



(10) **DE 10 2010 061 924 A1 2012.05.31**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 061 924.8**

(22) Anmeldetag: **25.11.2010**

(43) Offenlegungstag: **31.05.2012**

(51) Int Cl.: **C08K 7/26 (2006.01)**

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 3/28 (2011.01)

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069, Dresden, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187, Dresden,
DE**

(72) Erfinder:

**Thakur, Varun, 01217, Dresden, DE; Gohs, Uwe,
01129, Dresden, DE; Leuteritz, Andreas, 01187,
Dresden, DE; Wagenknecht, Udo, 04509, Krostitz,
DE; Heinrich, Gert, 30163, Hannover, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US	5 910 523	A
WO	93/ 11 190	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polymer-Nanocomposite mit Schichtmineralien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Polymer-Nanocomposite mit Schichtmineralien, wie sie beispielsweise als Leichtbaustoff eingesetzt werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Polymer-Nanocompositen mit Schichtmineralien, bei denen auf organische Additive zur Realisierung der Interkalation in die Schichtminerale verzichtet worden ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch Polymer-Nanocomposite mit organisch nicht modifizierten Schichtmineralien besteht aus einer Polymermatrix mit darin bis zur vollständigen Exfolierung dispers verteilten Schichten von Schichtmineralien, die kovalent über funktionelle Gruppen mit der Polymermatrix gekoppelt sind, wobei maximal 10 Ma.-% an organischen Additiven zur Realisierung der Polymer-Schichtsilikat-Kopplung eingesetzt sind.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem die Ausgangsstoffe in Schmelze Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen ausgesetzt werden, wobei mindestens vor oder während des Einbringens von Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen die Materialien einer energiereichen Strahlung aus gleich geladenen Teilchen ausgesetzt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Verfahrenstechnik und betrifft Polymer-Nanocomposite mit Schichtmineralien, wie sie beispielsweise in der Autoindustrie, im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie, als Leichtbauwerkstoff und Kabelisolationsmaterial eingesetzt werden können, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Materialeigenschaften können durch die Kombination polymerer Materialien mit organischen sowie anorganischen Komponenten gezielt verändert werden [H. S. Katz; J. V. Meilwski „Handbook of Fillers“ 1987, Van Nostrand Reinhold, New York; G. Aumayr Kunststoffberater 1989, 4, 63]. Dies ist möglich durch Mischen mehrerer Polymere (Polymerblends) sowie Mischen von Polymeren mit anorganischen oder organischen Füll- oder Verstärkungsstoffen (Hybridverbunde, Composite und Nanocomposite). In den letzten Jahren gewinnen neben den klassischen Füllstoffen, wie Talk, Ruß, Kreide und Quarz, verstärkt auch nano-dimensionale Füllstoffe (Nanofüllstoffe) an Bedeutung. Diese Nanofüllstoffe besitzen im Vergleich zu den klassischen Füllstoffen eine größere verfügbare und wirksame Oberfläche. Ein so modifiziertes Polymer wird nicht mehr als „Bulk“-Polymer sondern als „Grenzflächen“-Polymer bezeichnet.

[0003] Der Einsatz funktioneller Nanofüllstoffe in geringen Konzentrationen beeinflusst z. B. die mechanischen Eigenschaften [Gerhard Lagaly: Appl. Clay Sci. 1999, 15, 1–9], die Flammhemmung [J. W. Gilman; Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31–49], die thermische Stabilität [J. W. Gilman: Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31–49], die Barrierewirkung [M. Alexandre et al: Mat. Sci. Eng. 2000, 28, 1–63], die UV-Stabilität [Y. Kojima et al: J. Appl. Sci. 1993, 49, 1259–1264], die Ionenleitfähigkeit [M. B. Armand: Adv. Mater. 1990, 2, 278–284], die bakterizide Wirkung [N. S. Plachkov: Dissertation 2006, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes] und die Alterungsprozesse [N. S. Murthy et al: Macromolecules 1998, 31, 142–152] um mehrere Größenordnungen. So ergeben sich durch einen ca. 5 Ma.-%igen Zusatz von Nanofüllstoffen Eigenschaften, wie sie mit konventionellen Füllstoffen erst bei ca. 30 Ma.-%iger Zugabe erreicht werden. Diese geringen Zusatzmengen führen zu Vorteilen im Verarbeitungsprozess [M. K. Akkapeddi: Polymer 2000, 21, 576–585] und zu einem geringeren Gewicht bei gleichem Verstärkungsgrad.

[0004] Füllstoffe mit einem großen Aspektverhältnis (Aspektverhältnis: Längen-Durchmesser-Verhältnis) können die durch mechanischen Stress verursachte Energie besser an die Polymermatrix abführen. Schichtsilikate besitzen dafür ein sehr gutes, großes Aspektverhältnis und wurden deshalb bereits Ende der achtziger Jahre zur Herstellung von Schichtsilikat-Nanocompositen eingesetzt [US 4,739,007 B1; US 4,810,734 B1]. Darüber hinaus besitzen sie eine einzigartige Funktionalität, wie z. B. mechanische Eigenschaften, Flammhemmung, thermische Stabilität, Barrierewirkung, UV-Stabilität, Ionenleitfähigkeit, bakterizide Wirkung, Alterungsstabilität [B. Hoffmann; Dissertation 2000; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br].

