



MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

Entwicklung umweltfreundlicher und recyclingfähiger
thermoplastischer Elastomere auf Basis dynamisch
vulkanisierter Polyolefin-Kautschuk-Blends für
Anwendungen im Kraftfahrzeug

BMBF-Verbundprojekt
Förderkennzeichen: 01RC0159

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft
D-06099 Halle / Saale

Verbundpartner:
Entwicklungsgesellschaft für Akustik m.b.H

BMBF-Abschlussbericht 01.03.2002 bis 31.12.2005

Forschung für die Umwelt

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlussbericht	
3a. Titel des Berichts Entwicklung umweltfreundlicher und recyclingfähiger thermoplastischer Elastomere auf Basis dynamisch vulkanisierter Polyolefin-Kautschuk-Blends		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Prof. Dr.-Ing. habil. Radosch, Hans-Joachim Dr.-Ing. Scharnowski, Dörte und Dr.rer.nat. Kolesov, Igor		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2005
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum Januar 2006
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Institut für Werkstoffwissenschaft Professur Kunststofftechnik Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radosch D-06099 Halle / Saale		7. Form der Publikation Abschlussbericht
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) 53170 Bonn		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen *) 01RC0159
		11a. Seitenzahl Bericht
		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben
		14. Tabellen
		15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung In vorliegendem Abschlussbericht sind die Ergebnisse der FuE-Arbeiten beschrieben, die auf die Erarbeitung der wissenschaftlich-technischen Grundlagen für die Produktion recyclingfähiger schall- und wärmedämmender Bauteile aus umweltfreundlichen Kunststoffen im KFZ abzielten. Als Konzept des Forschungsvorhabens wurde die Entwicklung von Rezepturen für schall- und wärmedämmende Komponenten sowie flächenhafte Materialien im KFZ auf einer einheitlichen polyolefinischen Werkstoffbasis formuliert. Die Forschungsarbeiten wurden insbesondere auf umweltfreundliche thermoplastische Elastomere (TPE) mit selektiv vernetzter Kautschukphase (TPE-V / Dynamische Vulkanisate) sowie unvernetzte Polyolefin-Kautschuk-TPE (TPE-O) fokussiert, die für eine Substitution von umweltunfreundlichen Materialien, wie z.B. recyclingunfreundliches PVC oder vollvernetzte Gummis, besonders geeignet sind. Die einheitliche Materialbasis gewährleistet dabei zum einen eine hohe chemische Affinität bzw. Haftfestigkeit zwischen den einzelnen Schichten in Flächenverbunden und zum anderen werden dadurch Kosten reduziert, da alle Schichten gemeinsam thermoplastisch verarbeitbar bzw. recyclebar sind. Damit können bisher notwendige Trennvorgänge vor dem Recycling vermieden werden. Weitere Beiträge zur Umweltfreundlichkeit der entwickelten Materialien wurde durch die Anwendung von Vernetzungssystemen, die die Herstellung geruchsarmer TPE-V ermöglichen und durch die Realisierung geschäumter TPE, geleistet. Durch die Modifizierung der TPE und Optimierung der Herstellungsbedingungen wurde ein verbessertes Eigenschaftsprofil sowohl für bereits bewährte Materialrezepturen als auch für neuentwickelte Materialien auf Basis TPE-V bzw. TPE-O erzielt.		
19. Schlagwörter Werkstoffe im Automobil, schall- und wärmedämmende Beläge, polyolefinische dynamische Vulkanisate, Recyclingfähigkeit		
20. Verlag		21. Preis

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report <p style="text-align: center;">Final Report</p>
3a. Report Title	
3b. Title of Publication	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radusch Dr.-Ing. Scharnowski, Dörte und Dr.rer.nat. Kolesov, Igor	5. End of Project December 31, 2005
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date January 2006
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Martin Luther University Halle-Wittenberg Institute of Materials Science Chair Polymer Technology Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radusch D-06099 Halle / Saale Germany	7. Form of Publication Final Report
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) 53170 Bonn	9. Originator's Report No.
	10. Reference No. 01RC0159
	11a. No. of Pages Report
	11b. No. of Pages Publication
	12. No. of References
	14. No. of Tables
	15. No. of Figures
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date)	
18. Abstract In this final report the results of research and development are described which aim to the formulation of the scientific-technological basis for the production of recyclable sound absorbing and heat insulating components of motor cars manufactured from ecologically friendly plastics. As conception of the research project the development of recipes of sound absorbing and heat insulating components as well as layer materials in motor cars was formulated on uniform material basis, particularly with special regard to thermoplastic elastomers (TPE) with selective cross-linked rubber phase (TPE-V / dynamic vulcanizates) as well as uncross-linked polyolefin-rubber TPE (TPE-O). The uniform material basis provides thereby firstly for a high adhesion strength between several layers in laminates, and secondly it causes a cost reduction because all the layers together are thermoplastically processable and accordingly recyclable. Thus, previously necessary separating procedures before the recycling can be avoided. A further contribution to environment-friendliness of developed materials was got by the use of crosslinking systems on the basis of peroxides, which allows for manufacturing of odorless dynamic vulcanizates. By means of modification using several additives and optimization of production conditions an improved performance in these applications both for already available in production approved material compositions and for newly developed materials on the basis of polyolefinic dynamic vulcanizates (TPE-V) but also TPE-O was achieved.	
19. Keywords Materials in automotive, sound absorbing and heat insulating layers, polyolefinic dynamic vulcanizates, recyclability	
20. Publisher	21. Price

I. Kurze Darstellung

Einführung

Zur Zeit ist noch eine relativ große Vielzahl von Polymerwerkstoffen in Automobilanwendungen vorhanden. Davon sind manche recyclingunfreundlich (z.B. PVC und schwefelvernetzte Gummis) oder andere sogar umweltschädlich (z.B. nitrosaminhaltige Gummis). Die Literaturanalyse zeigt, dass thermoplastische Elastomere (TPE) herkömmliche und besonders kritische Polymerwerkstoffe in vielen Einsatzgebieten substituieren können. Über den Stand der Technik hinausgehende Varianten der dynamischen Vulkanisate (DV oder TPE-V) und damit die Erschließung neuer Einsatzfelder sind werkstoffseitig möglich und technisch unter Beachtung von Umweltgesichtspunkten günstig realisierbar. Insbesondere ist die Realisierung spezieller Anwendungen auf Basis kommerzieller DV (z.B. Santoprene) bzw. neuentwickelter DV, die mit verschiedenen Additiven (z.B. Nanoclays) modifiziert sind, denkbar. Im Vergleich zu den insgesamt eingesetzten thermoplastischen Elastomeren werden gegenwärtig nur relativ geringe Mengen DV (< 9%) eingesetzt. Zugleich war der Einsatz von DV für schalldämmende Flächenmaterialien bisher nicht bekannt, obwohl gerade die Anwendung von polyolefinischen DV als Basismaterial für Beläge, die eine schall- und wärmedämmende Funktion im Innenraum von KFZ ausüben, besonders ökologisch und ökonomisch sein kann.

Die Entwicklung mehrlagiger Beläge für KFZ, wie z.B. Bodenmatten und Dachhimmel, auf einheitlicher stofflicher Basis von DV ist mit den folgenden Vorteilen verbunden:

- Umweltentlastung durch die Recyclingfähigkeit von DV und den Ersatz von umweltbelastenden Stoffen wie PVC und additivhaltige Gummis. Somit ist ein Beitrag zum umweltfreundlichen Automobil zu erwarten.
- Verbesserte Wirtschaftlichkeit durch die Realisierung von engen Stoffkreisläufen auf Basis polyolefinischer Polymere und die Reduzierung der Polymervielfalt in KFZ.

Das Eigenschaftsprofil der neuentwickelten Materialien soll gleichzeitig zumindest dem aktuellen Stand der Technik entsprechen. Eine Übersicht der Funktion und Materialanforderungen für Mattenschichten stellt die Tabelle 1 dar.

Kunststoffe für den Lärmschutz müssen z.T. auch durch den nahen Einsatz am Geräuschverursacher Motor hohen Anforderungen bezüglich der Wärmeformbeständigkeit und der chemischen Stabilität gerecht werden.

Für die Anwendung von TPE als Dichtungsmaterialien und insbesondere im Kontakt zu Kraftstoff spielt in den Untersuchungen besonders das Permeationsverhalten und die Spannungsrelaxation eine Rolle. In diesem Anwendungsbereich geht man von gummibasierten Schläuchen immer mehr zu mehrlagigen Leitungen aus unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoffen, die

eine geringere Permeabilität aufweisen, über. Laut der jüngsten Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Periodika soll das Einarbeiten von Nanoschichtsilikaten, wie z.B. Montmorillonit, bei entsprechender Exfolierung eine deutliche Reduzierung der Gaspermeabilität zur Folge haben.

Tabelle 1. Anforderung an Bestandteile des Mattensystems und deren Funktion.

Schicht	Dicke (mm)	Funktion	Anforderung	Material bisher	Material neu
I. Deckschicht	0,1– 0,5	Dekor, Schutz, Fixierung der Güter, Transport- sicherheit	Rutschfestigkeit, Nässe, Lichtdurchlässigkeit, Temperatur- beständigkeit, kratzfest, abriebfest, hoher Modul, Beständigkeit gegen Chemikalien und UV, reduzierte Entflammbarkeit, geruchlos, Haftung gegenüber anderen Schichtmaterialien	Polyethylen (PE), Ethylen- Vinylacetat (EVA), Thermo- plastische Polyolefine (TPO)	Blend: TPE-O TPE-V
II. Schwerschicht	1 - 3	Schalldämmung	Gewicht, Haftung gegenüber anderen Schichtmaterialien	hochgefüllte Polymer- systeme EVA, EPDM	gefüllte TPE
III. Isolationsschicht	5 – 20	Schalldämmung, Wärmedämmung	Dichtereduktion, Haftung gegenüber anderen Schichtmaterialien	Polyurethan (PUR)- Schaum, Filz	geschäumte TPE

1. Aufgabenstellung

Das Ziel des vorliegenden Projektes bestand in der Entwicklung und Austestung umweltfreundlicher Kunststoffe zur Substitution **nicht**recyclingfähiger und umwelt**un**freundlicher Kunststoffe, die bisher im Motor- und besonders Fahrzeuginnenraum als Bestandteil schall- und wärmedämmender Beläge Anwendung fanden. Dazu waren leicht recyclebare und umweltfreundliche (z.B. geruchslose) Polymerwerkstoffe zu entwickeln, die den hohen mechanischen und thermischen Anforderungen der Automobilindustrie gerecht werden. Darüber hinaus

ist wegen des komplexen Aufbaus des Mattensystems zur Schall- und Wärmedämmung, das aus Deck-, Schwer- und Isolationsschichten besteht, dem Problem der Haftfestigkeit zwischen den genannten Schichten eine hohe Bedeutung beizumessen. Diesbezüglich wurde als optimale Lösung die Anwendung des gleichen Basismaterials bei der Entwicklung von Rezepturen für alle Schichten betrachtet. Da dann die Notwendigkeit entfällt, die einzelnen Schichten vor dem Recycling zu trennen, hat eine solche Lösung einen wesentlichen positiven wirtschaftlichen Aspekt.

Als solch ein Basismaterial wurde ein thermoplastisches Elastomer - und zwar ein dynamisches Vulkanisat auf Basis von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) bzw. Ethylen-1-Alken-Copolymer und Polypropylen (PP) - ausgewählt. Die Realisierbarkeit eines einfachen Recyclings dieser Materialien ist durch ihre thermoplastische Natur bedingt. Weiterhin war auch die Verbesserung des Eigenschaftsniveaus der vom Projektpartner aktuell verwendeten Rezepturen durch Modifizierung bzw. teilweise Substitution einzelner Komponenten Gegenstand der Forschungsarbeiten.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollte eine Korrelationskette zwischen den maschinentechnischen Einflussfaktoren bei der Verarbeitung im Labormaßstab, der resultierenden Phasenmorphologie und den stofflich-physikalischen Parametern der Mischung erfasst und über Modellvorstellungen beschrieben werden. Als materialbezogene Kriterien wurden bei der Rezepturentwicklung für die verschiedenen Schichten neben der Geruchlosigkeit und thermischen Beständigkeit auch verschiedene anwendungsspezifische mechanische Eigenschaften wie reduzierter Abrieb, Rutsch- und Kratzfestigkeit bzw. reduziertes Gewicht - je nach der Funktion der Elemente - herangezogen (siehe Tabelle 1).

Die Vorteile des gewählten Lösungskonzeptes sind:

- Beitrag zum umweltfreundlichen Automobil;
- Kostenreduktion dank thermoplastischer Verarbeitbarkeit und reduzierter Trennvorgänge vor dem Recycling (einheitliche Materialbasis);
- Gewährleistung der Recyclingfähigkeit (Altfahrzeuggesetz vom 01.07.2002 bzw. EU-Richtlinie 2000/53/EG vom 18.05.2000);

2. Voraussetzungen

Die Voraussetzungen zur Durchführung des Forschungsvorhabens waren im Institut für Werkstoffwissenschaft der Universität Halle-Wittenberg durch die langjährige Spezialisierung der Arbeitsgruppe Kunststofftechnik auf Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von Polymerwerkstoffen in hohem Maße hinsichtlich der Geräteausstattung und des Kenntnisstandes gegeben. Die vollständige und erfolgreiche Realisierung der erforderlichen Verarbeitungsversuche, die im Rahmen des gestellten Themas – Entwicklung umweltfreundlicher und recyclingfähiger

thermoplastischer Elastomere auf Basis dynamisch vulkanisierter Polyolefin-Kautschuk-Blends – geplant worden waren, war jedoch erst nach der Inbetriebnahme der über das Projekt beschafften Geräte als Zubehör für die existierende Extrusions- bzw. Spritzgussanlage möglich. Es handelt sich dabei um eine Flüssigdosierpumpe zum direkten Einspritzen der Vernetzungsmedien in den Extruderkanal gegen den Massedruck bei der DV-Herstellung mittels zweiwelligem Schneckenknetzer bzw. ein sogenanntes „beatmetes“ Spritzgusswerkzeug, welches über eine bewegliche Kavitätswand verfügt und zum Verschäumen von DV im Spritzguss mit Hilfe eines chemischen Treibmittels verwendet werden kann. Für die Vielzahl der experimentell notwendigen Untersuchungen erwies sich der Einsatz des im Rahmen des Projektes eingestellten Laboranten als unerlässlich. Der experimentellen Kreativität und Sorgfalt der im Rahmen des Forschungsvorhabens beschäftigten wissenschaftlichen Mitarbeiterin, Frau Dr.-Ing. Dörte Scharnowski, ist der deutliche Erkenntniszuwachs auf dem Gebiet der Morphologiebildungsprozesse und der Charakterisierung des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsprofils dynamischer Vulkanisate zu verdanken. Dies spiegelt sich auch in einer Reihe von Veröffentlichungen (siehe Punkt 4 im Teil II) wider.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der lange Planungszeitraum vom Einreichen der Projektskizze im Jahre 2000 bis zum Start des Projektes am 1. März 2002 wurde genutzt, um die Teilaufgaben zu aktualisieren und den Ablauf des Vorhabens konkret zu planen. Die Forschungsarbeiten konnten thematisch und zeitlich während der Laufzeit des Vorhabens weitgehend entsprechend dem Balkenplan bearbeitet werden.

4. Wissenschaftlich-technischer Stand vor Projektbeginn

Zum Zeitpunkt des Projektbeginns wurden an der Professur Kunststofftechnik umfangreiche Untersuchungen an dynamischen Vulkanisaten auf Basis polyolefinischer Matrixmaterialien und selektiv vernetzter disperser Kautschukphasen hinsichtlich der prozessbezogenen Herausbildung der Phasenmorphologie im Mischvorgang und ihres Einflusses auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften durchgeführt. Ein hohes anwendungstechnisches Eigenschaftspotenzial und eine sehr gute Recyclingfähigkeit wurden auch für das DV-System aus PP und einem peroxidisch vernetzten Ethylen-1-Okten-Copolymer (EOC) verifiziert. Der Einsatz von DV als wärme- und schalldämmende Flächenmaterialien war bisher nicht bekannt. Angesichts der existierenden Vielfalt der Kunststoffe, die für die Herstellung der Beläge im Innenraum von KFZ Anwendung finden, war die Idee, diese Erzeugnisse auf einheitlicher Basis von umweltfreundlichen und recyclingfähigen polyolefinischen DV zu schaffen, sehr attraktiv.

1.5. Zusammenarbeit

Beim Verbundpartner Entwicklungsgesellschaft für Akustik m.b.H Witten (EFA), einem Unternehmen der HP-Chemie Pelzer Group, sollten die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse in den großtechnischen Maßstab umgesetzt werden. Der Verbundpartner begleitete mit großem Interesse und wichtigen Hinweisen die Untersuchungen am Institut für Werkstoffwissenschaft der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Er trug durch zahlreiche Fachdiskussionen zur hohen Qualität der im Labormaßstab erzielten Erkenntnisse bei und gewährleistete die notwendige Aktualität in der sich permanent weiterentwickelnden Werkstoffszene der Automobilindustrie.

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

1.1 Einführung

Schichtaufbau

Die Abbildung 1 zeigt beispielhaft den Schichtaufbau eines typischen Mattensystems, welches als Bodenbelag im LKW verwendet wird.

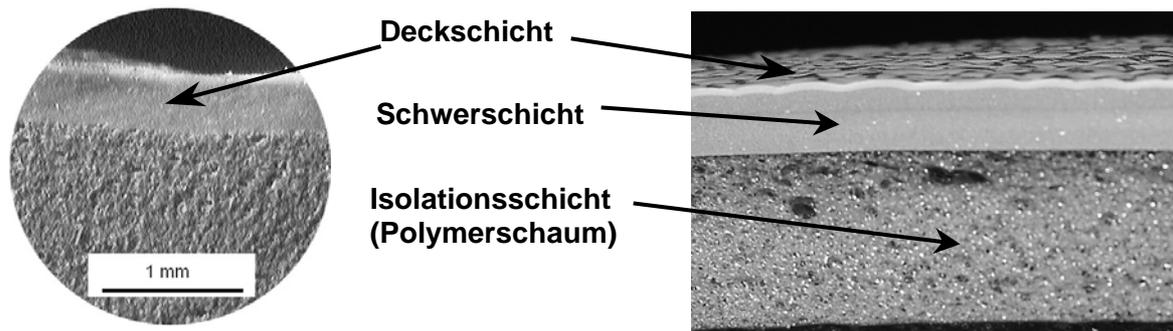


Abb. 1. Schichtaufbau eines Bodenbelages im LKW zur Gewährleistung des Schallschutzes.

Selbstverständlich ist, dass die Deckschicht den höchsten mechanischen und medialen Belastungen unterworfen ist und deswegen den höchsten Anforderungen entsprechen sollte. Als eine zusätzliche spezifische Anforderung an die Materialien, die für die Anwendung im Innenraum vom KFZ geeignet sind, ist die Geruchlosigkeit hervorzuheben. In diesem Zusammenhang werden weiter unten in erster Linie die notwendigen Verbesserungen des Eigenschaftsprofils der Deckschicht und mögliche Wege zur Problemlösung betrachtet.

Verbesserung der Kratz- und Rutschfestigkeit

Die Möglichkeit zur Verbesserung der Kratz- und Rutschfestigkeit ist zum einen durch Erhöhung der Entropie- oder Gummielastizität gegeben, was die Rückbildung des Kratzers zur Folge hat. Zum anderen können die Kratzer durch die Mattierung der Oberfläche optisch „maskiert“ werden.

Die Zunahme der Entropieelastizität kann durch das Einarbeiten spezieller gering blähender Additive in die Basisrezeptur bzw. durch Erhöhung des Elastomeranteils im Blend mittels des Einarbeitens thermoplastischer Vulkanisate (TPV) mit hohen Reibungskoeffizienten erzielt werden. Eine weitere Verbesserung ist durch die Variation des TPV-Typs inklusive Vernetzungssystemen von kommerziellen bzw. selbstentwickelten Produkten auf der Basis von binären Mischungen aus Polypropylen (PP) und Ethylen-1-Octen-Copolymer (EOC) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) oder anderen geeigneten Kautschuken möglich.

Eine matte Oberfläche lässt sich z.B. durch das Einarbeiten von PET- und PA-Faserkurzschnitt erzeugen.

Verbesserung der Abrieb- und Kratzfestigkeit

Die Erhöhung des mechanischen Moduls hat generell die Zunahme der Abrieb- und Kratzfestigkeit zur Folge. Im Gegensatz zu vorigem Abschnitt kann die in diesem Fall erwünschte Zunahme des mechanischen Moduls durch die Erhöhung des Thermoplastanteils im Blend Thermoplast/TPV realisiert werden. Eine alternative Lösung wäre durch die Variation des Thermoplasttyps im Blend (z.B. PE, PP) bzw. der Thermoplastkomponente im TPV möglich.

Vermeidung bzw. radikale Reduzierung von Geruchsbildung

Gerüche in vernetzten Polymersystemen werden in starkem Maße durch die Vernetzungssysteme verursacht. Dabei ist man durch die Polymerbasis zum Teil eng auf bestimmte Vernetzungschemikalien festgelegt. Im Zusammenhang mit dem Ersatz des bisher verwendeten Polymermaterials durch ein PP oder TPV, vorausgesetzt, dass die Vernetzungssysteme auf der Basis von Peroxiden sowie ein geruchsloser Träger (z.B. paraffinisches Öl) für TPV eingesetzt werden können, sollte die Entwicklung geruchsloser oder geruchsarmer Rezepturen erfolgen.

Erhöhung der medialen bzw. chemischen Resistenz

Die Substitution des bisherigen Matrixmaterials durch entsprechende TPV sowie der Einsatz von umweltfreundlichen (teil)polyolefinischen Systemen auf Basis von PP/ENR (epoxidierter Naturkautschuk) und PP/NBR (Nitrilkautschuk) soll der Verbesserung der Chemikalien- und Ölbeständigkeit der entwickelnden Rezepturen förderlich sein.

1.2. Modifizierung der Basisrezeptur mit Additiven

Im Rahmen des realisierten Projektes wurde die Basisrezeptur (BR) der Deckschicht mit Hilfe von drei verschiedenen Additiven modifiziert. Als Additiven wurden folgende Substanzen bzw. Erzeugnisse eingesetzt:

- a **Additiv 1** : Ir-01, als Keimbildner für die Erzeugung optischer Oberflächeneffekte (Tiefeneffekte)
- b **Additiv 2** : Er-02, als Gleitmittel zur Erhöhung der Kratzfestigkeit
- c **Additiv 3** : Ex-03, Mikrokugeln zur Erzielung verschiedener Oberflächeneffekte und Erhöhung der Kratzfestigkeit und der Rutschfestigkeit. Diese 10,50 mm großen Mikrokugeln umschließen ein Gas, welches sich bei bestimmter Temperatur erwärmt und ausdehnt. Die Kugelwand besteht aus einem Polymer (z.B. PAN), was bei Erwärmung erweicht und das Ausdehnen der Kugeln ermöglicht. Für die Modifizierung wurde Ex-03 in eine Vormischung

(Masterbatch) vom Typ 095MBX120 auf EVA-Basis, welche aus 35% EVA und 65% Ex-03- Microspheres besteht, eingesetzt.

1.2.1. Modifizierung der Basisrezeptur mit IR-02 oder Er-03

Die Untersuchungen wurden sowohl mit den Basisrezepturen Farbe grau (BRgr) bzw. Farbe blau (BRbl), die aus 52 % EVA, 25 % PE, 17 % EOC und jeweils 6 % Masterbatch grau bzw. 6 % Masterbatch blau bestehen, als auch mit den Mischungen aus einer Basisrezeptur und dem Additiv 1 (IR-02) oder 2 (Er-03) durchgeführt. In der Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen und Bezeichnungen der untersuchten Proben zusammengefasst.

Tabelle 2. Bezeichnung und Zusammensetzung der Proben sowie ggf. Kühlwalzentemperatur bei deren Herstellung.

