

## Möglichkeiten zur Herstellung von technischen PA6-Multifilamentgarnen unter Einsatz von nanoskaligen Additiven (AiF 15472 / N)

**Autoren** Dr. Rainer Gutmann  
Dipl.-Chem. Reza Sarbandi

**Erschienen** 28.06.2010

### Einleitung

Der Einsatz von "verstärkten" polymerer Werkstoffe gewinnt im Bereich technischer Textilien zunehmend an Bedeutung. So kann z.B. durch Implementierung nanopartikulärer Strukturen im Innern einer (Polymer)matrix deren Zähigkeit und Belastbarkeit gegen Druck oder Zug verbessert werden. Dabei könnten die Nanopartikel die Aufgabe übernehmen, den inneren Aufbau der Matrix durch Bildung einer Vielzahl von "Fixpunkten" zu verfestigen. Als wissenschaftlich-technische Voraussetzung gilt dabei, dass die Nanoteilchen sowohl unter den Bedingungen ihrer Herstellung, Formulierung bzw. Lagerung und Handhabung sowie bei der Verarbeitung gemeinsam mit dem Matrixpolymer nicht wieder agglomerieren dürfen. Zu dieser Problemstellung existieren bereits einige wissenschaftlich-technischen Lösungen. So werden dazu im Bereich der Fasern- und Textilherstellung vor der Extrusion Nanopartikel in die Polymermatrix einbettet, d.h. ein (Nano-)Komposit herstellt. Dessen Struktur bestimmt die makroskopischen Eigenschaften der Fasern, aber auch die mikroskopischen, kristallin-amorphen Strukturen, die bei der Fadenbildung entstehen. Wichtige Verbindungen sind in diesem Zusammenhang Salze, Metall(oxid)e oder Silikate, die in feinsten Verteilung als Nanopartikel zugesetzt werden und direkt, als Träger einer Funktionalität oder als Nukleierungsmittel, bzw. indirekt, als "Strukturverfestiger", wirksam werden können [1].

Leider besitzen die genannten Additive aber zum Teil auch eine katalytische Aktivität, so dass sie bei ihrem Einsatz auch Abbaureaktionen des Polymers beschleunigen und so ihre positive Wirkung auf die Struktur, die Geometrie oder andere Eigenschaften der Filamente bedeutungslos machen.

Trotz dieser Problematik werden schon seit langem bei der Verarbeitung von polymeren Werkstoffen Additive in Form von gemahlenden Füllstoffen – u.a. auf Basis von Talkum, Kaolin oder Kreide – aber auch in Form von feinst verteiltem Ruß zugesetzt, um die Materialeigenschaften und die Verarbeitbarkeit zu verbessern [2-4]. Eine entsprechende Modifizierung von Polymeren für die Faserherstellung, durch Zugabe von Partikeln unterschiedlichster Teilchengröße die mechanischen Fasereigenschaften zu verbessern, war in der Vergangenheit jedoch kaum erfolgreich und führte in der Regel zum gegenteiligen Effekt. Die einzige großtechnisch wichtige Anwendung blieb daher im Faserbereich die Mattierung, bei der hauptsächlich Titandioxid meist in Konzentrationen unter 0,5 % (halbmatte Typen) und Teilchendurchmessern wenig unter 1 µm zugesetzt wurden, so dass daraus in der Regel keine Verarbeitungsprobleme oder sonstige Nachteile resultierten. Das Ziel, die mechanischen Eigenschaften der reinen Faser durch Zusatz von "Füllstoffen" zu verbessern, wurde erst in den letzten Jahren dadurch technisch erreichbar, dass nanoskalige Metalloxide verfügbar wurden, die bei ihrem Einsatz, in wirksamen Konzentrationen zugesetzt werden und dabei nicht die üblichen Nachteile hinsichtlich Verarbeitbarkeit (Sprödigkeit) oder katalytischer Effekte (Initiierung von Abbaureaktionen im Polymer) mit sich bringen. Bei den hier untersuchten anorganischen Nanopartikeln sollten nur diejenigen Füllstoffe betrachtet werden, die in der Lage sind einen "aktiven Verstärkungseffekt" hervorzurufen, die also nicht nur Füllstoffe im eigentlichen Wortsinn – das heißt billigere Ersatzstoffe – darstellen. Die Wirkungsweise dieser Substanzen wird dabei nach drei Prinzipien unterschieden [2]. Zum einen können chemische Bindungen zwischen den Komponenten, z.B. Ruß und Gummi, aufgebaut werden, die zu einer Verstärkung des Materials, hier des Autoreifens, führen, zum anderen können in eine polymere Matrix eingelagerte Partikel nicht nur aufgrund ihres eigenen Platzbedarfs die Beweglichkeit der Polymerketten behindern und damit die Glasumwandlungstemperatur des Polymers erhöhen, sondern auch zu einer Erhöhung der strukturellen Ordnung (Kristallinität, Orientierung) der Polymeranteile in der unmittelbaren Nachbarschaft des Partikels beitragen [5]. Das dritte Verstärkungsprinzip resultiert aus der Tatsache, dass die Molekülketten an der Füllstoffoberfläche bei einer Kraftbeanspruchung (Schlag) abgleiten können und dadurch die in das System eingebrachte Energie besser verteilt wird (Zähigkeitsverbesserung).

Das was die Verwendung von Nanopartikeln als Füllstoffe in thermoplastischen Polymeren auszeichnet ist die Tatsache, dass nanoskalige Partikel – besonders solche mit Schichtstruktur – eine erheblich größere Grenzfläche zum umgebenden Polymer hin ausbilden können als dies bei größeren Partikelabmessungen der Fall ist. Dies hängt auch damit zusammen, dass durch spezielle Techniken Polymermaterial zwischen die Schichten eingelagert (Interkalation) und diese dadurch weiter dispergiert werden. Auf diese Weise können die mechanischen Eigenschaften von Teppichfasergarnen entscheidend verbessert werden [6]. Entsprechend modifizierte Nanomaterialien sind inzwischen auch kommerziell erhältlich. Die so erzielte verbesserte Festigkeit, Steifigkeit, Wärme- und Dimensionsstabilität, Gasdichtigkeit oder Schlagzähigkeit wird auch mit der Bildung von gerüstartigen Strukturen erklärt [7,8]. Während zur Verwendung von Schichtsilikaten (Bentonite, Montmorillonite) [6,9-11] bereits eine ganze Reihe von Informationen vorliegen, finden sich zum Einsatz anderer Nanopartikel aus Titandioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Aluminiumoxid in Fasern aus PA6 recht spärliche Hinweise [8,12,13], und dann eher im Spritzgussbereich.

Neben der diskutierten Wirkung der Nanopartikel auf die mechanischen und die Gebrauchseigenschaften der hergestellten Produkte haben diese auch eine Wirkung auf die Strukturbildung im Herstellungsprozess. Die gefundenen mechanischen Eigenschaften sind letztendlich auch eine Folge der durch die Nanopartikel veränderten Strukturbildung. Liegen jedoch bei der Verarbeitung des Polymers Scherkräfte an oder wirken in der Schmelze Zugspannungen orientierend auf die Polymerketten, so können die im Faserspinnprozess unter der Wirkung der Spinnengeschwindigkeit vororientierten Polymerketten kristallisieren. Die eingebetteten Nanopartikel sind in diesem Fall in der Lage den Vorgang noch zu beschleunigen, indem sie als Kristallisationskeime wirken, an denen das Kristallitwachstum der Polymerketten frühzeitig seinen Anfang nimmt. Das so initiierte Kristallisationsverhalten hat zwei weitere Effekte auf die Struktur der hergestellten Faser. Erstens wird dadurch eine höhere Orientierung und Gesamtkristallinität erzeugt [10-11] und zweitens nimmt mit steigendem Nanopartikelgehalt die Kristallitgröße ab; bei steigender Kristallinität wird also auch ein dichteres kristallines Netzwerk aufgebaut [14,15].

## Experimentelles

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde zum einen der Einfluss verschiedener Metall-oxid-Nanopartikel auf den strukturellen Aufbau von PA6-Filamenten untersucht, im Hinblick auf die praktische Anwendung wurde andererseits auch geprüft, ob unter der Wirkung dieser Nanopartikel die Bildung eines möglicherweise dichteren kristallin-amorphen Netzwerks erreicht werden kann, woraus bessere mechanischen Eigenschaften und insbesondere eine bessere Quersfestigkeit resultieren. Untersucht wurden dabei Siliziumoxid-, Aluminiumoxid- und Ceroxidtypen, die sich in ihrer Primärteilchengröße und der Oberflächenmodifizierung unterschieden.

Tabelle 1: Zur Kompositherstellung eingesetzte Nanopartikel

Typ	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	mittl. Teilchengröße [nm]	Zustandsform	Farbe
Si-oxid SOA	50 ± 15	40	Pulver	weiß
Si-Oxid SOB	150 ± 15	14	Pulver	weiß
Al-oxid ALO	60 ± 10	17	Pulver	weiß
Ce-oxid CEO	50 ± 10	70	Pulver	weiß bis gelblich

Um mit diesen Partikeln Nanokomposite zu erzeugen, wurden zwei Methoden angewendet, die auf unterschiedliche Art und Weise zum Ziel führen können, indem zwischen die Schichten des Nanopartikelkristalls anderen Moleküle eingebracht werden. Diese Methoden waren: die Schmelzeinterkalation (Compoundierung) und die in-situ Polymerisation. Die Anwendung und die erreichten Ergebnisse werden im Folgenden separat für jede Methode dargestellt.

### Schmelzeinterkalation (Compoundierung)

Das Ziel beim Compoundieren ist es, eine hohe Partikelbeladung der Polymermatrix zu erreichen, um dieses Masterbatch später als Partikellieferant im Extrusionsprozess dem reinen Polymer in der benötigten Konzentration zuzusetzen. So wurden 10% bis 30 % an unterschiedlichen Nanopartikeln in ein Standard-Polyamid 6-Granulat mit einer relativen Viskosität von 2,4 (1 % in 96 %iger Schwefelsäure) eingearbeitet.

Zuvor wurden beide Komponenten getrocknet, das Polymer 24 Stunden bei 90 °C im Vakuumtaumeltrockner, die eingesetzten Nanopartikel 24 Stunden bei 110 °C im Vakuumofen. Zur Herstellung der Nanokomposite wurden die Komponenten im gewünschten Mischungsverhältnis in den Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders dosiert und zu einem Polymerstrang extrudiert, der anschließend granuliert wurde. Dabei ist das wichtigste Ziel, eine homogene Verteilung ohne Agglomeration der Nanopartikel sowie, wenn möglich, einen positiven Effekt auf die thermischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nanokomposite zu erreichen. Die thermische Stabilität wurde durch thermo-gravimetrische Messung mittels TGA bestimmt. Dazu wurde der prozentuale Gewichtsverlust der Proben bei Erwärmung unter Stickstoff mit einer Heizrate von 5 °C/min im Bereich von Raumtemperatur bis 600 °C erfasst. Aus dem Kurvenverlauf wurden als Zersetzungstemperaturen die Temperatur bei einem jeweiligen Gewichtsverlust von 40 % und für den Beginn der Zersetzung die Temperatur bei einem Gewichtsverlust von 10 % definiert. Diese Werte sind in der Abb. 1 für die 20 %igen Nanokomposite dargestellt.

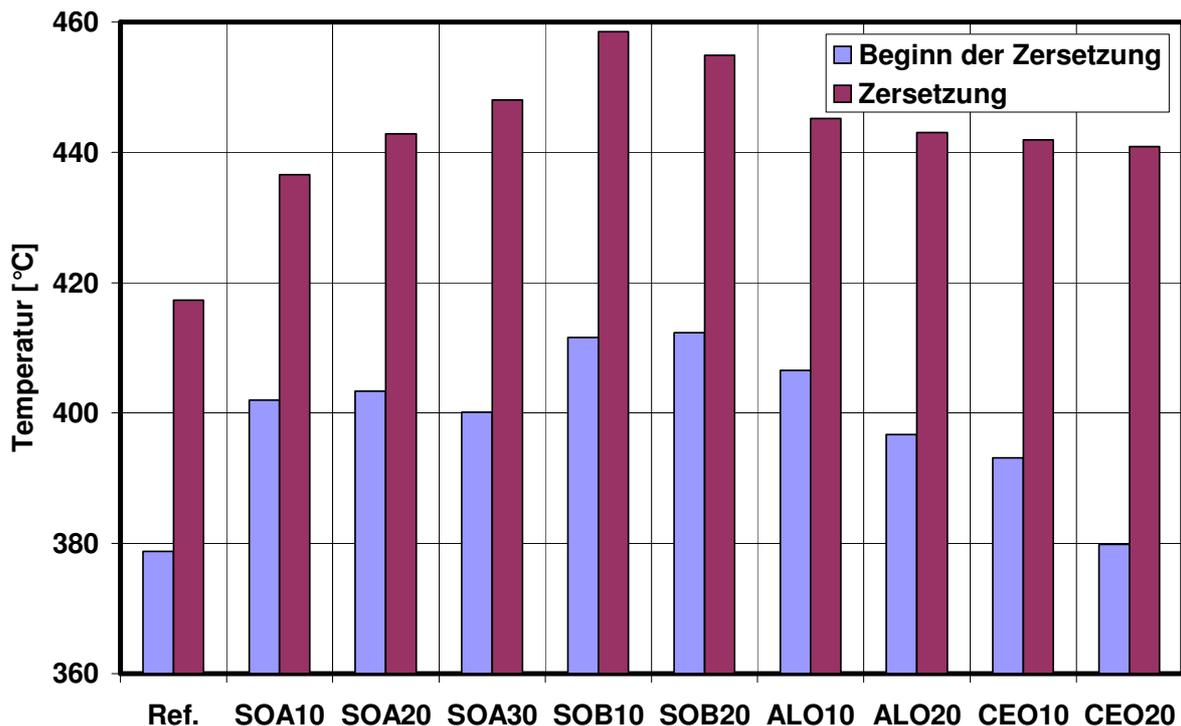


Abb. 1: Zersetzungstemperaturen aus TGA-Messungen

Im Vergleich zum reinen PA6 liegen alle ermittelten Zersetzungstemperaturen über dieser Referenz, d.h. sie sind thermisch stabiler. Als Ursache dafür kann eine starke Wechselwirkung zwischen der polymeren Matrix und den Nanopartikeln angesehen werden, welche zu einer verringerten Kettensegmentbeweglichkeit und damit zu einem Kettenbruch erst bei höherer Temperatur führt. Auch die Anzahl derartiger Wechselwirkungen zwischen Nanopartikel und Polymermatrix spielt dabei eine Rolle, sie steigt mit der Partikelkonzentration sowie mit zunehmender Feinheit der Partikel, feinere Partikel bauen bei gleicher Konzentration mehr Wechselwirkungen auf. Außerdem ist eine Konzentrationsabhängigkeit der Art zu beobachten, dass sich bei zunehmenden Nanopartikelgehalten der Beginn der Zersetzung im Falle der Aluminiumoxid- und Ceroxidpartikel zu niedrigeren Temperaturen hin verändern. Der entgegengesetzte Verlauf für die Konzentrationsabhängigkeit der Starttemperaturen für die Zersetzung bei den Kompositen mit Aluminiumoxid- bzw. Ceroxidpartikeln legt eine Agglomeration der jeweiligen Partikel bei der höheren Anwendungskonzentration nahe.

Neben der Wirkung der Nanopartikel auf die Thermostabilität, beeinflusst deren Anwesenheit in den Nanokompositen auch das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Polymermatrix. Dabei spielen die beiden unterschiedlichen Kristallstrukturen, die im kristallinen PA6 auftreten können, sowie die im Spinnprozess erzeugte Kristallitgröße eine entscheidende Rolle (Abb. 2). So zeigt das Referenz-PA6 zwei Schmelzpeaks bei 227 °C und bei 216 °C, die einerseits der  $\alpha$ -Form und andererseits der  $\gamma$ -Form zuzuordnen sind. Die Lage dieser Peaks wird außer von der Kristallform auch von der Kristallitgröße beeinflusst, wobei größere Kristallite mit höheren Schmelztemperaturen korrelieren. Vor diesem Hintergrund können die in der Abb. 2 dargestellten Ergebnisse folgendermaßen interpretiert werden: da bei Zusatz von Nanopartikeln zum Standard-PA6 in allen Fällen die Schmelztemperaturen zu niedrigeren Werten hin verschoben werden, d.h. die gebildeten Kristallite kleiner sind als im reinen PA6, kann auf eine Wirkung der Nanopartikel als Keimbildner geschlossen werden. Außer beim zugesetzte Ce-Oxid verschwindet dabei gleichzeitig der Schmelzpeak für die  $\gamma$ -Form, unabhängig von der Art und Konzentration des Nanopartikelzusatzes.