[0005] Zur Gruppe der Schichtsilikate gehören neben Glimmer, Talk und Kaolin weitere Mineralien mit ähnlichem Aufbau, die aber eine ladungstragende Zwischenschicht besitzen. Schichtsilikate sind aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder- und $[\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaederschichten (M: Metall) aufgebaut. Sie werden nach der Anzahl der Tetraeder- und Oktaederschichten sowie nach der Besetzung der Oktaederplätze unterschieden. Zwei Tetraederschichten (T) sind mit einer Oktaederschicht (O) verknüpft. Der Großteil der T-O-T Dreischichtsilikate besitzt eine Negativladung, wobei auch ungeladene Dreischichtsilikate (z. B. Talk) bekannt sind. Diese negative Ladung entsteht z. B. bei Montmorillonit (MMT) durch die Substitution von dreiwertigen mit zweiwertigen Kationen. Durch die negative Gesamtladung der Schichtsilikate werden im Zwischenschichtbereich Alkali- oder Erdalkalimetalle eingelagert.

[0006] Viele Schichtsilikate sind in wässrigen Lösungen dispergier- und quellbar. Das rheologische Verhalten solcher Dispersionen wird durch verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen den Kanten und Flächen der Mineralteilchen bestimmt [W.-M. Kulicke „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1986, Heidelberg, New York, S. 147ff]. Entscheidend für die Bildung einer solchen Dispersion oder verdünnten Lösung ist das Vorhandensein solvatisierbarer Ionen in dem Silikat-Zwischenschichtverband. Einwertige austauschfähige Kationen können aus dem Verband hinaus gelöst werden und es entsteht eine reine diffuse, kolloidale Dispersion. Diese Eigenschaft basiert auf elektrostatischen Abstoßungen und Van-der-Waals-Kräften zwischen den Flächen der Silikatplättchen. Der Abstand zwischen den einzelnen Silikatplättchen kann in verdünnten Lösungen sehr groß werden.

[0007] Die Herstellung eines homogenen Nanocomposites erfordert das Einbringen (Interkalation) eines Polymers in die Zwischenschicht der Schichtsilikate. Dazu müssen Schichtsilikat und Polymer miteinander kompatibel [E. P. Giannelis et al: Adv. Polym. Sci. 1999, 138, 107–147] und der Schichtabstand der Silikate muss

größer als der Gyrationradius (Maß für die räumliche Ausdehnung des Moleküls) des in die Zwischenschicht einzubringenden Polymers sein [C. K. Koo et al: J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 1526]. Zur Herstellung von Schichtsilikat-Nanocompositen kommen je nach Polymertyp verschiedene Methoden zum Einsatz. So wird z. B. die Lösungsinterkalation bei gut wasserlöslichen Polymeren angewendet [D. J. Greenland; J. Colloid Sci. 1963], während nur in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymersysteme den Einsatz von organophilen Schichtsilikaten erfordern [Y. Yang et al: Polymer 1999, 49, 4407]. Dazu werden z. B. die austauschfähigen Alkalimetallionen der Schichtsilikate durch Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumionen mit langen aliphatischen Gruppen ausgetauscht. Bei unpolarem Polypropylen ist zusätzlich der Einsatz eines Phasenvermittlers notwendig [D. R. Paul, S. Newman; „Polymer Blends“ 1979, vol. 1, New York: Academic Press]. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit bietet die In-situ-Polymerisation [D. Kaempfer; Dissertation 2004; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br].

[0008] Die einfachste Methode stellt die Interkalation im Schmelzemischprozess dar. Dabei kommen organophiles Schichtsilikat und auf Grund der erforderlichen Scher- und Dehnspannung bevorzugt Doppelschneckenextruder [H. R. Dennis et al: Polymer 2001, 42, 9513–9522] mit abgestimmten Knet-, Dispergier-, Förder- und Rückfördererelementen zum Einsatz [T. D. Fornes et al: Polymer 2001, 42, 9929–9940].

[0009] Ausgehend von polymerwerkstofflichen Erkenntnissen ist für eine optimale Eigenschaftsverbesserung eine homogene, feinverteilte, vollständig aufgeschlossene und gerüstbildende Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix erforderlich. Damit verbunden ist der Einsatz niedermolekularer Polymere (sogenannter Modifizierungsadditive), die zu schlechteren mechanischen und anderen Eigenschaften (z. B. Flammhemmung) führen (F. R. Costa: Mg-Al Layered Double Hydroxide: A Potential Nanofiller and Flame-Retardant for Polyethylene, Dissertation, TU Dresden 2007). Ursache für diese unerwünschten Effekte ist der hohe Anteil an Modifizierungsadditiven (ca. 30 ... 60 Ma.-%).

