

Deutsche Institute für Textil- und
Faserforschung Denkendorf (DITF)
Institut für Textilchemie und Chemiefasern
Körschtalstraße 26
73770 Denkendorf

Denkendorf, den 26.03.2014

Abschlussbericht

AiF-Forschungsvorhaben Nr.: 17380 N

Forschungsthema:

**“Verbesserung der chemischen und thermischen Beständigkeit von PA 6.6-
Garnen durch Einsatz thermostabiler Vernetzer“**

Abschluss des Vorhabens am 31.12.2013

DANKSAGUNG

Das IGF-Vorhaben AiF 17380 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.

Unser Dank gilt dem Fördergeber und den Firmen des Projektbegleitenden Ausschusses, die an den Sitzungen und bei anderen Treffen das Projekt unterstützt haben.

Die finanzielle Förderung erfolgte über das



FORSCHUNGS
KURATORIUM **textil** 

The 'textil' logo graphic consists of three vertical bars of different colors: black, red, and yellow.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

“Verbesserung der chemischen und thermischen Beständigkeit von PA 6.6-Garnen durch Einsatz thermostabiler Vernetzer“

Dr. Thomas Abel

In diesem Projekt wurden PA6.6-Copolymere entwickelt, welche in ihrer Polymerstruktur Vernetzungsstellen in Form von Doppelbindungen enthalten. Diese Copolymere wurden im anschließenden Schmelzspinnprozess zu Fasern weiterverarbeitet. Die Vernetzung erfolgte durch gezieltes Auslösen mit Strahlung (Strahlenquelle: ESH, UV). Die Vernetzung wurde an Fasern, an Granulaten, sowie an Folien als Modellkörpern durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei auch zusätzliche Vernetzungsreagenzien in unterschiedlichen Konzentrationen.

Die zentrale Frage des Projekts war, ob das Konzept der intermolekularen Vernetzung von Polyamid 66, wie es in der Kunststofftechnik gängige Praxis ist, auch auf den Faserbereich zu übertragen ist. Zu untersuchen war, ob hierdurch eine Verbesserung des Eigenschaftsprofils erreicht wird. Dabei standen insbesondere die Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Temperatur im Vordergrund, um den Hochleistungsfasersektor für Polyamid 66 prinzipiell zugänglich zu machen.

Im Projekt wurde zunächst ein zur Vernetzung befähigtes, doppelbindungsmodifiziertes PA 66 Polymer entwickelt und optimiert. Untersuchungen zeigten, dass dabei die Vernetzung unter Spinnbedingungen auch in Gegenwart einer Vernetzungshilfe nicht stattfindet.

Aus dem modifizierten Polymer wurde dann im Schmelzspinnprozess die Faser gesponnen und charakterisiert. Untersuchungen zeigten, dass die Chemikalien- bzw. Temperaturbeständigkeit der neuen Faser trotz der Eingriffe in die Struktur mindestens dem unmodifizierten Polyamid entspricht. Die Effizienz der Strahlenvernetzung lässt sich hier durch einen höheren Gehalt an Doppelbindungen bzw. Vernetzer optimieren. PA 6.6 basierte textile Produkte werden dann auf Grundlage höherer Kennwerte mit diesem System vor allem im Leichtbau teure Spezialfasern ersetzen können.

Polyamid 66 und Polyamid 6 sind thermoplastische Polymere und lassen sich in sehr unterschiedlichen thermischen Verfahren als Formmasse zu Fertigteilen und Halbzeug plastisch verformen. Sie unterscheiden sich dabei nicht nur in der Struktur, sondern auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften deutlich voneinander. Polyamid 66 besitzt im Vergleich zum Polyamid 6 ein geringeres Feuchtigkeits-Aufnahmevermögen und eine geringere

Schlagzähigkeit. Um diesem Nachteil entgegenzuwirken, werden oft Copolyamide oder Gemische (Polymerblends) der Typen PA 66 und PA 6 compoundiert. Die Wahl eines geeigneten PA 66-Typ zur Verwendung für technische Zwecke wird in erster Linie durch die Eigenschaften (z.B. Schlagfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Abrieb, usw.) bestimmt.

Polyamide werden hauptsächlich zu Synthefasern weiterverarbeitet. Das Anwendungsspektrum reicht vom Textilbereich (z.B. Sportbekleidung) über zahlreiche technische Anwendungen (z.B. Isolatoren, Maschinenteile) bis in den Automobilsektor mit entsprechend hohen Anforderungsprofilen (z.B. Kraftstoffleitungen, Ölwanne, Karosserieteile).

Garne aus Polyamid 6.6 weisen neben einer ganzen Reihe vorteilhafter Eigenschaften jedoch eine vergleichsweise geringe thermische und chemische Beständigkeit auf. Dadurch wird besonders der Einsatz in technischen Anwendungsgebieten mit hohen Anforderungen an das Material stark eingeschränkt¹. In vielen Anwendungen müssen Stabilisatoren eingesetzt werden, um den thermooxidativen Abbau zu verhindern (z.B. bei der Verwendung als Reifencord²) oder um Zugfestigkeitsverluste zu vermeiden (z.B. bei der Wasserstoffperoxidbleiche³). Unzureichend ist auch die Beständigkeit gegenüber Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Es treten auch immer wieder Schadensfälle bei Polyamid 6.6 basierten textilen Produkten auf, die durch ein unzureichendes Eigenschaftsprofil in Bezug auf die jeweilige Anwendung verursacht werden.