Nr.	Bezeichnung	IR-02 (%)	Er-03 (%)	Kühlwalzentemperatur* (°C)
1	BRgr	-	-	-
2	BRgr2D80	2	-	80
3	BRgr2D40	2	-	40
4	BRbl	-	-	-
5	BRbl0,2D	0,2	-	-
6	BRbl0,4E	-	0,4	-
7	BRbl1,0D	1,0	-	-

Für die Dispergierung der Additive 1 und 2 sowie die nachfolgende Extrusion der Folien mit einer Querschnittfläche von ca. $100 \times 0,7 \text{ mm}^2$ wurde ein Doppelschneckenknetzer ZE 25 (Fa. Berstorff) mit folgendem Aufbau verwendet:

- Temperatur der Einzugszone: 40 °C, Temperatur der folgenden Zonen: 150°C bis 180°C ansteigend, Düsentemperatur: 180°C, Schneckendrehzahl: 300 U/min.
- Schmelzpumpe, Schmelzumpendrehzahl 16/17 U/min, Temperatur: 180°C.
- Breitschlitzwerkzeug, Temperatur: 180°C.
- Flachfolieneinheit Chill Roll (Fa. Collin) ausgerüstet mit Kühlwalzen mit variierender Temperatur.

Bei der Verarbeitung von BR mit *Ex-03*-Mikrokugeln war der Extruder abweichend aufgebaut (siehe entsprechender Abschnitt).

Untersuchung der Kratzfestigkeit mit dem Erichsen Tester

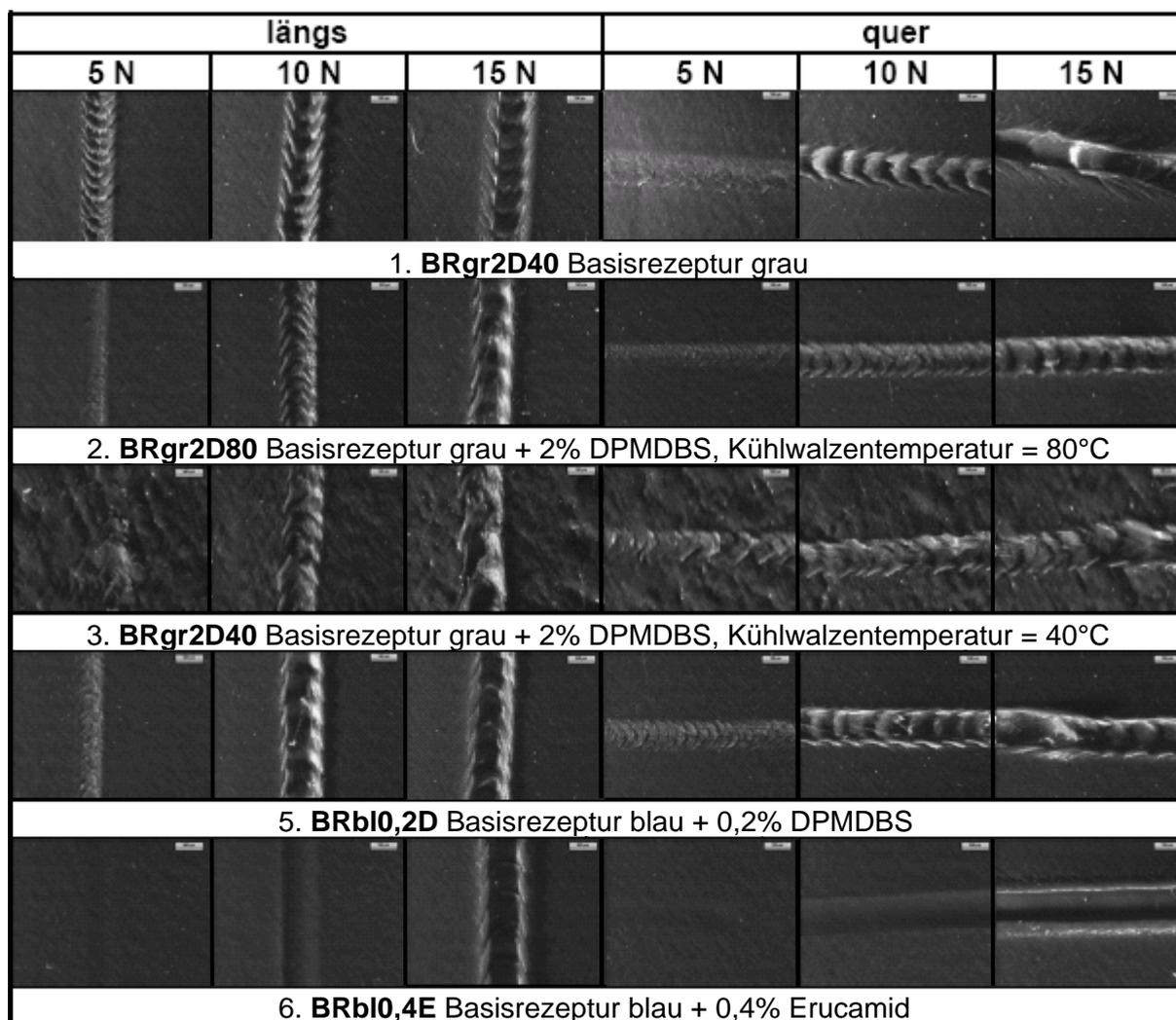


Abb. 2. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Prüflingsoberfläche nach dem Erichsen-Test.

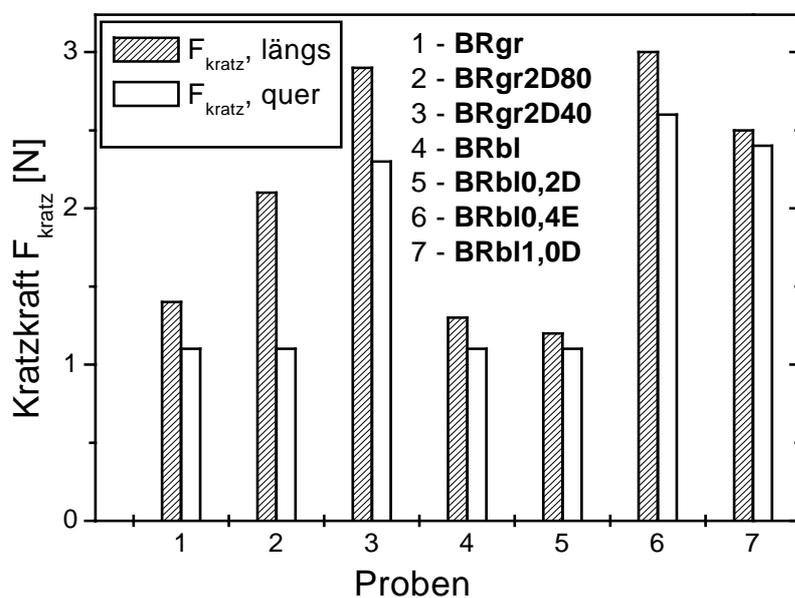


Abb. 3. Kratzfestigkeit aus Erichsen-Test

Die mit der *Erichsen Tester* erfassten Ergebnisse der Untersuchung zur Kratzfestigkeit veranschaulichen die in tabellarischer Form exemplarisch dargestellten Mikroaufnahmen der Spuren, die der Härteprüfstab nach dem Erichsen-Test unter den verschiedenen Einwirkungskräften hinterlässt (Abb. 2), sowie die Werte der Kratzkraft abhängig von der Zusammensetzung (Abb. 3).

Als Kratzkraft wird dabei die Prüflast am Härteprüfstab, bei welcher erste Schädigungen auftreten, definiert. Die Belastung wurde bei der Untersuchung entweder in der Extrusions- (längs) oder in der Querrichtung (quer) orientiert. Die ermittelten Ergebnisse gestatten die Aussage, dass die Kratzfestigkeit bei der Belastung in Extrusionsrichtung im Vergleich zu den in Querrichtung bestimmten Werten generell höher ist. Das Einarbeiten des Keimbildners IR-02 in Kombination mit der relativ niedrigen Kühlwalzentemperatur (Probe 3 - BRgr2D40 und Probe 7 – BRbl1,0D) hat eine deutlich höhere Oberflächenrauheit zur Folge, wodurch die eventuellen Kratzer nicht erkennbar sind. Die Proben 6 und 7 (BRbl0,4E bzw. BRbl1,0E) zeigen nur Schreibeefekte bei der Prüflast bis zu 15 N, was im Falle der Probe 6 (BRbl0,4E) offensichtlich durch die Gleitmittelfunktion von *Er-03* verursacht ist.

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme (siehe Abb. 4a als Beispiel für die Belastung der Proben in Extrusionsrichtung) wurden hier und weiter unten nach ISO 37 (DIN 53 504)-Norm bei einer Traversengeschwindigkeit von 250 mm/min, einer Raumtemperatur von $25 \pm 5^\circ\text{C}$ und einer Ausgangsprobenlänge von 20 mm mit Hilfe der Universalprüfmaschine Zwick 1425 gemessen. Die aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ermittelten E-Moduli weisen keine signifikante Erhöhung auf (siehe Abb. 4b). Dabei zeigen sich alle Proben steifer in der Längs- als in der Querrichtung, was offensichtlich auf die Längsverstreckung der Folien beim Abziehen im Extrusionsverfahren zurückzuführen ist. Beim Modul ist der Kühlratengradient im Profil leicht erkennbar, da nur eine Seite über die Kühlwalze läuft.

Aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden die Streckspannung und -dehnung (Abb. 5) sowie Reißspannung und -dehnung (Abb. 6) bestimmt. Die Basisrezepturen (Probe 1 und 4 – BRgr bzw. BRbl) selbst zeigen einen umgekehrten Trend von Streckspannung und -dehnung. Eine merkbare aber geringe Zunahme der

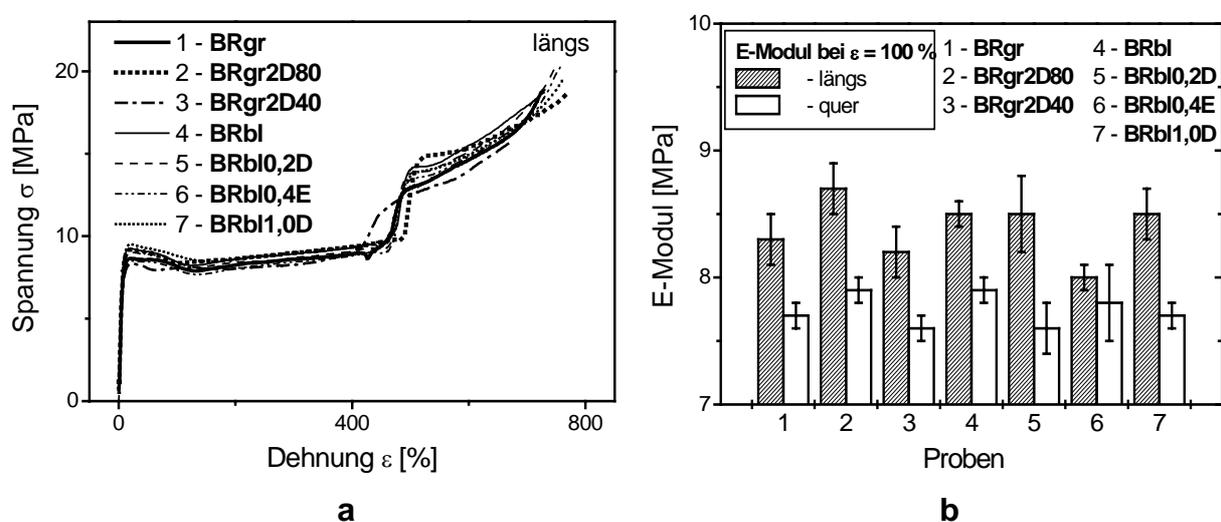


Abb. 4. Einfluss der Additive 1 und 2 auf die Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) und die E-Modul (b) der Basisrezepturen.

Streckspannung zeigt nur die Probe 2 – BRgr2D80, was vermutlich durch die beschleunigte Kristallisation von PE in Gegenwart des eingearbeiteten Keimbildners - Diparamethyldibenzyliden Sorbitol bei 80°C verursacht wurde. Die Änderungen der Streckdehnung sind geringfügig und liegen meistens im Fehlerbereich.

Für Reißspannung und -dehnung ist auch kein eindeutiger Trend erkennbar, lediglich ist die Probe 3 (BRgr2D40) deutlich schlechter als andere.

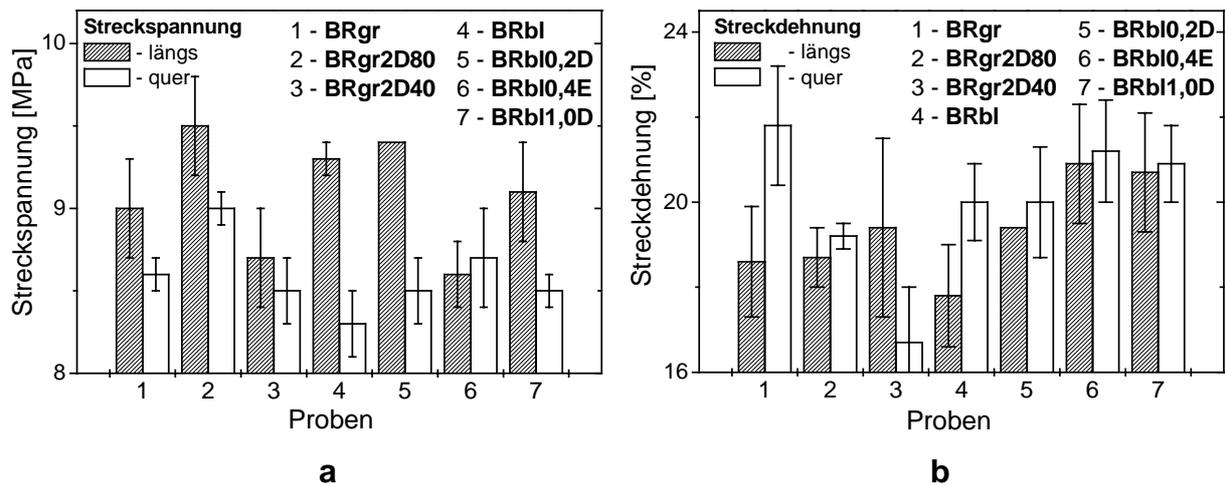


Abb. 5. Einfluss der Additive 1 und 2 auf die Streckspannung (a) und -dehnung (b) der Basisrezepturen.

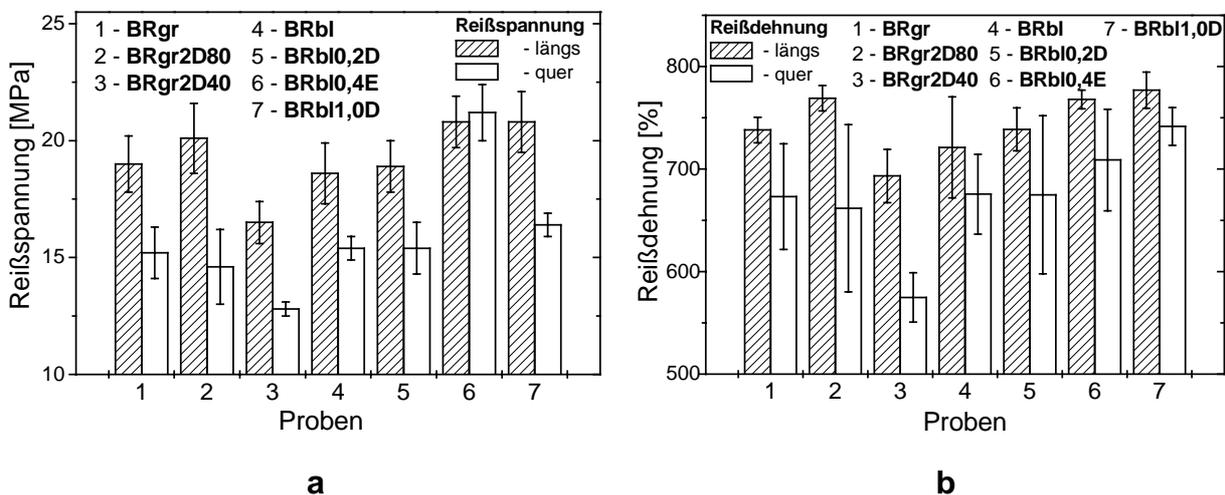


Abb. 6. Einfluss der Additive 1 und 2 auf die Reißspannung (a) und -dehnung (b) der Basisrezepturen.

Erzielte Ergebnisse für Additive 1 und 2

Trotz den Erwartungen bewirkt das Einarbeiten des IR-02-Keimbildners in die Basisrezeptur keine Verbesserung der Klarheit. Zugleich erzeugt IR-02 bei höherer Dosierung eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit. Möglicher Grund für

solch ein unerwünschtes Verhalten ist wahrscheinlich die Unbrauchbarkeit von IR-02 als Keimbildner für die Komponenten der Basisrezeptur ohne PP-Anteil, während die erfolgreiche Anwendung von IR-02 bisher nur für PP berichtet wurde. Eine Erhöhung des Moduls, und damit verbundene Verbesserung der Kratzfestigkeit wurde nicht beobachtet. Die Zunahme der Kühlrate (bei der Walzentemperatur von 40°C) bei der Herstellung bewirkt eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, welche die Kratzer optisch „verschwinden“ lässt.

Eine Erhöhung der Kratzfestigkeit wurde erreicht beim Einarbeiten von *Er-03*, aber damit ist eine Abnahme der Oberflächenrutschfestigkeit verbunden. Das ist darauf zurückzuführen, dass *Er-03* ein Gleitmittel bzw. Mold Release Agent ist. Es soll neben der Erhöhung der Gleitfähigkeit auch eine bessere Entformbarkeit bewirken. Die durch *Er-03* erzielte Verbesserung der Kratzfestigkeit basiert nicht auf einer Erhöhung des Moduls, wie auch bei den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen erkennbar ist, sondern wird durch Verringerung des Reibungskoeffizienten bedingt.

1.2.2. Modifizierung der Basisrezeptur mit Ex-03

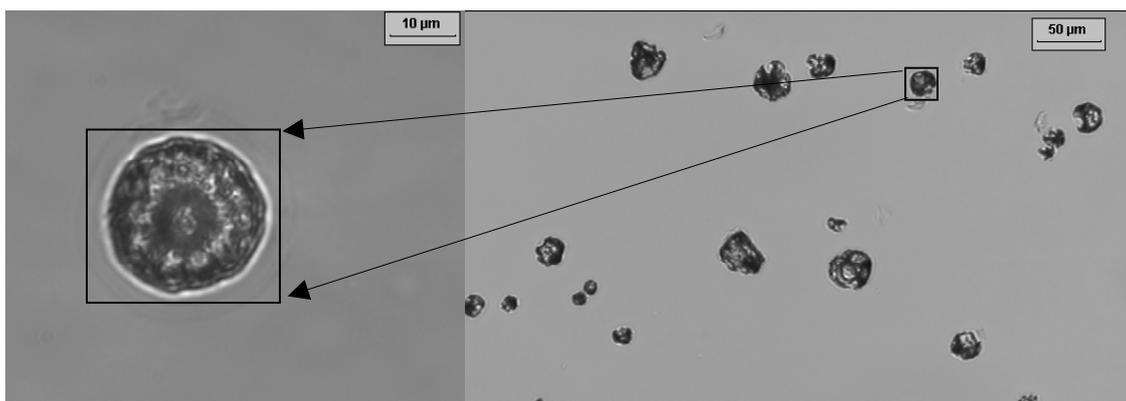


Abb. 7. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ex-03-Microspheres, Masterbatch gelöst in Xylen

Für die Dispergierung des Additivs 3 - *Ex-03* sowie nachfolgende Extrusion der Folien mit einer Querschnittfläche von ca. $100 \times 0,7 \text{ mm}^2$ wurde ein Doppelschneckenextruder ZE 25 (Fa. *Berstorff*) mit folgendem Aufbau verwendet :

- Temperatur der Einzugszone: 40 °C, Temperatur nachfolgender Zonen: 150°C bis 200°C ansteigend, Düsentemperatur: 180°C, Schneckendrehzahl: 120 U/min.
- Schmelzepumpe, Schmelzepumpendrehzahl: 100 U/min, Temperatur: 200°C.
- Breitschlitzwerkzeug mit 150 mm-Flachfolienwerkzeug inkl. verstellbarer Flexlippe, Temperatur: 200°C
- Flachfolieneinheit Chill Roll mit der temperierter Glättwalze (Walzentemperatur 40°C), Nachkühlwalze, Abzug und Aufwicklung.

Als Basisrezeptur (BR) wurde ein Blend aus 52 % EVA + 25 % PE + 17 % EOC + 6 % blaues Masterbach (MBbl) verwendet. Die Probenbezeichnung, -zusammensetzung und der Durchsatz des Extruders sind in der Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3. Probenzusammensetzung und -herstellung

Nr.	Bezeichnung	Ex-03 = E (%)	Durchsatz (kg/h)
1	BR	0	10
2	BR5E10	5	
3	BR7E10	7	
4	BR10E10	10	
5	BR3E15	3	15
6	BR5E15	5	
7	BR7E15	7	
8	BR10E15	10	

Untersuchung der Kratzfestigkeit mit dem Erichsen Tester

Die Werte der mit dem *Erichsen Tester* erfassten Kratzkraft sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Verarbeitungsart, d.h. mit bzw. ohne Glättwalze, in der Abbildung 8 dargestellt.

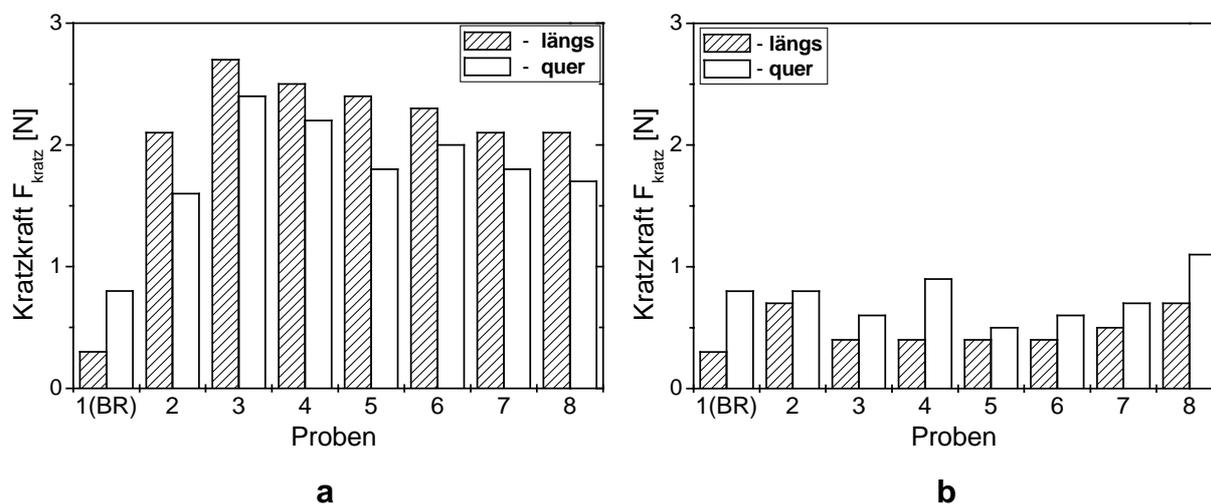


Abb. 8. Einfluss des Additivs 3 auf die Kratzkraft an der rauhen (a) und glatten Seite (b).

Für die raue Seite, die ohne Glättwalze hergestellt wurde, sieht man deutlich die Verbesserung der Kratzfestigkeit gegenüber der Basismischung. Dabei war die Glanzveränderung kaum sichtbar. Die Teilchen, welche aus der Oberfläche heraustreten, werden deformiert; nur dann trat erst die Glanzveränderung auf.

Zugleich zeigt die mit Hilfe der Glättwalze hergestellte glatte Seite keine Verbesserung der Kratzfestigkeit.