[0010] Die Ver- und Zerteilung von Schichtmineralien mit ladungstragenden Zwischenschichten (z. B. Schichtsilikatplättchen/Layered Double Hydroxide – LDH) während des Schmelzemischvorganges erfordert somit die Vergrößerung des Zwischenschichtabstandes zwischen den Plättchen und eine möglichst gute Benetzung der Schichtsilikatplättchen durch das Polymer.

– Die Vergrößerung des Zwischenschichtabstandes wird beispielsweise erreicht durch langkettige alkylorganische Ionen oder durch Solventien, die zur Quellung von Schichtsilikaten führen (DE100 02 992 A1; Hasegawa: Polymer 44 (2003) 2933–2937). Dabei muss die Größe der Zwischenschicht das Eindringen von Polymeren ermöglichen. Eine weitgehende Exfolierung der Schichtsilikate wird erfahrungsgemäß dann erreicht, wenn der Schichtabstand größer gleich 1,8 nm ist. Dieser Schichtabstand entspricht z. B. einer Schichtstruktur aus 2 Alkylketten und der Silikatschicht (G. Lagaly, et al: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 1971, 243, 48–55.; K. Jasmund, G. Lagaly, Tonminerale und Tone, Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993.)

– Während des Schmelzemischens ist die Benetzung der Schichtsilikatplättchen durch das Polymer erforderlich, um im Scher- und Dehnfeld Kräfte übertragen zu können, die im Größenmaßstab des Schichtabstandes wirksam werden und zu einer Ver- und Zerteilung von Schichtsilikatplättchen führen (D. R. Paul, et al. Polymer 42 (2001) 9513–9522; Yakemoto et al: Polymer Engineering and Science 46/8 (2006) 1040–1050). Eine gute Benetzung ist nur bei ähnlichen Oberflächenenergien möglich. Dies kann z. B. durch eine organische Modifizierung erreicht werden.

[0011] Beide Forderungen werden mit Hilfe einer organischen Modifizierung erfüllt. Diese ermöglicht das Eindringen von Polymeren in die Zwischenschicht und darüber hinaus die erforderliche Anpassung der Oberflächenenergien. Nachteilig ist dabei der Einsatz niedermolekulare Additive (ca. 30 ... 60 Ma.-%) und somit eine teilweise Beeinträchtigung der Compositeigenschaften.

[0012] Weiterhin sind Verfahren zur Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen bekannt, wie beispielsweise die Vernetzung von Polymeren (z. B. Thermoplaste, Elastomere), die Härtung von Reaktivharzsystemen zur Herstellung von Faser-Polymermatrix-Formteilen und die Funktionalisierung von PTFE. Diese Anwendungen beruhen z. T. auf einem räumlich und zeitlich präzisen Energieeintrag mittels energiereicher Elektronen zur Erzeugung angeregter Atome oder Moleküle sowie Ionen, die bevorzugt Radikale bilden und komplexe chemische Reaktionen induzieren. Im Ergebnis entsteht ein Polymer mit veränderten chemischen, elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften (A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A, 1952, vol. 215, pp. 187–214).

[0013] Die Vernetzung von Thermoplasten, Reaktivharzen und Elastomeren mittels energiereicher Elektronen ist bekannt und erfolgt bisher ausschließlich unter stationären Bedingungen, das heißt am fertigen Formteil. Vorteile der Vernetzung mit energiereichen Elektronen sind die Möglichkeit der Fertigung großer Bauteile ohne

den Einsatz eines Autoklaven, eine erhöhte Energieeffizienz von bis zu 70% (gegenüber dem thermischen Prozess), geringe Gasemission, kürzere Härtingszeiten, der Verzicht auf zusätzliche Radikalbildner und die Möglichkeit der vollständigen Einbindung der verwendeten Materialien in das Netzwerk (Abaris, EB Curing Technology, Las Vegas, 1994; Norris, R., EB Curing of Composites Workshop, 1996).

[0014] In Publikationen (A. H. Munhoz et al. *Advances in Science and Technology* Vol. 71 (2010) 28–33; A. Mirza *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* (2010) 2131–2142) wird die Nutzung energiereicher Elektronen oder Gammastrahlung zur Herstellung von Nanocompositen im Festkörperzustand beschrieben. Dabei zielt der Einsatz ionisierender Strahlung z. B. auf eine Vernetzung der elastomeren Phase, hier EPDM. Darüber hinaus werden organisch modifizierte Schichtminerale oder nanoskalige Partikel eingesetzt.

[0015] K. Naskar et al. (*eXPRESS Polymer Letters* Vol. 3, No. 11 (2009) 677–683) und S. Roop et al. (*Polym. Adv. Technol.* (2010)) beschreiben ein neues Verfahren, die Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung, das unter Verwendung unmodifizierter Ausgangsmaterialien und bei Bedarf unter Nutzung von Kopplungsadditiven mit Hilfe eines zeitlich und räumlich exakt steuerbaren Energieeintrages durch energiereiche Elektronen unter den dynamischen Bedingungen des Schmelzemischprozesses eine in-line Funktionalisierung, in-line Kopplung und in-line Vernetzung ermöglicht.

