

IVW - Schriftenreihe Band 12

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Jürgen Gremmels

Partieller hygrothermischer Abbau
von Polyester-Polyurethan und dessen
Anwendung – ein Beitrag zur Entwicklung
eines neuen Recyclingverfahrens

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Jürgen Gremmels:

Partieller hygrothermischer Abbau von Polyester-Polyurethan und dessen Anwendung – ein Beitrag zur Entwicklung eines neuen Recyclingverfahrens / Jürgen Gremmels. – Kaiserslautern: IWV 2001 (IWV-Schriftenreihe ; Bd. 12)

Zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-934930-08-5

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Erwin-Schrödinger-Straße
Universität Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2001

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-08-5

**Partieller hygrothermischer Abbau von Polyester-Polyurethan
und dessen Anwendung - ein Beitrag zur Entwicklung
eines neuen Recyclingverfahrens**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Jürgen Gremmels

aus Hannover

Tag der mündlichen Prüfung 30. August 2000

Dekan: Prof. Dr.-Ing. habil. D. Eifler

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. D. Wüstenberg
3. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. A.K. Bledzki

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. K. Friedrich

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1997 bis 2000 neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der „Institut für Verbundwerkstoffe GmbH“ der Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit sowie die vielfältigen Anregungen und Diskussionen. Des weiteren bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr.-Ing. D. Wüstenberg und Prof. Dr.-Ing. A.K. Bledzki für die Übernahme der Koreferate sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Friedrich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Teile der Arbeit wurden aus Mitteln der Europäischen Union finanziert (Brite/EuRam, BE 3563), wofür ich mich an dieser Stelle bedanke.

Mein Dank gilt den Herren Prof. Dr. Zainal A. Mohd Ishak, Dr. Peter Wolmeyer und Dr. Fritz Nimtz einschließlich deren Mitarbeitern für die Herstellung und Untersuchung der Polyurethan/Kautschuk-Mischungen sowie Herrn Prof. Dr. Henning Bockhorn und seinen Mitarbeitern für die Durchführung der TG-MS-Analysen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der „Institut für Verbundwerkstoffe GmbH“, insbesondere denen der Abteilung II Werkstoffwissenschaft, die mich bei der Durchführung meiner Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Teofil Mihalceanu († Januar 2000) für seine Hilfe bei der hygrothermischen Extrusion von Polyurethan in größerem Maßstab.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei den Herren Jörg Schenkel, Thorsten Keller und Christian Ließfeld für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Laborarbeiten.

Den Firmen Ciba, Bakelite, BF Goodrich, BASF, DSM BASF, Pergan, Akzo Nobel und Elastogran danke ich für die kostenlose Bereitstellung von Materialien.

DANKSAGUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS	II
KURZFASSUNG	VI
ABSTRACT	VII
ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	X
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2. GRUNDLAGEN	3
2.1 Eigenschaften und Verwendung von Polyurethanen	3
2.2 Recyclingverfahren und Anwendungen der Recyclate	9
2.2.1 Werkstoffliche Verfahren.....	9
2.2.1.1 Ohne Zusatzstoffe.....	9
2.2.1.2 Mit Zusatzstoffen.....	10
2.2.2 Rohstoffliche Verfahren	12
2.2.3 Energie-Wiedergewinnung.....	15
3. EXPERIMENTELLES	16
3.1 Hygrothermischer Abbau von Polyurethan	16
3.1.1 Materialien.....	16
3.1.2 Abbauprozess im Extruder	16
3.1.3 Charakterisierung des abgebauten Polyurethans.....	18
3.1.3.1 Infrarotspektroskopie.....	18
3.1.3.2 Rheologie	19
3.1.3.3 Bestimmung des unlöslichen Anteils	20
3.1.3.4 Thermogravimetrie/Massenspektrometrie	20
3.1.3.5 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)	21
3.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen	22
3.2.1 Herstellung der Polyurethan/Duromermischungen.....	23
3.2.1.1 Epoxidharze (EP)	23
3.2.1.2 Phenol-Formaldehyd-Harz (PF)	24
3.2.1.3 Ungesättigtes Polyesterharz (UP).....	24

3.2.1.4 Polyester-Urethan-Hybridharz	25
3.2.2 Mechanische Charakterisierung.....	25
3.2.2.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse	25
3.2.2.2 Bruchmechanik.....	27
3.2.2.3 Fraktographie.....	29
3.2.2.4 Zugversuche	29
3.2.2.5 Schlagpendelversuche	29
3.2.3 Thermodynamik und Kinetik	30
3.2.3.1 Infrarotspektroskopie.....	30
3.2.3.2 Differenzkalorimetrie	31
3.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen.....	31
3.3.1 Herstellung der Polyurethan/Kautschukmischungen.....	32
3.3.2 Vulkametrie	34
3.3.3 Mechanische Charakterisierung.....	37
3.3.3.1 Zugversuch	37
3.3.3.2 Abrieb	38
3.3.3.3 Härte.....	38
3.3.3.4 Rückprallelastizität	38
3.3.3.5 Druckverformungsrest.....	39
3.3.4 Versuche zur Optimierung.....	39
3.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends.....	40
3.4.1 Herstellung der Polyurethan/Thermoplast-Blends.....	41
3.4.2 Mechanische Charakterisierung.....	41
3.4.2.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse	41
3.4.2.2 Zugversuche	41
3.4.2.3 Schlagpendelversuche	41
3.4.2.4 Fraktographie.....	42

4. ERGEBNISSE	42
4.1 Hygrothermischer Abbauprozess und Eigenschaften	
des abgebauten Polyurethans	42
4.1.1 Extraktion mit Lösungsmittel	42
4.1.2 Viskosität.....	43
4.1.3 Infrarotspektroskopie	43
4.1.4 Thermogravimetrie/Massenspektrometrie	46
4.1.5 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse.....	51
4.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen	52
4.2.1 Einfluss auf Thermodynamik und Kinetik der Vernetzungsreaktion.....	52
4.2.1.1 Infrarotspektroskopie.....	52
4.2.1.2 Differenzkalorimetrie	55
4.2.2 Zähmodifizierung.....	57
4.2.2.1 Mechanische Eigenschaften.....	57
4.2.2.2 Fraktographie.....	64
4.2.2.3 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse	69
4.2.2.4 Zusammenhang zwischen Bruchmechanik und Netzwerk-Parametern.....	77
4.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen.....	79
4.3.1 Vulkanisationsverhalten	79
4.3.2 Mechanische Eigenschaften	81
4.3.2.1 Reißfestigkeit, Modul 300 % und Reißdehnung	81
4.3.2.2 Abrieb	83
4.3.2.3 Härte.....	85
4.3.2.4 Rückprallelastizität	85
4.3.2.5 Druckverformungsrest.....	85
4.3.3 Versuche zur Optimierung.....	86
4.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends.....	89
4.4.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse.....	89
4.4.2 Zugversuche	90

4.4.3 Schlagpendelversuche	92
4.4.4 Fraktographie	92
5. DISKUSSION.....	94
5.1 Hygrothermischer Abbauprozess des Polyurethans.....	94
5.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen	97
5.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen.....	100
5.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends.....	102
6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	103
7. LITERATUR	106
ANHANG	113

KURZFASSUNG

Die Polyurethane stellen eine extrem vielgestaltige Kunststoffklasse dar, außerdem zählen sie, von den Produktionskosten her, zu den höherwertigen Kunststoffen. Ersteres erschwert die Entwicklung von Recyclingverfahren, letzteres ist der Grund, weshalb trotzdem seit längerem an Wiederverwertungsmethoden für Polyurethane gearbeitet wird. Eine ganze Reihe von Verfahren existieren bereits und werden mit Erfolg angewendet. Da es aber immer noch PUR-Typen gibt, die bisher nicht erfolgreich wiederverwertet werden können, besteht weiterhin Bedarf an zusätzlichen Verfahren.

Bei der Hydrolyse von Polyurethan-Abfällen wird das Material unter Zugabe von Wasser weitgehend in seine Ausgangsbestandteile zerlegt. Aufgrund einiger schwierig zu bewältigender Verfahrensschritte wird die Hydrolyse bisher nur im Labor- und Technikumsmaßstab angewendet. In dieser Arbeit wurde nun ein Hydrolyseverfahren entwickelt, bei dem die Auftrennung in die Bestandteile nur bis zu einem bestimmten Grad durchgeführt wird, also ein partieller Abbau stattfindet.

Der partielle hydrolytische Abbau wurde in einem Doppelschneckenextruder ausgeführt. Die Produkte („hydrothermisch abgebautes Polyurethan“; HA-PUR) wurden durch Bestimmung des unlöslichen Rückstands und der Viskosität, mittels Infrarotspektroskopie sowie mit Hilfe der Thermogravimetrie mit angeschlossener Massenspektrometrie charakterisiert.

Ausgehend von den Eigenschaften des Zwischenproduktes HA-PUR wurde nach Anwendungsmöglichkeiten gesucht.

HA-PUR lässt sich hervorragend mit Duromeren mischen. Diese Tatsache wurde genutzt, um die heute als Zähmodifikator für Duromere gebräuchlichen, aber teuren funktionalisierten Flüssigkautschuke durch ein preisgünstiges Recyclingprodukt zu ersetzen. Tatsächlich wirkte sich ein Zusatz von HA-PUR zu Duromeren günstig auf deren mechanische Eigenschaften, wie Bruchzähigkeit, Bruchenergie und Schlagzähigkeit aus. Weiterhin konnte HA-PUR auch als Härter für Epoxidharze eingesetzt werden.

Die kautschukähnlichen Eigenschaften von HA-PUR legten dessen Verwendung als Füllstoff in Kautschukrezepturen nahe. In Anteilen von 10-20 Gew.-% bewirkte HA-PUR bei einigen Kautschuksorten eine beschleunigte Vulkanisation sowie eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Im Falle einer Verschlechterung des Eigenschaftsprofils war es möglich, diese durch geringfügige Variationen der Rezeptur auszugleichen.

HA-PUR besitzt gewisse thermoplastische Eigenschaften. Daher wurde auch die Möglichkeit erprobt, es als Zähmodifikator für Polyoxymethylen (POM) einzusetzen. (Die Verwendung von thermoplastischem Polyurethan für diese Zwecke ist heute bereits Stand der Technik.) Bei Zusatz von 5 Gew.-% HA-PUR wurde eine leichte Erhöhung der Schlagzähigkeit festgestellt.

ABSTRACT

This work was aimed at studying the hygrothermal decomposition of polyester urethanes and the usability of the products in thermosets, rubbers and thermoplastics.

Polyurethanes (PUR) are one of the most versatile groups of plastic materials. The variety of PUR types reaches from flexible foams and rigid foams over thermoplastic elastomers to adhesives, paints and varnishes. This variety is one of the reasons, why the development of cost-efficient recycling methods is very difficult. On the other hand, the production of PUR is rather expensive - compared to the mass-produced plastic materials like the polyolefins. This fact was the reason for the development of recycling methods for PUR since the 60s. The recycling routes for PUR can be divided in mechanical and chemical methods. Mechanical methods cover e.g. grinding of PUR waste, compression moulding, adhesive pressing, bonding. Chemical methods (also called feedstock recycling) change the chemistry of the material. A third group of recycling methods is the recovery of energy. This can mean simple incineration of the PUR waste or the decomposition by pyrolysis or hydrogenation and the combustion of the products.

Chemical methods are e.g. glycolysis and hydrolysis. Glycolysis, which is already used on a commercial scale, means the decomposition of PUR by diols (e.g. glycol) at elevated temperatures through a transesterification reaction. The reaction products are polyols which are similar to the virgin components and can be directly used for the manufacture of new PUR. Amines can be products of side reactions of the glycolysis.

Hydrolysis of polyurethane waste means decomposition of the material to its virgin components by treatment with water at elevated temperatures. The products are polyols and amines which are related to the virgin isocyanates. After purification, the polyols can be used for the production of new PUR, as well as the amines - after conversion into isocyanates by phosgenation. Since there are still some problems with the processing (e.g. the separation of the amines), the hydrolysis of PUR waste has not yet been used on a commercial scale.

In this work, a process of hydrolysis has been worked out which does not lead to the virgin components. The formation of these virgin components can be avoided by stopping the process before reaching the state of complete decomposition.

This partial hygrothermally decomposition was carried out in a twin-screw extruder at temperatures between 150 and 250 °C and addition of 10 wt.-% of water. The material used for this process was polyester-PUR waste from the footwear industry and was ground into

particles of 1-3 mm size. The products („hygrothermally decomposed polyurethane“; HD-PUR) were characterized by determination of the insoluble residue and melt viscosity. The hygrothermal decomposition was traced by infrared spectroscopy and by thermogravimetry combined with mass spectrometry. These examinations allowed a monitoring of the decomposition degree. Further, some information about the chemical processes during decomposition could be obtained.

Based on the specific properties (consistency upon decomposition stage, compound containing primary and secondary amines) of HD-PUR attempts were made to check its use in selected thermoset, rubber and thermoplastic combinations.

HD-PUR is quite well miscible with thermosets such as epoxy resins (EP) phenolic resins (PF), and unsaturated polyester resins (UP). This fact was utilized for replacing the expensive functionalized liquid rubbers, which are used for toughening of thermosets, by this cost-efficient recycling product. The mixing of HD-PUR, especially with EP, leads to a clear improvement of the mechanical properties like fracture toughness, fracture energy, and impact toughness. Due to this promising results, the emphasis for further investigations was placed on experiments with HD-PUR in EP. Two EPs (one trifunctional and one tetrafunctional) of Ciba were used. Examinations of fracture surfaces by scanning electron microscopy gave some information about the phase structure and the toughening mechanism. Dynamic-mechanical thermoanalysis made it possible - apart from the investigation of other mechanical properties - to determine the crosslink density which was then correlated with the fracture mechanical data. The addition of HD-PUR in small amounts (up to 20 wt.-%) led to improved toughness along with only slightly reduced stiffness. It should be noted, that even mixtures with 80 wt.-% HD-PUR gave a curable resin yet with reduced stiffness and temperature resistance. HD-PUR alone could act as hardener for epoxy resins. Further, one phenolic resin, one unsaturated polyester resin, and one vinylester-urethane hybrid resin were examined. The results were, compared to the experiments with EP, less promising.

Due to its rubber-like properties, especially when extruded at lower temperatures, HD-PUR seemed to be qualified for using as polymeric filler and extender in rubber recipes. Five sorts of rubbers (natural rubber, nitrile-butadiene-rubber, styrene-butadiene-rubber, epoxidized rubber and fluoro rubber) were mixed with HD-PUR in ratios of 10-20 wt.-%. If possible, standard recipes without further additives were used. The changes of the rheological properties and the vulcanization behaviour were checked. The results showed, that HD-PUR not only could be regarded as neutral filler, but also as a kind of reactive plasticizer which could influence the

vulcanization behaviour and the mechanical properties. Indeed, the vulcanization rate and the tear strength of natural rubber was increased. If there was any deterioration of the performance, this could be compensated by small variations of the related recipes. Some experiments were conducted with regard to the comparison of two different vulcanization systems and two different grades of carbon black.

The applicability of HD-PUR as modifier for thermoplastics has been checked by adding HD-PUR to poly(oxymethylene) (POM). The modification of POM with thermoplastic PUR is already the state of the art. Due to its thermoplastic properties, HD-PUR should be suitable for this application. Mixing of HD-PUR with POM was possible in amounts from 5 - 40 wt.-%. If 5 wt.-% of HD-PUR was added, the impact toughness of POM was slightly increased. Higher amounts of HD-PUR led to a decrease of impact toughness, tensile strength and Young's modulus.

Future works could provide the complete clarification of the chemical reactions during the hygrothermal decomposition. The related information could serve for improved process control and for extending the decomposition on PURs of polyether type. Further, the applicability of HD-PUR as toughening agent for other (brittle) materials should be checked. The modification of thermoplastics still offers a wide field of applications. Also the use of HD-PUR as reactive filler in rubber recipes could be worked out. Finally, some other applications for HD-PUR, e.g. as pressure sensitive adhesive, as sealing material or for sound and vibration damping could be tested.

ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN**Abkürzungen**

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy)
CT	Kompakt-Zugversuch (<u>c</u> ompact <u>t</u> ension experiment)
CTBN	carboxylfunktionalisierter Butadien-Acrylnitril-Kautschuk (<u>c</u> arboxyl-terminated <u>b</u> utadiene-acrylonitrile rubber)
CV	konventionelle Vulkanisation (<u>c</u> onventional <u>v</u> ulcanization)
DDS	Diaminodiphenylsulfon
DMTA	dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (<u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry)
DTG	Differenzialthermogravimetrie
ENR	epoxidierter Naturkautschuk (<u>e</u> poxidized <u>n</u> atural <u>r</u> ubber)
EP	Epoxidharz
FKM	Fluorkautschuk
FTIR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
HA-PUR	hygrothermisch abgebautes Polyurethan
HA-PUR-C	PUR, hygrothermisch abgebaut in Gegenwart von ϵ -Caprolactam
HA-PUR-G	PUR, hygrothermisch abgebaut in Gegenwart von Glycin
HDI	Hexandiisocyanat
MBTS	2,2'-Dibenzothiazyldisulfid
MDA	Diaminodiphenylmethan
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk (<u>n</u> itrile- <u>b</u> utadiene- <u>r</u> ubber)
NDI	Naphthylendiisocyanat
NR	Naturkautschuk (<u>n</u> atural <u>r</u> ubber)
PF	Phenol-Formaldehyd-Harz
POM	Poly(oxymethylen)

PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIM	Reaktionsspritzguss (reaction injection molding)
RRIM	verstärktes RIM-Material (reinforced reaction injection molding)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (styrene-butadiene-rubber)
Semi-EV	beschleunigtes Vulkanisationssystem (enhanced vulcanization)
TBBS	N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid
TDA	Diaminotoluol
TG-MS	Thermogravimetrische Analyse mit angeschlossener massenspektrometrischer Analyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGDDM	Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan
TGPAP	Triglycidyl-p-aminophenol
TMA	Thermomechanische Analyse
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UP	Ungesättigtes Polyesterharz

Formelzeichen

α	Umsatz beim TG-MS-Versuch
a [mm]	Länge der Kerbe einer CT-Probe
B [mm]	Dicke der CT-Probe
E'' [MPa]	Verlustmodul
E' [MPa]	Speichermodul
E^* [MPa]	komplexer Modul
E_R [MPa]	Modul des Gummielastizitätsplateaus
ϕ	Energie-Kalibrierungsfaktor
f	Formfaktor

F_{\max} [N]	maximale Kraft beim Zugversuch
G_c [kJ/m ²]	Bruchenergie (kritische Energiefreisetzungsrate)
IRHD	Internationaler Gummihärtegrad (international rubber hardness degree)
K_c [MPam ^{1/2}]	Bruchzähigkeit (kritischer Spannungsintensitätsfaktor)
m [mg]	aktuelle Masse beim TG-MS-Versuch
m_0 [mg]	Anfangsmasse beim TG-MS-Versuch
M_c [g/mol]	mittleres Molekulargewicht zwischen Vernetzungsstellen
MH [Nm]	höchstes Drehmoment der Vulkanisationskurve (Vernetzungskurve)
ML [Nm]	niedrigstes Drehmoment der Vulkanisationskurve (Vernetzungskurve)
ML(1+4) [°MU]	Mooney-Viskosität für normale Kautschukmischungen
MS(1+4) [°MU]	Mooney-Viskosität für sehr harte Kautschukmischungen
m_∞ [mg]	Restmasse beim TG-MS-Versuch
ρ [g/cm ³]	Dichte
R [J (K mol) ⁻¹]	allgemeine Gaskonstante
T [K]	absolute Temperatur
t_5 [min]	Anvulkanisationszeit (scorch time, oder kurz: scorch); auch: t_{S1}
t_{90} [min]	Zeit bis zum Erreichen von 90 % des maximalen Drehmoments bei der Vulkanisation
$\tan\delta$	mechanischer Verlustfaktor
T_{ER} [°C]	Temperatur bei Erreichen des Gummielastizitätsplateaus
T_g [°C]	Glasübergangstemperatur
t_{S1} [min]	Anvulkanisationszeit (scorch time, oder kurz: scorch); auch: t_5
u	Atom- und Molekülmasseneinheit (1u = 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops ¹² C, etwa 1,66•10 ⁻²⁴ g)
U [mJ]	beim CT-Versuch von der Probe aufgenommene Energie
W [mm]	Länge des Hebelarms bei der CT-Probe
$ E^* $ [MPa]	Betrag des komplexen Moduls

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Auch wenn ihr Anteil am gesamten Kunststoffverbrauch eher klein ist (Bild 1.1), stellen die Polyurethane (PUR) eine extrem vielgestaltige Kunststoffklasse dar [2].

