

Berichte aus der Kunststofftechnik

Martin Bonnet

**Struktur/Eigenschaftsbeziehungen
in syndiotaktischem Polypropylen
und Mischungen mit Polyethylen**

D 290 (Diss. Universität Dortmund)

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Bonnet, Martin:

Struktur/Eigenschaftsbeziehungen in syndiotaktischem Polypropylen
und Mischungen mit Polyethylen / Martin Bonnet.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Kunststofftechnik)

Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6768-4

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6768-4

ISSN 1433-9978

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Einflußfaktoren Kristallform, Kristallinität, Orientierung und Zusätze, die mechanischen Eigenschaften von syndiotaktischen Polypropylen weitestmöglich zu modifizieren und die Struktur/Eigenschafts-Beziehungen zu klären ohne in das Detail der molekularen Mechanismen bei den jeweiligen Verformungsvorgängen vorzustoßen. Dieser Zielsetzung konnte durch die Einstellung und Modifizierung unterschiedlicher Gefüge und deren strukturelle und mechanische Charakterisierung Rechnung getragen werden.

Bei den Gefügearten konnte fast die ganze Palette der für teilkristalline Thermoplaste bekannten Gefüge eingestellt werden (sphärolithisch, mizellar, hart-elastisch). Lediglich ein nadelkristallines Gefüge ließ sich mit dem verwendeten Material nicht realisieren. Um ein nadelkristallines Gefüge einzustellen, bedarf es nicht nur eines hohen Fließgradienten, sondern auch der Möglichkeit in zick-zack-Konformation mit hoher Kristallinität zu kristallisieren. Wenngleich das verwendete sPP in der Lage ist, in zick-zack-Konformation zu kristallisieren, so konnte gleichzeitig gezeigt werden, warum es hier aufgrund der schlechten Möglichkeit zur Defektkompensation immer nur zu Mizellen-Kristallen und nicht etwa zu Nadelkristallen kommen kann. Das schließt aber nicht die generelle Möglichkeit aus, in sPP ein nadelkristallines Gefüge einzustellen. Zwingende Voraussetzung wäre jedoch eine möglichst hohe Taktizität (> 99%). Mit Hilfe der eingestellten Gefüge läßt sich ein breites Spektrum an mechanischen Eigenschaften abdecken – von typisch plastisch (sphärolithisches Gefüge) über gummi-elastisch (mizellares Gefüge) bis hin zu hart-elastisch (Hart-Faser-Gefüge). Vor allem das mizellare Gefüge bietet hierbei die Möglichkeit, durch die Prozeßführung beim Verstrecken die mechanischen Eigenschaften im Rahmen eines gummi-elastischen Verhaltens genauer einzustellen. So läßt sich vor allem der E-Modul und die Bruchdehnung leicht über die Neck-

Temperatur in weiten Bereichen variieren. Ein solches Spannungs/Dehnungs-Verhalten ist nicht nur für die Anwendung als elastische Faser, sondern auch in der Medizintechnik als künstliche Sehne von Interesse, da sich die Eigenschaften auf einfache Weise an das gewünschte Profil anpassen lassen.

Für schmelzgesponnenes sPP konnte ein hart-elastisches Verhalten beobachtet werden. Die hier untersuchten Proben zeichnen sich aber durch einen hohen Anteil an Tie-Molekülen aus, der sich negativ auf die maximale Bruchdehnung auswirkt. Hier scheint es jedoch nur eine Frage der Prozeßführung zu sein (geringere Fließgradienten), um diesen Anteil zu minimieren. Syndiotaktisches Polypropylen könnte aufgrund seines deutlich geringeren Elastizitätsmoduls (verglichen mit iPP oder PE) sehr gut als Textilfaser Anwendung finden. Zudem könnte es durch geeignete physikalische Behandlung (siehe [1,12,97]) als polymerer Mikrofilter als Alternative zum bereits kommerziellen iPP (Celgard) eingesetzt werden.

Mit dem Zusatz von Polyethylen konnte erstmals ein effektives Nukleierungsmittel vorgestellt werden. Durch Zugabe von wenigen Gew.-% HDPE kann die Kristallisationsgeschwindigkeit des sPP um mehr als eine Größenordnung beschleunigt werden. Eine solche Beschleunigung der Kristallisation ist daher besonders wichtig, da sich im sPP Alterungsprozesse bis zu mehreren Tagen hinziehen können. Zusatz von PE in höheren Konzentrationen bringt eine starke Versprödung mit sich, so daß der Einfluß von Polyethylen auf ein mizellares Gefüge nur für geringe PE-Konzentrationen untersucht wurde. In jedem Fall scheint PE nicht nur die Kristallisation, sondern auch die physikalische Alterung des sPP zu beschleunigen. So eignet sich der Zusatz von Polyethylen nicht nur die Kristallisation des sPP zu beschleunigen und damit eine schnelle Verfestigung der Proben zu erzielen, sondern auch die physikalische Alterung zu verkürzen und damit einer Langzeitänderung im Materialverhalten entgegenzuwirken. Für den praktischen Gebrauch würde es sich anbieten, entsprechende Anteile an Polyethylen direkt als Co-Einheiten bei der Polymerisation einzubringen, um sich den weiteren Verfahrensschritt des Mischens zu ersparen.