Die Erhöhung der Wertschöpfung von Fasern aus Polyamid 6.6 ist ein wichtiges Entwicklungsziel mit großem wirtschaftlichem Potenzial. Es erweist sich vor allem für mittelständische, faserverarbeitende Unternehmen als großer Nachteil, dass für zahlreiche Anwendungen, welche eine erhöhte thermische und chemische Beständigkeit erfordern, teure Spezialfasern eingesetzt werden müssen, die zudem nicht in Deutschland produziert werden. Solche Hochleistungsfasern basieren beispielsweise auf Aramiden⁴,

¹ Zaremba, S.; Steffens, M.; Wulfhorst, B.; Hirt, P.; Riggert, K.-H.: Melliand Textilberichte 11-12 (1997), 771-794.

² R. Gutmann, H. Herlinger; Chemiefasern/Textilindustrie 1994, 44/96, 752-757.

³ C. Dörfler; Melliand Textilberichte 2008, 9, 331-333.

⁴ Wulfhorst, B.; Büsgen, A.: Faserstoff-Tabellen nach P.-A. Koch, Aramidfasern, 1.Ausgabe 1989.

Polyetheretherketonen (PEEK)⁵ oder Polytetrafluorethylen (PTFE)⁶. Der Ersatz dieser Materialien durch konventionelle, wesentlich kostengünstigere Polyamid 6.6-Fasern, welche von der einheimischen Industrie produziert werden können, wird daher bereits lange intensiv diskutiert. Darüber hinaus gelten technische Textilien als Wachstumsmotor der deutschen Textilindustrie⁷. Im Jahr 2010 stieg die Nachfrage nach technischen Kunststoffen für Faseranwendungen aufgrund des erhöhten Bedarfs an hochwertigen Produkten deutlich an⁸. Durchweg waren – mit Ausnahme von Polyamid 6.6 – Preiserhöhungen bei den Technischen Kunststoffen zu vermeiden. Diese reichten dabei von 50 €/t bis 250 €/t.

Die Substitution teurer Spezialfasern durch die wesentlich kostengünstigeren Fasern vom Polyamid 6.6-Typ setzt zunächst die Erhöhung der Stabilität bei chemischer/thermischer Beanspruchung voraus. Sie setzt dann aber vor allem in Deutschland wichtige wirtschaftliche und technologische Impulse und erhöht die internationale Wettbewerbsfähigkeit.

Dass die Strahlenvernetzung bei Polyamid 6.6 die resultierenden Materialeigenschaften positiv beeinflusst, ist in der Kunststofftechnologie bekannt und gängige Praxis. Beispielsweise wird der Verschleiß von Maschinenteilen durch Strahlenvernetzung insbesondere auch bei hohen Gebrauchstemperaturen deutlich gesenkt⁹.

Die Vorgehensweise zur Erzeugung derart stabiler Bauteile aus Polyamid 6.6 ist dabei prinzipiell sehr einfach. In den thermoplastisch zu verarbeitenden Werkstoff werden Vernetzungsreagenzien eingebracht, welche im Anschluss an die Fertigung des Bauteils durch Strahlung zur Vernetzungsreaktion, d.h. dem Aufbau kovalenter Bindungen zwischen den Polymerketten, angeregt werden.

Durch die Methode der nachträglichen Vernetzung resultiert eine sehr gute thermische und Chemikalienbeständigkeit¹⁰. Die Herstellung von Formteilen erfordert jedoch keine Verstreckung und keine Orientierung, wie man sie bei der Herstellung von Fasern vorfindet. In welchem Umfang die chemische und thermische Beständigkeit von textilen

⁵Parker, D.; Bussink, J.; van de Grampe, H.T.; Wheatley, G.W.; Dorf, E.-U.; Ostlinning, E.; Reinking, K.: Polymers, High-Temperature. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 2002.

⁶USP 2 559 750 (1951).

⁷van Delden, H.H.: Marktdaten und Marktpotenziale. In: P. Knecht Technische Textilien, Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main 2006.

⁸Information der Kunststoff Information Verlagsgesellschaft mbH in <http://www.kiweb.de>.

⁹<http://www.maschinenmarkt.vogel.de/themenkanaele/konstruktion/werkstoffe/articles/243474/index4.html>.

¹⁰Technische Information BETALINK-Master IC/W60LLDPE PTS-Marketing und Vertriebs GmbH, Adelshofen 1998.

Produkten basierend auf Fasern vom Polyamid 6.6-Typ nach der genannten Methode erhöht werden kann, war zuvor nie untersucht worden. Im Projekt wurde diese Methode der Strahlenvernetzung von Polyamid 6.6 schließlich vom Kunststoffbereich auf den Faserbereich übertragen. Dabei wurde ein neues Polyamid 6.6-Garn erzeugt, welches bereits in der Polymerstruktur selbst potentielle Vernetzungsstellen in Form von Doppelbindungen enthält. (Abb. 1).