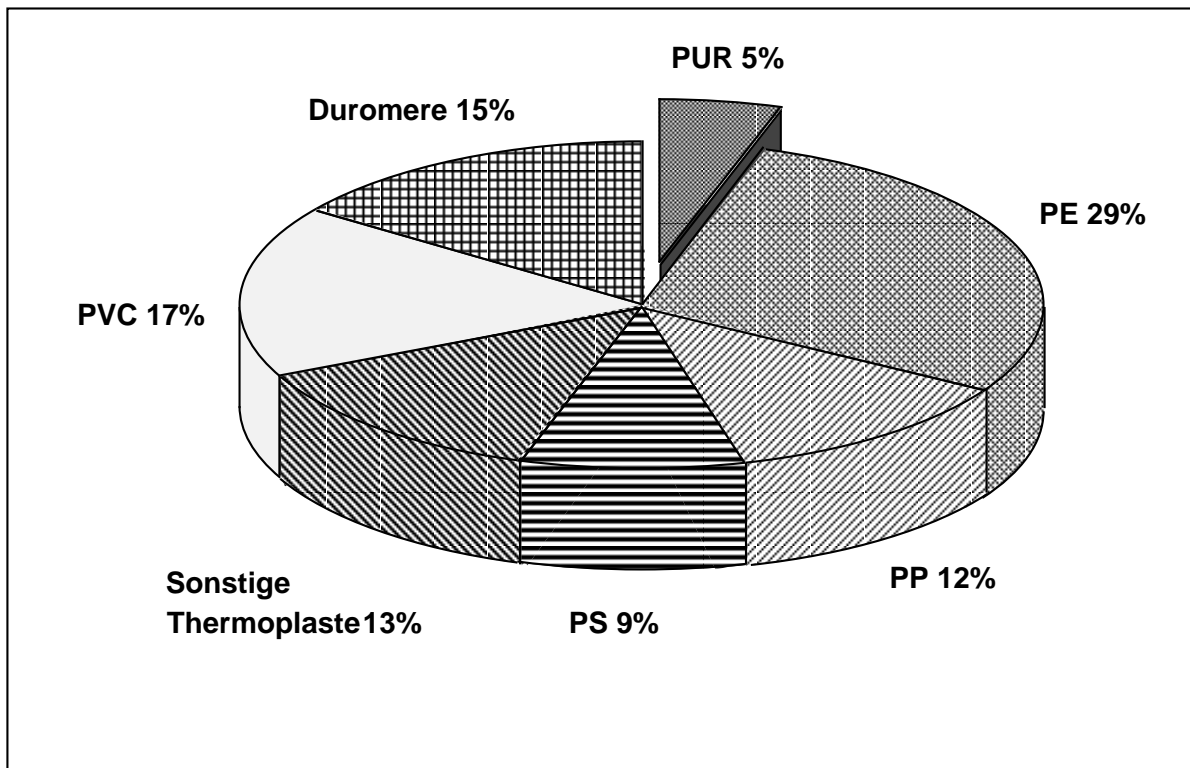


Bild 1.1: Anteil der wichtigsten Kunststoffe am Weltverbrauch (Quelle [1])

Das Spektrum reicht von Weichschaumstoffen und Hartschaumstoffen über thermoplastische PUR, vernetzte PUR, Elastomere bis hin zu Lacken und Klebstoffen. Von den Produktionskosten her zählen die PUR eher zu den hochwertigeren Kunststoffen. Das mag einer der Gründe sein, weshalb trotz des vergleichsweise geringen Abfallaufkommens schon früh nach Recyclingverfahren für PUR Ausschau gehalten wurde. Mittlerweile sind eine ganze Reihe von Verfahren zur Wiederverwertung von PUR-Abfällen entwickelt worden, ob diese nun direkt bei der Produktion anfallen oder vom Endverbraucher stammen (Tabelle 1.1). Allerdings sind etliche dieser Verfahren immer noch in der Erprobungsphase und nicht für alle PUR-Typen gibt es bereits geeignete Recyclingmöglichkeiten oder es fehlen sinnvolle Anwendungsfelder für die Recyclate [3-5].

In dieser Arbeit sollte ein Hydrolyseverfahren entwickelt werden, das nicht bis zur vollständigen Auftrennung des Polyurethans in seine Ausgangsbestandteile geführt, sondern zuvor abgestoppt wird. Hierbei sollten PUR-Partikel durch Extrusion unter Zugabe von Wasser teilweise in ihre Bestandteile zerlegt werden.

Table 1.1: Geschätzte wiederverwertete PUR-Mengen in Westeuropa (1996), unterteilt nach Recyclingverfahren [3].

Weichschäume, durch Flockenverbund wiederverwertet	30.000 t/Jahr in Westeuropa verarbeitet 60.000 t/Jahr zur Weiterverarbeitung nach Nordamerika geliefert
Klebpresen	4.000 t/Jahr
Glykolyse	2.000 t/Jahr
zu Pulver verarbeitet	1.000 t/Jahr
Energierückgewinnung in regionalen Müllverbrennungsanlagen	9.000 t/Jahr
Energierückgewinnung, sonstige	1.000 t/Jahr
SUMME	107.000 t/Jahr

Streng genommen handelt es sich dabei nicht um ein Recycling im engeren Sinne („primäres Recycling“ [6]), bei dem die Abfälle letzten Endes wieder in ihrer ursprünglichen Anwendung zum Einsatz kommen. Heutzutage wird der Begriff Recycling aber in der Regel weiter gefasst und beschreibt alle Formen der Wiederverwertung eines Werkstoffes; sogar die Verbrennung zum Zweck der Energiegewinnung wird dazugezählt [7]. Das durch Extrusion teilweise abgebaute Polyester-PUR besitzt interessante Eigenschaften. Es verhält sich einerseits kautschukähnlich (wenn bei niedriger Temperatur extrudiert), andererseits auch thermoplastisch. Bei höherer Temperatur behandeltes Polyester-PUR stellt eine weiche, knetbare und klebrige Masse dar. Ausgehend von diesen Eigenschaften wurde nach möglichen Anwendungen für dieses Zwischenprodukt gesucht. Aufgrund der kautschukähnlichen Eigenschaften kam zum einen der Einsatz als Zähmodifikator für Duromere anstelle der heute gebräuchlichen funktionalisierten Flüssigkautschuke in Frage. Eine weitere, naheliegende Möglichkeit stellte die Einarbeitung in Kautschukrezepturen dar. Als drittes Anwendungsfeld wurde die Zähmodifizierung von Thermoplasten, speziell Poly(oxymethylen) ausprobiert, wo heute bereits thermoplastische Polyurethane zum Einsatz kommen. Alle drei Verwertungsmöglichkeiten des teilabgebauten PUR hatten zunächst zum Ziel, kostspielige Neuprodukte (Kautschuk, thermoplastisches PUR) durch kostengünstige Recyclingprodukte zu ersetzen, ohne die Eigenschaften der so erzeugten Werkstoffe negativ zu beeinflussen. Darüber hinaus war es ein weiteres Ziel, völlig neue Werkstoffe mit neuen Einsatzmöglichkeiten herzustellen.

2. GRUNDLAGEN

2.1 Eigenschaften und Verwendung von Polyurethanen

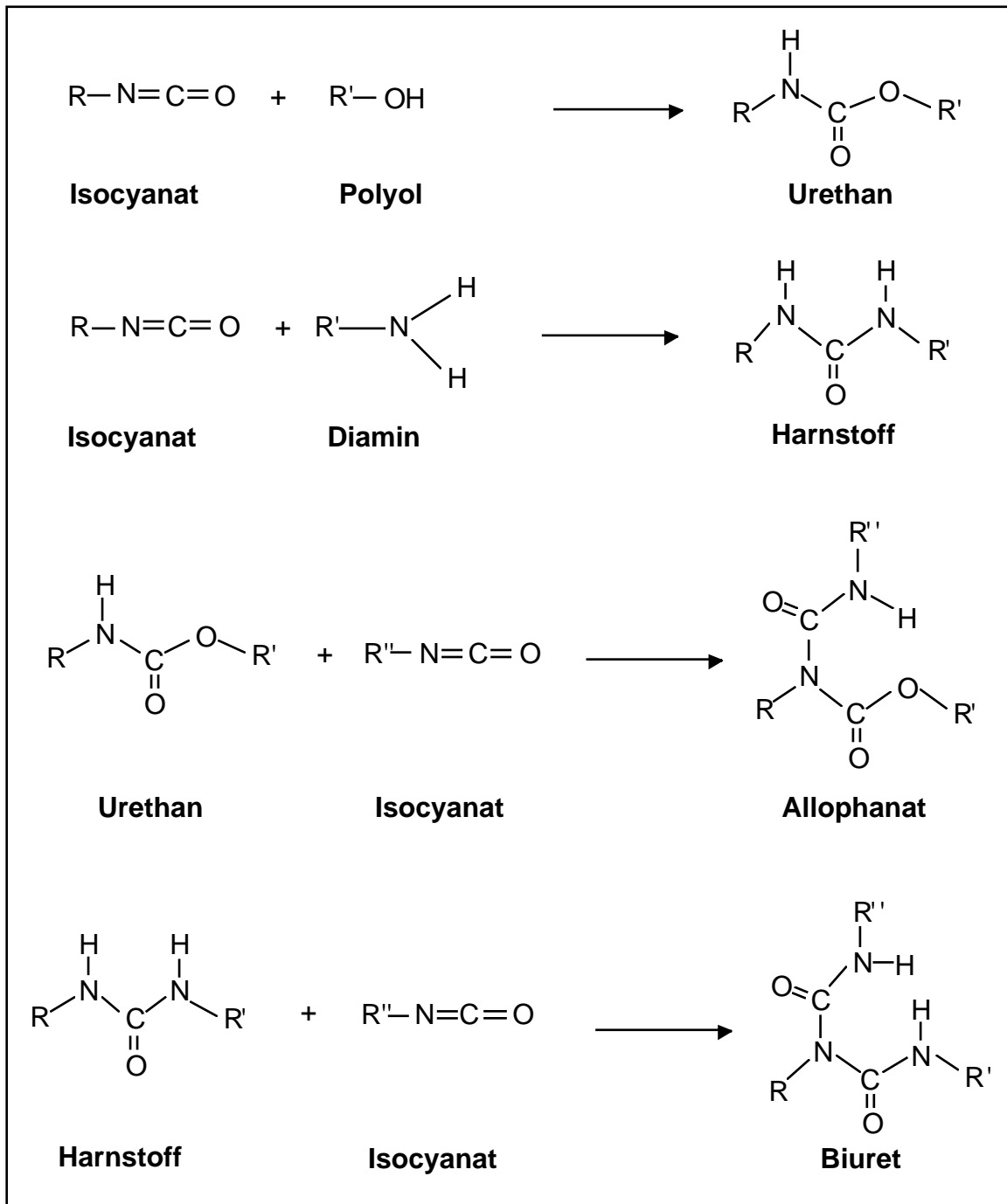


Bild 2.1: Bildungsreaktionen der wichtigsten Bindungen in Polyurethan

Polyurethane sind Produkte einer Polyaddition, bei welcher die Urethan-Bindung geknüpft wird (neben anderen Bindungen, siehe weiter unten). Urethan ist eine andere Bezeichnung für Carbaminsäureester, welcher seinerseits ein Amid-Derivat der Kohlensäure darstellt und von C.A. Wurtz 1849 erstmals beschrieben wurde [2]. Erzeugt wird die Urethan-Bindung durch (Poly-) Addition von Isocyanaten mit Alkoholen (Bild 2.1). Otto Bayer wendete diese Reaktion

1937 erstmals an, um di- und polyfunktionelle Isocyanate mit ebensolchen Hydroxyverbindungen umzusetzen. Die Urethan-Bindung hat der ganzen Klasse ihren Namen gegeben, obwohl ihr Anteil sehr klein sein kann; bei manchen PUR-Typen kann sie sogar ganz fehlen.

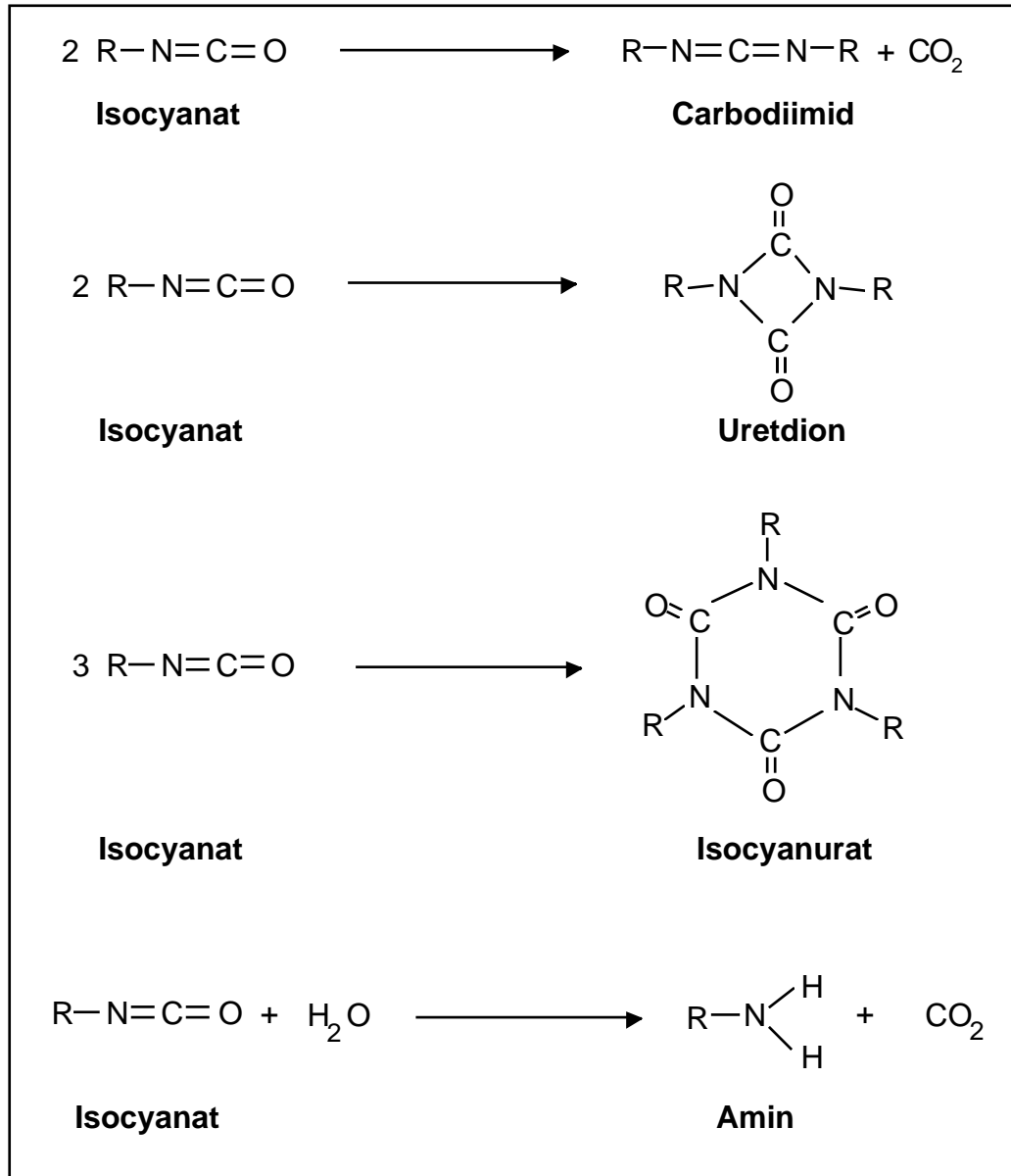


Bild 2.2: Reaktionen zwischen Isocyanatgruppen und der Isocyanatgruppe mit Wasser.

Die Reaktion der Isocyanatgruppe mit einer Hydroxylgruppe zu einer Urethanbindung ist nur eine der bei der PUR-Herstellung ablaufenden Umsetzungen, die Isocyanatgruppe kann z.B. auch mit Wasser reagieren (Bild 2.2) (entweder als Verunreinigung oder - z.B. bei der Schaumstoffherstellung - absichtlich zugesetzt), was zur Freisetzung von CO_2 und der Bildung eines primärenamins führt. Das CO_2 dient dann als Treibmittel zum Aufschäumen des Materials (chemisches Treibmittel). Das primäre Amin kann nun wiederum mit weiterem

Isocyanat reagieren, wobei eine Harnstoffbindung entsteht. Über diese Reaktion sind auch Polyharnstoffe zugänglich, die überhaupt keine Urethanbindung enthalten, allerdings trotzdem zur Gruppe der Polyurethane gerechnet werden. Die beiden erstgenannten Reaktionen führen lediglich zu einer Verlängerung der Ketten, nicht zu einer dreidimensionalen Vernetzung. Urethan und Harnstoff können nun aber ihrerseits mit weiterem Isocyanat reagieren, wobei Vernetzungsstellen entstehen und zwar im Falle von Urethan Allophanat, im Falle von Harnstoff Biuret (Bild 2.1). Auch Reaktionen der Isocyanatgruppen untereinander sind möglich; hierbei entstehen Uretdion, Isocyanurat und Carbodiimid (Bild 2.2). Die PUR stellen somit die Kunststoffklasse mit der größten Vielfalt an chemischen Bindungen dar.

Bei den Ausgangssubstanzen für die PUR-Produktion handelt es sich meistens nicht um Monomere im engeren Sinn, es kommen in der Regel sogenannte Präpolymere zum Einsatz. Im allgemeinen sind das entweder Polyether, die aus Ethylen- oder Propylenoxid und einem „Startalkohol“ hergestellt werden, oder Polyester aus Dicarbonsäuren und kurzkettigen Diolen. Polyether-PUR zeichnen sich durch gutes Tieftemperaturverhalten und hohe Hydrolysestabilität aus, sind aber anfällig gegenüber Licht und Sauerstoff in der Wärme. Polyester-PUR sind beständig gegen Licht- und Wärmealterung und besitzen, bedingt durch die zahlreicheren Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen, eine hohe Abriebfestigkeit; allerdings sind sie empfindlich gegenüber Hydrolyse. (Poly-)Amine erzeugen zusätzliche Harnstoffsegmente und können auf diesem Weg die Härte und die Temperaturbeständigkeit des PUR verbessern; außerdem erhöhen sie die Reaktionsgeschwindigkeit der Polyaddition.

Die Vielfalt bei den Isocyanaten, die für die PUR-Herstellung eingesetzt werden ist weitaus geringer, als bei den Polyolen. Im wesentlichen kommen Diphenylmethan-Diisocyanat (MDI), Toluol-Diisocyanat (TDI), Naphthylen-Diisocyanat (NDI) und Hexan-Diisocyanat (HDI) zum Einsatz, wobei MDI und TDI den bei weitem größten Anteil bilden. Hergestellt werden die Diisocyanate durch Phosgenierung der entsprechenden Diamine, also z.B. im Falle von MDI Diaminodiphenylmethan; auch die Hydrierung von Dinitroverbindungen ist möglich. Verfahren, die ohne das (hochgradig toxische) Phosgen auskommen, arbeiten bisher noch nicht wirtschaftlich.

Weiterhin kommen noch so genannte Vernetzer und Kettenverlängerer (kurzkettige Diole oder Diamine) sowie Katalysatoren (oft tertiäre Amine) zum Einsatz. Zum Aufschäumen des PUR dienen neben dem Wasserzusatz, der eine CO₂-Entwicklung zur Folge hat (so genanntes chemisches Schäumen; siehe oben) Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt unter den Verarbeitungstemperaturen des PUR liegt und die durch Verdampfen ein Auftreiben des Materials bewirken (so genanntes physikalisches Schäumen). Die lange Zeit übliche Verwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen wird aufgrund der schädigenden Wirkung dieser Stoffe auf die Ozonschicht heute weitgehend vermieden. Sie stellt aber immer noch ein großes Problem bei der Wiederverwertung der oft sehr langlebigen Schaumstoffe (vorwiegend aus Dämmschichten) dar.

Die einzelnen Komponenten können unmittelbar vor der Herstellung gemischt werden und reagieren dann in der Form aus („one-shot-Verfahren“). Es gibt aber auch einphasige PUR-Formulierungen, bei denen die Komponenten bereits gemischt sind, jedoch entweder die Isocyanat- oder die Hydroxylgruppen durch sogenannte Blockierungsmittel an der Reaktion gehindert werden. Die Blockierungsmittel werden beim Erwärmen abgespalten und die Mischung kann reagieren.

Werden langkettige (Polyester- oder Polyether-) Polyole zunächst mit einem Überschuss an Isocyanat zur Reaktion gebracht und anschließend mit kurzkettigen Diolen (z.B. Glykol) versetzt, so entstehen segmentierte lineare PUR mit sog. Hart- und Weichsegmenten. Die Polyether- oder Polyesterketten bilden die Weichsegmente, die kurzkettigen Diole im Wechsel mit dem Isocyanat die Hartsegmente. Letztere ziehen sich aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen gegenseitig an und bilden auf diese Weise physikalische Vernetzungsstellen. Auf diese Art entstehen thermoplastische Elastomere, die auf Spritzgussmaschinen verarbeitet werden können und gleichzeitig die elastischen Eigenschaften von vernetzten PUR aufweisen. Allerdings ist die Wärmeformbeständigkeit dieser Werkstoffe geringer als die von chemisch vernetzten.

Wegen ihrer Vielgestaltigkeit ist eine Klassifizierung der Polyurethane nicht ganz einfach; eine gebräuchliche Einteilung ist die in zellige Polyurethane oder Schaumstoffe (80 % der Produktion) und nichtzellige Polyurethane (20 % der Produktion); weitere mögliche Unterteilungen sind aus Tabelle 2.1 ersichtlich.