Neben diesen mehr praktisch orientierten Fragestellungen konnten neue Erkenntnisse über die Mikrostruktur gewonnen und ein neues Modell zur Defektkompensation in syndiotaktischen Polymeren vorgestellt werden. Eine Helix-Kette reagiert auf einen Konstitutionsdefekt durch eine Änderung des Drehsinns. Dagegen kommt es bei einer all-trans-Konformation zu einem Verkippen der Zick-zack-Ebene. Während eine Änderung des Drehsinns einer Helix-Kette in den Kristall eingebaut werden kann (Cell-III-Defektstruktur), so kann dies eine verkippte Zick-zack-Ebene nicht. Damit ist bei der all-trans-Konformation nicht nur die maximale Kristallgröße in c-Richtung durch die defektfreie Kettenlänge vorgegeben, sondern auch eine geringere thermische Stabilität. So wandelt sich die all-trans-Konformation oberhalb 60°C in die Helix-Konformation um. Anders herum läßt sich die Helix-Konformation durch eine bei Raumtemperatur mechanisch aufgebrachte Dehnung in die all-trans-Konformation überführen. Diese Umwandlung läßt sich entweder über die plastische Ver Streckung eines sphärolithischen (oder amorphen) Gefüges oder über die Dehnung eines Hart-Faser-Gefüges erzielen.

6.2 Ausblick

Abbildung 6-1 zeigt Anwendungsmöglichkeiten von PE, iPP und sPP. Ohne weitere Modifikation decken die Reinstoffe nur ein schmales Eigenschaftsspektrum ab. Dieses kann über chemische und/oder physikalische Modifikationen stark erweitert werden. So werden PE und iPP z. B. für den kommerziellen Einsatz im Verpackungsfolien- oder Faserbereich gezielt chemisch modifiziert. Über gezielte physikalische Modifikation lassen sich bei PE und iPP Hochmodulfasern oder Mikrofilter erzeugen. Daneben werden ihnen vereinzelt ausgewählte Polymere zugesetzt, um die Schlagzähigkeit zu verbessern.

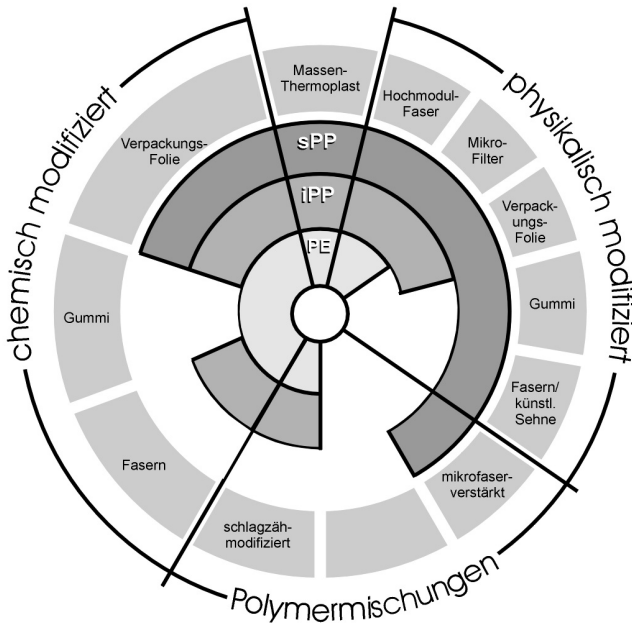


Abbildung 6-1: Anwendungsmöglichkeiten von PE, iPP und sPP durch Modifikation

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sPP aufgrund seines ausgeprägten Polymorphismus das Potential hat, nicht nur die oben angeführten Eigenschaften zu erlangen, sondern über physikalische Modifikation weitere Anwendungen z. B. als Gummi oder als künstliche Sehne denkbar sind. Hierzu wären jedoch weitere Untersuchungen notwendig:

1. mechanische Untersuchungen an hochverstrecktem sPP hoher Taktizität unter der Fragestellung, ob Hochmodulfasern hergestellt werden könnten;
2. morphologische und mechanische Charakterisierung von schmelzgesponnenen sPP-Folien, hergestellt mit geringem Fließgradienten mit der Zielsetzung ein Hart-Faser-Gefüge mit

Kapitel 6

geringer Dichte an Tie-molecules herzustellen, das sich zu Mikrofiltern verarbeiten oder in der Textilindustrie als Faser einsetzen ließe.

Ein zusätzliches Potential läßt sich in kalt- bzw. warmverstreckten sPP/PE-Mischungen vermuten. Es werden sowohl die sPP-Matrix als auch die HDPE Phase verstreckt. Während aber bei der sPP-Matrix eine Entfestigung in Verstreckrichtung eintritt, wird die fein dispergierte PE-Phase zu Fibrillen verstreckt, deren mechanische Eigenschaften in Verstreckrichtung denen des hochverstreckten PE gleichkommen und damit eine diskontinuierliche Faserverstärkung (Aspektverhältnis ≈ 8) der elastomeren sPP-Matrix bewirken. Durch diese Verstreckung würden nano-Komposite aus weicher sPP-Matrix und steifen sowie festen PE-Fibrillen entstehen. Diese nano-Komposite müßten bezüglich ihrer Morphologien und Eigenschaftsprofile untersucht werden.

Sowohl für die in dieser Arbeit untersuchten sPP/PE-Mischungen, als auch für die oben erwähnten Nanofaserkomposite könnte die Grenzflächenhaftungen zwischen sPP und HDPE durch Zugabe geringer Mengen von Haftvermittlern (PE/PP-Blockcopolymer) gegebenenfalls verbessert werden, und damit die Duktilität der sPP/PE-Mischungen bzw. die Faserverstärkung der PE-Nanofasern optimiert werden.