[0016] Nachteilig bei den bekannten Lösungen ist, dass bisher keine Polymer-Nanocomposite mit Schichtmineralen beschrieben sind, die mit geringen Anteilen an Additiven zur Realisierung der Interkalation der Schichtminerale die gewünschten Eigenschaften aufweisen oder gar auf derartige Additive ganz verzichten können. Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien sind daher auch nicht bekannt.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Polymer-Nanocompositen mit Schichtmineralen, bei denen auf organische Additive zur Realisierung der Interkalation in die Schichtminerale verzichtet worden ist, und in der Angabe eines Verfahrens zu ihrer Herstellung, welches gut steuerbar ist und kostengünstig durchgeführt werden kann.

[0018] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0019] Die erfindungsgemäßen Polymer-Nanocomposite mit organisch nicht modifizierten Schichtmineralen bestehen aus einer Polymermatrix mit darin bis zur vollständigen Exfolierung dispers verteilten Schichten von Schichtmineralen, die kovalent über funktionelle Gruppen mit der Polymermatrix gekoppelt sind, wobei maximal 10 Ma.-% an organischen Additiven zur Realisierung der Polymer-Schichtsilikat-Kopplung eingesetzt sind.

[0020] Vorteilhafterweise besteht die Polymermatrix aus Polyethylen, Polypropylen, Polyamid und/oder Polyester.

[0021] Weiterhin vorteilhafterweise sind die Schichten der Schichtminerale über Reaktionen mit OH- und C=C-Gruppen mit der Polymermatrix gekoppelt.

[0022] Ebenfalls vorteilhafterweise sind bis 5 Ma.-% an organischen Additiven zur Realisierung der Exfolierung der Schichtsilikate vorhanden, wobei noch vorteilhafterweise keine organischen Ionen in die Mineralschicht der Schichtsilikate interkaliert sind. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocompositen mit Schichtmineralen werden als Ausgangsstoffe die Polymermaterialien mit Schichtmineralen und mit maximal 10 Ma.-% Additiven, wobei diese Additive funktionelle Gruppen zur Kopplung der Polymermatrix an die Schichtminerale enthalten, gemeinsam oder nacheinander gemischt und die schmelzbaren Materialien in den geschmolzenen Zustand überführt, oder zuerst die schmelzbaren Materialien der Ausgangsstoffe aufgeschmolzen und die verbleibenden Ausgangsstoffe der Schmelze einzeln oder gemeinsam zugegeben, und diese Materialien werden dann Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen ausgesetzt, wobei mindestens vor oder während des Einbringens von Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen die Materialien einer energiereichen Strahlung aus gleich geladenen Teilchen ausgesetzt werden.

[0023] Vorteilhafterweise werden als Schichtminerale MMT, LDH, Bentonit, Saponit, Hydrotalcit, Hektorit, Vermiculit oder Mica eingesetzt.

[0024] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Additive, die funktionelle Gruppen zur Kopplung der Polymermatrix an die Schichtminerale enthalten, Triethoxy(vinyl) Silan, Tris(2-methoxyethoxy)vinyl Silane und Methacryloxymethyltriethoxy Silan eingesetzt.

[0025] Weiterhin vorteilhafterweise werden die Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen durch einen Extruder, Kneeter oder Dehnungsmischer realisiert.

[0026] Und auch vorteilhafterweise wird die energiereiche Strahlung direkt vor und/oder während dem Aufbringen der Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen realisiert.

[0027] Von Vorteil ist es auch, wenn als energiereiche Strahlung Elektronen eingesetzt werden, wobei noch vorteilhafterweise Elektronen mit einer Energie von < 10 MeV eingesetzt werden.

[0028] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die energiereiche Strahlung realisiert wird, während sich das Material in einer reaktiven Gasumgebung oder an Luft befindet.

[0029] Und auch von Vorteil ist es, wenn der Eintrag an energiereicher Strahlung mit Dosiswerten von 2 kGy bis 4000 kGy realisiert wird.

[0030] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, Polymer-Nanocomposite mit Schichtmineralien anzugeben, die mit Verzicht der Zugabe derartiger organischer Additive vergleichbare gute bis verbesserte Werkstoffeigenschaften zeigen. Derartige organische Additive sind nach dem Stand der Technik zur Realisierung der Interkalation in den Schichtmineralien notwendig, um in die Zwischenschicht der Schichtminerale einzudringen (Interkalation) und dadurch die Wechselwirkungskräfte in der Zwischenschicht zu schwächen, so dass eine Exfolierung, das heißt eine räumliche Trennung der Schichten der Schichtminerale, erreicht wird.