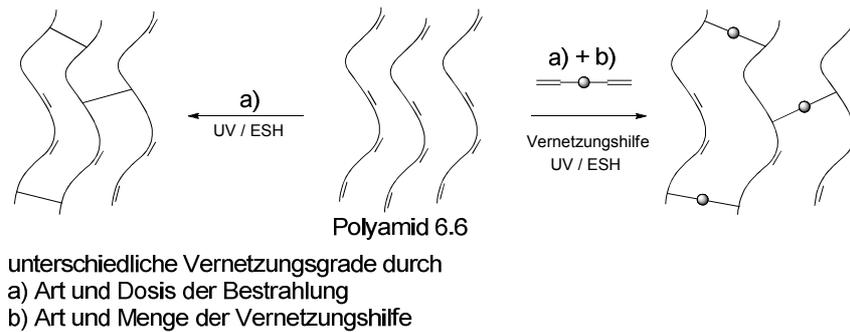


Abbildung 1. Prinzip der Strahlenvernetzung zur Verbesserung der chemischen und thermischen Beständigkeit.

Die Anwendungsbereiche von Fasermaterialien werden neben wirtschaftlichen Aspekten hauptsächlich durch das jeweilige Eigenschaftsprofil vorgegeben. Beispielsweise müssen Materialien, welche im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden, entsprechend thermisch stabil sein und ihre Eigenschaften dürfen unter thermischer Belastung nicht verloren gehen. Die thermische Stabilität bzw. das thermische Verhalten eines Materials ist eine der wichtigsten Größen im Bereich der Hochleistungsfasern und die Einflussnahme durch gezielte Veränderungen steht immer wieder an vorderster Stelle. Darüber hinaus werden Materialien in ihrem Gebrauch auch immer wieder Chemikalien ausgesetzt. Im einfachsten Fall geschieht dies in der Weiterverarbeitung zu Produkten, z.B. bei der Veredlung von textilen Flächen. Auch wenn die Exposition hierbei meist sehr kurz gehalten wird, muss das Material dem Prozess standhalten und darf nicht durch prozessbedingt verwendete Chemikalien geschädigt werden. Die Beständigkeit von Materialien gegenüber Chemikalien wird auch zunehmend im Hochleistungsfaserbereich gefordert (vgl. Textilbeton)^{11, 12}.

Das Erreichen eines definierten Eigenschafts- und Anforderungsprofils neuer Materialien kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen:

¹¹ G. Kudrjawzew; Lenzinger Berichte 1971, 12, 97-104.

¹² M.K. Dolatabadi, S. Janetzko, T. Gries; MATERIALS AND STRUCTURES 2011, 44/1, 245-251.

- Physikalische Modifizierung oder Strukturierung, die auf die Veränderung der Struktur der Fasern durch Verwendung von Modifikatoren bzw. Strukturbildnern oder auf der Änderung der Spinnbedingungen beruht^{13, 14, 15}.
- Chemische Strukturmodifizierung, die hauptsächlich im Verspinnen von Polymermischungen (Blends) besteht¹¹.
- Chemische Modifizierung faserbildender Polymere¹¹.

Die Umwandlung linearer Polymere in dreidimensionale Netzwerke ist eine breit angewandte Methode in der Chemie und der Technologie der Polymere¹⁶. Die sogenannten Vernetzungsreaktionen sind dabei besonders in der Chemie der Kautschuke von Bedeutung^{17,18}.

In der Herstellung von Chemiefasern wird die Vernetzung zur Ausbildung zwischenmolekularer Bindungen als Methode vergleichsweise selten eingesetzt. Beispiele hierfür sind die acetylierten Polyvinylalkoholfasern¹⁹.

Da vernetzte Polymere in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad kein thermoplastisches Verhalten mehr zeigen, kann die Vernetzung schmelzspinnbarer Polymerfasern erst nach der thermoplastischen Verformung, bzw. nach dem Spinnen erfolgen. Die nachträgliche Modifizierung von Polyamidfasern durch Bildung zwischenmolekularer Vernetzungen wurde erstmals von Bruck beschrieben^{20, 21}. Die Fasereigenschaften werden hier durch zusätzliche Alkyldendisulfidbrücken stark beeinflusst. Infolge der strukturellen Uneinheitlichkeit aufgrund der bei der Vernetzung entstehenden inneren Spannung erlangen die gebildeten Fäden die Fähigkeit, unter der Einwirkung quellender Agenzien zu kräuseln.

Balló et al. untersuchten die Möglichkeit der Strukturierung orientierter Polyamid 6-Fasern durch Einwirkung von Formaldehyd²². Die Autoren zeigen, dass in Gegenwart von NH_4Cl als Katalysator eine verbesserte Reißfestigkeit sowie ein steigender Anfangsmodul

¹³ A. W. Bossard, H. P. Schlumpf; „Plastic Additives Handbook“, Hanser Verlag, München 1993.

¹⁴ K. Dinges; „Polymere Werkstoffe“ Bd III, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.

¹⁵ P. Partners; „Nanocomposites, Enhancing Value in Global Plastics mIndustry“, Exton, USA 2005.

¹⁶ A. Chakimova, G. Kudrjawzew, E. Vasileva-Sokolova, V. Gorbaceva; Chimi Seski 1965, 6, 29-32.

¹⁷ M. Bögemann; Angewandte Chemie 1938, 51/8, 113-115.

