

MODIFIZIERUNG DER ÜBERMOLEKULAREN STRUKTUR UND ZUGLEICH DER PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON POLYPROPYLENFASERN MITTELS ADDITIVEN I

Von

L. KÓCZY, G. BODOR, F. GELEJI und L. MEISZEL

Lehrstuhl für Textiltechnik und Leichtindustrie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 30. März, 1979

Einleitung

Im vorliegenden Aufsatz befassen wir uns mit dem nach dem Spinnen von Polypropylenfilamenten, d. h. nach dem Beenden der primären Kristallisation verlaufenden Kristallisationsvorgang, der sog. sekundären Kristallisation und mit der möglichen Beeinflußbarkeit dieses Vorgangs.

Die Bedeutung des gewählten Themas besteht darin, daß der Zusatz von bestimmten Additivstoffen nicht nur die Kristallisation und damit die Fasereigenschaften modifiziert, sondern den Faserherstellungsprozeß in ökonomischer Hinsicht günstiger gestaltet, insofern als dadurch eine homogenere Faserstruktur mit kürzeren Ablegezeiten erreicht werden kann.

Sekundäre Kristallisation

Der Kristallisationsvorgang endet nicht immer nach der mit der Avramischen Gleichung [1] beschreibbaren primären Kristallisation, sondern es kann noch ein sekundärer Kristallisationsvorgang auftreten, wobei der Zusammenhang Kristallisation—Zeit mit der empirischen Gleichung

$$X = C + D \log(t - t_0) \quad (1)$$

X = kristalliner Massenanteil,

t = Zeit

C und D = empirische Konstanten

beschrieben werden kann. Diese Gleichung ist offensichtlich nur eine Annäherung, da der Wert X nicht beliebig hoch sein und keineswegs 100% erreichen kann.

Zur Deutung des Vorgangs wird einerseits die Zunahme des kristallinen Anteils und andererseits die Vervollkommnung der bereits vorliegenden Kristallite angenommen. Die zweite Annahme erscheint wahrscheinlicher, da die Vervollkommnung in der Zunahme der langstreckigen Geordnetheit und

somit in der Zunahme des Fältelungsabstands gut verfolgt werden kann; derart kann die Bildung größerer und vollkommener Kristalle bewiesen werden. [1]

Kristallisation in der Gegenwart von Keimbildern

Es wurden zwei Formen der Keimbildung beobachtet: mit homogenen bzw. mit heterogenen Keimen.

Die Polymerenketten vermögen sich unterhalb des Schmelzpunkts auf spontane Weise zusammenzuballen; nach dem Erreichen einer kritischen Größe sind solche Keime imstande, einen zunehmenden Kristallisationsvorgang einzuleiten. In diesem Fall spricht man von homogener Keimbildung; die Verteilung solcher Keime in Polymeren ist zufallsmäßig und im allgemeinen eine Funktion erster Ordnung der Zeit (Gl. 1).

Die Keimbildung ist heterogen, wenn sie aus Verunreinigungen ausgeht, seien letztere in Polymeren verteilt oder an irgendeiner Oberfläche gebunden. Bei diesem Typ der Keimbildung treten die Wachstumspunkte gleichzeitig auf, sobald die Probe die Kristallisationstemperatur erreicht: die Keimbildung ist eine Funktion nullter Ordnung der Zeit.

Die Anzahl der Keime bestimmt die mögliche Größe der kristallisierenden Einheiten. Bei homogener Keimbildung entstehen neue Keime, während die bereits vorhandenen wachsen. Da die Anzahl der Keime bzw. die Größe der entstehenden kristallisierenden Einheiten auf die physikalischen Eigenschaften auswirken, ist es zweckgemäß, die Größe der Einheiten des kristallisierenden Produktes mit künstlichen Keimbildnern zu beeinflussen. Verunreinigungen, Keime fremder Herkunft spielen in der Kristallisation der Polymeren häufig eine entscheidende Rolle. Von der zeitlich unabhängigen Keimbildung wird angenommen, daß sie durch die Gegenwart heterogener Keime bewirkt wird. Dagegen bedeutet eine zeitabhängige Keimbildung — z. B. ein Vorgang erster Ordnung — keineswegs, daß es sich um eine homogene Keimbildung handelt. PRICE und Mitarbeiter [2] führten Versuche durch, um die Gegenwart von heterogenen Keimbildnern zu bestätigen.

