

## **Verbesserung der Formstabilität und der Gebrauchseigenschaften von PA 6-Fasern für den Heimtextil- und Automobilbereich durch den Einsatz nanoskaliger Additive (AIF 16383 N)**

**Autoren** Dr. Michael Schweizer

**Erschienen** 14.07.2012

### **Zusammenfassung**

#### *1.) Einleitung*

An textile Materialien aus Polyamid 6 (PA 6), die als Heimtextilien (z.B. als Teppiche oder Abstandsgewirke) oder im Innenraum des Automobils zum Einsatz kommen werden besondere Anforderungen gestellt [1]. Als nachteilig erweist sich sowohl bei der Veredlung der Rohware als auch im Gebrauch der Endprodukte, dass durch Einwirkung äußerer Einflüsse Formveränderungen sowie Verluste der Festigkeit auftreten [2-6]. Eine Ursache für diese Nachteile ist die hohe Aufnahme von Feuchtigkeit bei PA 6 durch Diffusion (z.B. Luftfeuchtigkeit), die unter anderem verringerte Reißkräfte der Fasern zur Folge hat [7]. Es resultieren daher häufig Schadensfälle sowie die Forderung nach verbesserten Formstabilitäten und Gebrauchseigenschaften. So werden bei der Verarbeitung speziell modifizierter PA 6-Garne für das bei Teppichen häufig angewandte "Differential Dyeing" aufgrund einer Abnahme der Zugfestigkeit negative Auswirkungen beim Spinn- und Verstreckverhalten beobachtet. Auch wegen zu geringer Thermostabilitäten, die beim Anfärben der Rohwaren beobachtet werden, mehren sich die Forderungen nach besseren PA 6-Qualitäten. Im Gebrauch wird sehr häufig eine zu schnelle Abnutzung der Teppiche nach geringer Beanspruchung bemängelt [8]. Darüber hinaus führen fehlerhafte Schnittenden zu sichtbaren Vertiefungen nach dem Verlegen von Teppichbahnen.

Auch der schnelle Verschleiß von textilen Produkten im Innenraum von Fahrzeugen wird beanstandet. So sind beispielsweise Fußmatten in vielen Fällen besonders beansprucht, etwa an den Stellen, an denen der Fahrer im Bereich der Pedale üblicherweise seine Fersen abstutzt, wodurch genau an diesen Stellen ein erhöhter Abrieb entsteht [9]. Eine Verbesserung der Scheuerbeständigkeit wird in diesem und in zahlreichen weiteren Anwendungsfällen gefordert. Des Weiteren wird bei Heimtextilien und bei textilen Materialien, die im Innenraum des Automobils zum Einsatz kommen, häufig eine zu geringe Stabilität bei der Einstrahlung von UV-Licht aufgrund eines durch die UV-Strahlung initiierten Polymerabbaus bemängelt, etwa bei Markisen oder bei textilen Produkten im Fahrzeugaum, die starker Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind [10].

Die genannten Beispiele zeigen, dass im Falle der Anwendung von PA 6 im textilen Bereich Handlungsbedarf besteht, bei den Polymer- und Polymerfaserqualitäten die sich mehrenden Forderungen nach verbesserter Belastbarkeit gegen äußere Einflüsse wie z. B. Zug, Druck, Temperatur und UV-Strahlung zu berücksichtigen. Andernfalls ist damit zu rechnen, dass die Zahl an Reklamationen weiter ansteigt und auch Ersatz- oder gar Haftansprüche entstehen, die besonders für kleine und mittlere Unternehmen zu einem erheblichen wirtschaftlichen Problem werden können.

Eine Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften sowie die Formstabilität von PA 6 zu verbessern, besteht in der Verwendung von Faserverbunden mit Glas- oder Kohlefasern. Mit dieser Methode lassen sich Festigkeiten auf den Anwendungsfall abstimmen. Jedoch steigt durch die Faserzugabe die Hydrolyseempfindlichkeit der Materialien, da zwischen Matrix und Faser ein mikroskopisch kleiner Spalt verbleibt, über den durch Kapillareffekte Feuchtigkeit eingezogen wird, was sich wiederum negativ auf andere Fasereigenschaften auswirkt [11].

Bislang gab es schon zahlreiche Versuche, bei Chemiefasern und textilen Produkten aus PA 6 die Produkteigenschaften durch Eintragung von Nanopartikeln in die Polymermatrix, d. h. durch Herstellung von Nanocomposites zu verbessern. Doch verliefen die meisten dieser Versuche letztendlich ohne Erfolg, obwohl vielversprechende Ansätze durchgeführt wurden. Bezüglich der Optimierung dieser Methode sind noch zahlreiche Fragen offen. Im Folgenden werden die bisherigen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zusammengefasst.

Schon seit langem werden bei der Verarbeitung polymerer Werkstoffe Additive in Form von gemahlenden und fein verteilten Partikeln zugesetzt, um die Materialeigenschaften und die Verarbeitbarkeit zu verbessern [12-14].

Die einzig großtechnisch wichtige Anwendung im Faserbereich ist die Mattierung, bei der hauptsächlich Titandioxid meist in Konzentrationen unter 0,5% und Teilchendurchmessern wenig unter 1  $\mu\text{m}$  zugesetzt werden. Hierbei resultieren in der Regel keine Verarbeitungsprobleme oder sonstige Nachteile.

Objekte mit Dimensionen im Nanometerbereich werden nur aus einigen hundert Atomen oder Molekülen gebildet. In diesem Größenbereich treten neuartige physikalische Phänomene auf [15]. Die Oberfläche der Teilchen mit ihren unregelmäßigen kristallinen Strukturen und Fehlstellen nimmt bei kleinen Teilchendurchmessern überproportional im Vergleich zum inneren, geordneten Volumen zu. Dadurch ändern sich sowohl die Eigenschaften der Teilchen an sich (z.B. die Wechselwirkung mit Licht und anderen elektromagnetischen Wellen) als auch die Wechselwirkungen der Teilchen mit der sie umgebenden Materie. Makroskopisch können sich diese Veränderungen z.B. in einer erhöhten Absorption von UV-Strahlung oder in einer erhöhten Materialfestigkeit äußern.

Aus dem Nichtfaserbereich ist bekannt, dass durch Einbringen nanopartikulärer Strukturen im Innern einer Polymermatrix deren Zähigkeit und Belastbarkeit gegen Druck oder Zug verbessert werden kann. In diesen Polymeren können 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.

In eine polymere Matrix eingelagerte Nanopartikel können 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 [16].

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 wird (Interkalation) und diese dadurch weiter dispergiert werden. Auf diese Weise können die mechanischen Eigenschaften von Fasern entscheidend verbessert werden [17]. Entsprechend modifizierte Nanopartikel sind inzwischen auch kommerziell erhältlich.

Die so erzielte verbesserte Festigkeit, Steifigkeit, Wärme- und Dimensionsstabilität, Gasdichtigkeit und Schlagzähigkeit wird mit der Bildung von gerüstartigen Strukturen (Nanocomposites) erklärt [18, 19].

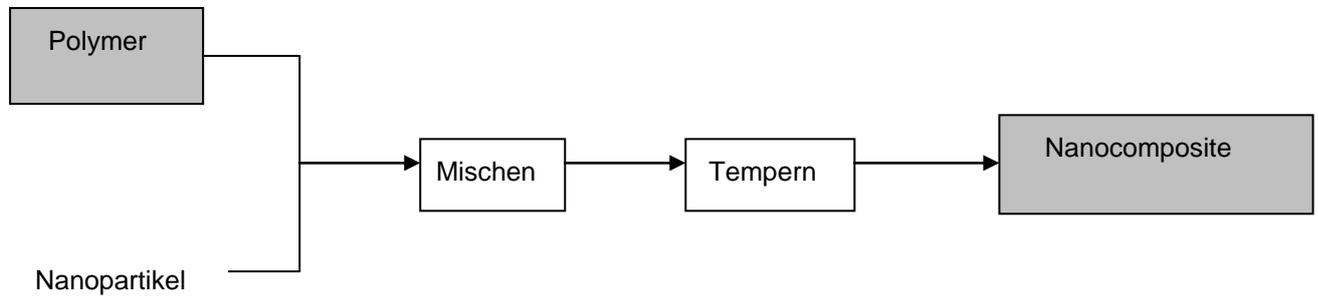
Während zur Verwendung von Schichtsilikaten (Bentonite, Montmorillonite) [17, 20-22] bereits eine ganze Reihe von Informationen vorliegen, finden sich zum Einsatz anderer Nanopartikel in Fasern aus PA 6 recht spärliche Hinweise [19, 23, 24], obwohl diese kommerziell verfügbar sind. So besitzen neben den auf Silicium basierenden anorganischen Nanopartikeln, z. B. den Kieselsäurederivaten oder Silikonen, auch Titandioxid-, Magnesiumoxid-, Zinkoxid- und Aluminiumoxid- sowie Alumosilikat-Nanopartikel einige technische und wirtschaftliche Bedeutung und werden als Partikel in Pulverform von verschiedenen Firmen angeboten [25-27]. Hinweise zu deren Anwendung finden sich aber lediglich im Spritzgußbereich.