¹⁸ H. W. Engels; Rubber, 4. Chemicals and Additives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH 2004.

¹⁹ I. Sakurada; Colloid & Polymer Science 1954, 139/3, 155-163.

²⁰ S. D. Bruck; J. Research NBS 65A, 1961, 489-494.

²¹ S. D. Bruck; J. Research NBS 65A, 1961, 77-81.

²² Balló, R.; Molná, I.; Sakits, M.; Biró, O.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39 (1963) 253.

resultieren. Die Frage einer Strukturierung von Polyamidfasern unter Einwirkung von Formaldehyd wurde ebenfalls in einer Reihe von Patenten erörtert^{23, 24, 25, 26, 27}. Chakimova et al.¹⁶ konnten nachweisen, dass die Einführung chemischer Bindungen zwischen den Polyamidketten durch Einwirken von Formaldehyd zu einer Verbesserung der Deformationscharakteristiken der Fäden bei erhöhten Temperaturen führt. Darüber hinaus ist die Restfestigkeit nach einer Ermüdungsbeanspruchung bei den so vernetzten Fasern um ein Vielfaches größer als bei unvernetzten Fasern. Die Vernetzung erfolgt hierbei nach dem Spinnen durch Imprägnieren der Faser mit dem Vernetzungsagens sowie einem Katalysator bei 175°C. Neben Formaldehyd können auch ungesättigte Aldehyde, Säurechloride, sowie Semicarbazide als vernetzende Agenzien eingesetzt werden. Neben einer Erhöhung der Festigkeit kann eine Erhöhung der UV- sowie der Lichtbeständigkeit durch die Vernetzung der Fasern nachgewiesen werden.

Sämtliche beschriebenen Prozesse erfordern die nachträgliche Einwirkung eines Agens zur intermolekularen chemischen Verbindung der Polymerketten. Ein anderer Ansatz geht von der Bestrahlung von PA 6.6 -Fasermaterialien mit Gammastrahlen - ohne Zusätze von Vernetzungsagenzien - aus, wobei Einflüsse auf den Zugelastizitätsmodul untersucht wurden²⁸. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich der Modul bei Bestrahlung im Medium Luft im Vergleich zum Medium Wasser stärker erhöht. Neuere Publikationen im Zusammenhang mit der Herstellung von Reifencord zeigen aber, dass Fasern aus Polyamid 6.6 im Vergleich zu Polyesterfasern eine wesentlich geringere Strahlungsbeständigkeit aufweisen^{29,30}. Die Kombination des Einsatzes von Vernetzern und anschließender Bestrahlung findet im Bereich der PA 6.6-Fasern bislang nur wenige und meist sehr spezielle Anwendungen, welche nicht in die industrielle Praxis umgesetzt wurden. So berichten Miwa et al. über das Erreichen eines verbesserten Flamm-schutzes von Polyamid 6.6 Fasern durch Vernetzung der Polymerketten mit phosphorhaltigen Allylverbindungen und anschließender Gammabestrahlung³¹.

²³ GBP 698 337 (1950).

²⁴ GBP 698 338 (1950).

²⁵ DAP 77 011 (1955).

²⁶ USP 2 786 732 (1957).

²⁷ DBP 9 147 (1955).

²⁸ Morten M.I.: Textile Research Journal 43/8 (1973) 433-437.

²⁹ Aytac, A.; Sen, M.; Deniz, V.; Gueven, O.: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 265/1 (2007), 271-275.

³⁰ Aytac, A.; Deniz, V.; Sen, M.; Hegazy, E.-S.; Gueven, O.: Radiation Physics and Chemistry 79/3 (2010), 297-300.

³¹ Miwa, Y.; Ishida, H.; Kanno, T.; Yanase., H.; Shigehara, K.: Polymer Preprints 49/1 (2008), 651-652.

Hingegen ist diese Methode im Bereich der Spritzgusstechnik zur Herstellung von Formteilen durchaus weit verbreitet. Hierbei wird handelsübliches Polyamid bei der Fertigung der Formteile mit einem Vernetzungsmittel ausgerüstet. Die thermoplastische Verarbeitbarkeit bleibt bestehen. Im Nachgang werden die gefertigten Teile einer energiereichen Bestrahlung unterzogen, wobei sich mit Hilfe des Vernetzungsmittels molekulare Verknüpfungspunkte ausbilden, welche das Material in ein Duroplast überführen. Die Vernetzung von thermoplastischen Werkstoffen erfolgt durch Elektronenstrahlen und findet unabhängig vom Formgebungsprozess statt. Der Vernetzungsgrad kann hierbei durch die Dosis eingestellt werden.

Folgende Haupteigenschaften lassen sich bei Spritzgussformteilen durch Strahlenvernetzung verbessern:

- Formbeständigkeit: Über den ehemaligen Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials hinaus bleiben strahlenvernetzte Werkstoffe unter Wärmeeinwirkung zumindest bei geringer mechanischer Belastung formbeständig.
- Belastbarkeit: Die Strahlenvernetzung erzeugt in der Regel eine höhere mechanische Belastbarkeit sowie geringeres Kriechen unter Last, sofern die Einsatztemperatur über der Glasübergangstemperatur (T_g) und unter der ehemaligen Schmelztemperatur liegt.
- Chemikalienbeständigkeit: Durch Strahlenvernetzung wird eine drastische Verbesserung der Beständigkeit gegenüber den meisten Chemikalien erzielt.
- Abriebverhalten: Das Abriebverhalten wird durch Strahlenvernetzung oft positiv beeinflusst.

Bei der Vernetzung bilden die zugesetzten Additive durch ihren Zerfall schon bei relativ geringen Dosen (10-100 kGy) bei der Elektronenbestrahlung Radikale, die ihrerseits durch chemische Reaktionen mit den Makromolekülen die Vernetzungsreaktion auslösen. Auf diese Weise werden die Vernetzungshilfen als Brücken in das Makromolekül-Netzwerk eingebaut. Als Vernetzungshilfsmittel, welche nur in geringen Mengen (= 5 Gew.-%) erforderlich sind, wurden im Bereich der Kunststoffe zahlreiche, ungesättigte Verbindungen untersucht^{32, 33, 34, 35, 36, 37}. Vernetzer reagieren unterschiedlich auf die

³² Metten, M.: „Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden und die MECHANISCHEN Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronenbestrahlung“ Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2002).

³³ Stenglin, U.: Plastverarbeiter 8 (1991).

Bestrahlung, so dass sich verschiedene Vernetzungsgrade bei gleicher Dosis ergeben. Die oben aufgeführten Stoffe sind in der Regel Flüssigkeiten, die an Kieselsäure gebunden im Handel angeboten werden. Diese sind schwierig in der Handhabung und zudem oft auch toxisch. Aus diesem Grund sind vorcompoundierte Materialien oder Masterbatches für eine Verarbeitung auf konventionellen Kunststoffverarbeitungs-
maschinen erforderlich. Als Masterbatch mit einer polymeren Trägersubstanz (PE oder PA6) sind dabei nur TAIC, TAC oder TMPTMA kommerziell erhältlich. Die Firma PTS in Adelshofen vertreibt das auf TAIC basierende Masterbatch BETALINK-Master IC/W60LLDPE. Die Strukturformel zeigt den trifunktionellen Charakter der Substanz. Dabei bilden die endständigen Vinylgruppen den reaktiven Bereich bei der Vernetzung. Dort entstehen durch die Bestrahlung Radikale.

Anwendungen, bei denen bestrahlte Formteile häufig zum Einsatz kommen, liegen im Bereich von elektronischen Schaltanlagen, sowie in zunehmendem Maße bei Isolationsmaterialien, Kontaktbrücken, Relais- und Schalterbauteilen. Strahlenvernetzung gewinnt auch bei der Automobilindustrie in der Herstellung von Benzinleitungen, Steckverbindungen für Anlasserkabel, Kühlerbauteilen und vielen anderen Fahrzeug-Komponenten an Bedeutung^{38, 39}.

Im Zusammenhang mit synthetischen Fasern tauchen lediglich vereinzelt Hinweise auf die beschriebene Methode auf. Meist betrifft dies sehr spezielle Einsatzgebiete. Ein Patent der Fa. PCD Polymere AG erwähnt Polymere mit ungesättigten Methylensequenzen⁴⁰. Neben der Herstellung von Folien, Platten, Rohren und sonstigen Formteilen werden auch Fasern als möglicher Anwendungsbereich genannt. Ein Patent der Albany International Corp., Albany, N.Y.,US⁴¹ berichtet über Monofilamente aus PA 6 und PA 6.6 für textile Flächengebilde zur Verwendung als Pressfilze für Papiermaschinenbespannungen. Nachteilig bei herkömmlichen Bespannungen ist das starke Wasseraufnahmevermögen der eingesetzten Polymere. Hierdurch kommt es zu einem starken Quellen der Faser,

³⁴ Heger, A.: Technologie der Strahlenchemie von Polymeren, Hanser Verlag, 1990.

³⁵ Kettenbaum, F.: Strahlenvernetzung von Thermoplasten, Innovative Technik – Ein Beispiel für Lean Production, Darmstädter Kunststofftage 1994.

³⁶ Lee, D.W.: Kunststoffe 2 (1993).

³⁷ Yongxiang, F.; Zueteh, M.: Crosslinking of Wire and Cable Insulation using electron accelerators In: Radiation Processing of Polymers, Singh, A., Silverman, J. Hanser Verlag, 1991.

³⁸ Abdel-Aziz, M.M.; Shaltout, N. Miligy, A.A. el: J. Elastomers Plast. 3 (1995).

³⁹ Chaki, T.K.; Roy, S.; Despande, R.S.; Majalo, A.B.; Tikku, V.K.; Bhowmick, A.K.: J. Apl. Polym. Sci. 2 (1994).

⁴⁰ EP 0 891 989 A19.

⁴¹ DE 101 31 729 A 1.

welche eine schnelle Alterung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Faser nach sich zieht. Gegenstand der genannten Erfindung ist auch hier der Einsatz von TAIC mit einer Konzentration von 1 bis 3 Gew.-%, wodurch nach der Strahlenvernetzung eine Verringerung der Quellung und somit eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit und Abriebfestigkeit an den Flächegebilden erzielt werden kann. Bei den beschriebenen Methoden wird ein sogenanntes Interpenetrating Polymer Network (IPN) erzeugt. Hierbei handelt es sich um ein Polymernetzwerk, welches ohne Ausbildung kovalenter Verknüpfungen in der Polyamidmatrix vorliegt.

Das Forschungsprojekt unterscheidet sich von diesen Methoden in der Weise, dass die doppelbindungshaltigen Additive als Vernetzungsstellen kovalent in die Polymermatrix eingebunden wurden (→ Doppelbindungshaltige Polyamid 6.6-Copolymere). Die Vernetzung wurde sowohl an den reinen Copolymeren, sowie in Mischungen mit geeigneten Vernetzungshilfen in Hinblick auf den Faserherstellungsprozess untersucht. Das Konzept bestand in der Zugabe von doppelbindungshaltigen Additiven in der Synthese von Polyamid 6.6. Diese wurden so gewählt, dass sie chemisch mit der Polymermatrix verknüpft sind und bei den im Schmelzspinnprozess vorherrschenden Temperaturen thermostabil sind.

Da die Strahlenvernetzung erst im Anschluss an die Faserherstellung (Schmelzspinnprozess) erfolgt, muss zunächst ein System aus doppelbindungshaltigen Comonomeren und Vernetzungsreagenzien ausgewählt werden, welches unter den gegebenen Prozessbedingungen nicht auslöst. Die wesentlichen Grundvoraussetzungen für eine Anwendbarkeit der Methode im Faserbereich sind:

- die chemische Bindung des Vernetzers an die Fasermatrix (über Vernetzungsstellen)
- die thermische Stabilität des Vernetzers und der Vernetzungsstellen unter Spinnbedingungen (300°C)
- eine für die anschließende Vernetzbarkeit ausreichende Konzentration an Vernetzer in der Polymermatrix

Zunächst war die chemische Anbindung an die Polymermatrix entscheidend, da hierbei der größte Einfluss auf den Spinnprozess und die Faserfestigkeiten zu erwarten war. Die Anbindung sollte über Doppelbindungen als potentielle Vernetzungsstellen in der

Polymerkette erfolgen. Auch hier war die Grundvoraussetzung die Thermostabilität, da ein zu frühes Auslösen der Vernetzung die thermoplastische Behandlung behindert. Der chemische Einbau in die Polymermatrix erfordert eine Bifunktionalität der eingesetzten Verbindungen, da andernfalls Kettenabbrüche erfolgen. Die Bifunktionalität kann durch eine Dicarbonsäure, ein Diamin oder eine Aminocarbonsäure bzw. entsprechende Derivate realisiert werden. Es wurde eine Auswahl verschiedener Dicarbonsäuren getroffen, die unter den Prozessbedingungen thermostabil sind und nicht zersetzen.

Außerdem sollten auch die als Vernetzungshilfe zum Einsatz kommenden Reagenzien die Prozesstemperaturen ohne das Auslösen der Vernetzung überstehen. Hier waren zudem Reagenzien zu wählen, deren Siedepunkte deutlich über den Prozesstemperaturen liegen, da diese bei der Extrusion ansonsten nicht in der Polymermatrix verbleiben. Aufgrund dieser Bedingungen wurde TAIC als Vernetzungshilfe ausgewählt.

Der erste Schritt zur Erzeugung strahlenvernetzbarer Polyamid 6.6-Garne bestand in der Entwicklung eines geeigneten Copolymers. Dazu wurden die unter 4.1 ausgewählten, doppelbindungshaltigen Dicarbonsäuren in der Polymersynthese eingesetzt und Masterbatches erzeugt, anhand derer durch Abmischen verschiedene Zusammensetzungen untersucht werden können.

Die Herstellung der doppelhaltigen Polyamid 6.6-Masterbatches wurde in zwei Schritten durchgeführt. Der erste Schritt war die Darstellung der doppelbindungshaltigen AH-Salz-Analoga. Die Methode der Polykondensation über das Salz stellt generell die für diese Art von Stufenwachstumsreaktionen notwendige 1:1-Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen sicher. Bereits geringe Abweichungen von diesem Verhältnis bewirken eine Verringerung des Umsatzes der Reaktion. Da aber hohe Molekulargewichte erst bei sehr hohen Umsätzen erreicht werden, muss die Zusammensetzung möglichst exakt eingehalten werden.

Im zweiten Schritt erfolgte dann der eigentliche Prozess der Polykondensation unter Verwendung der modifizierten AH-Salze (vgl. Abb. 2). Dazu wurden dem Standard-AH-Salz entsprechende Mengen des modifizierten AH-Salzes beigemischt.