Tabelle 2.1: Einteilung der Polyurethane (nach [2])

PUR					
Schaumstoffe			Zellfreie PUR		
Weich-schaumstoffe	Hart-schaumstoffe	Integral-schaumstoffe	Kompakte PUR	Flächige PUR	Spezielle PUR
Blöcke	Blöcke	flexible Integral-schaumstoffe	Gieß- und Sprüh-elastomere	Lacke, Anstrichmittel, Beschichtungen	Fasern
weichelastische Formteile	Platten mit Deckschichten	harte Integral-schaumstoffe	thermo-plastische Elastomere	Textil-, Papier-, Lederbe-schichtungen	Mikro-kapseln
halbharte Füll-schaumstoffe	Dämm-(Füll-schaum-)stoffe	verstärkte Integral-schaumstoffe	PUR-Kautschuk	Klebstoffe	Gele
	Ortschaumstoffe			Bindemittel	Organo-Mineral-Produkte

Der mengenmäßige Anteil einiger Typen an der gesamten PUR-Produktion ist in Bild 2.3 dargestellt.

Auf einige der in Tab. 2.1 genannten Typen sei hier näher eingegangen.

Weichschaumstoffe finden vor allem Verwendung in der Möbel- und Kfz-Industrie. Sie können als Blöcke hergestellt werden, die dann durch Zuschnitt konfektioniert werden. Der dabei anfallende Verschnitt kann direkt wieder einem Recyclingprozess zugeführt werden. Formteile mit komplizierterer Geometrie werden auch direkt geschäumt, ebenso wenn z.B. Metallteile in Autositzen umschäumt werden sollen.

Hartschaumstoffe dienen in erster Linie zur thermischen Isolation (z.B. in Kühlschränken oder Gebäuden). Sie können ebenfalls als Blöcke hergestellt werden. Weiterhin gibt es Fertigteile für den Bausektor, die durch Aufbringen von Schaum auf eine Deckschicht bzw.

zwischen zwei Schichten produziert werden. Die sogenannten Ortschäume werden, wie der Name sagt, an Ort und Stelle geschäumt, z.B. beim Einfügen von Fensterrahmen.

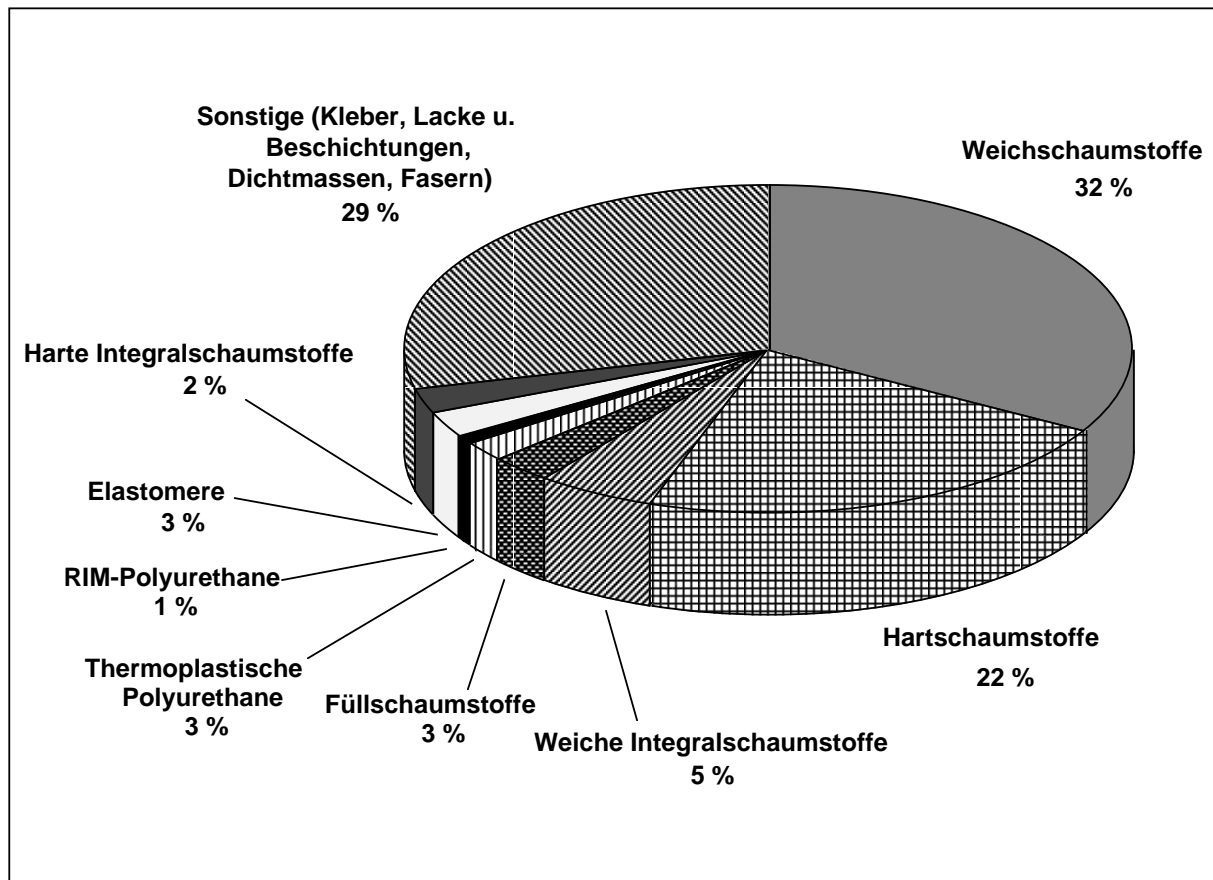


Bild 2.3: Anteil verschiedener PUR-Typen am Verbrauch in Westeuropa (Quelle [8])

Integralschaumstoffe zeichnen sich durch einen Dichtgradienten zwischen Kern- und Randbereich aus. Besagter Effekt wird durch geschickte Temperaturführung erreicht, wobei die Temperatur im Innern des Werkzeugs über der Siedetemperatur des Treibmittels liegt, in den Randbereichen jedoch darunter, so dass sich dort nichtzellige Bereiche ausbilden. Auf diese Weise können Werkstück und Deckschicht in einem Arbeitsgang produziert werden. Meistens werden für Integralschaumstoffe hochreaktive Formulierungen verwendet, was kurze Zykluszeiten ähnlich wie im Spritzguss zur Folge hat. Das entsprechende Verfahren wird RIM- (reaction injection molding) bzw. RSG- (Reaktionsspritzguss) Verfahren genannt. Aus diesem Grund hat sich für die Integralschaumstoffe auch die Bezeichnung RIM-Polyurethane eingebürgert. Werden Füllstoffe zur Verstärkung zugesetzt, so spricht man von RRIM (reinforced-RIM) -PUR. Integralschaumstoffe werden in unterschiedlichen Flexibilitätsgraden hergestellt und können auch nahezu zellfrei sein. Verwendung finden diese Werkstoffe z.B. in der Kfz-Industrie.

Thermoplastische PUR bestehen aus weitgehend linearen Ketten, die nur physikalisch über die Hartsegmente vernetzt sind. Sie zeichnen sich durch die leichte Verarbeitung auf üblichen Spritzgussmaschinen aus. Ihr Nachteil ist die - verglichen mit den vernetzten PUR - erhöhte Kriechneigung vor allem in der Wärme.

PUR-Kautschuke bestehen ebenfalls aus linearen Ketten, die ähnlich wie bei der Vulkanisation von Gummi nachträglich vernetzt werden. Dabei unterscheidet man peroxidvernetzbare von schwefelvernetzbaaren PUR-Kautschuken; letztere enthalten in der Polymerkette Doppelbindungen. Sie können auf Maschinen der Gummiindustrie verarbeitet werden. Gegenüber Gummi zeichnen sie sich durch günstiges Tieftemperaturverhalten sowie Beständigkeit gegen bestimmte Lösemittel aus.

2.2 Recyclingverfahren und Anwendungen der Recyclate

2.2.1 Werkstoffliche Verfahren

Als werkstoffliche Verfahren werden Recyclingmethoden bezeichnet, bei denen das Material chemisch nicht, oder allenfalls geringfügig verändert wird. Unterteilen kann man diese Gruppe der Recyclingverfahren in solche ohne und solche mit weiteren Zusätzen [9-11].

2.2.1.1 Ohne Zusatzstoffe

Weitgehend ohne Zusätze kommen *Fließpressen* und *Spritzguss* aus [12]. Ersteres wird beschrieben für RIM- und RRIM-Polyurethane sowie für PUR-Weichschaumstoffe [13]. Weniger geeignet sind Hartschaum und harter Integralschaum mit einem hohen Hartsegmentanteil und extrem polyfunktionellen kurzkettigen Polyolkomponenten. Es sind keine Zusatzstoffe erforderlich, d.h. die Recyclingquote liegt bei 100%.

Wird Granulat aus Thermoplasten bei erhöhter Temperatur zusammengepresst, so „schmelzen“ die Partikel zu einer neuen Form zusammen. Bei den eingangs genannten Materialien handelt es sich aber um vernetzte Polyurethane, also keine thermoplastischen Werkstoffe. Dennoch ist ein Fließpressen möglich, auch wenn das Material im allgemeinen nicht schmelzbar ist. Um diesen Vorgang beschreiben zu können, wurde eine Modellvorstellung entwickelt: das chemische Gleichgewicht bei der Bildung der Urethan-Bindung verschiebt sich bei erhöhter Temperatur deutlich auf die Seite der Edukte. Aus diesem Grund werden während des Aufheizens beim Fließpressen einige Urethan-Bindungen gelöst. Beim Zusammenpressen der Partikel können somit neue Bindungen über die Korngrenzen hinweg gebildet werden, die dann beim anschließenden Abkühlen dauerhaft geschlossen werden (Umurethanisierungsreaktion) [14].

Das PUR-Granulat (0,2 - 1 mm) wird auf ca. 150° C vorgewärmt, in die Form eingetragen und bei 170 - 190° C ca. 1 - 2 min mit 350 bar verpresst. Anschließend läßt man die Form ohne Druck erkalten. Besonders geeignet ist das Verfahren für dreidimensionale, nicht zu große Teile. Bei großflächigen, plattenförmigen Teilen ist die Erzeugung des nötigen Pressdrucks problematisch. Schwierig ist auch das Erzielen einer optisch einwandfreien Oberfläche. Gute Erfahrungen wurden z.B. mit Automobilteilen im Nichtsicht-Bereich gemacht; ihre Eigenschaften weichen nicht von solchen Teilen ab, welche aus Neuware hergestellt wurden. Im ungünstigsten Fall kann es zu einem leichten Abfall bei Bruchdehnung, Schlagzähigkeit und E-Modul kommen. Anwendungen von Fließgepressten PUR-Weichschaumteilen sind bisher noch nicht bekannt geworden.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) lassen sich selbstverständlich mittels *Spritzguss* oder *Extrusion* wiederverwerten. Für den Spritzguss von nicht-thermoplastischen Polyurethanen gilt im Prinzip das beim Fließpressen genannte, auch diese lassen sich mit thermischen Methoden zu neuen Werkstücken umformen.

Die thermoplastische Verarbeitbarkeit läßt sich mit Hilfe von TMA- und TGA-Messungen beurteilen: Liegt die Schmelztemperatur unter der Zersetzungstemperatur, so ist eine thermoplastische Verarbeitung auf Spritzgussmaschinen möglich [15].

Die für die Wiederverwertung bestimmten Abfälle sollten möglichst sortenrein vorliegen, zumindest eine Trennung in Polyether- und Polyester-Polyurethane ist anzustreben. Bei der Verwendung nicht-thermoplastischer Polyurethane verbessert der Zusatz von 10-50 Gew.-% TPU die Verarbeitungseigenschaften.

Bei der Wiederverwertung von TPU wird das Eigenschaftsniveau der Originalwerkstoffe wieder erreicht. Für Rezyklate aus nicht-thermoplastischen Polyurethanen kommen Sekundäranwendungen, wie z.B. Verstärkungsteile in Schuhsohlen in Frage.

2.2.1.2 Mit Zusatzstoffen

Zu den werkstofflichen Recyclingverfahren mit Zusatzstoffen zählen *Flockenverbund*, *Klebpresen* und die *Pulvereinarbeitung*.

Das Verfahren zur Herstellung von Flockenverbundwerkstoffen stellt die älteste Methode zur Verwertung von Polyurethanen dar. Verwendet werden Polyurethan-Weichschaum-Abfälle, die bei der Konfektionierung von Schaumstoffblöcken oder als Ausschussteile bei der Formverschäumung anfallen. Problematisch sind Schaumstoffe aus dem Bausektor, da sie in der Regel Flammschutzmittel enthalten, die vor allem bei älteren Materialien als toxisch eingestuft werden müssen.

Als Kleber werden vor allem solche auf Polyurethanbasis eingesetzt, wobei sowohl Zweikomponenten- als auch Einkomponentenkleber zum Einsatz kommen.

Der zu Flocken zerkleinerte Weichschaum (Flockengröße zwischen 5 und 25 mm, möglichst einheitliche Größe) wird in einer Mischtrommel mit dem Kleber besprüht, in eine Form eingebracht und bis zur gewünschten Rohdichte zusammengepreßt. Beheizen des gepressten Materials verkürzt die Entformungszeit erheblich; günstig ist das Durchleiten von Wasserdampf. Nach dem Entformen müssen die Teile noch einige Tage ausgelagert werden.

Eine große Menge von PUR-Flockenverbundmaterial wird für die Herstellung von Teppichbodenunterlagen, wie sie in den USA sehr häufig verwendet werden, benötigt. Als weitere Anwendungen sind Einlagen für Gymnastikmatten, Verpackungsmaterial für stoßgesicherten Transport, federnde Schichten in Schwingböden für Sporthallen, Schalldämpfungsmatten, vorzugsweise in Automobilen, Liegenauflagen in LKW-Fahrerkabinen sowie Versteifungselemente in Möbelpolstern, Autositzen, Kopfstützen und Armlehnen zu nennen.

Das *Klebpresen* [16] erfolgt ähnlich wie die Herstellung von Flockenverbundwerkstoffen und lehnt sich stark an die Spanplattentechnologie an. Als Ausgangsmaterialien eignen sich fast alle PUR-Produktionsabfälle inklusive Verbundwerkstoffe; Sortenreinheit ist nicht Bedingung, aber für eine reproduzierbare Einstellung der Eigenschaften wünschenswert.

Als Bindemittelsysteme wurden MDI-Polyisocyanat, Bindemittel auf Polyurethanbasis, Klebharze (z.B. Epoxidharze), Leimdispersionen in Form von Kalt- und Heißleimen aus der Holzindustrie sowie Wasserglas erprobt. Bisher hat sich nur MDI-Polyisocyanat/Wasser (also eigentlich MDI-Harnstoff) durchgesetzt.

Beim Klebpresen wird das zerkleinerte Material (10 mm Körnung) zunächst in einer Mischtrommel mit Kleber benetzt und anschließend in einer Kaltpresse vorverdichtet. Das erhaltene Halbzeug kann dann in eine Form eingebracht und heiß verpresst werden (die Presstemperatur liegt in der Regel zwischen 140 und 220° C, der Pressdruck zwischen 5 und 50 bar).

Durch Klebpresen erhaltene Platten können wie Spanplatten aus Holz weiterverarbeitet werden und diese in vielen Bereichen wie z.B. in Feuchträumen ersetzen. RIM- und RRIM-Polyurethane können auch z.B. zu Bürstenkörpern verarbeitet werden, welche signifikante Vorteile gegenüber solchen aus Holz besitzen, wie z.B. Unempfindlichkeit gegen Nässe.

Beim Verfahren der *Pulvereinarbeitung* wird frischen PUR-Formulierungen fein zerkleinerter PUR-Abfall zugesetzt. Sollen die Partikel in Schaumstoff eingearbeitet werden, so darf ihr Durchmesser die Größe der Knoten im Schaumstoffgerüst nicht übersteigen, da sonst die Struktur erheblich gestört wird. Bei üblichen Schaumstoffen entspricht das etwa einer Partikelgröße zwischen 100 und 200 µm, auch im Hinblick auf eine einwandfreie Oberfläche ist ein möglichst kleiner Korndurchmesser anzustreben.

Die Verarbeitung erfolgt im sogenannten 2- oder 3-Strom-Verfahren. Wird bei der Verarbeitung ein Amin-Vernetzer eingesetzt, so darf dieser nicht mit dem Pulver in Kontakt kommen. Der Vernetzer würde sonst vom Pulver absorbiert, was zu starken Prozessungenauigkeiten führen kann; das gleiche gilt für alle weiteren Zusätze. Daher mischt man das Pulver zunächst mit einem Teil der Polyolkomponente (Strom 1). Dem zweiten Teil der Polyolkomponente werden der Amin-Vernetzer sowie alle weiteren Zusatz- und Hilfsstoffe beigemischt (Strom 2). Den dritten Strom bildet schließlich die Isocyanat-Komponente. Verwendet man glykolvernetzte Systeme, so ist eine Auftrennung der Polyolkomponente nicht nötig (2-Strom-Verfahren).

2.2.2 Rohstoffliche Verfahren

Die rohstofflichen Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass der Werkstoff dabei in seiner chemischen Struktur verändert wird. In der Regel handelt es sich dabei um einen Abbau in Richtung der Ausgangsprodukte, wobei allerdings auch Verbindungen entstehen können, die mit den Ausgangsprodukten nicht identisch sind. Zu den rohstofflichen Recyclingverfahren zählen Pyrolyse, Hydrierung und Chemolyse, wobei letztere je nach eingesetztem Abbaureagenz weiter in Hydrolyse, Glykolyse, Aminolyse [17-20], Acidolyse [21, 22] etc. unterteilt werden kann. Weiterhin gibt es noch Verfahren, bei denen PUR-Abfälle in organischen Lösungsmitteln [23], in Isocyanaten [24-26] oder Polyolen [27, 28] gelöst bzw. angequollen und mechanisch zerteilt werden, um schließlich wieder in den PUR-Herstellungsprozess eingeschleust zu werden. Obwohl hier keine chemische Umsetzung stattfindet, kann man doch eher von rohstofflichen als von werkstofflichen Verfahren sprechen. Versuche wurden auch zur Aufbereitung mittels überkritischem Wasser gemacht [29].

Prinzip der Chemolyse

Die Chemolyse basiert im Prinzip darauf, dass Bindungen im PUR-Netzwerk durch Einwirkung eines bestimmten Reagenz gespalten werden [30]. Chemolyseempfindlich sind sämtliche kettenverlängernden und vernetzenden Bindungen, wie Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat- sowie Esterbindungen bei Polyester-PUR. Die Art der entstehenden Spaltprodukte hängt vom jeweiligen Reagenz ab (Bild 2.4). So liefert die Hydrolyse das Ausgangspolyol (bei Polyethern) sowie das dem eingesetzten Isocyanat analoge primäre Diamin. Die Glykolyse stellt eine Umesterungsreaktion dar, Amine entstehen nur als Produkte von Nebenreaktionen. Bei der Aminolyse werden die den ursprünglichen Isocyanaten analogen primären Diamine sowie Harnstoffe erhalten, die nach Hydrolyse Aminoalkohole und CO₂ ergeben. Außerdem sind in Bild 2.4 drei thermische Spaltreaktionen aufgeführt, die bei Chemolysereaktionen oft als Nebenreaktionen ablaufen können.