Verteilung der Ex-03-Teilchen innerhalb der Basismischung

Auf der Basis von kontrastierten lichtmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abb. 9) wurden die Verteilungen der Teilchengröße (äquivalenter Durchmesser) von Ex-03-Mikrokugeln in Abhängigkeit vom Durchsatz (Abb. 10) bestimmt. Für die Auswertung wurden je 10 Aufnahmen mit 100-facher Vergrößerung pro Probentyp und der speziellen Software *Q-Win* (Leica) verwendet. Beim Durchsatz von sowohl 10 als auch 15 kg/h weisen die ermittelten Verteilungen auf einen sehr hohen Anteil nicht expandierter Teilchen hin, die noch die Originalgröße von 10 bis 50 μm haben. Mit steigendem Durchsatz nimmt jedoch der Anteil an expandierten Teilchen (über 50 μm) deutlich zu.

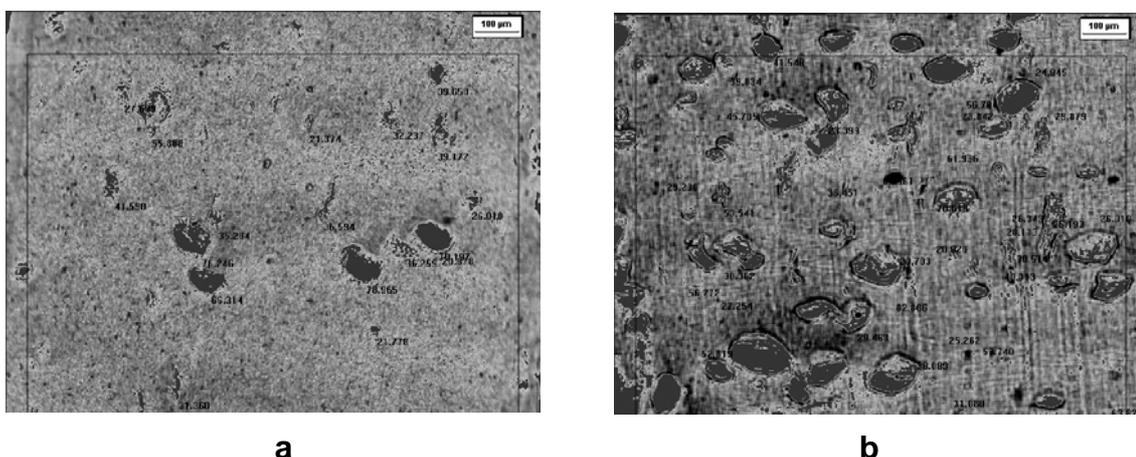


Abb. 9. Lichtmikroskopaufnahmen der Proben BR5E10 (a) und BR5E15 (b), die beim Durchsatz von 10 bzw. 15 kg/h hergestellt wurden.

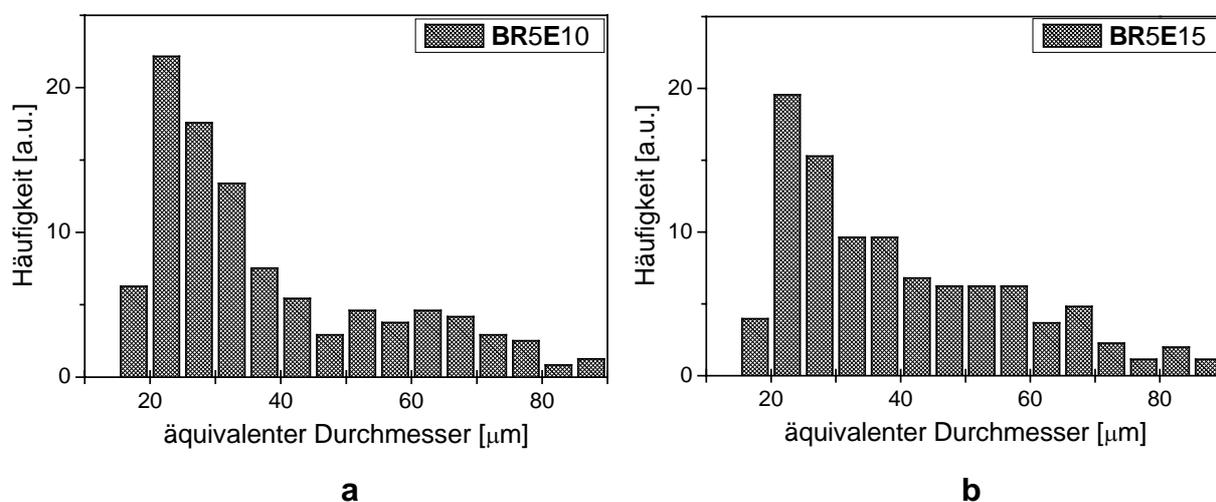


Abb. 10. Größenverteilung der Ex-03-Mikrokugeln in der Basismischung beim Durchsatz im Extruder von 10 (a) und 15 kg/h (b).

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die in der Abb. 11 dargestellten Spannungs-Dehnungsdiagramme zeigen einen starken Einfluss des Ex-03-Gehaltes und Durchsatzes bei der Verarbeitung im Extruder auf das Deformationsverhalten der modifizierten Basismischung. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wurden aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen die E-Moduli (Abb. 12), Streckspannung und -dehnung (Abb. 13) sowie Reißspannung und -dehnung berechnet.

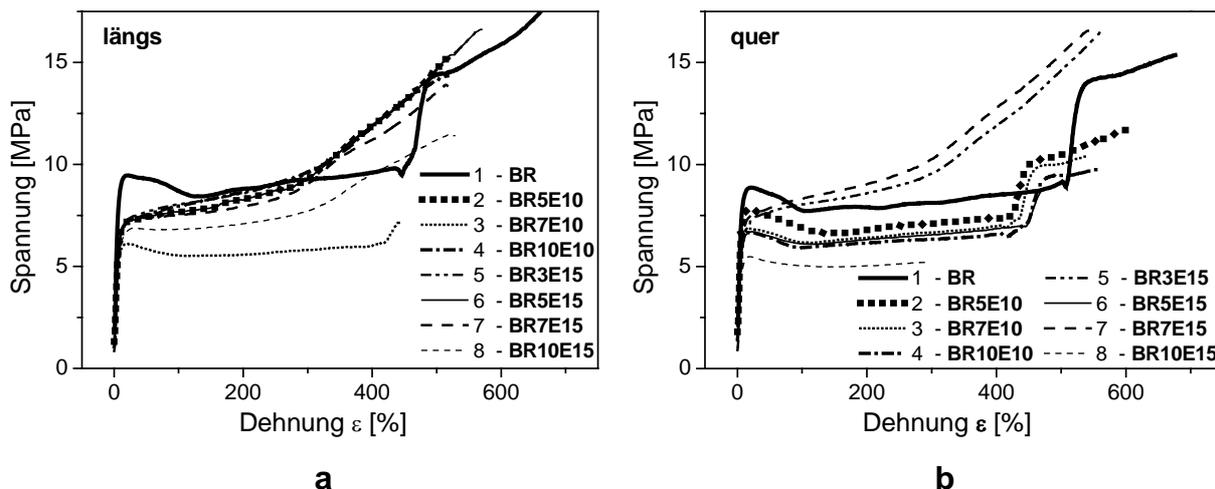


Abb. 11. Spannungs-Dehnungs-Diagramme der mit verschiedenem Ex-03-Anteil und Durchsatz hergestellten Proben bei der Beanspruchung in Längs- (a) und Querrichtung (b).

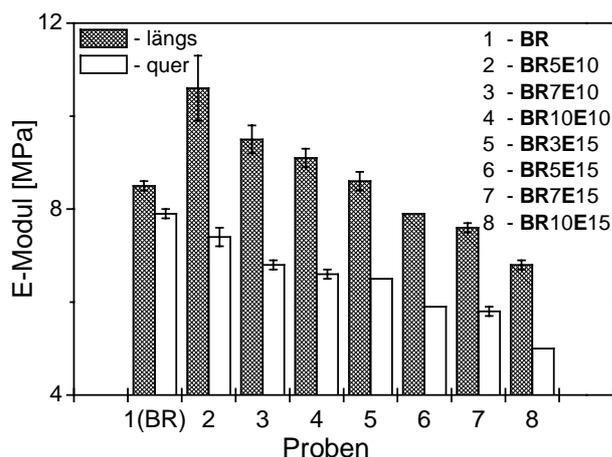


Abb. 12. E-Moduli der mit verschiedenem Ex-03-Anteil und Durchsatz hergestellten Proben bei der Beanspruchung in Längs- (a) und Querrichtung (b).

Die graphischen Darstellungen (Abb. 12 - 14) zeigen deutlich, dass mit steigendem Ex-03-Anteil die Moduli sowie Streck- und Reißspannungswerte der Mischungen generell abnehmen. Bei höherem Durchsatz ist diese Abnahme aber noch stärker, was auf die Zunahme des Teilchendurchmessers zurückzuführen ist. Die gravierenden Unterschiede zwischen der Längs- und Querrichtung, welche die Werte der Streckdehnung und Reißspannung aufweisen, sind durch Längsverstreckung beim Abzug verursacht.

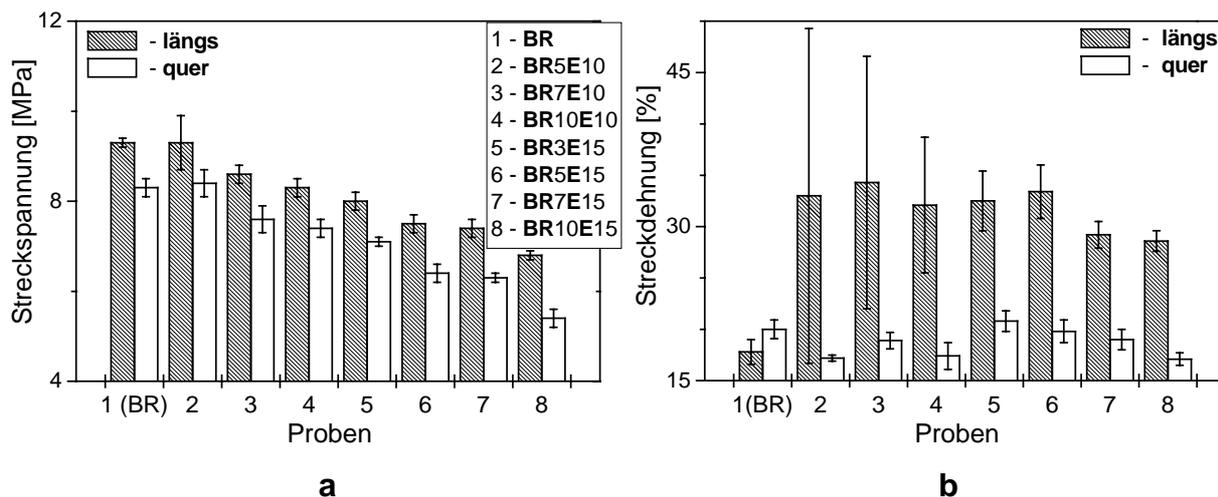


Abb. 13. Streckspannung (a) und -dehnung (b) der mit verschiedenem Ex-03-Anteil und Durchsatz hergestellten Proben bei der Beanspruchung in Längs- und Querrichtung

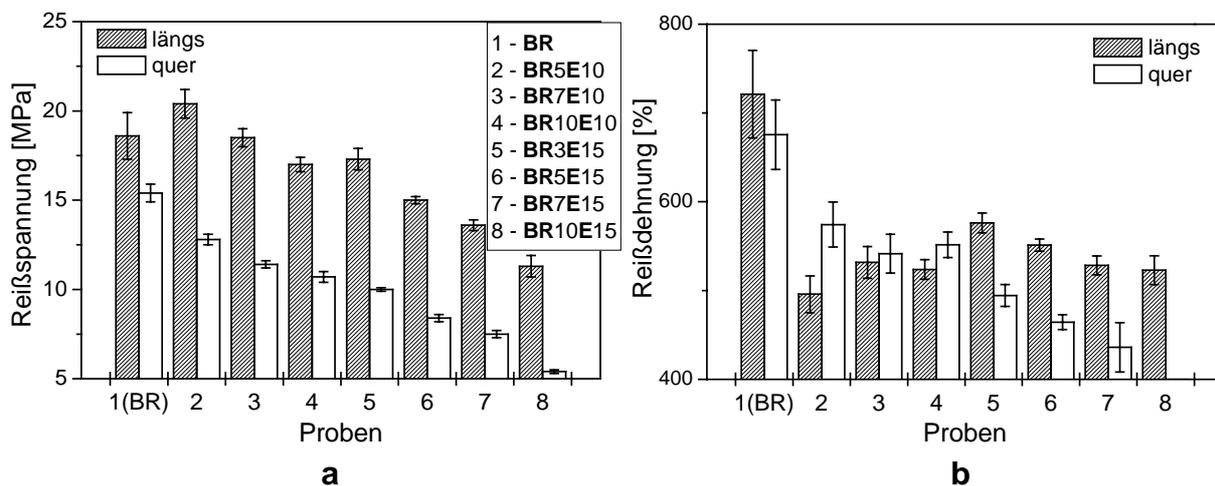


Abb. 14. Reißspannung (a) und -dehnung (b) der mit verschiedenem Ex-03-Anteil und Durchsatz hergestellten Proben bei der Beanspruchung in Längs- und Querrichtung

Erzielte Ergebnisse für Additiv 3

Die erhaltenen Ergebnisse lassen Schlussfolgerungen zur Rezeptur- und Technologiegestaltung zu, die nachfolgend dargelegt sind.

Der Einsatz der Glättwalze bewirkt glatte glänzende Oberflächen. Im Gegensatz dazu erhält man ohne Glättwalze matte Oberflächen mit Softtouch. Die rauen Oberflächen weisen eine höhere Kratzfestigkeit auf. Glatte Oberflächen zeigen keine Verbesserung der Kratzfestigkeit, weil die Partikel an der Oberfläche nicht expandieren können. Höhere Durchsätze haben wegen der gleichmäßigeren Förderung eine höhere Anzahl getrennter Teilchen zur Folge. Bedingt durch die intensivere Schererwärmung entstehen bei höheren Durchsätzen auch größere Ex-03-Teilchen. Infolgedessen wird die Größenverteilung der Partikel mit steigendem

Durchsatz generell homogener. Die maximale durchschnittliche Teilchengröße beobachtet man bei 3% Ex-03 unabhängig vom Durchsatz. Mit steigendem Ex-03-Gehalt nimmt die durchschnittliche Teilchengröße ab.

Die Moduli, Streckspannung, Streckdehnung und Reißspannung in Längsrichtung lagen deutlich über den in Querrichtung entnommenen Proben, was durch Längsverstreckung verursacht ist. Mit Zunahme des Ex-03-Anteils und des Durchsatzes kommt es zu einer Verringerung der Moduli und der Zugfestigkeiten. Die Reißdehnung liegt deutlich unter dem Wert der reinen Basismischung, d.h. die Ex-03-Teilchen wirken als Fehlstellen und initiieren ein Zerreißen bei geringeren Dehnungen.

1.3. Substitution von EVA in der Basisrezeptur (BR)

Die Substitution von EVA in der BR zielt auf die Erhöhung der Temperaturbeständigkeit sowie der Kratzfestigkeit der Bodenbeläge von KFZ bei gleichzeitiger Vermeidung von Geruchsbildung ab. Im Rahmen dieser Zielstellung wurden Blends entwickelt, in denen das bisher verwendete EVA durch zwei verschiedene Propylencopolymere (PPc), ein Polyethylen (PE) und ein Ethylen-1-Okten-Copolymer (EOC1) bzw. ein dynamisches Vulkanisat (DV) PP/EOC2 ersetzt wurde. Dabei wurden die PP-Typen ADSYL und ADFLEX, der PE-Typ LUPOLEN und zwei EOC-Typen ENGAGE (EOC1) bzw. (EOC2) verwendet. Bei der Herstellung von DV wurden PP und EOC2 im Verhältnis 30 : 70 gemischt. Die EOC-Phase wurde dabei mit einem peroxidischen Vernetzersystem vernetzt. Als Bezugsobjekt wurde in diesen Untersuchungen die Basisrezeptur (BR) aus 52 % EVA + 25 % PE + 17 % EOC + 6 % Masterbach (blau) (MB) verwendet. Die Probenbezeichnung und –zusammensetzung sind in der Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4. Probenbezeichnung und -zusammensetzung

Nr.	Probenbezeichnung	Anteil von: [%]						PPc-Typ*
		EVA	PPc	PE	EOC	DV	MB	
1	BR	52	--	25	17	-	6	-
2	52PPe25PE17EOC	-	52	25	17	-		PPe
3	60PPe37EOC	-	60	-	34	-		PPe
4	52PPRB25PE17EOC	-	52	25	17	-		PPRB
5	25PE17EOC52DV	-	-	25	17	52		-
6	52PPRB25PE17DV	-	52	25	-	17		PPRB

* PPe = ADSYL; PPRB = ADFLEX

Die Folien für die Untersuchungen mit den Abmessungen 100 x 0,7 mm² wurden auch wie vorher im Doppelschneckenextruder ZE25 *Berstorff* mit folgendem Aufbau hergestellt:

- Einzugszonentemperatur 40°C, dann von 150°C bis 200°C ansteigend, Düsentemperatur 200°C, Schneckendrehzahl 300 U/min;
- Schmelzpumpe, Schmelzempendrehzahl 16/17 U/min, Temperatur 200°C;
- Breitschlitzwerkzeug, Temperatur 200°C;
- Collin Chillrollanlage (Kühlwalzen) mit variierender Kühlwalzentemperatur.

Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

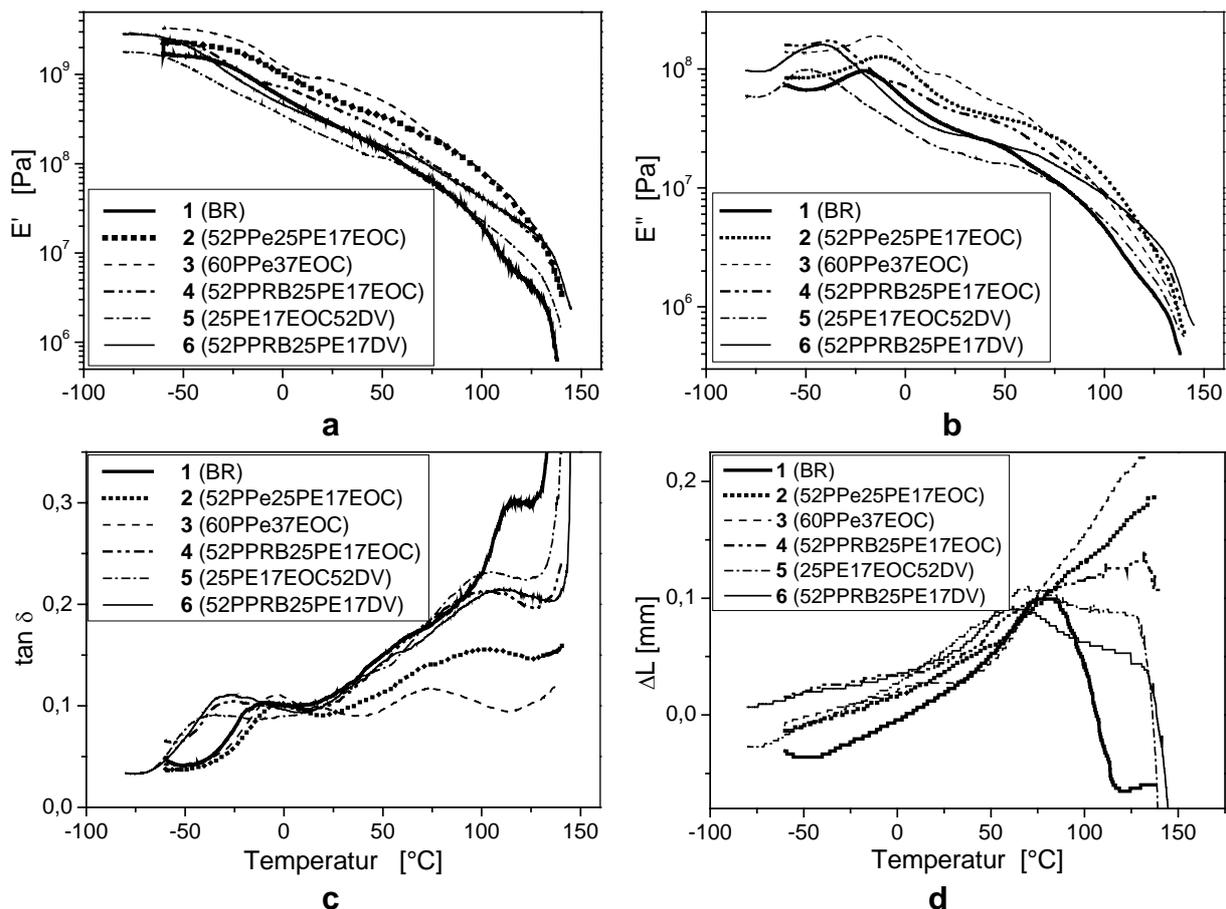


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit des Speicher- E' (a) und Verlustmoduls E'' (b) sowie der mechanischen Dämpfung $\tan \delta$ (c) und Auslenkung ΔL (d) von BR und verschiedenen Proben auf BR-Basis mit substituiertem EVA.

Der Einfluss der Substitution von EVA durch Propylencopolymere bzw. dynamische Vulkanisate in der Basismischung auf das viskoelastische Verhalten von neuentwickelten Rezepturen wurde mit Hilfe der DMTA-Anlage Mark III (*Rheometric Scientific*) untersucht. Die Messungen des Speicher- (E') und Verlustmoduls (E'') sowie der mechanischen Dämpfung ($\tan \delta$) und der Auslenkung (ΔL) wurden im Zugmodus bei einer Frequenz von 1 Hz und der Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von ca. -70°C bis 150°C durchgeführt. Bei den Messungen wurde eine Dehnungsamplitude von $7 \cdot 10^{-4}$ und Prüfkörper mit den Maßen $10,0 \times 2,5 \times 0,7$ mm³ verwendet.

Alle Proben, in welchen EVA durch die Propylencopolymere (PPc) bzw. die Kombination von PPc und DV ersetzt wurde, zeigen generell im gesamten

Temperaturbereich höhere oder ähnliche Werte des E' - (Abb. 15a) und E'' -Moduls (Abb. 15b) im Vergleich zu Basisrezeptur (BR). Eine Ausnahme bildet erwartungsgemäß nur die Probe 5 mit hohem DV-Anteil. Die E' -Werte der BR und der Probe 5 mit 52% DV entsprechen bei Raumtemperatur am ehesten. Es ist außerdem anzumerken, dass der E' -Temperatur-Zusammenhang der BR bereits bei 70°C eine deutliche Erweichung durch EVA aufweist. Die Substitution von EVA mit einem PPc bzw. dem DV hat die Verschiebung des Anfangs des Modulabfalls bis zu ca. 130°C zur Folge, da die Matrix dieser neuentwickelten Blends aus PPc bzw. PP besteht.

Die Temperaturabhängigkeiten der mechanischen Dämpfung $\tan \delta (T)$ (Abb. 15c) und des Verlustmoduls $E''(T)$ veranschaulichen die markanten Verschiebungen des Temperaturbereiches des Glasüberganges infolge der EVA-Substitution. So steigt die Erweichungstemperatur der Proben 2 und 3 im Tieftemperaturbereich bis auf -3 ± 1 °C, was durch den maßgeblichen Beitrag des Glasübergangs im PPE-Anteil verursacht wird. Das ADFLEX hat offensichtlich eine deutlich niedrigere Glastemperatur (T_g), was die Entstehung des $\tan \delta (T)$ -Peaks bei -26 ± 1 °C für die Proben 4 und 6 mit dominierendem PPRB-Gehalt zur Folge hat. Die tiefste Temperatur des $\tan \delta(T)$ -Peaks von -39 °C zeigt die Probe 5, was auf die niedrige T_g des EOC2-Anteils der im Überschuss vorliegenden DV-Komponente zurückzuführen ist.

Im Temperaturintervall von ca. 70 bis ca. 110°C entsteht in allen Kurven ein Maximum, welches offensichtlich der α -Relaxation in kristallinen Bereichen von Ethylen- bzw. Propylencopolymeren zuzuordnen ist.

Die ermittelten Temperaturabhängigkeiten der Auslenkung ΔL (Abb. 15d) deuten auf sehr starkes Schrumpfen der Basisrezeptur bei 70°C hin. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben 5 und 6 deutlich niedrigere Schrumpfwerte und bei den Proben 2-4 ist das Schrumpfen praktisch nicht zu erkennen.

