

Matthias Wilhelm

Verfahrensentwicklung zur
Einarbeitung nanoskaliger
Suspensionen in
Polyethylenterephthalat

Verfahrensentwicklung zur Einarbeitung nanoskaliger Suspensionen in Polyethylenterephthalat

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc., Matthias Wilhelm
aus Schwandorf

Tag des Kolloquiums: 08. Oktober 2018
Referent: Prof. Dr.-Ing. Volker Schöppner
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Matthias Wilhelm

**Verfahrensentwicklung zur Einarbeitung
nanoskaliger Suspensionen in
Polyethylenterephthalat**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6300-4

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

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

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am SKZ – Das Kunststoff - Zentrum in den Jahren 2014-2018.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Schöppner, Leiter des Institutes für Kunststofftechnik (KTP) an der Universität Paderborn, für die Möglichkeit zur externen Promotion und für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich für das Gelingen der Arbeit waren.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian, Institutsleiter des SKZ – Das Kunststoffzentrum, danke ich für die Übernahme des Korreferates, für die vielen Diskussionen und die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei allen Vorgesetzten, Kollegen und Studenten des SKZ – Das Kunststoff - Zentrum, die mich während meiner Tätigkeit unterstützten. Insbesondere möchte ich Frau Dr.-Ing. Marieluise Lang und Herrn Johannes Rudloff hervorheben, die mir wertvolle Hilfe waren und mir zahlreiche fachliche Anregungen gegeben haben. Dankbar bin ich für die eingeräumten Freiräume zur Anfertigung dieser Arbeit. Kersten Kurda und Bernd Götzelmann danke ich für die Unterstützung und Umsetzung der Anlagentechnik im Technikum. Meinen Studenten Frank Förster und Mathias Ruckdeschel danke ich für die Durchführung und Auswertung von Messungen, Compoundierversuchen sowie Probenvorbereitungen.

Aufrichtig möchte ich mich bei der Firma Gneuß GmbH, insbesondere bei den Herren Dr. Stephan Gneuß, Dirk Nissen, Alexander Frank und vor allem Detlef Gneuß bedanken. Erst durch die vielen gemeinsamen Ideen und die Umsetzung der Anlagentechnik, durch die finanzielle Unterstützung und letztendlich durch die Freigabe der Ergebnisse war es mir möglich, die Arbeit in dieser Form anzufertigen.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. Peter Heidemeyer und Herrn Dr.-Ing. Karsten Kretschmer, die mich während Ihrer Zeit am SKZ intensiv begleitet sowie gefördert haben, indem Sie immer ein offenes Ohr für Diskussionen hatten.

Für die vielen Diskussionen, sowie die materielle und finanzielle Unterstützung danke ich Herrn Dr. Jürgen Kastner von der Firma Venator, sowie Herrn Simon Fischer stellvertretend für die Krones AG.

Meiner Frau Christine und meinen Eltern danke ich von Herzen für die stetige Unterstützung, die Motivation und den Rückhalt. Ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Matthias Wilhelm

Würzburg, Oktober 2018

Kurzfassung

Die Einarbeitung agglomeratfreier, pulverförmiger Nanopartikel in thermoplastische Matrices ist mit hohen Anforderungen an die chemische Modifizierung und Verfahrenstechnik zur Aufbereitung von Thermoplasten verbunden.

Innerhalb dieser Arbeit erfolgt die Entwicklung einer Anlagen- und Verfahrenstechnik zur Einarbeitung von Nanopartikeln in Polyethylenterephthalat basierend auf der Koppelung eines Doppelschneckenextruders mit einem Multitrotationsystem. Zur Vermeidung von Agglomeraten werden die Partikel nicht als Pulver, sondern gebunden und stabilisiert in einem Trägermedium verarbeitet. Durch die Verwendung einer gut dispergierten und niedrig gefüllten Suspension wird eine disperse Verteilung von Primärnanopartikeln erreicht.

Anhand experimenteller Untersuchungen, analytischer Berechnungen und theoretischer Betrachtungen werden in einem ersten Teil das Agglomerationsverhalten und die Bindungskräfte von Nanopartikeln untersucht.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird die Verfahrenstechnik entwickelt. Neben der effektiven Einarbeitung der Partikel steht bei der Verwendung einer niedriggefüllten und wasserbasierten Suspension die Vermeidung des hydrolytischen Abbaus von PET im Fokus.