[0031] Erfindungsgemäß kann auf den Anteil an den sogenannten Modifizierungsadditiven zur Schwächung der Wechselwirkungskräfte in der Zwischenschicht von Schichtmineralien verzichtet werden, wodurch dann keine niedermolekularen Stoffen im Polymer-Nanocomposit vorliegen. Trotzdem wird erfindungsgemäß eine homogene, feinverteilte und aufgeschlossene Verteilung der Schichten in der Polymermatrix erreicht. Dies wird durch die erfindungsgemäße Bestrahlung der Materialien mit energiereicher Strahlung mindestens während die Polymermatrix im geschmolzenen Zustand vorliegt und bevor oder während Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen auf das Material ausgeübt werden, erreicht. Dadurch kann die Werkstoffmorphologie (z. B. Aufschluss und Verteilung der Schichten, Phasenkopplung sowie Funktionalisierung der Polymermatrix) mit Hilfe eines zeitlich und räumlich exakt steuerbaren Energie- und Ladungseintrages energiereicher Strahlung und insbesondere energiereicher Elektronen unter den dynamischen Bedingungen des Schmelzmischprozesses, das heißt den Scher- und Dehnfeldern, in angepasster Gasatmosphäre positiv beeinflusst werden.

[0032] Als Polymermatrixmaterialien können insbesondere

- a) Thermoplast-Nanocomposite mit nicht vernetzender Thermoplastmatrix (z. B. PP)
- b) Thermoplast-Nanocomposite mit vernetzender Thermoplastmatrix (z. B. PE)
- c) TPE-Nanocomposite (z. B. PP/ENR, PP/EPDM, PP/NR, PP/EOC)
- d) TPV-Nanocomposite (z. B. PP/ENR, PP/EPDM, PP/NR, PP/EOC)

eingesetzt werden.

[0033] Erfindungsgemäß werden die Ausgangsmaterialien

- Polymere (siehe a) bis d)),
- Schichtmineralien und
- Additive (maximal 10 Ma.-%), die funktionelle Gruppen zur Kopplung der Polymermatrix an die Schichtminerale enthalten

gemischt und gegebenenfalls noch weitere, an sich bekannte Additive, wie Farbstoffe, Pigmente usw. zugegeben. Die Ausgangsstoffe können vorab einzeln oder gemeinsam gemischt und dann alle schmelzbaren Materialien aufgeschmolzen werden, oder es ist auch möglich, dass erst die schmelzbaren Materialien aufgeschmolzen werden und dann die weiteren Ausgangsstoffe einzeln oder als gemeinsame Mischung zugegeben werden. Diese Ausgangsstoffe können zusammen mit der Polymermatrix, beispielsweise in einem Extruder oder Kneeter, gemischt und nachfolgend wird die Polymermatrix aufgeschmolzen werden. Als schmelzflüssiger Zustand soll im Rahmen dieser Erfindung der Zustand der Polymermatrix (Ausgangsstoffe – es werden alle schmelzbaren Komponenten aufgeschmolzen, die Nanocomposite sind nicht schmelzbar und die Additive liegen oft im flüssigen Zustand vor) verstanden werden, den sie während des Schmelzmischprozesses nach dem Stand der Technik üblicherweise erreichen, das heißt, es muss kein weiterer Temperatureintrag in den vorhandenen Herstellungsprozess erfolgen.

[0034] In diesem Zustand der Mischung der Materialien wird eine Scher- und/oder Dehnbeanspruchung auf die Materialmischung aufgebracht. Vor und/oder während der Aufbringung der Scher- und/oder Dehnbeanspruchung erfolgt die Bestrahlung der Materialmischung mit einer energiereichen Strahlung, vorteilhafterweise mit energiereichen Elektronen. Dabei erfolgt der Energie- und Ladungseintrag mittels energiereicher Elektronen vorteilhafterweise erst dann, wenn sich die Ausgangsstoffe im Bereich der Scher- und Dehnfelder des Schmelzemischprozesses befinden. Mittels der Bestrahlung werden energiereiche Teilchen gleicher Ladung in die Schichtminerale eingebracht.

[0035] Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass durch die erfindungsgemäße Lösung in den bisherigen Herstellungsprozess von an sich bekannten Polymer-Nanocompositen kein zusätzlicher Prozessschritt eingeführt wird, sondern durch den zeitlich und räumlich exakt steuerbaren Energie- und Ladungseintrag chemische Reaktionen z. B. zur Funktionalisierung der Polymermatrix und zur Kopplung von nicht organisch modifiziertem Schichtmineral und Polymermatrix induziert sowie die Wechselwirkungskräfte in der Zwischenschicht der nicht organisch modifizierten Schichtminerale geschwächt werden.

[0036] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass unmodifizierte Ausgangsmaterialien eingesetzt sowie Polymerradikale oder Elektronenladungen temperaturunabhängig in einem exakt wählbaren Behandlungsgebiet innerhalb der Materialmischung und/oder im Herstellungsprozess entsprechend den Erfordernissen der gewünschten chemischen Reaktion und/oder des Schmelzemischprozesses erzeugt oder eingetragen werden können. Dies bedeutet, dass die chemische Reaktion und/oder die Schwächung der Wechselwirkungskräfte in der Zwischenschicht der nicht organisch modifizierten Schichtminerale nur in einem gezielt gewählten Gebiet innerhalb der Schmelzmasse ausgelöst oder eingebracht werden kann, das bevorzugt im Bereich der hohen Scher- und Dehnfelder des Schmelzemischprozesses liegt.