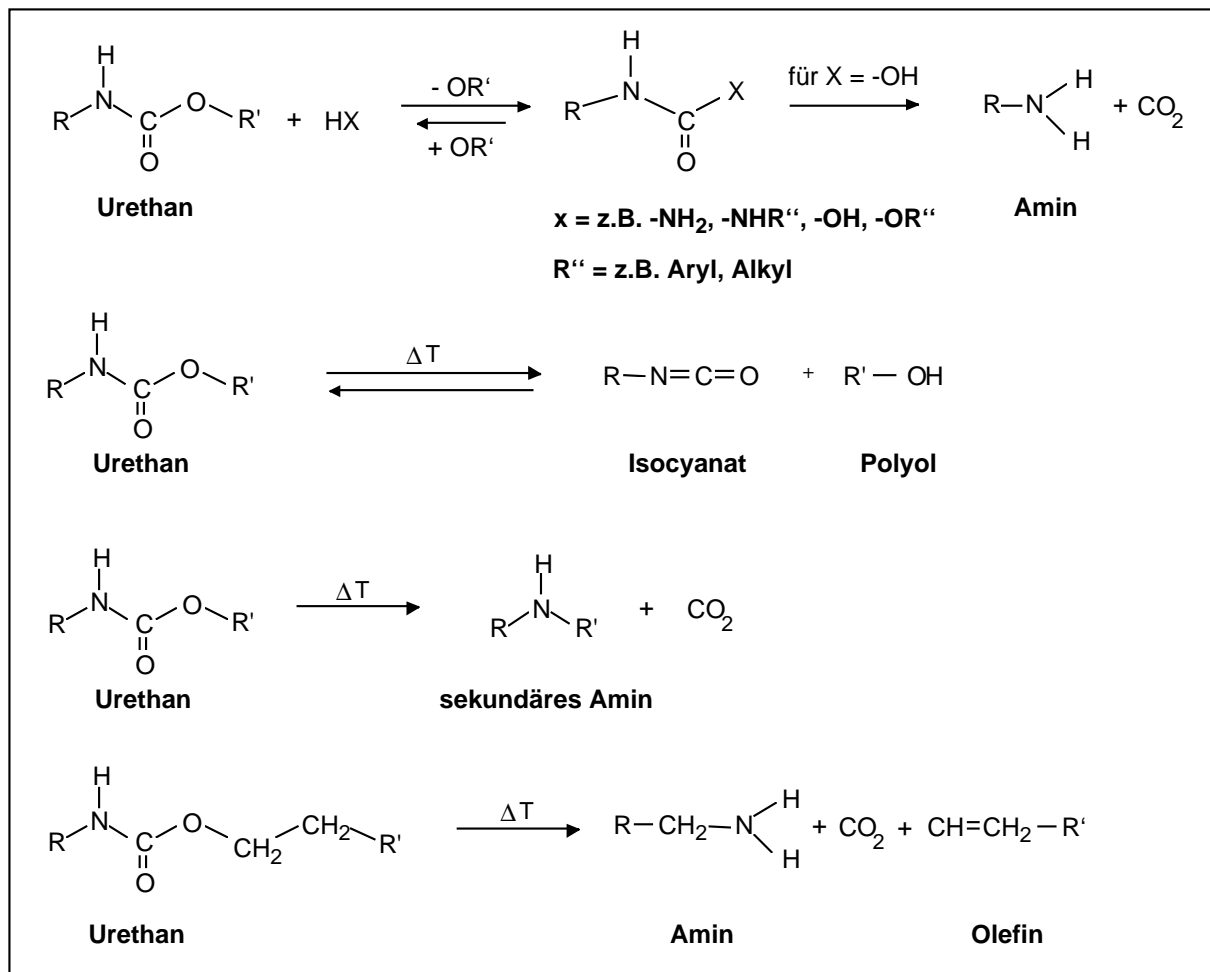


Bild 2.4: Thermo- und Chemolysereaktionen der Urethanbindung

Das Verfahren der *Glykolyse* basiert auf einer Umesterungsreaktion [4, 31-34]. Das zur Wiederverwendung bestimmte PUR-Material wird mit einem Diol (in der Regel ein Glykol) behandelt, wobei die ursprünglich eingesetzten Polyole zurückerhalten werden. Die Isocyanate werden bei Spaltung der Urethangruppen als niedermolekulare Urethane freigesetzt, bei der Harnstoffgruppen-Spaltung entstehen die entsprechenden Amine. Die Zusammensetzung des Glykolysates entspricht nicht jener der ursprünglich eingesetzten Mischung.

Als Nebenreaktion tritt vor allem die Hydrolyse der Urethangruppen unter Aminbildung auf. Die Amine aus dieser Reaktion und aus der Harnstoffspaltung entsprechen den eingesetzten Diisocyanaten, also hauptsächlich MDA (Diamino-diphenylmethan) und TDA (Toluoldiamin). Sie müssen gemäß der Gef. Stoff V, Anhang II als Cancerogene eingestuft werden. Bei der Umsetzung des Glykolysates mit Isocyanaten zu neuen Polyurethanen werden sie zwar ins Gerüst eingebunden und damit unschädlich gemacht, bei der Handhabung des Glykolysates müssen aber Schutzmaßnahmen getroffen werden, was dessen Marktfähigkeit beeinträchtigen könnte. Dies gilt in besonderem Maße für PUR-Typen, die viele Harnstoffbindungen enthalten, wie z.B. Hartschäume. Es empfiehlt sich also, die aromatischen Amine mit geeigneten Methoden zu entfernen, z.B. durch Zusatz von Glycidethern [35].

Die Glykolyse ist mit Weich- und Hartschaumstoffen, RIM-Polyurethanen, Elastomeren möglich. Beim Recycling faserverstärkter Werkstoffe können die Fasern entweder durch Filtrieren des Glykolysates abgetrennt werden, oder aber zur Herstellung neuer faserverstärkter Werkstoffe im Glykolysat verbleiben.

Für die Glykolyse sind sowohl Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren entwickelt worden. Die heutigen Verfahren arbeiten sämtlich bei Normaldruck. Die Temperatur liegt in der Regel zwischen 180 und 220° C; die Reaktionszeit liegt zwischen 1,5 und 4 Stunden.

Die Glykolyse braucht nicht bis zum vollständigen Abbau des Polyurethan-Gerüsts geführt zu werden, es genügt der Abbau bis zu einer Viskosität, die eine Weiterverarbeitung erlaubt. In diesem Fall sind noch größere Bausteine des original-PUR im Glykolysat enthalten, wodurch ein weitgehender Erhalt der Werkstoffeigenschaften des Recycling-PUR im Vergleich zum original-PUR möglich ist. Das Glykolysat kann bis zu einem Anteil von 30% dem Frischpolyol beigemischt werden.

Glykolysate aus sortenreinen PUR-Abfällen können wieder zur Produktion des original-PUR eingesetzt werden (geschlossener Kreislauf), solche aus gemischten PUR-Abfällen eignen sich im allgemeinen nur für die Produktion von Hartschaumstoffen oder für nichtzellige Polyurethane.

Die *Hydrolyse* [36-38] verläuft ähnlich wie die Glykolyse, nur dass anstelle der Diöle Wasser verwendet wird. Als Hauptreaktionsprodukte fallen die ursprünglich eingesetzten Polyole sowie die den Isocyanaten entsprechenden Amine an (Bild 2.5). Pro abgebauter Urethangruppe wird ein Molekül CO₂ frei. Beim Abbau einer Harnstoffgruppe entstehen zwei Amin-Bruchstücke sowie ein Molekül CO₂. Diese beiden Reaktionen sind infolge des entweichenden CO₂ vollständig und irreversibel. Bei Polyester-Polyurethanen werden auch die Ester-Gruppen gespalten; diese Reaktion ist hingegen reversibel und läuft nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtsumsatz.

Im Gegensatz zur Glykolyse, wo primäre Amine lediglich als Nebenprodukte entstehen, fallen sie bei der Hydrolyse als ein Hauptbestandteil, bei der Hydrolyse von PUR-Hartschaum sogar als überwiegendes Produkt an. Eine einfache Entaminierung wie bei der Glykolyse kommt hier nicht in Frage, vielmehr ist, um das Hydrolysat sinnvoll verwerten zu können, eine Trennung des Polyol-Amin-Gemisches erforderlich. Die Amine können dann nach entsprechender Aufbereitung einer Phosgenierung zur Herstellung von neuem Isocyanat zugeführt werden. Die Hydrolysataufbereitung und erst recht die Phosgenierung erfordern eine aufwendige technische Ausstattung sowie qualifiziertes Fachpersonal. Aus diesen Gründen verbietet sich das Verfahren der Hydrolyse direkt in den PUR-verarbeitenden Betrieben.

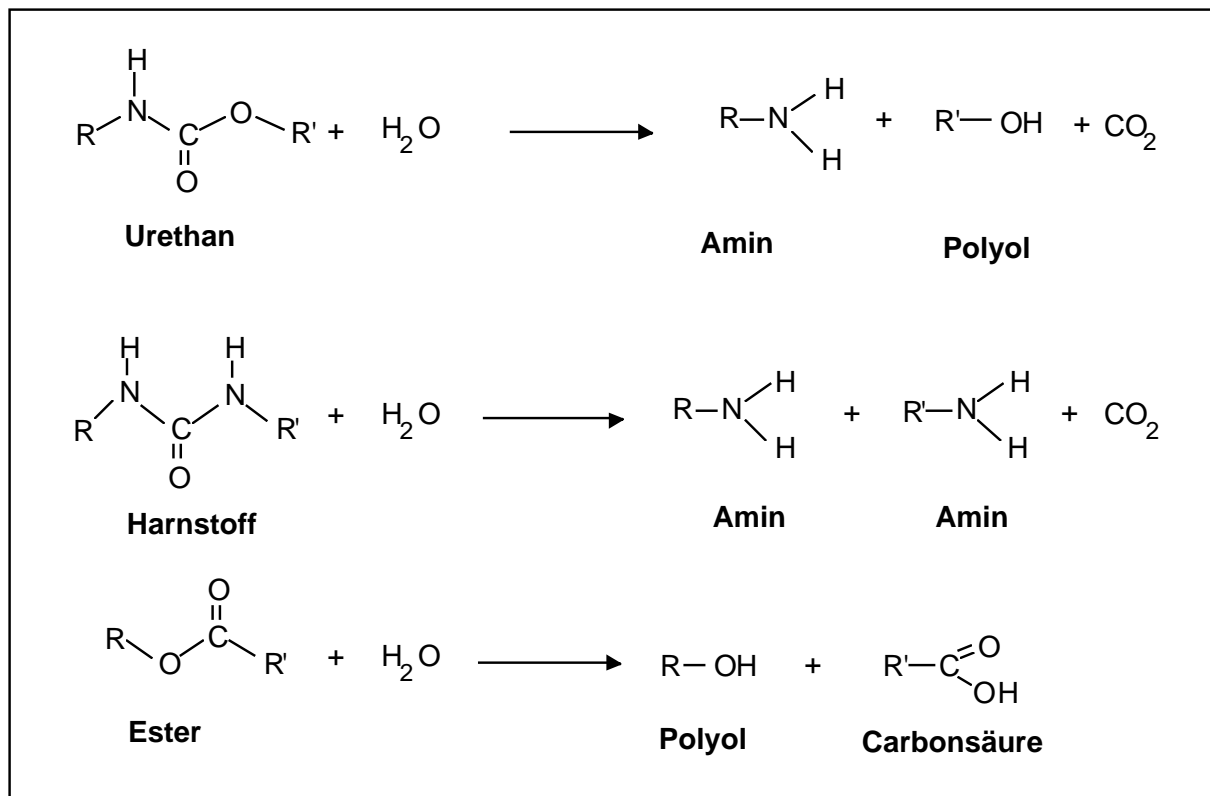


Bild 2.5: Hydrolysereaktionen von Urethan-, Harnstoff- und Esterbindung

2.2.3 Energie-Wiedergewinnung

Die Verfahren des sogenannten energetischen Recyclings werden oftmals gar nicht zu den Recyclingmethoden gezählt. Gleichwohl handelt es sich hierbei um eine ernst zu nehmende Alternative zu den übrigen Recyclingmethoden, falls diese technisch nicht möglich oder wirtschaftlich nicht sinnvoll sind; z.B. bei nicht sortenreinen oder sonstwie stark verunreinigten Abfällen. Der Brennwert von PUR entspricht in etwa dem von Braunkohle [39].

Zu den energetischen Verfahren zählen die einfache Verbrennung (selbstverständlich mit einer wirkungsvollen Abgasreinigung) und ferner auch Pyrolyse und Hydrierung, sofern die Produkte dieser Verfahren verbrannt werden.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Hygrophischer Abbau von Polyurethan

3.1.1 Materialien

Als Rohmaterial dienten zwei Polyester-PUR Typen, die von der Firma ECCO (Feira, Portugal) zur Verfügung gestellt wurden. Der erste Typ wies aufgrund hoher Zelligkeit eine geringe Rohdichte auf („zelliges Polyester-PUR“) der zweite Typ war kompakter und wies kaum Zellen auf („kompaktes Polyester-PUR“). Das kompakte Polyester-PUR war nur in einer Mischung mit dem zelligen PUR erhältlich. Die Hauptkomponenten der beiden Typen waren bis auf den Katalysator identisch. Als Polyolkomponente diente Routanol H 943/1, als Isocyanat Elastopan SP 4130, beide von Elastogran (Villanova d’Asti, Italien). Routanol H 943/1 ist laut Herstellerangaben ein Prepolymer aus Adipinsäure und einem Gemisch aus verschiedenen Diolen, Elastopan SP 4130 ein Präpolymer aus Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Die Katalysatoren waren für das zellige Polyester-PUR KX 687/15, für das kompakte Polyester-PUR KX 686/41, ebenfalls beide von Elastogran. Beide Katalysatoren sind Zubereitungen aus tertiären Aminen und Kettenverlängerern. KX 687/15 enthält im Gegensatz zu KX 686/41 zusätzlich Wasser, was zu einem Aufschäumen des PUR während der Reaktion führt (siehe Abschnitt 2.1).

3.1.2 Abbauprozess im Extruder

Der Versuchsaufbau des Abbauprozesses ist in Bild 3.1 a schematisch dargestellt. Die in einer luftgekühlten Schneidmühle auf eine Partikelgröße von 1-3 mm zerkleinerten PUR-Produktionsabfälle wurden zunächst in einem Eimer mit 10 Gew.-% Wasser gründlich vermischt. Die auf diese Weise angefeuchteten PUR-Partikel wurden dann in den Einfülltrichter eines Doppelschneckenextruders (Fa. Werner & Pfleiderer, ZSE 25; Schneckenkonfiguration siehe Bild 3.1.b) dosiert. Der Extruder besitzt vier Heizzonen von denen die erste, der Einfüllzone am nächsten gelegene, unbeheizt gelassen wurde. Die restlichen drei Zonen wurden jeweils auf die gleiche Temperatur aufgeheizt und zwar in Abhängigkeit vom gewünschten Abbaugrad auf 150 °C bis 250 °C. Die Schneckendrehzahl wurde immer einheitlich bei 30 Umdrehungen pro Minute belassen. Die mittlere Verweilzeit des PUR im Extruder betrug dann etwa 5 min. Sie wurde folgendermaßen bestimmt: ein Kügelchen aus PUR, das zuvor mit Kristallviolett angefärbt worden war, wurde zusätzlich zu den PUR-Partikeln in den Einfülltrichter gegeben, gleichzeitig wurde der Strang an der Extruderdüse abgeschnitten. Die Zeit von der Zugabe des Farbkügelchens bis zum Erscheinen der Farbe an der Oberfläche des extrudierten Stranges wurde gestoppt. Da die Farbe im Innern des Stranges schon früher aus der Düse ausgetreten war, wurde nach Versuchsende der Strang so lange Stück für Stück abgeschnitten, bis keine Farbe mehr zu sehen war. Aus dem ebenfalls ermittelten Massendurchsatz und dem Gewicht des extrudierten Strangabschnitts konnte dann die minimale Verweilzeit berechnet werden.

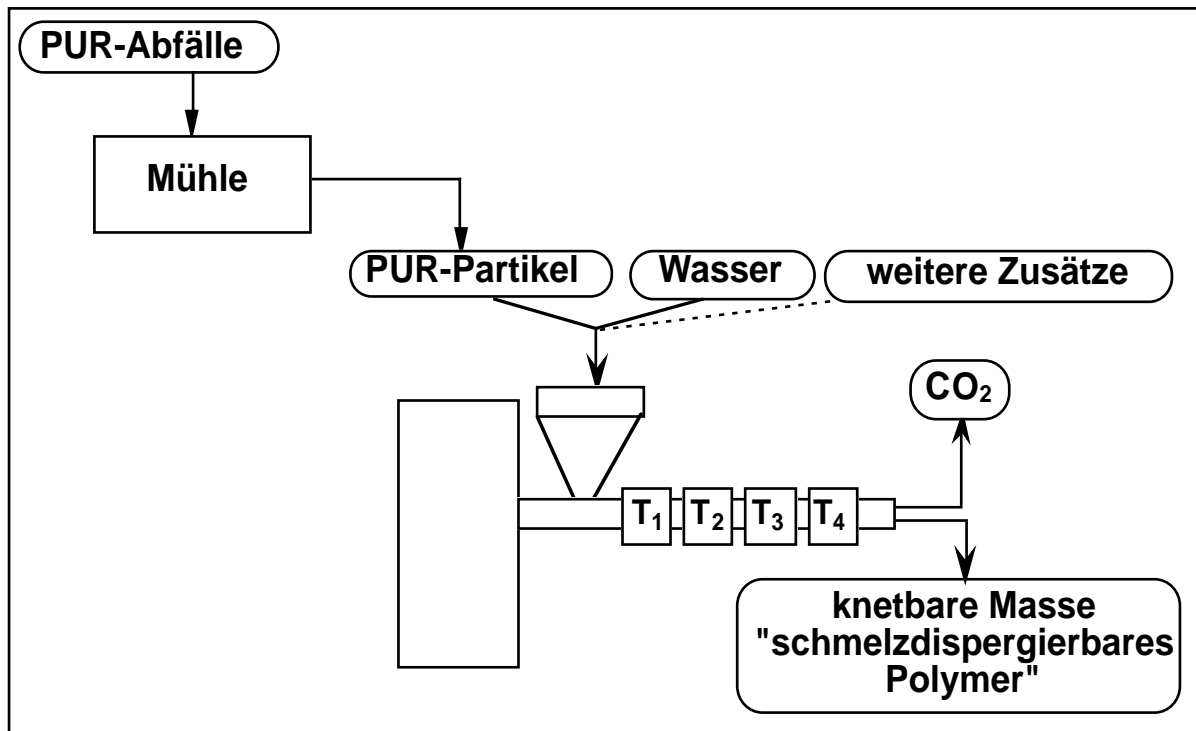


Bild 3.1 a: Prozess-Schema des hygrothermischen Abbaus von PUR im Extruder

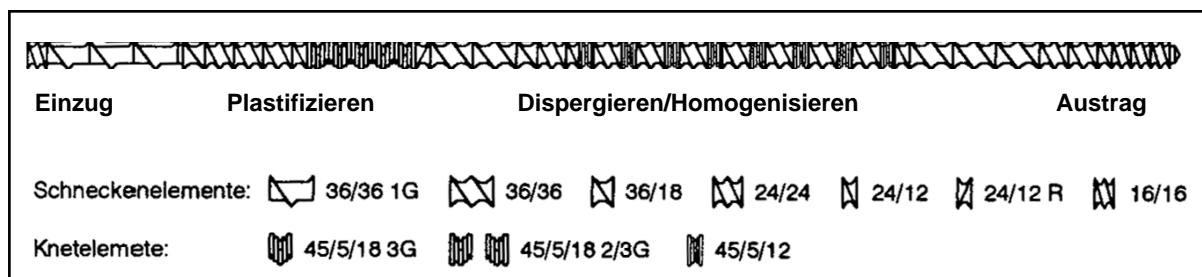


Bild 3.1 b: Konfiguration der Extruderschnecke

Das Extrusionsprodukt fiel bei Temperaturen um 150 °C als Strang, bei Temperaturen von 170-200 °C als Schmelze an, die zu einer gummiähnlichen Masse erstarrte und bei über 220 °C als plastische, klebrige Masse.

Obgleich das teilabgebaute PUR bereits funktionelle Gruppen enthält, wurden Versuche unternommen, zusätzliche Funktionalitäten einzuführen. Es ist bekannt [22], dass bifunktionelle Verbindungen, die entweder Amin- oder Carboxylgruppen (oder beides) enthalten, in der Lage sind, die Netzwerkstruktur im PUR aufzubrechen und darüber hinaus zusätzliche Funktionalitäten zu bilden. Als bifunktionelle Verbindungen wurden einerseits die Aminosäure Glycin gewählt, die sowohl eine Amingruppe als auch eine Carboxylgruppe aufweist; zum

anderen ϵ -Caprolactam, welches nach Hydrolyse ebenfalls beide funktionelle Gruppen besitzt. Glycin bzw. ϵ -Caprolactam wurden vor dem Extrusionsprozess in einem Anteil von 5 Gew.-% dem PUR-Wasser-Gemisch (im Wasseranteil gelöst) zugesetzt.

Für die Extrusionsprodukte wurden folgende Abkürzungen eingeführt: HA-PUR (hygrophisch aggebautes PUR) für nur mit Wasser extrudiertes PUR, HA-PUR-G für solches mit Glycin-Zusatz und HA-PUR-C für solches mit Zusatz von ϵ -Caprolactam.

Das an der Extruderdüse austretende Abgas wurde zur Prüfung auf CO_2 mittels einer Wasserstrahlpumpe und einer Waschflasche durch eine gesättigte Bariumhydroxyd-Lösung gesaugt. Eine auftretende Trübung infolge Bildung von schwerlöslichem Bariumcarbonat zeigte die Anwesenheit von CO_2 an.

3.1.3 Charakterisierung des abgebauten Polyurethans

Ziel der Charakterisierung des teilabgebauten PUR war einerseits, Hinweise auf die ablaufenden chemischen Reaktionen im Verlauf des Abbauprozesses zu erhalten, andererseits, Möglichkeiten zur Überwachung der Qualität der Abbauprodukte aufzuzeigen.

3.1.3.1 Infrarotspektroskopie

Die Probenpräparation hing von der Art des zu untersuchenden Materials ab. Unbehandeltes und wenig abgebautes PUR, welches noch elastomerartige Struktur besaß, wurde in einer Heizpresse zu einer Folie verpresst. Dazu wurden einige mg PUR zwischen zwei PTFE-Folienstücke gebracht und diese zwischen die Heizplatten gelegt. Nach dem Aufheizen ohne Druck auf $180\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Platten mit einer Kraft von 50 kN zusammengepresst und nach zwei Minuten Wartezeit unter Druck auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Folien wurden dann direkt in den Probenhalter des Spektrometers eingespannt oder, falls die Stabilität der Folie zu gering war, auf eine Kaliumbromid-Pille aufgebracht. Stärker abgebautes, pastöses PUR wurde auf eine Kaliumbromid-Pille in dünner Schicht aufgetragen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in einem Fourier-Transform Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) der Firma Nicolet (Typ M 510) im Absorptionsmodus mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} .