Im letzten Teil der Arbeit werden die hergestellten Compounds auf ihre thermischen und mechanischen Grundeigenschaften untersucht sowie im Anwendungsfeld PET-Flasche getestet. Weiterhin wird die Verfahrenstechnik für weitere Partikel-Kunststoff-Systeme auf ihre Anwendbarkeit überprüft.

Abstract

The incorporation of agglomerate-free, powdery nanoparticles into thermoplastic matrices is associated with high requirements on chemical modification and process engineering for the compounding of thermoplastics.

A plant and process technology for the incorporation of nanoparticles into polyethylene terephthalate is developed with this thesis based on the coupling of a co-rotating twin-screw extruder with a multi-rotation system. In order to avoid agglomerates, the particles are not processed as powder but tied up and stabilized in a carrier medium. The use of such a well dispersed and low-filled suspension achieves a disperse distribution of primary nanoparticles.

Experimental examinations, analytical calculations and theoretical considerations are used to investigate the agglomeration behavior and binding forces of nanoparticles. The process technology is developed based on these findings.

Using of low-filled and water-based suspension allows for on avoiding the hydrolytic degradation of PET and as well the effective incorporation of the particles.

The produced compounds are examined on their thermal and mechanical properties and tested in the PET bottle application area in the last chapter of the thesis. Finally the applicability of the process technology for other particle-plastic systems are reviewed.

1	Einleitung.....	8
2	Forschungsstand zur Aufbereitung von Kunststoffen mit Nanopartikeln.....	10
2.1	Einarbeitung mineralischer Feststoffe in Polymere.....	10
2.1.1	Compoundierung von Kunststoffen	10
2.1.2	Maschinenteknik zur Aufbereitung von Kunststoffen.....	11
2.2	Eigenschaften funktionaler, mineralischer Füllstoffe.....	16
2.2.1	Partikelformen und Eigenschaften	16
2.2.2	Wechselwirkungen und Bindungsmechanismen von Partikeln	18
2.2.3	Beschreibung der Festigkeit von Agglomeraten	20
2.3	Mischen in Schneckenmaschinen	22
2.3.1	Distributives Mischen.....	23
2.3.2	Disperses Mischen.....	24
2.4	Verarbeitung von Polyethylenterephthalat auf Schneckenmaschinen.....	26
2.4.1	Synthese von PET.....	26
2.4.2	Modifikation von PET	27
2.4.3	Abbaumechanismen bei der Verarbeitung	28
2.4.4	Aufbereitung und Abbau von PET auf Schneckenmaschinen	31
2.5	Nanocomposites – Eigenschaften und Herstellung	32
2.5.1	Herstellungsverfahren für Nanocomposites	33
2.5.2	Eigenschaftsvorteile nanoskaliger Partikel.....	34
2.5.3	Veränderung der Eigenschaften von PET durch Nanopartikel	35
2.5.4	Verfahrenstechnische Grenzen bei der Schmelzecompoundierung ...	37
2.5.5	Entwicklungen der Schmelzecompoundierung von Nanopartikeln ...	39
3	Problemanalyse und Zielsetzung der Arbeit.....	43
3.1	Resümee zum Stand der Technik und die Problemstellung	43
3.2	Zielsetzung und Arbeitshypothesen	44
4	Experimentelle Durchführung und Vorgehensweise	47
4.1	Verwendete Materialien.....	47
4.1.1	Polyethylenterephthalat	47
4.1.2	Bariumsulfat-Pulver	48
4.1.3	Bariumsulfat-Suspension.....	50
4.2	Untersuchung von pulverförmigem Bariumsulfat und der Dispergierung	50
4.2.1	Charakterisierung der Pulverstrukturen.....	50
4.2.2	Dispergierung der reinen Partikel mittels Drei-Walz-Werk.....	50
4.2.3	Dispergierung der Pulver-Partikel in PET auf dem Compounder.....	52
4.2.4	Beschreibung und Modellierung des Dispergiervorgangs in PET	54

4.3	Umsetzung und Optimierung der Suspensionseinarbeitung	55
4.3.1	Maschinenauswahl zur Suspensionseinarbeitung	55
4.3.2	Modellierung des Verarbeitungsprozesses	55
4.3.3	Vorversuche zum Prozessverhalten	56
4.3.4	Ermittlung des Molekulargewichtsabbaus auf der Doppelschnecke ..	57
4.3.5	Vollfaktorieller Versuchsplan zur Verifizierung des Gesamtsystems	58
4.4	Charakterisierung der hergestellten Nanocompounds.....	60
4.4.1	Auswahl und Bestimmung des Füllstoffgehaltes.....	60
4.4.2	Dispergiergrad mittels REM.....	60
4.4.3	Messung des Molekulargewichtsabbaus.....	61
4.4.4	PET-Probekörper und Charakterisierung der Eigenschaften.....	62
4.5	Übertragbarkeit auf andere Systeme	63
5	Agglomeration und Dispergierung von pulverförmigem Bariumsulfat	64
5.1	Bestimmung der Haftkräfte für Bariumsulfat	64
5.1.1	Berechnung der Haftkräfte.....	64
5.1.2	Interpolation der Haftkräfte	67
5.1.3	Messung der Haftkräfte durch Drei-Walz-Werk	68
5.1.4	Vergleich der ermittelten Haftkräfte	73
5.2	Untersuchung des Agglomerationsverhaltens von Bariumsulfat	74
5.2.1	Beschreibung der Struktur der Agglomerate	74
5.2.2	Ermittlung der Berechnungsgrößen	76
5.2.3	Zugfestigkeit der Bariumsulfat-Agglomerate	79
5.3	Modellierung des Dispergierprozesses.....	80
5.3.1	Analytische Beschreibung der Dispergierung	80
5.3.2	Eindimensionale Berechnung der Dispergierung	81
5.4	Auswertung und Interpretation des Dispergierprozesses	84
5.4.1	Charakterisierung des Dispergiergrades	84
5.4.2	Wirkung der einzelnen Faktoren auf den Dispergiergrad.....	85
5.4.3	Fazit für die Einarbeitung pulverförmiger Nanopartikel	87
6	Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Suspensionseinarbeitung	88
6.1	Grundlagen und Verfahrensschritte bei der Zugabe von Suspensionen	88
6.2	Verfahrenstechnische Auslegung des Doppelschneckenextruders	90
6.2.1	Auslegung der Einspritzkammer.....	90
6.2.2	Schneckengeometrie	92
6.3	Förderung und Handhabung der Suspensionen.....	93
6.3.1	Anforderungen an die Pumpentechnik und die Leitungssysteme.....	93

6.3.2	Düsenkonzept zur Injektion von Suspensionen.....	94
6.3.3	Erfassung des dosierten Massestroms	94
6.4	Verfahrenstechnik des Multi-Rotation-Systems	95
6.4.1	Optimierungen und Umbauten des MRS-Verfahrensteils.....	95
6.4.2	Aufbau der Entgasung und des Vakuumsystems	97
6.5	Realisierung der Übergabeposition von DSE auf MRS.....	99
7	Ergebnisse und Diskussion der Suspensionseinarbeitung in PET	101
7.1	Untersuchung der Prozessfähigkeit der neuen Verfahrenstechnik	101
7.1.1	Prozessauslegung mit SIGMA	101
7.1.2	Umsetzung und Test der ermittelten Randbedingungen	103
7.1.3	Druckmessungen	105
7.1.4	Dispergiergrade	105
7.2	Molekulargewichtsabbau bei Suspensionsinjektion	107
7.2.1	Nachweis der Korrelation von Molekulargewicht und IV	107
7.2.2	Verlauf des Molekulargewichtes in der Gesamtanlage.....	108
7.2.3	Analyse des Polymerkettenabbaus auf der Doppelschnecke.....	110
7.2.4	Entwicklung der Molekulargewichte nach der Optimierung	116
7.3	Auswertung der Dispergierung	124
7.3.1	Erreichter Dispergiergrad	124
7.3.2	Signifikante Parameter für die Dispergierung.....	126
7.3.3	Vergleich der Pulver- und Suspensionseinarbeitung.....	131
7.4	Compound- und Produkteigenschaften.....	133
7.4.1	Einfluss der Partikel auf die Verarbeitung und die Mechanik	133
7.4.2	Eigenschaften von PET-Behältern	136
7.5	Übertragung der Anlagentechnik auf weitere Materialsysteme	137
8	Zusammenfassung und weitere Arbeitsansätze der Verfahrenstechnik	139
8.1	Zusammenfassung	139
8.2	Grenzen bei der Verarbeitung von Suspensionen.....	141
8.3	Verfahrenstechnische Vorteile und Ausblick	142
9	Literaturverzeichnis	143
10	Anhang.....	162
	Anhang A: Materialdaten	162
	Anhang B: Versuchs- und Schneckenpläne.....	164
	Anhang C: Analytische Berechnungen und Simulationsergebnisse.....	166
	Anhang D: Technische Zeichnungen.....	172
	Anhang E: Versuchsergebnisse	173
11	Lebenslauf M. Sc. Matthias Wilhelm.....	184