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

In Übereinstimmung mit dem Trend, der durch die DMTA-Untersuchungen bestätigt wurde, wurden aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen (Abb. 16a) nur für die Proben 2 und 3 mit großem PPE-Anteil deutlich erhöhte E-Moduli (Abb. 16b) ermittelt. Die anderen Proben zeigen nur eine leichte Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zu der EVA-haltigen BR. Bei der EVA-Substitution mit PPc zeigen die Spannungs-Dehnungsdiagramme im Gegensatz zum DV noch eine leichte Ausprägung einer Streckgrenze, was beim Ersatz durch PPE besonders prägnant ist. Die Proben 2 und 3 mit hohem PPE-Anteil weisen dementsprechend eine deutlich erhöhte Streckspannung und niedrigere -dehnung (Abb. 17 a und b) auf, was auf einen gewissen Verlust der Elastizität hinweist. Im Gegenteil dazu führt der Ersatz von EVA mit DV (Probe 5) zur erhöhten Gummielastizität, welche die markante Zunahme der Streckdehnung (Abb. 17b) und der Reißspannung (Abb. 17c) widerspiegelt.

Wegen der Kaltverstreckung entstehen bedeutende Unterschiede zwischen den in Längs- und Querrichtung gemessenen Werten der Reißspannung und besonders der Reißdehnung. Diese Unterschiede sind besonders groß bei den

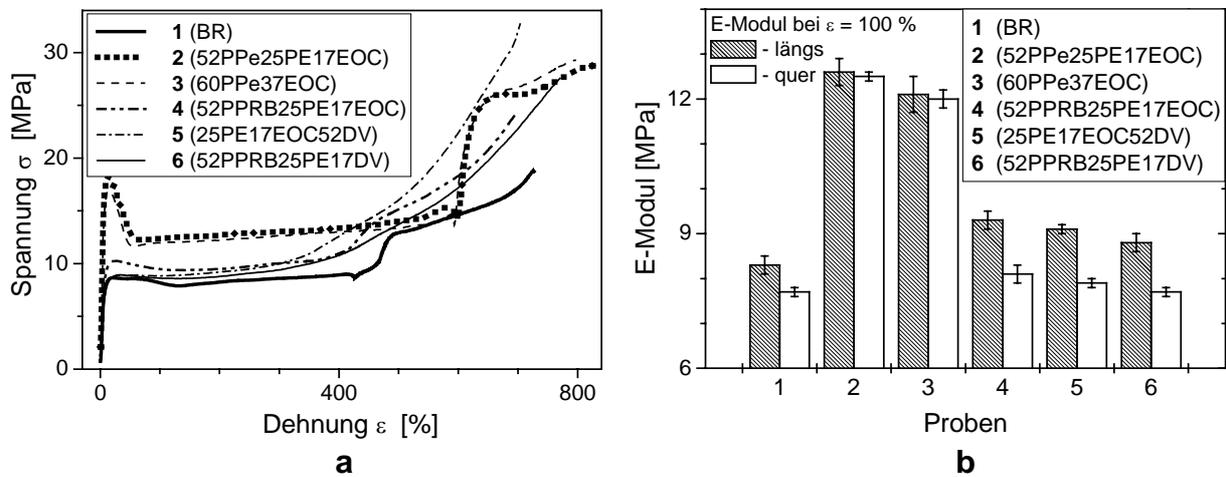


Abb. 16. Einfluss der EVA-Substitution auf die Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) und die daraus ermittelten E-Moduli (b).

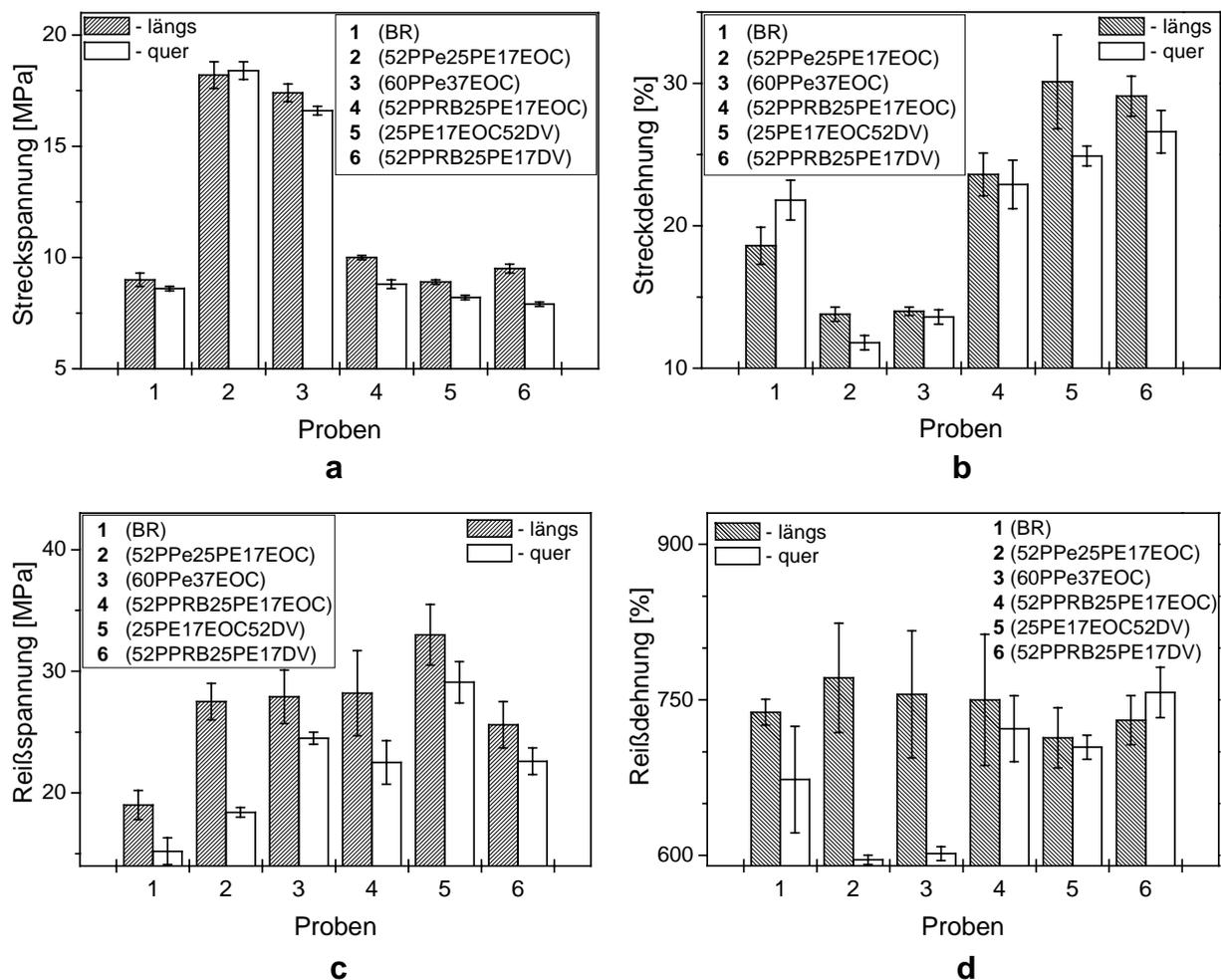


Abb. 17. Einfluss der EVA-Substitution auf die Streckspannung (a) und -dehnung (b) sowie auf die Reißspannung (c) und -dehnung (d).

Proben 2 und 3 mit relativ hohem Anteil an kristalliner Phase. Mit zunehmender Gummielastizität (Proben 4-6) nehmen die erwähnten Differenzen deutlich ab.

Kratzfestigkeit

Die Kratzfestigkeit wurde - wie auch bereits vorher - auf der Basis der mit dem Erichsen-Tester ermittelten Kratzkraft (Abb. 18) bewertet. Die Proben 2 und 3 mit

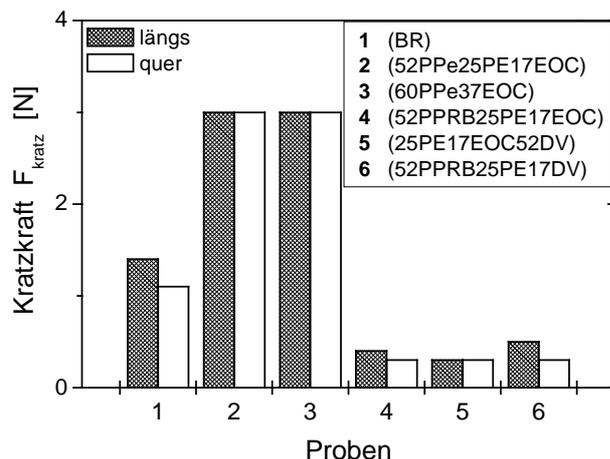


Abb. 18. Einfluss der EVA-Substitution auf die Kratzkraft

relativ hohem teilkristallinen PPe-Anteil zeigen erwartungsgemäß erhöhte Werte der Kratzkraft, da die oben dargestellten Ergebnisse des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens auf eine deutliche Erhöhung des E-Moduls hinweisen. Dabei ist an der Oberfläche von diesen Proben (2 und 3) nur ein Schreibeffect zu beobachten. In Übereinstimmung mit diesem Trend - d.h. dem Material mit niedrigerem E-Modul entspricht die niedrigere Kratzfestigkeit – weisen die weicheren Proben 4 - 6 die geringeren Werte der Kratzkraft im Vergleich zur Basismischung auf.

Erzielte Ergebnisse

Die Substitution von EVA in BR mit einem hartem PPc (ADSYL) mit relativ hoher Glasübergangstemperatur (Proben 2 und 3) bewirkte eine Erhöhung des E-Moduls in einem breiten Temperaturbereich und dementsprechend der Kratzfestigkeit. Dabei sank die Flexibilität und Rutschfestigkeit und die Streckspannung wurde deutlich erhöht. Das Sinken der Rutschfestigkeit ist durch die Additive zur Erhöhung der Gleitfähigkeit und Antiblockierfähigkeit, die der verwendete PPc-Typ enthielt, bedingt.

In den Proben 4 und 6 ist EVA überwiegend durch ein PP-EPDM-Propfocopolymer (ADFLEX) mit ca. 20% EPDM, verteilt als Domänen, ersetzt. D.h., dieses Material ist ein TPE-O mit PP-Matrix. In diesem Zusammenhang tritt noch eine schwach ausgeprägte Streckgrenze in den Spannungs-Dehnungsdiagrammen der Proben 4 und 6 auf. Im Gegensatz dazu wurde bei der Probe 5, wo EVA durch ein Dynamisches Vulkanisat (TPE-V) ersetzt wurde, keine Streckgrenze beobachtet. Ansonsten resultiert die Substitution von EVA durch TPE-O oder TPE-V in ähnlichen Werten mechanischer Eigenschaften und thermischer Beständigkeit, da deren Matrix aus iPP gebildet wird.

1.4. Dynamische Vulkanisate.

1.4.1. Prozess der dynamischen Vulkanisation. Morphologiebildung. Mechanische Eigenschaften

Dynamische Vulkanisation basiert auf der Superposition von Dispergierung und Vernetzung. Das vereinfachte Prozessschema der Herstellung dynamischer Vulkanisate (DV) in einem Extruder ist in Abbildung 19 dargestellt. In erstem Abschnitt des Prozesses wird ein Blend aus einem Thermoplast (z.B. Polypropylen

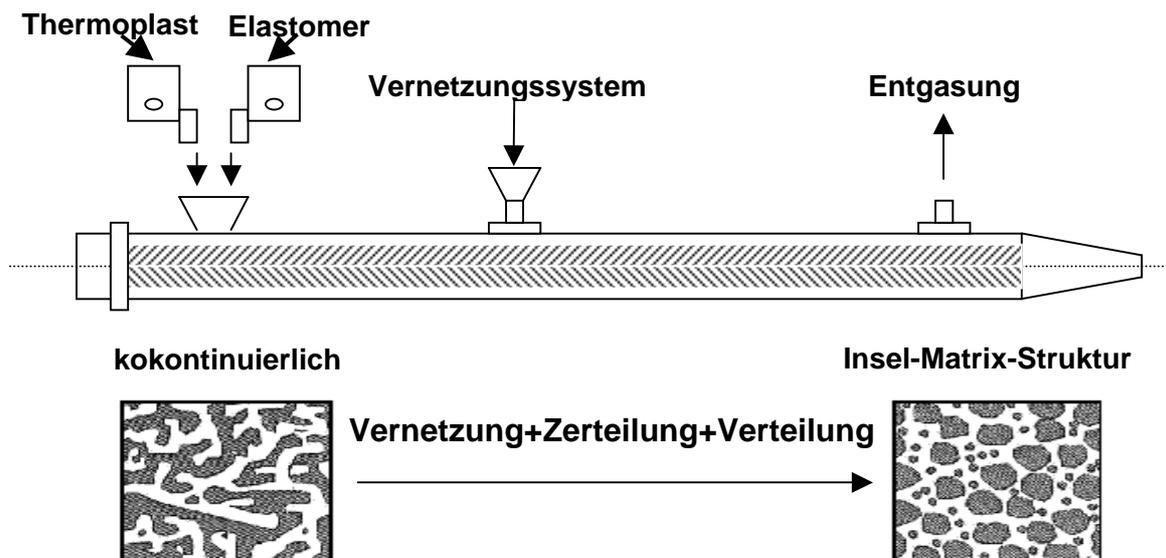


Abb. 19. Prozessschema der Herstellung von DV im Extruder

PP) und einem Elastomer (z.B. Ethylen-Propylen-Kautschuk EPR) mit kokontinuierlicher Phasenmorphologie erzeugt. Im nächsten Stadium wird die Elastomer-Phase mit Hilfe eines online eingearbeiteten Vernetzungssystems selektiv vernetzt und dabei innerhalb der Thermoplast-Matrix zer- und verteilt. Somit bildet das vernetzte Elastomer, das in deutlichem Überschuss vorliegt, eine disperse Phase.

Als konventionelle Kriterien der Morphologiebildung in Blends dienen die Verhältnisse der Schmelzeviskositäten K_η (Gleichung 1) und der Schmelzeelastizitäten K_θ (Gleichung 2) sowie die Weber-Zahl K_{We} (Gleichung 3), welche ein Verhältnis der am dispersen Teilchen wirkenden lokalen Spannung zur Grenzflächenspannung γ_{DM} zwischen disperser Phase und Matrix ist :

$$K_\eta = \eta_D(\dot{\gamma}, T) / \eta_M(\dot{\gamma}, T), \quad (1)$$

$$K_\theta = \theta_D(\dot{\gamma}, T) / \theta_M(\dot{\gamma}, T), \quad (2)$$

$$K_{We} = \sigma / \gamma_{DM} = \frac{\eta_M \dot{\gamma} d}{\gamma_{DM}}, \quad (3)$$

wobei η_D und η_M die Schmelzeviskositäten, θ_D und θ_M die Schmelzeelastizitäten jeweils der dispersen Phase und Matrix in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und der Verarbeitungstemperatur T sind; d ist der Teilchendurchmesser der dispersen Phase.

Die durch die Vernetzung bedingte Zunahme der Viskosität der Elastomer-Phase folgt der Gleichung 4:

$$\eta(t) = \eta_{\max} - \frac{c(t)}{c_0} (\eta_{\max} - \eta_0) \quad (4)$$

wobei η_0 , $\eta(t)$ und η_{\max} jeweils die Anfangs-, die momentane zeitabhängige und der maximale Wert der Viskosität ist; c_0 ist eine Konstante und $c(t)$ ist eine charakteristische Funktion der Zeit t .

Die durch das Mischen verursachte Veränderung der Viskosität η kann z.B. durch die Gleichung 5 beschrieben werden:

$$\log \eta = -\log \left[1 + \beta_{12} (\varphi_1 \varphi_2)^{1/2} \right] - \log \left(\frac{\varphi_1}{\eta_1} - \frac{\varphi_2}{\eta_2} \right) + \eta_{\max} \left[1 - \frac{(\varphi_1 - \varphi_{1I})^2}{\varphi_1 \varphi_{2I}^2 + \varphi_2 \varphi_{1I}^2} \right] \quad (5)$$

wobei φ_1 und φ_2 bzw. η_1 und η_2 jeweils die Volumenanteile bzw. Viskositäten der ersten und zweiten Komponenten der Mischung sind; φ_{1I} und φ_{2I} sind die Volumenanteile bei Phaseninversion und β_{12} ist ein Zwischenschicht-Gleitfaktor.

Die kritische Spannung σ_{krit} , die für die Teilchenzerteilung notwendig ist, ist direkt proportional der kritischen Viskosität der Elastomer-Phase $\eta_{TPEkrit}$ und der gesamten Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{gesamt}$:

$$\sigma_{krit} = \eta_{TPEkrit} \cdot \dot{\epsilon}_{gesamt} \quad (6)$$

Mechanische Eigenschaften

Im diesem Abschnitt werden die mechanischen und insbesondere gummi-elastischen Eigenschaften der vernetzten thermoplastischen Elastomere TPE-V oder mit anderen Worten der dynamischen Vulkanisate DV und der nichtvernetzten thermoplastischen Elastomere TPE-O, die auf gleicher stofflicher Basis hergestellt wurden, verglichen. Schon aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen (Abb. 20) lässt sich die starke Steigerung der Spannungswerte bei gleichen Dehnungen sowie die bedeutende Zunahme der Reißspannung und -dehnung für TPE-V im Verhältnis zu TPE-O erkennen. Es ist anzumerken, dass die neuentwickelten TPE-V auf PP/EOC-Basis deutlich höheren Charakteristiken im Vergleich zu TPE-O auf der Basis von PP/EPR (siehe Abb. 20 a und b) aufweisen.

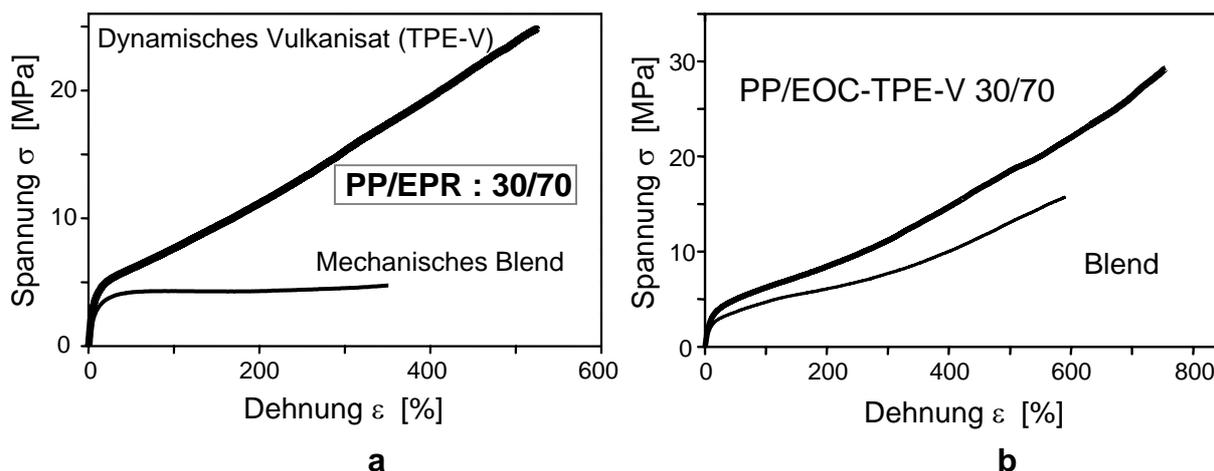


Abb. 20. Spannungs-Dehnungsverhalten der dynamischen Vulkanisate auf PP/EPR- (a) und PP/EOC-Basis (b) im Vergleich mit mechanischen Blends gleicher Zusammensetzung.

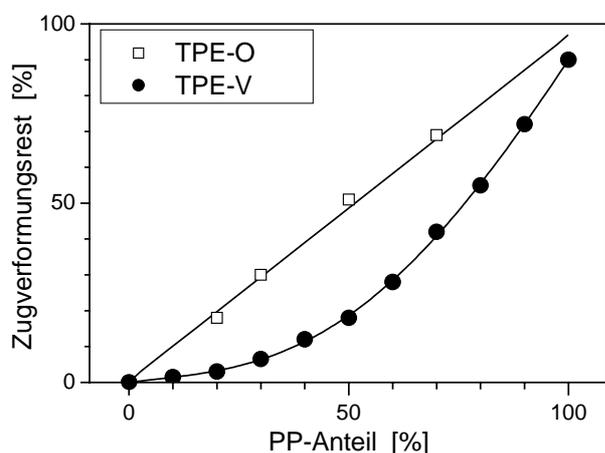


Abb. 21. Vergleich des Zugverformungsrestes in TPE-O und TPE-V auf Basis von PP/EPDM in der Abhängigkeit vom PP-Anteil.

Der Zugverformungsrest dynamischer Vulkanisate (TPE-V) auf Basis von EPDM/PP ist deutlich niedriger als bei den unvernetzten konventionellen Blends (TPE-O) gleicher Zusammensetzung. Die Differenz zwischen den Werten des Zugverformungsrestes von TPE-O und TPE-V steigt mit zunehmendem PP-Anteil bis ca. 50 - 60 % an. Die weitere Zunahme des PP-Anteils hat aber die radikale Abnahme dieser Differenz zur Folge. Der Zugverformungsrest, welcher den irreversiblen Dehnungsanteil charakterisiert, hat bei TPE-V mit einem PP-Anteil von 30 %

einen relativ kleinen Wert von ca. 5 %, was den praktischen Einsatz dieser Materialien als Elastomere ermöglicht.

1.4.2. Dynamische Vulkanisate mit neuen Rezepturen

Materialien und Verarbeitung

Dynamische Vulkanisate wurden aus einer Basismischung von 30 Gew.% isotaktischem Polypropylen (iPP) und 70 Gew.% Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) oder Ethylen-1-Octen-Copolymer (EOC) hergestellt. Dynamische Vulkanisate auf iPP/EPDM- und iPP/EOC-Basis wurden jeweils als DV1 und DV2

(siehe Tabelle 4) bezeichnet. Wie bereits vorher wurden die dynamische Vulkanisate in einem Doppelschneckenextruder ZE 25 (Berstorff) direkt zu Folien verarbeitet.

Das Vernetzungssystem bestand aus 1 phr Peroxid als Vernetzer und 3 phr einer speziellen Trägerflüssigkeit. Die Anwendung der speziellen Trägerflüssigkeit zielte dabei auf die Verbesserung der Verarbeitbarkeit durch die Reduzierung der Schmelzeviskosität und die Vermeidung der Geruchsbildung ab. Das Vernetzungssystem wurde mittels Flüssigdosierpumpe zugegeben. Die Flüssigdosierpumpe war über ein Einspritzventil direkt mit dem Extruderzylinder verbunden. Diese Art der Einbringung des Vernetzungssystem in die Schmelze hat zum einen den Vorteil, dass der Kontakt der Schmelze mit dem Sauerstoff reduziert wird, und zum anderen wird eine deutlich höhere Dosierungsgenauigkeit in Kombination mit einer höheren Effizienz durch verbesserte Dispergierung des Vernetzungssystems erzielt.