[0037] Dabei ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn der Energie- und Ladungseintrag im Schmelzemischprozess mit einer dem zu modifizierenden System, insbesondere den nicht organisch modifizierten Schichtmineralen und der Polymermatrix, angepassten Dosis (Dosis, d. h. absorbierte Energie pro Masseneinheit) und Ladung (Ladung, d. h. Ladung pro Masseneinheit) realisiert wird. Der Energieeintrag wird dabei in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung der Schmelze gewählt und über den Elektronenstrom und die Behandlungszeit eingestellt. Der Ladungseintrag wird den aufzuschließenden nicht organisch modifizierten Schichtmineralen angepasst und über die Elektronenenergie, den Elektronenstrom und die Behandlungszeit gesteuert. Somit sind beide verfahrenstechnisch relevanten Parameter voneinander unabhängig einstellbar. Das bedeutet, die erforderliche Kompatibilisierung der Ausgangsmaterialien wird über die absorbierte Dosis eingestellt. Im Bedarfsfall kann der Energie- und Ladungseintrag in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft erfolgen, um die Bildung der erforderlichen funktionellen Gruppen zu unterstützen. Der spezifische Ladungseintrag in nicht organisch modifizierte Schichtminerale (z. B. MMT, LDH) steuert die Schwächung der Wechselwirkung in der Zwischenschicht und somit den Aufschluss und die Verteilung der Schichten.

[0038] Mit den nach dem Stand der Technik bekannten kompakten und leistungsfähigen Elektronenbeschleunigern ergibt sich die Möglichkeit, Polymermischprozess und Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen unter den dynamischen Bedingungen des Schmelzemischprozesses von Polymer-Nanocompositen zu kombinieren, sowie einen kompakten Anlagenaufbau inklusive Abschirmung und die Integration in die Fertigungslinie in den verschiedensten technischen Bereichen zu realisieren.

[0039] Die Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung besteht im Wesentlichen darin, dass durch die Bestrahlung mit energiereicher Strahlung aus gleich geladenen Teilchen Ladungen mit gleichem Vorzeichen in das Material eingebracht werden. Dies betrifft sowohl die Schichten der Schichtminerale als auch die Zwischenschichten. Aufgrund der Kristallinität der Schichtmaterialien verbleiben die Ladungen in den Schichtmaterialien so lange, bis einerseits ein genügend hohes Ladungspotential aufgebaut ist, welches ausreicht, dass unter den Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen eine möglichst vollständige Exfolierung der Schichten der Schichtminerale erreicht wird. Dadurch ist es erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, die Bestrahlung möglichst kurz vor oder während der Einwirkung der Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen durchzuführen.

[0040] Durch den Eintrag von Ladungen gleichen Vorzeichens wird erreicht, dass sich die Schichten voneinander abstoßen, was auch durch den Eintrag von Ladungen mit diesem Vorzeichen in die Zwischenschicht zwischen die Schichten der Schichtminerale unterstützt wird. Dabei ist es prinzipiell egal, ob nur positive oder nur negative Ladungen eingebracht werden. Es ist jedoch auch vorteilhaft, wenn Ladungen mit dem Vorzeichen eingebracht werden, die gegebenenfalls bereits in einem Schichtmineral vorhanden sind. Diese Abstoßung der Schichten durch gleiche Ladung schwächt die Kräfte, die die Schichten zusammenhalten und führt im Zusammenhang mit den Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen dann zur Exfolierung der Schichten.

[0041] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0042] 88,2 Ma.-% Polypropylen-Homopolymer, 6,8 Ma.-% Tris(2-methoxyethoxy)vinyl Silan und 5 Ma.-% unmodifiziertes getrocknetes dioktaedrisches Drei-Schicht-Silikat (Montmorillonit: $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_n$) werden bei 180°C in einer Knetkammer aufgeschmolzen und 14 min gemischt. Es wurden keine organischen Kationen für den Ionenaustausch in der Zwischenschicht eingesetzt. Unmittelbar vor dem Eintrag von Scher- und/oder Dehnspannungen in die Schmelze wird unter folgenden Bedingungen die Bestrahlung mit Elektronen in einer Haake-Knetkammer durchgeführt:

Rotordrehzahl [Umdrehung/Min.]:	60
Elektronenenergie [MeV]:	0,6
Behandlungszeit [s]:	300 (Minute 8 bis 13)
absorbierte Dosis [kGy]:	50
Gasatmosphäre:	Luft

[0043] Unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgt der Eintrag von Scher- und Dehnbeanspruchungen unter den Bedingungen der Bestrahlung.

[0044] Anschließend wird das Polymer-Nanocomposit zu einem Prüfkörper verarbeitet, um nachfolgende Eigenschaften zu ermitteln.