Abkürzungsverzeichnis

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CaCO ₃	Calciumcarbonat
SiO ₂	Siliziumoxid
TiO ₂	Titandioxid
AA	Acetaldehyd
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
BaSO ₄	Bariumsulfat
CNT	Carbonnanotubes
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSE	Gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder
EVA	Polyethylen-co-vinylacetat
FDA	Federal Drug Administration
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	High Density Polyethylen
HFIP	Lösungsmittel Hexafluorisopropanol
HIPS	High-Impact Polystyrol
IR	Infrarot
IV	Intrinsische Viskosität
LLDPE	Low Density Polyethylen
MRS	Multitrotationsystem
MWCNT	Multi Wall Carbonnanotubes
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCL	Polycaprolacton
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat

POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Spezifischer Energieeintrag
SSP	Solid State Polymerisation – Feststoff-Kondensation
SWCNT	Single Wall Carbonnanotubes
ZnO	Zinkoxid

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	Haftabstand
A_H	Hamaker-Konstante
A_P	Querschnittsfläche des Agglomerates
b_{max}	Maximale Breite des Schneckenkanals
c_v	Volumenkonzentration
D_A	Dispergiergrad (Flächenanteil)
D_a	Außendurchmesser Doppelschnecke
d_p	Durchmesser Partikel
\bar{d}_p	Mittlerer Partikeldurchmesser
D_i	Innendurchmesser Doppelschnecke
d_w	Durchmesser der Walzen eines Drei-Walz-Werks
e_{max}	Maximale Breite des Schneckenstegs
E_t	Zug-E-Modul
f	Füllgrad
F_H	Haltekraft bei Agglomeraten
F_{Kap}	Kapillarkraft
$F_{N,max}$	Maximale Normalkraft zum Aufbrechen von Agglomeraten
F_N	Normalkraft
F_{el}	Elektrische Kräfte

F_{vdW}	Van-der-Waals-Kraft
h	Gangtiefe
h_w	Abstand der Walzen im Drei-Walz-Werk
i	Anzahl Schneckengänge
k	Anzahl Kontaktstellen von Partikeln
K	Materialspezifischer Koeffizient Kuhn-Mark-Houwink
K_K	Faktor für Strömung, Scherspannung und Kohäsionskraft
L_{ele}	Länge Element
\dot{m}	Massedurchsatz
M_d	Drehmoment pro Schneckenwelle eines DSE
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
M_z	Zahlenmittleres Molekulargewicht
n_S	Schneckendrehzahl
n_w	Drehzahl der Walzen eines Drei-Walz-Werks
$p_{Drossel}$	Drosseldruck bzw. Druck an der Injektionsstelle
\bar{p}_{Injek}	Injektionsdruck der Suspension in der Einspritzkammer
$p_{Schmelze}$	Schmelzedruck
\bar{p}_{Spitze}	Injektionsdruck-Schneckenspitze
Q_1	punktförmige Ladung
q3	Verteilungsdichte
Q3	Summenverteilung
\bar{t}	Mittlere Verweilzeit
t_{Bmin}	Minimale Beanspruchungszeit
T_G	Glasübergangstemperatur
T_K	Kristallisationstemperatur
T_M	Schmelzetemperatur
\bar{T}_M	Mittlere Massetemperatur
t_{min}	Minimale Verweilzeit
T_Z	Zylindertemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
U	Kontaktpotential
χ_A	Dispergiergrad – normierter Flächenanteil

Griechische Symbole

α	Materialspezifischer Koeffizient nach Kuhn-Mark-Houwink
$\dot{\gamma}_{z/k}$	Schergeschwindigkeiten Zwickelbereich/Schneckenkanal
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	relative Dielektrizitätszahl
η_0	Nullviskosität
ρ_s	Gangsteigungswinkel
σ_F	Flächenladungsdichte
σ_z	Zugfestigkeit von Agglomeraten
σ_{bmax}	Maximale Bruchspannung
τ_{Sch}	Schubspannung Fluid
τ_{aktiv}	Aktive bzw. wirkende Schubspannung
τ_{krit}	Kritische Schubspannung
τ_{min}	Minimale erforderliche Schubspannung
ϵ_{bmax}	Maximale Bruchdehnung
ρ_F	Feststoffdichte
ρ_S	Scheinbare Dichte mineralischer Partikel/Schüttdichte
$\hbar\omega$	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante
θ	Kontaktwinkel Flüssigkeiten
τ	Schubspannung
ϵ	Porosität des Agglomerates
ρ	Dichte