Im Hinblick auf Anwendungsmöglichkeiten, die im textilen Bereich besonders für den Heimtextil- und Automobilbereich von Interesse sind, wie Verbesserung der Formstabilität, der Scheuerbeständigkeit oder der Stabilisierung gegen den durch UV-Licht initiierten Polymerabbau werden außerdem Calciumcarbonat, Antimon-V-oxid und Zinkoxid als Nanopartikel angeboten [28]. Bezüglich des Effekts der Stabilisierung gegen den durch UV-Licht initiierten Polymerabbau liegen am ITCF Denkendorf aus einem früheren Vorhaben [29, 30] bereits Erfahrungen und Lösungen bestehend aus Polyester und Titandioxid vor. Voraussetzung für den Erfolg ist dabei die Herstellung spezieller Nanopartikel aus schalenartig beschichtetem Titandioxid. Damit ist es möglich, die bei der Belichtung an der Oberfläche des nanokristallinen Titandioxids ablaufende Redoxreaktion [31] räumlich vom polymeren Substrat zu trennen und so einen radikalischen Abbau des Polymers zu verhindern.

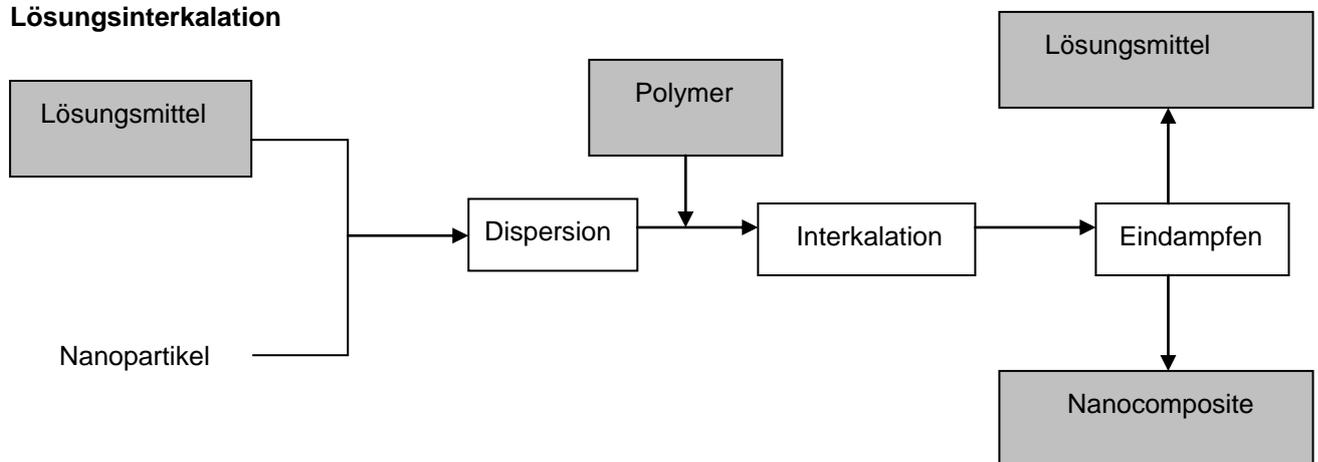
Die genannten Beispiele zeigen, dass im Zusammenhang mit der Inkorporation von Nanopartikeln in Polymere ein hohes Potenzial an Einflussmöglichkeiten auf die Strukturbildung und somit auch auf die Produkteigenschaften vorliegt. Eine große Herausforderung der nächsten Jahre wird daher die Verbesserung der Eigenschaften von synthetischen Fasern sowie der aus ihnen hergestellten textilen Produkten sein, welche bislang in den meisten Fällen nicht gelungen ist.

Für den Eintrag von Nanopartikeln in Polymere kommen drei verschiedene Methoden in Frage, die im folgenden Schema dargestellt sind [32]:

### Schmelzinterkalation



### Lösungsinterkalation



### in-situ Polymerisation

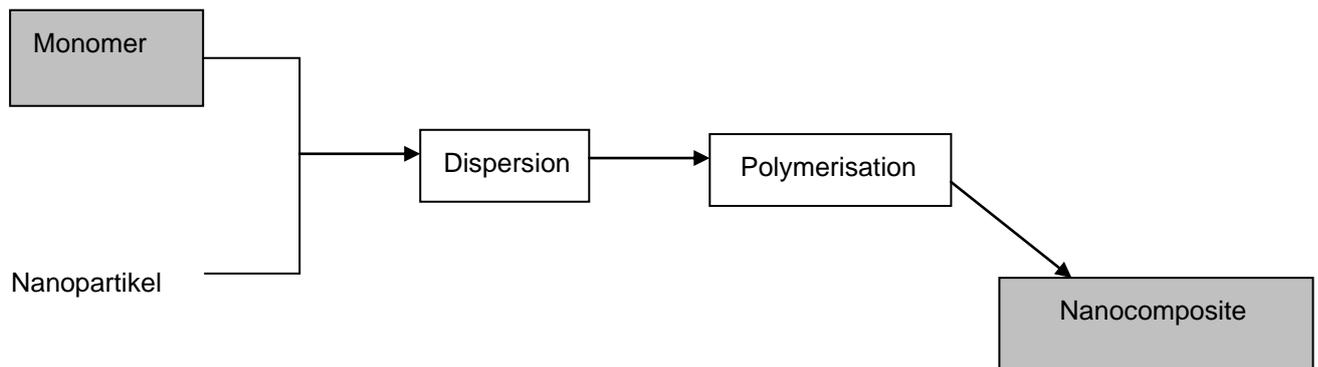


Abb. 1: Methoden zum Eintrag von Nanopartikeln in Polymere

Industrielle Entwicklungen zur Herstellung von nanopartikelhaltigen Synthesefaserprodukten basierten meist auf der Schmelzinterkalation, da sie kostengünstig und umweltschonend ist [33]. Bei der Lösungsinterkalation muss ein organisches Lösungsmittel eingesetzt und aufgearbeitet werden [34]. Die in-situ Polymerisation erlangte in der industriellen Praxis bislang keine nennenswerte Bedeutung.

Bei der Faserherstellung wird die Schmelzinterkalation dahingehend realisiert, dass über einen Schmelzextrusionsprozess (ggf. chemisch funktionalisierte) Nanopartikel in Polymerschmelzen eingearbeitet werden (Compoundierung). Dies führte bislang jedoch nicht zu gravierenden Verbesserungen der Produkteigenschaften [35]. Probleme ergeben sich insbesondere bei der Einarbeitung von Nanopartikeln in Polymere, die relativ hohe Verarbeitungstemperaturen erfordern, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyamid 6.6 (PA 6.6). Zurückzuführen ist dies auf die unter Schmelzebedingungen bei ca. 285 °C unzureichende thermische Stabilität der Dispersionen der eingesetzten nanoskaligen Additive.

Gegenüber den genannten Polymeren weist PA 6 den Vorteil auf, dass die Compoundierung bei niedrigerer Temperatur (ca. 265°C) erfolgen kann. Trotzdem gelang eine Verbesserung der PA 6-Fasereigenschaften nach dieser Methode in der jüngsten Vergangenheit lediglich in Einzelfällen [36].

Wesentlich vielversprechender erscheint die Eintragung der Nanopartikel in die Polymermatrix nach der Methode der in-situ Polymerisation. Diese kann bereits bei 250 °C erfolgen, woraus eine Gewährleistung des Erhalts einer Dispersionsstabilität resultiert. Ferner stehen mehrere Möglichkeiten der Zugabe zur Verfügung (feste Substanz, stabile wässrige Dispersion, Variation des Zugabezeitpunktes), woraus eine hohe Flexibilität der Methode resultiert.

## *2.) Stand der Forschung*

Verbundwerkstoffe sind in den verschiedensten Bereichen unseres täglichen Lebens vorzufinden beginnend im Bereich des Automobilbaus über die Luft- und Raumfahrt, den Hochleistungssport bis hin zur Medizintechnik – und der Freizeitindustrie [37].

Der prinzipielle Aufbau von Verbundwerkstoffen besteht aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einer Verstärkungsphase (z.B. Fasern, Partikel), wobei Metalle, aber auch nicht-metallische Werkstoffe wie Keramiken und Polymere als Matrix Verwendung finden. Die eingesetzten Polymere untergliedern sich dabei in Duroplasten (z.B. Epoxidharz, Polyester, Phenol) und Thermoplasten (z.B. PP, PA, PET, PEEK).

Bei der Verstärkungsphase ist zwischen kontinuierlicher (z.B. parallel, gewebestrukturartig) und diskontinuierlicher Anordnung (z.B. Partikel, Kurzfasern) zu unterscheiden. Im Falle von Nanoverbundwerkstoffen werden polymere Matrices mit nanoskaligen Partikeln oder Fasern gefüllt (Abb.2) [38].