Die heterogenen Keime unterscheiden sich nicht unbedingt in chemischer Hinsicht von der Polymerenschmelze, sondern gegebenenfalls in ihrer physikalischen Geordnetheit und demgemäß auch im Schmelzpunkt. Diese Keime bleiben auch mehrere Grade oberhalb des Schmelzpunkts des Polymeren bestehen und können beim Abkühlen der Schmelze sofort beobachtet werden.

Künstliche Keimbildner

Die größte praktische Bedeutung der Keimbildungsregelung besteht in der Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften des Fertigprodukts zu verändern. Additive für die Regelung der Keimbildung wurden empirisch entdeckt und sind in keinerlei Beziehung mit der chemischen Natur der in Polymeren auch ohne sie entstehenden Keime. Die verschiedenen Polymeren weisen abweichende Neigungen zur Aufnahme von künstlichen Keimbildnern: solche können verhältnismäßig leicht in Polyamide und ziemlich schwer in Polyäthylen inkorporiert werden.

Bei der Luftkühlung von Polypropylenfilamenten — besonders bei den dickeren Teppichgarnen — wird sich an der Oberfläche des Produkts eine andere Struktur ergeben als im Inneren, wo die Polymerketten — infolge des langsameren Abkühlens der Schmelze — genügend Zeit zur Verfügung haben, sich in thermodynamischer Sicht dem niedrigsten Energieniveau gemäß zu ordnen. Durch eine Beschleunigung des Abkühl- bzw. Erstarrungsvorgangs der Filamente (z. B. bei Anwendung von Wasserkühlung) kann dieser Unterschied verringert und gegebenenfalls behoben werden, wodurch die Herstellung ultradicker Filamente ermöglicht wird.

Beim Zusatz eines Fremdstoffes zu Polypropylen kann die Kristallisationstemperatur, und zugleich die Größe der Sphärolite, ihre Dichte, die Festigkeit usw. gesetzmäßig verändert werden. ([3] [4] [5]). Die Eigenschaften der zugesetzten Stoffe ([6] [7] [8] [9]) können jedoch sehr verschiedenlich sein. Nach BECK [4] soll ein guter Keimbildner folgende Forderungen erfüllen:

1. Er soll die an der Grenzfläche der Phasen frei werdende freie Energie verringern;
2. er soll im Polymeren unlöslich sein;
3. er soll nur oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren schmelzen, und zwar ohne Zersetzung;
4. es soll ein Feststoff sein und darf weder mit dem Polymeren, noch mit Sauerstoff, Feuchtigkeit sowie mit den verschiedenen Zusatzstoffen des Polypropylens reagieren;
5. seine Kristallstruktur soll der des Polypropylens möglich ähnlich sein.

BECK stellte fest, daß das Modell des Keimbildners für Polypropylen aus zwei Teilen zusammengesetzt werden soll: aus einer organischen solubilisierenden bzw. anfeuchtenden Gruppe und einer polaren Gruppe. Diesem Modell entsprechen die Salze der organischen Carbonsäuren. Als beste Repräsentanten dieses Modells sind Natriumbenzoat und Aluminiumbenzoathydroxid zu betrachten. Aromatische organische Gruppen sind wirksamere Keimbildner als aliphatische. Salze der Carbonsäuren sind wirksamer als die freien Säuren. Unter den Metallsalzen sind Na-Salze am wirksamsten.

Zyklische Substituenten setzen die Fähigkeit zur Keimbildung im allgemeinen herab. Substituenten in para-Stellung sind günstiger als dieselben in meta- und ortho-Stellung. Die Wirkung mäßiger oder schlechter Keimbildner kann durch die Gegenwart der *terc.*-Buthyl-Gruppe — besonders in para-Stellung — gesteigert werden.