Scherverdünnungsexponent:	0,42
Änderung des Schichtabstandes:	0,56 nm

[0045] Im Röntgenstreuexperiment wurde eine Vergrößerung des Schichtabstandes um 0,56 nm festgestellt. In scherrheologischen Untersuchungen analog der Methode von Wagener und Reisinger (Polymer 2003) wurde eine Steigerung des Scherverdünnungsexponenten von 0,1 auf 0,42 ermittelt. Diese Daten belegen eine Exfolierung des Schichtminerals.

Beispiel 2

[0046] 88,2 Ma.-% Polypropylen-Homopolymer, 3,4 Ma.-% Methacryloxymethyltriethoxy Silan und 5 Ma.-% unmodifiziertes hydratisiertes dioktaedrisches Drei-Schicht-Silicat (Montmorillonit: $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_n$) werden bei 180°C in einer Knetkammer aufgeschmolzen und 14 min gemischt. Es wurden keine organischen Kationen für den Ionenaustausch in der Zwischenschicht eingesetzt. Unmittelbar vor dem Eintrag von Scher- und/oder Dehnspannungen in die Schmelze wird unter folgenden Bedingungen die Bestrahlung mit Elektronen in einer Haake-Knetkammer durchgeführt:

Rotordrehzahl [Umdrehung/Min.]:	60
Elektronenenergie [MeV]:	0,6
Behandlungszeit [s]:	300 (Minute 8 bis 13)
absorbierte Dosis [kGy]:	76
Gasatmosphäre:	Luft

[0047] Unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgt der Eintrag von Scher- und Dehnbeanspruchungen unter den Bedingungen der Bestrahlung.

[0048] Anschließend wird das Polymer-Nanocomposit zu einem Prüfkörper verarbeitet, um nachfolgende Eigenschaften zu ermitteln.

Scherverdünnungsexponent:	0,91
Änderung des Schichtabstandes:	0,27 nm

[0049] Im Röntgenstreuexperiment wurde eine Vergrößerung des Schichtabstandes um 0,27 nm festgestellt. In scherrheologischen Untersuchungen analog der Methode von Wagener und Reisinger (Polymer 2003) wurde eine Steigerung des Scherverdünnungsexponenten von 0,1 auf 0,91 ermittelt. Diese Daten belegen eine Exfolierung des Schichtminerals.

Beispiel 3

[0050] 88,2 Ma.-% Polypropylen-Homopolymer, 3,4 Ma.-% Methacryloxymethyltriethoxy Silan und 5 Ma.-% unmodifiziertes trioktaedrischer Smectit Hektorit $\text{Na}_{0,7}[\text{Li}_{0,7}\text{Mg}_{5,3}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ werden bei 180°C in einer Knetkammer aufgeschmolzen und 14 min gemischt. Es wurden keine organischen Kationen für den Ionenaustausch in der Zwischenschicht eingesetzt. Unmittelbar vor dem Eintrag von Scher- und/oder Dehnspannungen in die Schmelze wird unter folgenden Bedingungen die Bestrahlung mit Elektronen in einer Haake-Knetkammer durchgeführt:

Rotordrehzahl [Umdrehung/Min.]:	60
Elektronenenergie [MeV]:	0,5
Behandlungszeit [s]:	300 (Minute 8 bis 13)
absorbierte Dosis [kGy]:	100
Gasatmosphäre:	Luft

[0051] Unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgt der Eintrag von Scher- und Dehnbeanspruchungen unter den Bedingungen der Bestrahlung.

[0052] Anschließend wird das Polymer-Nanocomposite zu einem Prüfkörper verarbeitet, um nachfolgende Eigenschaften zu ermitteln.