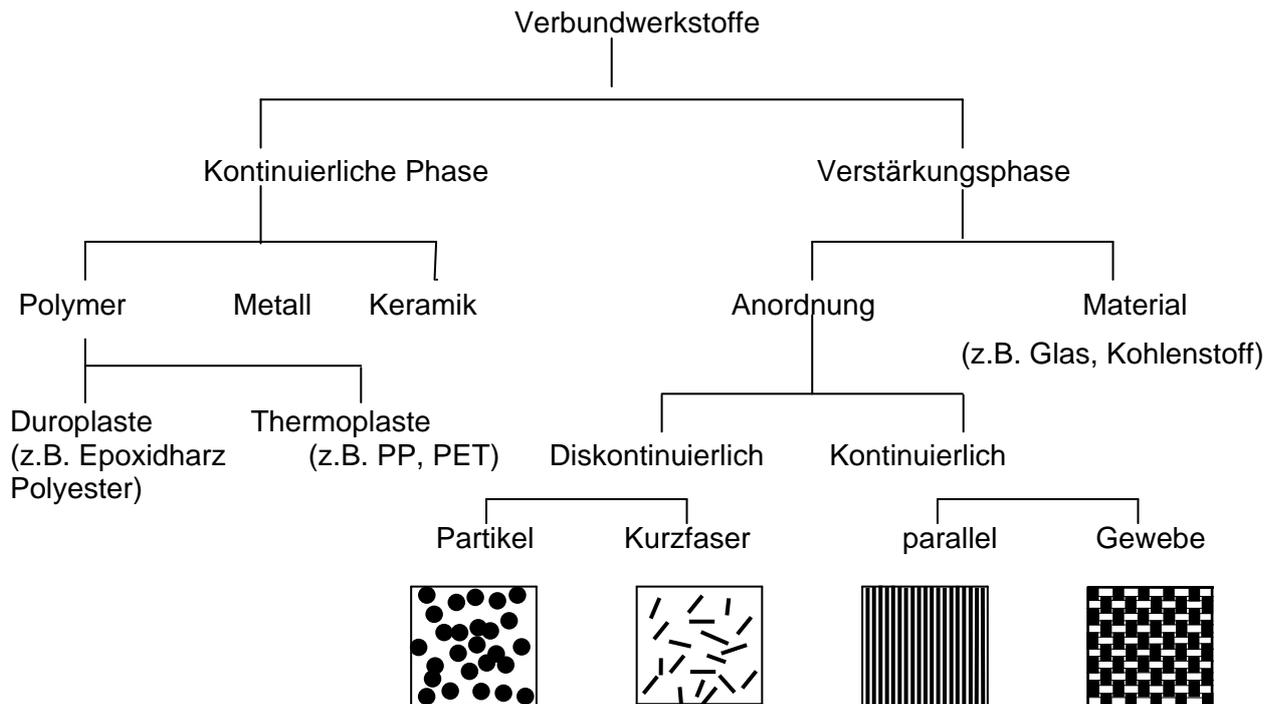


Abb. 2: Übersicht der materiellen und strukturellen Zusammensetzung von Verbundwerkstoffen (Quelle: IVW GmbH)

In der Gruppe der Nanoverbundwerkstoffe ist mindestens ein Verstärkungselement in der Größenordnung von 10 bis 100 nm oder zumindest kleiner als 500 nm. Unter dieser Voraussetzung besteht die Struktur des Materials aus einer extrem großen Grenzfläche zwischen der Matrix und den Nanopartikeln. Dies führt zu besonderen Effekten, welche mit den klassischen Füllstoffen praktisch nicht erreichbar sind.

Dadurch ist es möglich, im Vergleich zu den traditionellen Füllstoffen, mit gleichem Füllstoffgehalt völlig neue Werkstoffeigenschaften zu erzielen, wie z. B. der gleichzeitigen Erhöhung von Modul, Festigkeit und Zähigkeit [39,40]. Auch die tribologische Leistungsfähigkeit von polymeren Verbundwerkstoffen, wie beispielsweise der Verschleißwiderstand, kann durch nanoskalige Füllstoffe positiv beeinflusst werden [41,42].

Nanopartikel liegen im Ausgangszustand nicht vereinzelt vor, da sich die Primärpartikel aufgrund von Van-der-Waals-Kräften zu Agglomeraten in der Größenordnung einiger Mikrometer zusammenlagern. Somit besteht die Herausforderung bei der Fertigung von Nanoverbundwerkstoffen, vorhandene Agglomerate aufzubrechen und die Primärpartikel homogen in der thermoplastischen oder duroplastischen Matrix zu verteilen.

Thermoplaste können mit einem Doppelschnecken-Extruder verarbeitet werden, indem nanoskalige Verstärkungsstoffe in die Schneckengänge eingezogen werden und durch Scherung homogen und agglomeratfrei in der Schmelze verteilt werden. Das erhaltene Extrudat wird danach zu Granulat verarbeitet, wobei die anschließende Formgebung der Bauteile in einer Spritzgießmaschine erfolgt.

Zur Herstellung duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe werden Rührwerkskugelmöhlen eingesetzt, die die Matrix und die Partikel zusammen mit Mahlkörpern durch einen schnell drehenden Rotor in Bewegung setzen. Dadurch können aufgrund der Translation und Rotation der verschleißfesten Mahlkörper die Nanopartikel-Agglomerate durch Prall- und Scherwirkungen aufgebrochen werden.

Nanopartikelverstärkte Polymere sind hervorragend als Gleitlagerwerkstoffe in Automotoren wie z.B. Kolbenbeschichtungen geeignet. Nanoverbundwerkstoffe finden beispielsweise auch Anwendung als Beschichtungen von Kalandervalzen einem wichtigen Bestandteil von Papiermaschinen. Diese Walzen haben eine Länge von bis zu 10 m, einen Durchmesser von 1 m und die Beschichtung kann mehrere Zentimeter betragen.

### *3.) Ergebnisse aus der Projektbearbeitung*

#### *3.1) Auswahl der Nanopartikel*

Die Aufgabe im Rahmen des Projektes bestand zunächst darin, Untersuchungen des Einflusses verschiedener Metalloxid-Nanopartikel auf den strukturellen Aufbau von PA6-Filamenten zu untersuchen.

Dabei sollte zunächst in Abhängigkeit von Art, Menge und Primärteilchengröße der eingesetzten Nanopartikeladditive die notwendigen Herstellungsbedingungen für die Nanokomposite erarbeitet werden. Im Hinblick auf die praktische Anwendung sollte daran geprüft werden, ob unter deren Wirkung die Bildung eines möglicherweise dichteren kristallin-amorphen Netzwerks erreicht werden kann, woraus bessere mechanische Eigenschaften resultieren. Zur Bearbeitung dieses Ansatzes wurden mehrere unterschiedliche Nanopartikel von verschiedenen deutschen Herstellern verwendet, die in der Mehrzahl als kommerzielle Produkte bezogen werden können. Hier kamen Siliziumoxid- und Aluminiumoxidpartikel zum Einsatz, die sich in ihrer Primärpartikelgröße und/oder Oberflächenmodifizierung unterschieden. Sämtliche Additive waren kostengünstig erhältlich. Die eingesetzten Additive sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

<b>Partikel-Typ</b>	<b>Modifizierung</b>	<b>Mittlere Primärteilchengröße</b>	<b>Physikalische Form</b>
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	unmodifiziert	20 nm	Wässrige Dispersion
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	unmodifiziert	40 nm	Wässrige Dispersion
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	20 nm	Wässrige Dispersion
Siliciumoxid (SiO <sub>2</sub> )	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	20 nm	Wässrige Dispersion
Siliciumoxid (SiO <sub>2</sub> )	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	40 nm	Wässrige Dispersion

Tabelle 1: Im Rahmen des Vorhabens eingesetzte Nanopartikel

### 3.2) Einarbeitung der Nanopartikel in die Polymermatrix

Die Synthesen werden in einem Doppelmantel-5-l-Edelstahlreaktor der Firma Juchheim mit angeschlossenem Ölheizkreislauf und elektrisch beheizbarem Bodenventil durchgeführt. Dieser ist in der folgenden Abb. 3 schematisch dargestellt:

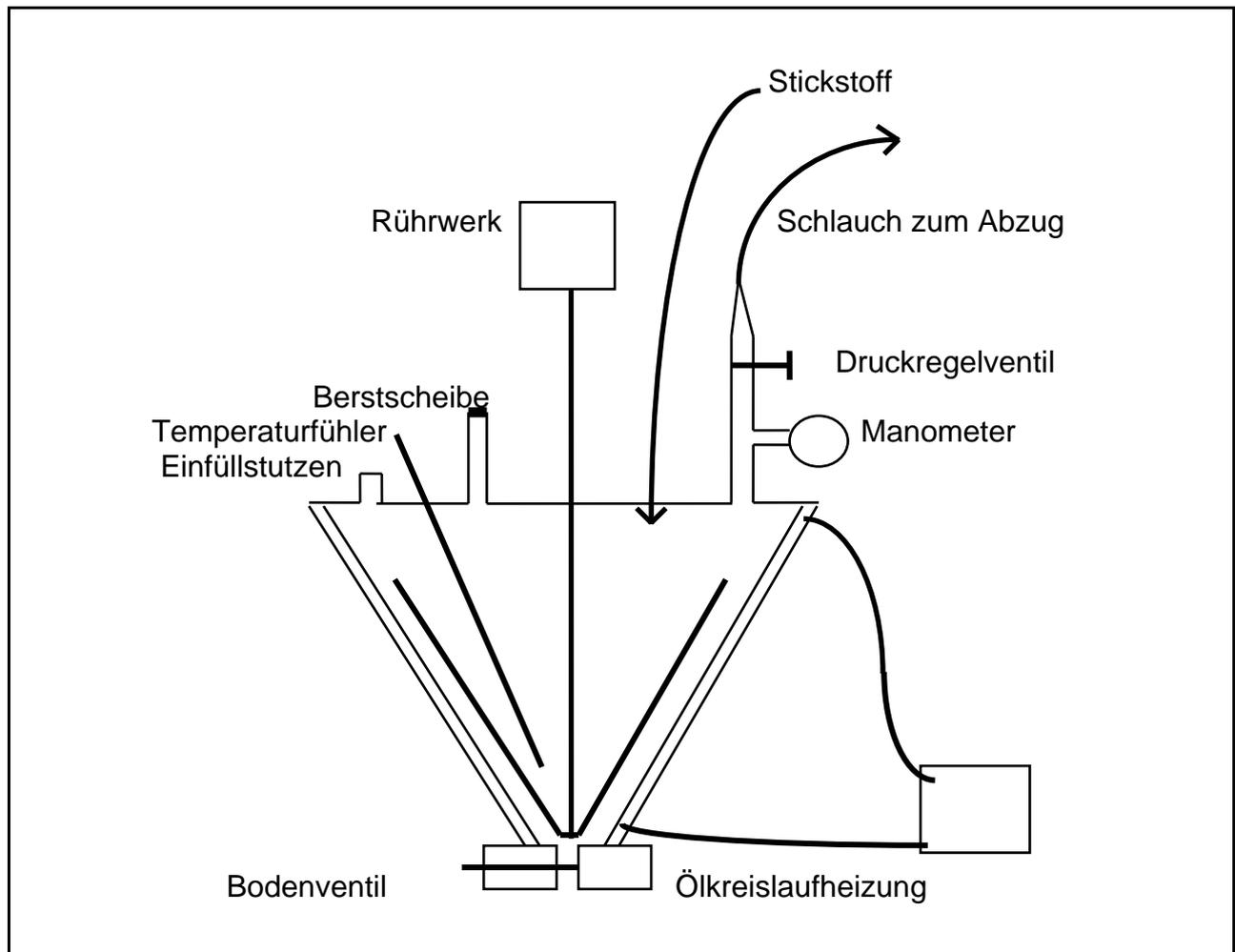


Abb. 3: Autoklav zur PA 6-Herstellung

Die Durchmischung im Reaktor erfolgt durch ein Edelstahlrührwerk mit regelbarer Drehzahl, dessen Drehmomentaufnahme von einem Schreiber aufgezeichnet wird. Der Druck im Autoklaven wird mittels eines Manometers kontrolliert und gegebenenfalls über ein Druckregelventil von Hand reguliert. Eine 15-bar-Berstscheibe dient als Überdruckventil.

Die Reinigung des Autoklaven erfolgt durch Auskochen mit Triethylenglycol bei 250 °C, Methanol bei 64 °C und Essigsäureethylester bei 77 °C, und anschließend manuell mit geringen Mengen an Essigsäure.

Alle Ansätze gehen von 700,0 g (6,19 mol) Caprolactam (Schmelzpunkt: 69 °C, Siedepunkt: 268 °C) aus. Dieses wird im Autoklaven erwärmt, wobei ein permanenter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet wird. Dabei wird in regelmäßigen Abständen manuell mit dem Rührer durchmischt. Nachdem das Caprolactam aufgeschmolzen ist, wird noch weitere 30 min Stickstoff durch die Apparatur geleitet, um den Sauerstoff möglichst vollständig aus der Schmelze zu vertreiben. Die Temperatur der Schmelze beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 80 °C. Ungefähr 75 min nach Beginn der Aufschmelzphase werden folgende Chemikalien zugegeben (bezogen auf die Menge an eingesetztem Caprolactam):

7,0 g (1,0 Gew.-%, 53 mmol, 0,85 mol-%)  $\epsilon$ -Aminocapronsäure

2,1 g (0,3 Gew.-%, 17 mmol, 0,28 mol-%) Benzoesäure

21,0 ml (3,0 Gew.-%, 1,17 mol, 18,8 mol-%) bidest. Wasser

Die in Abb. 3 angeführten Partikel werden als wässrige Dispersion dem bidestillierten Wasser beigesetzt. Die Konzentration beträgt bei jedem Additiv 0,5 bzw. 2 Gew.-%. Modifizierungen bezüglich des Temperatur- und Druckverlaufes müssen nicht vorgenommen werden.

Der Autoklav wird vollständig verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird während 2 h zunächst auf 230°C, dann in weiteren 2 h auf 245°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Überdruck im Autoklaven steigt währenddessen auf 4 - 4,5 bar an (Abb. 4).

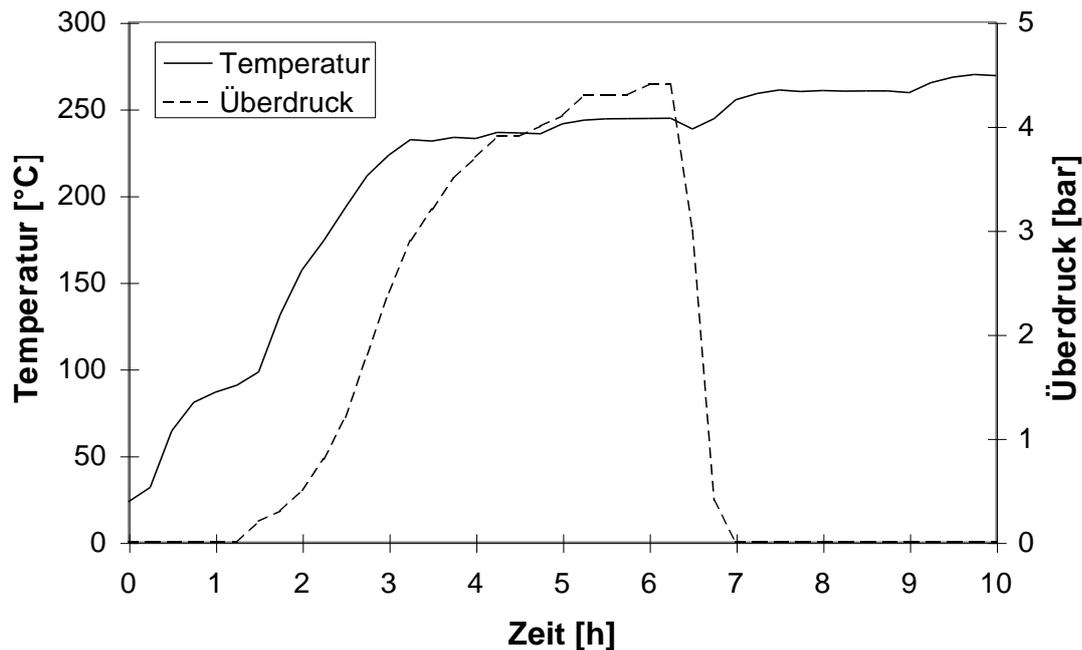


Abb. 4: Temperatur- und Druckverlauf während der Synthese von PA 6

Ungefähr 5 h nach Beginn der Überdruckphase wird durch vorsichtiges Öffnen des Druckregelventils langsam während 35 - 40 min auf Atmosphärendruck entspannt. Ein zu rasches Entspannen ist unbedingt zu vermeiden, da es ein Aufschäumen des Reaktionsgemisches und dadurch ein Verstopfen des Druckregelventils zur Folge hat. Der austretende Strom des überhitzten Wasserdampfs und Stickstoffs wird mit einem PVC-Schlauch in einen mit kaltem Wasser gefüllten Eimer geleitet. Nach dem Entspannen wird die Temperatur auf 260 °C gesteigert. Dabei wird ein permanenter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet.

Die Temperatur wird danach auf 265 °C gesteigert. Nach Erreichen des gewünschten Drehmoments (ca. 2,5 Nm, vgl. Abb. 5) wird die Reaktion abgebrochen (ca. 1 - 2 h nach der Zugabe von Enantholactam).