Aliphatische Gruppen, z. B. die Methylgruppe am aromatischen Ring der Carbonsäure bzw. des carbonsauren Salzes vermindern die keimbildende Wirkung. Unter den Salzen der aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren bzw. den aliphatischen Carbonsäuren sind jene am wirksamsten, die 4 bis 7 Kohlenstoffatome in der Kette haben. Die stärksten Keimbildner unter den polyaromatischen Carbonsäuresalzen sind jene mit polaren Gruppen in 2- bzw. β -Stellung.

Jene Konzentration, bei welcher die aus kleinen Sphäroliten bestehenden Inseln verschwinden und die homogene Sphärolitstruktur erscheint, ist für die einzelnen Keimbildner verschiedentlich und wird als „wirksamer Konzentrationswert“ bezeichnet. [10]

Die Verfasser der zitierten Arbeit prüften die Wirkung der Keimbildner auf die Verstreckbarkeit und auf die physikalischen Eigenschaften. Sie stellten fest, daß die den Zusammenhang darstellende Kurve zwischen den Konzentrationen von 0,5 und 0,16% ein Maximum aufweist. Zwischen 0,5 und 1% erzeugt der im Überschuß anwesende Keimbildner „Fehler“ in der Struktur, obwohl diese Konzentrationen sich noch günstig auf die Größe der Sphärolite auswirken und die mechanischen Eigenschaften unverändert bleiben. Unterhalb von 0,16% werden Festigkeit und Verstreckbarkeit nicht beeinflußt, da dabei eine inhomogene Sphärolit-Struktur gebildet wird.

Zur Verbesserung der Festigkeit und der Verstreckbarkeit der Polypropylenfasern sind Keimbildner-Teilchen der Größe 1 bis 10 μm am geeignetsten. Die gleichmäßige Größe der Keimbildner-Teilchen führt zu einer homogenen Sphärolit-Struktur, die sich in den physikalischen Eigenschaften spiegelt.

Die Gegenwart von Keimbildner-Teilchen verringert die Gleitgeschwindigkeit der Polypropylenmelze über das gesamte Gleitspannungsintervall.

Die Kinetik der Kristallisation des Polypropylens wurde ausführlich in [11], [12] und [13] behandelt. Die Verfasser dieser Arbeiten stellten fest, daß die Kristallisation des Polypropylens gemäß der Kinetik der durch die Keimbildung kontrollierten Vorgänge verläuft, sowie daß die Keimbildung ein athermischer Vorgang ist. Dieser Befund weicht von Beobachtungen bei sonstigen Polymeren ab. Mittels Differential-Thermoanalyse wurde auch festgestellt, daß die Kristallisationstemperatur bei Polypropylen ohne Keimbildner-Zusatz mit dem Aschengehalt des Polymeren zusammenhängt, der selber eine geringe keimbildende Wirkung ausübt.

Wirkung der angewendeten Keimbildnerkonzentration auf die Struktur der Polypropylenfaser

Wir führten Versuche mit mehreren keimbildenden Verbindungen an Polypropylenfasern mit Durchmessern oberhalb von 50 μm durch.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse und Wirtschaftlichkeitsrechnungen entschieden wir uns für eine ausführlichere Untersuchung der Wirkung von Natriumbenzoat auf die übermolekulare Struktur der Polypropylenfasern und deren Spiegelung in der Veränderung der physiko-mechanischen Eigenschaften.

In der ersten Versuchsreihe wurde das normale Handelsprodukt Natriumbenzoat puriss. der Firma REANAL, bis zu Teilchengrößen von ca. 20 μm verwendet. Dieses wurde im Konzentrationsbereich von 0,005—1,5% zu Polypropylen Typ DAPLEN PT 55 U gegeben.

Eine Na-Benzoat-Konzentration zwischen 0,005 und 0,2% steigert die Sphäritgröße im Vergleich zum Polypropylen ohne Keimbildner zwar nicht, setzt jedoch den Zeitraum bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands in gewissem Ausmaß ab.

Außer der Verkürzung der Kristallisationszeit bewerkstelligt der Keimbildner eine gleichmäßige übermolekulare Struktur, die Polymerketten ordnen sich gemäß des thermodynamisch niedrigsten Energieniveaus, wodurch die physikalisch-mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

Die Wirkung von in verschiedenen Konzentrationen angewendetem Natriumbenzoat auf die Kristallisation bei 20 °C ist in Abb. 1. dargestellt.

Unsere Messungen ergaben, daß eine schnelle Kristallisation bereits bei Konzentrationen um 0,2% erreicht wird, falls die Teilchengröße des Natriumbenzoats klein genug ist (1—10 μm).

Im Bereich von 0,2—0,5% verbessert der Keimbildner die physikalischen Eigenschaften der Faser. In höheren Konzentrationen jedoch, oberhalb 0,5%, sind nicht mehr sämtliche Teilchen befähigt, Keime zu bilden. Folglich wirkt der Überschuß als Ballaststoff und es wurde eine wesentliche Abnahme der Reißfestigkeit beobachtet.

Je nach der zugegebene Menge des Keimbildners verändert sich auch die Größe der kristallinen Teilchen: während ihr durchschnittlicher Durchmesser in Fasern ohne Keimbildner-Zusatz 14,8 nm ist, beträgt er in Fasern mit 0,2% Natriumbenzoat-Gehalt 11,1 nm. Neben einem mäßigen Anstieg des Massenanteils der kristallinen Teilchen nimmt die Dichte des Polypropylens sowie die Schrumpfung durch den Keimbildner-Zusatz zu.

Durch die Gegenwart von Keimbildnern selbst in geringen Konzentrationen wird die Viskosität des Polypropylens stark verringert. Als interessanter Befund soll erwähnt werden, daß sich die Viskosität der keimbildner-enthaltenden Polypropylenmelze bei einem Temperaturan-

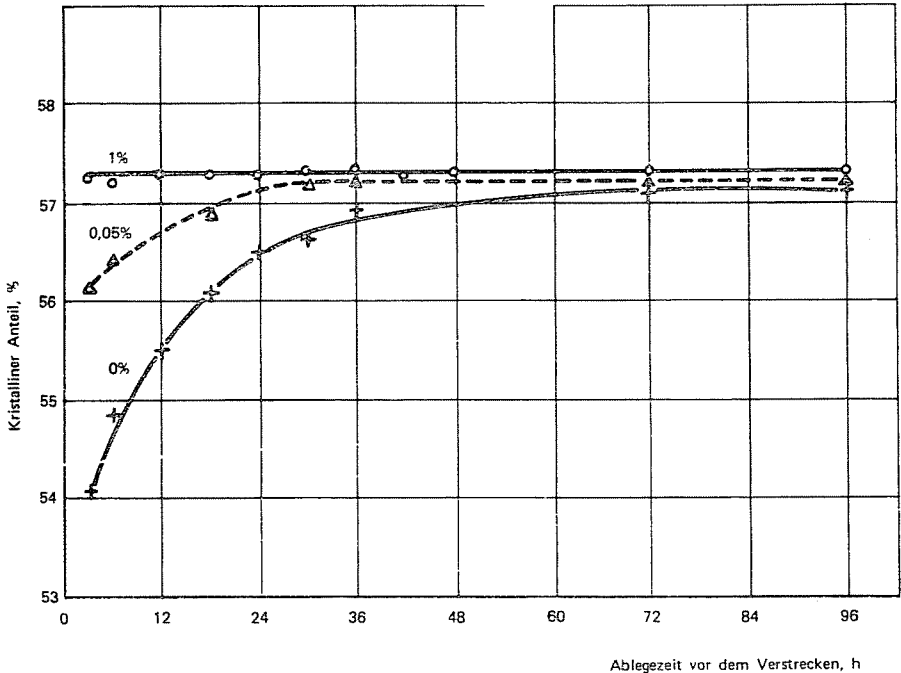


Abb. 1. Wirkung der Natriumbenzoat-Konzentration auf die Kristallisation von Polypropylen

stieg von 178 °C auf 200 °C kaum verändert, im Gegensatz zu der reinen Polypropylylschmelze, wo hierbei eine wesentliche Viskositätsveränderung auftritt. Dies wird durch KARGIN und Mitarbeiter [10] so gedeutet, daß die Gegenwart des Keimbildners in der Polypropylylschmelze eine wärmebeständige Struktur hervorruft als die des reinen Polypropylyls.

Im reinen Polymeren erfüllen Polymerteilchen die Funktion des Keimbildners. Ihre Anzahl und Größe nimmt mit steigender Temperatur ab. In der Gegenwart von Keimbildnern wird diese Rolle von den Kristallisationsmodifikatoren übernommen. Ihre Bedeutung wird auch dadurch erhöht, daß eine aus kleinen Sphäruliten bestehende Polymerstruktur selbst beim Faserspinnen bei hohen Temperaturen erreicht werden kann.

Diese Untersuchungsreihe wurde unter sonst identischen Bedingungen, jedoch mit unterschiedlichen Größevertelungen der Natriumbenzoat-Teilchen mehrmals wiederholt. Der Charakter der erhaltenen Kurven war ähnlich, jedoch gehörten gleiche Werte zu verschiedentlichen Natriumbenzoat-Konzentrationen. Daraus folgerten wir, daß die als aktive Keimbildner funktionierenden Kristalle in einem engeren Größenbereich liegen als 1—10 μm , wie am Anfang unserer Versuche angenommen wurde.

In der zweiten Versuchsreihe wurden folgende Messungen durchgeführt:

- Bestimmung von Festigkeitseigenschaften der Filamente,
- Thermoanalyse der Versuchsproben,
- Bestimmung von rheologischen Eigenschaften unter anisothermen Bedingungen,
- Analyse des elastischen Verhaltens.

Die in den Versuchen verwendeten Natriumbenzoat-Teilchengrößen lagen in folgenden Bereichen:

- $< 5 \mu\text{m}$
- $5\text{--}10 \mu\text{m}$
- $10\text{--}20 \mu\text{m}$
- $> 20 \mu\text{m}$
- Handelsprodukt (bis $20 \mu\text{m}$)

Außerdem wurden Versuche mit CHROMOPHTAL GRÜN GF, PIGMENTGRÜN 2343 MD 2443, PIGMENTGRÜN 2343 MD 2444 und PIGMENTGRÜN 2343 MD 2447 (alles Produkte von Ciba-Geigy) als Zusatzstoffe durchgeführt.

Unter den Versuchsergebnissen sollen nur einige hier vorgeführt werden. Abb. 2. zeigt die unter anisothermen Bedingungen gemessene Deformation bzw. die Fließneigung von Fasern aus zusatzfreiem Polypropylen und aus 0,2% Natriumbenzoat (Teilchengröße $< 5 \mu\text{m}$) enthaltendem Polypropylen. Das Streckverhältnis war bei sämtlichen Filamenten 1:5.

Aus der Abbildung geht hervor, daß die Probe mit Natriumbenzoat-Gehalt unter der Dauerbelastung von 1 cN/tex eine geringere Deformation, also zugleich eine geringere Fließneigung und eine höhere Wärmebeständigkeit aufweist. Die Formstabilität dieser Probe bei der genannten Belastung war wesentlich besser: bis zu 110°C trat praktisch überhaupt kein Fließen auf.

Aus den vorgeführten Versuchsergebnissen geht weiters hervor, daß bei der niedrigeren Dauerbelastung von 1,0 mN/tex, d. h. bei der Bewertung der Schrumpfneigung der Proben die Schrumpfung der Probe mit Natriumbenzoat-Gehalt höher war. Inbetracht dessen, daß die Deformation der Probe durch das Verhältnis der äußeren (Belastungs-) Kraft und der inneren (schrumpfenden) Kraft bestimmt wird, ist die beobachtete höhere Schrumpfung in Übereinstimmung mit der geringeren Neigung zum Fließen.

Die Reißfestigkeit der Probe mit Natriumbenzoat-Gehalt war höher, ihre Reißdehnung geringer als die betreffenden Werte der Probe ohne Zusatzstoff ($\sigma = 4,37 \text{ cN/dtex}$, $\varepsilon = 20,9\%$ bzw. $\sigma = 4,19 \text{ cN/dtex}$, $\varepsilon = 25,4\%$).

Unsere Versuche zeigten im weiteren, daß der Zusatz von Natriumbenzoat auch die elastischen Eigenschaften der Polypropylenfasern beeinflussen, vor allem insofern als der Anteil der verzögerten elastischen Dehnungskomponente zugunsten der momentan elastischen Dehnungskomponente verringert wird. Dies ist aus Abb. 3. klar ersichtlich. Es sind hier die Dehnungskomponen-

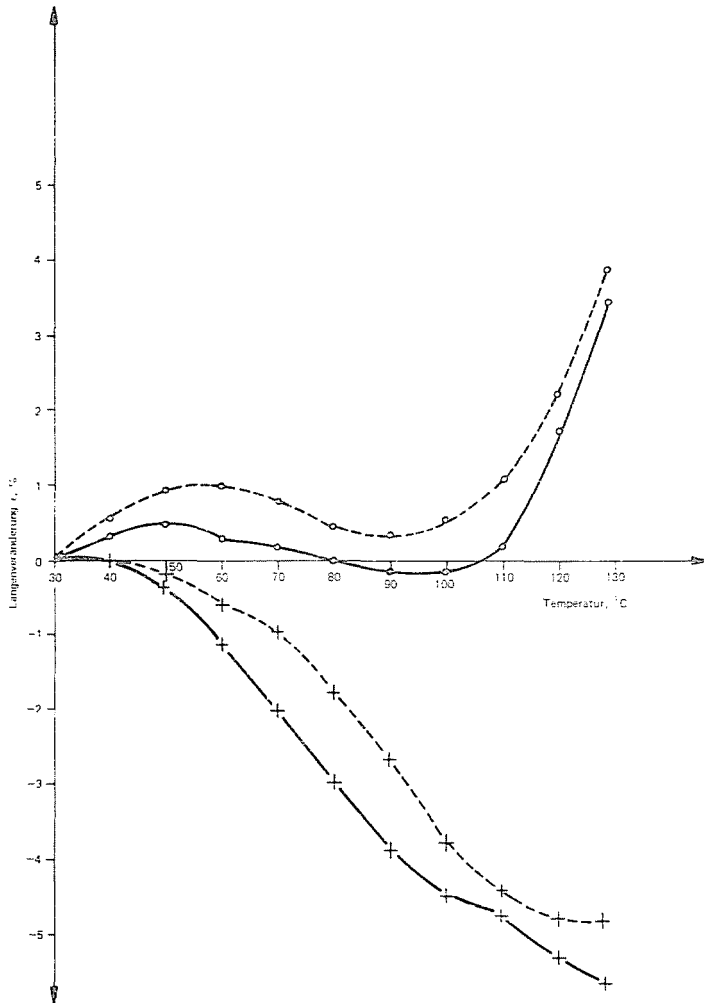


Abb. 2. Deformationsmessungen unter anisothermen Bedingungen ($\Delta T = 4^\circ \text{C}/\text{min}$) an Polypropylenfasern mit und ohne Natriumbenzoat-Zusatz; — Probe mit 0,2% Natriumbenzoat; - - - - Probe ohne Natriumbenzoat; + Spez. Belastung 1,0 mN/tex; o Spez. Belastung 1,0 cN/tex

te von Polypropylenfasern mit 0,4%igem Zusatz des Natriumbenzoat-Handelsproduktes, hergestellt mit einem Streckverhältnis von 1 : 5 sowie jene der unter gleichen Bedingungen ohne Natriumbenzoat hergestellten Fasern bei verschiedenen Belastungen dargestellt.