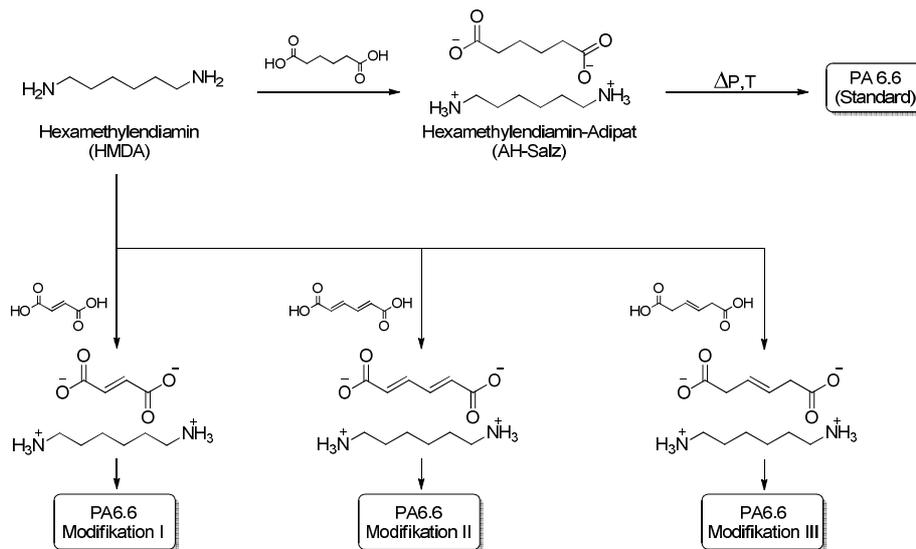


Abb. 2. Darstellung doppelbindungsmodifiziertes PA66

Die Polyamid 6.6-Synthese erfolgte auf dem Weg der AH-Salz-Route. Bei dieser Methode wird Hexamethylenediamin-Adipat (AH-Salz) unter hohem Druck (bis 20 bar) und erhöhter Temperatur (220 - 280°C) zu Polyamid 6.6 polykondensiert. Während das Standard-AH-Salz zur Herstellung von Polyamid 6.6 kommerziell und großtechnisch verfügbar ist, müssen hiervon abweichende Spezialitäten im Labor- bzw. Technikums-Maßstab zunächst bereitgestellt werden.

Generell können die korrespondierenden Salze aus Hexamethylenediamin und einer Dicarbonsäure durch Auflösen der einzelnen Komponenten und gemeinsames Ausfällen des Salzes gewonnen werden.

Unter identischen Prozessbedingungen analog der konventionellen Polyamid 6.6-Synthese können Doppelbindungen in das Polymer einkondensiert werden. Dabei gelang die Synthese unter Verwendung des mit trans-3-Hexendisäure modifizierten Salzes (Modifikation 3) mit der größten Übereinstimmung zur Referenz. Die Versuche deuteten darauf hin, dass die Vernetzung im Falle der Modifikation 1 und der Modifikation 2 bereits im Reaktor thermisch induziert wird und diese Modifikationen als nicht für die anschließende Strahlenvernetzung anwendbar sind. Modifikation 3 hingegen ist gegenüber einer thermischen Vernetzung weitestgehend inert.

Die Lösungsviskositäten der Proben stimmen mit diesen Beobachtungen überein: Während für die Modifikationen 1 und 2 deutlich höhere Werte im Vergleich zur Referenz gemessen wurden, stimmten die Lösungsviskositäten der Modifikation 3 im Durchschnitt mit der Referenz überein und erwies sich als für den Schmelzspinnprozess geeignet (vgl. Abb. 3).



Abbildung 3. Doppelbindungsmodifiziertes Garn der Modifikation 3 (3%).

Rheologische Untersuchungen des Mod.3-Systems zeigen, dass das System thermostabil ist und auch in Gegenwart von Vernetzungsreagenzien nicht ausgelöst wird (Vgl. Abb. 4). Damit ist Anwendbarkeit die Methode für den Faserbereich (Schmelzspinnen) bestätigt.

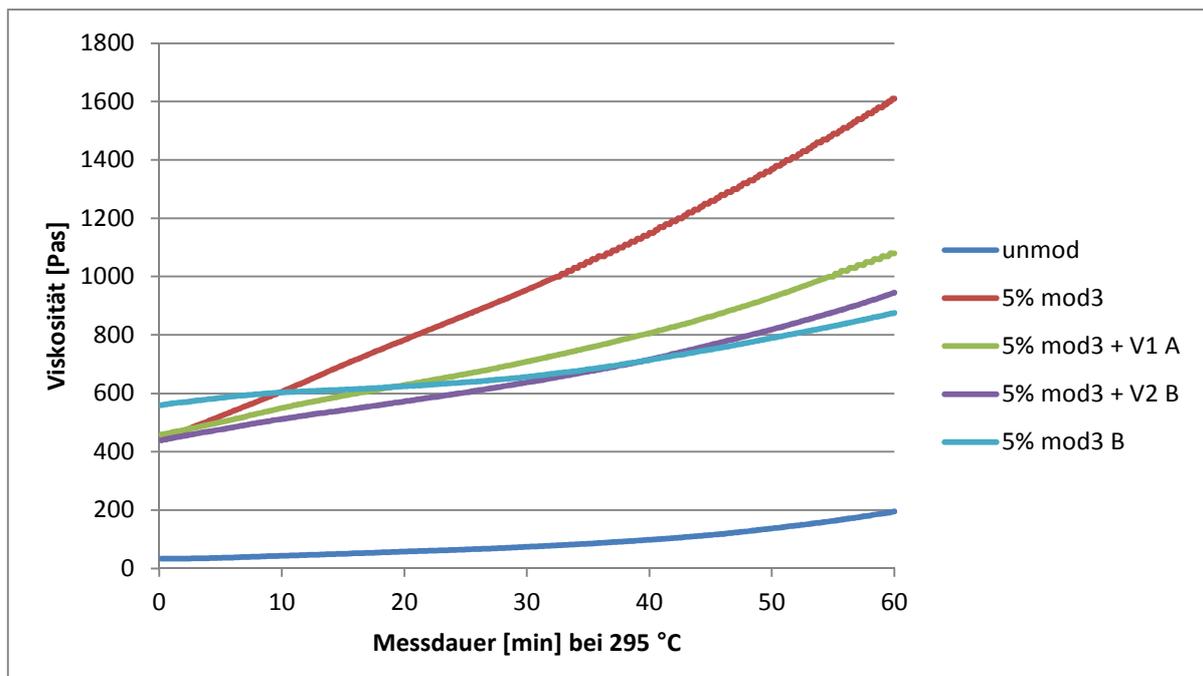


Abbildung 5. Untersuchung der thermischen Stabilität des Vernetzungssystems.

Zwar konnten alle drei Modifikationen zu Fasern versponnen werden. Aber es zeigten sich enorme Unterschiede in der Weiterverarbeitbarkeit. Während die letztlich optimierte Polyamid-Comonomer-Zusammensetzung Modifikation 3 mit einer Geschwindigkeit von 2000 m/min gewickelt werden konnte, wurden für die Modifikation 1 bzw. die Modifikation 2 Geschwindigkeiten von gerade einmal 50 m/min erreicht. Damit bestätigte sich letzten Endes, dass diese Modifikationen für das Konzept der nachträglichen Strahlenvernetzung unbrauchbar waren.

Die Garne unterschieden sich sowohl optisch, als auch mechanisch stark voneinander. Garne der Modifikation 2 waren stark gelb verfärbt. Modifikation 1 und Modifikation 3 ergaben farblose Garne.

Bei der Vernetzung mittels Elektronenstrahlen zeigte sich jedoch sehr rasch, dass das Polyamid 6.6 hierbei abgebaut wird. Die Unterschiede deuten darauf hin, dass die Schädigung bei den modifizierten Materialien in Gegenwart von Vernetzungshilfen deutlich langsamer auftritt. Hier wirkt die stattfindende Vernetzung dem Abbau entgegen, allerdings kann auf diese Weise keine Verbesserung thermischer oder chemischer Beständigkeiten erreicht werden. Und bei entsprechenden Proben wird dies auch nicht nachgewiesen. Die Vernetzung durch UV-Strahlung verläuft etwas milder, führt aber bei übermäßiger Strahlendosis ebenfalls zu einer Schädigung des Polymers. Hier konnte jedoch in vielen Ansätzen gezeigt werden, dass durch die Strahlenbehandlung der Proben eine Verschiebung des Eigenschaftsprofils stattfindet. Genau diese Frage stand im Zentrum des Projekts, denn damit ist die Strahlenvernetzung auch im Faserbereich erfolgreich anwendbar. Die chemische Beständigkeit wurde in Säure- und Alkalitests untersucht. Hier wurde gefunden, dass die nachträglich strahlenvernetzten Proben widerstandsfähiger sind. Mit diesen Befunden wurde das Projektziel erreicht. Die Resultate dürfen an dieser Stelle nicht überinterpretiert werden, da zur Untersuchung Modellkörper in Form gegossener Folien herangezogen wurden. Bei Fasermaterialien muss zusätzlich die Orientierung mit berücksichtigt werden. Die Vernetzungsreaktion findet ausschließlich in den amorphen Bereichen der Faser statt, sodass hier noch der exakte Zeitpunkt ermittelt werden müsste, an welcher Stelle im Prozess die Vernetzung auszulösen ist. Entscheidend wird auch der Fasertiter sein, denn die Eindringtiefe der UV-Strahlung ist zu gering, um im Faserrinneren die Vernetzung auszulösen. Im Projekt wurden erfolgreich Vernetzungshilfen eingesetzt, welche leicht in die Granulate einzubringen sind und die thermische Verarbeitung überdauern. Diese Vernetzer schaffen hier Abhilfe, denn in Gegenwart dieser Verbindungen reicht es aus, die Vernetzungsreaktion an wenigen Stellen, z.B. im Fasermantelbereich, auszulösen. Übertragungsreaktionen von Kette zu Kette bewirken dann eine Vernetzung über den gesamten Faserquerschnitt. Im Projekt wurden unterschiedliche Konzentrationen der Vernetzungshilfen untersucht. Das Resultat war, dass die Konzentration an Vernetzern in Gegenwart der doppelbindungshaltigen Comonomere im Vergleich zur Kunststofftechnik halbiert werden konnte.

Das Ergebnis des Projekts ist, dass die Strahlenvernetzung doppelbindungshaltiger Polyamid 6.6-Garne im Anschluss an die thermoplastische Fasererzeugung über den

durch UV-Strahlung durchgeführt werden kann und dass dies zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften führen kann. Als Produkt stand am des Projekts eine zur nachträglichen Strahlenvernetzung befähigte Faser aus doppelbindungsmodifiziertem Polyamid 6.6, das zusätzlich mit einer Vernetzungshilfe ausgestattet werden kann, um in optimierten Verfahren die Eigenschaften gezielt zu beeinflussen.