Tabelle 4. Probenbezeichnung und –zusammensetzung

Nr.	Bezeichnung	iPP-Anteil	EPDM-Anteil	EOC-Anteil	Peroxidgehalt
		%	%	%	phr
1	DV1/0,9	30	70	0	0,9
2	DV1/1,1				1,1
3	DV1/1,2				1,2
4	DV1/1,4				1,4
5	DV2/5		0	70	5

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme (Abb. 22) von DV1, die mit einer Peroxidmenge von 0,9 bis 1,2 phr vernetzt wurden, weisen keine wesentlichen Unterschiede untereinander sowie im Vergleich zu DV2 auf. Die DV1-Probe, welche mit 1,4 phr Peroxid vernetzt wurde, zeigt jedoch deutlich niedrigere bzw. deutlich höhere Spannungswerte (siehe Abb. 22 und 23) bei Belastung jeweils in Längs- bzw. Querrichtung. Für die mit Hilfe von 1,4 phr Peroxid vernetzte DV1-Probe wurden auch wesentlich höhere Werte der Reißspannung und –dehnung (Abb. 22), welche im Reißspannungs- und Reißdehnungsbereich des außerhalb der Serie hergestellten

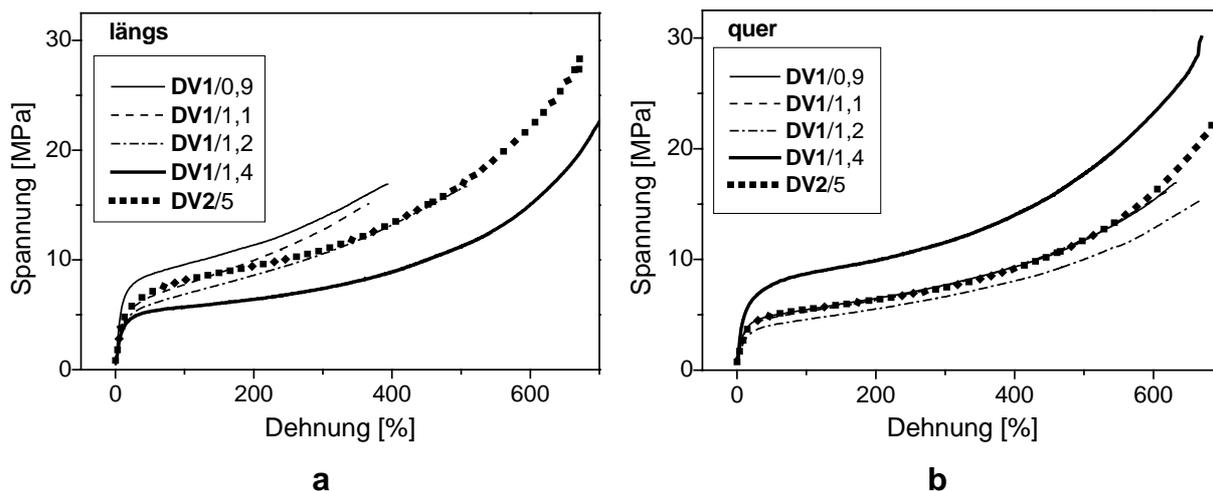


Abb. 22. Spannungs-Dehnungs-Diagramme dynamischer Vulkanisate mit EPDM (DV1) bzw. EOC (DV2) als Elastomer-Phase, welche mit verschiedenen Peroxidmengen vernetzt wurde, bei der Belastung in Längs- (a) und Querrichtung (b).

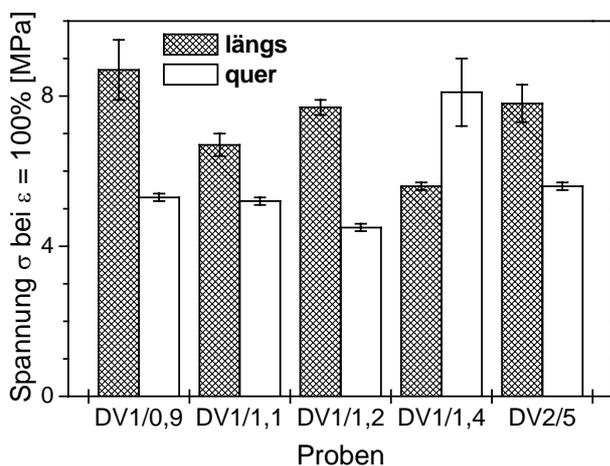


Abb. 23. E-Moduli von DV1- und DV2-Compounds (siehe Tabelle 4) bei einer Dehnung ε von 100 %.

DV2 liegen, beobachtet. Hier ist anzumerken, dass die DV2-Probe mit Dosierpumpe ohne Einspritzventil hergestellt wurde. Somit lassen die dargestellten Ergebnisse die Aussage zu, dass die deutlichen Unterschiede im mechanischen Deformationsverhalten nur bei der Vernetzung mit einer ausreichenden Peroxidmenge ersichtlich sind. Unterschiede zwischen den mechanischen Kennwerten bei Belastung in Längs- und Querrichtung deuten auf die Verstreckung während der Extrusion der Folien hin.

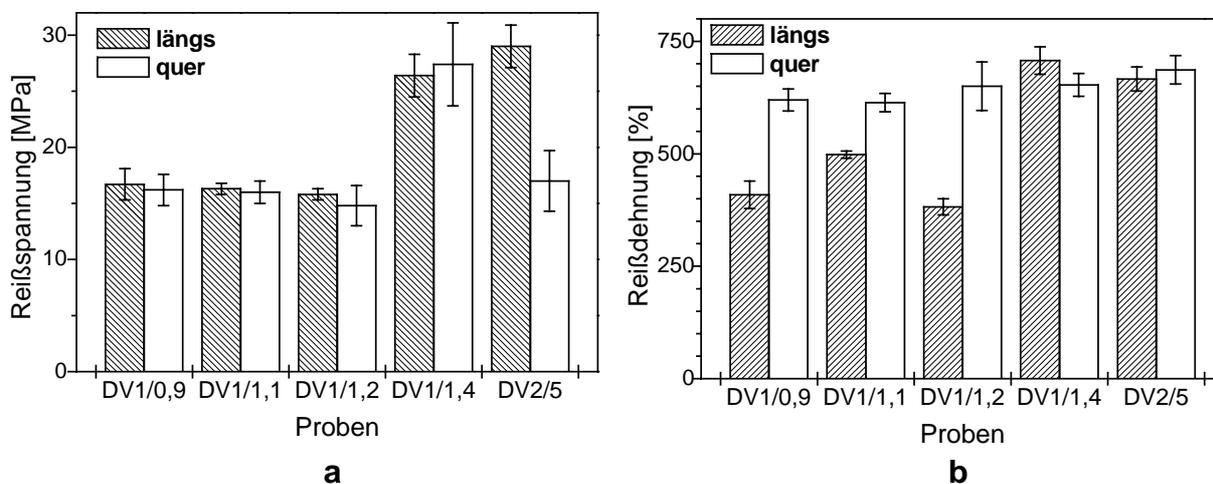


Abb. 24. Reißspannung (a) und -dehnung (b) von DV1- und DV2-Compounds (siehe Tabelle 4) bei Belastung in Längs- und Querrichtung.

Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die Temperaturabhängigkeiten des Speicher- und Verlustmoduls (Abb. 25a) sowie der mechanischen Dämpfung und Auslenkung (Abb. 25b) der neuen DV wurden im Zugmodus, wie bereits im Abschnitt 2.3 (S. 20, 21) beschrieben, gemessen.

Die ermittelten Ergebnisse weisen erwartungsgemäß auf die Zunahme des Speichermoduls mit zunehmendem Vernetzungsgrad hin. Dabei verringert sich das

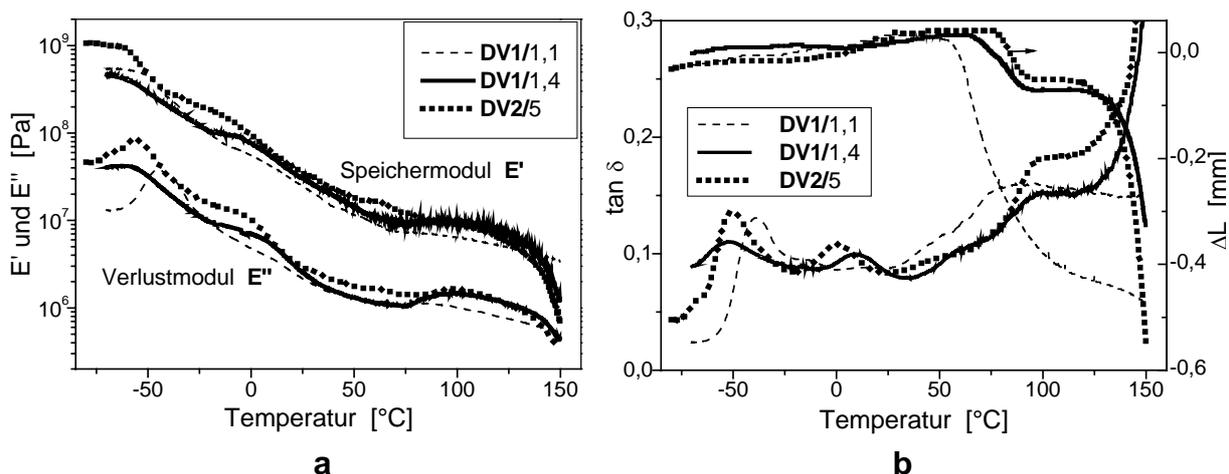


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit des Speicher- E' und Verlustmoduls E'' (a) sowie der mechanischen Dämpfung $\tan \delta$ und der Auslenkung ΔL (b) von DV1- und DV2-Compounds gemessen bei einer Frequenz von 1 Hz.

Schrumpfen, welches bei der Probe DV1/1,1 mit geringerem Peroxidgehalt im Temperaturbereich oberhalb ca. 55°C besonders prägnant auftritt.

Die Temperaturabhängigkeiten des Verlustmoduls und besonders der mechanischen Dämpfung lassen die Maxima erkennen, die mit dem Glasübergang in der iPP- und Elastomerphase verbunden sind. So tritt das Maximum in der für DV2 gemessenen $\tan \delta(T)$ -Kurve, das durch das Einsetzen kooperativer Segmentbeweglichkeit bedingt ist, in der EOC- bzw. iPP-Phase jeweils bei ca. -50°C und ca. 0°C auf. Je nach dem Peroxidgehalt von 1,1 bzw. 1,4 phr zeigt die EPDM-Phase in DV1 eine Glastemperatur T_g von ca. -52°C bzw. ca. -38°C. Diese anscheinend unsystematischen Änderungen von T_g sind durch die plastifizierende Wirkung der Trägerflüssigkeit in dem Vernetzungssystem eingesetzt wurde, verursacht. Je größer die erforderliche Peroxidmenge ist, desto höher ist die Konzentration an eingearbeitetem Weichmacher. Somit steuern die Anwesenheit und Konzentration an Trägerflüssigkeit die T_g -Lage der Elastomerphase.

Erzielte Ergebnisse

Die Verwendung der über das Projekt beschafften Flüssigdosierpumpe bietet den Vorteil, dass die Vernetzungsmedien direkt in den Extruder gegen den Massedruck eingespritzt werden können. Dadurch werden zum einen durch den

Luftabschluss unerwünschte thermische Abbauvorgänge in der Polymerschmelze verhindert und zum anderen wird weniger Vernetzungsmittel benötigt, um den gleichen Vernetzungsgrad zu erzielen. Dadurch verringern sich die Herstellungskosten.

Der Ersatz von Isopropanol durch Öl als Träger des Vernetzers bei der Dynamischen Vulkanisation hat die Fogging-Behebung und einen Weichmachereffekt von DV zur Folge. Der Weichmachereffekt äußert sich neben der deutlichen Abnahme der Glasstemperatur und des E-Moduls auch in einer Verringerung der Reißspannung und -dehnung von DV.

1.4.3. Recycling dynamischer Vulkanisate

Zur Untersuchung der Recyclierbarkeit dynamischer Vulkanisate wurde ein zyklisches Verfahren eingesetzt, welches das Schema in der Abbildung 26 veranschaulicht. Einunddasselbe dynamische Vulkanisat wurde im Extruder bis zu 8 mal verarbeitet und nach jedem Verarbeitungszyklus wurden die Proben für weitere vergleichende Untersuchungen des Schmelzindex und der Shore-A-Härte bemustert.

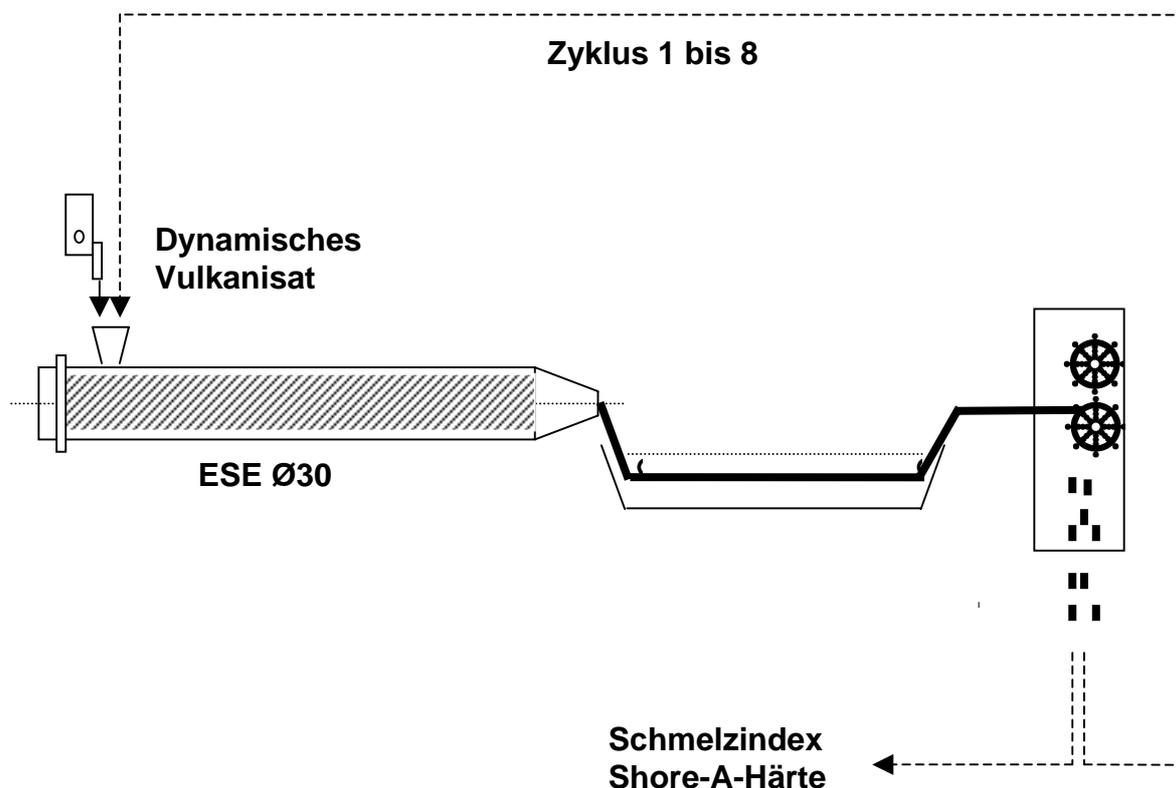


Abb. 26. Schema der Untersuchung der Recyclingfähigkeit dynamischer Vulkanisate mittels Kreislaufextrusion

Die Abhängigkeiten der Shore-A-Härte und des Schmelzindex (Abb. 27 a bzw. b) eines dynamischen Vulkanisates aus 30% iPP und 70% EPDM von der Anzahl der Verarbeitungszyklen im Einschneckenextruder (ESE mit einem Durchmesser \varnothing 30) bei der Temperatur 190°C deuten darauf hin, dass die genannten Materialparameter sich nach den 8 Verarbeitungszyklen nur geringfügig ändert. Somit beweisen diese Ergebnisse die exzellente Fähigkeit dynamischer Vulkanisate zum Recycling.

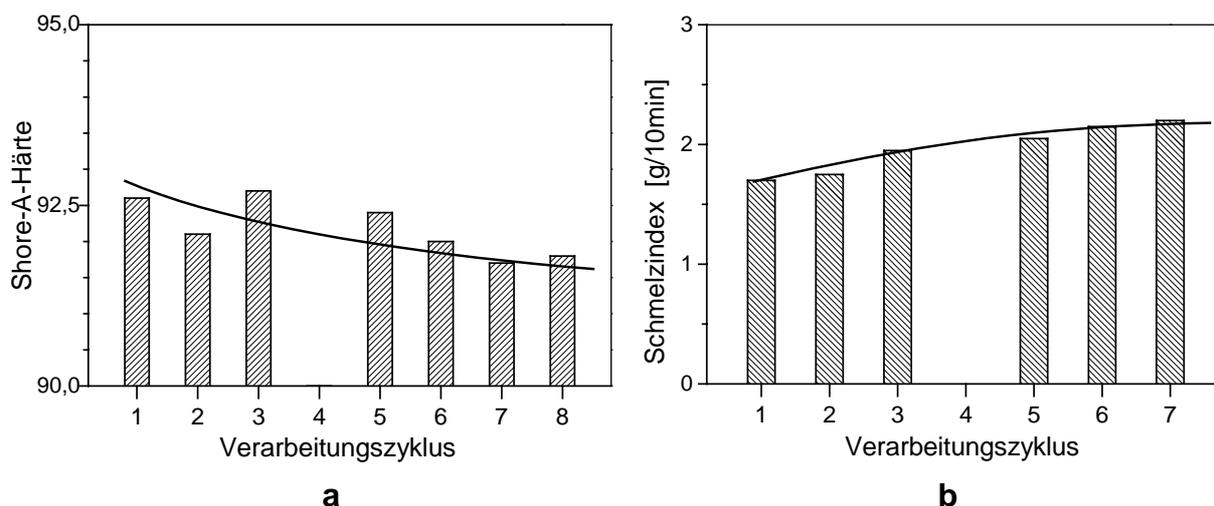


Abb. 27. Shore-A-Härte (a) und Schmelzindex (b) eines dynamischen Vulkanisats 30PP/70EPDM in Abhängigkeit von der Anzahl der Verarbeitungszyklen

„Verdünnung“ mit Matrixpolymer

Durch die „Verdünnung“ des dynamischen Vulkanisates mit dem Matrixbildenden Thermoplast (z.B. PP) beim Recycling ist eine neue Möglichkeit gegeben, Polymerwerkstoffe mit maßgeschneiderten mechanischen Eigenschaften von verdünnten dynamischen Vulkanisaten bis hin zu elastomermodifizierten

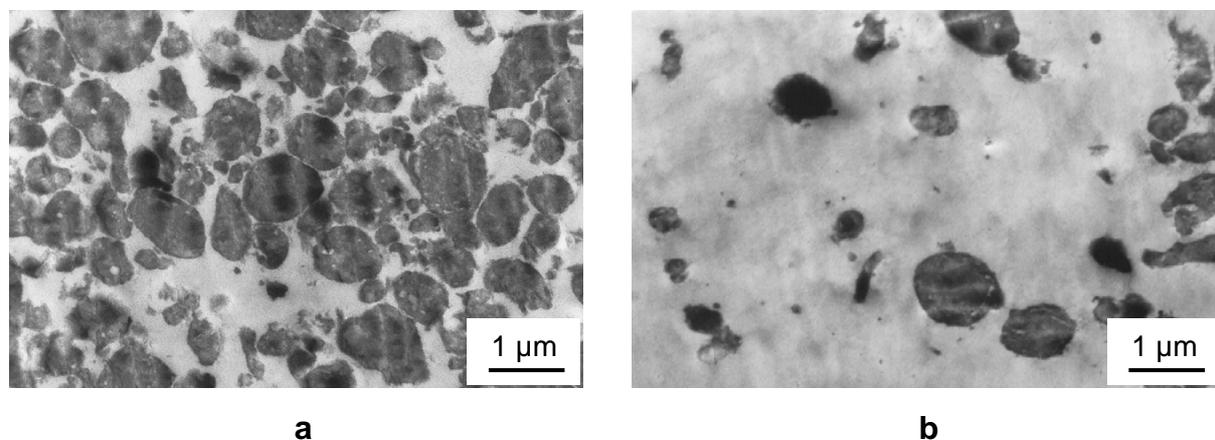


Abb. 28 Phasenmorphologie eines dynamischen Vulkanisats mit dem EPDM/PP-Verhältnis 60/40 (a) und eines mit PP verdünnten Produktes auf deren Basis (b) mit dem effektiven EPDM-Anteil von 18%. Die mit OsO₄ kontrastierten Proben wurden in Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen.

Thermoplasten herzustellen. Das Verfahren benötigt keine zusätzliche bzw. spezielle Ausrüstung, da das Rezyklat zusammen mit einer vorgegebenen Menge des Matrix-Thermoplastes wie üblich im Extruder verarbeitet wird. Mit zunehmendem Thermoplastgehalt steigt der Matrix-Anteil und ändert sich die Phasenmorphologie des Materials (Abb. 28), was die gravierenden Änderungen des mechanischen Deformationsverhaltens zur Folge hat. So entsteht eine immer prägnanter werdende Streckgrenze mit zunehmendem PP-Anteil (Abb. 29a). Dabei steigt die Streckspannung, wogegen Streck- und Reißdehnung abnehmen. Die Verringerung des Elastomeranteils in der Rezyklatmischung hat generell eine bedeutende

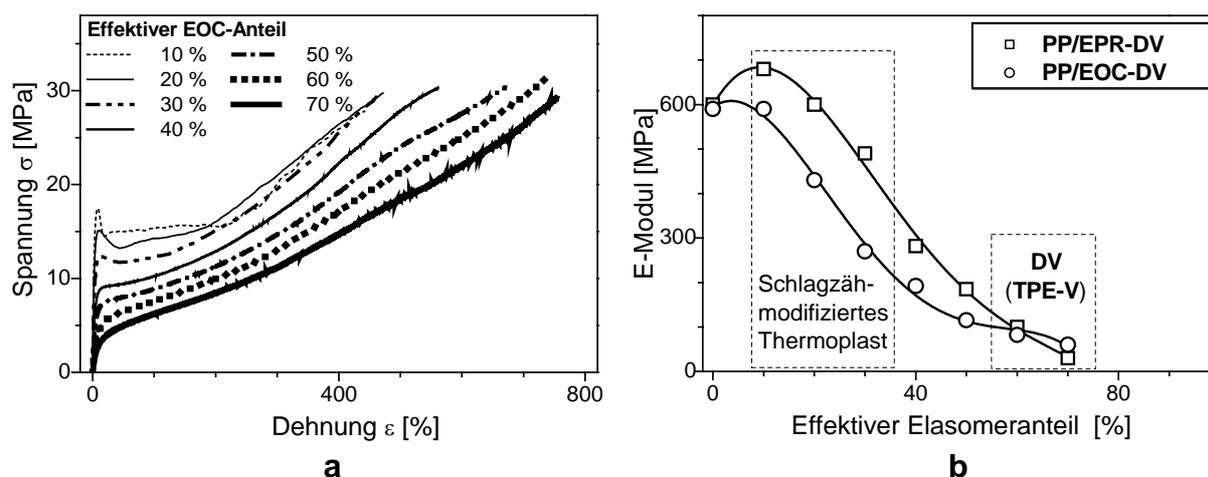


Abb. 29. Einfluss der „Verdünnung“ mit Matrixpolymer PP auf das Spannungs-Dehnungsverhalten von EOC/PP-DV (a) sowie auf die E-Moduli von EOC/PP- und EPR/PP-DV (b)

Zunahme des E-Moduls (Abb. 29b) zur Folge. In den mit gestrichelten Linien gekennzeichneten Zonen (Abb. 29b) zeigen sich die mit Matrixpolymer verdünnten DV-Rezyklate durch die Abnahme des effektiven Elastomeranteils bedingt entweder noch als TPE oder schon als schlagzähmodifizierte Thermoplaste.

1.4.4. Chemisches Verschäumen dynamischer Vulkanisate

Das Ziel der in vorliegendem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war die Entwicklung eines rezyklierbaren thermoplastischen Schaums. Zu diesem Zweck wurde als Grundmaterial ein peroxidisch vernetztes dynamisches Vulkanisat PP/EOC 30/70 eingesetzt. Die dazu verwendeten Ausgangsmaterialien und Verfahren sind im Abschnitt 2.4.2. (s.S. 26 und 27) beschrieben.

Als Treibmittel für das Verschäumen wurde Azodicarbonamid (ADC) verwendet. Für die gleichmäßige Dispergierung wurde das Treibmittel auf das DV-Granulat aufgetrommelt und anschließend ungeschäumt extrudiert. Der Treibmittelanteil in der Mischung wurde zwischen 0,5 und 4,0 % variiert. Der Strang wurde über das Wasserbad abgezogen und granuliert. Das Granulat wurde bei einer Temperatur von 175°C und einem Druck von 100 bar zu Platten mit den

Abmessungen $1,3 \times 12 \times 12 \text{ mm}^3$ gepresst. Die Platten wurden anschließend in der Presse bei einer Verschäumtemperatur T_{Vsch} , welche im Bereich von 200 bis 240°C lag, ohne Druck verschäumt. Unterhalb von 220°C und bei der Konzentration von ADC oberhalb 2 % zeigte eine Gelbfärbung der Platten, dass das ADC nicht vollständig umgesetzt war. In diesem Zusammenhang wurden für weitere Verarbeitungsversuche die Werte der Verschäumtemperatur bzw. ADC-Konzentration von jeweils 220, 230 und 240 °C bzw. 2, 1 und 0,5 % festgelegt.

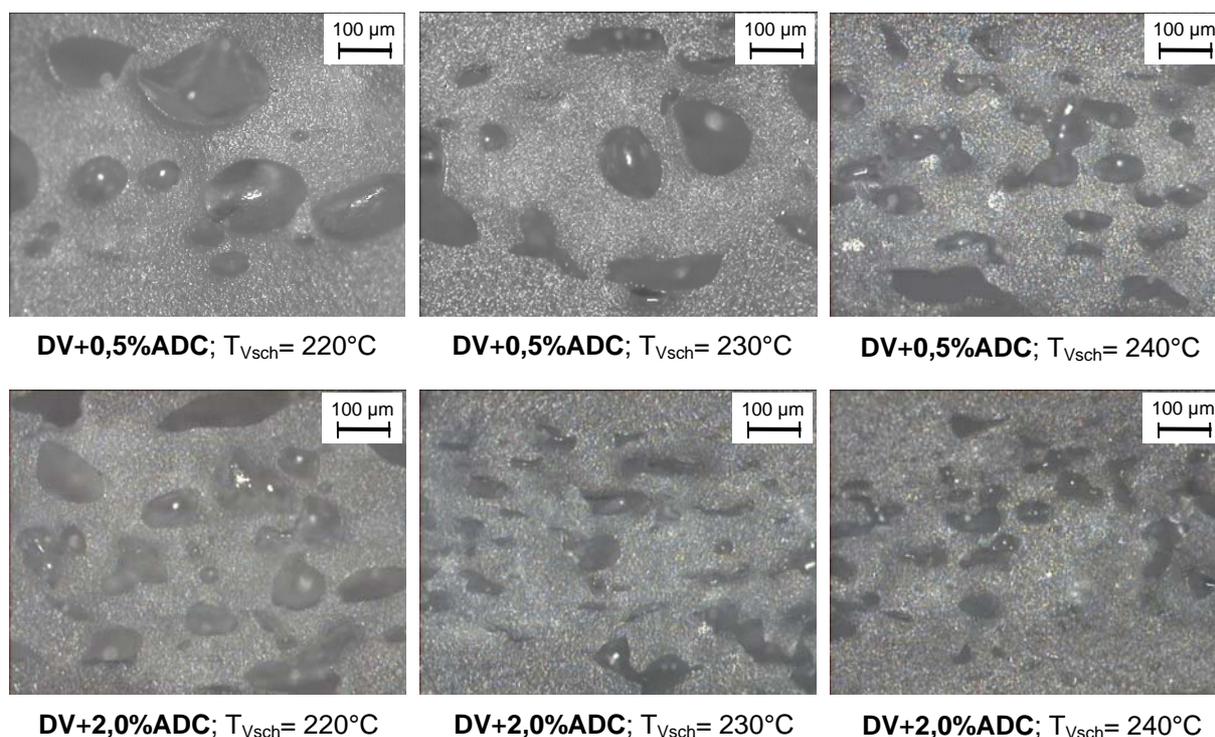


Abb. 30. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schnittoberfläche der unter verschiedenen Bedingungen verschäumten dynamischen Vulkanisate.

Der Vergleich der Schaumstruktur (Abb. 30) der dynamischen Vulkanisate, welche bei den drei unterschiedlichen Temperaturen (T_{Vsch}) und zwei verschiedenen Konzentrationen an ADC (C_{ADC}) verschäumt wurden, weist auf die Abnahme der durchschnittlichen Porengröße und Verfeinerung der Porenverteilung mit zunehmenden T_{Vsch} - und C_{ADC} -Werten hin. Die meisten Zellen sind geschlossen. Wie andere lichtmikroskopische Aufnahmen (Abb. 31) veranschaulichen, bildet sich an der Oberfläche der Proben eine ca. 100 µm dicke Schicht ohne Zellen heraus.

Zugleich wird eine maximale Abnahme des Flächengewichtes (siehe Abb. 32) bei der Verschäumungstemperatur von 220°C und der ADC-Konzentration von 2 % beobachtet. Es ist anzumerken, dass diese Probe ähnlich wie die bei gleicher T_{Vsch} hergestellte Probe DV+0,5%ADC mit naheliegenderem Flächengewicht relativ große Zellen aufweisen.

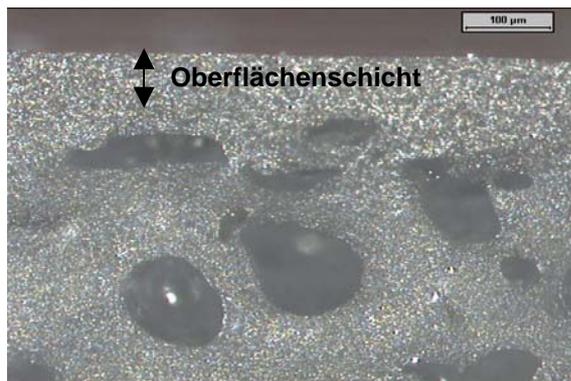


Abb. 31. Schaumstruktur der Probe **DV+0,5%ADC** ($T_{\text{Vsch}} = 220^\circ\text{C}$) in der Nähe der Probenoberfläche.

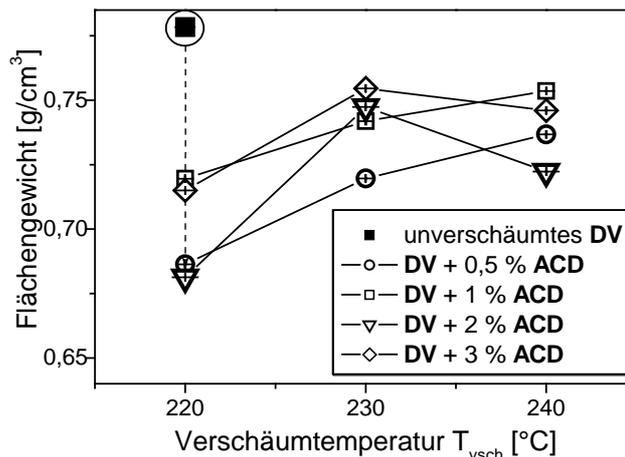


Abb. 32. Abhängigkeit des Flächengewichtes der Probe von der Verschäumungstemperatur und ADC-Konzentration.

Erzielte Ergebnisse

Die Substitution bisher verwendeter vollvernetzter Kautschuke und Polyurethane (PUR) durch polyolefinbasierte TPO und TPV bringt neben einer besseren Recyclebarkeit eine Verringerung der Herstellungszeit und damit eine Kostenreduzierung mit sich.

Durch das Verschäumen von dynamischen Vulkanisaten mit Azodicarbonamid (ADC) im Preß- bzw. Spritzgußverfahren wurden geschlossenzellige Schäume erreicht, die einen relativ niedrigen Verschäumgrad aufwiesen. Durch den Druck bildet sich an der Oberfläche eine dichte nichtverschäumte Schicht mit einer Dicke von ca. 100 µm.

Die Konzentration des Treibmittels ADC beeinflusst hauptsächlich die Form und Größe der Zellen. Zugleich übt die Verschäumtemperatur einen großen Einfluss auf die Schaumstruktur aus. Unterhalb 220°C wird das Treibmittel nicht vollständig umgesetzt. Die Abnahme der Schmelzeviskosität der Matrix mit steigender Temperatur führt oberhalb 220°C zu einer Instabilität der gebildeten Zellen.

Eine Verbesserung des Verschäumgrades kann durch Verringerung der Schmelzeviskosität bei gleichzeitiger plötzlicher Entspannung erreicht werden. Die Verwendung von Aktivator (Kickern) kann eine Beschleunigung des Treibmittezerfalls zur Folge haben, wodurch eine Verbesserung des Schäumeffekts erreicht wird. Eine weitere Möglichkeit bietet das Verschäumen mit Wasser oder Alkohol mit niedrigem Dampfdruck.

1.4.5. Modifizierung dynamischer Vulkanisate durch das Füllen mit Nanosilikaten

Gründe und Probleme des Füllens von TPE mit Nano-Füllstoffen

Wie auch bei den Thermoplasten können die mechanischen und thermischen Eigenschaften von TPE durch das Einarbeiten von partikel- oder faserförmigen anorganischen Substanzen, wie z.B. verschiedenste Silikatverbindungen, modifiziert werden. Für eine erfolgreiche und effiziente Modifizierung gelten zwei Regeln: Zum einen soll eine gewisse Affinität zwischen der Oberfläche des Füllstoffes und den Makromolekülen des zu füllenden Kunststoffes bestehen. Zum anderen gilt, dass je höher der Dispergiergrad bzw. die spezifische Oberfläche des Füllstoffes ist, desto effizienter ist seine modifizierende Wirkung. In diesem Zusammenhang haben die Nano-Füllstoffe und insbesondere Nanoschichtsilikate ein großes Interesse geweckt, da um einen vergleichbaren Modifizierungseffekt zu erzielen deutlich *geringere Konzentrationen* an Nano-Füllstoff im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen notwendig sind.

Das Einarbeiten anorganischer Füllstoffe mit verhältnismäßig hoher Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur in Kunststoffe hat eine Zunahme des mechanischen Moduls und eine damit verbundene Reduzierung der bleibenden Druckverformung und des Kriechens sowie die Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit und des Flammenschutzes zur Folge. Je nach Füllstoff kann auch eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit, z.B. durch Reduzierung der Strangaufweitung und der Schmelzenelastizität, erreicht werden. Bei den Nanoschichtsilikat-Kunststoff-Compounds ist auch die stark reduzierte Permeabilität für Gase und Lösungsmittel und dadurch verbesserte Medienbeständigkeit hervorzuheben

Die Dicke der einzelnen Nano-Schichten beträgt nur ungefähr einen Nanometer. Die laterale Ausbreitung kann dagegen 30 nm bis hin zu einigen

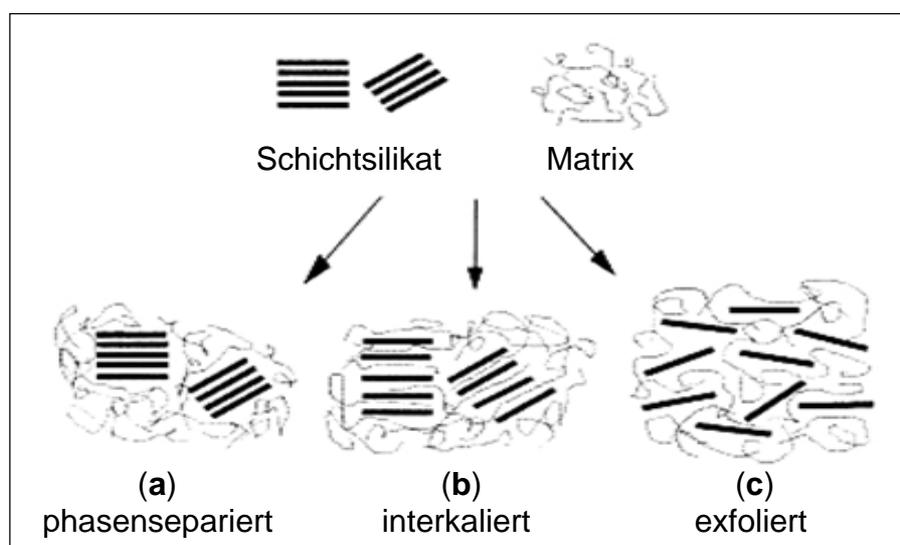


Abb.33. Morphologien von Polymer-Schichtsilikat Nanokompositen.

Mikrometern erreichen. Von den auf dem Markt erhältlichen Nanofüllstoffen haben die Schichtsilikate, besonders das *Montmorillonit* (MMT), die Aufmerksamkeit in Wissenschaft und Forschung auf sich gezogen. Ein Grund dafür ist der relativ geringe Preis der Schichtsilikate. Zudem zeichnen sich Schichtsilikate durch hohe spezifische Oberflächen von 700 – 800 m²/g aus. Um das modifizierende Potenzial der Nanoschichtsilikate oder Nanoclays vollständig zu realisieren, ist es erforderlich, die einzelnen Nanoschichten voneinander zu trennen, d.h. zu exfolieren. Falls das Nanoschichtsilikat sich im Compound lediglich in einem phasenseparierten Zustand (Abb. 33a) befindet, unterscheidet sich die modifizierende Effizienz des Nanoschichtsilikates nicht von der der konventionellen Füllstoffe. Je nachdem ob es sich nur um eine gewisse Erweiterung der Nanoschichtblöcke oder um deren vollständige Zerteilung in einzelne Nanoschichten handelt, wird dieser Prozess jeweils als „Interkalierung“ bzw. „Exfolierung“ (Abb. 33 b bzw. c) bezeichnet. Wie in der Abbildung 33 skizziert wurde, sind im Falle der Interkalierung nur einzelne Moleküle in der Lage, sich zwischen die Nanoschichten einzulagern. Die Nanoschichten bleiben dabei ungefähr parallel zueinander angeordnet. Im Gegensatz dazu sind die Nanoschichten im exfolierten Zustand chaotisch verteilt und unorientiert und mit einer dicken Schicht von Makromolekülen ummantelt. Die höchste Modifizierungseffizienz sollte theoretisch im exfolierten Zustand und unbedingt bei vorhandener Affinität zwischen der Nanoschichtoberfläche und den kontaktierenden Makromolekülen erreicht werden.

Beim Füllen der Polyolefine mit Nanoschichtsilikaten, wie z.B. MMT, ist als eines der größten Probleme die fehlende Affinität zwischen den hochpolaren Oberflächen der natürlichen Nanoschichten und den unpolaren organischen Polyolefin-Makromolekülen zu betrachten. Um dieses Problem zu beheben, sind bei den kommerziell erhältlichen Produkten die Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen an der Nanoschichtoberfläche durch organische Ionen, sogenannte *Tenside*, substituiert. Der polare Kopf des Tensides sorgt für die Bindung des organischen Kations an die negativ geladene Oberfläche des Füllstoffes und der unpolare, aliphatische bis zu 20 C-Atome lange Kohlenwasserstoffrest besitzt eine abschirmende Wirkung, wodurch die Oberflächenspannung der Nanoschichten sinkt. Bei den Schmelzemischprozessen in den gängigen industriellen Verarbeitungsverfahren, wie z.B. Extrusion, geriet oft die Zersetzungstemperatur des Tensides (ca. 170°C) in Konflikt mit der Verarbeitungstemperatur des Polyolefins. Alternative Möglichkeiten für die Schaffung der künstlichen Affinität wäre die Anwendung von durch polare Gruppen funktionalisierte Haft- bzw. Phasenvermittler. Dabei kommen z.B. das mit Maleinsäureanhydrit funktionalisierte PP oder chlorsulfoniertes PE oder PP in Frage.

Bei den TPE-V macht das Vorhandensein von zwei Komponenten, von denen eine noch vernetzt ist, das Problem der effektiven Modifizierung dynamischer Vulkanisate noch komplizierter. Wird der Nano-Füllstoff vor der Vernetzung der Elastomer-Phase eingearbeitet, lässt sich ein breites Spektrum von Morphologien, von einer gleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel in beiden Komponenten bis hin

zu einer explizit ungleichmäßigen Verteilung des Füllstoffes in der Thermoplast-Matrix mit einer Anreicherung an der Phasengrenze, die wegen der partiellen Ausscheidung der Nanopartikel aus der vernetzten Elastomerphase bedingt ist, erwarten. Beim Einarbeiten des Nano-Füllstoffes in fertiges dynamisches Vulkanisat werden die Nanopartikel im Wesentlichen nur in der Thermoplast-Matrix verteilt, da die vernetzte und hochviskose Elastomer-Phase kaum in der Lage ist, die Fremdpartikel neu einzuschließen.

Materialien und Verarbeitung

Für die Herstellung dynamischer Vulkanisate mit einem Thermoplast/Elastomer-Verhältnis von 30/70 und von mit Schichtsilikaten gefüllten Compounds auf deren Basis wurde isotaktisches Polypropylen iPP als Thermoplast und EPDM-Kautschuk, welcher aus 70 Gew.% Ethylen, 25 Gew.% Propylen und 5 Gew.% Dien bestand, als Elastomer genutzt. Generell wurde ein flüssiges peroxidisches Vernetzungssystem aus 1 phr Vernetzungsmittel und 3 phr Trägerflüssigkeit verwendet. Weiter unten werden dynamische Vulkanisate je nach der verwendeten jeweils als DVn1 bzw. DVn2 bezeichnet. Bei der Verarbeitung im Extruder wurde das Vernetzersystem mittels Flüssigdosierpumpe über ein Einspritzventil direkt in den Extruderzylinder zugegeben. Dadurch wurde der Kontakt der Schmelze zum Sauerstoff und dementsprechend deren Oxidation stark reduziert.

Als Füllstoff wurden Montmorillonit (MMT) oder Silica eingesetzt. Als Phasenvermittler bei der Herstellung von MMT/DV-Compounds wurde ein mit Maleinsäureanhydrit (MA) funktionalisiertes PP (maPP) mit einem MA-Anteil von 1 Gew.% verwendet.

Es wurden insgesamt drei Serien von Verarbeitungsversuchen durchgeführt. Die erste Serie zur dynamischen Vulkanisation mit *nachfolgendem* Einarbeiten des Füllstoffes wurde online in einem Doppelschneckenextruder ZE25 (*Berstorf*) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Temperaturführung: 150/180/200/180/190/210/210/210°C;
- Durchsatz: 7 kg/h;
- Schneckendrehzahl: 400 U/min;
- Druck: 50 bar.

Außer DVn1 und DVn2 wurden dabei deren Compounds mit 6 Gew.% Montmorillonit (MMT) oder Silica (Sil), welche weiter als DVn1+6MMT und DVn2+6MMT bzw. DVn1+6Sil und DVn2+6Sil bezeichnet werden, hergestellt. In einer zweiten bzw. dritten Versuchsreihe wurden die im Extruder hergestellten dynamischen Vulkanisate mit Montmorillonit im Laborknetter W50 HT, PL 2100 (*Brabender*) bei einer Temperatur von 185 °C und Drehzahl der Knetschaufeln von 90 U/min ohne bzw. mit Einsatz des Phasenvermittlers maPP 4 oder 8 min lang vermischt. Die Konzentration an MMT in Compounds, die in der zweiten bzw. dritten Versuchsreihe hergestellt wurden, betrug 2, 4, 6, 8, 10 bzw. 12 Gew.%.

Das im Extruder oder Knetter hergestellte Mischgut wurde anschließend zu 0,5 bzw. 1,0 mm dicken Platten bei einer Temperatur von 200°C und einem Druck von 50 bar gepresst.

Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) wurde, wie im Abschnitt 1.1 beschrieben, bei einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Der Vergleich der Speicher- (E') und Verlustmoduli (E'') als auch der mechanischen Dämpfung ($\tan \delta$) von mit MMT bzw. Silica gefüllten und ungefüllten DVn1 in breitem Temperaturintervall (Abb. 34a) lässt nur geringe Unterschiede feststellen. Im Temperaturbereich von ca. -15°C bis ca. -60°C , wo der Glasübergang in der EPDM-Phase erfolgt, sind die Kurven für alle drei Materialien praktisch identisch. Solch ein Verhalten kongruiert mit der Annahme, dass der Füllstoff nicht in die vernetzte EPDM-Phase gelangt und damit ihre Eigenschaften nicht beeinflussen kann. Die abwesende Affinität zwischen unpolarem iPP und den Füllstoffen und nachfolgende Agglomeration bzw. fehlende Interkalierung und Exfolierung im Falle jeweils von Silica bzw. MMT hat sehr geringfügige Änderungen der Kenngrößen zur Folge. So nimmt der Speichermodul bei 25°C von 52 MPa für DVn1 nur bis zu 61 MPa für DVn1+6MMT zu. Dabei erhöhen sich auch etwas die mechanischen Verluste im Temperaturbereich von -10 bis 100°C . Im Gegenteil dazu sind die Glastemperaturen der EPDM-Phase und iPP-Matrix von DVn2 im Vergleich sowohl zu DVn1 als auch zu gefülltem DVn2 deutlich niedriger (Abb. 34 a und b). Die $\tan \delta$ (T) - Maxima, die mit dem Glasübergang in der EPDM-Phase bzw. iPP-Matrix verbunden sind, werden von jeweils -29° und 4°C für DVn1 zu -37° bzw. -1°C für DVn2 verschoben.

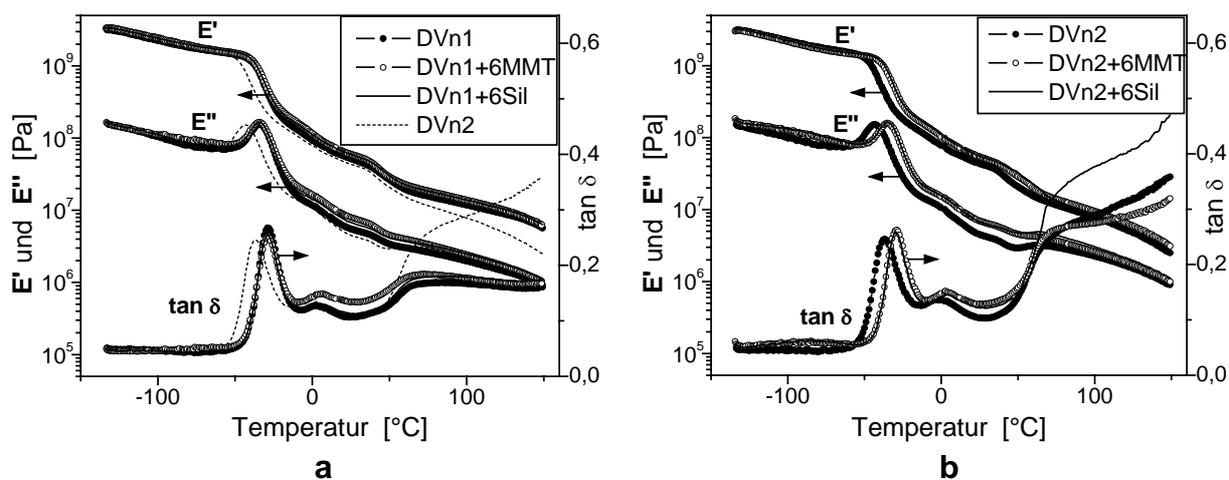


Abb. 34. Temperaturabhängigkeiten der Speicher- E' und Verlustmoduli E'' sowie mechanischen Dämpfung $\tan \delta$ dynamischer Vulkanisate DVn1 (a) und DVn2 (b) sowie deren Compounds mit MMT bzw. Silica gemessen bei der Frequenz von 1 Hz. Verarbeitung im Extruder.

Die beschriebene Verschiebung ist auf den Weichmachereffekt zurückzuführen, der durch die verwendete Trägerflüssigkeit bedingt ist. In gefüllten DVn2 wird die verwendete Trägerflüssigkeit vermutlich an der Oberfläche des Füllstoffes adsorbiert, wodurch die plastifizierende Wirkung der Trägerflüssigkeit beseitigt wird.

Die erhaltenen Ergebnisse gestatten die folgenden Aussagen: Gleichmaßen wie in reinem PP lässt sich auch nicht in dynamischen Vulkanisaten das modifizierende Potential von MMT ohne geeigneten Phasenvermittler realisieren, zumindest wenn der Füllstoff in DV nach der Vernetzung der Elastomer-Phase eingearbeitet wird.

Die DVn1/MMT-Compounds, die mit dem Einsatz des Phasenvermittlers maPP im Knetter hergestellt wurden, weisen im Vergleich zu reinem DVn1 keine Änderungen des Relaxationsverhaltens aber eine deutliche Zunahme der Speicher- und Verlustmoduli in einem breiten Temperaturbereich auf (Abb. 35a). Die mit zunehmendem MMT-Anteil zu beobachtende Intensitätsabnahme des Verlustmaximums (Glasübergang in der EPDM-Phase) (Abb. 35b) spiegelt lediglich die Verringerung des effektiven EPDM-Anteils im Compound wider, da die Temperaturlage der $\tan\delta$ -Maxima praktisch unverändert bleibt. Dafür spricht auch die höhere Intensität des genannten $\tan\delta$ -Maximums für das DVn1+8%MMT-Compound ohne maPP im Vergleich zum DVn1+8%MMT+5%maPP-Compound. Es ist anzumerken, dass das Einarbeiten von allein 5 % maPP eine deutliche Zunahme des Speichermoduls (113 MPa bei 25°C) verglichen zu reinem DVn1 (79 MPa bei 25°C) zur Folge hat. Der fehlende Unterschied zwischen den E' -Werten des DVn1+8%MMT- und DVn1+8%MMT+5%maPP-Compounds ist offensichtlich auf die Wirkungslosigkeit des ausgewählten maPP-Typs zurückzuführen, was vermutlich durch die ungeeignete Kombination der molekularen Charakteristiken (statistischer

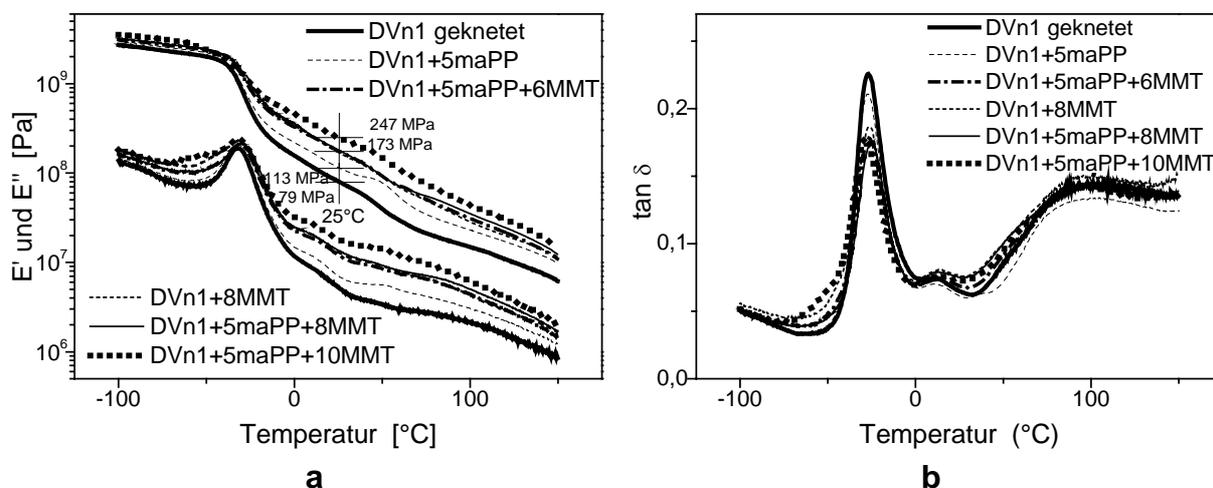


Abb. 35. Temperaturabhängigkeiten der Speicher- E' und Verlustmoduli E'' (a) sowie der mechanischen Dämpfung $\tan \delta$ (b) von DVn1/MMT-Compounds mit maPP als Phasenvermittler gemessen bei der Frequenz von 1 Hz. Einarbeitung von MMT und maPP im Knetter.

Knäuelradius) des eingesetzten maPP mit dem Schichtenabstand des eingesetzten MMT verursacht ist.

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die Spannungs-Dehnungsdiagramme wurden, wie im Abschnitt 2.2.1 beschrieben, bei Raumtemperatur von ca. 25 ± 2 °C gemessen.

Die ermittelten Ergebnisse weisen in Übereinstimmung mit den DMTA-Ergebnissen auf den Einfluss der Trägerflüssigkeit bei MMT- bzw. Silica-Zusatz hin (Abb 36a). Entsprechend den DMTA-Ergebnissen nehmen die Spannungswerte beim Einarbeiten des Füllstoffs besonders des MMT bei den DVn2-Compounds deutlich zu. Insbesondere vergrößert sich die Reißspannung- und -dehnung (Abb 36 b, DVn2+6%Silica-Compound).

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der beim Einsatz von maPP als Phasenvermittler im Knetter hergestellten DVn1/MMT-Compounds (Abb. 37a) zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Bereich größerer Deformationen. Die maximale Spannungszunahme tritt bei einer MMT-Konzentration von 6 Gew.% auf. Eine weitere Zunahme der Konzentration an MMT hat nur die Abnahme der Spannungswerte bei gleicher Dehnung zur Folge. Je nachdem ob als Bezugsobjekt ein geknetetes DVn1 oder ein Gemisch aus DVn1 und 5 Gew.% maPP genommen wird, beträgt die maximale Spannungszunahme bei einer Dehnung von 50 % jeweils ca. 35% bzw. ca. 14 %. D.h. die Spannungsänderungen überschreiten kaum den Fehlerbereich, wenn man als Bezugspunkt den Spannungswert für DVn1+5 Gew.% maPP-Compound wählt. Im Gegensatz dazu weisen die im Bereich niedriger

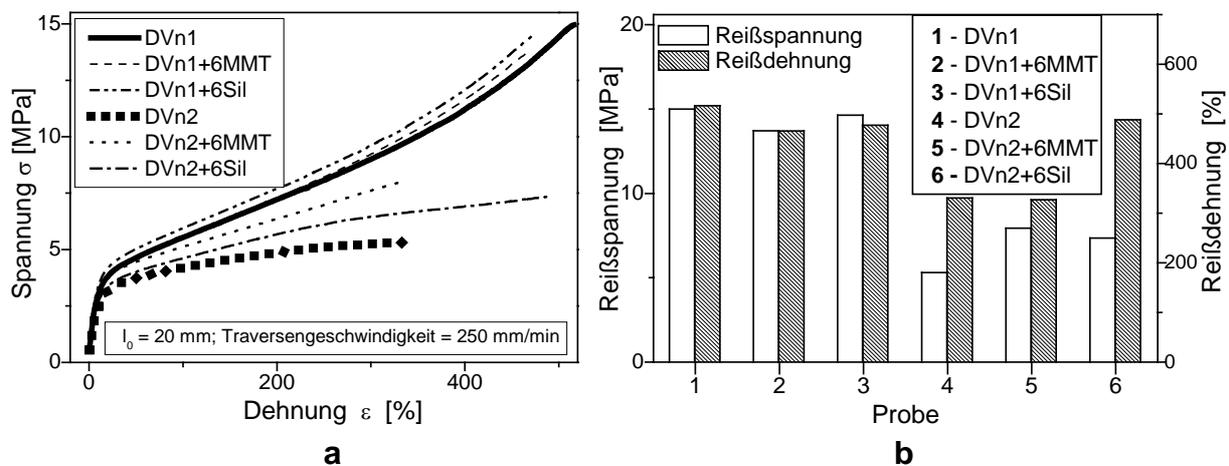


Abb. 36. Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) und die daraus ermittelte Reißspannung und -dehnung (b) von DVn1, DVn2 und deren Compounds mit 6 % MMT bzw. 6 % Silika. Verarbeitung im Extruder.

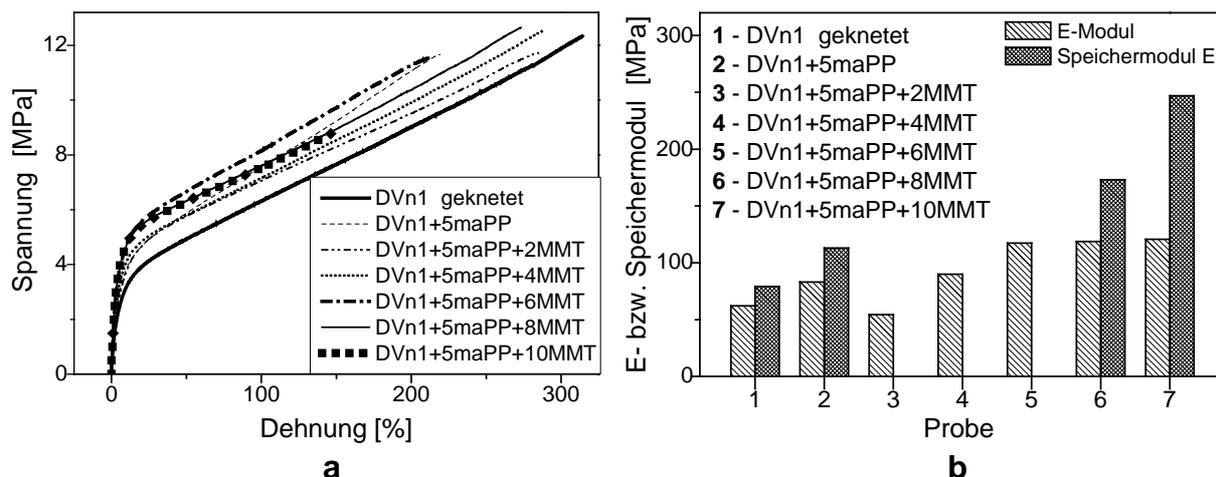


Abb. 37. Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) und daraus ermittelte E-Moduli bzw. bei der Frequenz von 1 Hz gemessene Speichermoduli der DVn1/MMT-Compounds mit maPP als Phasenvermittler in Abhängigkeit vom MMT-Anteil (b). Einarbeiten von MMT und maPP im Knetter.

Dehnungen (ε bis zu 1,7 %) aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen ermittelten E-Modul-Werte im Einklang mit den Speichermodulwerten ($\varepsilon = 0,1$ %), die die DMTA liefert, einen prägnanten Zuwachs mit steigendem MMT-Anteil auf (siehe Abb. 37b).

Shore-A-Härte, Kratz- und Abriebfestigkeit

In Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Zunahme der Modulwerte dynamischer Vulkanisate infolge des Einarbeitens kleiner Mengen von Nanosilikaten verbessern sich solche praxisrelevanten Eigenschaften wie die Shore-A-Härte (Abb. 38) und Kratzfestigkeit (Abb.39a). Im Gegensatz zu den Erwartungen verringert sich

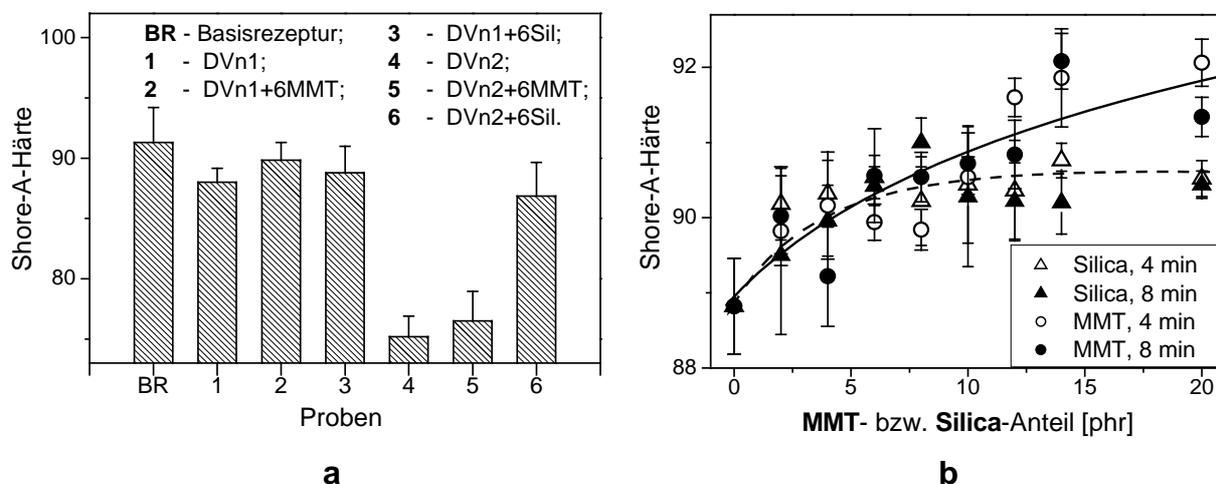


Abb. 38. Einfluss des MMT- bzw. Silika-Zusatzes auf die Shore-A-Härte der im Extruder hergestellten dynamischen Vulkanisate (a) und der im Knetter vermischten MMT/DVn1-bzw. Silika/DVn1-Compounds (b).

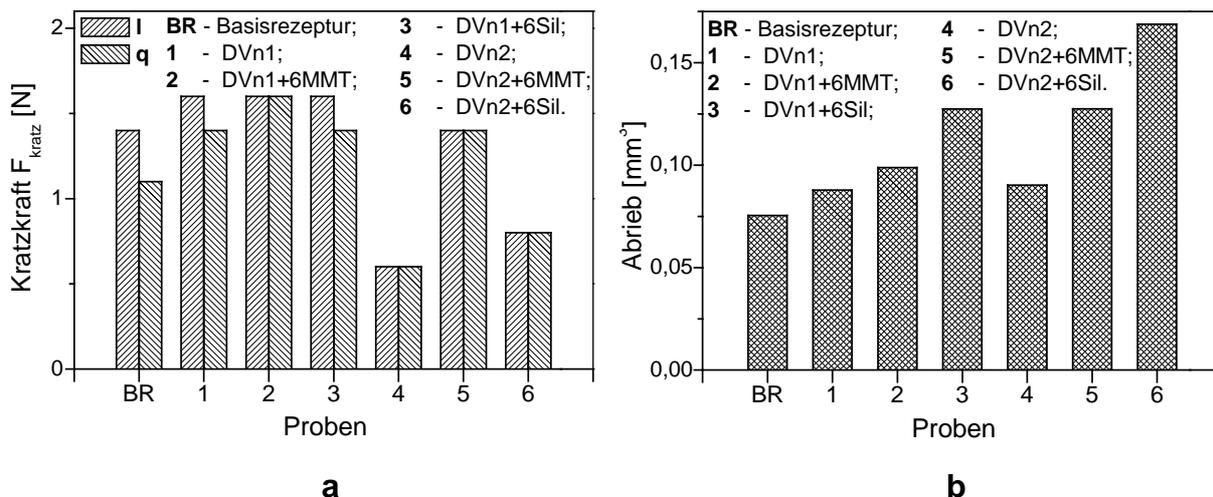


Abb. 39. Einfluss des MMT- bzw. Silika-Zusatzes auf die Kratzfestigkeit (a) und den Abrieb (b) der im Extruder hergestellten dynamischen Vulkanisate MMT/DVn1-bzw. Silika/DVn1-Compounds.

die Abriebfestigkeit (Abb.39b) dynamischer Vulkanisate nach dem Einarbeiten von Nanosilikaten, worauf die Abriebzunahme hindeutet.

Es ist anzunehmen, dass bei weicherem DVn2 die genannten Effekte viel deutlicher sind. Da sich durch den Einsatz von paraffinischem Weißöl die Verarbeitbarkeit dynamischer Vulkanisate verbessert, kann die Modifizierung von DVn2 mit relativ kleinen Mengen des Nano-Füllstoffes als vielversprechendes Werkzeug zur Optimierung der anwendungstechnischen Eigenschaften dieser neuen Materialklasse betrachtet werden.

Erzielte Ergebnisse

Der Unterschied in der Affinität von Füllstoffen zu den Polymerkomponenten und in der technologischen Prozedur des Füllens des binären TPE-V-Systems hat eine unterschiedliche Verteilung des Füllstoffs und dementsprechend die Unterschiede in der modifizierenden Effizienz des Füllstoffs zur Folge.

Die Zunahme des Elastizitätsmoduls, der Härte und der Reißfestigkeit von gefüllten TPE-V ist auf die Wechselwirkung zwischen den Polymerkomponenten (in vorliegendem Fall vorwiegend der PP-Matrix) und Nanopartikeln zurückzuführen.

Ein Effekt der Eigenschaftsverbesserung durch das Einarbeiten des Füllstoffs tritt für den Nanofüllstoff Montmorillonit bereits bei niedrigerem Gehalt im Vergleich zu Silika auf. Silica ist offensichtlich kein geeigneter Füllstoff für TPE-V wegen des schwachen oder nicht vorhandenen Modifizierungseffektes der polyolefinischen Matrix.

1.5. Hart/Weich-Systeme, 2-Komponenten-Spritzgußverfahren

Im Rahmen des Projektes wurde die Verbundfestigkeit in Hart/Weich-Systemen, die im 2-Komponenten (2K) - Spritzgußverfahren unter verschiedenen Prozessbedingungen hergestellt wurden, untersucht.

Materialien

Als harte Komponente wurde ein isotaktisches Polypropylen iPP ausgewählt. Die weiche elastomere Komponente – ein dynamisches Vulkanisat (TPE-V) auf Basis von PP - wurde in eigener Produktion hergestellt. Dafür wurde ein Doppelschneckenextruder ZE 25 (Berstorff) mit einem Schneckendurchmesser (D) von 25 mm und einer Länge von 36 D eingesetzt. TPE-V bestand aus 30 Gew. % iPP und aus 70 Gew. % eines EPDM-Terpolymer. Während der Extrusion wurde die EPDM-Komponente mit einem Peroxid selektiv vernetzt. Der Massedurchsatz betrug 7 kg/h bei einer Schneckendrehzahl von 400 U/min. Durch die Verwendung der gleichen PP-Typen sowohl als Hartkomponente als auch als Bestandteil der Weichkomponente war eine gute Haftfestigkeit zwischen der Hart- und Weichkomponente zu erwarten.

Herstellung der Zugprüfkörper

Die Zugprüfkörper für die Untersuchung der Haftfestigkeit zwischen der Hart- und Weichkomponente wurden mittels einer 2-K-Spritzgussmaschine Allrounder 320 S 500-150 (Arburg) hergestellt. In Abbildung 40 ist die Spritzgießwerkzeughälfte dargestellt, in der auch der Kernzug integriert ist.

Es wurden zwei unterschiedliche Werkzeugeinsätze verwendet, wodurch die Anwendung der stumpfen oder schrägen Bindahtgeometrie möglich war (Abb. 41 a bzw. b).

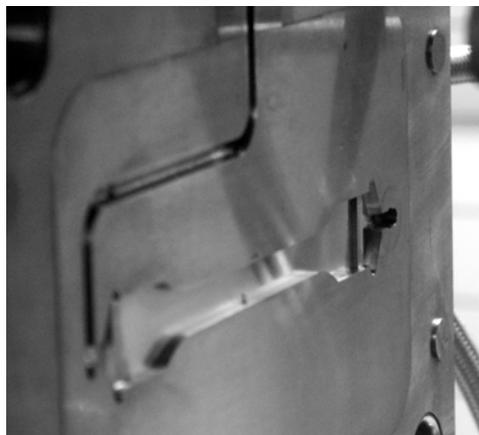


Abb. 40. Werkzeughälfte des verwendeten Werkzeugsystems

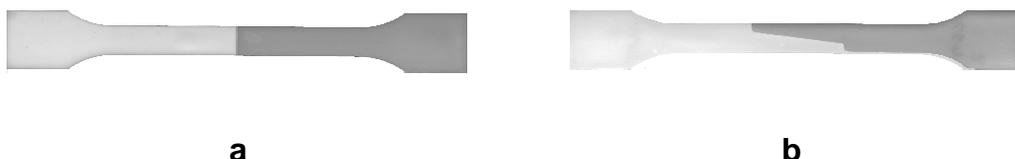


Abb. 41. Stumpfe (a) und schräge (b) Bindahtgeometrie, erzeugt durch unterschiedliche Werkzeugeinsätze

Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Der Zugversuch wurde nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 42a dargestellt. Die Spannungs-Dehnungskurve eines 2K-Prüfkörpers aus PP/TPE-V mit stumpfer Nahtgeometrie zeigt erwartungsgemäß eine gravierende Verringerung der Spannung im gesamten Deformationsbereich verglichen mit PP. Die Ergebnisse (Abb. 42a) zeigen einen deutlichen Verlust an Reißdehnung der Verbundprüfkörper im Vergleich zu den repräsentativen Spannungs-Dehnungsdiagrammen der verwendeten Ausgangsmaterialien.

An die beiden in Reihe geschalteten Teile des Verbundprüfkörpers ist während des Zugversuches immer die gleiche mechanische Spannung angelegt. Dabei erzeugt die Spannung von ca. 6,4 MPa, die der Reißspannung des Verbundprüfkörpers entspricht, nur eine geringfügige Dehnung von ca. 0,1 % in der PP-Hälfte des Verbundprüfkörpers, wie es Abbildung 42a veranschaulicht. Somit entsteht die Dehnung praktisch nur in der TPE-V-Hälfte des Prüfkörpers. Demzufolge deckt sich die für den Verbundprüfkörper ermittelte Kurve in einem breiten Dehnungsbereich bis hin zu einer Reißdehnung von ca. 104 % mit dem Spannungs-Dehnungsdiagramm des TPE-V, das für die Herstellung des Verbundprüfkörpers verwendet wurde.

Die Verbundprüfkörper mit der schrägen Bindahtgeometrie zeigen erstaunlicherweise eine deutlich niedrigere Festigkeit als die Verbundprüfkörper mit der stumpfen Bindahtgeometrien (Abb. 42b). Infolge der bedeutenden Zunahme der Bindahtfläche bei der schrägen Geometrie im Vergleich zur stumpfen Bindahtgeometrie sollte unter Voraussetzung der gleichen Adhäsionskräfte zwischen der Hart- und Weichkomponente eine Zunahme der Verbundfestigkeit

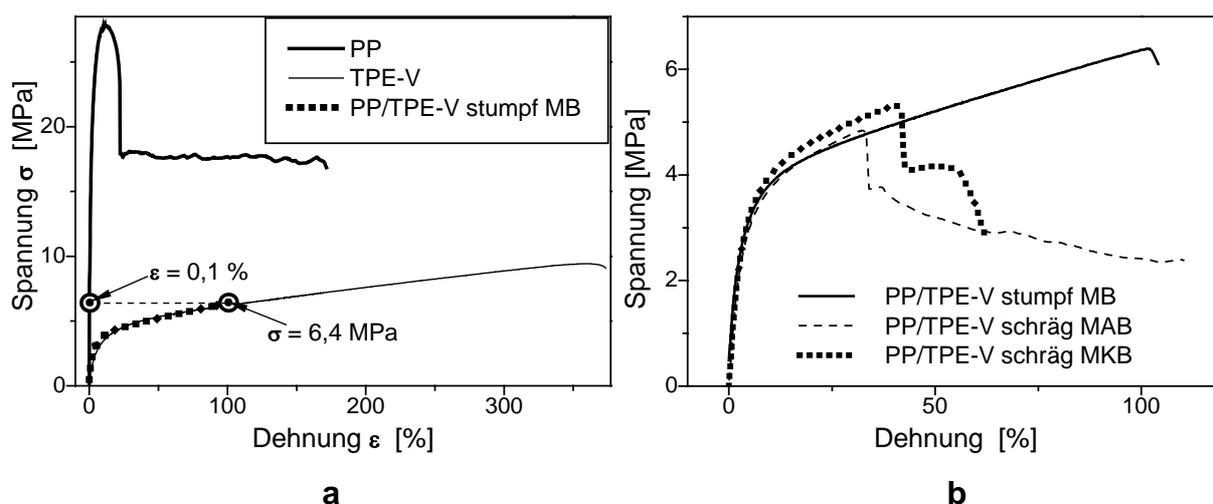


Abb. 42. Spannungs-Dehnungsdiagramm des PP/TPE-V-Verbundprüfkörpers mit stumpfer Bindahtgeometrie und Mischbruch (MB) im Vergleich zu den Spannungs-Dehnungskurven von PP und TPE-V (a) bzw. von PP/TPE-V-Verbundprüfkörpern mit schräger Bindahtgeometrie und Misch-Adhäsions- (MAB) oder Misch-Kohäsionsbruch (MKB) (b)

beobachtet werden. Die im Gegensatz zu den Erwartungen aufgetretene Verringerung ist eventuell auf die wesentlich höhere zerstörende Wirkung der Schubspannung für ein gegebenes Hart-Weich-System im Vergleich zur Zugspannung zurückzuführen, da bei der schrägen Bindahtgeometrie im Unterschied zur stumpfen Geometrie zusätzlich zur Zugkomponente eine Schubkomponente der Spannung entstehen wird. Die Analyse der Bruchflächen mittels Licht- und Rasterkraftmikroskopie sowie der ortaufgelösten IR-Spektroskopie hat die Bewertung des Beitrages der Adhäsions- und Kohäsionsbruchkomponente ermöglicht. Dadurch konnten aus den ermittelten Spannungs-Dehnungsdiagrammen für die Verbundprüfkörper mit schräger Bindahtgeometrie die repräsentativen Kurven für Misch- und Adhäsions- oder Misch- und Kohäsionsbruch (Abb. 37b) ausgesondert werden. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass mit einer Zunahme des Kohäsionsbruchanteils ebenfalls die Verbundfestigkeit ansteigt.

Erzielte Ergebnisse

In diesem Abschnitt des Projektes wurden die Einflüsse der Prozessparameter des Spritzgusszyklusses für beide Bindahtgeometrien auf die Verbundfestigkeit der aufeinandergespritzten Materialien untersucht.

Die Haftung zwischen den einzelnen Komponenten wurde durch die im Zugversuch ermittelten Kenngrößen, die Verbundfestigkeit und teils indirekt durch die Bruchdehnung, charakterisiert. Außerdem wurde eine Bruchflächenanalyse an den Bruchflächen der Zugprüfkörper durchgeführt, um jeweils den Anteil der Kohäsions- und Adhäsionsbruchfläche zu bestimmen.

Aus der Mehrzahl der variierten Prozessparameter wurde eine Abhängigkeit der Haftung nur unter den folgenden Bedingungen beobachtet:

- niedrige Einspritzgeschwindigkeiten der TPE-V-Komponente von 80 cm³/s führen zu einer schlechteren Haftung bei den Prüfkörpern mit der schrägen Grenzflächengeometrie,
- einer Erhöhung der Massetemperatur der TPE-V-Komponente hat dank der Schmelzeviskositätsverringerung eine Verbesserung der Haftung zur Folge,
- eine niedrige Werkzeugtemperatur von 35°C verschlechtert die Haftung zwischen den Komponenten der Prüfkörper mit der schrägen Geometrie.

Aktuell gelang es auch, die Hart/Weich-Systeme aus PP und TPE-V im 2K-Spritzgußverfahren mit verschäumtem TPE-V als Weichkomponente herzustellen. Dabei wurden Proben in Form von ISO-Prüfstäben mit stumpfer Bindahtgeometrie sowie die flache Anordnung der Hart- / Weichkomponente spritzgegossen.

2. Voraussichtliches Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

2.1. Umweltrelevanz

Im Rahmen des Projektes wurden ausschließlich umweltfreundliche Komponenten und Technologien für die Entwicklung innovativer Werkstoffe für den Einsatz im Automobil eingesetzt. Deren Umweltfreundlichkeit ist in erster Linie durch die Recyclingfähigkeit, Vereinheitlichung der Werkstoffbasis, das geringe spezifische Gewicht und zusätzlich die Schäumfähigkeit, was eine Treibstoffeinsparung zur Folge hat, bedingt. Einen weiteren Beitrag zur Umweltfreundlichkeit dieser Kunststoffe leisten deren gute Modifizierbarkeit sowie die Emissionsarmut/ -freiheit und die Schallisationsfähigkeit.

Besonders ist die hohe Nachhaltigkeit der entwickelten Kunststoffmaterialien hervorzuheben. Diese ist durch die folgenden Faktoren gekennzeichnet:

- Übertragbarkeit von den für PKW entwickelten Lösungen auf andere Transportsysteme und technische Systeme (LKW, Bahn, Schiff, Maschinenbau);
- Treibstoffeinsparung;
- Modifizierungspotenzial (Einsatz nachwachsender Rohstoffe)
- Nutzung in der universitären Lehre.

2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Untersuchungen an modifizierten Blendrezepturen brachten wesentliche Vorschläge zur Optimierung der bisher in der Produktion angewandten Materialien. Durch die Veränderung der bisher verwendeten Rezeptur können folgende Verbesserungen erreicht werden:

- Durch Einsatz von speziellen Additiven erhöht sich die Kratzfestigkeit und verringert sich die Dichte, was sich positiv auf das Fahrzeuggewicht und den Kraftstoffverbrauch auswirkt.
- Ersatz der bisher verwendeten vollvernetzten Kautschuke und PUR durch polyolefinbasierte Blends und Dynamische Vulkanisate bringt neben einer besseren Recyclebarkeit eine Verringerung der Herstellungszeit und damit Kosteneinsparung.

Die Entwicklung der Schäume aus Dynamischen Vulkanisaten erhöht die Möglichkeit, die bisher eingesetzten Mehrkomponenten-Materialsysteme zu vereinfachen und damit deren Recyclingpotential zu verbessern. Damit könnten beim Einsatz von Dynamischen Vulkanisaten in der Schwerschicht und von Thermoplaste in der Deckschicht, die auf der einheitlichen Polyolefin-Basis entwickelt wurden, die

später notwendigen Trennvorgänge vor dem Recycling vermieden werden, da beide Schichten wieder thermoplastisch und zusammen verarbeitbar sind. Das soll deutliche Kostenreduzierung zur Folge haben. Die Herstellung von Zweischichtfolien durch Coextrusion aus Dynamischen Vulkanisaten und einem preisgünstigeren Polyolefinblend ermöglicht eine Kostenreduktion der Deckschichtfolien. Die Weiterverarbeitung dieser Coextrudate ist prinzipiell durch Thermoformen möglich, was für die Weiterverarbeitung relevant ist. Hier sind jedoch rezepturseitig und prozesstechnisch noch Optimierungen nötig

Beim Einarbeiten des Nanofüllstoffes wie Montmorillonit in Dynamische Vulkanisate die optimalen Werte der Festigkeiten und dementsprechend der Kratz- und Abriebfestigkeit von DV-Nanocompounds konnte bei niedrigen Konzentration an Nanofüllstoff erreicht werden, was deren Einsatz kostengünstig gestaltet.

Das in den Untersuchungen bestätigte hohe Recycling-Potential der Dynamischen Vulkanisate im Gegensatz zu den reinen Polyolefin-Blends ermöglicht eine kostensparende Wiederverwendbarkeit von Verschnitt und Randstreifen etc.. Der Einsatz der hier entwickelten dynamischen Vulkanisate ermöglicht somit die Einhaltung der EU Alt-Auto-Verordnung (Altfahrzeuggesetz vom 01.07.2002 bzw. EU-Richtlinie 2000/53/EG vom 18.05.2000).

Der Einsatz von Dynamischen Vulkanisaten als Weichkomponente in Hart-Weichsystemen durch 2-Komponentenspritzguss ermöglicht eine Verringerung von Herstellungsschritten und damit eine Kostenersparnis.

Der Ersatz der bisher verwendeten vollvernetzten Kautschuke und PUR durch polyolefinbasierte Blends und Dynamische Vulkanisate bringt neben einer besseren Recyclebarkeit eine Verringerung der Herstellungszeit und damit eine Kosteneinsparung.

2.3. Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Die Festlegung von Mindestkennwerten, um die Vielzahl von Spezifikationen auf einige anwendungsrelevante Materialkennwerte zu reduzieren, bringt auch für den Industriepartner eine Vereinfachung in der Entwicklungsphase der Materialien.

Die Entwicklung der Schäume aus Dynamischen Vulkanisaten verbreitert das bisherige Anwendungsgebiet dieser Materialien und bewirkt damit auch Innovationen auf dem Gebiet der Verarbeitung, wie zum Beispiel der Verarbeitung im 2-Komponentenspritzguß.

Um den Einfluss von Füllstoffen auf das Eigenschaftsspektrum von Dynamischen Vulkanisaten zu untersuchen, wurden DV auf PP/EPDM Basis mit verschiedenen Anteilen an Nanofüllstoffen modifiziert. Es konnte festgestellt werden, dass dabei der zu verwendenden Trägerflüssigkeit eine wichtige Rolle bei der Dispergierung des Füllstoffes zukommt. Mit bestimmten Trägerflüssigkeiten konnte

das Fogging des TPV's verhindert und ein Weichmachereffekt erzeugt werden.

Die Verwendung von Aktivatoren zur Erhöhung der Vernetzungseffektivität durch Schaffung zusätzlicher Vernetzungsstellen zeigte einen positiven Effekt auf die mechanischen Eigenschaften der Dynamischen Vulkanisate des Systems PP/EOC, jedoch nicht des Systems PP/EPDM.

Die Weiterverarbeitung von Dynamischen Vulkanisate und deren Coextrudate wurde zunächst durch Coextrusionsversuche und in anschließenden Thermoformversuchen untersucht. Generell war die Coextrusion von DV mit einer preiswerten EVA-basierten Trägerschicht möglich. Es entstanden gleichmäßige Schichten, die gut aufeinander hafteten. Hier müssen jedoch noch Optimierungen in der Materialauswahl (Viskosität) und der Prozesstechnik vorgenommen werden. Die Thermoformbarkeit ist gewährleistet. Jedoch müssen auch hier die Materialien hinsichtlich der Verarbeitungstemperatur und der Viskosität noch optimiert werden.

Das hohe Recycling-Potential der Dynamischen Vulkanisate zeigte sich beim mehrmaligen Durchlaufen von Extrusionszyklen. Im Gegensatz zu dem reinen PP/EPDM Blend, dessen Schmelzindex nach 4 Extrusionszyklen stark abfiel, bleibt der Schmelzindex der DV im Wesentlichen unverändert, was eine gleichbleibende Verarbeitungsqualität garantiert.

Das Aufspritzen eines Dynamischen Vulkanisaten als Weichkomponente auf eine PP-Basissschicht im 2-Komponenten-Spritzguss zeigte eine sehr gute Haftung beider Materialien aneinander, bedingt durch das Matrixmaterial PP des DV. Dies erweitert das Anwendungspotential dieser Materialien, da in einem Arbeitsschritt komplexe Bauteile durch Spritzguss erzeugt werden können.

2.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Rahmen des Projektes wurden mehrere Studien- und Diplomarbeiten sowie eine Dissertation verfasst und verteidigt (siehe Abschnitte 4.1 und 4.2). Somit wurden die Erkenntnisse auch in der Lehre verwendet. Vorstellung und Diskussion der bisher erreichten Ergebnisse erfolgte in zahlreichen Veröffentlichungen bzw. im Rahmen von wissenschaftlichen und anwendungstechnischen Tagungen (siehe Abschnitte 4.3-4.5).

3. Der während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Marktanalysen ergaben, dass der Markt der TPE-Werkstoffe jährlich zweistellig wächst und dieses Wachstum sich bei einigen TPE-Typen überproportional entwickelt. Dadurch wird eine ganze Reihe von anderen Werkstoffen (Kautschuk, Kunststoffe) durch TPE substituiert.

Eine Literaturanalyse zur aktuellen Rolle der TPE im Automobilbau ergab eine Zunahme der Anwendungen im Motorbereich (z.B. Krümmer, Faltenbälge, Benzinleitungsabdeckungen etc.) und im Innenbereich (z.B. Seitenverkleidungen, Kartenhalter, Lenkräder etc.). Grundlagenbildend dafür sind die Entwicklungen hin zu erhöhter Ölbeständigkeit und der Gebrauchstemperatur.

Der Einsatz von Kunststoffen für den Lärmschutz muss durch den nahen Einsatz am Geräuschverursacher Motor hohen Anforderungen bezüglich der Wärmeformbeständigkeit und der chemischer Stabilität gerecht werden. Aber auch im Fahrzeuginnenraum werden die schallschluckenden Kapazitäten von Kunststoffen (z.B. poröses EPP) vor allem für den Einsatz von Bodenmatten und Dachhimmeln genutzt.

Im Allgemeinen zeigt die Entwicklung einen Trend zur zunehmenden Substitution von vollvernetzten Gummis und umweltunfreundlichen Thermoplasten durch TPV und Thermoplaste auf der Basis von Polyolefinen.

Als Beispiel lässt sich die Fa. Solvay Engineered Polymers, Inc (<http://www.solvayengineeredpolymers.com>) anführen, welche compoundierte TPV als Ersatz für EPDM, NBR oder andere vulkanisierte Kautschuke, mit Erhalt der Spritzgießverarbeitbarkeit oder Extrusionsfähigkeit ohne teures Vulkanisationsverfahren (NexPrene TPVs Spritzgießen/Extrusion), und compoundierte Polyolefine für Kfz-Anwendungen und die Herstellung von Halbzeugen und Fertigteilen mit erhöhter Schlagzähigkeit und Witterungsbeständigkeit anbietet.

4. Publikationen

Im Rahmen des Projektes wurden 1 Doktorarbeit, 14 Diplom- und Projektarbeiten verfasst und verteidigt sowie 8 Zeitschriftenpublikationen, 16 Tagungsbeiträge und 9 Vorträge vorbereitet und veröffentlicht.

4.1. Doktorarbeit

1. **Scharnowski, D.** Characterisation on the influence of cooling rate on structure and properties of dynamic vulcanizates, Dissertation, Halle 2005.

4.2. Diplom- und Projektarbeiten

1. **Pechstein, L.** „Nonopartikel gefüllte Thermoplastische Elastomere vom Typ TPE-V“, Diplomarbeit, Universität Halle-Wittenberg 2006.
2. **Hübner, M.** „Herstellung und physikalische Eigenschaften von Nanokompositen auf der Basis von Polyolefinblends mit und ohne vernetzte Phasen“, Studienarbeit, Universität Halle-Wittenberg 2006.
3. **Nyamekye, C.** “Foaming of thermoplastic elastomers”, Master Thesis, Universität Halle-Wittenberg 2005.
4. **Ali, Z.** “Influence of type and degree of the fillers on morphology and mechanical properties of thermoplastic elastomer vulcanizates (TPE-V)”, Master Thesis, Universität Halle-Wittenberg, Februar 2005.
5. **Lietz, S.** “Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter im 2-Komponentenspritzguss auf die Haftung an der Grenzschicht Thermoplast-TPE“, Diplomarbeit, Universität Halle-Wittenberg, Dezember 2004.
6. **Pechstein, L.** „Herstellung, Verarbeitung und Eigenschaftsspektrum gefüllter Thermoplaste und Thermoplastischer Elastomere unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes in der Automobilindustrie“, Studienarbeit, Universität Halle-Wittenberg 2004.
7. **Darko, C.** “Recycling and reprocessing of plastics waste: The specific of polymer blends”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2004.
8. **Tiwari, M.** “Recycling of rubber”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2004.
9. **Grishin, A.** “The unit cell of polyethylene as function of branching/copolymerization, and as function of temperature”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2004.
10. **Sathish, A.C.** “Relationship between rheological properties and morphology of

elastomer modified polypropylene. Effect of elastomer structure and molecular parameters”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2004.

11. **Bhanuprathap, P.N.** “Morphology characterization of the oil extended Thermoplastic Vulcanizates using AFM”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2005.
12. **Balan, M.** “Optimization of sample preparation and measuring parameters for Atomic Force Microscopy of rubber and dynamic vulcanizates”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2003.
13. **Ali, Z.** “Investigation of the effect of organoclay on the property balance of PP/elastomer/clay nanocomposites”, Project Work, Universität Halle-Wittenberg 2003.
14. **Schröder, D.** „Charakterisierung von Bodenbelägen im Nutzfahrzeugbereich“, Studienarbeit, Universität Halle-Wittenberg 2004.

4.3. Zeitschriftenpublikationen

1. **Radusch, H.-J.; Doshev, P.;** Lohse, G. “Phase behavior and mechanical properties of heterophasic polypropylene-ethylene/propylene copolymer systems”, *Polimery*, **50** (2005) 4, 279-285.
2. Rzymiski, W.M.; **Radusch, H.-J.** „New Thermoplastic Elastomers”, *Polimery*, **50** (2005) 4, 247-326.
3. **Kolesov, I.S., Androsch, R.; Radusch, H.-J.** „Effect of Crystal Morphology and Crystallinity on the Mechanical α - and β -Relaxation Processes of Short-Chain Branched Polyethylene”, *Macromolecules*, **38** (2005) 445-453.
4. Moly, K.A.; **Radusch, H.-J.; Androsch, R.;** Bhagwan, S.S.; Thomas, S. “Nonisothermal crystallization, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polypropylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilization and dynamic crosslinking”, *Euro. Polym. J.*, **41** (2005) 1410-1419.
5. Adhikari, R.; Godehardt, R.; Lebek, W.; **Frangov, S.;** Michler, G; **Radusch, H.-J.** „Morphology and micromechanical properties of ethylene-1-octene copolymers and their blends with high density polyethylene”. - In: *Polymers for advanced technologies : PAT.* - Chichester : Wiley, ISSN 1042-7147, **Bd. 16** (2005), 156-166
6. **Kolesov, I.S.; Androsch, R.; Radusch, H.-J.** “Non-isothermal Crystallization of Polyethylenes as Function of Cooling Rate and Concentration of Short Chain Branches”, *J. Therm. Anal. Cal.*, **78** (2004) 885-895.
7. **Le, H.H.; Lüpke, T.;** Pham, T.; **Radusch, H.-J.** “Time dependent deformation

behavior of thermoplastic elastomers”, *Polymer* **44** (2003) 4589-4597.

8. Stribeck, N.; **Androsch, R.**; Funari, S. “Nanostructure evolution of homogeneous poly(ethylene-co-1-octene) as a function of strain”, *Macromol. Chem. Phys.*, **204** (2003) 1202-1216.

4.4. Tagungsbeiträge (publiziert in Tagungsbänden)

1. **Radusch, H.-J.**; **Ali, Z.**; **Scharnowski, D.**; **Ilisch, S.** „Filled Dynamic Vulcanizates: A Comparison between Carbon Black, Nano Filler and Silica, *Americas Regional Meeting of the Polymer Processing Society PPS 2005*, Proceedings, Quebec, August 2005
2. **Androsch, R.**; **Kolesov, I.**; **Radusch, H.-J.** “Formation and Melting of Mesomorphic Polyethylene as revealed by Derivative Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Bulletin APS*, Vol. **49**, No. 1, Montreal, Canada, March 22-26, 2004, 505.
3. Frangov, S.; **Kolesov, I.S.**; **Radusch, H.-J.** „Mechanische Relaxation und Deformationsverhalten von HDPE/EOC Blends“, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-65.
4. Mileva, D.; Frangov, S.; **Radusch, H.-J.**; Betshev, C. “Deformation behavior in blends based on high density polyethylene and polyethylene co-1-octene in relation to degree of crystallinity”, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-71.
5. Aluas, M.; Schneider, H.; **Ilisch, S.**; Hempel, G. „Charakterisierung der Elastphase in EPDM/PP-Blends mittels 13C-NMR“, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-10.
6. **Ilisch, S.**; Martin, C.; **Radusch, H.-J.** „Charakterisierung der Struktur-Eigenschafts-Korrelationen an dynamischen Vulkanisaten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen“, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-39.
7. **Kolesov, I.S.**; **Androsch, R.**; **Radusch, H.-J.** „Deformationsverhalten statistischer homogener Ethylen-1-Octen-Copolymere unter Dauerbelastung“, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-67.
8. **Radusch, H.-J.** “Reactive Compounded Binary and Ternary Polymer Blends: Morphology Formation and Morphology-Property Relationship”, *PPS 2004 Americas Regional Meeting*, Florianopolis, Nov. 7-10, 2004, CD Proceedings, Plenary 3. 1-2.
9. **Radusch, H.-J.** “Rheologische Grundlagen der Morphologiebildung in

schmelzegemischten Polymerblends“, Fachseminar „*Rheologie mehrphasiger Systeme*“, 22./23.4.2004, Berlin, Proceedings 3. 1-18.

10. **Scharnowski, D.**; Piccarolo, S.; **Radusch, H.-J.** “Influence of high cooling rates on the structure development of dynamic vulcanizates”, *20th Annual Meeting of the Polymer Processing Society PPS-20*, June 20-24, 2004 Akron, Ohio/USA, CD Proceedings, 370. 1-12.
11. **Scharnowski, D.**; Piccarolo, S.; **Radusch, H.-J.** “Influence of high cooling rates on the structure-properties relationship of dynamic vulcanizates”, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-56.
12. **Wutzler, A.**; Vahldieck, A.; Hufnagel, A.; **Radusch, H.-J.** „Alterungsverhalten und werkstoffliches Potential von Recyclaten aus Langfaser verstärktem Polypropylen“, *Polymerwerkstoffe 2004*, Halle/S., 29.09.-01.10.2004, Tagungsband, ISBN 3-928466-68-2, PI-78.
13. **Frangov, S.**; Betchev, C.; Adhikari, R.; Michler, G.H.; **Radusch, H.-J.** “Influence of Degree of Branching and Processing on the Properties of Blends Based on High-Density Polyethylene and Poly (Ethylene-Co-1-Octene)”, *Proceedings of the Europe-Africa Meeting of the Polymer Processing Society PPS-2003*, Athen, Sept. 2003, S. 26-O 1-2.
14. **Doshev, P.**; Lohse, G.; **Radusch, H.-J.** “Influence of rubber composition and molecular parameters on the properties of heterophasic polypropylene copolymers”, *Proceedings of the Europe-Africa Meeting of the Polymer Processing Society PPS-2003*, Athen, Sept. 2003, S. 46-O 1-2.
15. **Radusch, H.-J.** „Morphologie und Eigenschaften dynamisch vulkanisierter Thermoplastischer Elastomere“, Tagungsband Fachtagung *Thermoplastische Elastomere*, Würzburg, 22.-23. Oktober 2003, C_1-15.
16. **Scharnowski, D.**; Piccarolo, S.; **Radusch, H.-J.** „Einfluß der Intensivkühlung auf Struktur und mechanische Eigenschaften von Dynamischen Vulkanisaten“, Tagungsband *Technomer 2003*, 13.-15. November 2003, Chemnitz, S. E 10_1-9.

4.5. Vorträge

1. **Radusch, H.-J.**; Pham, T.; Tomova, D. „Morphologiebildungsmechanismen bei der Compoundierung binärer und ternärer Polymerblends“, 11. *Problemseminar Polymermischungen*, 26. und 27. März 2003, Merseburg.
2. **Kolesov, I. S.**; Piontek, J.; **Radusch, H.-J.** „Einfluß der Phasenmorphologie auf das Kristallisationsverhalten und die physikalischen Eigenschaften der Blends aus isotaktischem Polypropylen niedriger Dichte“, 11. *Problemseminar*

Polymermischungen, 26. und 27. März 2003, Merseburg.

3. **Frangov, S.**; Adhikari, R.; Michler, G.H.; **Radusch, H.-J.** „Einfluß der Copolymermorphologie auf die thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften von HDPE/EOC-Blends“, 11. *Problemseminar Polymermischungen*, 26. und 27. März 2003, Merseburg.
4. **Scharnowski, D.**; Piccarolo, S.; **Radusch, H.-J.** „Einfluß hoher Abkühlgeschwindigkeiten auf die Struktur-Eigenschaftskorrelationen von Dynamischen Vulkanisaten“, 11. *Problemseminar Polymermischungen*, 26. und 27. März 2003, Merseburg.
5. Aluas, M.; Schneider, H.; **Ilisch, S.**; Hempel, G. “Characterization of EPDM/PP blends by ¹³C solid state NMR”, 11. *Problemseminar Polymermischungen*, 26. und 27. März 2003, Merseburg.
6. **Kolesov, I. S.**; **Androsch, R.**; **Radusch, H.-J.** „Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf das mechanische Relaxationsverhalten von Ethylen-1-Octen-Copolymeren“, 9. *Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen* 25. bis 27. Juni 2003, Merseburg.
7. **Radusch, H.-J.** „Morphologie und Eigenschaften dynamisch vulkanisierter Thermoplastischer Elastomere“, *Fachtagung Thermoplastische Elastomere*, Würzburg, 22.-23. Oktober 2003.
8. **Wutzler, A.**; **Radusch, H.-J.** „Reaktiv kompatibilisierte Polymersysteme“, 4. *Symposium Kreislauffähigkeit von Werkstoffen*, 23.10.2003, Merseburg.
9. **Kolesov, I.S.**; **Androsch, R.**; **Radusch, H.-J.** „Korrelation zwischen Nanophasenstruktur und dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polyethylen und Ethylencopolymeren“, *Innovationsforum Nanostrukturierten Materialien*, 24./25. November 2003, Halle.