

Verfolgung von chemischen Reaktionen mit Ultraschallmessungen

Jan Müller, Sven Kummer, Saija Ptacek, Dieter Fischer

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden, E-Mail: muellerjan@ipfdd.de

In-situ Synthese von TiO₂-Partikeln in Polypropylen im Extruder

1. Einleitung

Erhöhte Anforderungen an die Eigenschaften von Kunststoffen wie bessere mechanische Eigenschaften (Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit), elektrische Leitfähigkeit und Flammenschutz erfordern die Modifikation der polymeren Matrices mit verschiedenen nanoskaligen anorganischen Füllstoffen (z.B. Schichtsilikate, SiO₂, TiO₂). Das Einbringen dieser Füllstoffe erfolgt im Schmelzzustand oder durch in-situ Generierung während des Verarbeitungsprozesses (Sol-Gel-Prozess). Als Voraussetzung zur Erlangung der gewünschten Eigenschaften gilt die homogene Verteilung der nanoskaligen Füllstoffe in der Polymermatrix.

Die Bestimmung von Partikelgrößen und Partikelverteilung sowie die Prüfung der finalen Werkstoffeigenschaften erfolgt an ausgewählten Proben nach der Verarbeitung durch off-line analytische Methoden. Eine Kontrolle des Verarbeitungsprozesses mittels off-line Methoden ist mit Zeitverlust und Materialverlust verbunden, eine Prozessoptimierung gestaltet sich auf diese Weise schwierig.

Eine Methode der Wahl zur Prozesskontrolle sind Ultraschallmessungen zur in-line Analytik [1]. Eine Herausforderung bei der Adaption der Analysetechnik an Kunststoffverarbeitungsmaschinen wie Extrudern stellen hohe Drücke (10 – 400 bar) und hohe Temperaturen (150 – 300 °C) dar. Die Ultraschallmessungen wurden an dem Doppelschneckenextruder Leistritz Micro 27 durchgeführt. Die Ultraschall-Messsonden [2] sind in einem Messadapter, der sich an der Düse des Extruders befindet, eingeschraubt. Eine Korrelation der in-line Spektren mit off-line Daten (z.B. über Mikroskopie) mit multivariaten Auswertemethoden ermöglicht die Bestimmung von Partikelgrößen und Partikelverteilung in Echtzeit [1,3].

2. Ergebnisse

Zur Erzeugung nanoskaliger Titandioxid (TiO₂)-Partikel in Polypropylen (PP) wurde Titan-n-Butoxid als Precursor in die PP-Schmelze zudosiert und vermischt. Durch Wasserzugabe erfolgte die Hydrolyse des Titan-n-butoxids und in einem zweiten Reaktionsschritt die Vernetzung zum TiO₂ (Abbildung 1).

Der Grund für diese Vorgehensweise, die Anwendung der Sol-Gel-Synthese von TiO₂ direkt in der Polymermatrix, ist die Vermeidung der Agglomeratbildung der TiO₂-Partikel, die beim Einmischen von TiO₂-Pulver in PP erfolgt.

Eine Partikelgröße unter 20 nm der TiO₂-Partikel und deren homogenen Verteilung in der PP-Matrix wird angestrebt.

Während der Extrusion sollen im Rahmen einer Prozessoptimierung die in-line Analysetechniken die Veränderung der Partikelgrößen in Echtzeit abbilden.

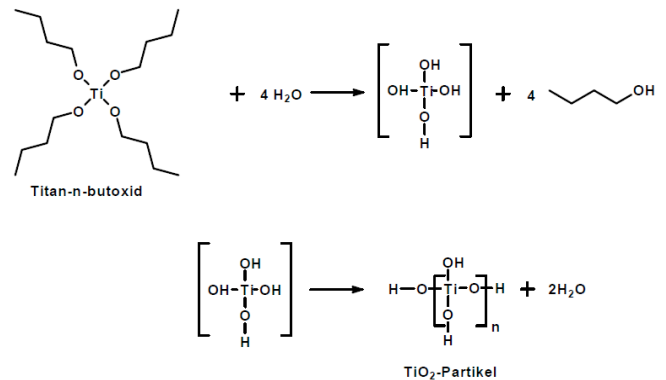


Abbildung 1: Reaktionsschema der TiO₂-Bildung beim Sol-Gel-Prozess.

Die untersuchte Sol-Gel-Reaktion wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Zwei wichtige Einflussgrößen sind die zugesetzte Wassermenge und der Durchsatz im Extruder. Abbildung 2 zeigt den Einfluss der zugesetzten Wassermenge auf die Schallgeschwindigkeit (rot) und die Schalldämpfung (grün).

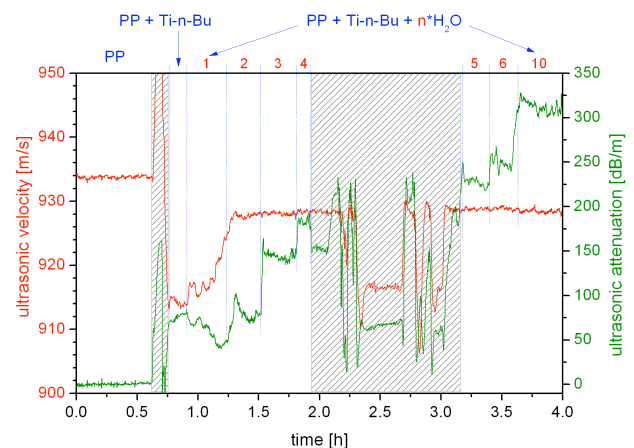


Abbildung 2: Einflusses der zugegebenen Wassermenge der Sol-Gel-Reaktion von TiO₂ in die Polypropylen-Schmelze auf die Ultraschallgeschwindigkeit (rot) und die Ultraschalldämpfung (grün).

Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich aus den Schallgeschwindigkeiten der verschiedenen Bestandteile des Schmelzegemisches. Bei Zugabe des Precursors sinkt sie, bei Zugabe von Wasser kommt es zu einer Partikelgenerierung, wodurch sich die Schallgeschwindigkeit abermals ändert. Bei vollständiger Reaktion bleibt sie auf einem konstanten Wert, da sich die Konzentration von TiO₂ in Polypropylen auch bei weiterer

Zugabe von Wasser nicht ändert. Bei dem gezeigten Beispiel ist die Reaktion mit der Zugabe von 3 mol Wasser abgeschlossen.

Die Ultraschalldämpfung wird bei weiterer Zugabe von Wasser größer. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die generierten TiO_2 -Partikel in der Polymermatrix agglomerieren, wobei diese Agglomerate mit steigender Wasserzugabe größer werden. Es kann eine gute Korrelation der Schalldämpfung mit der mittleren Agglomeratgröße gefunden werden (Abbildung 3).

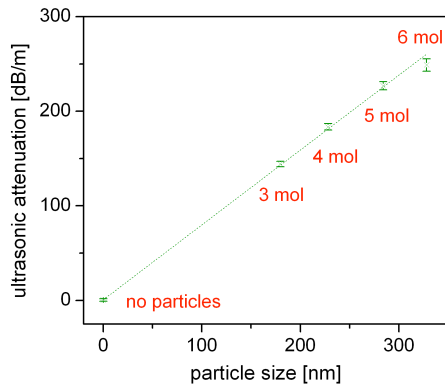


Abbildung 3: Abhängigkeit der Ultraschalldämpfung von der Partikelgröße der TiO_2 -Agglomerate in der Polypropylenschmelze.

Diese Ergebnisse wurden verwendet um Einflüsse von anderen Faktoren zu untersuchen. Als Beispiel ist in Abbildung 4 die Schalldämpfung einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Durchsatzmengen im Extruders dargestellt.

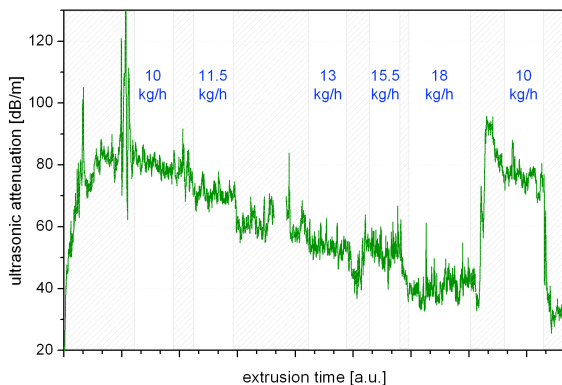


Abbildung 4: Einfluss des Durchsatzes der Nanocompositschmelze im Extruder auf die Partikelgröße von TiO_2 : Verlauf der Ultraschalldämpfung.

Bei steigendem Durchsatz sinkt die Ultraschalldämpfung signifikant ab. Ausgehend von den vorherigen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelgröße von TiO_2 bei hohen Durchsätzen des Nanocomposites in Polypropylen abnimmt.

Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurden die hergestellten Nanocomposite mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und die Partikelgröße bestimmt. Abbildung 5 zeigt die berechneten

Partikelgrößenverteilungen für die Durchsätze bei 10 kg/h (grün) und 18 kg/h (rot).

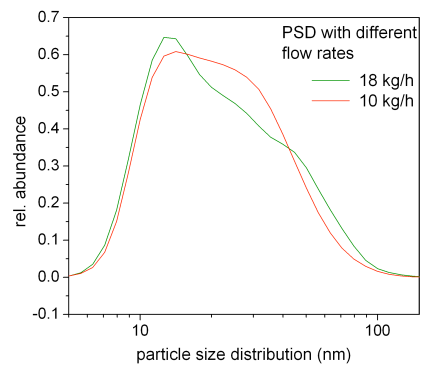


Abbildung 5: Partikelgrößenverteilung der TiO_2 -Partikel in Polypropylen für verschiedene Durchsätze des Extruders (bestimmt aus TEM-Messungen).

In der Partikelgrößenverteilung (Abbildung 5) ist zu erkennen, dass sich der Anteil größerer Partikel beim Durchsatz von 18 kg/h im Vergleich zu 10 kg/h verringert. Infolgedessen verringert sich auch die mittlere Partikelgröße von Titandioxid in Polypropylen bei steigendem Durchsatz. Dieses Ergebnis bestätigt die in Abbildung 4 gezeigten Ultraschallmessungen während des Extrusionsprozesses.

3. Zusammenfassung

Die vorgestellten Resultate zeigen, dass Ultraschallmessungen für die in-line Prozesskontrolle chemischer Reaktionen im Extruder angewendet werden können. Eine Prozessoptimierung kann auf diese Weise elegant und zeitsparend durchgeführt werden.

Literatur

- [1] I. Alig, D. Fischer, D. Lellinger, B. Steinhoff: *Macromol Symp* 230 (2005), S. 51-58
- [2] J. Müller, S. Kummer, D. Fischer: *Meas Sci Technol* 20 (2009), 097002 (4pp)
- [3] J. Müller, S. Kummer, D. Fischer: in „3. Doktoranden-seminar Attendorn“, hg. von B. Wenclawiak, Siegen 2009, S. 9-12 (ISBN: 3932604237)