Aufgrund der Analyse der äußerst zahlreichen, jedoch im vorliegenden Aufsatz nicht behandelten Versuchsergebnisse kann angenommen werden, daß die günstigsten keimbildenden Eigenschaften des Natriumbenzoats bei

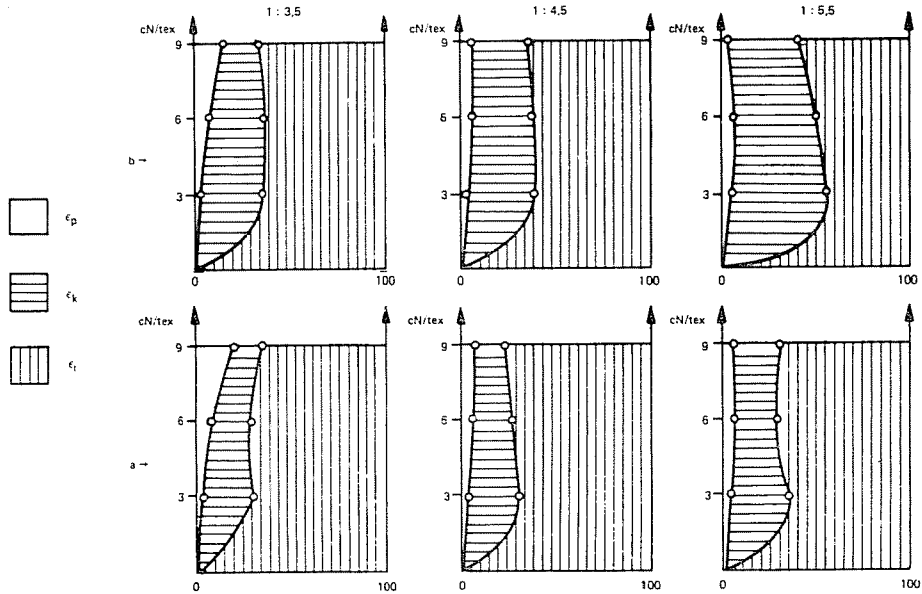


Abb. 3. Anteile der Deformationskomponenten von Polypropylenfasern mit 0,4% Natriumbenzoat (a) bzw. ohne Natriumbenzoat (b) bei verschiedenen Belastungen; ϵ_p permanente Deformation; ϵ_k verzögert elastische Deformation; ϵ_e momentan elastische Deformation

Teilchengrößen unterhalb $1 \mu\text{m}$ auftreten, oder daß es im untersuchten Bereich eine optimale Teilchengröße gibt. Im folgenden II. Teil unserer Arbeit werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Bestimmung dieses Optimums erörtert.

Zusammenfassung

Im I. Teil ihrer Arbeit berichten die Verfasser über ihre Untersuchungen über die Beeinflussbarkeit der sekundären Kristallisation von Polypropylenfasern.

Ihre Ergebnisse zeigen, daß Natriumbenzoat als Zusatzstoff ermöglicht, die Ablegezeit vor dem Verstrecken der Filamente zu verkürzen; zugleich werden bestimmte Fasereigenschaften günstig beeinflusst.

Literatur

1. I. W. MULLIN: Crystallization. London, Butterworth, 1961.
2. R. L. CORMIA, F. P. PRICE, D. TURNBULL: J. Chem. Phys. 37, 1333 (1962).
3. M. INOUE: J. Polym. Sci. A 1, 2013 (1963).
4. H. N. BECK, H. D. LEDBETTER: J. Appl. Polym. Sci. 9, 2131 (1965).
5. G. L. SLONIMSKY, K. I. GOROBNSKY: Vysokomol. Soed. 8, 718 (1966).
6. H. N. BECK: J. Appl. Polym. Sci. 11, 673 (1967).

7. U. S. Pat. 3,207.755.
8. U. S. Pat. 3,207.736.
9. U. S. Pat. 3,207.737.
10. A. V. KARGIN: *Vysokomol. Soed.* 8, 2104 (1966).
11. B. v. FALKAI: *Makromol. Chemie.* 41, 36 (1960).
12. L. MARKER: *J. Polym. Sci.* 38, 33 (1959).
13. J. H. GRIFFITH, B. RANBY: *J. Polym. Sci.* 38, 107 (1959).

Dr. László KÓCZY
Dr. Géza BODOR
Dr. Frigyes GELEJI
Dr. László MEISZEL

} H-1521 Budapest