Scherverdünnungsexponent:	0,51
Änderung des Schichtabstandes:	0,32 nm

[0053] Im Röntgenstreuexperiment wurde eine Vergrößerung des Schichtabstandes um 0,32 nm festgestellt. In scherrheologischen Untersuchungen analog der Methode von Wagener und Reisinger (Polymer 2003) wurde eine Steigerung des Scherverdünnungsexponenten von 0,1 auf 0,51 ermittelt. Diese Daten belegen eine Exfolierung des Schichtminerals.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4739007 B1 [0004]
- US 4810734 B1 [0004]
- DE 10002992 A1 [0010]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H. S. Katz; J. V. Meilwski „Handbook of Fillers” 1987, Van Nostrand Reinhold, New York; G. Aumayr Kunststoffberater 1989, 4, 63 [0002]
- Gerhard Lagaly: Appl. Clay Sci. 1999, 15, 1–9 [0003]
- J. W. Gilman; Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31–49 [0003]
- J. W. Gilman: Appl. Clay Sci. 1999, 15, 31–49 [0003]
- M. Alexandre et al: Mat. Sci. Eng. 2000, 28, 1–63 [0003]
- Y. Kojima et al: J. Appl. Sci. 1993, 49, 1259–1264 [0003]
- M. B. Armand: Adv. Mater. 1990, 2, 278–284 [0003]
- N. S. Plachkov: Dissertation 2006, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes [0003]
- N. S. Murthy et al: Macromolecules 1998, 31, 142–152 [0003]
- M. K. Akkapeddi: Polymer 2000, 21, 576–585 [0003]
- B. Hoffmann; Dissertation 2000; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br [0004]
- W.-M. Kulicke „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen”, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1986, Heidelberg, New York, S. 147ff [0006]
- E. P. Giannelis et al: Adv. Polym. Sci. 1999, 138, 107–147 [0007]
- C. K. Koo et al: J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, 1526 [0007]
- D. J. Greenland; J. Colloid Sci. 1963 [0007]
- Y. Yang et al: Polymer 1999, 49, 4407 [0007]
- D. R. Paul, S. Newman; „Polymer Blends” 1979, vol. 1, New York: Academic Press [0007]
- D. Kaempfer; Dissertation 2004; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br [0007]
- H. R. Dennis et al: Polymer 2001, 42, 9513–9522 [0008]
- T. D. Fornes et al: Polymer 2001, 42, 9929–9940 [0008]
- F. R. Costa: Mg-Al Layered Double Hydroxide: A Potential Nanofiller and Flame-Retardant for Polyethylene, Dissertation, TU Dresden 2007 [0009]
- Hasegawa: Polymer 44 (2003) 2933–2937 [0010]
- G. Lagaly, et al: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 1971, 243, 48–55.; K. Jasmund, G. Lagaly, Tonminerale und Tone, Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993. [0010]
- D. R. Paul, et al. Polymer 42 (2001) 9513–9522 [0010]
- Yakemoto et al: Polymer Engineering and Science 46/8 (2006) 1040–1050 [0010]
- A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A, 1952, vol. 215, pp. 187–214 [0012]
- Abaris, EB Curing Technology, Las Vegas, 1994 [0013]
- Norris, R., EB Curing of Composites Workshop, 1996 [0013]
- A. H. Munhoz et al. Advances in Science and Technology Vol. 71 (2010) 28–33 [0014]
- A. Mirza POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE (2010) 2131–2142 [0014]
- K. Naskar et al. (eXPRESS Polymer Letters Vol. 3, No. 11 (2009) 677–683) [0015]
- S. Rooj et al. (Polym. Adv. Technol. (2010) [0015]

Patentansprüche

1. Polymer-Nanocomposite mit organisch nicht modifizierten Schichtmineralien, bestehend aus einer Polymermatrix mit darin bis zur vollständigen Exfolierung dispers verteilten Schichten von Schichtmineralien, die kovalent über funktionelle Gruppen mit der Polymermatrix gekoppelt sind, wobei maximal 10 Ma.-% an organischen Additiven zur Realisierung der Polymer-Schichtsilikat-Kopplung eingesetzt sind.
2. Polymer-Nanocomposite nach Anspruch 1, bei denen die Polymermatrix aus Polyethylen, Polypropylen, Polyamid und/oder Polyester besteht.
3. Polymer-Nanocomposite nach Anspruch 1, bei denen die Schichten der Schichtminerale über Reaktionen mit OH- und C=C-Gruppen mit der Polymermatrix gekoppelt sind.
4. Polymer-Nanocomposite nach Anspruch 1, bei denen bis 5 Ma.-% an organischen Additiven zur Realisierung der Exfolierung der Schichtsilikate vorhanden sind.
5. Polymer-Nanocomposite nach Anspruch 4, bei denen keine organischen Ionen in die Mineralschicht der Schichtsilikate interkaliert sind.
6. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Nanocompositen mit Schichtmineralien, bei dem als Ausgangsstoffe die Polymermaterialien mit Schichtmineralien und mit maximal 10 Ma.-% Additiven, wobei diese Additive funktionelle Gruppen zur Kopplung der Polymermatrix an die Schichtmineralien enthalten, gemeinsam oder nacheinander gemischt und die schmelzbaren Materialien in den geschmolzenen Zustand überführt werden, oder zuerst die schmelzbaren Materialien der Ausgangsstoffe aufgeschmolzen und die verbleibenden Ausgangsstoffe der Schmelze einzeln oder gemeinsam zugegeben werden, und diese Materialien Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen ausgesetzt werden, wobei mindestens vor oder während des Einbringens von Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen die Materialien einer energiereichen Strahlung aus gleich geladenen Teilchen ausgesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als Schichtmineralien MMT, LDH, Bentonit, Saponit, Hydrotalcit, Hektorit, Vermiculit, Mica eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als Additive, die funktionelle Gruppen zur Kopplung der Polymermatrix an die Schichtmineralien enthalten, Triethoxy(vinyl) Silan, Tris(2-methoxyethoxy)vinyl Silane und Methacryloxymethyltriethoxy Silan eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen durch einen Extruder, Knetter oder Dehnungsmischer realisiert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die energiereiche Strahlung direkt vor und/oder während dem Aufbringen der Scher- und/oder Dehnbeanspruchungen realisiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als energiereiche Strahlung Elektronen eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem Elektronen mit einer Energie von < 10 MeV eingesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die energiereiche Strahlung realisiert wird, während sich das Material in einer reaktiven Gasumgebung oder an Luft befindet.
14. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Eintrag an energiereicher Strahlung mit Dosiswerten von 2 kGy bis 4000 kGy realisiert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen