkeit des Claygehaltes für verschiedene Compatibilizersysteme [20]

Polymer-Schichtsilikatverbunde weisen weiters eine höhere thermische Beständigkeit gegenüber ungefülltem Kunststoff auf. Der Grund liegt in der netzwerkartigen Struktur, die sich durch exfoliierte Silikatschichten ausbildet. Diese hindert die Molekülketten in ihrer Bewegung, was zur Folge hat, dass mehr Energie nötig ist, um thermisch bedingte Vorgänge zu initiieren. Wie aus Abbildung 21 entnommen werden kann, konnte die Heat-Deflection-Temperatur um fast 50 Prozent gesteigert werden (u.a. Ahmadi, 2004 [10]).

2.16.2 Brennbarkeit

Für bestimmte Anwendungen (z.B. Kabelisolierungen, Automobil- oder Flugzeugindustrie) müssen Polymere schwer entflammbar oder nicht brennbar sein. Aus diesem Grund werden in der Kunststoffindustrie Flammschutzmittel als Additive eingesetzt. Die gängigsten Zusatzstoffe sind heute halogenhaltige Flammschutzmittel oder anorganische Flammschutzmittel auf Basis von Mg- bzw. Al Hydroxid. Besonders halogenhaltige Flammhemmer haben aber den großen Nachteil, dass sie im Brandfall stark rauchen und korrosive und toxische Gase freisetzen. Werden anorganische Mittel verwendet, ist die schädliche Wirkung auf den Menschen nicht so groß, aber es sind große Mengen von Nöten (bis zu 65 Prozent), um den gewünschten Schutz zu liefern. Durch den hohen Anteil an Flammschutzmittel kommt es zu einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften.

Untersuchungen zeigten, dass mittels der Werkstoffgruppe der Nanocomposites eine ausgezeichnete Brandverzögerung, bei gleichzeitig geringeren eingesetzten Mengen

(2 bis 4 Prozent) erreicht werden kann. Nanofüllstoffe können auch zusammen mit konventionellen halogenhaltigen oder anorganischen Flammhemmern eingesetzt werden, um einen optimalen Schutz zu erhalten.

Voraussetzung für die flammhemmende Wirkung von Nanocomposites ist die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus schwer schmelzenden anorganischen Silikatschichten. Im Brandfall kollabiert die Silikatschichtstruktur und bildet zusammen mit der abgebauten Polymermatrix eine formstabile, unbrennbare Kunststoffkruste. Diese Schicht zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Isolierwirkung aus. Sie unterbindet den Transport von flüchtigen und brennbaren Gasen, die durch Pyrolyse des Matrixpolymers entstanden sind. Weiters unterbindet diese Kruste die Zuführung von für die Verbrennung notwendigem Luftsauerstoff (z.B. Gilman, 2000 [21]).

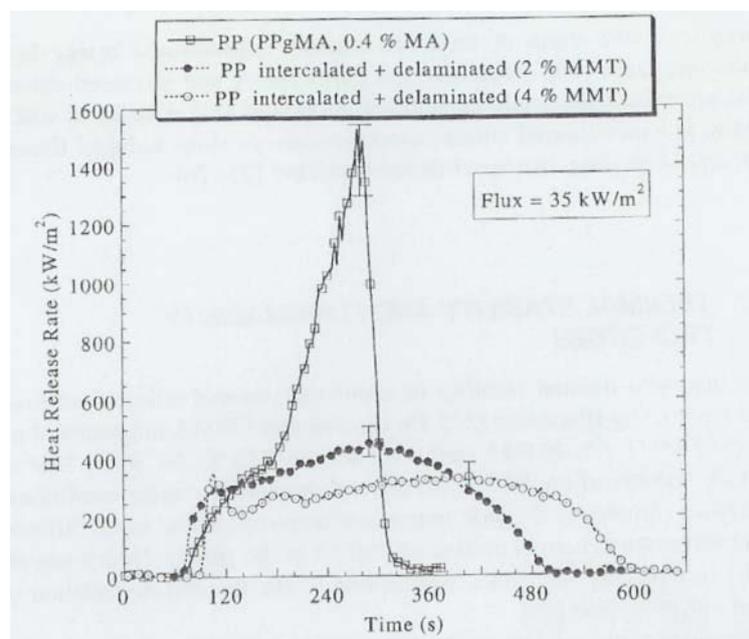


Abbildung 23: Massenverlustrate von ungefülltem Polypropylen und Nanocomposites (2 und 4 Prozent Organoclay) bei einem Wärmestrom von 35 kW/m² [20]

In Abbildung 23 ist die Masseverlustrate von reinem Polypropylen im Vergleich zu zwei mit Nanoclay gefüllten Composites dargestellt. Bei den Proben, die Anteile des Schichtsilikates enthalten, konnte der Masseverlust um 70 bis 80 Prozent gesenkt werden (Gilman, 2000 [21]).

2.16.3 Barriereigenschaften

Ein großes Einsatzgebiet für Kunststoffe ist heutzutage die Verpackungsindustrie. Besonders für den Transport und Lagerung von die Lebensmitteln werden jedoch hohe Anforderungen in Bezug auf Barriereigenschaften gestellt. Speziell die Diffusion von Sauerstoff und Kohlendioxid stellen ein Problem dar. Untersuchungen haben gezeigt, dass Nanofüllstoffe eine ausgezeichnete Barrierewirkung aufweisen. Die Permeabilität eines Composites ist umso geringer, je höher der Aspect Ratio des Füllstoffes ist. Gelingt es, die Silikatschichtpakete in einzelne Primärschichten zu zerteilen und diese homogen in der Polymermatrix zu dispergieren, besitzt der Nanoclay ein ausgesprochen hohes Längen zu Dicken Verhältnis. Weiters soll durch entsprechende Verarbeitungstechnologien für eine parallele Anordnung der einzelnen Schichten gesorgt werden. Die Gasmoleküle sind dadurch gezwungen, einen längeren Weg innerhalb der Kunststoffmatrix zurückzulegen, und die Diffusionsneigung niedermolekularer Gase wird dadurch reduziert. Eine Skizze dieses Vorgangs ist in Abbildung 24 dargestellt.

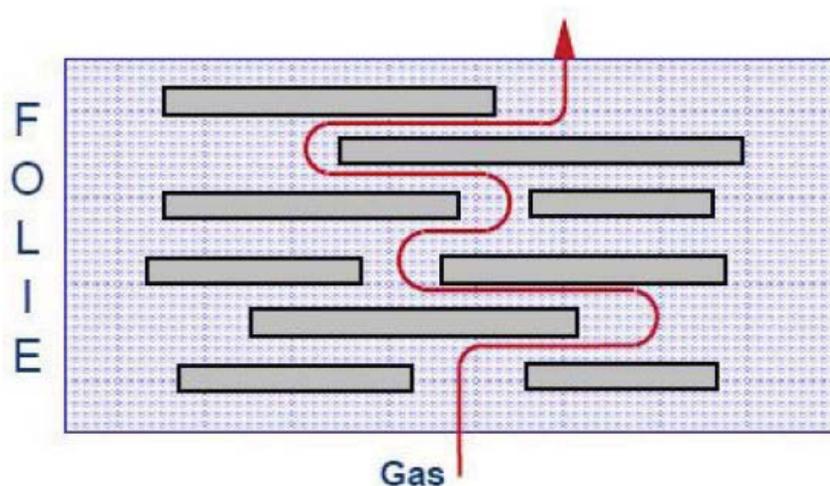


Abbildung 24: Verbesserte Barriereigenschaften durch parallel angeordnete Silikatschichten [4]

Gelingt es, eine exfolierte und parallel angeordnete Nanoclaystruktur auszubilden, kann die Permeabilität gegenüber Luftsauerstoff und Wasser um bis zu 50 Prozent gesenkt werden.

Die verringerte Diffusionsneigung gegenüber Sauerstoff mit zunehmenden Anteilen an Nanofüllstoff ist in Abbildung 25 dargestellt (Matayabas, 2000 [22]).

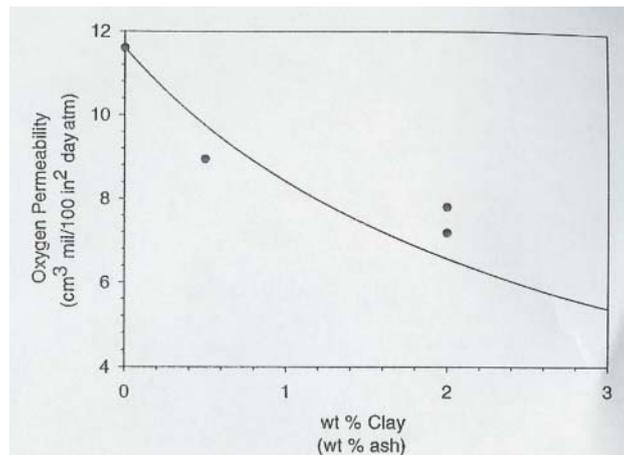


Abbildung 25: Permeabilität gegenüber Sauerstoff vs. Nanoclayanteil [22]

2.17 Kristallinität

Die Morphologie von Nanocomposites wird stark durch die Art und den mengenmäßigen Anteil des Schichtsilikates beeinflusst. Der Kristallinitätsgrad, die Form der Sphärolite und die Struktur der Kristalllamellen weisen eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Füllstoff auf.

In Abbildung 26 ist der Schmelzpunkt von verschiedenen Polypropylen-Nanoclay-Composites dargestellt. Der Gewichtsanteil an Tonmineral variiert für die verschiedenen Proben. Mit zunehmendem Füllgrad kann eine eindeutige Abnahme der Schmelztemperatur beobachtet werden. Die Verschiebung zu niedrigeren Werten kann als Indiz für die Abnahme der durchschnittlichen Größe der Lamellen gedeutet werden. Kleinere Lamellenpakete schmelzen früher auf, da weniger Energie für die Phasenumwandlung nötig ist.

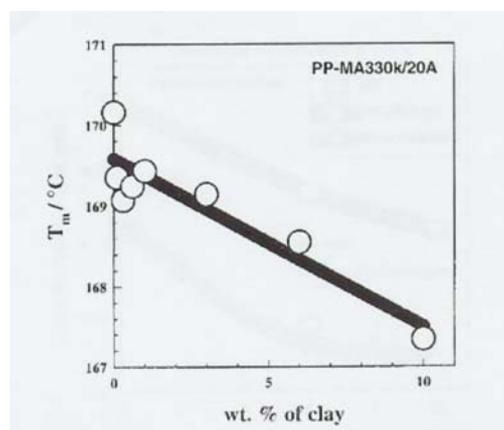


Abbildung 26: Abnahme des Schmelzpunktes mit zunehmendem Anteil an Nanofüllstoff [20]

Der Grund für die verringerte Ausdehnung der Kristallstruktur kann im behinderten Wachstum der einzelnen Lamellen durch exfoliierte Clayschichten liegen. Der Kristallinitätsgrad von Nanocomposites ist weitestgehend konstant für verschiedene Anteile an Schichtsilikaten (siehe Abbildung 27). Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt bei durch Organoclay modifizierten Polymeren zu (Svoboda, 2001 [20]).

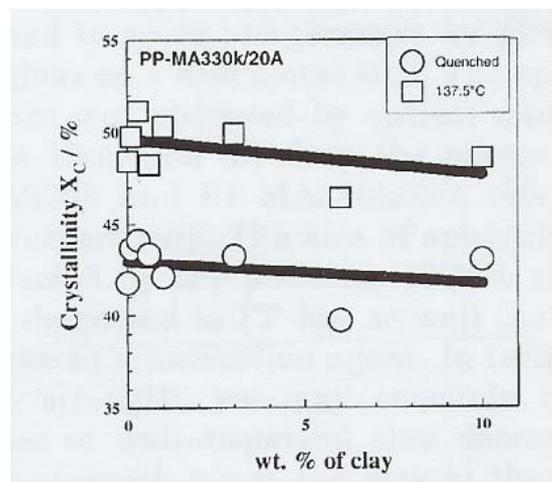


Abbildung 27: Kristallinität vs Anteil an Nanofüllstoff; □ Probe abgeschreckt; ○ Probe getempert bei 137,5 Grad [19]

Untersuchungen, durchgeführt von Svoboda, haben gezeigt, dass Claypartikel nicht als Nuklierungsmittel wirken, falls sie in der Polymermatrix exfoliiert vorliegen. Gelingt eine entsprechende Aufspaltung der Silikatschichten nicht und der Füllstoff liegt in Form von Agglomeraten vor, können diese als heterogene Keimbilder fungieren. Dadurch wird die Zahl der entstehenden Sphärolite vergrößert. Durch die höhere Anzahl nimmt gleichzeitig ihre Größe ab und das Gefüge wird feiner. Das Resultat sind verbesserte Eigenschaften gegenüber Schlagbeanspruchung (Svoboda, 2001 [20]).

3 Verwendete Untersuchungsmethoden

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden zur Untersuchung und Charakterisierung der hergestellten Nanocomposites verschiedenste rheologische, mechanische, röntgenologische und thermische Analysemethoden eingesetzt. Im nachfolgenden Kapitel soll ein Überblick über die wichtigsten Untersuchungsmethoden gegeben werden, die verwendet wurden.

3.1 Rheometer

Rheometer eignen sich besonders gut zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Stoffen. Dabei wird das zu untersuchende Material mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit deformiert und die daraus resultierenden Kräfte gemessen. Aus den gemessenen Kräften ist es möglich, die dazugehörigen Spannungen zu berechnen. Die entsprechende Schergeschwindigkeit wird aus der eingestellten Deformationsgeschwindigkeit und aus den jeweiligen Geräteabmessungen ermittelt. Zur Aufzeichnung des gesamten für die Kunststoffverarbeitung wichtigen Schergeschwindigkeitsbereiches sind zwei verschiedene Arten von Rheometer von Nöten. Für niedrige Schergeschwindigkeiten (10^{-3} bis 10^{-2} s^{-1}) werden Rotations-Schwingungs-Rheometer eingesetzt. Die Messung der Deformation oberhalb von 10^1 s^{-1} erfolgt durch Hochdruckkapillarrheometer (Langecker, 2003 [18]).

Um eine Viskositätskurve zu erhalten, die den ganzen für die Verarbeitung von Kunststoffschmelzen wichtigen Schergeschwindigkeitsbereich abdeckt, müssen die Messwerte des Hochdruckkapillarrheometers und des Rotations-Schwingungs-Rheometers kombiniert werden. Da bei der rheologischen Charakterisierung von Nanocomposites nur niedrige Schergeschwindigkeiten eine Rolle spielen, wird in diesem Kapitel nur mehr das Torsionsrheometer behandelt.

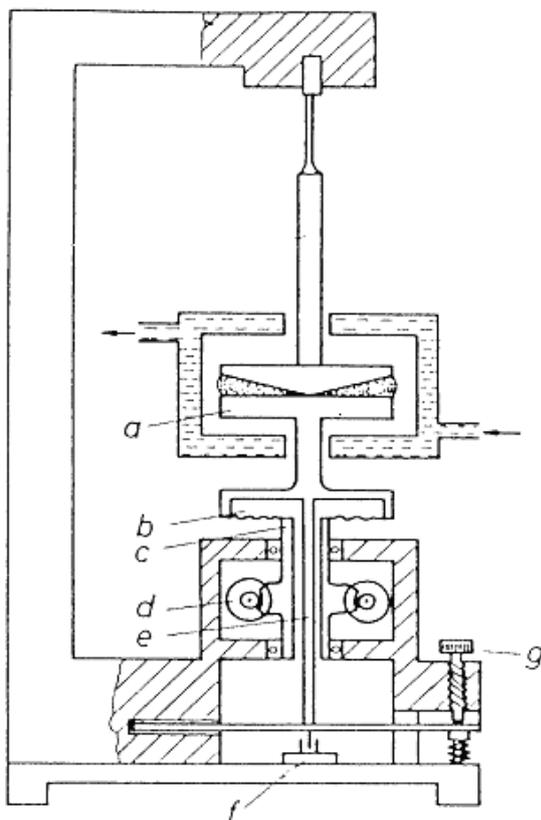
3.1.1 Rotations-Schwingungs-Rheometer (RMS)

Mit Hilfe von Rotations-Schwingungs-Rheometern ist die Ermittlung von Viskositätswerten bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten möglich (10^{-5} s^{-1} bis maximal 100 s^{-1}).

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Anordnungen, wie die Versuche durchgeführt werden können:

- Platte/Platte-Konfiguration
- Kegel/Platte-Konfiguration

In Abbildung 28 ist schematisch ein Torsionsrheometer in der Kegel/Platte Anordnung dargestellt.



- a rotierende bzw. schwingende Platte
- b Membran
- c Hohlwelle
- d Getriebe
- e Stange
- f Wegaufnehmer
- g Torsionselement

Abbildung 28: Prinzipieller Aufbau eines Rotations-Schwingungs-Rheometers in Kegel-Platte Ausführung [18]

Torsionsrheometer können auf 2 verschiedene Arten betrieben werden.

- Stationärer Modus
- Dynamischer Modus

Bei der stationären Messung wird die Drehzahl der unteren, angetriebenen Platte verändert. Die Schergeschwindigkeit kann in einem Bereich zwischen 10^{-5} s^{-1} und 10^2 s^{-1} variiert werden. Weiters kann in diesem Modus die Normalkraft F_n gemessen und aus diesen Werten die erste Normalspannungsdifferenz berechnet werden.

Im dynamischen Modus wird bei konstanter Drehwinkelauslenkung die Kreisfrequenz ω verändert. Aus den Messwerten lässt sich die komplexe Viskosität η^* , der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' berechnen. Die Viskositätskurven aus dem statischen und dynamischen Versuch lassen sich kombinieren, falls die Cox-Merz-Regel Gültigkeit besitzt.

Für die Kegel/Platte-Anordnung können die Zusammenhänge zwischen den wirkenden Kräften im Scherspalt und den zu ermittelnden rheologischen Größen mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (8) mathematisch beschrieben werden (Langecker, 2003 [18]).

Bei kleinen Winkeln α gilt:

$$h(r) = r \tan \alpha = r \alpha \quad (1)$$

Betrachtet man ein System einer drehenden Platte und eines ruhenden Kegels, so nimmt die Umfangsgeschwindigkeit $\omega(r)$ an der Plattenoberfläche proportional zum Radius zu:

$$\omega(r) = r \Omega \quad (2)$$

Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist daher unabhängig vom Plattenradius:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \omega(r)}{\partial h(r)} = \frac{\omega(r)}{h(r)} = \frac{r \Omega}{r \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (3)$$

Zur Berechnung der Schubspannungen σ_{xy} im Scherspalt werden die Drehmomente M_P und M_K , die auf die Platte und den Kegel wirken, gleichgesetzt. Dieses Drehmoment wird durch die Flüssigkeit übertragen.

$$M_d(\text{Platte}) = M_d(\text{Kegel}) = M_d(\text{Flüssigkeit}) \quad (4)$$

Im gesamten Scherspalt liegt eine homogene Schergeschwindigkeit vor, wodurch die Schubspannung σ_{xy} im Spalt unabhängig vom Ort ist.

$$\sigma_{xy}(r, h) = \text{konst} \neq f(r, h) \quad (5)$$

Das Drehmoment ergibt sich aus

$$M_d = \int_0^R r \sigma_{xy} \partial A = \int_0^R r \sigma_{xy} 2\pi r \partial r \quad (6)$$

woraus schließlich die Schubspannung errechnet wird.

$$\sigma_{xy} = \frac{3}{2\pi R^3} M_d \quad (7)$$

Die wahre Viskosität η kann aus dem Zusammenhang, der in Gleichung 8 dargestellt ist, berechnet werden.

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} = \frac{3M_d \tan \alpha}{2\pi R^3 \Omega} \quad (8)$$

Das im Zuge dieser Arbeit verwendete Torsionsrheometer ist schergeschwindigkeitsgesteuert und wurde in der Platte/Platte-Konfiguration betrieben. Der Abstand zwischen den beiden parallelen Platten betrug 0,7 mm. Die Messungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Probenkörper hatten einen Durchmesser von 25 mm und eine Dicke von 0,8 mm. Die Herstellung der Proben erfolgte am Institut für Chemie der Kunststoffe unter Zuhilfenahme einer Vakuumpresse.

In der nachfolgenden Tabelle sind die relevanten Versuchsparameter für die Durchführung der RMS-Experimente aufgeführt.

Tabelle 1: Versuchsparameter für RMS-Messungen

Abmessung	Radius [mm]	12.5
Abstand zwischen Platten	0,7mm	
Prüftemperatur	210°C	
Frequency Sweep	Strain [%]	12
	Bereich [rad/s]	$10^{-1} - 500$
Rate Sweep	Bereich [s^{-1}]	$10^{-2} - 100$

3.2 Dehnrheologische Untersuchung

Um eine schnelle Aussage über die Qualität und die dehnrheologischen Eigenschaften der hergestellten Nanocomposites treffen zu können, werden in dieser Diplomarbeit Untersuchungen mittels Rheotens 71.97 durchgeführt.

Bei dieser Versuchsanordnung wird das zu untersuchende Material mit einem Hochdruckkapillarrheometer bei konstanter Stempelgeschwindigkeit durch eine Düse gedrückt. Der austretende Polymerstrang wird einem Paar gegenläufig angetriebenen Rädern vertikal zugeführt und mit

$$v_{\text{Abzugsräder}} = \pi d n \quad (9)$$

verstreckt. Die Abzugsgeschwindigkeit wird linear mit der Zeit erhöht und gleichzeitig die Abzugskraft F_N gemessen.

Die Gesamtdehnung ergibt sich aus

$$\varepsilon = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{v_l}{v_0} \quad (10)$$

und die mittlere Dehngeschwindigkeit kann näherungsweise durch

$$\bar{\dot{\varepsilon}} = \frac{l_0}{v_l - v_0} = \varepsilon \quad (11)$$

bzw.

$$\bar{\dot{\varepsilon}} = \frac{v_l - v_0}{l_0} \ln \frac{v_l}{v_0} \quad (12)$$

beschrieben werden.

Die Zugspannung σ am Fadenende errechnet sich aus der Abzugskraft F_N und dem Fadenquerschnitt A

$$A = \pi R^2 e^{-\varepsilon} \quad (13)$$

$$l_0 A_0 = l A \quad (14)$$

bzw.

$$\ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{A_0}{A} \quad (15)$$

$$A = \pi R^2 \frac{v_0}{v_1} \quad (16)$$

$$A = A_0 e^{-\varepsilon} \quad (17)$$

zu

$$\sigma = \frac{v_1 F_N}{v_0 \pi R^2} \quad (18)$$

Die Kraft F_N nimmt mit wachsender Abzugsgeschwindigkeit $v_{\text{Abzugsr\u00e4der}}$ zu, bis der verstreckte Faden schlie\u00dflich reißt (Langecker, 2003 [18]).

Der Abstand dieser Abzugsr\u00e4der kann mit Hilfe einer fein zu justierenden Schraube variiert werden. Das R\u00e4derpaar unterliegt einer exponentiellen Beschleunigung, um so verschiedene Niveaus der Verstreckung zu simulieren. Durch einen empfindlichen W\u00e4gebalken, auf dem das R\u00e4derpaar montiert ist, wird die sich einstellende Abzugskraft gemessen und daraus Gr\u00f6\u00dfen wie Dehnspannung, Dehnrates und Dehnviskosit\u00e4t berechnet.

In Abbildung 29 ist eine prinzipielle Skizze eines Versuchsaufbaus zur Ermittlung von dehnreologischen Kennwerten dargestellt.

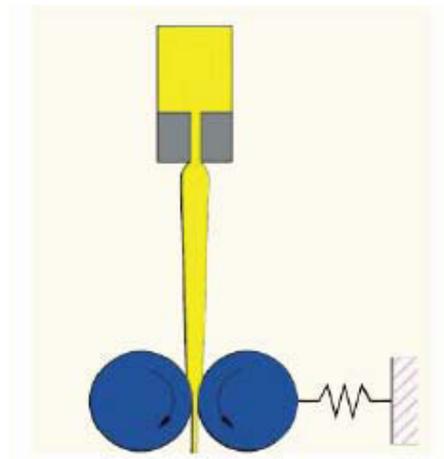


Abbildung 29: Messprinzip eines Rheotensversuches [18]

In Tabelle 2 sind die Versuchsparameter für den Rheotensversuch dargestellt.

Tabelle 2: Versuchsparameter für die Rheotensmessung

Zylinderdurchmesser	12 mm
Düse	30/2 mm
Prüftemperatur	210°C
Räderbeschleunigung	60 mm/s ²
Kolbengeschwindigkeit	1,9 mm/s
Schergeschwindigkeit	273,6 s ⁻¹

3.3 Röntgenologische Untersuchungen

Die röntgenologischen Untersuchungen wurden am Erich Schmid Institut durchgeführt und die Ergebnisse für diese Diplomarbeit zur Verfügung gestellt.

3.4 Zugversuch

Die Zugversuche wurden am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe durchgeführt und die Ergebnisse für diese Diplomarbeit zur Verfügung gestellt.

3.5 Glühverlust

Um eine gute Verträglichkeit des hydrophilen Clays mit dem Matrixpolymer gewährleisten zu können, ist es unerlässlich, ihn organisch zu modifizieren. Weiters kann es durch ungenaue Dosierung oder Brückenbildung zu Abweichungen kommen. Um eine genaue Aussage über den tatsächlichen mineralischen Anteil in den hergestellten Nanocomposites treffen zu können, wird der Glühverlust bestimmt. Zu diesem Zweck wird eine geringe Menge der hergestellten Proben eingewogen und in einem hitzebeständigen Ofen so lange erhitzt, bis alle organischen Komponenten zerstört sind. Anschließend wird der Rest erneut gewogen und aus der Differenz der tatsächliche anorganische Anteil im Schichtsilikatverbund. Auf eine genaue Ausführung des Versuches ist zu achten, da schon geringste Verschmutzung oder Feuchtigkeit ein falsches Ergebnis liefern. Aus diesem Grund wurden die Tiegel eine Stunde bei 400 Grad ausgeglüht, um etwaige organische Verschmutzungen, die das Ergebnis verfälschen können, zu entfernen. In der nachgestellten Tabelle 3 sind die Versuchsparameter für die Bestimmung des Glühverlustes dargestellt.

Tabelle 3: Versuchsparameter für die Glühverlustmessung

Versuchstemperatur	400°C
Versuchszeit	4 Stunden

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Herstellung

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollen Nanocomposites aus handelsüblichem Polypropylen (HC-600-TF, Fa. Borealis) und Nanofüllstoff (Nanofil5, Fa. Süd-Chemie) hergestellt werden. Um die thermodynamische Verträglichkeit der beiden Komponenten gewährleisten zu können, muss ein Compatibilizer (Scona TPPP 2112 FA, Fa. Kometra) verwendet werden. Die Nanocomposites werden in einem Masterbatchprozess hergestellt. Durch die Verarbeitung in zwei Schritten erhöhen sich Verweilzeit und eingebrachte Scherenergie, wodurch das Trennen der einzelnen Silikatschichten erleichtert werden soll und so ein besseres Ergebnis vorliegt (u.a. Wang, 2004 [11]). Hergestellt werden die Compounds mit einem gleichlaufenden Doppelschneckencompounder.

Das Temperaturprofil über die Schneckenlänge, der Durchsatz und die Konzentration an Füllstoff und Compatibilizer werden konstant gehalten. Variiert werden die Schneckendrehzahl und speziell der Aufbau der Schnecke. Durch Änderung der Schneckengeometrie sollen verschieden hohe Spektren der Deformationsenergie erreicht werden. Um eine homogene Verteilung der einzelnen Silikatschichten im Matrixpolymer gewährleisten zu können, ist eine hohe Verweilzeit von Nöten. Da hohe Verweilzeiten bei gleichzeitig hoher induzierter Scherenergie in einem Extruder einen Widerspruch darstellen, wird in dieser Diplomarbeit der Versuch unternommen, mittels einer Schmelzpumpe die Verweilzeit zu erhöhen. Die Zahnradpumpe wird dabei als Drossel betrieben. Durch die Schmelzpumpe erfolgt ein Druckanstieg im Extruder, sowie ein Materialrückstau und damit eine Erhöhung der Verweilzeit. Im Zuge dieser Diplomarbeit soll die Schmelzpumpe mit maximalem Einlaufdruck betrieben werden. Das sich über die Schneckenlänge einstellende Druckprofil soll mittels Druckaufnehmer aufgezeichnet werden. Abschließend werden die hergestellten Proben rheologisch charakterisiert, um die Änderungen des Eigenschaftsprofils dokumentieren zu können.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ein zu hoher Compatibilizeranteil sich negativ auf die Eigenschaften des Nanocomposites auswirkt (u.a. Narh, 2003 [7]). Einerseits ist eine gewisse Menge an Compatibilizer für eine ausreichende Verbindung von Organoclay und Polymer von Nöten, andererseits kann es durch den

niedermolekularen Charakter des Haftvermittlers zu einer Verdünnung der Polymermatrix kommen. Aus diesem Grund soll in einem Vorversuch der optimale Anteil an Compatibilizer für das vorliegende Polymer-Organoclaysystem ermittelt werden. Die erzeugten Mischungen werden danach einem dehnreologischen Schnelltest unterzogen (Rheotensmessung), um so das beste Ergebnis herauszufinden. Alle weiterführenden Untersuchungen dieser Diplomarbeit werden mit diesem Mischungsverhältnis durchgeführt.

4.2 Gleichlaufender Doppelschneckencompounder

Für die Herstellung der unterschiedlichen Proben wird ein gleichlaufender Doppelschneckencompounder der Firma Theysohn, Deutschland, verwendet. Der Durchmesser der Schnecken beträgt 30 mm, mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 40 D. Der Compounder setzt sich aus 10 Gehäuseeinheiten mit einer Länge von je 4 D zusammen, die je nach Anwendung, modular, der gewünschten Anforderung entsprechend, zusammengefügt werden können. Zur Aufzeichnung des sich einstellenden Druckprofils sind 6 Gehäuseeinheiten mit einer Bohrung versehen, in die ein Sensor eingeschraubt wurde. Des Weiteren wird die Durchflussrate und die Ein- und Auslauftemperatur des Temperiermediums erfasst. Die Heizung erfolgte mittels außen anliegenden Heizbändern. Das verwendete Temperaturprofil über die Schneckenlänge ist in Tabelle 4 dargestellt und wurde während aller Versuchsreihen konstant gehalten.

Tabelle 4: Temperaturprofil der verschiedenen Compounderzonen

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temp. [°C]	Kühl	160	180	190	200	200	200	200	200	200

4.3 Schneckengeometrie

Wesentliche Einflussfaktoren für die Herstellung eines Polymer-Schichtsilikat Composites im Melt blending Verfahren sind die induzierte Scherenergie und die Verweilzeit. Da diese beiden Größen speziell durch die Geometrie der Schnecke

beeinflusst werden, ist die Auswahl der richtigen Schneckenkonfiguration von großer Bedeutung.

Die einzelnen Schneckenelemente können einzeln auf eine Profildelle aufgeschoben und danach axial über die Schneckenspitze verspannt werden. Durch Einsatz von Knet- und Scherteilen können gezielt Zonen mit hoher dispersiver Wirkung gebildet werden. Mischteile sorgen für eine ausreichende Homogenisierung der Bestandteile. Des Weiteren kann durch die Verwendung von linksgängigen Schneckenelementen die induzierte Deformationsenergie weiter erhöht werden. Im Compounder sollte sich eine symmetrische Schubspannungsverteilung ausbilden, um eine gleichmäßige Scherung des Materials zu gewährleisten. Die Schnecke sollte daher so ausgeführt werden, dass sie ein konstantes Druckprofil aufweist.

In Abbildung 30 ist die Konfiguration der ersten Schnecke dargestellt. Sie besteht aus drei Knetblöcken unterschiedlicher Länge und Scherwirkung. Die erste Knetsektion ist relativ lang und mit einem linksgängigen Schneckenelement versehen, um das Matrixmaterial intensiv zu scheren und aufzuschmelzen. Nach einer längeren Förderzone, um Druck aufzubauen, folgen zwei kürzere Knetblöcke, um die Clayschichten voneinander zu trennen. Anschließend wird das Material nur mehr homogenisiert und in Richtung Schneckenspitze gefördert. Die Bezeichnungen der einzelnen Schneckenelemente und Knetblöcke sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 erklärt.

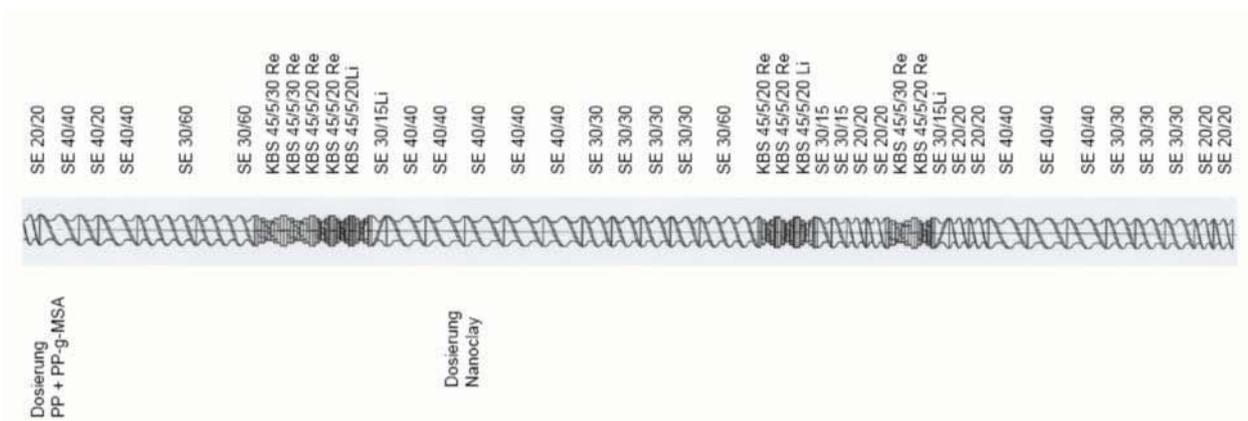


Abbildung 30: Geometrie der ersten Schnecke

Abbildung 31 zeigt eine Skizze der zweiten verwendeten Schneckenkonfiguration. Der Aufbau dieser Schnecke blieb gegenüber Schnecke 1 bis zur Seitendosierung unverändert. Danach wurde ein Knetblock eingebaut, der sich über fast zwei der zehn Zylinderelemente erstreckt, um das Material besonders intensiv zu scheren. In

Segment 10 wurden zur besseren Homogenisierung und zur Einbringung zusätzlicher Deformationsenergie Zahnscheibenmischteile verwendet.

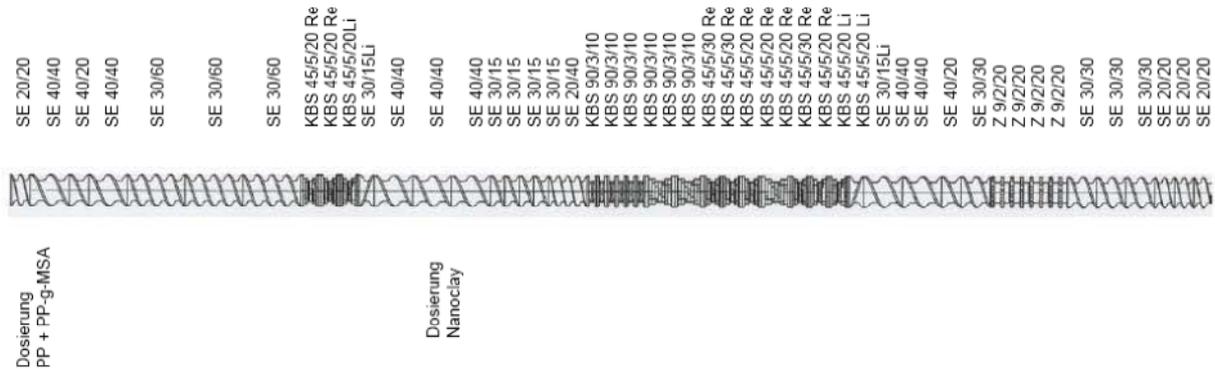


Abbildung 31: Geometrie der zweiten Schnecke

Schneckengeometrie 3 zeichnet sich dadurch aus, dass in Segment 10 anstatt der Mischteile Knetblöcke eingebaut wurden. Diese sollten in Kombination mit dem Materialrückstau durch die Schmelzepumpe die Silikatschichten effektiver trennen. Der nach der Seitendosierung angebrachte Knetblock stellt der Länge nach ein Mittelmaß zwischen Schnecke 1 und 2 dar. Der Aufbau der Schnecke bis zur Seitendosierung blieb auch bei dieser Geometrie unverändert, da dieser Bereich nur zum Aufschmelzen des Matrixpolymers dient. Der Aufbau und die Bezeichnung der Schneckenelemente sind in Abbildung 32 dargestellt.

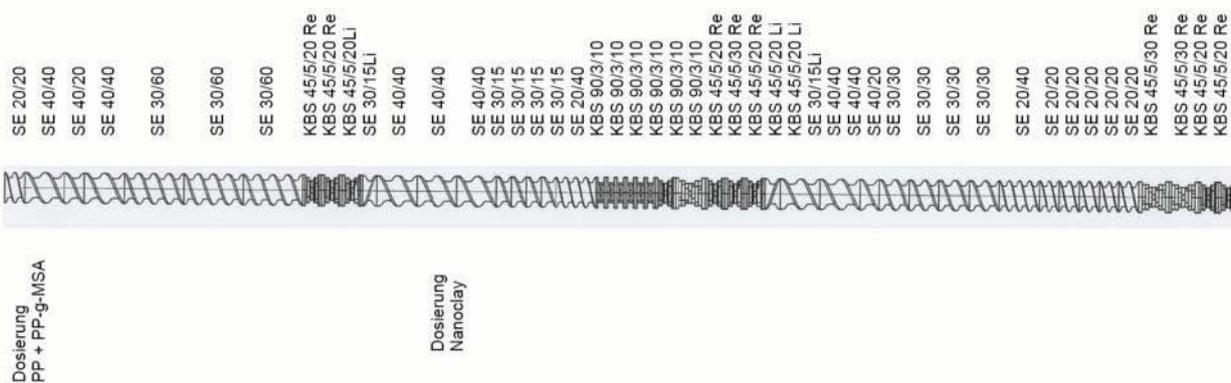


Abbildung 32: Geometrie der dritten Schnecke

Tabelle 5: Bezeichnung der Schneckenelemente

SE	Schneckenelement
1 . Zahl	Steigung
2 . Zahl	Länge eines Elements
li.	links gängig

Tabelle 6: Bezeichnung der Knetblöcke

KBS	Knetblock mit Schulter
1. Zahl	Winkel der einzelnen Knetscheiben zueinander
2 . Zahl	Dicke der einzelnen Knetscheiben
3 . Zahl	Länge eines Knetblockes
li.	links gängig

4.4 Schmelzepumpe

Für die erfolgreiche Trennung der einzelnen Silikatschichten sind die einwirkende Scherenergie und die Verweilzeit wichtige Faktoren. Da sich diese beiden Größen jedoch in einem offenen System, wie es bei der verwendeten Compoundieranlage vorliegt, gegenläufig verhalten, sind spezielle Modifikationen des Prozesses nötig. In dieser Diplomarbeit wird daher der Versuch unternommen, mittels einer rückstauenden Schmelzepumpe, die Verweilzeit zu erhöhen.

Schmelzepumpen werden in der Kunststoffverarbeitung eingesetzt, um Druck- und Förderschwankungen der Extrusionsanlage auszugleichen. Der Einbau in die Extrusionslinie erfolgt zwischen Extruder und Filter. In Abbildung 33 sind der grundsätzliche Aufbau und die Beschreibung der wichtigsten Komponenten dargestellt.

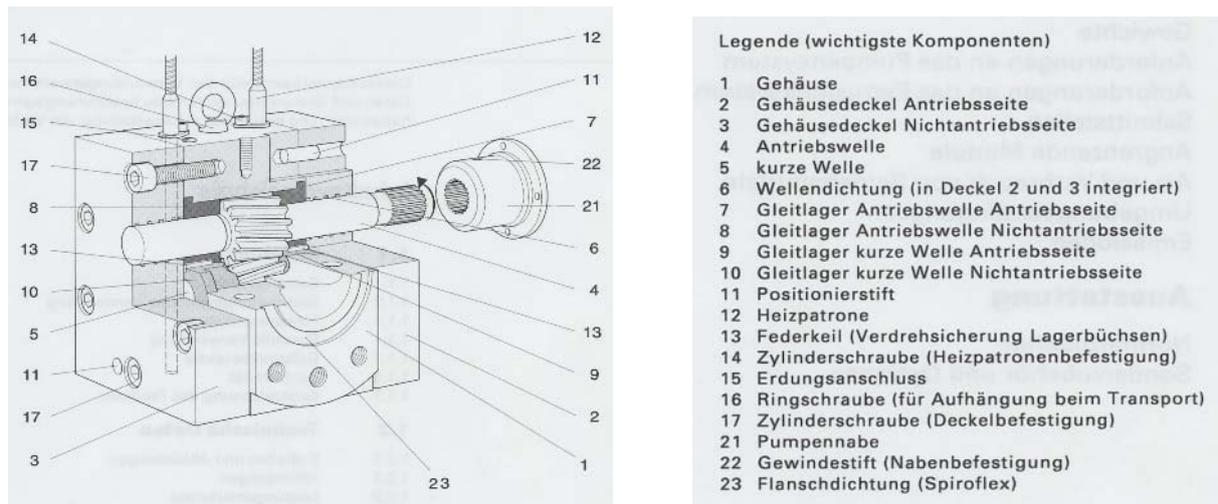


Abbildung 33: Aufbau und Beschreibung einer Schmelzepumpe[22]

4.5 Dosierung

Um die verschiedenen, für die Herstellung von Nanocomposites benötigten Bestandteile dem Prozess in den richtigen Mengen zuführen zu können, sind Dosieraggregate von Nöten.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden zwei verschiedene Typen von Dosierwaagen verwendet, die sich vor allem in ihrem Förderbereich unterscheiden (siehe Tabelle 7). Die Dosierung des Granulates erfolgt bei beiden Ausführungen gravimetrisch durch eine Förderschnecke. Das Polypropylen, das Masterbatch und der Compatibilizer werden mittels Waagen des Typs DDW-H31 (Förderbereich 5-40 kg/h) zugefügt. Der Nanoclay wird durch ein kleineres Aggregat mit der Bezeichnung DDW-P2 zudosiert. Um eine einwandfrei Genauigkeit der Dosierung gewährleisten zu können, ist auf die richtige Wahl der Förderschnecke zu achten. Der als Grieß vorliegende Compatibilizer und der pulverförmige Nanofüllstoff weisen eine grundsätzlich andere Fördercharakteristik auf, als das Polypropylengranulat.

Tabelle 7: Förderleistung der verschiedenen Dosieraggregate

Bezeichnung	Förderleistung [kg/h]
DDW-H31	5-40
DDW-P2	1-5

Aus der Literatur ist bekannt (Wang, 2004 [11]), dass die Verwendung einer Seitendosierung bessere Ergebnisse in Hinblick auf den Delaminierungsgrad des Schichtsilikates liefert. Daher wird für die Produktion der einzelnen Proben eine solche verwendet. Die Seitendosiereinrichtung (K-Tron) besteht aus einer gleichlaufenden Doppelschnecke, deren Geschwindigkeit manuell eingestellt werden kann. Durch die Verwendung dieses Systems ist es möglich, den Organoclay gezielt in den Herstellprozess einzubringen.

4.6 Granulierung

Die Zerkleinerung der extrudierten Kunststoffstränge erfolgt durch eine Granuliermaschine des Typs ASG-5 der Firma Synthetica. Zuvor werden die Stränge noch durch ein Kühlbad geführt, um sie auf eine für die Granulierung geeignete Temperatur zu senken.

4.7 Versuchsplan

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden 36 verschiedene Proben hergestellt. Die ersten 21 Samples dienten der Ermittlung des optimalen Anteils an PP-g-MSA. Die Verarbeitungsparameter wurden daher bis auf den Massedurchsatz konstant gehalten und die einzelnen Proben variierten nur im Verhältnis von Clay zu Compatibilizer und in der Wahl des Matrixpolymers. Die restlichen 15 Mischungen unterschieden sich durch die Verarbeitungsdrehzahl, den Einbau einer Schmelzpumpe und den Aufbau der Schnecke. Die Verhältnisse zwischen den einzelnen Bestandteilen wurden für diese Versuche konstant gehalten. Des Weiteren wurden diese Proben für die Verwendung als Masterbatch hergestellt. Die genauen Zusammensetzungen und Verarbeitungsparameter der verschiedenen Nanocomposites sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen

Tabelle 8: Versuchsplan

Nr.	Nanofil5 [%]	MSA [%]	Drehzahl [u/min]	Durchsatz [kg/h]	Polymer	Geometrie	Schmelze- pumpe
1	5	0	200	20	HC600TF	1	Nein
2	5	2,5	200	20	HC600TF	1	Nein
3	5	5	200	20	HC600TF	1	Nein
4	5	7,5	200	20	HC600TF	1	Nein
5	5	10	200	20	HC600TF	1	Nein
6	5	12,5	200	20	HC600TF	1	Nein
7	5	15	200	20	HC600TF	1	Nein
8	5	0	200	20	HD905CF	1	Nein
9	5	2,5	200	20	HD905CF	1	Nein
10	5	5	200	20	HD905CF	1	Nein
11	5	7,5	200	20	HD905CF	1	Nein
12	5	10	200	20	HD905CF	1	Nein
13	5	12,5	200	20	HD905CF	1	Nein
14	5	15	200	20	HD905CF	1	Nein
15	5	0	200	20	K2XMOD	1	Nein
16	5	2,5	200	20	K2XMOD	1	Nein
17	5	5	200	20	K2XMOD	1	Nein
18	5	7,5	200	20	K2XMOD	1	Nein
19	5	10	200	20	K2XMOD	1	Nein
20	5	12,5	200	20	K2XMOD	1	Nein
21	5	15	200	20	K2XMOD	1	Nein
22	20	20	75	10	HC600TF	1	Nein
23	20	20	100	10	HC600TF	1	Nein
24	20	20	75	10	HC600TF	1	Ja

Nr.	Nanofil5 [%]	MSA [%]	Drehzahl [u/min]	Durchsatz [kg/h]	Polymer	Geometrie	Schmelzepumpe
25	20	20	100	10	HC600TF	1	Ja
26	20	20	75	10	HC600TF	2	Nein
27	20	20	100	10	HC600TF	2	Nein
28	20	20	75	10	HC600TF	2	Ja
29	20	20	100	10	HC600TF	2	Ja
30	20	20	75	10	HC600TF	3	Nein
31	20	20	100	10	HC600TF	3	Nein
32	20	20	75	10	HC600TF	3	Ja
33	20	20	100	10	HC600TF	3	Ja
34	20	20	150	10	HC600TF	3	Ja
35	20	20	200	10	HC600TF	3	Ja
36	20	20	200	10	HC600TF	3	Ja

4.8 Verwendete Materialien

Die nachstehende Tabelle zeigt eine Übersicht über die verwendeten Materialien.

Tabelle 9: Verwendete Materialien

Material	Bezeichnung
Polypropylen	Borealis HC600TF
Polypropylen	Borealis HD905CF
Polypropylen	Borealis K2XMOD
Nanoclay	Südchemie Nanofil5
Compatibilizer (PP-g-MSA)	Scona Kometra TPPP 2112 FA

4.9 Verwendete Geräte

In Tabelle 10 ist ein Überblick der verwendeten Geräte dargestellt.

Tabelle 10: Verwendete Geräte

Gerät	Bezeichnung
Doppelschnecken-compounder	Theysohn Doppelschnecken-Compounder TSK30/40D, Salzgitter, D
2 Dosieraggregate	FlexWall® - Differenzial-Dosierwaage DDW-H31-FW33-35, Brabender Technologie KG, Duisburg, D
Dosieraggregat	Differenzial-Dosierwaage DDW-P2-MT-1, Brabender Technologie KG, Duisburg, D
Dosieraggregat	Differenzial-Dosierwaage DDW-P3-DDSR20N-10Q, Brabender Technologie KG, Duisburg, D
Granulieranlage	ASG-5, Synthetica
Hochdruckkapillarrheometer	RHEOGRAPH 2002, Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH – Rheologische Prüfgeräte, Buchen, D.
Rotations-Schwingungs-Rheometer	Physica MCR 501, Anton Paar GmbH, Graz, A
Dehnungstester	RHEOTENS 71.97, Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH – Rheologische Prüfgeräte, Buchen, D.
Vakuum Presse	200 PV, Fa. Collin
Ofen	Column Oven, Fa. Knauer

Gerät	Bezeichnung
Seitenfüttereinrichtung	Typ T21, K-Tron Soder GmbH, Gelnhausen, D
Schmelzepumpe	Extrex SE, Maag Pump Systems, Textron AG, Zürich, CH

5 Ergebnisse

5.1 Glühverlust

Durch verschiedene Einflussfaktoren wie die Ungenauigkeit der Dosieraggregate, Anlagerungen im Dosiertrichter oder Agglomeratbildung des Clays infolge von aufgenommener Feuchtigkeit kann es zu einer Verfälschung der Menge an zugefügten Schichtsilikaten kommen. Weiters ist der Clay zu einem hohen Prozentsatz organisch modifiziert, um eine ausreichende Verträglichkeit mit dem Matrixpolymer zu gewährleisten. Im Falle des in dieser Diplomarbeit eingesetzten Nanoclays (Nanofil5) beträgt die Modifikation laut Herstellerfirma (Süd Chemie) zwischen 40 und 50 Prozent.

Um den genauen Anteil an mineralischem Füllstoff in den hergestellten Proben zu bestimmen, wurde an vier ausgewählten Proben der Glühverlust bestimmt. Die Versuchsparemeter für die Glühverlustmessung sind in Kapitel 3.5 dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnis der Glühverlustmessung

Versuch Nr.	Name	Anteil Nanofil5 [%]	tats. mineralischer Anteil [%]
22	Geometrie1-75-oSP	20	13,08
23	Geometrie1-100-oSP	20	13,17
24	Geometrie1-75-mSP	20	12,52
25	Geoemtrie1-100-mSP	20	12,08

Wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, konnte bei der Zugabe von 20 Prozent Nanofüllstoff ein tatsächlicher mineralischer Anteil von 12,08 bis 13,17 Prozent ermittelt werden. Diese Werte entsprechen ungefähr 60 Prozent der Menge an dosiertem Nanofil5. Bei einer organischen Modifikation von 40 bis 50 Prozent kann daraus geschlossen werden, dass durch die Dosierung und die Umgebungsbedingungen bedingte Fehlereinflüsse auf ein Minimum beschränkt sind.

Der tatsächliche Anteil an Schichtsilikaten im Nanocomposite kann mit ungefähr 60 Prozent der Menge an zugegebenem Nanofil5 angenommen werden.

5.2 Einfluss des Compatibilizers und des Matrixpolymers

Bei Organoclay handelt es sich um einen Werkstoff polarer Natur. Wird als Matrixpolymer ein unpolares Kunststoff wie Polypropylen verwendet, muss für eine ausreichende Verträglichkeit und Wechselwirkung der Komponenten gesorgt werden. Dies geschieht durch die Verwendung eines Compatibilizers.

Wie aus der Literatur (u.a. Narh, 2003 [7]) und aus vorangegangenen Untersuchungen am Institut für Kunststoffverarbeitung (u.a. Gschweidl, 2005 [17]) bekannt ist, hat der Haftvermittler eine große Auswirkung auf die mechanischen Kennwerte der erzeugten Nanocomposites. Die weiteste Verbreitung finden Systeme, die durch Pfropfung von Maleinsäureanhydrid an Polypropylen (PP-g-MSA) hergestellt werden. Die Reaktion wird meist durch Zugabe von Peroxid radikalisch gestartet und findet in der Schmelze- oder Feststoffphase statt. Nebenreaktionen können jedoch zu einer Reduktion der Molmasse und zu Kettenspaltung führen, wodurch sich Pfropfungsgrad und Kettenlänge gegenläufig verhalten. Einerseits soll der Compatibilizer eine hohe Anzahl an reaktiven Gruppen für die Verbindung von Clay und Polymer aufweisen. Andererseits soll die durch Nebenreaktionen initiierte Molmassenreduktion und der damit einhergehende niedermolekulare Charakter des Haftvermittlers so gering wie möglich sein, sodass keine signifikante Verdünnung der Polymermatrix erfolgt (u.a. Wang, 2004 [8]).

Im ersten Teil dieser Diplomarbeit soll daher der Einfluss des Anteils an Compatibilizer auf die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Compounds ermittelt werden. Weiters soll ein optimales Verhältnis von Matrixpolymer, Nanoclay und Compatibilizer gefunden werden, um für die weiterführenden Versuchsreihen das beste Ergebnis zu erhalten. Um ebenso die Auswirkung des Matrixpolymers auf die mechanischen Eigenschaften des Compounds und das Verhältnis von Compatibilizer zu Nanofüllstoff untersuchen zu können, wurden drei verschiedene Polypropylentypen mit unterschiedlichen MFI-Werten verwendet. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels eines dehnreologischen Schnelltests (Rheotensmessung).

Als Haftvermittler wurde Maleinsäureanhydrid grafted Polypropylen (SCONA TPPP 2112 FA) der Firma Kometra eingesetzt. Die Pfropfungsreaktion erfolgte in der Feststoffphase und das Material liegt als Grieß vor. Der Anteil an gepfropftem MSA beträgt 1 Prozent. Als Matrixpolymer wurden drei verschiedene Polypropylentypen der Firma Borealis gewählt. Die genauen Materialbezeichnungen und die entsprechenden MFI Werte sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 12: Materialbeschreibung

Material Nr.	Materialbezeichnung	MFI [g/10min]
1	HC600TF	2,8
2	HD905CF	6,5
3	K2XMOD	8

Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Massedurchsätzen (7 und 20 kg/h) durchgeführt, um die Verweilzeit und die eingebrachte Scherenergie zu variieren. Das Temperaturprofil über die Schneckenlänge, die Drehzahl und die Schneckenkonfiguration wurden konstant gehalten. Der Anteil an Nanofüllstoff betrug immer 5 Prozent. Die Menge an Compatibilizer wurde im Verhältnis zum Organoclay verändert (0 – 3 x Clayanteil).

5.2.1 Einfluss des Compatibilizers

Im ersten Arbeitsschritt zur Herstellung eines Nanocomposites mit optimalen mechanischen Eigenschaften gilt es, das richtige Verhältnis der verschiedenen Komponenten zueinander zu finden. Speziell die Menge an Compatibilizer ist entscheidend. Grundsätzlich unterstützt ein hoher Anteil an PP-g-MSA die Interkalation der Silikatschichten, doch Nebenreaktionen des freien MSA und der niedermolekulare Charakter des Haftvermittlers mindern die mechanischen Eigenschaften.

Abbildung 34 zeigt die Abzugskraft in Abhängigkeit des Verhältnisses von PP-g-MSA zu Nanoclay für HC600TF. Der Durchsatz betrug 20 kg/h. Bei einem Wert von

ungefähr 0,5 ist klar ein Maximum der Abzugskraft erkennbar. Dies entspricht einem Verhältnis von PP-g-MSA zu Nanofüllstoff von 1:2. Für höhere Anteile an Compatibilizer fällt die Kurve dann langsam ab. Das schlechteste Ergebnis lieferte die Probe, die ohne Zugabe eines Haftvermittlers hergestellt wurde.

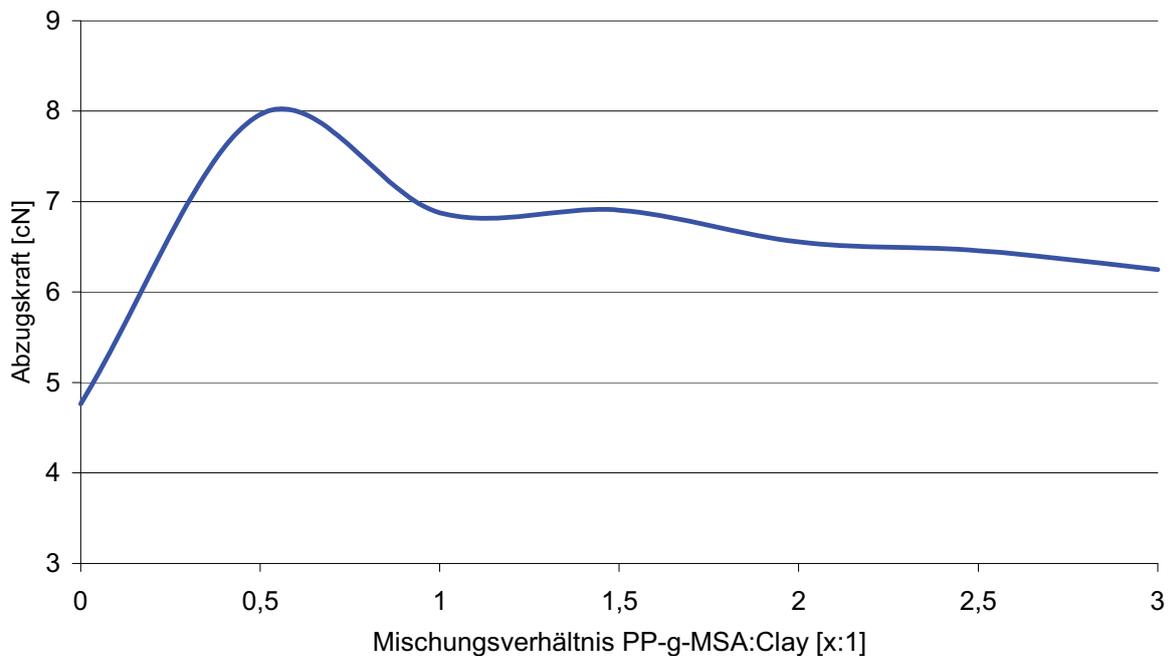


Abbildung 34: Abzugskraft in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses für HC600TF bei einem Durchsatz von 20 kg/h.

Aus dem Verlauf der Kurve lässt sich schließen, dass immer eine gewisse Menge an Compatibilizer für die Verbindung von Polymer und Nanoclay nötig ist. Die Probe, die ohne PP-g-MSA hergestellt wurde (Mischungsverhältnis MSA zu Clay von 0) lieferte im Vergleich zu den anderen den schlechtesten Wert der Abzugskraft. Eine ausreichende Verträglichkeit zwischen der unpolaren Polymermatrix und dem polaren Nanofüllstoff war nicht gegeben. Das Maximum der Kurve liegt bei einem Verhältnis von Compatibilizer zu Clay von 0,5. In diesem Punkt konnte eine optimale Wechselwirkung zwischen Kunststoff und Organoclay festgestellt werden. Die zwischen den Silikatschichten wirkenden Kräfte konnten in Anwesenheit des PP-g-MSA verringert werden. Es wurde somit eine bessere Interkalation der Clayschichten durch die Polymerketten erreicht. Gleichzeitig konnte aufgrund des geringen Anteils an Compatibilizer dessen negative Eigenschaften verringert werden. Bei höheren

Anteilen an Compatibilizer erfolgt eine stetige Abnahme der Abzugskraft. Der Grund liegt in der zunehmenden Verdünnung des Matrixpolymers durch den Haftvermittler. Dieses Resultat entspricht weitestgehend den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen, wo ebenso mit zunehmendem Anteil an PP-g-MSA eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften beobachtet wurde (u.a. Narh, 2003 [7]).

Des Weiteren wurden an den verschiedenen Proben röntgenologische Untersuchungen durchgeführt, um den effektiven Schichtabstand zwischen den einzelnen Silikatschichten feststellen zu können. Diese Messungen wurden von DI Feuchter Michael am Erich Schmid Institut Leoben durchgeführt und für diese Diplomarbeit zur Verfügung gestellt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt.

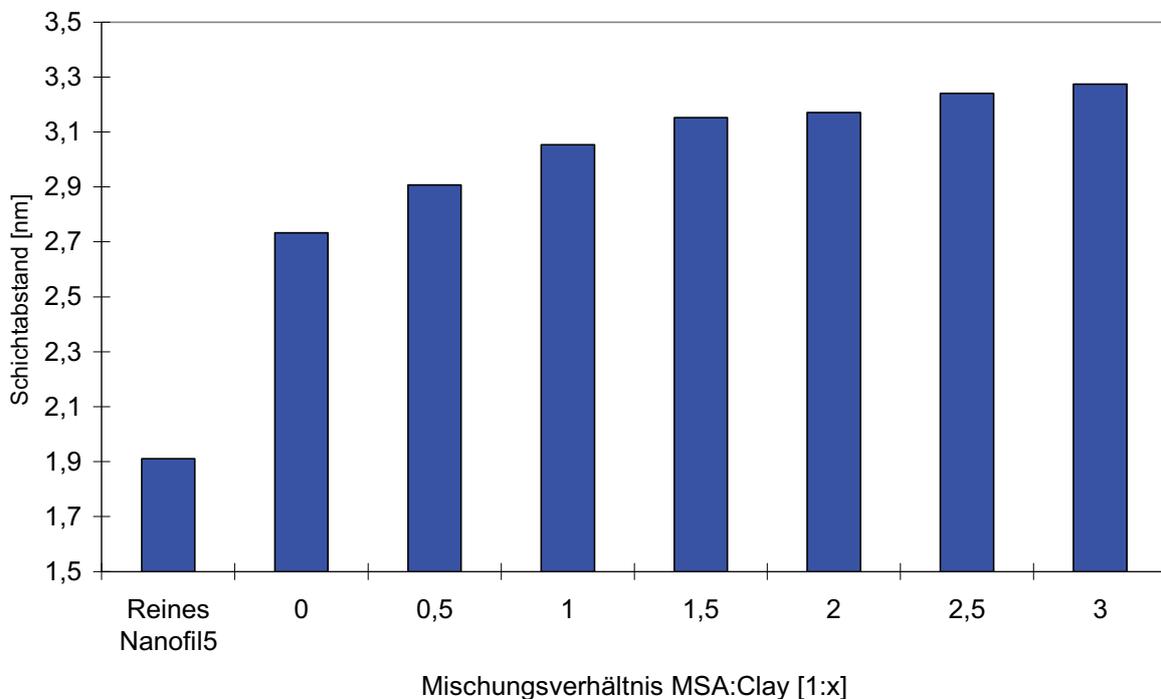


Abbildung 35: Schichtabstand in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses für HC600TF bei einem Durchsatz von 20 kg/h

Mit zunehmendem Anteil an Compatibilizer konnte eine Vergrößerung der Schichtabstände beobachtet werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den in der Literatur veröffentlichten Messungen, wo berichtet wird, dass ein hoher Anteil an Compatibilizer die Aufweitung der einzelnen Silikatschichten unterstützt und somit die Einlagerung der Polymerketten erleichtert wird (z.B. Vaxman, 2003 [6]). Durch die geringere mittlere Molmasse des PP-g-MSA wird der Diffusionsprozess zwischen die

Silikatschichten verbessert und somit die wirkenden Kräfte geschwächt. Kombiniert man jedoch die Ergebnisse des Rheotenstests mit denen der röntgenologischen Untersuchung, lässt sich eindeutig feststellen, dass der größte Schichtabstand nicht zwangsläufig die besten mechanischen Eigenschaften des Nanocomposites hervorruft. Die Verschlechterung aufgrund der Verdünnung des Matrixpolymers durch den Compatibilizer überwiegt gegenüber dem positiven Effekt, der durch besser separierte Silikatschichten hervorgerufen wird. Diese Erkenntnis unterstreicht die Wichtigkeit des richtigen Verhältnisses von Haftvermittler zu Organoclay, um einen Verbund mit verbesserten mechanischen Kennwerten zu erhalten.

5.2.2 Gültigkeit des Rheotenstests als Charakterisierungsmethode für Nanocomposites

Um die Gültigkeit des Rheotenstests als schnelle Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Nanocomposites überprüfen zu können, wurden auch Zugversuche durchgeführt und daraus der E-Modul bestimmt. Danach wurden die daraus erhaltenen Werte mit denen der Rheotensmessungen verglichen. Diese Messungen wurden ebenfalls von DI Feuchter Michael am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung von Kunststoffen durchgeführt. Des Weiteren wurden mittels Torsionsrheometer die Viskositätskurven der verschiedenen Proben bei niedrigen Schergeschwindigkeiten bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass die im Nanocomposite ausgebildete Struktur sehr sensibel auf Scherdeformation reagiert, sollte es möglich sein, Aussagen über die Qualität der produzierten Organoclay-Polymerverbunde machen zu können und diese mit den Resultaten aus den Rheotenstests zu korrelieren.

Generell erfolgt durch die Zugabe eines Füllstoffes eine Erhöhung der Steifigkeit des Compounds. Diese Steigerung ist umso größer, je besser der Zusatzstoff in der Polymermatrix verteilt ist. Durch den Rheotenstest soll es daher möglich sein, rasch und einfach eine Aussage über den erreichten Grad der Interkalierung/Exfolierung treffen zu können, da er sehr sensibel auf eine Veränderung der Dehnsteifigkeit im vorliegenden Compound reagiert. Die Schmelzeverfestigung und damit die entsprechende Abzugskraft sind umso höher, je besser die einzelnen Silikatschichten in der Matrix verteilt sind. Es kommt zur Ausbildung eines dreidimensionalen

Netzwerkes mit einer verstärkenden Wirkung auf die Polymermatrix. Liegt der Nanoclay nur in Form von Agglomerat vor, kann dieses Netzwerk nicht entstehen und das Schichtsilikat wirkt nur als passiver Füllstoff.

Abbildung 36 zeigt den E-Modul für die verschiedenen Mischungsverhältnisse. Der Verlauf der Kurve ist annähernd derselbe, der mittels Rheotestest aufgezeichnet wurde. Wiederum liegt das Maximum bei einem Verhältnis von Compatibilizer zu Organoclay von 0,5. Danach folgt ein stetiger Abfall der mechanischen Eigenschaften mit zunehmendem Anteil an PP-g-MSA.

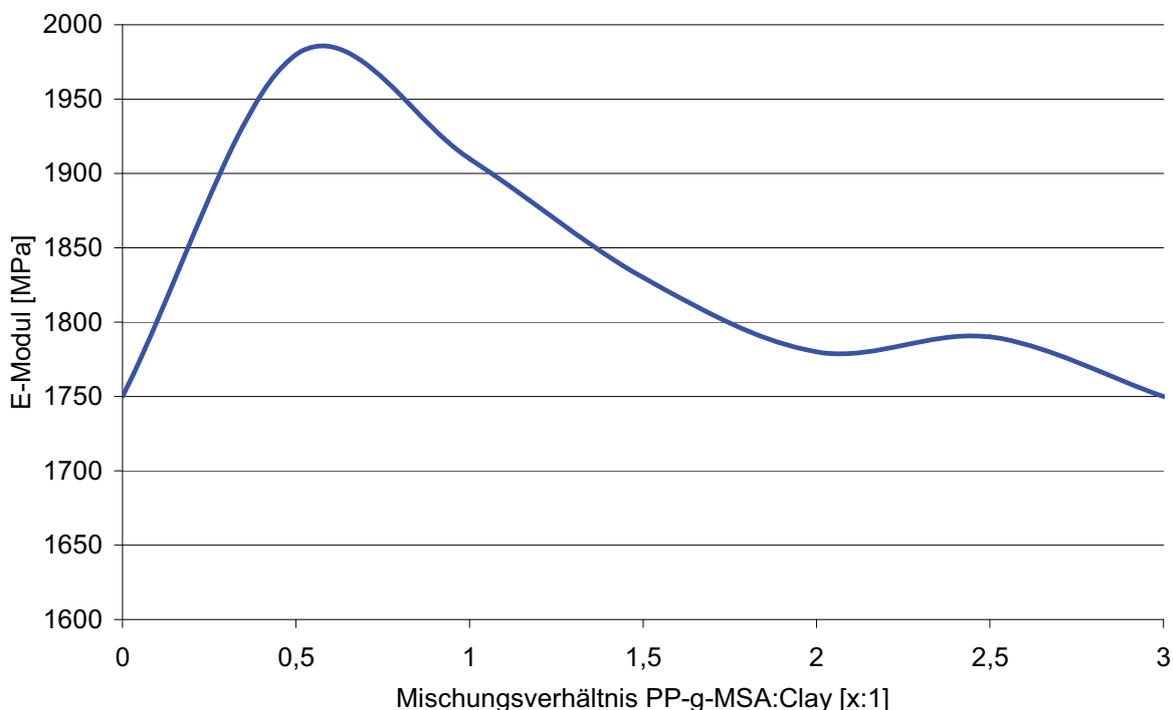


Abbildung 36: E-Modul in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses für HC600TF bei einem Durchsatz von 20 kg/h

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung für drei ausgewählte Mischungsverhältnisse abgebildet. Die Probe mit einem Mischungsverhältnis von Clay zu Compatibilizer von 0,5 zeigt wiederum den höchsten Wert. Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Probe sich eine höher geordnete Struktur ausgebildet hat als bei den anderen. Durch das vorliegende dreidimensionale Netzwerk und die Clay-Polymer-Wechselwirkung über Vernetzungspunkte erfolgt eine Erhöhung der Viskosität. Diese Steigerung ist umso

höher, je besser der Nanoclay interkaliert ist (u.a. Vaia, 2000 [14]). Speziell die Probe, die ohne Zugabe von PP-g-MSA hergestellt wurde, zeigt besonders niedrige Werte. In Abwesenheit eines Compatibilizers konnten die Schichten nicht voneinander gelöst und somit kein Netzwerk und Vernetzungspunkte aufgebaut werden.

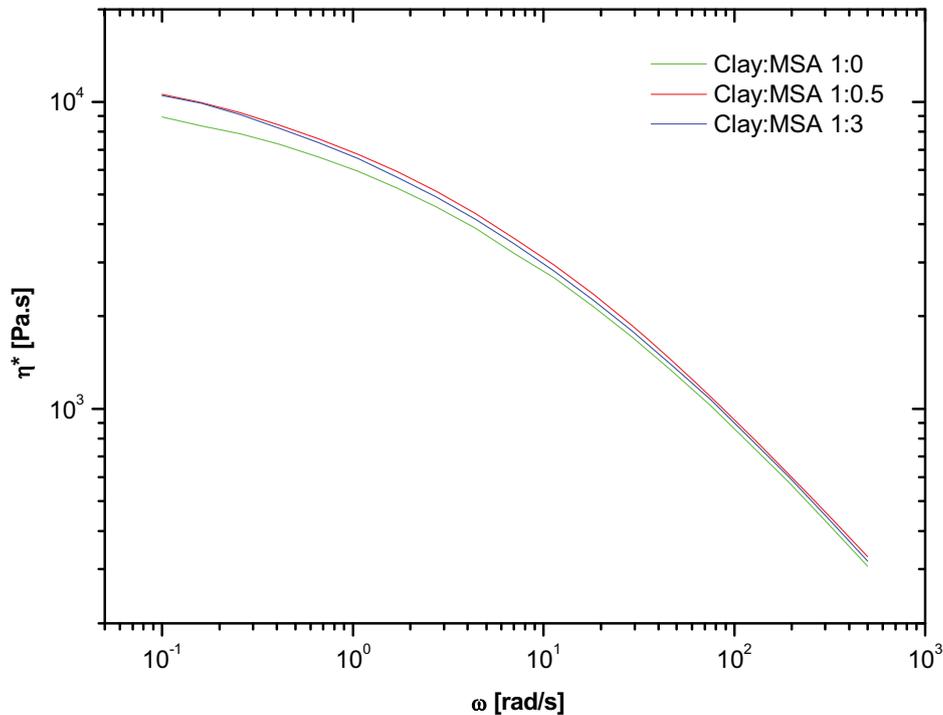


Abbildung 37: Viskositätskurven für Proben mit unterschiedlichem Anteil an PP-g-MSA in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 10^{-1} bis 500 s^{-1}

Die Ergebnisse des Torsionsrheometers und dem Zugversuch unterstreichen die Anwendbarkeit des Rheotests als schnelle Methode zur mechanischen Charakterisierung der vorliegenden Nanocomposites.

5.2.3 Einfluss des Matrixpolymers

Der molekulare Aufbau und die rheologischen Eigenschaften des Matrixpolymers haben großen Einfluss auf die Güte des erzeugten Nanocomposites. Grundsätzlich wird durch ein Polymer mit hoher Viskosität mehr Scherenergie auf den Nanofüllstoff ausgeübt. Die Separation der Silikatschichten sollte dadurch verbessert werden. Andererseits wird der Diffusionsprozess der Polymerketten zwischen die einzelnen Schichten durch deren hochmolekularen Charakter behindert (u.a. Modesti, 2005 [13]).

Um diesen Einfluss untersuchen zu können, wurden Versuche mit drei verschiedenen Matrixpolymeren mit unterschiedlichen MFI-Werten durchgeführt. Es sollte speziell der Einfluss der Viskosität des Kunststoffes auf das optimale Verhältnis von Compatibilizer zu Nanoclay untersucht werden. Die genauen Materialbezeichnungen und die entsprechenden MFI-Werte sind aus Tabelle 12 zu entnehmen. Des Weiteren wurde der Durchsatz variiert, um unterschiedliche Verweilzeiten und Scherenergieniveaus zu erhalten.

In Abbildung 38 ist die Abzugskraft der verschiedenen Mischungen für das erste Material (HC600TF) bei zwei unterschiedlichen Massendurchsätzen dargestellt. Dieser Kunststoff besitzt im Vergleich zu den beiden anderen die höchste Viskosität. Die Werte für die Abzugskraft wurden aus dem Rheotensversuch ermittelt. Bei beiden Massedurchsätzen ist bei einem Mischungsverhältnis von ungefähr 0,5 ein Maximum erkennbar. Die Abzugskraft der Proben, die mit einem Durchsatz von 7 kg/h hergestellt wurden, zeigen etwas höhere Werte als jene, die mit 20 kg/h produziert wurden. Es scheint, dass die längere Verweilzeit, die bei geringerem Durchsatz vorherrscht, einen größeren Einfluss hat, als die höhere Scherenergie bei 20 kg/h. Der Grund liegt womöglich in der hohen Viskosität des Matrixpolymers. Aufgrund der längeren Ketten ist mehr Zeit nötig, damit sich diese zwischen die Silikatschichten einlagern können.

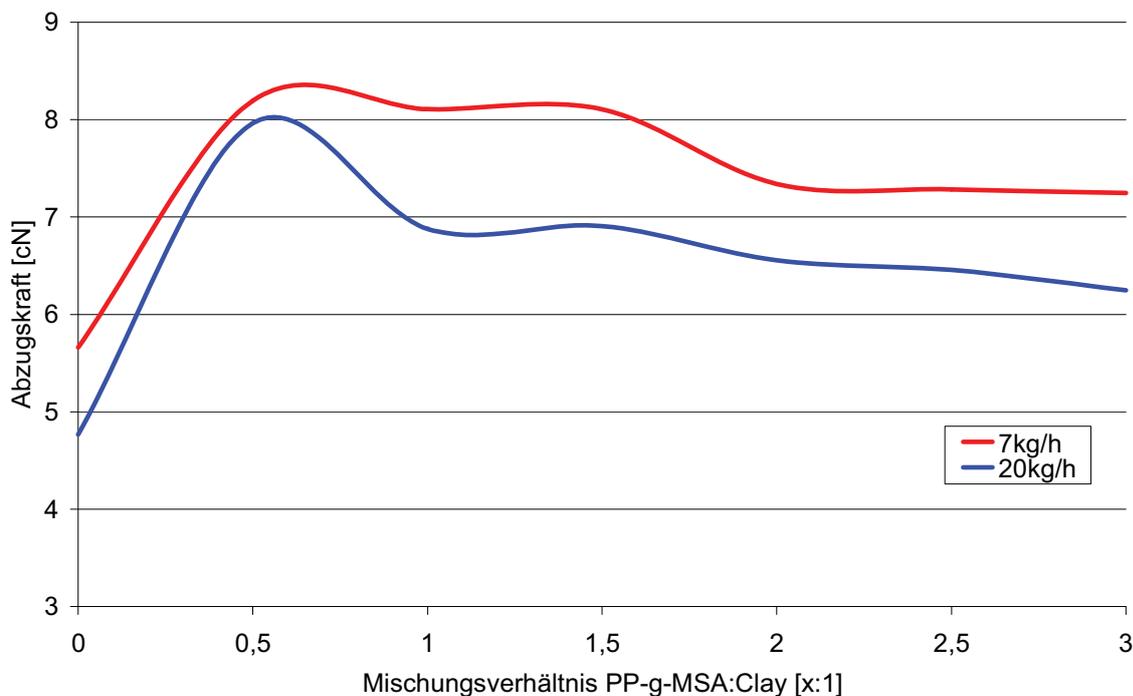


Abbildung 38: Abzugskraft vs Mischungsverhältnis für HC600TF bei einem Durchsatz von 7 und 20 kg/h

Als nächstes wurde der Anteil an Compatibilizer bei dem Polymer mit der Bezeichnung HD905CF variiert. Im Vergleich zum ersten Material weist dieser Kunststoff eine niedrigere Viskosität auf. Aus Abbildung 39 sind die entsprechenden Werte der Rheotensmessung ersichtlich. Der Punkt, an dem das optimale Ergebnis erreicht wird, verschiebt sich zu höheren Mengen an PP-g-MSA. Bei einem Durchsatz von 20 kg/h liegt er bei 1 und bei 7 kg/h bei 1,5. Die Änderungen zu höheren Anteilen an Haftvermittler lassen sich durch den höheren MFI-Wert von HD905CF erklären. Der Verdünnungseffekt durch das niedermolekulare PP-g-MSA wirkt sich erst bei größeren Mengen auf die Abzugskraft des Compounds aus. Bei einem Durchsatz von 20 kg/h konnte eine höhere Schmelzeverfestigung festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass bei diesem Matrixpolymer die einwirkende Scherenergie wichtiger ist als die Verweilzeit. Durch das niedrigere Molekulargewicht wird die Diffusion der Ketten zwischen die Schichten erleichtert und die induzierte Scherenergie zum Separieren der Silikatstapel ist ausschlaggebender als die Zeit für den Einlagerungsprozess.

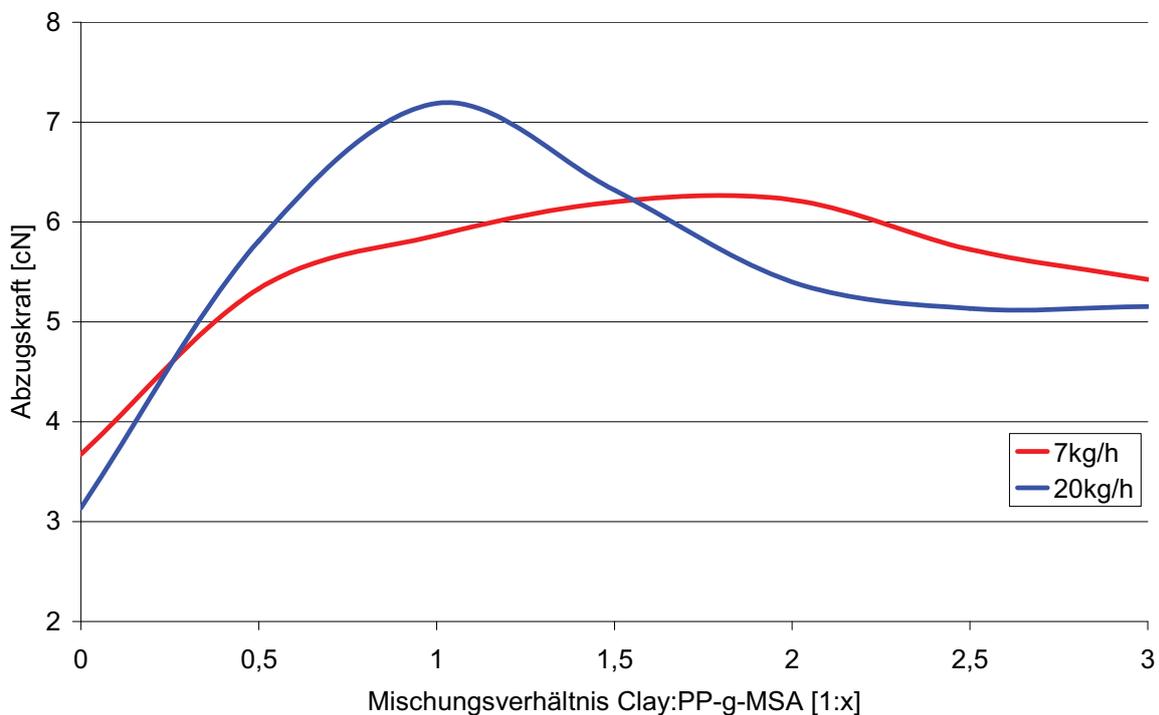


Abbildung 39: Abzugskraft vs. Mischungsverhältnis für HD905CF bei einem Durchsatz von 7 und 20 kg/h.

Das dritte verwendete Material weist den höchsten MFI auf. Wie aus Abbildung 40 ersichtlich ist, liegen die Maxima bei 1,5 (20 kg/h) und 2 (7 kg/h). Diese Verschiebung zu noch höheren Werten an Compatibilizer lässt sich ebenfalls durch den Verdünnungseffekt der Polymermatrix erklären. Wegen der höheren Fließfähigkeit dieses Polymertyps hat dieser Effekt erst bei wesentlich größeren Mengen an PP-g-MSA einen Einfluss. Die Proben, die mit einem Durchsatz von 20 kg/h hergestellt wurden, lieferten wiederum die höheren Werte der Abzugskraft. Die Erklärung liegt ebenfalls in der höheren Bedeutung der eingebrachten Scherenergie gegenüber der Verweilzeit. Im Vergleich zum Material mit der Bezeichnung HD905CF ist dieser Effekt noch ausgeprägter. Die benötigte Scherenergie dominiert gegenüber hoher Verweilzeit, da die Diffusion zwischen die Silikatschichten durch den niedermolekularen Charakter des Matrixpolymers begünstigt wird.

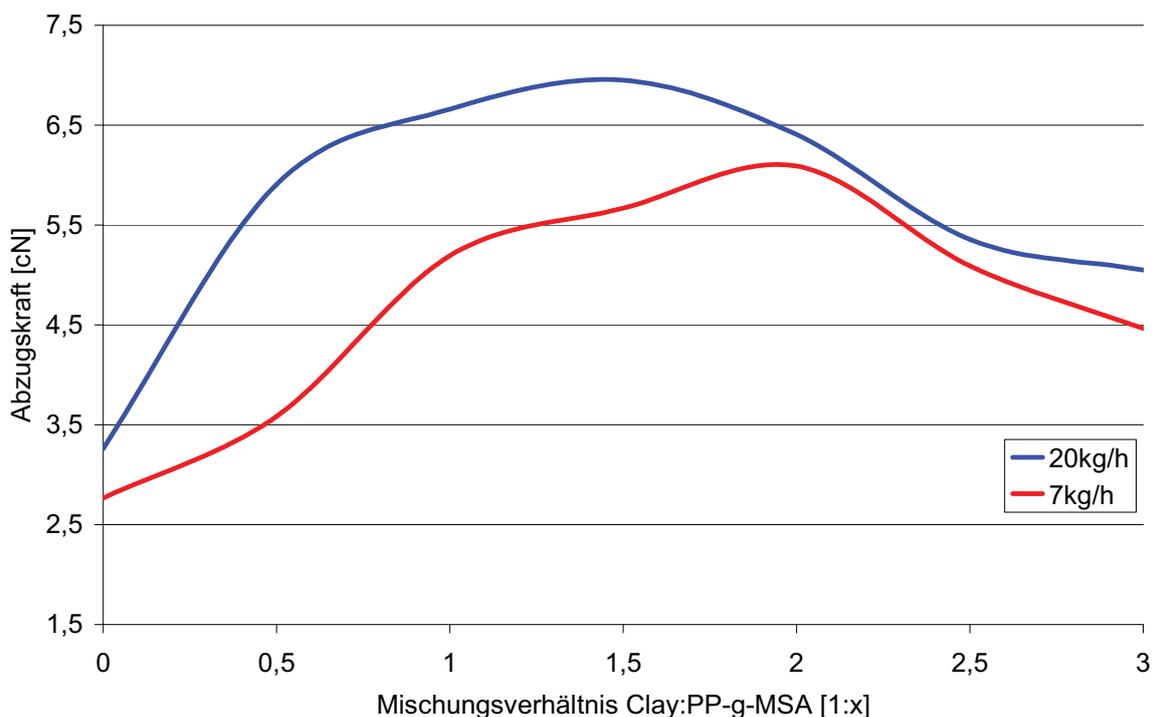


Abbildung 40: Abzugskraft vs Mischungsverhältnis für K2XMOD bei einem Durchsatz von 7 und 20 kg/h.

Abbildung 41 zeigt das optimale Mischungsverhältnis von Nanofil5 und Compatibilizer in Abhängigkeit des MFI-Wertes des Matrixpolymers. Es lässt sich daraus erkennen, dass mit zunehmender Viskosität des Kunststoffes weniger Haftvermittler benötigt wird. Man sollte jedoch auch anmerken, dass immer eine

gewisse Menge an Compatibilizer nötig ist, um für eine ausreichende Verträglichkeit der Komponenten zu sorgen und die Einlagerung der Polymerketten zwischen die Silikatschichten zu unterstützen. Die Proben, die bei einem geringeren Durchsatz hergestellt wurden, benötigten tendenziell einen höheren Anteil an PP-g-MSA als jene, die bei 20 kg/h verarbeitet wurden. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die ausgeübte Scherenergie bei einer Förderrate von 20 kg/h viel höher ist, als jene bei 7 kg/h. Durch die niedrigere Deformationsenergie wird die Separation der einzelnen Silikatschichten erschwert, und es ist daher ein höherer Anteil an Compatibilizer von Nöten, um die einzelnen Stapel voneinander ausreichend trennen zu können.

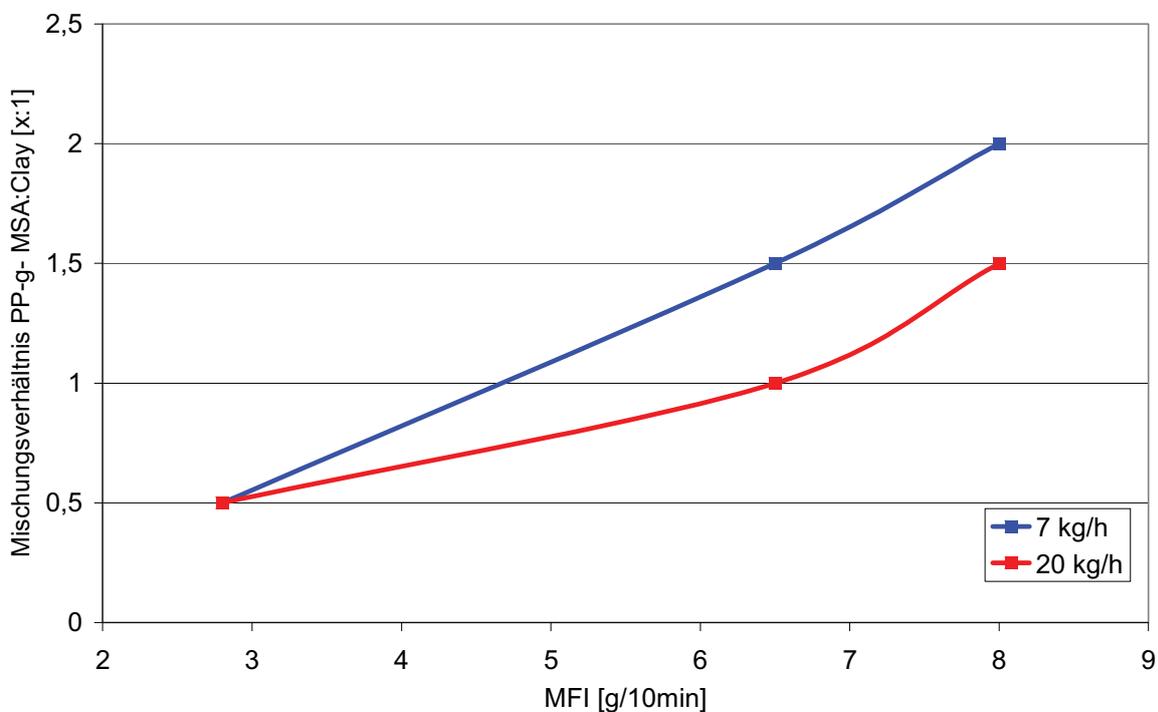


Abbildung 41: Optimales Mischungsverhältnis für verschiedene MFI Werte bei einem Durchsatz von 7 und 20 kg/h

Abschließend kann als Ergebnis dieser Untersuchungen festgehalten werden, dass die optimale Menge an Compatibilizer von vielen Faktoren abhängig ist. Einerseits spielen der molekulare Aufbau und die rheologischen Eigenschaften des Matrixpolymers eine große Rolle. Grundsätzlich kann die Aussage getroffen werden, dass umso höher die Viskosität des Kunststoffes ist, umso geringer der Anteil an dosiertem PP-g-MSA sein soll. Eine übermäßige Verdünnung sollte dadurch

vermieden werden. Andererseits spielen auch durch die Verarbeitung bedingte Parameter wie der Durchsatz, die Drehzahl des Extruders und das Temperaturprofil über die Schenckenlänge eine wichtige Rolle. Durch die Änderung dieser Einstellungen erhält man unterschiedliche Werte der Verweilzeit und der Scherenergie, was wiederum einen Einfluss auf das Verhältnis von Compatibilizer zu Nanoclay hat. Für die Herstellung von Nanocomposites mit optimalen mechanischen Eigenschaften ist es daher unumgänglich, mit den gewählten Verarbeitungsparametern und Materialien Versuche durchzuführen, bei denen das Verhältnis von PP-g-MSA zu Schichtsilikat variiert wird. Durch schnelle Tests, wie zum Beispiel den Rheotest, sollte danach das beste Verhältnis der Komponenten zueinander ermittelt werden. Die weiteren Versuche sollten dann mit diesen Werten durchgeführt werden, um die maximale Eigenschaftssteigerung zu erlangen.

5.3 Verwendung einer Schmelzepumpe

Die induzierte Scherenergie, die wirkende Schubspannung und die Verweilzeit stellen aus prozesstechnischer Sicht die wichtigsten Faktoren für die Herstellung von Nanocomposites dar. Diese Größen verhalten sich jedoch in einem offenen System, wie es bei der verwendeten Anlage vorliegt, gegenläufig.

Im zweiten Arbeitsschritt dieser Diplomarbeit wurde daher der Versuch unternommen, mittels einer Schmelzepumpe, die als Drossel wirkt, die Verweilzeit zu erhöhen. Das Material wird durch den erzeugten Rückstau in die Meteringzone länger und dadurch intensiver geschert und durchmischt. In Abbildung 42 ist eine prinzipielle Skizze des Versuchsaufbaus und der Wirkungsweise der Schmelzepumpe dargestellt.

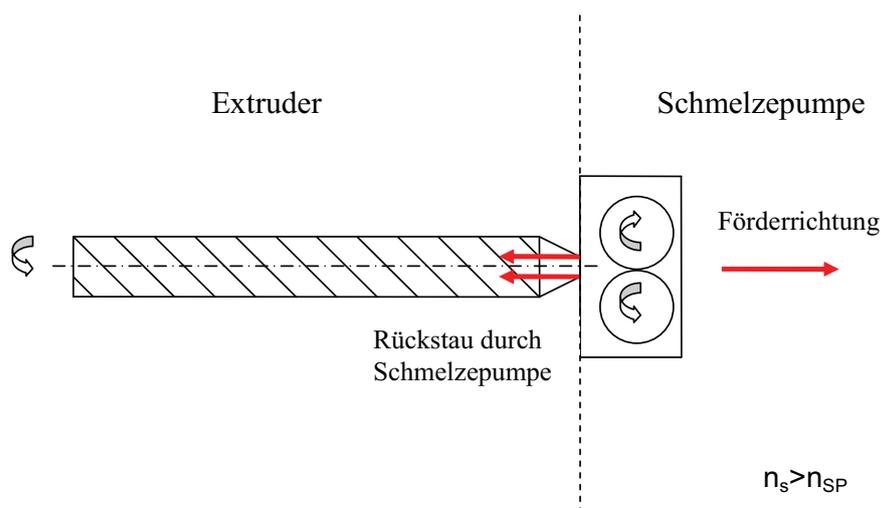


Abbildung 42: Wirkungsweise der Schmelzepumpe

Um die Auswirkung auf die Qualität des hergestellten Nanocomposites feststellen zu können, wurden Versuche mit und ohne Schmelzepumpe durchgeführt. Der Einlaufdruck der Zahnradpumpe soll dabei maximal sein, um eine möglichst große Stauwirkung zu erzielen. Die laut Hersteller möglichen Werte für den Druck an der Einlaufseite und der Druckdifferenz zwischen Pumpenein- und -auslauf sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Maximalwerte für Einlauf- und Differenzdruck der Schmelzepumpe

maximaler Einlaufdruck	120 bar
maximaler Differenzdruck	100 bar

Des Weiteren wurden drei verschiedene Schnecken geometrien verwendet. Der genaue Aufbau und die Bezeichnung der einzelnen Schneckenelemente sind Kapitel 4.3 zu entnehmen. Die Schneckendrehzahl wurde ebenfalls variiert. Der Massedurchsatz betrug bei allen Experimenten 10 kg/h.

Aus der Literatur (u.a. Wang, 2004 [11]) und aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, dass durch die Verarbeitung mittels Masterbatch bessere Ergebnisse erzielt werden können. Wird der Nanofüllstoff bereits im Masterbatch gut verteilt, fällt es im zweiten Compoundierschritt leichter, ihn in die Polymermatrix einzuarbeiten und weiter zu delaminieren. Aus diesem Grund wurde speziell auf eine sorgfältige Herstellung des Masterbatches geachtet. Die Ergebnisse, die in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt werden, beziehen sich daher auf die Produktion des Masterbatches. Der Anteil an Nanoclay betrug bei allen Proben 20 Prozent, was einem tatsächlichen mineralischen Anteil von ungefähr 10 entspricht. Der durch vorhergehende Experimente ermittelte optimale Anteil an PP-g-MSA betrug konstante 20 Prozent.

In Abbildung 43 sind die Ergebnisse des Rheotensversuches bei konstanten Versuchsparametern für die drei verschiedenen Schnecken geometrien dargestellt. Die Extruder drehzahl betrug 100 Umdrehungen pro Minute.

Es ist klar erkennbar, dass durch die Verwendung einer Schmelzepumpe bei allen drei Schneckenkonfigurationen eine Erhöhung der Abzugskraft erreicht wurde. Der Unterschied der Dehnsteifigkeiten bei den Proben, die ohne Zuhilfenahme der Schmelzepumpe hergestellt wurden, lässt sich durch die unterschiedliche Schneckenkonfiguration erklären und wird in Kapitel 5.4 noch genauer erklärt. In diesem Teil der Diplomarbeit soll speziell der Einfluss der Zahnradpumpe auf die Qualität des erzeugten Masterbatches untersucht werden.

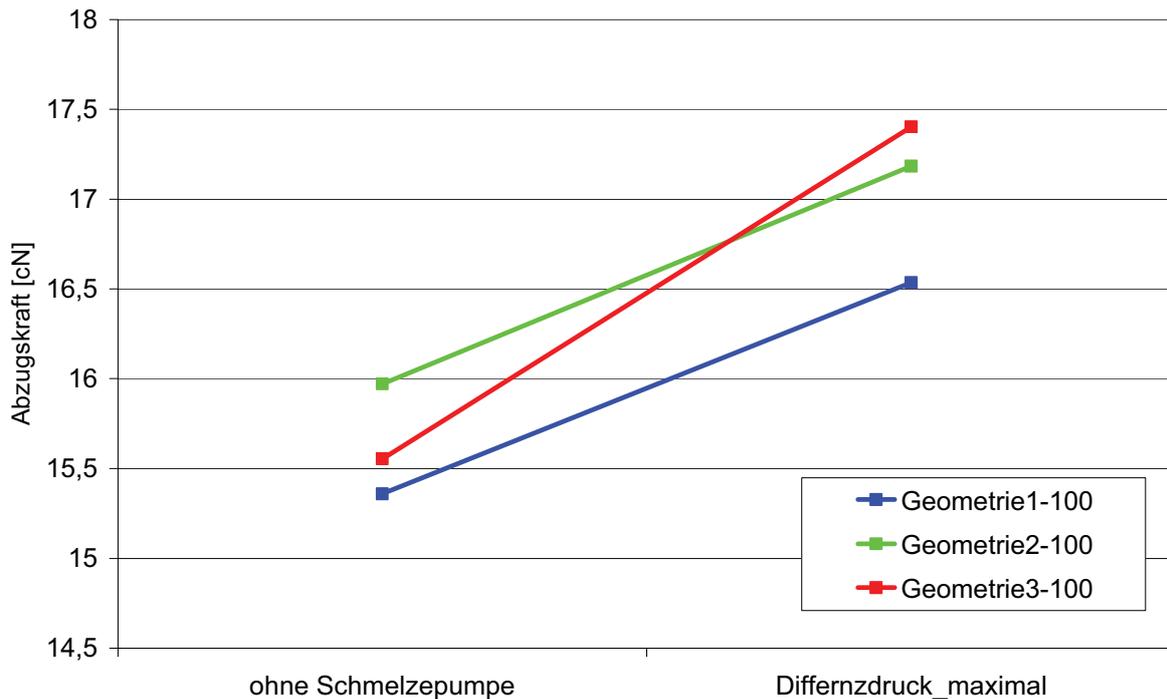


Abbildung 43: Abzugskraft bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/s für drei Schnecken geometrien mit und ohne Schmelzpumpe bei einer Extruderdrehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute

Die wichtigsten Parameter für die erfolgreiche Herstellung von Nanocomposites, die durch die Verarbeitung beeinflusst werden können, sind neben der induzierten Scherenergie die Verweilzeit (u.a. Engelhardt, 2003 [2]). Aus diesem Grund entstand die Überlegung, mittels Schmelzpumpe diese so weit wie möglich zu erhöhen. Durch die Verlängerung der Verweilzeit steht den Polymerketten mehr Zeit für die Diffusion zwischen die Silikatschichten und zur Ausbildung von Vernetzungspunkten zur Verfügung. In Tabelle 14 sind die Verweilzeiten für die drei verwendeten Schnecken geometrien für Versuche, die mit und ohne Schmelzpumpe durchgeführt wurden, dargestellt. Die unterschiedlichen Zeiten bei den Experimenten ohne Zahnradpumpe resultieren aus den unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen. Geometrie 2 weist im Vergleich die größte Anzahl an Scherteilen auf. Schnecke 1 hingegen die geringste. Durch die schlechtere Förderwirkung der Knetblöcke wird die Verweilzeit bei der zweiten Konfiguration verlängert. Daher wurde bei dieser Schnecke sowohl mit, als auch ohne Schmelzpumpe, die höchste Verweilzeit gemessen.

Tabelle 14: Verweilzeit für die drei Schneckengeometrien mit und ohne Schmelzepumpe bei 100 Umdrehungen pro Minute

Geometrie Nr.	Verweilzeit o. SP [s]	Verweilzeit m. SP [s]
Geometrie 1	80	153
Geometrie 2	103	179
Geometrie 3	91	165

Durch den Einbau der Schmelzepumpe in den Produktionsprozess konnte die Verweilzeit, wie aus Tabelle 15 ersichtlich, bei allen Geometrien nahezu verdoppelt werden.

Tabelle 15: Erhöhung der Verweilzeit durch den Einbau der Schmelzepumpe

Geometrie Nr.	Erhöhung der Verweilzeit durch SP [%]
Geometrie 1	91,3
Geometrie 2	73,77
Geometrie 3	81,32

Diese Erhöhung der Verweilzeit wirkt sich unter anderem, wie aus Abbildung 43 ersichtlich, positiv auf die erreichten Werte der Abzugskraft aus. Dass Schnecke 2, bei der die höchste Verweilzeit gemessen wurde, nicht das beste Ergebnis bei der Abzugskraft lieferte, ist auf den Einfluss anderer Faktoren, wie den Aufbau der Schnecke und die Wirkungsweise der Schmelzepumpe zurückzuführen, da diese direkten Einfluss auf die eingebrachte Deformationsenergie besitzen. Diese Zusammenhänge werden in den nachfolgenden Kapiteln aber noch weiter erklärt.

Aufgrund der Tatsache, dass die Schmelzepumpe als Drossel betrieben wurde, erfolgte ein Materialrückstau in die Meteringzone des Compounders. Durch Drucksensoren, die zentral in den einzelnen Zylinderelementen angebracht wurden, war es möglich, die Druckerhöhung im Compounder in Folge der Rückstauwirkung der Schmelzepumpe zu erfassen. Aufgrund der gemessenen Drücke sollte ein qualitativer Rückschluss auf die Höhe der im Extruder herrschenden Schubspannungen möglich sein. Eine hohe wirkende Schubspannung ist wesentlich

für die Delaminierung der einzelnen Silikatschichten. Die in Segment 10 des Compounders gemessenen radialen Drücke dieser drei Schneckengeometrien in Tabelle 16 dargestellt und jenen gegenübergestellt, die ohne Schmelzpumpe erreicht wurden.

Tabelle 16: Radialer Druck in Zylinderelement 10 mit und ohne Schmelzpumpe bei 100 Umdrehungen pro Minute

Geometrie Nr.	Druck Segment 10 o. SP [Bar]	Druck Segment 10 m. SP [Bar]
Geometrie 1	0	10,4
Geometrie 2	0	4,9
Geoemtrie 3	0,2	71,8

Abbildung 44 zeigt das Druckprofil zweier Versuche, das zwischen Segment 5 und 10 gemessen wurde, wobei einer mit und einer ohne die Verwendung einer Schmelzpumpe durchgeführt wurde. Die Verarbeitungsdrehzahl betrug 100 Umdrehungen pro Minute. Daraus ist klar erkennbar, dass der Einbau der Zahnradpumpe nur das Druckprofil in Segment 10 beeinflusst. Auf das sich in den anderen Segmenten einstellende Druckniveau hat die Zahnradpumpe mehr oder weniger keinen Einfluss. Die Druckspitzen, die bei Segment 6 erkennbar sind, werden in Kapitel 5.4 noch weiter erklärt.

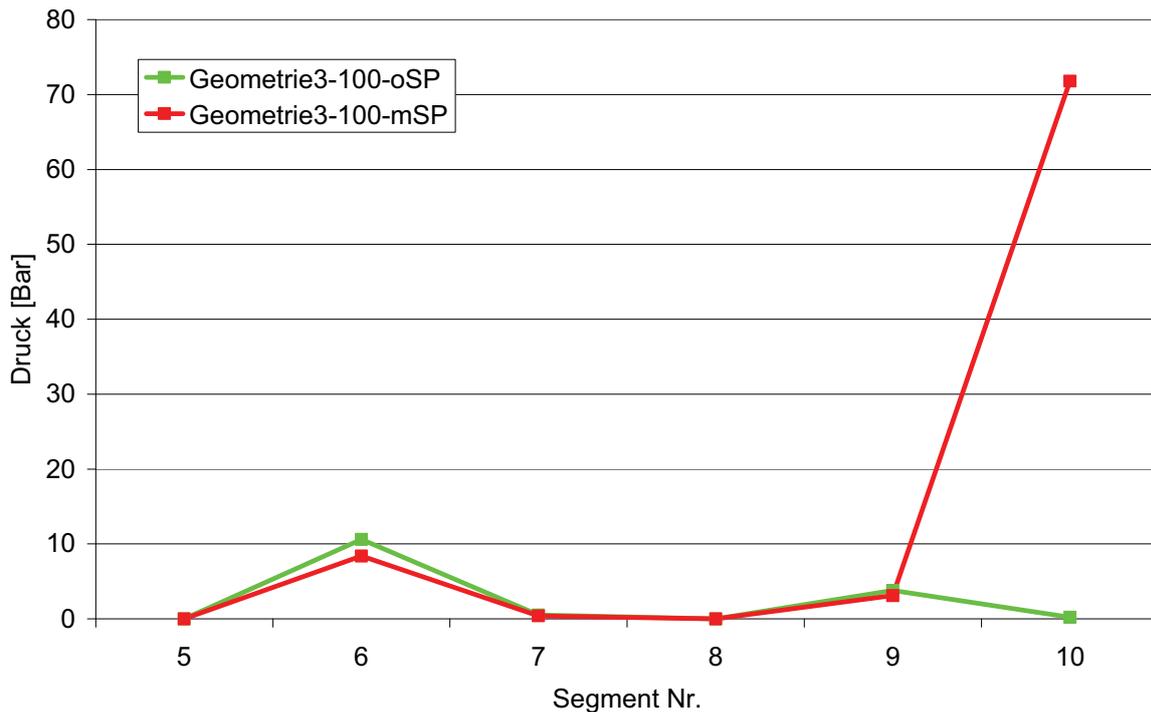


Abbildung 44: Druckprofil über die Schneckenlänge bei einem Versuchsaufbau mit und ohne Schmelzpumpe für Schneckenkonfiguration 3 bei 100 Umdrehungen

Bei Schnecke 3 konnten die höchsten Drücke gemessen werden. Der Grund liegt darin, dass bei dieser Konfiguration Knetblöcke in Segment 10 verbaut wurden. Die daraus resultierende höhere Scherung führt in Zusammenhang mit der Stauwirkung durch die Schmelzpumpe zu einer Druckerhöhung von über 70 Bar. Die für die Delamination der Silikatschichten wichtige Schubspannung sollte durch diese Maßnahme ebenfalls erhöht werden. Bei diesem Versuchsaufbau konnte durch die Kombination von längerer Verweilzeit bei gleichzeitiger Erhöhung der eingebrachten Deformationsenergie auch die größte Steigerung der Abzugskraft ermittelt werden. Die Erhöhungen der einzelnen Dehnsteifigkeiten für Schnecke 1 bis 3 sind quantitativ in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Erhöhung der Abzugskraft durch Verwendung einer Schmelzpumpe bei 100 Umdrehungen pro Minute

Geometrie Nr.	Erhöhung der Abzugskraft durch die Schmelzpumpe [%]
Geometrie 1	7,6
Geometrie 2	7,6
Geometrie 3	12,1

Schnecke 1 weist im Gegensatz dazu in diesem Bereich nur Schneckenelemente geringer Steigung auf. Der ermittelte Druck ist dementsprechend niedriger und die Scherwirkung fällt schwächer aus. Die Erhöhung der Abzugskraft auf Grund der Schmelzpumpe fällt deutlich geringer aus als bei jener, die mit Schnecke 3 erzielt wurde, und ist größtenteils der längeren Verweilzeit zuzuschreiben. Bei Schnecke 2 wurden in Zylinderelement 10 Zahnscheibenmischteile eingebaut. Diese sollten die Dispergierwirkung der Schnecke erhöhen und somit die Interkalation der Polymerketten zwischen die Silikatschichten erleichtern. Das Ergebnis blieb jedoch hinter den Erwartungen und die Steigerung der Abzugskraft fiel ebenso moderat aus. Es scheint, als ob die induzierte Scherenergie durch die Mischteile zu niedrig ist, um die Schichten weiter voneinander trennen zu können und damit die mechanischen Eigenschaften signifikant zu verbessern. Der Einbau von Zahnscheibenmischteilen ist nur dann sinnvoll, wenn durch vorhergehendes intensives Scheren die Stapel des Clays bereits zerkleinert wurden. Sind einzelne Schichten gelöst und in der Polymermatrix verteilt, können diese durch Mischteile besser dispergiert und somit ein homogeneres Composite erzeugt werden.

Fasst man die Ergebnisse aus Abbildung 44 zusammen, kann eindeutig festgestellt werden, dass durch die Verwendung einer Schmelzpumpe die Delaminierung der Silikatschichten unterstützt wird. Durch die längere Verweilzeit, kombiniert mit intensivem Scheren in der Rückstauzone, konnten höhere Werte für die Dehnsteifigkeiten ermittelt werden. Speziell bei der Schneckenkonfiguration 3, bei der gezielt Knetblöcke in der Rückstauzone verbaut wurden, konnte die höchste Steigerung ermittelt werden.

5.4 Einfluss der Schneckengeometrie

Durch die Schneckenkonfiguration kann gezielt Einfluss auf für die Verarbeitung wichtige Parameter wie die Verweilzeit, die induzierte Scherenergie und die daraus resultierende Schubspannung genommen werden.

Durch die Anordnung und Anzahl der Knetblöcke können Zonen mit intensiver Scherwirkung gestaltet werden. Durch Mischelemente wie Zahnscheibenmischteile kann die distributive Wirkung der Schnecke verbessert werden. Des Weiteren kann mit Schneckenelementen unterschiedlicher Steigung die Verweilzeit verkürzt oder verlängert und Druck aufgebaut werden. In Zuge dieser Diplomarbeit wurden daher Versuche mit drei unterschiedlichen Schneckengeometrien durchgeführt, die sich in der Anzahl und der Anordnung der einzelnen Elemente unterscheiden. Die genaue Reihenfolge und die Bezeichnung der einzelnen Elemente ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.

Die erste in dieser Diplomarbeit verwendete Schneckenkonfiguration weist im Vergleich zu den beiden anderen die geringste Anzahl an Knetelementen und damit die schwächste Scherwirkung auf. Wie aus Abbildung 45 ersichtlich ist, wurden bei dieser Versuchsanordnung die geringsten Werte der Abzugskraft ermittelt. Speziell bei einer Drehzahl von 75 Umdrehungen pro Minute ist die erreichte Abzugskraft fast 1,5 cN geringer als bei den beiden anderen Geometrien. Die einwirkende Deformationsenergie scheint zu gering zu sein, um die Schichten effektiv voneinander trennen zu können. Durch eine Steigerung der Extruderdrehzahl auf 100 konnte der Wert jedoch beträchtlich gesteigert werden. Der Grund, für diese Erhöhung kann in der größeren Anzahl an Förderelementen gefunden werden, die bei Geometrie 1 verbaut wurden. Der Einfluss der Drehzahl ist somit bei Förderelementen wesentlich größer als bei Knetelementen. Die Zunahme der Abzugskraft aufgrund der Erhöhung der Drehzahl, fiel für die schärferen Geometrien 2 und 3 viel geringer aus. Die erreichten Werte der Abzugskraft waren bei diesen beiden Konfigurationen jedoch höher. Aufgrund dieses Ergebnisses wäre es sehr sinnvoll, weiterführende Versuche in Hinblick dieses Zusammenhangs zu tätigen. Diese Experimente sollten die Fragestellung klären, ob es mehr Sinn ergibt, scherintensive Schnecken mit niedriger Drehzahl zu betreiben oder scherschwache

Geometrien mit hoher Drehzahl zu fahren. Der Einfluss der Drehzahl wird in Kapitel 5.5 noch genauer untersucht.

Die Abzugskraft von Schnecke 2 und 3 bei 75 Umdrehungen ist mehr oder weniger gleich. Da diese Schnecken annähernd die gleiche Anzahl an Knetblöcken aufweisen und sich der Aufbau nur durch deren Anordnung unterscheidet, kann daraus geschlossen werden, dass bei geringen Drehzahlen die Länge und die Reihenfolge der Knetsektionen eine untergeordnete Rolle spielen. Aufgrund der niedrigen Drehzahl der Schnecken wird so wenig Energie in den Prozess eingebracht, dass auch durch lange Scherzonen keine, für eine effektive Delaminierung ausreichende Schubspannung, wirkt. Die Anzahl der Knetblöcke spielt sehr wohl eine Rolle, wie aus dem Vergleich mit Schnecke 1 erkennbar ist.

Im Gegensatz dazu konnte bei 100 Umdrehungen mit Schnecke 2 eine weitere Steigerung der Dehnsteifigkeit erreicht werden. Es scheint als würde bei höheren Drehzahlen die Länge der einzelnen Knetzonen einen Einfluss auf den Grad der erreichten Interkalierung haben. Durch den längeren Knetbereich, verbunden mit dem höheren Energieeintrag, konnten mehr Schichten gelöst werden. Das für die Delaminierung wichtige Schubspannungsniveau konnte somit erhöht werden.

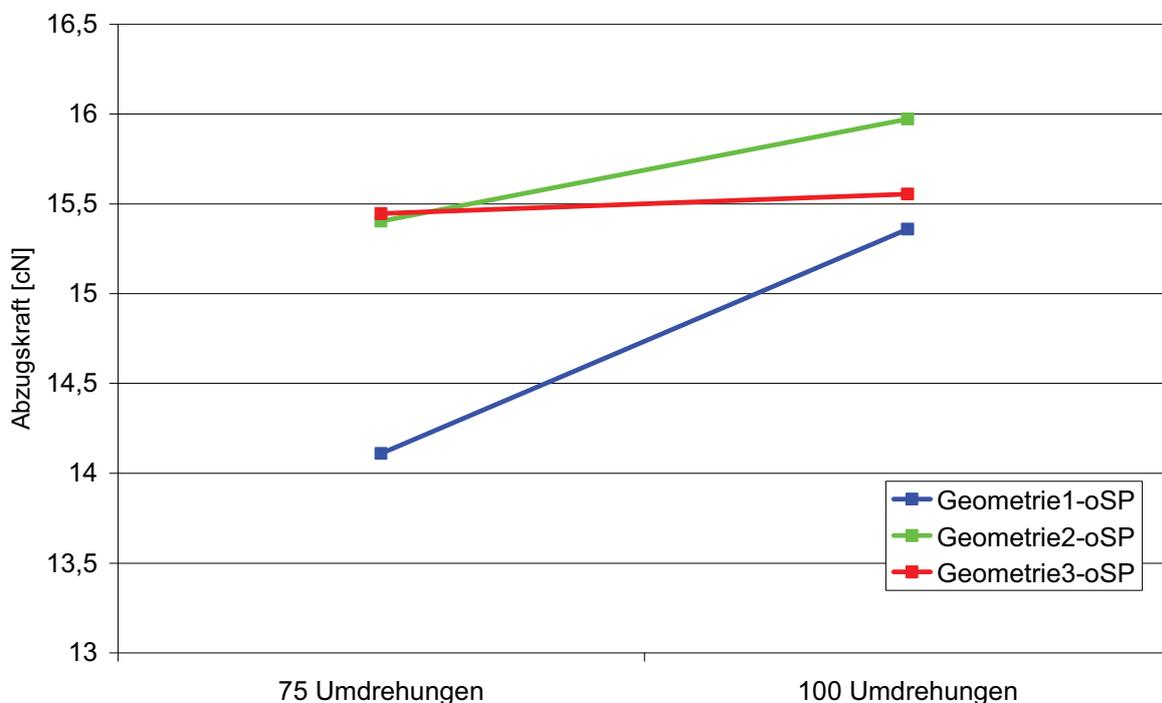


Abbildung 45: Abzugskraft für drei Schnecken geometrien ohne Schmelzepumpe bei 75 und 100 Umdrehungen pro Minute

Schnecke 2 weist im Vergleich zu den beiden anderen Geometrien die größte Anzahl an Knetblöcken und die längste Knetzone auf. Sie besitzt nach der Seitendosierung eine Scherzone, die sich über zwei der zehn Zylinderelemente erstreckt. Durch diese Gestaltung soll eine möglichst große Scherenergie in den Prozess eingebracht werden. Die Höhe der wirkenden Schubspannungen sollte gesteigert und die Stapel aus Silikatschichten wirkungsvoller aufgebrochen werden. Mit dieser Anordnung konnte für die Proben, die ohne Schmelzepumpe hergestellt wurden, auch das beste Ergebnis erzielt werden. Die Zahnscheibenmischteile, die zwischen Zone 9 und 10 verbaut wurden, scheinen, wie auch aus Kapitel 5.3 ersichtlich, wenig dispersive Wirkung auf den Nanoclay auszuüben. Vielmehr scheinen sie nur dann einen Sinn zu machen, wenn der Nanofüllstoff bereits zerkleinert und von den Polymerelementen durchdrungen wurde. In diesem Fall können sie zum Homogenisieren der Schmelze eingesetzt werden. Bei der dritten Schneckengeometrie wurde der nach der Seitendosierung eingebaute Knetblock kürzer gestaltet, als jener bei Schnecke 2. Dafür wurden die zwischen Zone 9 und 10 verwendeten Zahnscheibenmischteile durch Knetblöcke ersetzt. Die Knetblöcke, die am Ende der Schnecke angeordnet wurden, scheinen ohne Einbau der Schmelzepumpe wenig Wirkung zu haben. Ein Grund kann darin liegen, dass weitere Silikatschichten zwar gelöst werden, aber die Verweilzeit in der kurzen Zone zu gering ist, um es den Polymerketten zu ermöglichen, zwischen die Schichten einzudringen. Durch die Verwendung der Zahnradpumpe konnte die Verweilzeit verlängert werden und den Polymerketten blieb dadurch mehr Zeit für die Diffusion, und höhere Werte der Abzugskraft wurden erreicht (siehe Kapitel 5.3).

Durch den Einbau von Drucksensoren war es möglich, das radial wirkende Druckprofil in den Zylinderelementen fünf bis zehn zu messen. Der Sinn dieser Messungen bestand darin, über die Messung des Druckes eine Aussage über die ausgeübte Schubspannung zu tätigen. Je höher die durch die Elemente erzeugte Schubspannung ist, umso höher muss der sich einstellende Druck sein. Über den Druck sollte es daher möglich sein, eine qualitative Aussage über die Höhe der anliegenden Schubspannungen zu tätigen. Die daraus gewonnenen Daten sind in Abbildung 46 für die drei verwendeten Schneckengeometrien bei einer Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute dargestellt. Diese Versuche wurden alle ohne

Schmelzepumpe durchgeführt, um speziell den Einfluss der Schneckenkonfiguration auf das Ergebnis zu erhalten.

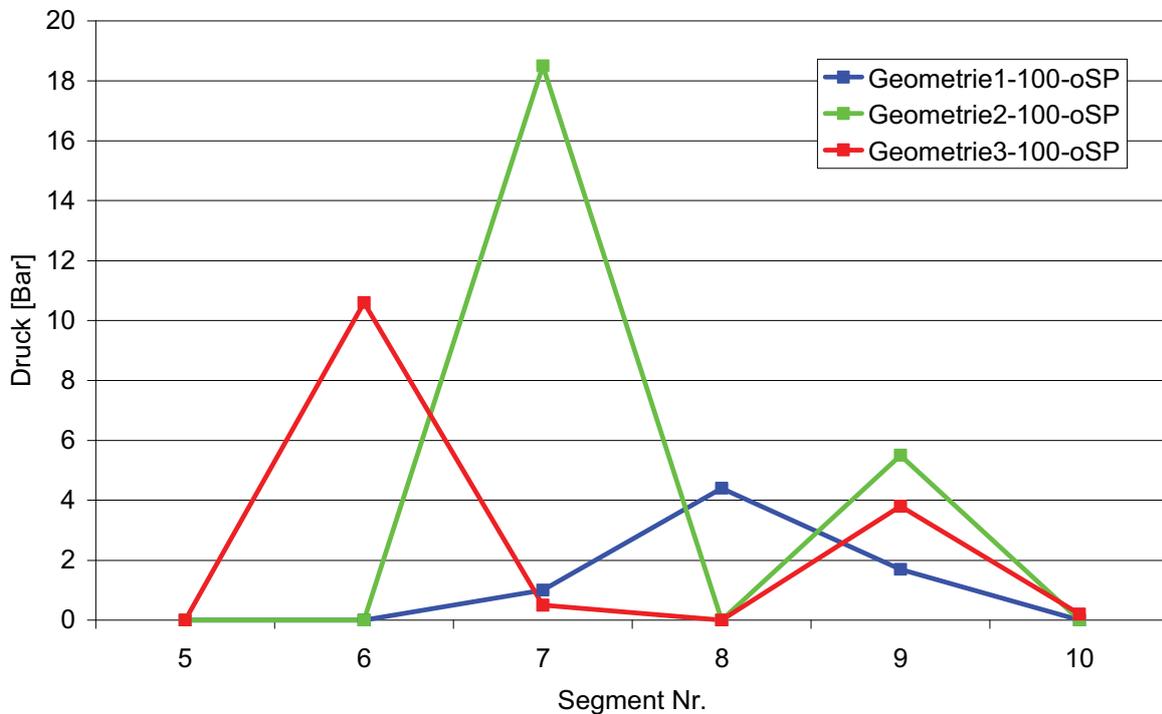


Abbildung 46: Gemessenes Druckprofil in den Schneckenelementen fünf bis zehn bei 100 Umdrehungen ohne die Verwendung einer Schmelzepumpe

Bei Schnecke 2 ist klar eine Druckspitze zwischen Segment 6 und 8 erkennbar. Die Druckerhöhung resultiert daraus, dass in diesem Bereich der Schnecke ein besonders langer und intensiv scherender Knetbereich eingebaut wurde. Die hier gemessenen Drücke waren mindestens doppelt so hoch, wie bei den anderen Geometrien. Dies deutet darauf hin, dass an dieser Stelle besonders intensiv geschert wurde und hohe Schubspannungen anliegen. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass mit Schneckengeometrie 2 bei 100 Umdrehungen das beste Ergebnis mittels Rheotenstest ermittelt werden konnte. Bei Schnecke 1 konnten bedingt durch die geringe Anzahl an Knetblöcken nur niedrigere Drücke gemessen werden. Die Werte der Abzugskraft waren im Vergleich auch die niedrigsten. Die bei Schnecke 3 gemessenen Drücke bewegen sich zwischen denen der beiden anderen Geometrien. Die erreichte Steigerung der mechanischen Eigenschaften bewegt sich auch im Mittelmass. Diese Ergebnisse unterstreichen die Möglichkeit, über die

Messung des Druckes im Zylinder des Compounders Aussagen über die Scherwirkung der jeweiligen Schnecke treffen zu können.

5.5 Einfluss der Schneckendrehzahl

Über die Schneckendrehzahl kann ebenso Einfluss auf die einwirkende Scherenergie und die Verweilzeit genommen werden. Mit steigender Drehzahl steigt die eingebrachte Scherenergie, wobei die Verweilzeit sinkt (u.a. Modesti, 2005 [13]). Die gewählte Extruderdrehzahl hat daher neben Faktoren, wie der Schneckengeometrie oder der Extrusionstemperatur, signifikanten Einfluss auf die Güte des erzeugten Nanocomposites. Aus diesem Grund wurde im dritten Teil dieser Diplomarbeit die Drehzahl des Compounders zwischen 75 und 300 Umdrehungen pro Minute variiert.

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse aus dem Rheotenstest. Die Versuche wurden mit Schneckengeometrie 3 und eingebauter Schmelzpumpe durchgeführt. Als Extruderdrehzahl wurde ein Bereich zwischen 75 und 100 Umdrehungen gewählt.

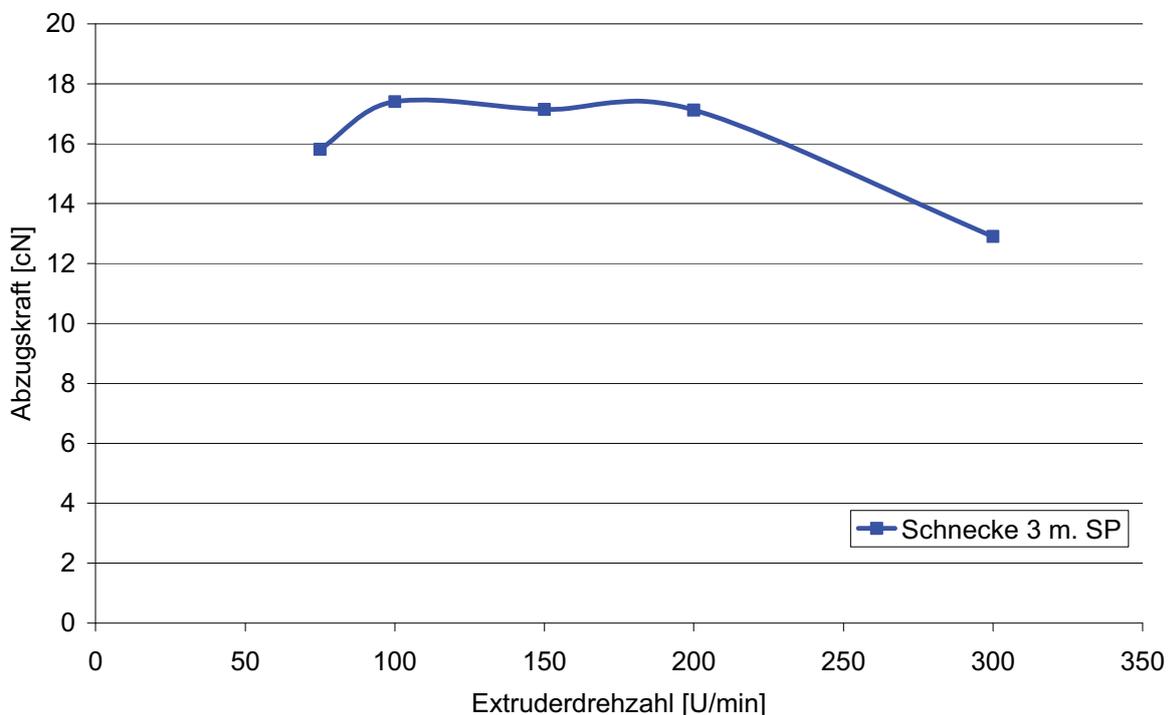


Abbildung 47: Abzugskraft bei 300 mm/s für Schneckengeometrie 3 in einem Drehzahlbereich von 75 bis 300 Umdrehungen

Aus dem Verlauf der Kurve ist klar erkennbar, dass bei einer Drehzahl von 75 Umdrehungen niedrigere Werte der Abzugskraft erreicht wurden, als bei der nächst höheren Extrusionsgeschwindigkeit. Dies lässt den Schluss zu, dass die bei dieser Drehzahl ausgeübte Scherenergie zu niedrig ist, um die Nanoclayschichten wirkungsvoll trennen zu können. Bei einer Schneckendrehzahl von 200 Umdrehungen erfolgt ebenfalls eine Abnahme der gemessenen Werte. Diese Verringerung der Abzugskraft ist unter anderem auf die Abnahme der Verweilzeit zurückzuführen. Durch die hohe Drehzahl steigt zwar die eingebrachte Scherenergie, jedoch bleibt den Polymermolekülen zu wenig Zeit, um zwischen die Silikatschichten eindringen zu können. Weiters scheint es, als würden die Knetblöcke bei höheren Drehzahlen eine schlechtere Wirkung besitzen, als bei niedrigeren. Ein Grund kann darin liegen, dass durch die größere Extrusionsgeschwindigkeit, die Schneckengänge nicht mehr vollständig gefüllt sind. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass das Drehmoment mit steigender Drehzahl abnimmt (siehe Abbildung 48). Als weiterführende Untersuchung wäre es daher interessant, ob durch eine weniger scharfe Schnecke, bei höheren Extruderdrehzahlen ein besseres Ergebnis erreicht wird. Sollten so höhere Drehzahlen möglich sein, könnte man daraus rückschliessen, ob es für den Herstellprozess sinnvoller ist, eine Schnecke mit weniger Scherteilen schneller zu fahren, oder scherintensive Geometrien langsamer zu betreiben.

Bei einer Drehzahl von 100, 150 und 200 konnten annähernd die gleichen Ergebnisse ermittelt werden. Es hat den Anschein, als würde die Verarbeitungsdrehzahl bei diesen drei Versuchen keinen Einfluss haben.

Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass es für die Herstellung von Nanocomposites ein Verarbeitungsfenster gibt, in dem sich die Drehzahl der Schnecken bewegen muss, um ein Composite zu erhalten, bei dem die Steigerung der mechanischen Eigenschaften maximal ist. Im Falle der für diese Versuche gewählten Geometrie liegt es zwischen 100 und 200 Umdrehungen pro Minute. Ist die Drehzahl darunter, ist der Scherenergieeintrag zu gering. Wählt man eine Schneckendrehzahl, die zu hoch ist, sinkt die Verweilzeit. Abschließend soll jedoch noch angemerkt werden, dass die in diesem Kapitel ermittelten Drehzahlen auf keinen Fall als allgemein gültig anzusehen sind. Vielmehr gelten sie nur für die Versuche mit dieser speziellen Geometrie. Wird die Schneckenkonfiguration verändert, oder womöglich eine andere Compoundiermaschine verwendet, kann sich

der Bereich verschieben. Auch kann das gewählte Matrixpolymer und das Clay/Compatibilizer-System Einfluss auf die optimale Extruderdrehzahl haben. Diese Tatsache sollte der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Ergänzend zeigt Abbildung 48 das am Extruder gemessene Drehmoment und die verbrauchte Leistung für die verschiedenen Drehzahlen.

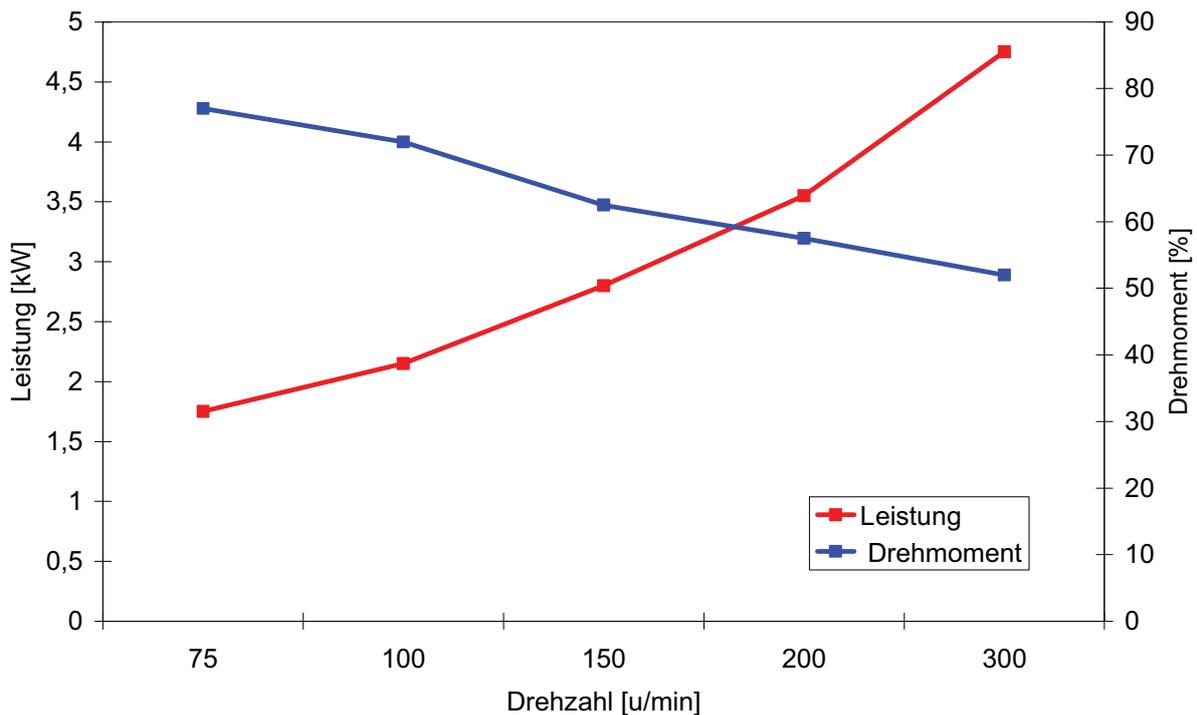


Abbildung 48: Gemessene Leistung und Drehmoment in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl für Schneckengeometrie 3 bei einer Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute

Da mit steigender Drehzahl mehr Energie in den Prozess eingebracht wird, nimmt diese mit steigender Drehzahl exponentiell zu. Das Drehmoment verhält sich im Vergleich dazu gegenläufig. Der Grund liegt darin, dass die Schneckengänge mit zunehmender Extrusionsgeschwindigkeit immer weniger gefüllt sind. Das anliegende Moment wird dadurch verringert. Der Verlauf dieser Kurve ist jedoch im Gegensatz zur Leistung mehr oder weniger linear. Diese lineare Abnahme des Drehmoments ist ebenso ein Zeichen dafür, dass das Matrixpolymer bei den höheren Drehzahlen nicht abgebaut wurde. Durch eine zu hohe Extrusionsgeschwindigkeit würden die Polymerketten verkürzt werden und somit die Viskosität des Materials gesenkt. Durch

die niedrigere Zähigkeit der Mischung sinkt das am Extruder gemessene Drehmoment nicht mehr linear und die Kurve bekäme einen Knick.

5.6 Schlussfolgerung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Diplomarbeit bestand die Aufgabenstellung darin, den Einfluss und den optimalen Anteil an Compatibilizer für die Herstellung von Nanocomposites zu finden. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit drei verschiedenen Matrixpolymeren und unterschiedlichen Anteilen an PP-g-MSA durchgeführt. Die Herstellung der Proben erfolgte am gleichlaufenden Doppelschneckencompounder.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgehalten werden, dass der optimale Anteil an Compatibilizer unter anderem vom molekularen Aufbau des Matrixpolymers abhängig ist. Umso höher der MFI-Wert des verwendeten Kunststoffes ist, umso mehr PP-g-MSA wird benötigt, um ein gutes Resultat zu erzielen. Wird zu wenig Haftvermittler zugegeben, kann keine ausreichende Wechselwirkung zwischen Clay und Polymer aufgebaut werden. Mengt man hingegen zuviel bei, kommt es zu einer Verdünnung der Polymermatrix und zu einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Beim ersten getesteten Material mit einem MFI-Wert von 2,8 konnte ein optimales Verhältnis von Organoclay zu Compatibilizer 1:0,5 ermittelt werden. Dieser Wert wanderte für das zweite Polymer (MFI=6,5) zu einem Verhältnis von 1:1. Beim dritten verwendeten Polymer (MFI=8) lag es bei 1:1,5. Auch konnte eine Abhängigkeit des Anteils an PP-g-MSA von Parametern wie dem Massedurchsatz festgestellt werden. Aufgrund dieses Ergebnisses ist es notwendig, bei einer Änderung des Versuchsaufbaus, der Prozessparameter oder der verwendeten Materialien zuvor den optimalen Anteil an Compatibilizer zu ermitteln.

Da sich in einem offenen System, wie es bei der verwendeten Anlage vorlag, für den Herstellprozess wichtige Einflussgrößen wie Verweilzeit und induzierte Scherenergie gegenläufig verhalten, entstand die Überlegung, beide Parameter unter Zuhilfenahme einer Schmelzepumpe zu steigern. Es wurden Versuche mit drei unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen durchgeführt. Des Weiteren wurde die Schneckenkonfiguration in der Rückstauzone der Zahnradpumpe gezielt variiert, um so verschiedene Scherniveaus und Schubspannungen zu erzeugen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann eindeutig festgestellt werden, dass durch die Verwendung einer Schmelzepumpe die Delaminierung der Silikatschichten

unterstützt wird. Alle so hergestellten Proben lieferten ein besseres Ergebnis, als jene, die ohne dieses Hilfsmittel hergestellt wurden. Die Verweilzeit konnte durch die Zahnradpumpe bei allen Geometrien fast verdoppelt werden. Die unterschiedliche Gestaltung der Rückstauzone zeigte eindeutig, dass die Verwendung von Knetblöcken das beste Resultat lieferte. Durch die längere Verweilzeit, kombiniert mit intensivem Scheren, konnten höhere Werte für die Dehnsteifigkeiten ermittelt werden. Der Einbau von Förderelementen und Zahnscheibenmischteilen in diesem Bereich zeigte wenig Wirkung.

Durch unterschiedliche Schneckendrehzahlen kann ebenso Einfluss auf die Verweilzeit und die eingebrachte Scherenergie genommen werden. Eine hohe Drehzahl bewirkt im Allgemeinen eine höhere Deformation des Materials. Die Verweilzeit wird dadurch jedoch verringert. Bei einer niedrigeren Extrusionsgeschwindigkeit liegt genau der umgekehrte Fall vor. Aus diesem Grund wurden Versuche mit unterschiedlicher Schneckendrehzahl durchgeführt, um herauszufinden, in welchem Bereich die optimale Drehzahl liegt. Die anderen Versuchsparameter und der Anlagenaufbau wurden zu diesem Zweck konstant gehalten.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass es für die durchgeführten Experimente ein Verarbeitungsfenster gibt, das zwischen 100 und 200 Umdrehungen liegt. In diesem Bereich konnten die besten Resultate erzielt werden. Ist die Drehzahl niedriger, ist der Scherenergieeintrag zu gering, um die Schichten wirkungsvoll lösen zu können. Werden jedoch zu hohe Drehzahlen am Compounder erreicht, ist die Verweilzeit zu kurz. Dieser Wert lag bei 200 Umdrehungen pro Minute. Diese Angaben gelten jedoch nur für den verwendeten Versuchsaufbau. Werden Verarbeitungsparameter oder die Anlage verändert, kann sich dieser verschieben. Interessant wären weiterführende Untersuchungen, die die Fragen beantworten könnten, ob sich bei Schnecken mit einer geringeren Anzahl an Knetblöcken dieses Verarbeitungsfenster zu höheren Drehzahlen verschiebt und vielleicht bei scherintensiveren Geometrien niedrigere Extrusionsgeschwindigkeiten ein optimales Ergebnis liefern.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Ermittlung des optimalen Anteils an Compatibilizer, der erste Schritt bei der Herstellung eines Nanocomposites sein sollte. Durch den Aufbau der Schnecke und die richtige Prozessführung kann

gezielt Einfluss auf die ausgeübte Scherenergie und die Verweilzeit genommen werden und so die Interkalation der Silikatschichten verbessert werden. Des Weiteren können Hilfsmittel wie eine Schmelzepumpe gezielt eingesetzt werden, um eine weitere Steigerung der mechanischen Eigenschaften zu erlangen.

Um das volle Potential der Nanocomposites ausnutzen zu können, ist es unumgänglich den Prozess weiter zu optimieren. Speziell die Schneckengeometrie sollte Gegenstand von weiterführenden Untersuchungen sein. Es gilt herauszufinden, ob es von Vorteil ist, eine Schneckengeometrie mit geringer Scherwirkung mit hoher Drehzahl zu betreiben, oder eine scharf gebaute Konfiguration mit einer geringeren Extrusionsgeschwindigkeit zu fahren.

Weiters könnte der Versuch unternommen werden, die Schmelzepumpe so zu modifizieren, dass ein höherer Einlaufdruck erreicht werden kann. Dadurch sollte es möglich sein, das Material weiter rückstauen zu können und somit die Verweilzeit und die eingebrachte Scherung nochmals zu erhöhen. Die wirkenden Schubspannungen sollten dadurch ebenfalls vergrößert werden.

Um die Zahl der Zeit raubenden und aufwendigen Versuche am Compounder zu minimieren, wäre eine Möglichkeit, die verschiedenen Geometrien mittels Computerprogrammen zu simulieren. Programme wie Polyflow könnten eine Aussage über die im Schneckenkanal wirkenden Schubspannungen, Temperaturen und Verweilzeiten geben. Anhand dieser Ergebnisse kann dann entschieden werden, ob es sinnvoll ist, die Schnecke in einem praktischen Versuch in den Compounder einzubauen.

Um auch für industrielle Anwendungen ein Interesse an Nanocomposites zu erzeugen, wäre es wichtig, Kennzahlen für den Prozess aufzustellen. Diese Kennzahlen sollten unabhängig von Einflussgrößen, wie der verwendeten Anlage, der Schneckenkonfiguration und den Prozessparametern, sein. Eine Möglichkeit könnte darin bestehen, dass aus den am Extruder gemessenen Leistungskennwerten, wie dem anliegenden Drehmoment oder der verbrauchten Leistung, maschinenunabhängige, dimensionslose Kennzahlen ermittelt werden. Basierend auf diesen Werten könnten dann für den Verarbeiter Empfehlungen für die Einstellung der Maschine gegeben werden, um das gewünschte Ergebnis zu erhalten.

Auch wäre es wichtig, den Grad der erreichten Exfolierung oder Interkalierung schon während der Produktion ermitteln zu können. Untersuchungsmethoden wie NIR

könnten daher Inline eingesetzt werden, um eine laufende Qualitätskontrolle des hergestellten Produktes zu gewährleisten. Anhand dieser Messungen könnte dann der Prozess nachgeregelt werden, um eine Ware mit gleich bleibenden Eigenschaften herstellen zu können.

6 Zusammenfassung

Bei der Produktion von Nanocomposites spielen aus prozesstechnischer Sicht, die Konfiguration der Anlage und die gewählten Prozessparameter die Hauptrollen. Durch sie werden die Verweilzeit und die eingebrachte Scherenergie bestimmt. Ein Problem besteht jedoch im gegenläufigen Verhalten dieser beiden Größen, da mit steigender Verweilzeit die Scherung sinkt.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit der Versuch unternommen, durch den Einbau einer Schmelzepumpe, verschiedener Schneckengeometrien und unterschiedlichen Extruderdrehzahlen, diese beiden Parameter gleichzeitig zu maximieren.

Als Matrixpolymere wurden verschiedene Polypropylentypen der Firma Borealis mit unterschiedlichen MFI-Werten verwendet. Als Nanofüllstoff diente Nanofil5 der Firma Süd Chemie. Der Compatibilizer war mit Maleinsäureanhydrid graftedetes Polypropylen (PP-g-MSA) der Firma Kometra.

In einem Vorversuch wurde der Einfluss der Menge an PP-g-MSA und das optimale Verhältnis der Komponenten zueinander ermittelt.

Das Resultat dieser Untersuchungen war, umso höher der MFI-Wert des Matrixpolymers ist, desto mehr PP-g-MSA wird benötigt, um ein optimales Ergebnis zu erzielen.

Der Einbau der Schmelzepumpe führte bei allen Versuchsanordnungen zu einer Verbesserung der mechanischen Kennwerte. Die Verweilzeit konnte bei den eingesetzten Geometrien fast verdoppelt werden. Besonders mit der dritten Schneckengeometrie, wo Knetelemente in der Rückstauzone verbaut wurden, konnte ein ausgezeichnetes Ergebnis erzielt werden.

Die Experimente, bei denen die Extruderdrehzahl variiert wurde, lieferten als Erkenntnis, dass es ein Verarbeitungsfenster gibt, in dem sich die Extrusionsgeschwindigkeit bewegen muss, um ein optimales Ergebnis zu erreichen. Ist die Drehzahl zu gering, wird zu wenig Energie in den Prozess eingebracht. Verarbeitet man jedoch das Material bei einer zu hohen Drehzahl, sinkt die Verweilzeit. Der Bereich, für den das Verarbeitungsfenster gilt, besitzt eine hohe Abhängigkeit von der Schneckenkonfiguration.

7 Literaturverzeichnis

- [1] *Gächter, Müller*: Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Karl Hanser Verlag München, S.549-615, 1990
- [2] *Thomas Engelhardt*: Technischer Einsatz von Kunststoff-Nanocomposites, VDI, Aufbereitungstechnik, S. 57-70, 2003
- [3] *D.Kaempfer*: Nanocomposite aus technischen Thermoplasten und organophilen Schichtsilikaten, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2004
- [4] Homepage der Firma Südchemie, www.suedchemie.de, Stand Jänner 2007
- [5] *Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R.*: Poly(propylene)/organoclay nanocomposites formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification, *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8, 2000
- [6] *Vaxman A., Lidor G., Shalom R., Narkis M., Siegmann A., Tzur A.*: Polypropylene/Clay Nanocomposites: Characterization and Interpretation of Structure – Property Relationships, ANTEC 2003, 1357-1361, 2003
- [7] *Narh K. A., Bhaskar A., Tortorella N., Beatty C. L.*: Effect of Compatibilizer Concentration on Properties of Polypropylene-Clay Nanocomposites, ANTEC 2003, 3717
- [8] *Wang Y., Chen F.-B., Li Y.-C., Wu K.-C.*: Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 100, 2004
- [9] *Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.*: Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight, *Polymer*, 42, 9929-9940, 2001

- [10] *Ahmadi S. J., Huang Y. D. and Li W.:* Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites, *Journal of Material Science* 39, S. 1919-1925, 2004
- [11] *Yeh Wang, Feng-b. Chan, Kai-C. Wu:* Twin-Screw Extrusion Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites Modified by Maleated Polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, S. 100-112, 2004
- [12] *Zhu L., Xanthos M.:* Effects of Process Conditions and Mixing Protocols on Structure of Extruded Polypropylene Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, S. 1891-1899, 2004
- [13] *M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco:* Effect of processing Conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites, *Polymer* 46, S 10237-10245, 2005
- [14] *Vaia R. A.:* Structural Characterisation of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer-Clay nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd, S. 229-266, 2000
- [15] *Wagener R., Reisinger T.J.G.:* A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer* 44, 7513-7518, 2003
- [16] *Yeh Wang, Feng-b. Chan, Kai-C. Wu:* Twin-Screw Extrusion Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites Modified by Maleated Polypropylenes, Part B, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, S. 111-124, 2004
- [17] *Gschweidl M.:* Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von PP mit Nanofüllstoffen – verbesserte Materialtypen für die Extrusion geschäumter Halbzeuge, *Studienarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben*, 2005
- [18] *O. Univ. Prof. Dr. Günter R. Langecker:* Vorlesungsunterlagen aus Rheologie II, WS 2002/2003

- [19] *Grote K. H., Feldhusen J.*: *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer Verlag, Berlin, S. E28-E29, 2005
- [20] *Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L. J., Tomasko D. L.*: Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1562-1570, 2002
- [21] *Gilman J. W., Kashiwagi T.*: *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites with Conventional Flame Retardants*, John Wiley & Sons Ltd, S. 196-205, 2000
- [22] *Matayabas J. C., Turner S. R.*: *Nanocomposites Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate*, John Wiley & Sons Ltd, S.207-224, 2000
- [23] *Maag Pump Systems*: *Betriebsanleitung Zahnradpumpe extrex*, Schweiz, 1996
- [24] *M. Erdmann, H.-G. Fritz*: *Compatibilizer-Konzepte für Nanocomposites*, Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart, Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, S. 1-10, 2003
- [25] *Li J., Zhou C., Wang G., Zhao D.*: Study on Rheological Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 3609, 2003
- [26] *Zhao J., Fibiger R., Pham H., Roberman N., Liu L., Garcia-Meitin E., Juarez V., King D.*, Rheological Charakterization of Polystyrene-Clay Nanocomposites as they Relate to the Degree of Exfoliation and Dispersion, ANTEC 2004, 1714-1722, 2004
- [27] *Gopakumar T. G., Lee J. A., Kontopoulou M., Parent J. S.*: Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, 43, 5483, 2002
- [28] *Xu W., Liang G., Wang W., Tang S., He P., Pan W. P.*: PP-PP-g-MAH-Org-MMT Nanocomposites. I. Intercalation Behavior and Microstructure, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 3225-3231, 2003

[29] O. Univ. Prof. Dr. Günter R. Langecker: Vorlesungsunterlagen aus Kunststoffverarbeitung I, SS 2001

[30] *Stephan Laske*: Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von unverzweigten Polypropylen mit Nanofüllstoffen im Hinblick auf das Extrusionsschäumen, Diplomarbeit am Institut für Kunststoffverarbeitung, MUL, 2005