Danach erfolgt die Austragung des Produkts über das Bodenventil in eine mit Eiswasser gefüllte Rinne durch Anlegen eines Stickstoffüberdrucks von ca. 4 bar. Das Bodenventil hat hierbei eine Temperatur von 280°C. Mittels eines Wicklers wird der Polymerstrang abgezogen und anschließend granuliert. Die Ausbeute beträgt 75 - 85 Gew.-% von eingesetztem Caprolactam (vor der Extraktion).

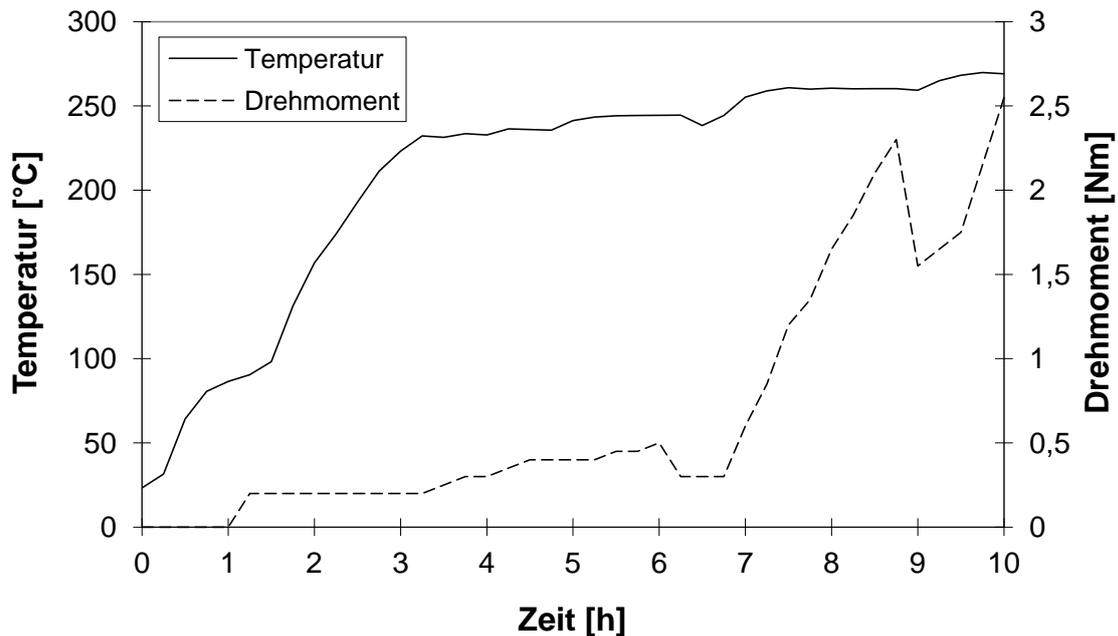


Abb. 5: Temperatur- und Drehmomentverlauf während der Synthese von PA 6

Sämtliche mit Nanopartikel modifizierte PA 6-Polymere können ohne Schwierigkeiten hergestellt werden.

### 3.3) Charakterisierung der Nanocomposites

Zur Charakterisierung der produzierten Granulate dienten einerseits Messungen der relativen Viskosität (1%ige Lösung in 96%iger Schwefelsäure bei 25°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 2 wiedergegeben.

Partikel / Größe Primärteilchen	Modifizierung	Konzentration im Polymer	Rel. Lösungsviskosität	Farbwert L	Farbwert a	Farbwert b
Referenz	unmodifiziert	-	2,31	65,38	-3,92	12,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	2,40	62,74	-2,85	13,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	2,03	65,09	-2,99	15,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	2,13	69,15	-3,75	13,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	2,21	67,31	-4,62	11,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	2,58	66,12	-4,26	11,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	2,10	68,19	-4,13	11,94
SiO <sub>2</sub> 20 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	2,56	72,88	-6,00	15,95
SiO <sub>2</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	2,78	69,84	-5,26	11,84
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	2,64	66,15	-4,13	11,95
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	2,58	72,87	-5,55	12,66

Tabelle 2: Charakteristika der hergestellten Granulate

Die eingesetzten Nanopartikel erreichen in der Synthese recht gute Viskositäts- und Farbwerte. Eine Korrelation mit Art und Konzentration der eingesetzten Partikel kann nur in geringem Umfang vollzogen werden. Eine tendenzielle Erhöhung der relativen Viskosität bei den beladenen Polymeren kann auf die Additive selbst oder auf katalytische Effekte die der Synthese hindeuten.

Die Schmelzpunkte der synthetisierten Polyamide werden mittels DSC (differential scanning calorimetry) bestimmt. Abb. 6 zeigt exemplarisch den Verlauf einer solchen Messung.

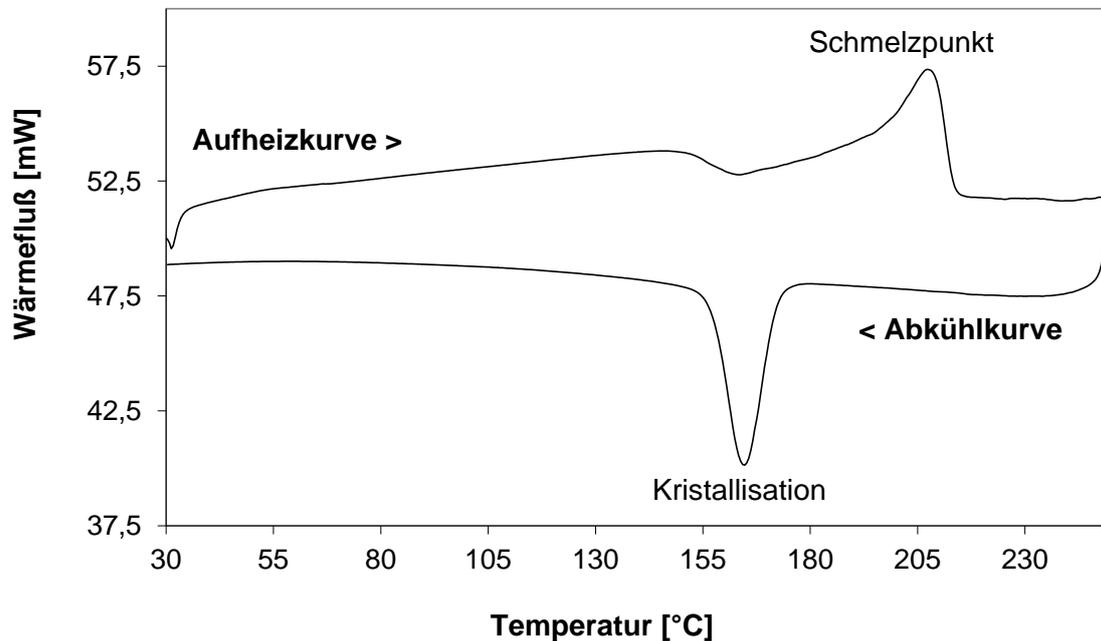


Abb. 6: DSC-Messung am Beispiel von PA 6-8E

In Tabelle 3 sind die Schmelzpunkte  $T_m$  und die dazugehörigen Schmelzenthalpien  $\Delta H_m$  sowie die Kristallisationstemperaturen  $T_c$  beim Abkühlen der Schmelze und die dazugehörigen Kristallisationsenthalpien  $\Delta H_c$  aufgeführt. Auffallend ist, dass bedingt durch die Beladung mit zunehmendem Modifizierungsgrad die Kristallisationstemperatur bei zunehmend höherer Temperatur, d.h. schneller erfolgt. Darüber hinaus wird beobachtet, dass oberflächenmodifizierte sowie größere Partikel höhere Schmelzenthalpien verursachen.

Partikel / Größe Primärteilchen	Modifizierung	Konzentration im Polymer	T <sub>m</sub> [°C]	ΔH <sub>m</sub> [J/g]	T <sub>c</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [J/g]
Referenz	unmodifiziert	-	221	63,9	168	- 61,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	223	64,8	171	- 64,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	222	69,0	175	- 65,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	224	76,3	168	- 55,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	221	82,2	169	- 57,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	222	72,1	166	- 52,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	223	73,2	170	-57,7
SiO <sub>2</sub> 20 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	223	69,9	171	-60,1
SiO <sub>2</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	221	74,3	172	-59,3
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	225	74,1	170	-59,4
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	224	79,8	176	-53,1

Tabelle 3: Thermische Eigenschaften der Polymere

### 3.4) Faserherstellung

Die zu verspinnenden Granulate werden als erstes in einem 60 l Ultraschallbad extrahiert, um das Caprolactam und andere niedermolekulare Verbindungen, wie beispielsweise Oligomere zu entfernen. Es werden 50 l dest. Wasser im U-Bad zum Sieden erhitzt und das Granulat (2 - 4 kg) in Siebkörben für 12 h zum Extrahieren hineingehängt. Da hierbei sehr viel Wasser verdunstet und somit verloren geht, ist es wichtig das Wasser immer wieder zu ersetzen. Abb. 7 zeigt den Verlauf der Caprolactamkonzentration im Granulat über die Extraktionszeit.

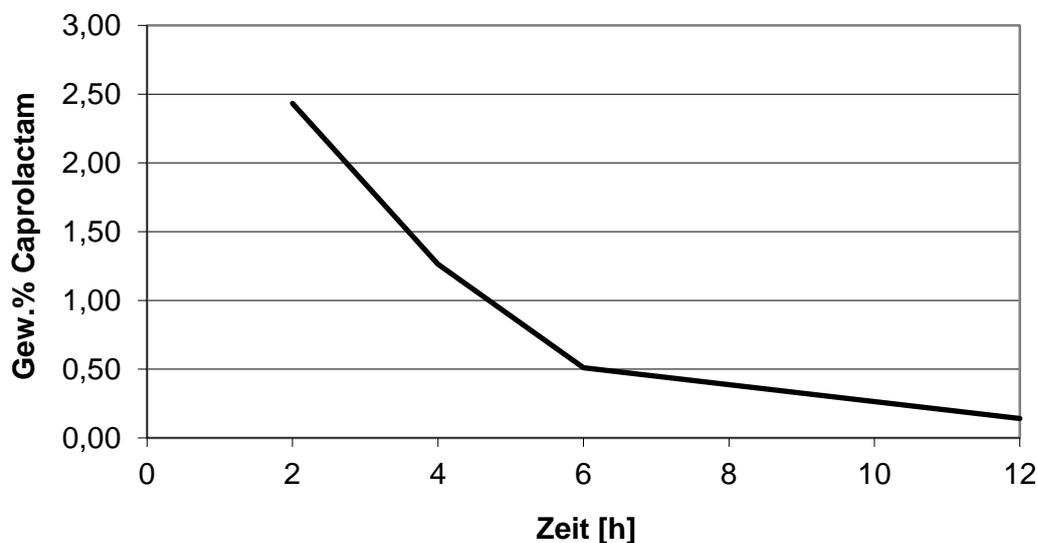


Abb. 7: Caprolactamextraktion

Das extrahierte Granulat muss nun getrocknet werden, damit es beim Aufschmelzen nicht durch vorhandenes Wasser abgebaut wird. Das Granulat wird in Siebkörbe gefüllt und bei 150 °C und ca. 0,1 mbar so lange getrocknet, bis das Granulat einen Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew-% hat. Damit das Granulat beim Öffnen des Ofens nicht wieder Wasser zieht, wird zuvor unter Vakuum abgekühlt und dann mit Stickstoff belüftet. Die Granulate werden dann schnellstmöglich in luftdichte Behältnisse gefüllt. Der Wassergehalt wird mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt, bei der 150 mg Granulat in einem auf 150 °C beheizten Ofen gefüllt werden. Ein Stickstoffstrom überführt den entstehenden Wasserdampf automatisch in die Titrierzelle, wo der Wassergehalt bestimmt wird. Haben die Granulate den geforderten Wassergehalt erreicht, werden diese im Einschneckenextruder verspinnen.

Es wird ein Einschneckenextruder mit einer 19,1 x 25 D Schnecke und einer 13 / 400  $\mu\text{m}$  x 25 D Düse verwendet. Die Granulate werden mittels eines Vorratsgefäßes und Einfüllstutzen direkt in den Extruder gefüllt. Die Fasern werden mit Hilfe eines POY-Wicklers bei 4.000 m/min abgezogen. Das Erspinnen nach dem Schmelzspinnverfahren ist schematisch in der folgenden Abb. 8 dargestellt:

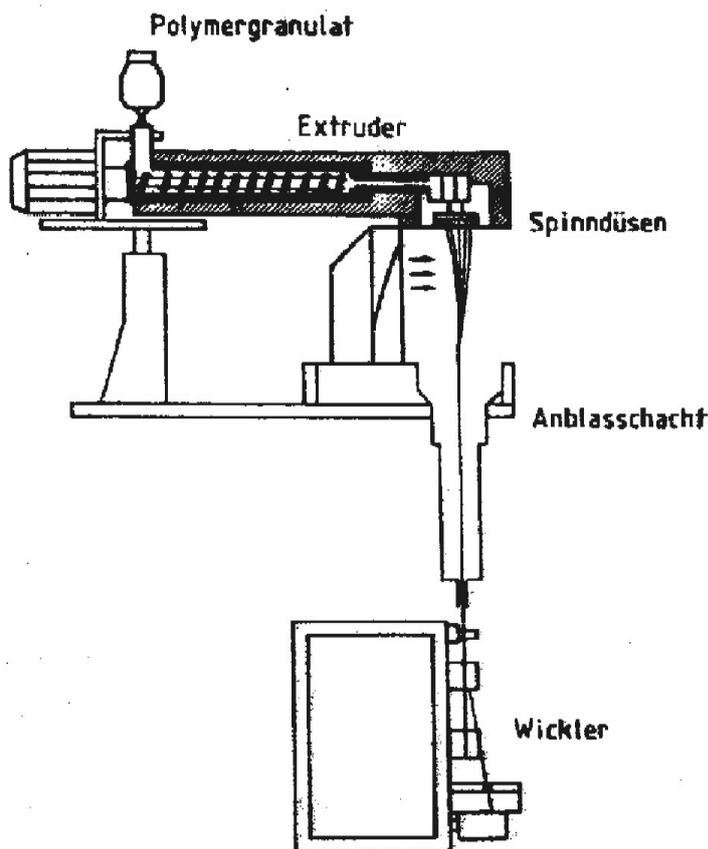


Abb. 8: Erspinnen von Fasern nach dem Schmelzspinnverfahren

Alle Nanokomposite ließen sich vergleichbar gut zu Garnen verarbeiten, jedoch führte die Beladung zu einem starken Druckanstieg vor der Spinndüse, da sich die gebildeten Agglomerate der Nanopartikel allmählich vor dem Filter an der Düse festgesetzt haben.

### 3.5) Charakterisierung der Fasern

Um die Fasereigenschaften der versponnenen Polyamide zu ermitteln, werden Zugversuche an den Fasern in Anlehnung an DIN EN ISO 1421 durchgeführt. Dabei werden die Fasern mit einer bestimmten Kraft und Geschwindigkeit belastet, bis der Bruch der Fasern eintritt. Die Prüfungsgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass der Bruch nach 20 Sekunden erfolgt. Erhalten wird dann das Spannungs-Dehnungs-Verhalten mit der Höchstzugdehnung, feinheitsbezogenen Höchstzugkraft und dem Modul 0 - 1 %. Für die Berechnungen muss die Feinheit (Titer) der Fasern bekannt sein. Um diese zu ermitteln, werden 100 m Fasern abgewickelt und gewogen. Der Titer berechnet sich dann aus dem Quotient vom Gewicht zur Länge und wird meistens in dtex (g/10000m) angegeben. In der Tabelle 4 sind die Werte dargestellt.

Die nach der Garnherstellung gemessenen mechanischen Garndaten spiegeln neben den prozessbedingten niedrigen Dehnungs- und 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 ist jedoch nicht erkennbar. Alle gemessenen Festigkeiten und Dehnungen zeigen nahezu gleiche Werte. Bei Betrachtung der Anfangsmoduls wird hingegen eine klare Zunahme gegenüber dem reinen PA 6 beobachtet. Nanopartikeltypen mit kleinerem Durchmesser weisen im Mittel höhere Modulwerte auf. Als Ursache dafür kann bei gleicher Konzentration die größere Zahl an Teilchen diskutiert werden, die für die Ausbildung eines dichteren Netzwerkes in der Faserstruktur verantwortlich ist. Dieses dichtere Netzwerk setzt einer beginnenden Dehnung eine größere Anfangskraft entgegen.

Zur Steigerung der mechanischen Fasereigenschaften werden die Fasern bei 120 °C auf eine Restdehnung von 25 % verstreckt. Durch die Verstreckung steigt die feinheitsbezogene Höchstzugkraft gegenüber den nicht verstreckten Fasern an. Die Fasern haben nun eine wesentlich höhere Höchstzugkraft als das unmodifizierte Polyamid. Das gleiche zeigt sich auch beim Modul, hier steigt die Steifigkeit gegenüber dem unmodifizierten Polymer erheblich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Partikel/ Größe Primär- teilchen	Modifizierung	Konzentration im Polymer	Titer [dtex]	Höchstzug- dehnung [%]	Höchst- zugkraft [cN/tex]	Anfangs modul 0-1 % [cN/tex]
Referenz	unmodifiziert	-	65,0	57,18	38,96	150,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	62,5	51,35	36,20	168,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	76,4	51,72	35,45	204,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	69,1	49,56	31,01	199,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	72,5	53,09	34,61	204,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	78,2	61,48	35,46	213,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	71,9	59,32	34,70	155,34
SiO <sub>2</sub> 20 nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	72,4	45,02	29,04	198,87
SiO <sub>2</sub> 20nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	69,3	57,69	37,37	215,28
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	75,6	57,00	37,89	205,83
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächen- modifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	72,7	62,91	35,45	191,02

Tabelle 4: Textilmechanische Eigenschaften der unverstreckten Fasern

Partikel / Größe Primärteilchen	Modifizierung	Konzentration im Polymer	Titer [d tex]	Höchstzugdehnung [%]	Höchstzugkraft [cN/tex]	Anfangsmodul 0-1 % [cN/tex]
Referenz	unmodifiziert	-	53,5	25,4	50,70	279,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	57,3	22,7	48,89	330,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	62,1	21,3	39,72	334,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	60,6	25,0	35,61	450,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	64,8	24,9	37,52	421,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	59,7	26,6	38,04	452,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	52,9	22,2	37,53	322,30
SiO <sub>2</sub> 20 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	52,8	23,1	32,29	333,33
SiO <sub>2</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	51,6	24,8	49,14	456,88
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	50,1	25,7	48,93	487,02
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	53,4	26,6	43,22	290,02

Tabelle 5: Textilmechanische Eigenschaften der verreckten Fasern

### 3.6) Verarbeitung der Fasern zu Flächengebilden und Untersuchung der Anfärbarkeit

Die Herstellung von Flächengebilden erfolgt in Form von Gestricken an der Stoll CMS Strickmaschine des ITCF. Anhand dieser Gestricke werden wichtige Gebrauchseigenschaften untersucht. Hierzu zählt das Anfärbeverhalten in Laborfärbeapparaten (Färbebecher). Die PA6-Strümpfe werden bei 130 °C für 20 Sekunden thermofixiert, um die Formstabilität beim Färben zu gewährleisten.

Die Färbeversuche werden mit zwei unterschiedlichen roten Farbstoffen durchgeführt. Eingesetzt werden Acid Red 88 (Basacid Rot 340) und Acid Red 158 (Telonechtrot ER), die als Säurefarbstoffe mit den Aminogruppen der Polyamide reagieren. 5 g Polymer werden mit 0,38 g Farbstoff (7,6 %-ige Färbung) bei pH 4 (Hac) mit einem Flottenverhältnis von 1:40 behandelt. Die Färbung wird mit einem Temperaturgradienten von 1,5 K/min auf 100 °C durchgeführt und dann 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Ausgewertet werden die Proben dann durch subjektive Betrachtung, Aufnahme der Farbstoffmenge und des K/S-Wertes. Kubelka und Munk haben eine Beziehung entwickelt, aus der ein Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Reflexion des Farbstoffes bei einer bestimmten Wellenlänge hervorgeht. Sie haben die Proben durch zwei Kenngrößen beschrieben, wobei K ein Maß für die Lichtabsorption und S ein Maß für die Lichtstreuung ist. In Textilien wird K überwiegend vom Farbstoff und S allein vom Textilmaterial bestimmt. Für die Reflexion R einer dicken, undurchsichtigen Probe gilt nun:

$$K/S = (1-R)^2 / R$$

Die Absorptionskonstante K ist proportional zur Konzentration des Farbstoffs.

Die Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der K/S Messungen.

Partikel / Größe Primärteilchen	Modifizierung	Konzentration im Polymer	K/S 590 nm Acid Red 88	K/S 590 nm Acid Red 158
Referenz	unmodifiziert	-	11,99	4,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	12,88	5,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	17,93	10,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	0,5 Gew.-%	13,59	7,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40nm	unmodifiziert	2 Gew.-%	18,43	13,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	15,70	7,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	21,70	14,54
SiO <sub>2</sub> 20 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	15,53	7,82
SiO <sub>2</sub> 20nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	25,88	17,64
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	0,5 Gew.-%	13,72	8,93
SiO <sub>2</sub> 40 nm	Oberflächenmodifiziert mit Polysiloxan (linear, unpolar)	2 Gew.-%	23,41	14,78

Tabelle 6: K/S-Werte der angefärbten Gestricke

Durchgehend werden bei den mit Nanopartikel beladenen Gestricken höhere K/S-Werte ermittelt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Aufweitung der amorphen Bereiche mehr Farbstoff in die Polymermatrix diffundieren kann und somit ein verbessertes Aufziehvermögen resultiert.

#### 4.) Zusammenfassende Diskussion aller Ergebnisse

Mit diesem Vorhaben wurde das Ziel verfolgt, verbesserte Gebrauchseigenschaften von PA 6-Fasern, die im Heimtextil- und Automobilbereich zum Einsatz kommen, zu erzeugen. Da Faser-eigenschaften ganz wesentlich durch übermolekulare Ordnungszustände beeinflusst werden, soll durch Einsatz von Nanopartikeln in PA 6-Faserpolymeren die Struktur der Polymermatrix gezielt beeinflusst werden, so dass eine Stabilisierung der hergestellten Fasern gegen äußere Belastungen erreicht wird. Diese ist nach dem heutigen Stand der Technik in verschiedenen Anwendungsfällen nicht in ausreichendem Maße gegeben. Es sollen kommerziell verfügbare Typen von Nanopartikeln in unterschiedlicher Konzentration eingesetzt und deren Wirkung auf die textilmechanischen Eigenschaften sowie das Anfärbeverhalten ermittelt und optimiert werden. Eine wichtige Voraussetzung war, dass durch den Einsatz der Nanopartikel keine anderen, nachteiligen Wirkungen auf die Waren ausgehen. Es sollte am Ende der Arbeiten ein Konzept vorliegen, das Lösungswege aufzuzeigen vermag, die es gestatten, z. B. Teppiche, Sitzbezüge oder Abstandsgewirke mit verbesserten Gebrauchseigenschaften zu entwickeln, die bei hoher Belastung durch äußere Einflüsse keinen Qualitätsverlust erleiden.

In Absprache mit verschiedenen deutschen Herstellern von Nanopartikeln, wurde daher eine Reihe von kommerziell interessanten, auf dem Markt befindlichen bzw. aus deren Entwicklungsabteilungen stammenden und vor der Markteinführung stehenden Produkten ausgewählt, um sie in die PA6-Matrix einzuarbeiten. Das Ergebnis dieser Vorauswahl umfasste Siliziumoxid- und Aluminiumoxidpartikel als wässrige Dispersion, die sich in ihrer Primärpartikelgröße und/oder Oberflächenmodifizierung unterschieden. Sämtliche Additive waren kostengünstig erhältlich. Mit diesen konnten über einen Zusatz bei der PA6-Synthese Komposite hergestellt und charakterisiert werden. Diese waren zu Multifilamentgarnen verarbeitbar.

Die nach der Garnherstellung gemessenen mechanischen Garndaten spiegelten neben den prozessbedingten niedrigen Dehnungs- und Festigkeitswerten auch die Wirkung der Nanopartikelzusätze deutlich wider. Generell galt dabei, dass mit steigendem Nanopartikelgehalt die Festigkeits- und Dehnungswerte zurückgehen. D. h. prinzipiell wirkten die Zusätze störend auf die erreichbaren mechanischen Eigenschaften. Ein besonderer Einfluss aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen war jedoch nicht erkennbar. Alle gemessenen Festigkeiten und Dehnungen zeigten nahezu gleiche Werte. Bei Betrachtung der Anfangsmoduls wurde hingegen eine klare Zunahme gegenüber dem reinen PA 6 beobachtet. Nanopartikeltypen mit kleinerem Durchmesser wiesen im Mittel höhere Modulwerte auf.

Als Ursache dafür konnte bei gleicher Konzentration die größere Zahl an Teilchen diskutiert werden, die für die Ausbildung eines dichteren Netzwerkes in der Faserstruktur verantwortlich war. Dieses dichtere Netzwerk setzt einer beginnenden Dehnung eine größere Anfangskraft entgegen.

Zur Steigerung der mechanischen Fasereigenschaften wurden die Fasern bei 120 °C auf eine Restdehnung von 25 % verstreckt. Durch die Verstreckung stieg die feinheitsbezogene Höchstzugkraft gegenüber den nicht verstreckten Fasern an. Die Fasern hatten nun eine wesentlich höhere Höchstzugkraft als das unmodifizierte Polyamid. Das gleiche zeigte sich auch beim Modul, hier stieg die Steifigkeit gegenüber dem unmodifizierten Polymer erheblich.

Die Herstellung von Flächengebilden erfolgte in Form von Gestriken an der Stoll CMS Strickmaschine des ITCF. Anhand dieser Gestricke wurden wichtige Gebrauchseigenschaften untersucht. Hierzu zählte das Anfärbeverhalten in Laborfärbeapparaten (Färbebecher). Die PA6-Strümpfe wurden bei 130 °C für 20 Sekunden thermofixiert, um die Formstabilität beim Färben zu gewährleisten.

Die Färbeversuche wurden mit zwei unterschiedlichen roten Farbstoffen durchgeführt. Eingesetzt wurden Acid Red 88 (Basacid Rot 340) und Acid Red 158 (Telonechtrot ER), die als Säurefarbstoffe mit den Aminogruppen der Polyamide reagieren. 5 g Polymer wurden mit 0,38 g Farbstoff (7,6 %-ige Färbung) bei pH 4 (Hac) mit einem Flottenverhältnis von 1:40 behandelt. Die Färbung wurde mit einem Temperaturgradienten von 1,5 K/min auf 100 °C durchgeführt und dann 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Durchgehend wurden bei den mit Nanopartikel beladenen Gestriken höhere K/S-Werte ermittelt. Dies war darauf zurückzuführen, dass durch die Aufweitung der amorphen Bereiche mehr Farbstoff in die Polymermatrix diffundieren konnte und somit ein verbessertes Aufziehvermögen resultiert.

5.) *Literaturverzeichnis*

- [1] ZAREMBA, S., STEFFENS, M., WULFHORST, B., HIRT, P.:  
Melliand Textilberichte 11-12 (1997), 771
- [2] CARNABY, G.A., WOOD, E.J.:  
J. Textile Inst. 80 (1989), 71
- [3] HANGEY, D.A., SCHWARTZ, J.L.:  
Asian Textile J. 8 (1996), 72
- [4] MILLER, R.W.:  
Textile Res. J. 72 (2002), 601
- [5] SOUTHERN, J., YU, J., BAGGETT, W., MILLER, R.W.:  
J. Appl. Polym. Sci. Appl. Sym. 47 (1991), 355
- [6] WILDING, M.A., LOMAS, B., WOODHOUSE, A.K.:  
Textile Res. J. 60 (1990), 627
- [7] ERLER, J.:  
"Reaktive Extrusion und Polymerization Molding von Polyamid Nanocompositen  
auf Basis organophiler Nanopartikel"  
Dissertation, Universität Freiburg i. Br., 2005
- [8] BALASUBRAMANIAN, K.K., CAMPBELL, B.S., HANGCOCK, G., HELMS, C.F.,  
POLK, J. E., MILLER, R.W.:  
Textile Res. J. 74 (2004), 661
- [9] Patent EP1559640
- [10] FUNG, W., HARDCASTLE, M.:  
"Textiles in automotive engineering"  
Woodhead Publishing Limited, 2001, 11

- [11] BOTTENBRUCH, L., BINSACK, R.  
"Polyamide, Kunststoff-Handbuch Band 3/4: Technische Thermoplaste",  
Hanser Verlag 1998
- [12] BOSSARD, A.W., SCHLUMPF, H.P.:  
"Fillers and Reinforcements" in R. Gächter, H. Müller "Plastic Additives  
Handbook", Hanser Verlag, München 1993
- [13] DINGES, K.:  
"Kautschuk und Gummi" in "Polymere Werkstoffe" Bd. III, Hrsg. H. Batzer,  
Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- [14] PARTNERS, P.:  
"Nanocomposites, Enhancing Value in Global Plastics Industry", Exton, USA,  
2005
- [15] Wang, Z.L., Ed. :  
Handbook of nanophase and nanostructured materials;  
Volume 4 Kluwer Academic/Pergamon: 2002
- [16] ELIAS, H.-G.:  
"Kristallisation", Kap. 10.3 und "Füllstoffe", Kap. 34.3  
in "Makromoleküle", 4. Aufl., Hrsg. H.-G. Elias, Hüthig & Wepf, Basel, 1981
- [17] MEUSEL, E.:  
AiF 13153 BR, Abschlußbericht: "Einsatz von Nanoschichtsilikaten bei der  
Erspinnung innovativer Polyamidfilamente für Teppiche und technische  
Textilien", 2004
- [18] MÜLHAUPT, R.:  
"Nanowerkstoffe: Chancen und Risiken"  
Kunststoffe 94 (2004), 76

- [19] SCHMIDT, H.:  
"Nanokomposite für die Oberflächentechnik"  
Konferenzbeitrag: 8. Rudolstädter Kunststofftag, TITK (2003)
- [20] ERGUNGOR, Z., CAKMAK, M., BATUR, C.:  
"Effect of Processing Conditions on the Development of Morphology in Clay  
Nanoparticle Filled Nylon 6 Fibers"  
Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers 2002, 60<sup>th</sup>, (Vol. 2), 2280  
Macromol. Symp. 185 (2002), 259
- [21] IBANES, C., DAVID, L., SEGUELA, R., VIGIER, G., DE BOISSIEU, M., ROBERT, G.:  
"Effect of organic and inorganic nanofillers on the structure and mechanical  
properties of nylon 6 fibers"  
Polymeric Material Science and Engineering 86 (2002), 283
- [22] VAIA, R.A., LINCOLN, D.:  
"Mesoscopic structure of polymer-inorganic nanocomposites"  
American Chemical Society, Symposium series 804 (2002), 99
- [23] QIAN, L.:  
"Nanotechnology in textiles: Recent developments and future prospects"  
AATCC Review, Vol. 4 (2004), (5), 14
- [24] ZHU, M., QIANG, X., HE, H., YU, Y., CHEN, P., POETSCHKE, P., ADLER, H.-J.:  
"Preparation of PA6/nano titanium dioxide composites and their spinnability"  
Macromol. Symp. Vol. 210 (2004), 251
- [25] <http://www.degussa.de/degussa/de/produkte/produkt Datenbank>
- [26] <http://www.wacker.com/cms/de/products-markets/trademarks/hdk/hdk.jsp>
- [27] WEDLER, M.:  
"Nanopulver als UV-Schutz-Additiv in Synthesefasern für Bekleidung"  
Maschen Industrie 49 (1999) (5), 80

- [28] CATONE, D.L.:  
"Nanoparticle additives for PET"  
Konferenz-Einzelbericht: 8th Polyester World Congress 2003, Zürich, 1.- 3.12.03  
Chemical Fibres International 54 (2004) (1), 25
- [29] GUTMANN, R.:  
Abschlußbericht TV2: "Herstellung von Fasern und flächigen Textilien aus  
Mikro-Additiv-dotiertem PET" zum BMBF-Vorhaben BEO11 /0339781 /3, (2002)
- [30] SWEREV, M.:  
"Höherer UV-Schutz durch PES-Textilien mit eingelagerten Mikroadditiven"  
Konferenz-Einzelbericht: Hohensteiner Innovationsbörse 2003, (2004), 71
- [31] HAGFELDT, A., GRÄTZEL, M.:  
"Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems"  
Chem. Rev. 95 (1995), 49
- [32] KORNMANN, X.:  
"Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites"  
Lulea Tekniska Universitet, Bericht 2006
- [33] SCHLEIDT, S.:  
„EPR-Spektroskopie zur untersuchung von Struktur und Dynamik in Polymer-  
Ton-Nanokompositen“  
Dissertation, Universität Mainz (2006)
- [34] JANA, S. C., JAIN, S.:  
"Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents  
as processing aids"  
Polymer 42 (2001), 6897

- [35] KLOSE, N.:  
"Antibakteriell wirksame Additive in nanodisperser Verteilung zur permanenten zur permanenten Modifizierung von Polyamid 6"  
Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2008)
- [36] RANGARI, V.K., SHAIK, M.Y., MAHFUZ, H., JEELANI, S.:  
"Fabrication and characterisation of high strength Nylon-6/Si3N4 polymer nanocomposite fibers"  
Materials Science and Engineering, 500 (2009), 92
- [37] HAUPERT, F., SCHLARB, A.K., ENGLERT, M.:  
Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung  
Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung  
Sept. 2009 – Kapitel 2.1.: Nanopartikelverstärkte Kunststoffe
- [38] FRIEDRICH, K., HAUPERT, F., ZHANG, Z.:  
Tribological performance of micro- and nano-partikel reinforced polymer composites, the 1st International Conference of Micro- and Nano-Technology, Vienna, Austria, March 9-11, 2005
- [39] BHUSHAN, B.: Springer Handbook of Nanotechnology, Springer 2005
- [40] ENGLERT, M., BITTMANN, B., HAUPERT, F., SCHLARB, A. K.:  
Zähigkeitsverbesserung von Epoxydharz durch deramische Nanopartikel;  
Vortrag bei Nanotage (Nanotechnologie: Verstehen und Erleben), 3.-4. Mai 2006, München
- [41] JI Q. L., ZANG, M. Q., RONG, M. Z., WETZEL, B., FRIEDRICH K.:  
and Tribological properties of surface modified nano.alumina/epoxy composites, Journal of Material Science, 256 (2004), S. 1072-1081
- [42] Li R. K. Y., Xing X. S.: Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized submicron spherical silica particles, Wear 2004, 256: 21-26

## Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 16383 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  
„Verbesserung der Formstabilität und der Gebrauchseigenschaften von PA 6-Fasern für den  
Heimtextil- und Automobilbereich durch den Einsatz nanoskaliger Additive“ (AIF 16383 N) ist  
am Institut für Textilchemie- und Chemiefasern, Denkendorf erhältlich.

## Ansprechpartner

Dr. Thomas Abel ([thomas.abel@itcf-denkendorf.de](mailto:thomas.abel@itcf-denkendorf.de))