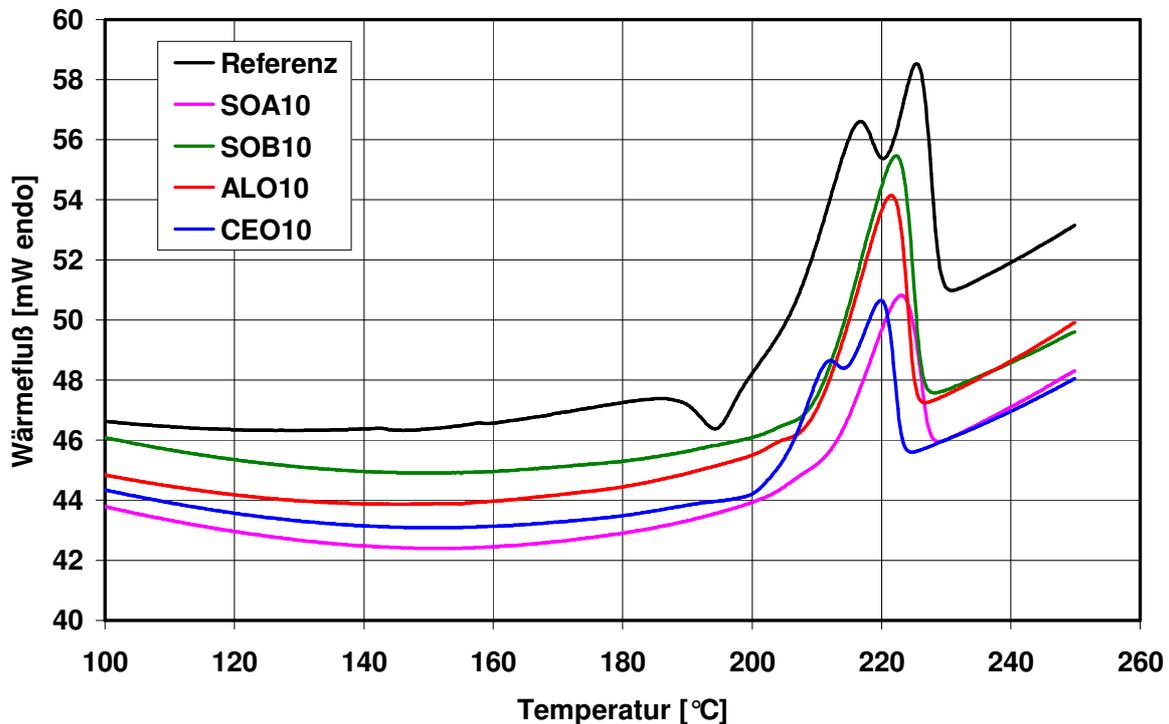


Abbildung 2: Schmelzpeaks der 10%igen Nanokomposite aus DSC-Messungen

Die Wirkung der Nanopartikel als Keimbildner findet sich dann auch wieder in den Kristallisationskurven der DSC-Messungen. Hier zeigen alle Nanokomposite eine um fast 20 °C höhere Kristallisationstemperatur als das reine PA6, wobei die Unterschiede zwischen den einzelnen Nanopartikeltypen eher klein sind. Die beobachtete Wirkung beruht also hauptsächlich auf der physikalischen Anwesenheit als Kristallisationskeim und weniger auf dessen Chemie.

Nach der Charakterisierung wurde jedes hergestellte Masterbatch (MB) nach einem Schnellspinnverfahren (POY) bei einer Wickelgeschwindigkeit von 4500 m/min zu Garnen mit unterschiedlichen Partikelendkonzentrationen verarbeitet. Die nach der Garnherstellung gemessenen mechanischen Garndaten spiegeln neben den prozessbedingten niedrigen Dehnungs- und hohen Festigkeitswerten auch die Wirkung der Nanopartikelzusätze deutlich wider. Generell gilt dabei, dass mit steigendem Nanopartikelgehalt die Festigkeits- und Dehnungswerte zurückgehen. D.h. prinzipiell wirken die Zusätze störend auf die erreichbaren mechanischen Eigenschaften. Ein besonderer Einfluss aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen des verwendeten MB (10 %, 20 % bzw. 30 %) ist jedoch nicht erkennbar.

Alle gemessenen Festigkeiten und Dehnung werden nur von der Endkonzentration (1 % bzw. 3 %) der Nanopartikel bestimmt und zeigen unabhängig von der MB-Konzentration nahezu gleiche Werte (Abb. 3). Etwas anders verhält sich hier nur das Ce-oxid, das bei höherer Anwendungskonzentration im Garn praktisch zu keiner Festigkeitsveränderung führt.

Äußert sich wie gezeigt der generelle Nanopartikelzusatz durch eine geringe Abnahme der Festigkeits- und Dehnungswerte im Vergleich zur unmodifizierten Referenz, so ist bei Betrachtung des Anfangsmoduls eine klare Zunahme gegenüber dem reinen PA6 zu beobachten. Hier zeigt

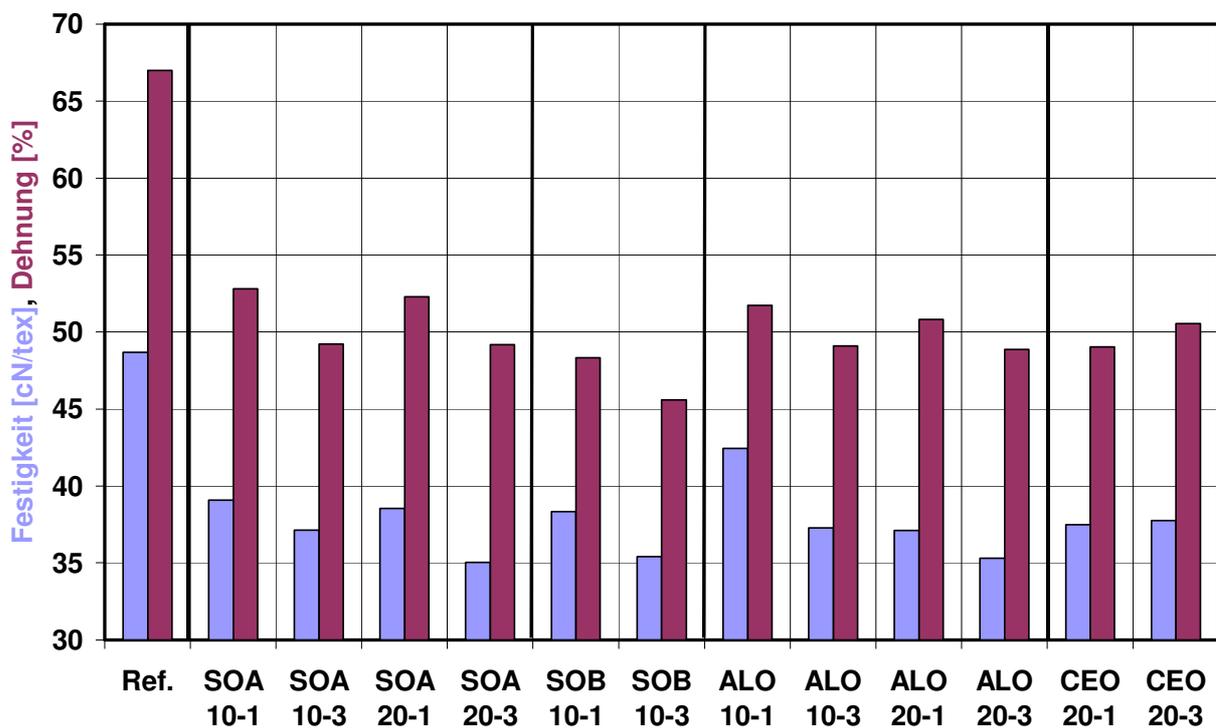


Abb. 3: Mechanische Eigenschaften der POY-Garne in Abhängigkeit von Nanopartikeltyp und Nanopartikelkonzentration

sich bei allen eingesetzten Nanopartikel eine signifikante Erhöhung der Anfangszugkräfte gegenüber dem Referenzgarn, welches im Durchschnitt nur rund halb so hohe Werte erreicht wie die modifizierten Garne. Wieder bildet das Ce-oxid eine gewisse Ausnahme, denn die Garne mit diesem Nanopartikelzusatz besitzen im Vergleich zu den anderen Nanopartikeln nicht denselben großen Abstand zum Referenzgarn, obwohl sie immer noch klar über diesem liegen.

## Zusammenfassung der Compoundiererergebnisse

Auf Basis von kommerziell verfügbaren Ausgangsstoffen, PA6-Granulat für Textilanwendungen, zwei Siliziumoxid-, einem Aluminiumoxid- sowie einem Ceroxidpulver in Nanopartikelform, konnten problemlos Masterbatchgranulate mit 10 %, 20 % und 30 % Partikelgehalt hergestellt werden. Die thermischen Stabilitäten der amorphen Komposite werden durch die Nanopartikelzusätze verbessert, d.h. die Zersetzungstemperaturen liegen alle über derjenigen für das reine PA6. Beim Schmelz- und Kristallisationsverhalten wirken die Nanopartikel wie erwartet als Kristallisationskeime und führen gegenüber dem reinen PA6 zu rund 20°C höher liegenden Kristallisationstemperaturen. Die Schmelztemperaturen werden dem gegenüber durch die Kristallitgröße d.h. die Vielzahl der gebildeten kleinen Kristallite bestimmt und liegen einige Grade niedriger als bei der Referenz.

Das Ziel, aus Masterbatchgranulat und kommerziellem PA6-Granulat Filamentgarne mit unterschiedlichen Nanopartikelkonzentrationen herzustellen, konnte in allen Fällen unter POY-Bedingungen erreicht werden. Dabei fallen die mechanischen Eigenschaften der modifizierten Garne gegenüber dem reinen PA6-Garn etwas ab, sind aber mit Festigkeitswerten von 40 cN/tex noch immer als gut zu bewerten. Dieser Abfall resultiert aus einer nicht ausreichenden Anbindung der Nanopartikel an die Polymermatrix, wodurch der Zusammenhalt zwischen den Polymerketten reduziert wird, nicht aber der Strukturaufbau in der Faser. Dies belegen die mehr als doppelt so hohen Modulwerte der modifizierten Garne im Vergleich mit dem reinen PA6-Garn, denn die Anwesenheit der Nanopartikel als Kristallisationskeime führt zur Bildung eines dichten Netzwerks aus kleinen Kristalliten, was sich in hohen Anfangskräften im Zugversuch äußert.

## In-situ Polymerisation

Um die grundsätzlichen Schwierigkeiten mit Benetzung und Penetration bei Nanopartikeln im Compoundierprozess zu umgehen, wurde als zweites Herstellungsverfahren für die Komposite die Einarbeitung der Nanoteilchen in das Polymer während der Polymersynthese untersucht. Dazu wurden im Gegensatz zum Compoundieren keine Nanopulver sondern in Wasser oder Alkohol dispergierte Partikel eingesetzt, die sehr gut unter den Bedingungen der Caprolactampolymerisation der Reaktionsmischung zugesetzt werden können und unter Beibehaltung ihrer feindispersen Verteilung im wachsenden und viskoser werdenden Polymer in ihrer Verteilung erhalten bleiben.

Die eingesetzten Partikeldispersionen waren kommerzielle Marken oder Entwicklungsmuster, die entweder als wässrige Systeme oder in Lösungsmittelmischungen auf Basis von i-Propanol dispergiert vorlagen. Die bei der Synthese angestrebten Endkonzentrationen der Partikel bezogen auf das Polymer waren 0,5%, 1%, 2% und 4%. Die technischen Daten der untersuchten Systeme sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Eingesetzte Nanopartikeldispersionen

Bezeichnung	Typ	Dispersion	Partikelkonzentration [%]	mittlere Teilchengröße [nm]
SOC	SiO <sub>2</sub>	alkoholisch	25%	20
SOD	SiO <sub>2</sub>	alkoholisch	20%	20
SOE	SiO <sub>2</sub>	alkoholisch	25%	20
SOF	SiO <sub>2</sub>	wässrig/alkoh.	25%	20
SOG	SiO <sub>2</sub>	wässrig/alkoh.	20%	20
AL1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wässrig	50%	40
CE1	CeO <sub>2</sub>	wässrig	18%	10

Neben den industriellen Nanopartikeldispersionen wurden auch einige selbst hergestellte wässrige und alkoholische Dispersionen aus den bereits oben verwendeten Si-oxidpulvern (SOA und SOB) eingesetzt, um bei Verwendung derselben Ausgangsprodukte einen Vergleich der beiden Methoden: Einarbeitung über die Schmelze und Einarbeitung während der Polymerisation, vornehmen zu können. Die Herstellung dieser Dispersionen erfolgte durch Einbringen der Nanopartikel in das flüssige Medium und anschließende feine Dispergierung mit dem Ultra-Turax bzw. im Ultraschallbad, wobei sich zwischen diesen beiden Verfahren keine Unterschiede hinsichtlich der erreichten Verteilung ergaben. Unterschiede ergaben sich dagegen sehr wohl, wenn das Dispergiermedium verändert wurde, wie durch die Bestimmung der Partikelgröße in wässriger bzw. ethanolischer Lösung am Beispiel der Si-oxidnanopartikel (SOA) gezeigt werden konnte (Abb. 4). Die Teilchengrößemessungen erfolgten mittels Lichtstreuung an 1 %igen Dispersionen. Aufgrund der gefundenen erheblichen Differenz von 40 nm, war es im Hinblick auf einen späteren Einsatz in der PA6-Synthese interessant, beide Systeme hinsichtlich ihrer Wirkung weiter zu verfolgen.

Dazu wurden jeweils unter sechsstündiger Behandlung im Ultraschallbad bei Raumtemperatur die entsprechenden Dispersionen mit SOA- sowie SOB-Nano-partikeln in 1,5 %iger bis 15 %iger Konzentration hergestellt und davon dann eine abgemessene Menge den Ausgangskomponenten der Synthesereaktion zugesetzt, so dass bezogen auf das Polymer zwei Endkonzentrationen – von 0,05% und 0,5% – realisiert wurden. Schwierig war dies im Falle der Herstellung der hohen wässrigen Konzentrationen, die pastös sind, denn bei Zusatz dieser Dispersionen durfte der Gesamtanteil an Wasser (3 % bezogen auf das Caprolactam) in der Mischung der Synthesekomponenten nicht überschritten werden, wenn ein ausreichender Polymerisationsgrad erreicht werden soll.

Die Herstellung der Nanokomposite erfolgte in einem ölbeheizten 5 l-Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Edelstahlrührer, heizbarem Steigkühler und elektrisch beheiztem Ablassventil am Reaktorboden. Eingesetzt wurden pro Ansatz dabei 1000 g Caprolactam, 40 g Aminocapronsäure als Starter, 4 g Terephthalsäure als Kettenregler, 30 g Wasser sowie 5 g bis 20 g Nanopartikel in Form von 20 ml bis 80 ml einer maximal 25%igen wässrigen/alkoholischen Dispersion. Nach Reaktionsende wird die flüssige Schmelze unter leichtem Stickstoffdruck über eine 4 mm Düse aus dem Reaktor als Strang in ein Eisbad abgelassen. Anschließend wird der Polymerstrang granuliert, mit destilliertem Wasser ausgekocht und vor der Extrusion bei 80 °C während zwölf Stunden im Trockenschrank getrocknet.

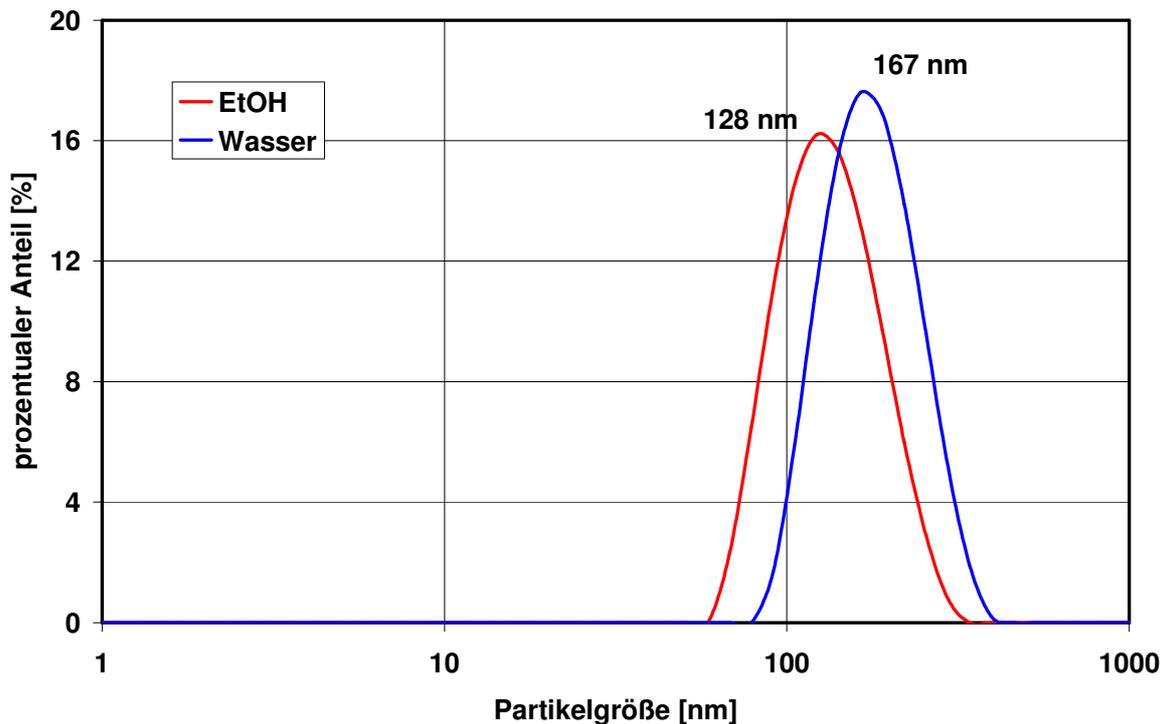


Abb. 4: Teilchengröße und Größenverteilung von Si-oxidnanopartikeln (SOA), gemessen in 1 %igen Dispersionen mit Wasser und Ethanol

Zur Charakterisierung der produzierten Granulate dienten einerseits Messungen der relativen Lösungsviskosität (1%ige Lösung in 96%iger Schwefelsäure bei 25,00°C) sowie die Bestimmung der Farbe des Granulates unter Verwendung der CIEL \*a\*b-Werte aus der farbmetrischen Messung am Spectraflash 500 von Datacolor. Diese Ergebnisse sind in der Übersicht in Tabelle 3 wiedergegeben. Man erkennt darin signifikante Unterschiede zwischen den Nanopartikeln, d.h. deren Wirkung auf den Molekulargewichtsaufbau bzw. die erreichte Viskosität und auf die Farbe des Polymers.

Tabelle 3: Charakteristika der hergestellten Granulate

Bezeichnung	Konzentration im Polymer	rel. Lösungsviskosität	Farbwert L*	Farbwert a*	Farbwert b*
Referenz	-	2,32	67,45	-4,30	13,23
SOC	0,5%	1,70	62,74	-2,85	13,39
SOD	0,5%	1,63	65,09	-2,99	15,93
SOE	0,5%	1,80	68,19	-4,13	11,94
SOF	0,5%	2,58	66,12	-4,26	11,91
SOF	2%	2,58	72,88	-6,00	15,95
SOG	0,5%	2,21	67,31	-4,62	11,62
SOG	2%	2,78	69,84	-5,26	11,84
AL1	1%	2,30	72,57	-6,46	13,26
CE1	4%	1,54	43,98	-0,65	9,98

Für die letztere der beiden Größen ist besonders der niedrige L-Wert des Ce-oxid-modifizierten PA6 auffallend, welcher z.T. auf die höhere Partikelkonzentration im Vergleich zu den anderen Proben zurückzuführen ist und z.T. auf dessen dunklere Eigenfarbe. Ein Einfluss des Ce-oxids im Sinne eines katalytischer Abbau des Polymers kann aufgrund der niedrigen erreichten aber für den Spinnprozess noch ausreichenden Viskosität diskutiert werden, ist aber als Ursache für die Verfärbung vermutlich weniger bedeutend. Die meisten anderen eingesetzten Nanopartikel erreichten in der Synthese recht gute Viskositäts- und Farbwerte, die alle im Bereich des nicht modifizierten PA6 lagen. Deutlich niedrigere Viskositäten ergaben sich nur bei all jenen Si-oxid-dispersionen (SOC, SOD, SOE), die in einem rein alkoholbasierten Lösungsmittelgemisch vorlagen. Möglicherweise fungiert der Alkohol hier als Kettenregler in der Form, dass er einen Teil der Carboxylendgruppen vorübergehend blockiert.

Auch die mit den selbst hergestellten Dispersionen in der Synthese erhaltenen Polymere zeigen recht gute Viskositäten (1 % in 90 %iger Ameisensäure), wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist. Mit steigenden Nanopartikelkonzentrationen nehmen die gemessenen Werte dabei etwas ab, was sicher auf die durch die Nanopartikel reduzierte Wechselwirkung zwischen den Polymerketten zurückzuführen ist.

Der Vergleich der wässrigen und der alkoholischen Dispersion des SOA.05 lässt dann aber wiederum eine höhere Viskosität für die ethanolische Dispersion erkennen, welche die kleinere mittlere Teilchengröße (s.o.) dafür aber die größere Teilchenzahl besitzt und somit also die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und damit Viskosität stärker reduzieren sollte.

Tabelle 4: Viskosität von Polymeren mit selbst hergestellten Nanopartikeldispersionen

Probe	Partikelkonz. [%]	Dispergator	relative Viskosität
Referenz	0	Wasser	2,89
SOA.05	0,05	Wasser	2,74
SOA.5	0,5	Wasser	2,61
SOB.05	0,05	Wasser	2,96
SOB.5	0,5	Wasser	2,89
SOA.05A	0,05	Ethanol	2,84

Die Verarbeitung aller über das PA6-Syntheseverfahrens hergestellten und mit unterschiedlichen Nanopartikeln modifizierten Polymere erfolgte in entsprechender Weise und auf der selben Anlage wie bei den Polymeren, bei denen die Nanopartikel über die Schmelze eingearbeitet wurden. Außer im Falle des mit Ce-oxidnanopartikeln modifizierten Polymers wurden alle Produkte nach dem Trocknen ohne weitere Verdünnung mit reinem PA6 direkt zur Garnherstellung eingesetzt. Das genannte Ce-oxidhaltige Polymergranulat wurde vor der Verarbeitung im Verhältnis 1 : 3 mit reinem PA6-Granulat mechanisch vermischt und zu einem Garn mit einem Endgehalt von 1 % Ce-oxid ausgesponnen. Da beim ersten Spinnversuch mit dem Al-oxidhaltigen Polymer die gewählte Spinnengeschwindigkeit von 4500 m/min zu vielen Kapillarbrüchen und damit zu einem 'flusigen' Garn führte, wurde die Wickelgeschwindigkeit für diesen und die folgenden Versuche auf 4000 m/min reduziert, was zu einer schlagartigen Verbesserung der Garnqualität führte. Erst bei den Polymeren, die mit den kommerziellen Si-oxidnanopartikeln modifiziert waren, trat dieses Problem wiederum auf. Auch dort konnte die Qualität der Garne durch Absenkung der Wickelgeschwindigkeit, diesmal auf 2000 m/min, sowie eine Erhöhung des Titers wieder an den Standard angeglichen werden. Neben den bereits genannten Anpassungen der Wickelgeschwindigkeit und des Titers, war es in manchen Fällen auch angebracht die Verarbeitungstemperatur zu reduzieren.

Dies gilt besonders bei den Polymersystemen, die in der Synthese nur recht niedrige Viskositäten aufgebaut haben. Bei diesen war der Schmelzedruck im Extruder zu niedrig, so dass die Förderung zur Schmelzepumpe ungleichmäßig wurde und keine gleichmäßige Garnbildung mehr garantiert war. Deshalb wurde in diesen Fällen durch Absenkung der Extrudertemperatur die Schmelzeviskosität soweit erhöht, dass sich am Zylinderende des Extruders wieder ein Druck aufbauen konnte und die Spinnbarkeit wieder gegeben war. Die unter Anwendung dieser Maßnahmen gewickelten Garne wurden nach einer Ruhezeit von einem Tag im Normklima hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften geprüft. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden dargestellt werden, wobei, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, jeweils die Resultate der mit 4000 m/min gesponnenen Garne bzw. der mit 2000 m/min gesponnenen Garne in einem eigenen Diagramm dargestellt werden.

Betrachtet man zunächst das Reißfestigkeits-Dehnungs-Verhalten der mit 4000 m/min gesponnenen Garne (Abb. 5), so erkennt man, dass die Modifizierung des PA6 mit Nanopartikeln im Vergleich zum reinen PA6 bei einer insgesamt etwas größeren Dehnreserve zu ähnlichen Festigkeiten führt. Die in der Synthese verwendeten kommerziellen Dispersionen liefern geringere, die selbst hergestellten Dispersionen etwas höhere Werte. Bemerkenswert ist außerdem der deutlich positive Effekt der niedrigeren Partikelkonzentrationen, die offensichtlich im Spinnprozess eine hohe Wirksamkeit als Kristallisationsinitiator zeigen aber aufgrund ihrer geringen Anzahl noch nicht zu einer Störung beim Aufbau der Faserstruktur und damit der mechanischen Eigenschaften führen.

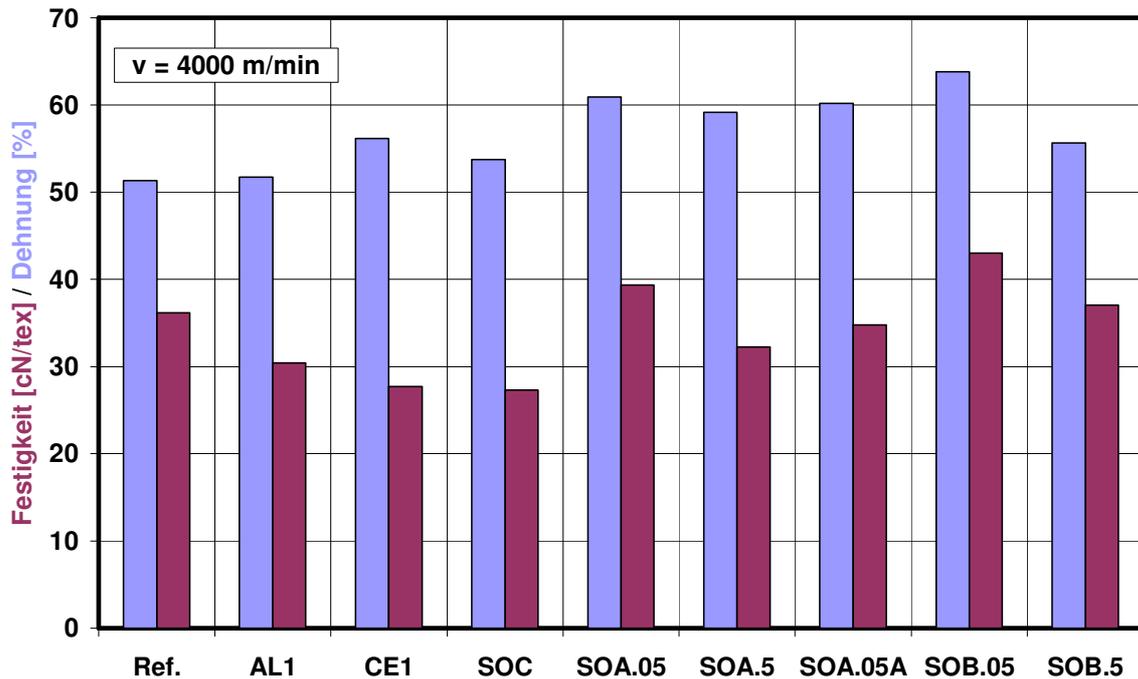


Abb. 5: Mechanische Eigenschaften von Garnen aus selbst hergestellten Polymeren ohne und mit Nanopartikelzusätzen

Den Erwartungen entsprechend, besitzen die mit niedrigerer Geschwindigkeit ersponnenen Garne höhere Dehnungen bei gleichzeitig geringeren Festigkeiten. Abb. 6 zeigt diese wechselseitige Abhängigkeit für Polymere, die ausschließlich unter Zusatz von kommerziellen Si-oxid-dispersionen hergestellt wurden. Dabei ist ein deutlicher Einfluss aufgrund der Art der Dispersion festzustellen. Die rein auf organischem Lösungsmittel basierenden Dispersionen, die ja in der Synthese nur niedrigere Viskositäten aufgebaut haben, führen auch zu entsprechend niedrigeren Festigkeiten, während die wasserhaltigen Dispersionen hinsichtlich der Garneigenschaften bei vergleichbarer Dehnung mehr als die doppelte Festigkeit erreichen. Diese Betrachtung beleuchtet zwar einen wichtigen Aspekt bei der Interpretation der erreichten Garneigenschaften, aber er ist sicher nicht der einzige. Dies zeigt der Vergleich des Einflusses von Al-oxid- bzw. Ce-oxidhaltigen wässrigen Dispersionen (AL1, CE1) und lösungsmittelhaltiger Si-oxid-dispersion (SOC) sowie der Vergleich der Si-oxid-dispersionen SOA.05 (wässrig) und SOA.05A (alkoholisch) in der Abb. 5, die jeweils ähnliche Festigkeitswerte besitzen. Hier hat wie bereits erwähnt eine höhere Einsatzkonzentration der verwendeten Nanopartikel einen erkennbar negativen Effekt auf die Garnfestigkeit.

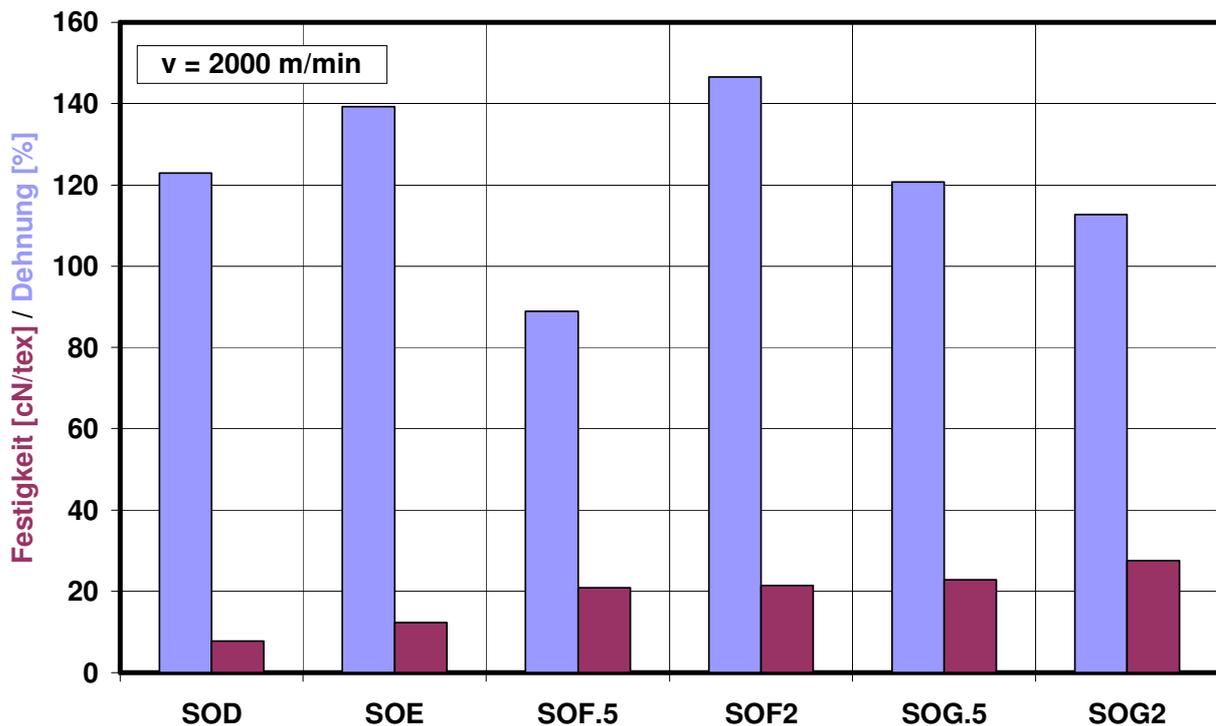


Abb. 6: Mechanische Eigenschaften von Garnen aus selbst hergestellten Polymeren ohne und mit kommerziellen Nanopartikelzusätzen

Ein etwas anderer Blickwinkel auf die unter dem Einfluss der Nanopartikel im Spinnprozess gebildeten Faserstrukturen eröffnet sich bei Betrachtung der Ergebnisse für den Anfangsmodul der Garne. Hier wird im Unterschied zur Reißfestigkeit/-dehnung die erzeugte Faserstruktur in ihrer ursprünglichen Form abgebildet, da definitionsgemäß die Formveränderung durch den Zugversuch gegen null geht. Die Faserstruktur bzw. die durch die Nanopartikel gebildeten Netzwerke setzen der längenverändernden Kraft einen umso größeren Widerstand entgegen, je dichter diese geknüpft sind. Es müssen sich daher Verfahrensparameter wie Spinnengeschwindigkeit, Viskosität oder Nanopartikelkonzentration/-größe, die einen bedeutenden Einfluss auf die sich bildenden Strukturen in der Faser haben, in dieser Messgröße besonders widerspiegeln. Daher ist der aus den Kraft-Dehnungskurven ermittelte Anfangsmodul in Abb. 7 für alle hergestellten Garne dargestellt und soll im Folgenden näher betrachtet werden. Überraschend ist dabei der ungewöhnlich große Bereich, über den sich die Messwerte erstrecken. Sie umfassen im Ergebnis eine ganze Dekade.

Abgesehen von der Unterteilung anhand der Spinnengeschwindigkeit, die aber kein generelles Unterscheidungsmerkmal darstellt, kann man drei Bereiche an Messwerten unterscheiden. Der erste umfasst die Referenz und einige mit kommerziellen oder eigenen Dispersionen hergestellte Garne, alle mit mittleren Modulwerten um 150 cN/tex. Daneben kann man zwei weitere Bereiche definieren, ebenfalls bestehend aus Garnen, die mit kommerziellen oder eigenen Dispersionen hergestellt wurden. Die erste Gruppe enthält Garne, bei denen die Modulwerte diejenigen der Mittelgruppe um das zwei- bis dreifach übersteigen, im Falle der zweiten Gruppe dagegen um ein Drittel unter denen der Referenz liegen. Versucht man eine Zuordnung der Messergebnisse zu den veränderlichen Parametern bei der Herstellung der Garne, so werden dabei die Klassengrenzen häufig überschritten. Dies zeigt sich, wie bereits angedeutet, zunächst bei der Spinnengeschwindigkeit. Zwar kann die Mehrzahl der niedrigen Modulwerte auch der niedrigeren Spinnengeschwindigkeit zugeordnet werden, doch finden sich auch für hohe Spinnengeschwindigkeiten niedrige Modulwerte, wobei hier die Referenz durchaus mit eingeschlossen ist. Der Versuch die klassifizierten Modulwerte mit der Partikelkonzentration in Verbindung zu bringen, liefert ein ähnliches Ergebnis. Zwar kann man, wie bereits bei der Reißfestigkeit beschrieben, niedrige (0,05 %) Konzentrationen an Nanopartikeln, z.B. 0,05 % SOA oder 0,05 % SOB, mit hohen Festigkeiten sowie hohe Konzentrationen, z.B. 2 % SOF oder 2 % SOG, mit niedrigen Modulwerten korrelieren, doch gibt es wiederum Ausnahmen, wie das Beispiel niedriger Modul bei niedriger Konzentration für SOA.05A zeigt. Aber auch innerhalb des mittleren Messwertbereichs findet man alle Nanopartikelkonzentrationen von 0,05 % bis 1 % wieder. Entsprechendes gilt für den Zusammenhang zwischen Viskosität und Anfangsmodul. Trotz niedriger Viskosität (CE1 und SOC) kann ein hoher Modul erreicht werden, aber eine hohe Viskosität ist keine Garantie für einen hohen Modul, wie das Beispiel SOF2 und SOG2 belegt. Wie die Diskussion der Modulergebnisse zeigt, können die oben dargestellten Zusammenhänge generell bestätigt werden, doch finden sich hier immer wieder Ausnahmen, die mit der Art der Nanopartikel und deren Morphologie an der Oberfläche zusammenhängen müssen. Da jedoch die Wechselwirkungen mit dem Matrixpolymer über die Nanopartikeloberfläche stattfinden können, ist eine veränderte Einflussnahme auf die Strukturbildung in der Faser wahrscheinlich und kann dazu führen, dass die diskutierten, rein mechanistischen Vorstellungen zur Beschreibung der Vorgänge bei der Strukturbildung und der resultierenden Effekte nicht mehr ganz ausreichen.

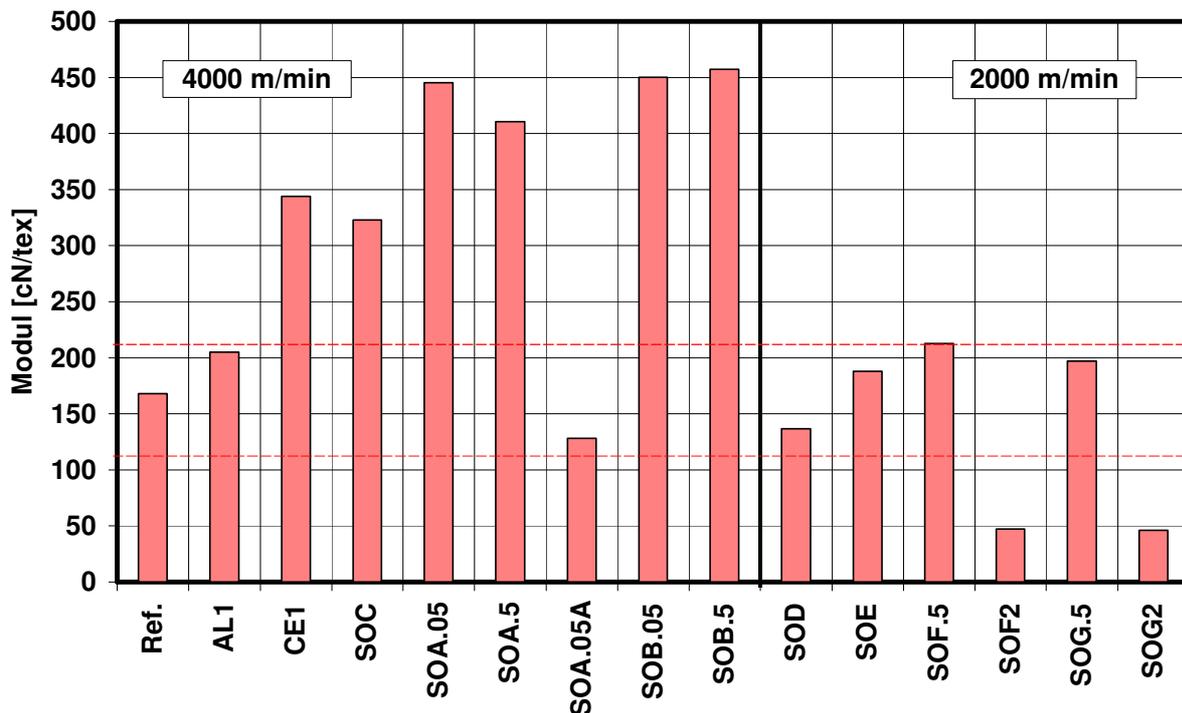


Abb. 7: Anfangsmoduln von Garnen aus selbst hergestellten Polymeren ohne und mit kommerziellen Nanopartikelzusätzen

Im letzten Abschnitt der Untersuchungen an den mit Nanopartikeln modifizierten Garnen wurde als weitere mechanische Größe die Dimensionsstabilität charakterisiert, die es im Rahmen dieser Arbeit wenn möglich zu verbessern galt. Insbesondere sollten dabei die quer zur Faserachse angreifenden Kräfte besser aufgefangen werden, die sonst zu einer Verformung des Faserquerschnitts führen und sich bei verschiedenen Anwendungen, wie z.B. textilen Filtern für Papiermaschinen oder auch Klettverschlüssen, negativ auf die Gebrauchseigenschaften auswirken können. Um hier aussagekräftige Ergebnisse zu erlangen wurden Messungen der Biegesteifigkeit durchgeführt. Dabei wird ein Fadenstück fest in eine Klemmvorrichtung eingespannt und auf einer kurzen Strecke, in unserem Fall 0,2 cm, in einem Winkel von 30 ° um einen Kraftaufnehmer 'gebogen'. Die am Kraftaufnehmer gemessene Kraft, die senkrecht auf die Faser wirkt, wird aufgezeichnet und aus jeweils vier Doppelbestimmungen wird ein Mittelwert bestimmt. Um die unterschiedlichen Garne, sprich deren unterschiedliche Titer, miteinander vergleichen zu können, wurde der Kraftmittelwert dann auf den Faserquerschnitt bezogen, der über den Titer berechnet wurde.

In gleicher Weise wurde auch aus den Reißfestigkeits-Dehnungs-Versuchen eine auf den Faserquerschnitt bezogene Anfangszugfestigkeit berechnet, die, in der gleichen Maßeinheit ausgedrückt, der Biegesteifigkeit als zu dieser senkrecht stehende in Faserachsenrichtung wirkende Kraft gegenübergestellt werden kann. Dazu wurde die Kraft bei geringster Längenänderung verwendet, das ist der zwischen 0 % und 1 % Dehnung ermittelte Anfangsmodul. Beide Kräfte – in Längs- und in Querrichtung zur Faser – beschreiben die Dimensionsstabilität der Faser, d.h. den Widerstand den diese einer Formveränderung entgegensetzt. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt wieder zweigeteilt für die mit 4000 m/min gesponnenen Garne (Abb. 8) und die mit 2000 m/min gesponnenen Garne (Abb. 9). Man erkennt, dass die Ergebnisse der Biegesteifigkeit zumindest für die hohe Spinnengeschwindigkeit den Ergebnissen für den Anfangsmodul ähneln. Insgesamt positiv ist, dass alle Werte für die modifizierten PA6-Garne deutlich über dem Wert für das reine PA6-Garn liegen, dabei spielt es keine Rolle, ob die Garne mit niedriger oder hoher Geschwindigkeit hergestellt worden sind.

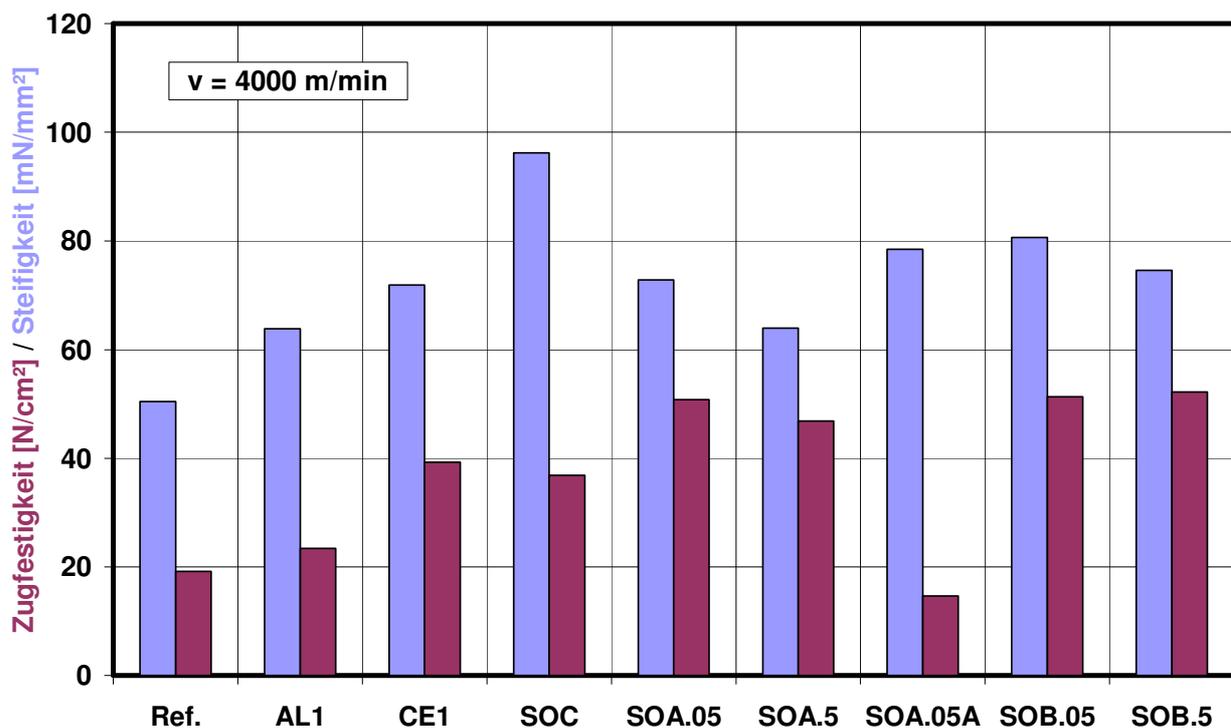


Abb. 8: Biegesteifigkeit von Garnen aus selbst hergestellten Polymeren ohne und mit kommerziellen Nanopartikelzusätzen

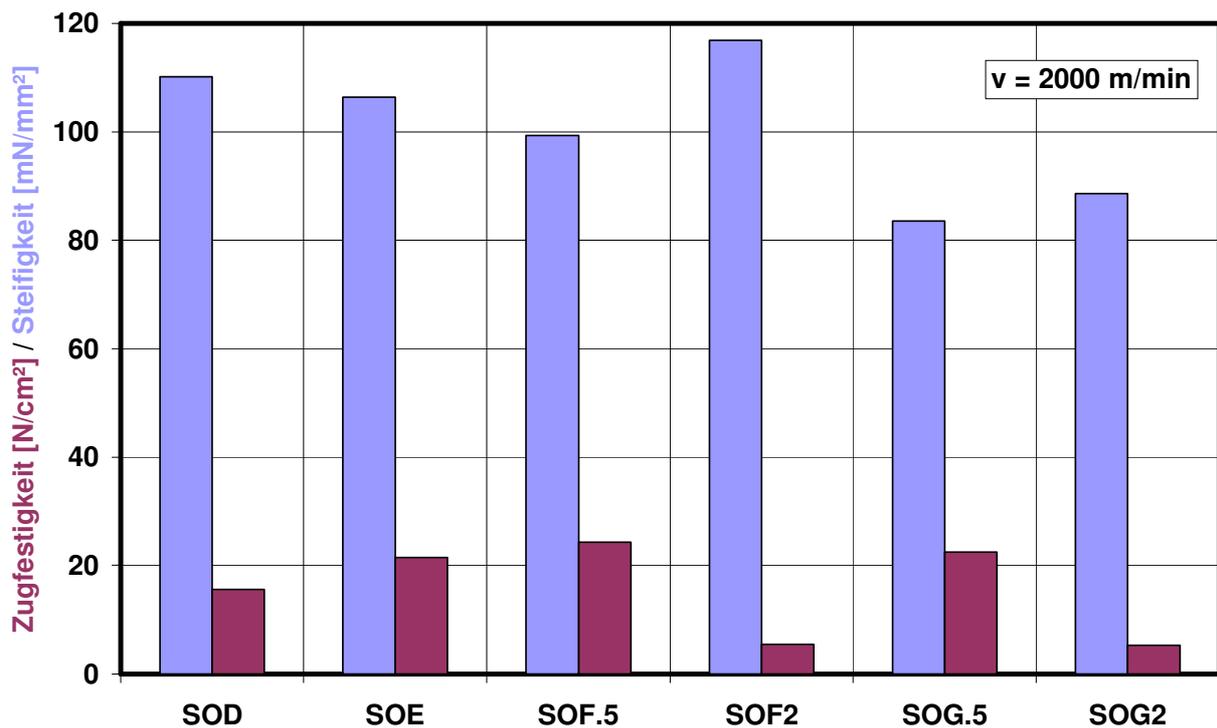


Abb. 9: Biegesteifigkeit von Garnen aus selbst hergestellten Polymeren ohne und mit kommerziellen Nanopartikelzusätzen

Betrachtet man die Ergebnisse im Einzelnen, so ist kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Nanopartikelkonzentration und den Messwerten zu erkennen. Das heißt, dass unabhängig von der Konzentration alle Nanopartikel in der Lage sind ein Netzwerk in der Faserstruktur aufzubauen, welches zu einer Verstärkung der Querfestigkeit und damit zu einer besseren Dimensionsstabilität führt. Die gleiche Aussage trifft auch bezüglich des Typs der eingesetzten Nanopartikel zu. Auch ist kein Einfluss aufgrund unterschiedlicher Viskositäten/Molekulargewichte der Polymermatrix zu erkennen, so dass man von einem mehr oder weniger gleichmäßigen Verstärkungseffekt durch das in der Faserstruktur vorliegende Netzwerk ausgehen muss, dessen innere Struktur keinen wesentlichen Einfluss auf dessen Wirksamkeit an sich hat. Wie bereits gesagt, ist der Verlauf für die Ergebnisse von Längs- und Querfestigkeit der verschiedenen Garne identisch. Die einzige Ausnahme bildet hier das Garn, welches mit der selbst hergestellten alkoholischen Dispersion mit 0,05% Si-oxidnanopartikeln des Typs SOA produziert wurde und dessen Ergebnis bisher nicht interpretiert werden kann.

Bei den Ergebnissen für die mit niedrigerer Geschwindigkeit produzierten Garne fällt auf, dass die Biegesteifigkeiten im Vergleich zu den schneller gesponnenen Garnen höher sind, während die Zugfestigkeiten vergleichsweise niedriger ausfallen. Dies hängt mit der durch die höhere Spinnengeschwindigkeit bewirkten, höheren Orientierung des beschriebenen Netzwerks in Achsrichtung zusammen, welche das im Spinnprozess erzeugte Netzwerk auf Kosten der Querverfestigung in Faserlängsrichtung verstärkt. Dabei findet sich aber der bei den Anfangsmoduln beobachtete Einfluss der höheren Nanopartikelkonzentration, die dort zu einer sichtlichen Verminderung der Zugfestigkeit führte, in den Querverfestigkeiten nicht wieder. Mit anderen Worten, die Querverfestigung kann nicht an der Konzentration der Nanopartikel festgemacht werden, wie am Beispiel der Garne mit 2 % Si-oxidnanopartikelgehalt SOF bzw. SOG zu sehen ist.

### **Zusammenfassung der in-situ Polymerisationsergebnisse**

Durch Zusatz von kommerziellen und selbst hergestellten Nanopartikeldispersionen in wässrigem oder alkoholischem Medium kann während der PA6-Synthese einer Agglomeration der Nanopartikel erfolgreich entgegengewirkt werden. Alkoholischen Dispersionen führen zu einer feineren Verteilung, was durch die Bestimmung der Teilchengröße gezeigt werden konnte. Betrachtet man den Einfluss der unterschiedlichen Dispersionen auf den Syntheseprozess bzw. die dabei erzielten Polymereigenschaften, so liefern die Dispersionen, die auf rein organischem Lösungsmittel basieren, Komposite mit vergleichsweise niedrigen Viskositäten. Nebenreaktionen während der Synthese bedingt durch die Dispersionen sind eher unwahrscheinlich; so wird beispielsweise die gemessene Farbveränderung des Polymers hauptsächlich durch die Eigenfarbe der eingesetzten Nanopartikel verursacht und nicht durch Abbaureaktionen, die parallel zur Synthese ablaufen. Aufgrund der niedrigen Nanopartikelbeladung ist es nicht überraschend, dass sich die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der modifizierten Polymere kaum von denen des reinen PA6 unterscheiden. Insgesamt wirken die Nanopartikel im Polymergranulat aber eher störend auf das Kristallisationsverhalten. Hinsichtlich der Verarbeitung dieser Polymere im Spinnversuch konnte die Mehrzahl der Produkte unter POY-Bedingungen bei 4000 m/min zu Garnen verarbeitet werden, der Rest wurde bei 2000 m/min aufgewickelt. Im Vergleich der anschließend an die Herstellung durchgeführten Prüfung von Reißfestigkeit und Reißdehnung konnten für die bei der höheren Geschwindigkeit produzierten Garne keine entscheidenden Unterschiede zwischen den verschiedenen modifizierten Materialien und der Referenz festgestellt werden. Lediglich die rein lösungsmittelbasierten Systeme zeigten eine Tendenz zu etwas geringeren Festigkeitswerten.

Die bei der niederen Spinnengeschwindigkeit produzierten Garne mit ihren naturgemäß geringeren Festigkeits- und höheren Dehnwerten wiesen ein entsprechendes Verhalten auf. Strukturiertere Ergebnisse liefert die Bestimmung des Anfangsmoduls, hier wird von den Messwerten ein sehr weiter Bereich aufgespannt. Allerdings ist es schwierig eine eindeutige Beziehung zwischen dem Anfangsmodul einerseits und sowohl der Viskosität, der Konzentration oder dem Dispergator andererseits zu definieren, denn bei der Betrachtung der Abhängigkeiten von den jeweiligen Parameteränderungen findet sich in den erhaltenen Ergebnissen immer eine Ausnahme zum diskutierten generellen Verhalten. In die gleiche Richtung weisen die Bestimmungen der Querfestigkeit in Form der Biegesteifigkeit. Obwohl für alle eingesetzten Systeme verbesserte Werte realisiert werden konnte, konnte als Grund dafür weder ein eindeutiger Zusammenhang mit dem Nanopartikeltyp oder dessen Anwendungskonzentration noch mit der aufgebauten Polymerviskosität ausfindig gemacht werden.

## Literatur

- [1] N.N., "Fillers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., Vol. 7, H. Mark et al., Wiley, New York, 1967
- [2] A.W. Bosshard, H.P. Schlumpf, "Fillers and Reinforcements", in R. Gächter, H. Müller "Plastic Additives Handbook", Hanser Verlag, München, 1993
- [3] K. Dinges, "Kautschuk und Gummi", in "Polymere Werkstoffe" Bd. III, Hrsg. H. Batzer, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [4] N.N., PrincipiaPartners, "Nanocomposites, Enhancing Value in Global Plastics Industry", Exton, USA, 2005
- [5] H.-G. Elias, "Kristallisation", Kap. 10.3 und "Füllstoffe", Kap. 34.3 in "Makromoleküle", 4. Aufl., Hrsg. H.-G. Elias, Hüthig & Wepf, Basel, 1981
- [6] E. Meusel, AiF 13153 BR, Abschlußbericht: "Einsatz von Nanoschichtsilikaten bei der Erspinnung innovativer Polyamidfilamente für Teppiche und technische Textilien", 2004
- [7] R. Mülhaupt, "Nanowerkstoffe: Chancen und Risiken" Kunststoffe 94 (2004), 76-88
- [8] H. Schmidt, "Nanokomposite für die Oberflächentechnik" Konferenzbeitrag: 8. Rudolstädter Kunststofftag, TITK (2003)
- [9] Z. Ergungor, M. Cakmak, C. Batur, "Effect of Processing Conditions on the Development of Morphology in Clay Nanoparticle Filled Nylon 6 Fibers" Annual

Technical Conference – Society of Plastics Engineers 2002, 60th, (Vol. 2), 2280-2284,  
Macromol. Symp. 185, 259-276 (2002)

- [10] C. Ibanes, L. David, R. Seguela, G. Vigier, M. DeBoissieu, G. Robert "Effect of organic and inorganic nanofillers on the structure and mechanical properties of nylon 6 fibers" Polymer Material Science and Engineering 86, 283-284 (2002)
- [11] R.A. Vaia, D. Lincoln, "Mesoscopic structure of polymer-inorganic Nanocomposites" American Chemical Society, Symposium series (2002), 804, 99-115
- [12] L. Qian, "Nanotechnology in textiles: Recent developments and future prospects" AATCC Review, Vol. 4(2004),(5), 14-16
- [13] M. Zhu, X. Qiang, H. He, Z. Yu, Y. Chen, P. Poetschke, H.-J. Adler "Preparation of PA6/nano titanium dioxide composites and their spinnability" Macromol. Symp. Vol. 210 (2004), 251-261
- [14] Y.K. Kim, A.F. Lewis, P.K. Patra, S.B. Warner, S.K. Mhetre, M.A. Shah, D. Nam "Nanocomposite fibers", Materials Research Society, Symposium Proceedings (2002), 740, 441-446
- [15] S-S. Wei, P. Zhang, X-Y. Wang, "Study on the mechanical properties of nylon6/nano-SiO<sub>2</sub> compositions", C.A. 139:180684 (2003)

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15472 / N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Möglichkeiten zur Herstellung von technischen PA6-Multifilamentgarnen unter Einsatz von nanoskaligen Additiven“ (AiF-Nr. 15472 / N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf (ITCF Denkendorf) erhältlich.

## Ansprechpartner

Dr. Rainer Gutmann, (rainer.gutmann@itcf-denkendorf.de)