Zur Beurteilung des Abbaugrades diente einerseits die Abnahme der Absorption bei 1533 cm^{-1} (sekundäre Amine), andererseits die Zunahme der Absorption bei 1642 cm^{-1} (primäre Amine)(Bild 3.2). Da es nicht möglich war, mit einer exakt definierten, gleichbleibenden Probendicke zu arbeiten, mussten die Bandenintensitäten normiert werden; dies geschah, indem die Intensitätswerte jeweils durch die Intensität der Absorption bei 1599 cm^{-1} (aromatische $\text{C}=\text{C}$ - Valenzschwingungen) dividiert wurden [40].

Spektren wurden einerseits von unbehandeltem und extrudiertem PUR aufgenommen, um einen Indikator für den Abbaugrad zur Verfügung zu haben bzw. eine Möglichkeit für eine laufende Überwachung des Prozesses bei Ausführung in industriellem Maßstab. Des weiteren wurden Spektren der Aceton-Extrakte (siehe Abschnitt 3.1.3.3) sowie der jeweiligen Extraktionsrückstände aufgenommen, um Hinweise auf die während des Abbauvorgangs ablaufenden chemischen Prozesse zu erhalten.

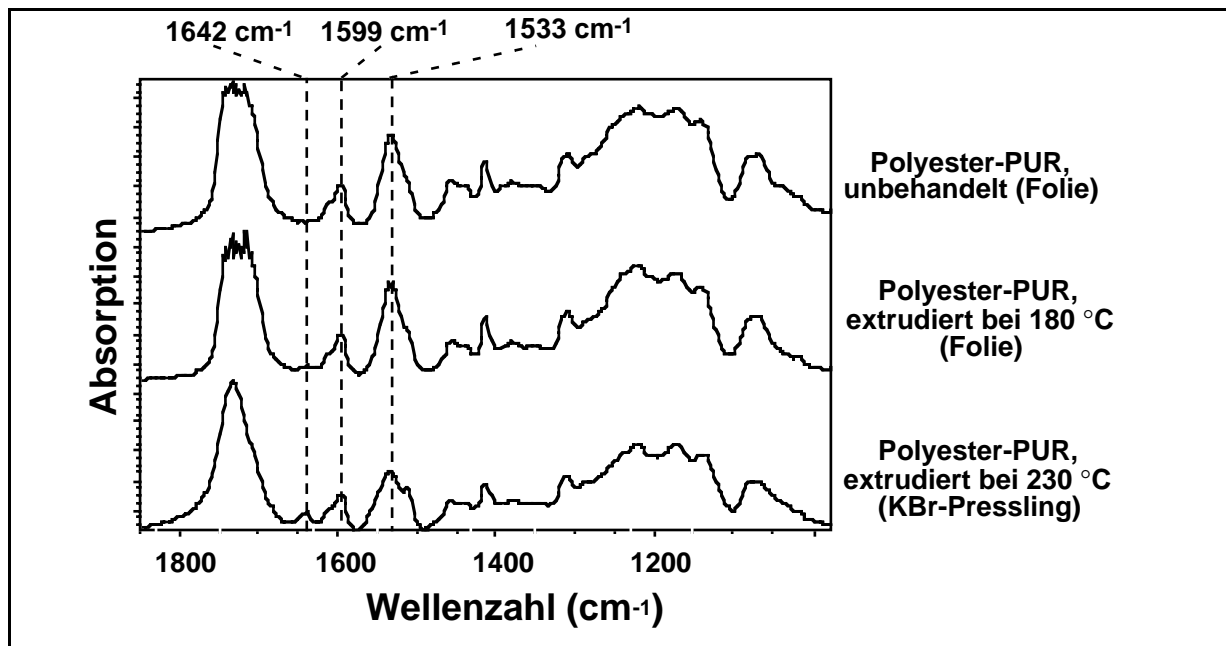


Bild 3.2: Ausschnitt aus dem FTIR-Spektrum (Fingerprint-Bereich) von unbehandeltem, bei 180 °C und bei 230 °C extrudiertem PUR (Die für die Auswertung verwendeten Peaks sind markiert).

3.1.3.2 Rheologie

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mit einem Platte/Platte-Rheometer der Firma Mettler/Suck (Typ V-10). Die Probe wird hierbei zwischen zwei kreisförmige Platten mit genau definiertem Abstand gebracht. Die untere Platte ist beheizt und wird von einem Motor in Rotation versetzt. Dabei ist einerseits die Rotation in nur eine Richtung mit konstanter Geschwindigkeit oder auch mit Beschleunigung bzw. Verzögerung möglich; andererseits eine oszillierende Bewegung mit einstellbarer Frequenz und Amplitude. Die obere Platte hat einen genau definierten Durchmesser und ist mit einer Messfeder verbunden, die das Drehmoment erfasst, welches von der unteren Platte über die Probe auf die obere Platte übertragen wird. Für die Viskositätsmessungen des abgebauten PUR wurde ein Messmodus gewählt, bei dem die untere Platte zunächst mit steigender, dann kurze Zeit mit konstanter und schließlich mit fallender Geschwindigkeit rotiert.

Um die unterschiedlich stark abgebauten Polyurethane vergleichen zu können, wurde die Temperatur für die Mehrzahl der Messungen auf 170 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur ist auch unbehandeltes PUR ausreichend plastisch. Stark abgebautes Material konnte direkt zwischen die Rheometerplatten gebracht werden, wo es rasch aufschmolz. Unbehandeltes und weniger stark abgebautes Material wurde zuvor in einer Heizpresse zu Platten von ca. 1,5 mm Dicke verpresst, aus denen dann runde Probeplättchen von 20 mm Durchmesser ausgestanzt wurden. Die Viskositäten wurden bei steigender und fallender Schergeschwindigkeit in einem Bereich von 0 bis 0,5 s⁻¹ gemessen. Für den Vergleich der verschiedenen Materialien untereinander wurde die Viskosität bei einem Wert von 0,3 s⁻¹ ausgewählt und zwar jeweils bei steigender und fallender Schergeschwindigkeit. Wegen der starken Streuung der Messwerte wurden pro Material mindestens 3 Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet.

3.1.3.3 Bestimmung des unlöslichen Anteils

Das Soxhlet-Verfahren erlaubt die Extraktion mit einer quasi unendlich großen Lösemittelmenge, tatsächlich ist aber nur eine relativ kleine Menge vonnöten. Aceton wurde ausgewählt, da es in der Lage ist, stark abgebautes PUR nahezu vollständig zu lösen; außerdem hat es einen niedrigen Siedepunkt (vorteilhaft für die Soxhlet-Extraktion und das anschließende Trocknen); es ist darüber hinaus relativ preiswert und vom toxikologischen Standpunkt her wenig bedenklich. Etwa 1 g HA-PUR wurden in eine Filterhülse aus Zellulose eingewogen und anschließend 4 h im Soxhlet-Extraktor mit Aceton extrahiert. Nach dem Trocknen über Nacht bei Raumtemperatur wurden die Hülsen mit der Probe gewogen und der prozentuale acetonunlösliche Anteil berechnet. Vom Extrakt ausgewählter Proben wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand FTIR-spektroskopisch untersucht, FTIR-Spektren wurden ferner vom unlöslichen Rückstand in der Filterhülse angefertigt.

3.1.3.4 Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

Die Versuche zur Thermogravimetrie mit angeschlossener Massenspektrometrie (TG-MS) wurden im Institut für chemische Technik der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Dieses Verfahren gestattet es, die Gewichtsabnahme einer Probe im Verlauf des thermischen Abbaus zu verfolgen. Die dabei entstehenden flüchtigen Abbauprodukte werden einer massenspektrometrischen Untersuchung zugeführt, was gewisse Rückschlüsse auf ihre chemische Natur erlaubt.

Jeweils eine Probe unbehandelten zelligen Polyurethans und eine Probe des selben PUR-Typs, bei 250 °C im Extruder abgebaut, wurden in einer Thermowaage mit angeschlossenen Massenspektrometer untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Bild 3.3 schematisch dargestellt. Die Probe befindet sich in einem Platin-Tiegel, der am Wägebalken der Waage aufgehängt ist.

Der Wägebalken mit der Probe ragt in einen elektrischen Ofen mit programmierbarem Thermoregler hinein. Der gesamte Wägeraum ist von einem Quarzglasrohr umschlossen und wird mit Helium gespült. Die Pyrolyseprodukte werden durch eine beheizte Kopplung, deren Spitze sich dicht über der Probe befindet, in das Massenspektrometer überführt.

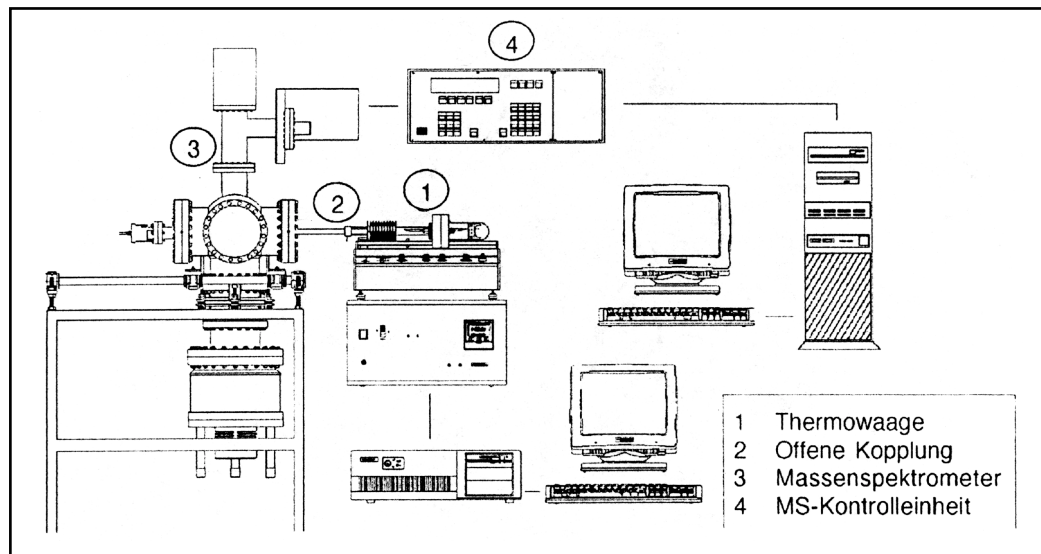


Bild 3.3: Versuchsaufbau der thermogravimetrischen Analyse mit angeschlossenem Massenspektrometer

Es wurden das Gewicht der Probe in Abhängigkeit der Temperatur und gleichzeitig die Massenspektren der bei der Pyrolyse entstehenden Produkte aufgezeichnet. Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 950 °C und einem Helium-Spülstrom von 100 ml min^{-1} durchgeführt. Die Probeneinwaage betrug jeweils ca. 35 mg . Die Massenspektrometersignale wurden im Bereich von 40 bis 650 u aufgenommen.

3.1.3.5 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Reaktion eines Materials auf eine erzwungene Schwingung außerhalb seines Resonanzbereichs registriert (DIN 53 513). Dazu kann entweder die Temperatur konstant gehalten und die Frequenz variiert werden oder, wie in dieser Arbeit, bei konstanter Frequenz und steigender Temperatur gearbeitet werden. Die DMTA-Spektren wurden im Druck-Modus mit der Messvorrichtung Eplexor 150 N der Firma Gabo (Ahlden) aufgenommen. Die zylindrischen Proben waren etwa 2 mm hoch und besaßen einen Durchmesser von 20 mm . Die Vorkraft betrug 20 N und die dynamische Kraft 10 N bei einer Messfrequenz von 10 Hz . Die DMTA-Spektren, d.h. der Betrag des komplexen Moduls ($|E^*|$) mit seinen Komponenten (E' und E'') sowie der mechanische Verlustfaktor ($\tan\delta$) als Funktion

der Temperatur wurden über einen Bereich von -100 °C bis 150 °C bei einer Heizrate von 1 K/min gemessen.

3.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen

Duromere sind hochvernetzte, unschmelzbare Polymere, die durch Reaktion zweier (oder mehrerer) Komponenten direkt in der Form ausgehärtet werden. Zu dieser Gruppe zählen unter anderem die Epoxidharze (EP), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF) sowie die ungesättigten Polyesterharze (UP). Ihre Einsatzgebiete sind äußerst vielfältig; verwendet werden sie u.a. als Matrixmaterial für Faserverbundwerkstoffe, Isoliermaterial für elektrische Geräte, Maschinenteile, Klebstoffe. Sie weisen eine hohe Temperaturbeständigkeit, geringe Kriechneigung, gute Isolatoreigenschaften sowie gute Chemikalienbeständigkeit auf - eine Folge der hohen Vernetzungsdichte. Letztere ist allerdings auch der Grund für den größten Nachteil dieser Werkstoffe, nämlich ihre hohe Sprödigkeit.

Um den Nachteil der hohen Sprödigkeit der Duromere bei gleichzeitigem Erhalt der günstigen Eigenschaften auszugleichen, wurden verschiedene Methoden der Zähmodifizierung entwickelt. Zum einen können anorganische (z.B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Bariumtitanat, Dolomit, Glaskugeln, Aluminiumhydroxid [41-44]) oder organische [45-48] (z.B. Polyamid, Poly(butylenterephthalat), Polyimid, Polyethersulfon) Füllstoffe in verschiedenen Anteilen zugesetzt werden. Die Erzeugung von Mikroporen führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Zähigkeit [49, 50].

Eine weitere Möglichkeit besteht im Zumischen von Flüssigkautschuk, vorzugsweise mit funktionellen Gruppen (carboxyl- oder aminfunktionalisierte Butadien-Acrylnitril-Copolymere) [51-55]; weiterhin können flüssige Acrylatkautschuksorten sowie weitere funktionalisierte Spezialkautschuke verwendet werden. In diesem Fall muß aber eine niedrigere Glasübergangstemperatur (T_g) und ein schlechteres heiß/naß-Verhalten in Kauf genommen werden.

Zum diesem Zweck wird das flüssige Harz zunächst mit dem Flüssigkautschuk vermischt, erst danach erfolgt die Zugabe des Härter (bei UP-Harzen auch des Beschleunigers). Während des Aushärteprozesses findet eine Phasentrennung statt, wonach der Kautschuk als disperse Phase in der Duromermatrix vorliegt. Die Größe der dispergierten Kautschukteilchen liegt dabei in einem Bereich von 0,5 - 10 μm , wobei sowohl die Größe als auch die Größenverteilung von verschiedenen Faktoren, wie Massenanteil des Kautschuks und Aushärtegeschwindigkeit des Harzes abhängt. Eine vollständige Phasentrennung erfolgt nur bis zu einem Massenanteil des Kautschuks von etwa 20 %. Bei einem höheren Massenanteil kann eine Mischphase aus Kautschuk und Harz entstehen bzw. der Kautschuk kann die Matrix mit eingelagerten

Harzpartikeln bilden. Um diese Problematik zu umgehen, kommen auch spezielle Kern-Schale Partikel mit festgelegter Größe zum Einsatz [56-58].

Ein großer Nachteil der für die Zähmodifizierung an sich gut geeigneten Flüssigkautschuke ist allerdings ihr hoher Preis. Es erscheint daher sinnvoll, nach preisgünstigeren Ersatzstoffen Ausschau zu halten. HA-PUR könnte eine preiswerte Alternative darstellen. In diesem Kapitel wird die Erprobung von HA-PUR als Zähmodifikator für Duromere beschrieben [59-61].

3.2.1 Herstellung der Polyurethan/Duromermischungen

3.2.1.1 Epoxidharze (EP)

Zwei Harze wurden für die Versuche ausgewählt, ein tetrafunktionelles auf der Basis von Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (TGDDM), Araldit MY 720 von Ciba (Basel, Schweiz) und ein trifunktionelles auf der Basis von Triglycidyl-p-aminophenol (TGPAP), Araldit MY 0500 von Ciba. Als Härter wurde in beiden Fällen Diaminodiphenylsulfon (DDS), HT 976, ebenfalls von Ciba verwendet; er wurde in einem Anteil von 33 Gew.-%, bezogen auf den Harzanteil eingesetzt, d.h. HA-PUR wurde zunächst als neutraler Füllstoff betrachtet. Da MY 720 bei Raumtemperatur nahezu fest ist, wurde der Mischvorgang bei etwa 50 °C durchführt. Da das abgebaute PUR bei Raumtemperatur ebenfalls hochviskos war, war es auch aus diesem Grund günstig, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten. Zwischen den Versuchen wurden die Harzvorräte in der Tiefkühltruhe gelagert. Da das Vermischen von abgebautem PUR mit dem Harz hohe Scherkräfte erforderte, erfolgte der Mischvorgang in einer Porzellan-Reibschale. Zunächst wurde der HA-PUR-Anteil eingewogen und nach und nach mit kleinen Portionen des Harzanteils vermischt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch ein Verfahren ausprobiert, bei dem zunächst eine Mischung von HA-PUR und Harz im Verhältnis 1:1 hergestellt und diese dann zur Herstellung von modifizierten Harzen mit geringerem HA-PUR-Gehalt verwendet wurde. Die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Materials verändern sich dadurch nicht, jedoch wird die Herstellung der Harzmischungen einfacher. Nachdem die Harz/PUR Mischung homogen war, wurde das DDS zugegeben und wiederum innig vermischt. Danach wurden die Mischungen im Vakuum ca. 20 min entgast, bis kein Schäumen mehr zu beobachten war (durch die mit steigendem HA-PUR-Anteil zunehmende Viskosität wurde allerdings das Entgasen von Mischungen mit einem HA-PUR-Gehalt von 60 Gew.-% und mehr problematisch). Die Härtung erfolgte (gemäß der Empfehlung von Ciba) in vier Schritten: 30 min bei 80 °C, 30 min bei 100 °C, 90 min bei 120 °C und schließlich 120 min bei 177 °C. Das Gießen in vorgewärmte PTFE-Formen erfolgte nach dem zweiten Härtungsschritt bei 100 °C, da dann die Viskosität der meisten Mischungen ausreichend niedrig war; wiederum war das Gießen von Mischungen mit einem HA-PUR-Anteil von >60 Gew.-% problematisch, d.h. die Harzmasse musste zusätzlich mit einem Spatel glattgestrichen werden. Die fertigen Probekörper (für dynamisch-mechanische Thermoanalyse, Kompakt-Zugversuch

(CT), Zugversuch und Schlagbiegeversuch) wurden nach dem Erkalten entformt und, falls nötig, planparallel geschliffen.

Die Menge an zugegebenem abgebautem PUR variierte in einem weiten Bereich von 0-80 Gew.-%, es wurde PUR mit unterschiedlichem Abbaugrad, mit und ohne bifunktionelle Zusätze (Glycin oder ϵ -Caprolactam, siehe Abschnitt 3.1.2) verwendet. Um die Eigenschaften des neuentwickelten Materials mit denen eines auf herkömmliche Weise zähmodifizierten Epoxidharzes vergleichen zu können, wurden auch Mischungen mit 5-20 Gew.-% eines handelsüblichen carboxylfunktionalisierten Flüssigkautschuks (carboxyl terminated butadiene acrylonitrile; Hycar CTBN 1300x8 von BF Goodrich, Oevel, Belgien) hergestellt.

In weiteren Experimenten wurde versucht, die (den FTIR-Ergebnissen zufolge) vorhandene Funktionalität des abgebauten PUR auszunutzen und dieses allein als Härter für die Epoxidharze einzusetzen [62, 63]. Zu diesem Zweck wurde das Harz, analog zum üblichen Härteranteil, mit 33 Gew.-% abgebautem PUR vermischt.

3.2.1.2 Phenol-Formaldehyd-Harz (PF)

Für die Versuche mit Phenol-Formaldehyd-Harz wurde das Material Bakelit 0790K02 der Firma Bakelite (Iserlohn) gewählt, es ist ein festes Harz vom Novolak-Typ. Als Härter diente Hexamethylentetramin im Anteil von 10 Gew.-%, bezogen auf den Harzanteil. Die Vermischung von Harz, Härter und abgebautem PUR erfolgte in einem Labor-Messknetter (Brabender Plasticorder PL 2000) mit einem Knetkammervolumen von 55 cm³ bei einer Temperatur von 100 °C und einer Knetarm-Drehzahl von 20 min⁻¹. Nach ca. 5 min Mischzeit wurde das Material aus dem noch warmen Knetter entfernt und nach dem Erkalten im Mörser zerkleinert. Das Aushärten erfolgte in einem rechteckigen Werkzeug in einer Heizpresse. Dazu wurden 90 g zerkleinertes Harz in ein 100x160 mm großes, mit PTFE-Folie ausgeschlagenes Werkzeug eingebracht, auf 160 °C aufgeheizt, 5 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt. Die Platten wurden danach in Probekörper für die mechanische Charakterisierung zersägt (Proben für Kompakt-Zugversuch, Schlagbiegeversuch und DMTA).

3.2.1.3 Ungesättigtes Polyesterharz (UP)

Verwendet wurde das UP-Harz Palatal A 410-01 der Firma DSM-BASF (Ludwigshafen) mit dem Amin-Beschleuniger Pergaquick A1 (10 %-ige Lösung von N,N-Dimethyl-p-toluidin in Butylbenzylphthalat) der Firma Pergan (Bocholt) und dem Peroxid-Härter Lucidol CH-50 L (Dibenzoylperoxid in einer 1:1 Mischung mit Dicyclohexylphthalat) von Akzo Nobel (Düren). Zuerst wurde der Beschleuniger (1,5 Gew.-%) zugesetzt; die Einarbeitung des abgebauten PUR erfolgte, ähnlich wie im Falle der Epoxidharze, durch Vermischen in einer Reibschale; zum Schluß wurde der Härter (4 Gew.-%) untergemischt. Sofort nach dem Vermischen wurde

das Harz in PTFE-Formen gegossen. Das Harz gelierte innerhalb von 1-2 min; zum Aushärten wurden die Formen für 180 min bei 80 °C im Trockenschrank gelagert. Ein befriedigendes Ergebnis konnte nur bis zu einem HA-PUR-Gehalt von etwa 12 Gew.-% erhalten werden. Bei höheren HA-PUR-Anteilen trat eine extreme Schrumpfung des Materials auf, was zu Rissen und schließlich zur Zerstörung der Probekörper führte. Die mechanische Charakterisierung erfolgte durch Kompakt-Zugversuch, Schlagbiegeversuch und DMTA.

3.2.1.4 Polyester-Urethan-Hybridharz

Eine neue Klasse von Harzen stellen die sogenannten Hybridharze dar. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Aushärtung über zwei prinzipiell verschiedene chemische Reaktionen erfolgt. Beim hier verwendeten Harz findet eine Kettenverlängerung wie bei der Polyurethanherstellung durch Reaktion von Isocyanaten mit Polyolen statt. Als Polyolkomponente dienen ungesättigte Verbindungen, die nun ihrerseits über Styrol miteinander vernetzt werden können (ähnlich wie bei UP- und Vinylesterharzen). Versuche wurden mit dem Harzsystem Daron der Firma DSM-BASF (Zwolle) durchgeführt. Die Polyolkomponente (Daron XP 45-A-2) bestand aus einem ungesättigten Polyol auf Vinylesterbasis in einer Mischung mit Styrol, die Isocyanatkomponente (Daron XP 40-B-1) aus einem Präpolymer auf MDI-Basis. Außerdem wurde ein Initiator (Lucidol CH 50 L von Akzo Nobel, Düren; siehe 3.2.1.3) und ein Beschleuniger (NL 64-10 von Akzo Nobel, Düren; eine 10 %-ige Lösung von N,N-Diethylanilin in aliphatischem Ester) verwendet. Zur Probenherstellung wurde zunächst die Polyolkomponente (70,9 Gew.-%) mit dem Initiator (1,1 Gew.-%) vermischt bis dieser vollständig aufgelöst war. Abgebautes PUR wurde anschließend, wie bei den EP- und UP-Harzen in einer Reibschale eingearbeitet. Anschließend wurde die Isocyanatkomponente (27 Gew.-%) und der Beschleuniger (1,1 Gew.-%) untergemischt. Die Harzmischung wurde in PTFE-Formen gegossen, 24 h bei Raumtemperatur und 12 h bei 200 °C ausgehärtet. Auch hier traten Probleme bei der Herstellung von Mischungen mit höheren HA-PUR-Gehalten auf: ab ca. 20 Gew.-% HA-PUR-Anteil war eine Gasentwicklung zu beobachten, die zu einem starken Aufschäumen des Materials führte; eine Aushärtung erfolgte dennoch. Die mechanische Charakterisierung erfolgte analog zu den EP- und UP-Harzen.

3.2.2 Mechanische Charakterisierung

3.2.2.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) liefert Informationen über die Phasenstruktur der modifizierten Duromere. Die DMTA-Spektren wurden im Dreipunkt-Biege-Modus und im Zugmodus mit der Messvorrichtung Eplexor 150 N der Firma Gabo (Ahlden) aufgenommen. Die Maße der rechteckigen Proben betragen 50x10x4 mm³. Wegen der für

Duromere z.T. sehr niedrigen Glasübergangstemperaturen (T_g) und der geringen Festigkeit des Materials oberhalb von T_g wurden sehr kleine Kräfte gewählt: die Vorkraft betrug 2 N und die dynamische Kraft 1 N bei einer Messfrequenz von 10 Hz. Die DMTA-Spektren, d.h. der Betrag des komplexen Moduls ($|E^*|$) mit seinen Komponenten (E' und E'') sowie der mechanische Verlustfaktor ($\tan\delta$) als Funktion der Temperatur wurden über einen Bereich von -100 °C bis 350 °C bei einer Heizrate von 0,6 K/min gemessen. Wegen der langen Versuchsdauer wurden pro Material nur 1-2 Proben untersucht.

Die DMTA-Ergebnisse dienen auch der Ermittlung des scheinbaren mittleren Molekulargewichts zwischen den Vernetzungsstellen (M_c) [64, 65]. Es wurde mit Hilfe der Grundgleichung aus der Gummielastizitätstheorie berechnet:

$$E_R = 3nRT = 3 \left(\frac{\rho}{M_c} \right) RT \quad (3.1)$$

mit E_R = Modul des Gummielastizitätsplateaus, ρ = Dichte des Harzes, R = allgemeine Gaskonstante und T = Temperatur zu Beginn des Plateaus T_{ER} ; siehe Bild 3.4.

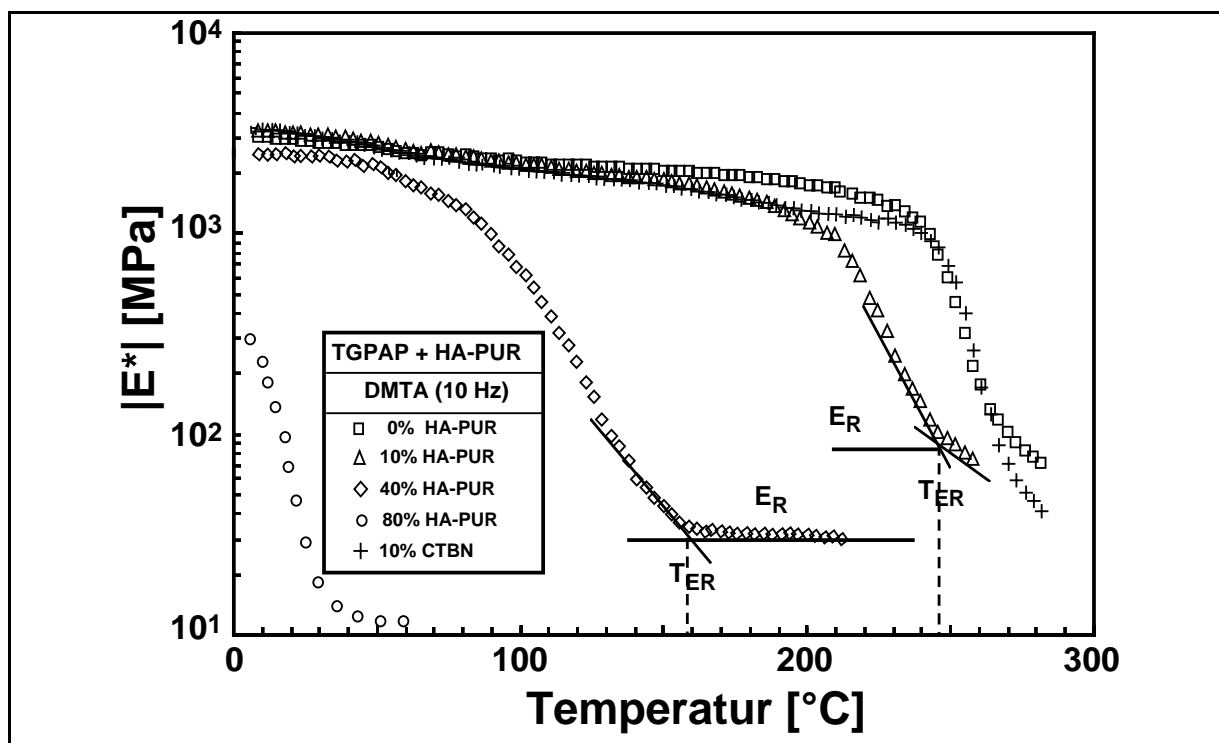


Bild 3.4: Betrag des komplexen Moduls von TGPAP mit HA-PUR und CTBN über der Temperatur. Ermittlung der Werte E_R und T_{ER} aus der DMTA-Kurve.

Bei Harzen mit mittlerem bis hohem HA-PUR-Anteil war E_R leicht zu ermitteln. Bei Harzen mit geringem oder sehr hohem HA-PUR-Anteil war das Plateau nur angedeutet, da im ersteren Fall die thermische Zersetzung schon knapp oberhalb der T_g begann bzw., im letzteren Fall, die Festigkeit der Probe zu gering war; in diesen Fällen wurde E_R graphisch bestimmt, wie in Bild 3.4 angedeutet.

3.2.2.2 Bruchmechanik

Für die Charakterisierung eines Werkstoffes in Bezug auf seine Sprödigkeit ist vor allem die Bestimmung der Bruchzähigkeit (kritischer Spannungsintensitätsfaktor; K_{Ic}) und der Bruchenergie (kritische Energiefreisetzungsrate; G_{Ic}) von Bedeutung. Beide Werte können mit Hilfe des Kompakt-Zugversuches (CT) ermittelt werden. Die Bestimmung der K_{Ic} - und G_{Ic} -Werte erfolgte gemäß dem ESIS-Testing-Protocol von 1996 [66]. Zur Durchführung der Zugversuche wurde eine Universalprüfmaschine (Typ 1445) der Firma Zwick verwendet. Die Abmessungen der Probepföplättchen waren dabei 35x35x3 mm³; die Traversengeschwindigkeit betrug 1 mm/min bei Raumtemperatur. Es wurden pro Material 4-6 Proben untersucht. Für die Berechnung von K_{Ic} wird die maximale Kraft (F_{max}) sowie die Probengeometrie benötigt (siehe auch Bild 3.5):

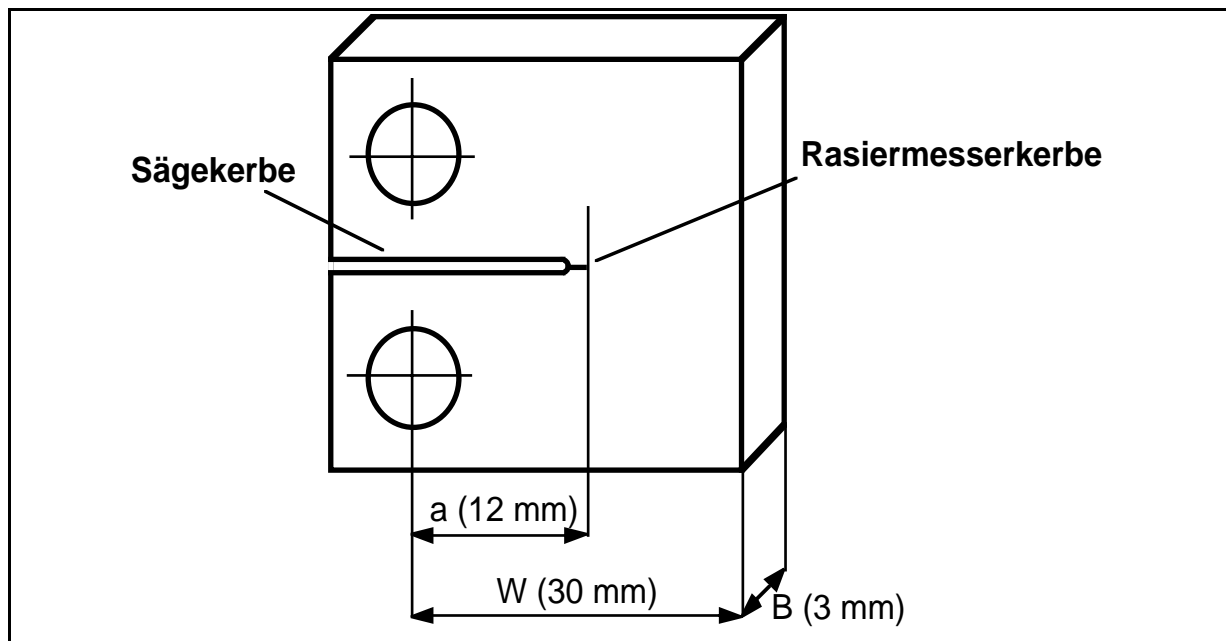


Bild 3.5: Geometrie eines Probekörpers für den CT-Versuch

$$K_{Ic} = f \frac{F_{max}}{BW^{1/2}} \quad (3.2)$$

mit B = Probendicke, W = Länge des Hebelarms und f = Formfaktor.

f ist gegeben durch:

$$f = \frac{(2 + \alpha)}{(1 - \alpha^2)^{\frac{3}{2}}} \left[0.886 + 4.64\alpha - 13.32\alpha^2 + 14.72\alpha^3 - 5.6\alpha^4 \right] \quad (3.3)$$

mit $\alpha = a/W$ und $a =$ Länge der Kerbe.

Die Berechnung von G_c erfolgt mit Hilfe der Energie U , die bis zum Erreichen von F_{\max} aufgewendet wurde:

$$G_c = \frac{U}{BW\phi} \quad (3.4)$$

U ergibt sich aus Fläche unter der Kurve im Kraft/Weg-Diagramm (Bild 3.6) und ϕ ist der Energie-Kalibrierungsfaktor:

$$\phi = \frac{(1.9118 + 19.118\alpha - 2.5122\alpha^2 - 23.226\alpha^3 + 20.54\alpha^4)(1 - \alpha)}{(19.118 - 5.0244\alpha - 69.678\alpha^2 + 82.16\alpha^3)(1 - \alpha) + 2(1.9118\alpha - 2.5122\alpha^2 - 23.226\alpha^3 + 20.54\alpha^4)} \quad (3.5)$$

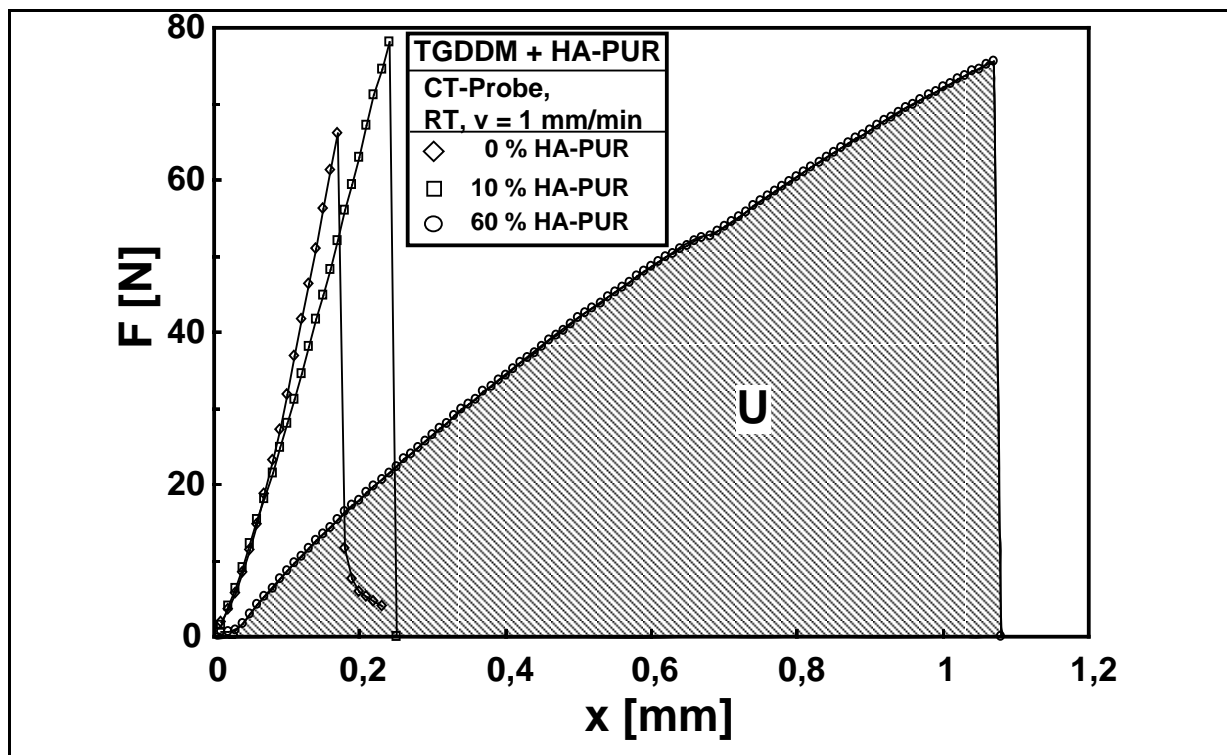


Bild 3.6: *F-x-Messkurven aus dem CT-Versuch; die schraffierte Fläche entspricht der von der Probe mit 60 Gew.-% HA-PUR aufgenommenen Energie.*

3.2.2.3 Fraktographie

Die Bruchflächen der CT-Probekörper wurden nach Besputtern mit einer Gold/Palladium-Schicht mit einem Rasterelektronenmikroskop (Jeol, JSM-5400) betrachtet. Das besondere Augenmerk lag dabei auf der etwa 1 mm breiten Zone direkt hinter der zur Einleitung des Bruches angebrachten Kerbe. Für einen Vergleich der verschiedenen Materialien untereinander wurde eine Vergrößerung von 1:10.000 (z.T. auch 1:5.000) bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV gewählt.

Einige Bruchflächen wurden zusätzlich mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskopes (atomic force microscope, AFM; Digital Instruments) im Tapping-Modus untersucht. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine an einem Haltebügel (dem sogenannten Cantilever) befestigte, mikroskopisch kleine Spitze zeilenweise über die Probe geführt. Der Abstand zur Probe ist so gering, dass zwischenmolekulare Kräfte wirksam werden, so dass die Spitze genau dem Profil der Probenoberfläche folgt und der Cantilever unterschiedlich stark verbogen wird. Die Durchbiegung des Cantilevers wird laseroptisch registriert und daraus ein dreidimensionales Bild der Probenoberfläche errechnet. Im sogenannten Tapping-Modus wird die Spitze nicht kontinuierlich über die Probe geführt, sondern sie schwingt mit einer bestimmten Frequenz und berührt die Oberfläche nur punktwise; dies hat den Vorteil einer geringeren Störanfälligkeit gegenüber Verunreinigungen der Oberfläche und ermöglicht zudem höhere Auflösungen.

3.2.2.4 Zugversuche

Mit ausgewählten Proben wurden in Anlehnung an DIN 53 504 Zugversuche durchgeführt. Verwendet wurde eine Universalprüfmaschine (Typ 1485) der Firma Zwick; als Probekörper wurden, abweichend von der Norm, Schulterstäbe mit 130 mm Gesamtlänge, 70 mm Steglänge und 10 mm Breite gewählt. Die Traversengeschwindigkeit betrug 5 mm/min bei Raumtemperatur; der E-Modul wurde mit Hilfe eines Wegaufnehmers ermittelt. Die Anzahl der gemessenen Proben pro Material betrug 3.

3.2.2.5 Schlagpendelversuche

Die Bestimmung der Schlagzähigkeit wurde gemäß DIN 53 453 nach der Charpy-Methode vorgenommen. Zur Versuchsdurchführung diente ein Pendelschlagwerk der Firma CEAST. Die Probestäbchen hatten die Abmessung $6 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ (ungekerbt) und wurden bei Raumtemperatur mit einer Pendelgeschwindigkeit von 3,7 m/s geprüft. Pro Material wurden 8 Proben gemessen.

3.2.3 Thermodynamik und Kinetik

3.2.3.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie erlaubt eine sehr selektive Überwachung einzelner chemischer Reaktionen im Verlauf der Harzhärtung. Zwei Epoxidharze (MY 720 und MY 0500) mit jeweils 0, 5, 20 und 40 Gew.-% abgebautem PUR wurden untersucht. Proben der Harzmischungen wurden jeweils zwischen zwei Kaliumbromid-Plättchen gebracht und bei 150 °C insgesamt 90 min im Trockenschrank temperiert. Im Zeitintervall von 15 min wurde jeweils von jeder Probe ein Spektrum aufgenommen. Zur Auswertung (siehe Bild 3.7) wurde jeweils die Intensität der Absorptionsbande bei 907 cm⁻¹ (Epoxid-Bande) dividiert durch die Intensität der Bande bei 2923 cm⁻¹ (C-H-Valenzschwingung der Glycid-Methylengruppe im TGDDM und TGPAP) gegen die Reaktionszeit aufgetragen [67].

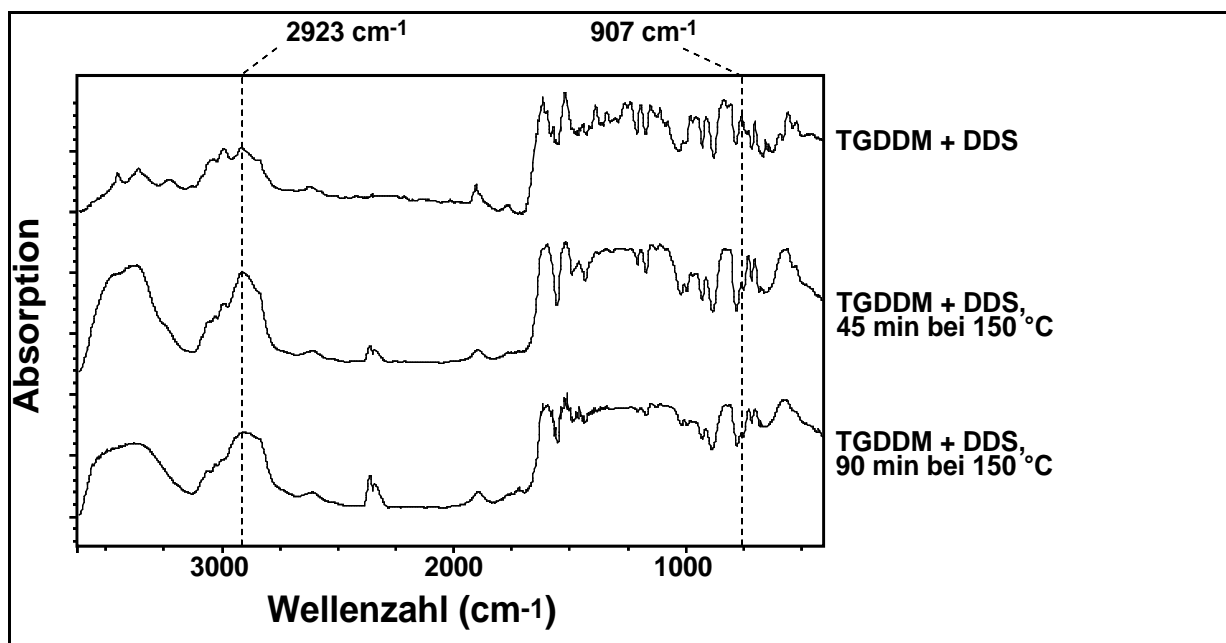


Bild 3.7 a: FTIR-Spektren von TGDDM zu Beginn des Versuchs, nach 45 min und nach 90 min bei 150 °C.

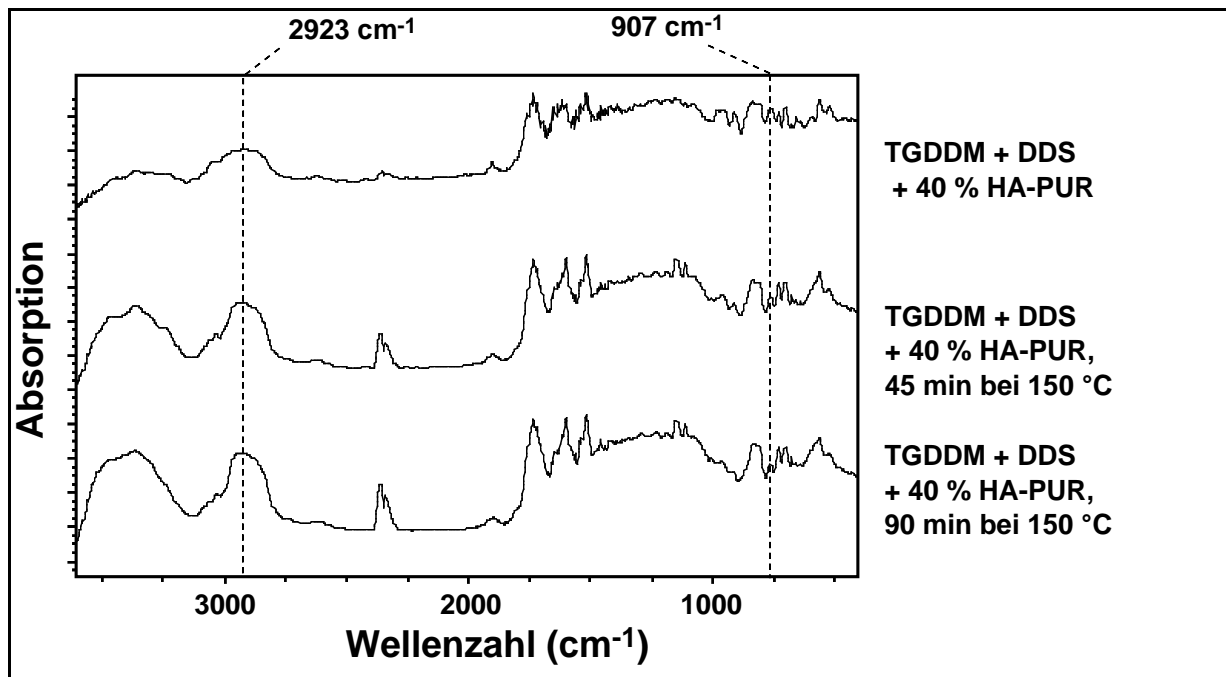


Bild 3.7 b FTIR-Spektren von TGDDM mit 40 Gew.-% HA-PUR zu Beginn des Versuchs, nach 45 min und nach 90 min bei 150 °C.

3.2.3.2 Differenzkalorimetrie

Zur differenzkalorimetrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes diente eine DSC-Messzelle (DSC 821, Mettler-Toledo) mit Auswertesoftware Mettler-STAR. Dazu wurde kontinuierlich mit 10 K/min von Raumtemperatur bis etwa 300 °C aufgeheizt, anschließend mit 20 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt und danach nochmals mit 10 K/min auf 300 °C aufgeheizt. Sämtliche Messungen wurden bei Stickstoffspülung mit einem Gasstrom von 30 ml/min durchgeführt.

Zur Auswertung wurde die spezifische Reaktionsenthalpie als Fläche unter der DSC-Kurve über dem Gehalt an HA-PUR aufgetragen. Zum einen wurde die gesamte, auf das Probengewicht normierte Reaktionsenthalpie betrachtet (ΔH), zum anderen die Reaktionsenthalpie, dividiert durch den Anteil an reinem Harz (ΔH^*). Weiterhin wurde die Temperatur des Enthalpiemaximums registriert.

3.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen

Die Möglichkeit, PUR als Zusatz in Kautschukmischungen oder sonstigen Elastomeren zu verwenden, wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben [68-71]. Sombatsompop setzt zerkleinertes PUR in Anteilen bis zu 75 Massenteilen PUR auf 100 Teile Kautschuk ohne weitere Vorbehandlung als Füllstoff ein [68]. Evtimova arbeitet mit plastizierten PUR-Partikeln [69], und bei [70, 71] wird das PUR vor der Zugabe zum Kautschuk einer Behandlung mit

überhitztem Wasserdampf unterzogen. Ziel dieser Arbeiten ist es, einerseits Kautschuk durch preiswertes Recycling-Material zu ersetzen, ohne die mechanischen Eigenschaften nachteilig zu verändern, andererseits kann sogar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie des Vulkanisationsverhaltens erzielt werden.

Die Versuche zur Anwendung von abgebautem PUR in Kautschukrezepturen wurden von drei verschiedenen Laboratorien außerhalb der Universität Kaiserslautern durchgeführt und zwar von der Firma Scanrub AS (Viborg, Dänemark), der Universiti Sains Malaysia (Penang, Malaysia) und der BASF-AG (Ludwigshafen).

3.3.1 Herstellung der Polyurethan/Kautschukmischungen

Vier verschiedene Kautschuksorten kamen zum Einsatz, und zwar Naturkautschuk (NR), Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Fluorkautschuk (FKM). Zugemischt wurden zwei Sorten HA-PUR; eines, das bei 180 °C extrudiert wurde („HA-PUR (180 °C)“) und eines, das bei 230 °C behandelt wurde („HA-PUR (230 °C)“).

Tabelle 3.1a: NBR + HA-PUR (Scanrub AS, Viborg, Dänemark)

Rezeptur	Referenz	10 Gew.-% HA-PUR	20 Gew.-% HA-PUR
NBR NT 3430 (Bayer)	100	90	80
HA-PUR (180°C oder 230°C)	0	10	20
Ruß HAF-HS (N339)	40	40	40
Zinkoxid, RS	3	3	3
Stearinsäure	1	1	1
N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid (TBBS, Vulk. NZ, Bayer)	0,7	0,7	0,7
Schwefel	1,54	1,54	1,54
Summe	146,24	146,24	146,24

Die Kautschukmischungen wurden, wie auch in der Gummiindustrie üblich, auf einem Laborwalzwerk hergestellt. Die jeweiligen Rezepturen sind aus Tabelle 3.1 - 3.3 ersichtlich (die Zahlenangaben bedeuten immer Massenteile). Versuche mit NBR wurden sowohl von Scanrub AS („NBR S“) als auch von der Universiti Sains Malaysia („NBR M“) durchgeführt; da sich die Rezepturen aber unterscheiden, sind direkte Vergleiche leider nicht möglich. Zudem wurde das HA-PUR zum Teil in 10 bzw. 20 phr, d.h. 10 oder 20 Massenteile pro 100 Massenteile Kautschuk und zum Teil als Füllstoff in 10 bzw. 20 % im Kautschukanteil eingesetzt. Da die Tendenzen in den rheologischen und mechanischen Eigenschaften davon aber kaum beeinflusst werden, wurden die HA-PUR-Gehalte im Ergebnisteil einheitlich mit 10 bzw. 20 Gew.-% angegeben.

Die Vulkanisation erfolgte bei 150 °C in einer Laborheizpresse zu Platten von 2 mm Dicke.

Tabelle 3.1b: SBR + HA-PUR (Scanrub AS, Viborg, Dänemark)

Rezeptur	Referenz	10 Gew.-% HA-PUR (180°C)	20 Gew.-% HA-PUR (180°C)
SBR 1500	100,00	100,00	100,00
HA-PUR (230°C)	-	10,00	20,00
Schwefel	1,75	1,75	1,75
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00
Ruß HAF-HS (N 339)	50,00	50,00	50,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00
N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid (MBTS)	1,00	1,00	1,00
Summe	156,75	166,75	176,75

Tabelle 3.2: NR und NBR + HA-PUR (Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia)

Rezeptur	Referenz	10 Gew.-% HA-PUR (230°C)	20 Gew.-% HA-PUR (230°C)
Kautschuk (NR oder NBR)	100	100	100
HA-PUR	-	10	20
Schwefel	1,75	1,75	1,75
Stearinsäure	1	1	1
Ruß (N 330)	50	50	50
Zinkoxid	3	3	3
2,2'-Dibenzothiazylsulfid	1	1	1

Tabelle 3.3: FKM + HA-PUR (BASF-AG, Ludwigshafen)

Rezeptur	Referenz	10 Gew.-% HA-PUR (180°C)	10 Gew.-% HA-PUR (230°C)
Fluorkautschuk (DAI-EL G-501NK)	100	100	100
Ruß (Sevacarb MT/LS)	20	20	20
Calciumoxid VG	15	15	15
N,N'-Dicyanamyliden-1,6-hexyldiamin (Intercure 3)	3	3	3
HA-PUR (180°C)	-	10	-
HA-PUR (230°C)	-	-	10

3.3.2 Vulkametrie

Für die Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens wurden Platten von 6 mm Dicke verwendet. Die Messung erfolgte in einem Rheometer der Firma Monsanto (MDR2000)

(Vulkanisationskurve) bzw. einem Mooney-Viskosimeter (MV2000) (Anvulkanisationszeit und Mooney-Viskosität).

Das Mooney-Viskosimeter ist ein Scherscheibenviskosimeter, bei dem sich ein geriffelter Rotor von 38,1 mm (ML) für normale bzw. 30,5 mm (MS) für sehr harte Materialien in einer geschlossenen zylindrischen Probenkammer mit 2 U/min dreht [72]. Die Mooney-Viskosität (ML(1+4) bzw. MS(1+4)) ist diejenige Viskosität, die ein Kautschuk oder eine Kautschukmischung bei einer konstanten Temperatur (normalerweise 100 °C, mit 1 min Vorheizzeit) nach 4 min Messzeit aufweist (daher die Angabe 1+4) (Bild 3.8). Das untersuchte System sollte bei der Messtemperatur innerhalb der Messzeit nicht reagieren. Angegeben wird die Mooney-Viskosität in Mooney-Einheiten (100 °MU oder auch 100° Mooney = 8,3 Nm). Wichtig ist diese Größe für die Verarbeitbarkeit der unvulkanisierten Kautschukmischung z.B. durch Spritzguss.

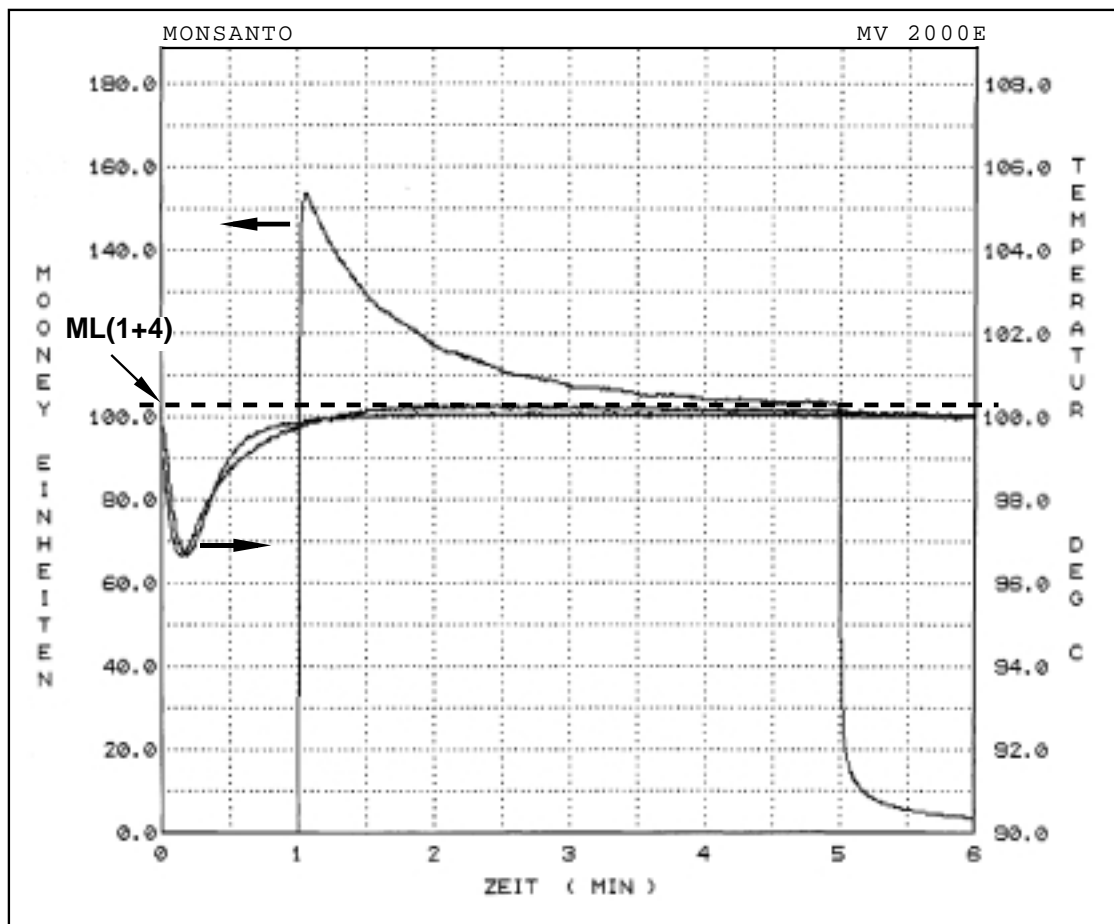


Bild 3.8 a: Ermittlung der Mooney-Viskosität ML(1+4)

Die Anvulkanisationszeit (auch: Scorch-Zeit; t_5 oder t_{s1}) ist die Zeit, in welcher bei einer bestimmten konstanten Temperatur die Viskosität einer vulkanisierbaren Kautschukmischung infolge der einsetzenden Vernetzungsreaktion auf einen Wert angestiegen ist, der 5 Mooney-

Einheiten über der minimalen Viskosität liegt (siehe auch Bild 3.8). Die Anvulkanisationszeit gibt unter anderem Hinweise darauf, wie lange eine Kautschukmischung bei Erhitzen noch formbar ist. Sie kann auch als Maß für die Effektivität von vulkanisationsbeschleunigenden bzw. verzögernden Zusätzen dienen.

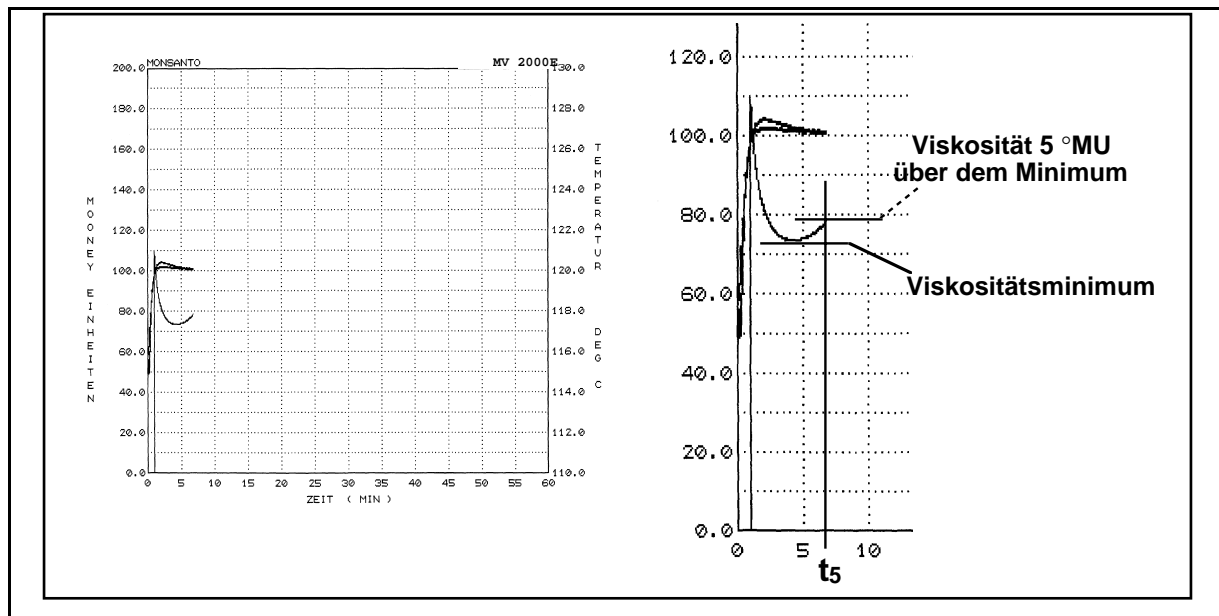


Bild 3.8 b: Anvulkanisationskurve (Scorch-Kurve); Ermittlung von t_{S1}/t_5

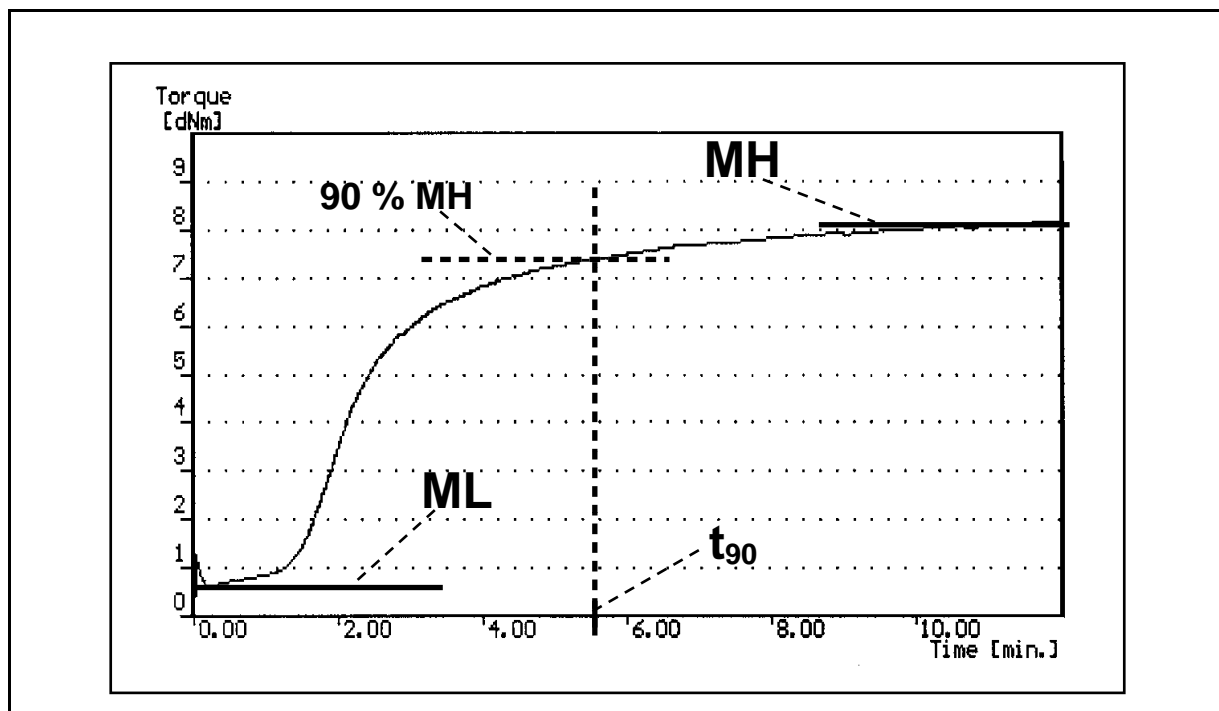


Bild 3.8 c: Vernetzungskurve; Ermittlung von t_{90} , ML und MH .

Aus der Vulkanisationskurve (Vernetzungskurve) wird schließlich die Zeit bestimmt, die bei einer bestimmten Temperatur bis zum Erreichen von 90 % des maximalen Drehmoments (ermittelt mit einem Rotationsviskosimeter) verstreicht (t_{90} , gelegentlich wird auch die Zeit t_{50} , entsprechend 50 % des maximalen Drehmoments angegeben). Außerdem wird oft noch das niedrigste (ML) und das höchste gemessene Drehmoment (MH) angegeben. Die Bestimmung erfolgte in einem Rheometer von ähnlicher Bauart wie das Mooney-Viskosimeter, jedoch mit oszillierendem Rotor. Die Größe t_{90} gibt Hinweise darauf, wie lange eine bestimmte Kautschukmischung vulkanisiert werden muss.

3.3.3 Mechanische Charakterisierung

Die Versuche zu HA-PUR in Kautschukmischungen wurden, wie bereits erwähnt, in verschiedenen Laboratorien durchgeführt. Aus diesem Grund wurden auch die mechanischen Tests nicht immer nach der selben Norm ausgeführt. Ein Vergleich der absoluten mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Kautschukmischungen ist daher nur bedingt möglich. Der eigentliche Zweck der Untersuchungen, nämlich die Wirkung des HA-PUR-Zusatzes auf verschiedene Kautschuksorten zu ermitteln wird aber hiervon nicht beeinträchtigt.

3.3.3.1 Zugversuch

Zugversuche wurden nach DIN 53 504 (entspricht ISO 37, Typ III) durchgeführt. Als Prüfkörper wurde der Normstab S2 verwendet, die Prüfgeschwindigkeit betrug 50 cm/min bei Raumtemperatur. Pro Material wurden fünf Proben untersucht und daraus jeweils der Mittelwert gebildet.

Bestimmt wird mit diesem Versuch zum einen die Zugfestigkeit (Quotient aus maximaler Kraft und Anfangsquerschnitt) und die Reißfestigkeit (Quotient aus Kraft beim Zerreißen der Probe und dem Anfangsquerschnitt); letztere ist bei Elastomeren in der Regel mit der Zugfestigkeit identisch. Ferner wird die Reißdehnung, d.h. der Quotient aus der Längenzunahme im Augenblick des Reißens und der Anfangslänge ermittelt. Als weitere Größe geht aus dem Zugversuch der Spannungswert hervor (Quotient aus der bei einer bestimmten Dehnung gemessenen Zugkraft und dem Anfangsquerschnitt) Dieser Wert wird häufig auch als Modul X bezeichnet, wobei X die Längenänderung (in %) bezeichnet, bei welcher der Wert bestimmt wird; z.B. „Modul 300 %“. Laut DIN 53 504 ist diese Bezeichnung eigentlich nicht korrekt, da die Benennung Modul nur für Stoffe gilt, bei denen zwischen Spannung und Formänderung eine Proportionalität besteht, was bei Elastomeren nicht der Fall ist. Gleichwohl ist der Begriff Modul für die Bezeichnung des Spannungswertes in der Fachliteratur gebräuchlich und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet.

3.3.3.2 Abrieb

Der Abrieb wurde gemäß DIN 53 516/ISO 4649 bzw. BS 903, Teil A9 ermittelt. Bei diesem Verfahren wird ein Probekörper mit einer definierten Anpresskraft (10 N) auf eine mit Schleifpapier überzogene rotierende Walze gedrückt. Nach einem bestimmten Reibweg (40 m) wird der Probekörper gewogen und aus der Differenz zum Ausgangsgewicht und der zuvor ermittelten Dichte das abgeriebene Volumen ermittelt. Die sogenannte Angriffsschärfe des Schleifpapiers wird zuvor als der Abrieb eines genormten Vergleichselastomers in gleicher Weise ermittelt. Die Auswertung geschieht nach folgender Gleichung:

$$A = \frac{\Delta m \cdot S_0}{\rho \cdot S} \quad (3.6)$$

mit A = Abrieb in mm^3 , Δm = Massenverlust in mg, ρ = Dichte in mg/mm^3 , S_0 = Sollangriffsschärfe (200 mg) und S = Angriffsschärfe in mg.

Der auf diese Weise ermittelte Wert sagt allerdings wenig über die Verschleißfestigkeit eines Gummiwerkstoffs unter realen Gebrauchsbedingungen aus. Er ermöglicht aber einen Vergleich verschiedener Werkstoffe untereinander hinsichtlich ihrer Verschleißfestigkeit.

3.3.3.3. Härte

Die Härte eines (Gummi-)Werkstoffs wird definiert als die Eindringtiefe eines mit einer bestimmten Kraft in die Probe gedrückten (kugelförmigen) Körpers, dessen eigene Härte die der Probe weit übersteigt. Sie wurde nach DIN 53 505 bzw. DIN 53 519 (entspricht ISO 48) bestimmt. DIN 53 505 regelt die Bestimmung der Shore-A- und Shore-D-Härte, DIN 53 519 und ISO 48 die Ermittlung des Internationalen Gummihärtegrads (IRHD). Bei hochelastischen Werkstoffen entspricht die Shore-A-Härte in etwa dem IRHD.

3.3.3.4 Rückprallelastizität

Wird ein Elastomer durch Stoß verformt, so nimmt es Energie auf. Diese Energie wird teilweise wiedergewonnen, wenn das Elastomer in die ursprüngliche Form zurückkehrt, die restliche Energie wird im Elastomer in Wärme umgewandelt. Die Rückprallelastizität ist das Verhältnis der wiedergewonnenen Energie zur aufgewendeten Energie. Für die Ermittlung der Rückprallelastizität diente DIN 53 512/ISO 4662 bzw. BS 903, Teil A8 als Vorlage. Technisch ausgeführt wird die Messung, indem ein Pendel mit einem Hammer gegen einen Probekörper fallen gelassen und die Höhe bestimmt wird, bis zu der das Pendel zurückfedert. Die Rückprallelastizität ergibt sich dann aus dem Quotienten aus der Rückprallhöhe des Pendels und seiner Fallhöhe. Der Wert kann zwischen 40 % für niederelastische Gummisorten und bis zu 75 % bei hochelastischen Gummiprüfproben variieren [72].

3.3.3.5 Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest ist die Verformung eines Probekörpers zu einem bestimmten Zeitpunkt nach seiner Entspannung bezogen auf die Verformung unter Spannung. Er ist ein Maß für das Rückstellvermögen eines Materials bzw. seine Elastizität. Je größer der Druckverformungsrest eines Materials, um so geringer ist seine Elastizität. Die Bestimmung erfolgte nach DIN 53 517/ISO 815 bzw. ASTM D 395. Hierzu wurden Probekörper von 6,3 mm Dicke und 13,0 mm Durchmesser in einer Klemmvorrichtung um 25 % der ursprünglichen Dicke zusammengepresst und 24 h bei 70 °C gehalten. Danach wurden die Proben entspannt und nach 30 min bei Raumtemperatur die Dicke gemessen.

3.3.4 Versuche zur Optimierung

Die bisher beschriebenen Versuche mit HA-PUR in Kautschukrezepturen verwenden alle das konventionelle Vulkanisationssystem (CV) und auch keine über eine Standardrezeptur hinausgehenden Zusätze. Dies hat vor allem den Zweck, zunächst den Einfluss von HA-PUR auf Vulkanisationsverhalten und mechanische Eigenschaften zu ermitteln. Einen weiteren Schritt stellt eine Variation von Kautschukrezeptur und Vulkanisationssystem dar, um eventuelle Verschlechterungen im Vulkanisationsverhalten und der mechanischen Eigenschaften auszugleichen, die infolge des HA-PUR-Zusatzes auftreten können. Die Variationsmöglichkeiten der Rezeptur sind außerordentlich vielfältig und würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Aus diesem Grund wurden lediglich erste Versuche unternommen, um die Wirkung des Vulkanisationssystems Semi-EV und der Verwendung einer anderen Rußsorte auf NBR sowie, als weitere Kautschuksorte, epoxidierten Naturkautschuk (ENR) auszuprobieren. Die Rezepturen von CV und Semi-EV sind in Tabelle 3.4 gegenübergestellt.

Die beiden Vulkanisationssysteme unterscheiden sich im Verhältnis von Schwefel zum Schwefelspender N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid. Bei CV beträgt es 1,75:1, bei Semi-EV 1:1. Die Bereitstellung von Schwefel aus schwefelspendenden Zusätzen erfolgt schneller, als das Aufbrechen der S₈-Moleküle des freien Schwefels, was eine Voraussetzung für die Vernetzungsreaktion ist. Hinsichtlich der Unterschiede zwischen den beiden Rußsorten siehe Tabelle 3.5.

Tabelle 3.4: Vergleich der Rezepturen für CV und Semi-EV.

Rezeptur	CV	Semi-EV
Kautschuk (NBR oder ENR)	100	100
Zinkoxid	4	4
Stearinsäure	2	2
Schwefel	1,75	1,5
N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid	1,0	1,5
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2,0	2,0
Ruß (N 330 oder N 375)	50	50

Tabelle 3.5: Eigenschaften der beiden verwendeten Ruße N 330 und N 375.

	mittlere Teilchengröße [μm]	spezifische Oberfläche [m^2/g]	Schüttvolumen [$\text{cm}^3/100 \text{ g}$]	Dichte [g/cm^3]
N 330	28-36	81	104	0,389
N 375	30-35	98	116	0,365

3.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends

Die Anwendung von thermoplastischem PUR zur Zähmodifizierung von Poly(oxymethylen) (POM) ist Stand der Technik und wurde bereits in der Vergangenheit beschrieben [73]. Das in dieser Arbeit beschriebene HA-PUR weist, wie noch in Abschnitt 4.1 beschrieben werden wird, gewisse thermoplastische Eigenschaften auf. Unter anderem aus diesem Grund schien es naheliegend, dessen Eignung zur Zähmodifikation von POM zu erproben. Allerdings lieferten, wie in Abschnitt 4.4 näher ausgeführt werden wird, die Versuche (zumindest in diesem Umfang) nicht das erhoffte Ergebnis.

3.4.1 Herstellung der Polyurethan/Thermoplast-Blends

Für die Versuche mit HA-PUR /Thermoplast-Blends wurde POM (Ultraform von BASF, Ludwigshafen) mit 0 - 40 Gew.-% HA-PUR vermischt.

Die Herstellung der HA-PUR/POM-Blends erfolgte in einem Labormessknetter (Brabender Plasticorder PL 2000). Zunächst wurden bei rotierenden Knetschaufeln etwa 3/4 des Thermoplast-Granulates portionsweise in die aufgeheizte Knetkammer (für POM: $T = 180\text{ °C}$) gegeben. Bei beginnendem Aufschmelzen wurde das abgebaute PUR in kleinen Portionen zugegeben und zuletzt das restliche Thermoplast-Granulat. Anschließend wurde die Mischung noch 15 min geknetet.

Die fertigen Blends wurden in einer Heizpresse zu Platten von etwa 3 mm Dicke und $80 \times 100\text{ mm}^2$ Fläche gepresst. Aus diesen Platten wurden dann Probekörper für DMTA und Schlagzähigkeitsmessungen ausgesägt bzw. Schulterstäbe für Zugversuche ausgestanzt.

3.4.2 Mechanische Charakterisierung

3.4.2.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Die DMTA-Spektren wurden im Zugmodus mit der Messvorrichtung Eplexor 150 N der Firma Gabo (Ahlden) aufgenommen. Die Maße der rechteckigen Proben betragen $50 \times 10 \times 4\text{ mm}^3$. Die Vorkraft betrug 20 N und die dynamische Kraft 10 N bei einer Messfrequenz von 10 Hz. Die DMTA-Spektren wurden über einen Bereich von -100 °C bis 170 °C bei einer Heizrate von 1 K/min gemessen.

3.4.2.2 Zugversuche

Mit ausgewählten Proben wurden gemäß DIN 53 504 Zugversuche durchgeführt. Verwendet wurde eine Universalprüfmaschine (Typ 1445) der Firma Zwick; als Probekörper wurden Schulterstäbe von Typ S3A gewählt (6-8 Proben pro Material) und bei einer Traversengeschwindigkeit von 5 mm/min bei Raumtemperatur geprüft. Der E-Modul wurde über den Maschinenweg ermittelt.

3.4.2.3 Schlagpendelversuche

Die Bestimmung der Schlagzähigkeit wurde gemäß DIN 53 453 nach der Charpy-Methode vorgenommen. Zur Versuchsdurchführung diente ein Pendelschlagwerk der Firma CEAST. Die Probestäbchen (8 Stück pro Material) hatten die Abmessung $6 \times 4 \times 50\text{ mm}^3$ mit 1,3 mm U-Kerbe und wurden bei Raumtemperatur mit einer Pendelgeschwindigkeit von 3,7 m/s geprüft.

3.4.2.4 Fraktographie

Ausgewählte Proben aus der Schlagzähigkeitsprüfung wurden, wie bei den Duromeren beschrieben (Abschnitt 3.2.2.3), fraktographisch untersucht; allerdings wurde abweichend hiervon wegen der größeren Empfindlichkeit des Materials eine geringere Beschleunigungsspannung von 15 kV gewählt.

4 ERGEBNISSE

4.1 Hygrothermischer Abbauprozess und Eigenschaften des abgebauten Polyurethans

4.1.1 Extraktion mit Lösungsmittel

Eine der augenfälligsten Veränderungen ist die Zunahme der Löslichkeit des Extrusionsproduktes bei steigendem Abbaugrad, ausgedrückt durch den kleiner werdenden Rückstand nach der Extraktion nach dem Soxhlet-Verfahren. In Bild 4.1 ist der acetounlösliche Anteil der Mischung aus zelligem und kompaktem Polyester-PUR über der Extrusionstemperatur aufgetragen.

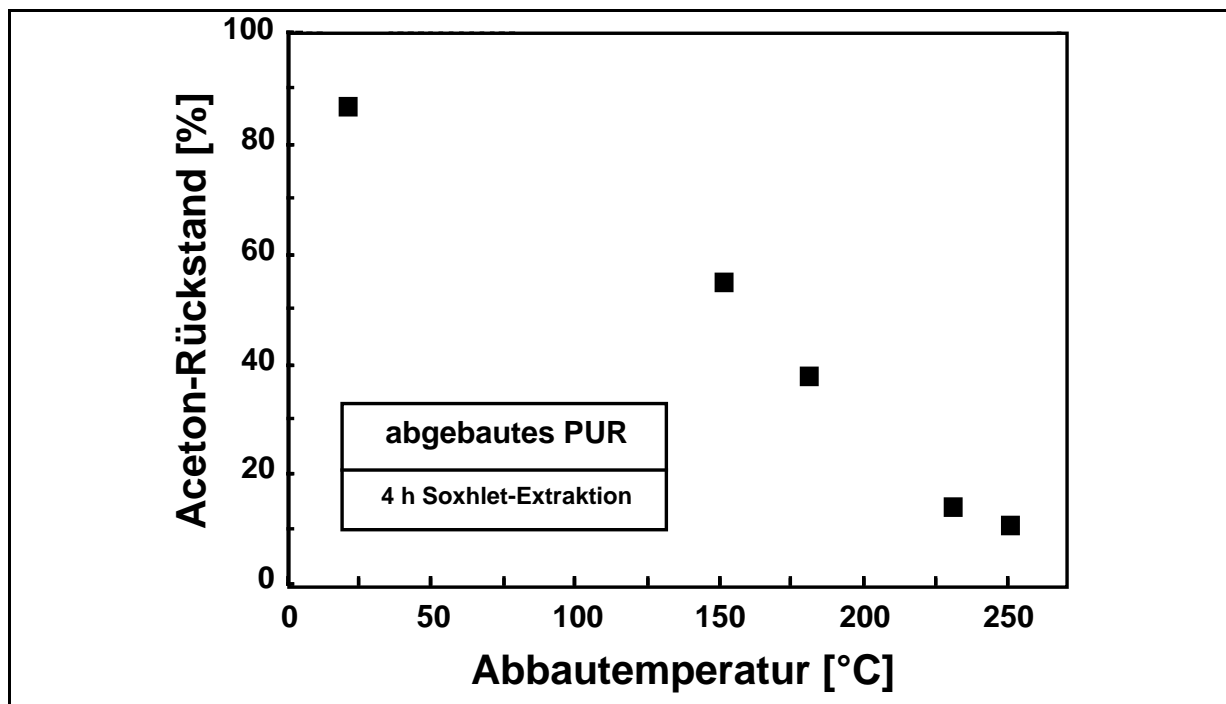


Bild 4.1: Unlöslicher Rückstand nach vierstündiger Soxhlet-Extraktion von HA-PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR) mit Aceton, aufgetragen über der Temperatur beim hygrothermischen Abbau im Extruder.

Dem unbehandelten Material wurde hier willkürlich eine Abbautemperatur von 20 °C zugeordnet. Nach Extrusion bei 150 °C ist der unlösliche Anteil bereits auf unter 60 Gew.-% abgesunken, nach Extrusion bei 250 °C sind schließlich nur noch ca. 10 Gew.-% unlösliche

Anteile vorhanden. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Extrusionstemperatur ist nahezu linear. Interessant ist, dass sich das bei 150 °C behandelte Produkt vom äußeren Erscheinungsbild her kaum vom Ausgangsmaterial unterscheidet und das bei 250 °C abgebaute immerhin noch einen Feststoff darstellt, wenn auch knetbar und klebrig.

4.1.2 Viskosität

In Bild 4.2 ist die Viskosität der Extrusionsprodukte (Mischung aus zelligem und kompaktem Polyester-PUR) über der Extrusionstemperatur aufgetragen, auch hier wurde dem unbehandelten Material eine Temperatur von 20 °C zugeordnet. Vom unbehandelten Ausgangsmaterial bis zum stark abgebauten Produkt fällt die Viskosität, gemessen bei 170 °C, um gut zwei Zehnerpotenzen ab, wobei der Abfall zu höheren Temperaturen hin offensichtlich immer rascher vonstatten geht.

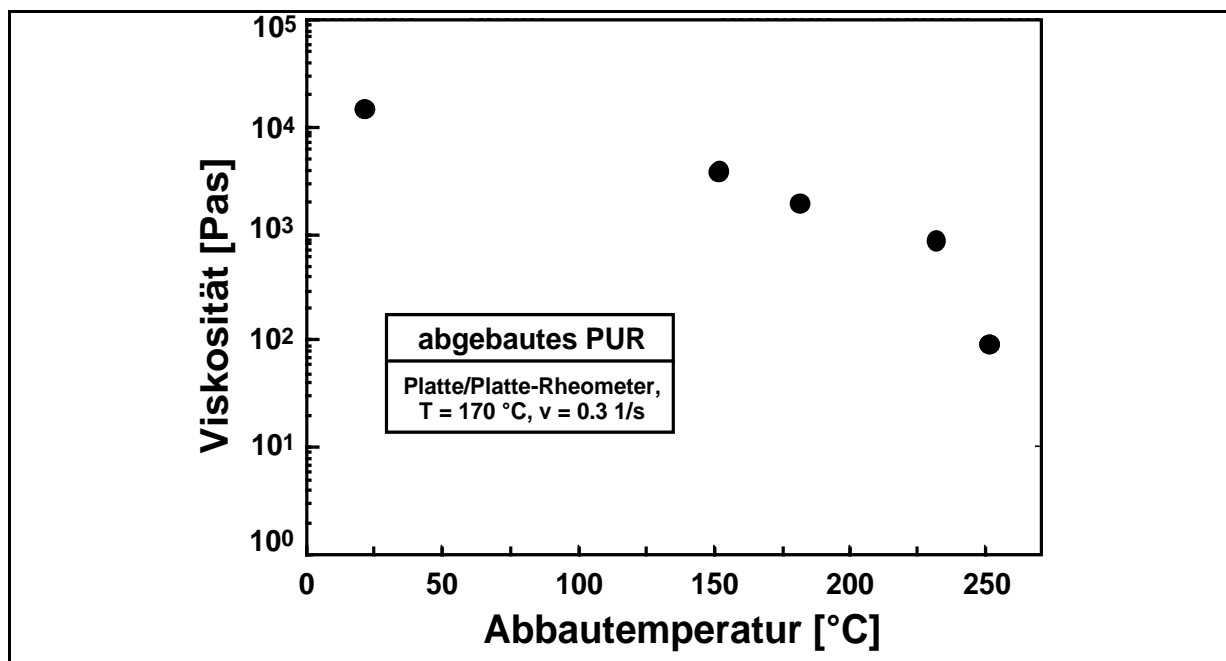


Bild 4.2: Viskosität von PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR), aufgetragen über der Temperatur beim hygrothermischen Abbau im Extruder. Die Werte wurden mit einem Platte/Platte-Rheometer bestimmt.

4.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Spektren von unbehandeltem und extrudiertem PUR sind auf den ersten Blick sehr ähnlich. Erst eine genauere Auswertung des Fingerprint-Bereiches (Bild 3.2 in 3.1.3.1) zeigt eine Abhängigkeit der Intensität bestimmter Banden vom Abbaugrad. Solche charakteristischen Absorptionen sind die Banden bei 1533 cm⁻¹ und bei 1642 cm⁻¹. Erstere stammt von

sekundären Aminen, letztere von primären Aminen. Sowohl monosubstituierte Urethane als auch monosubstituierte Harnstoffe enthalten sekundäre Amingruppen, während die Hydrolyse beider Bindungen primäre Amine liefert. Die normierten Bandenintensitäten lassen Abhängigkeiten von Extrusionstemperatur, acetonunlöslichem Rückstand und Viskosität erkennen (Bild 4.3 a-c).

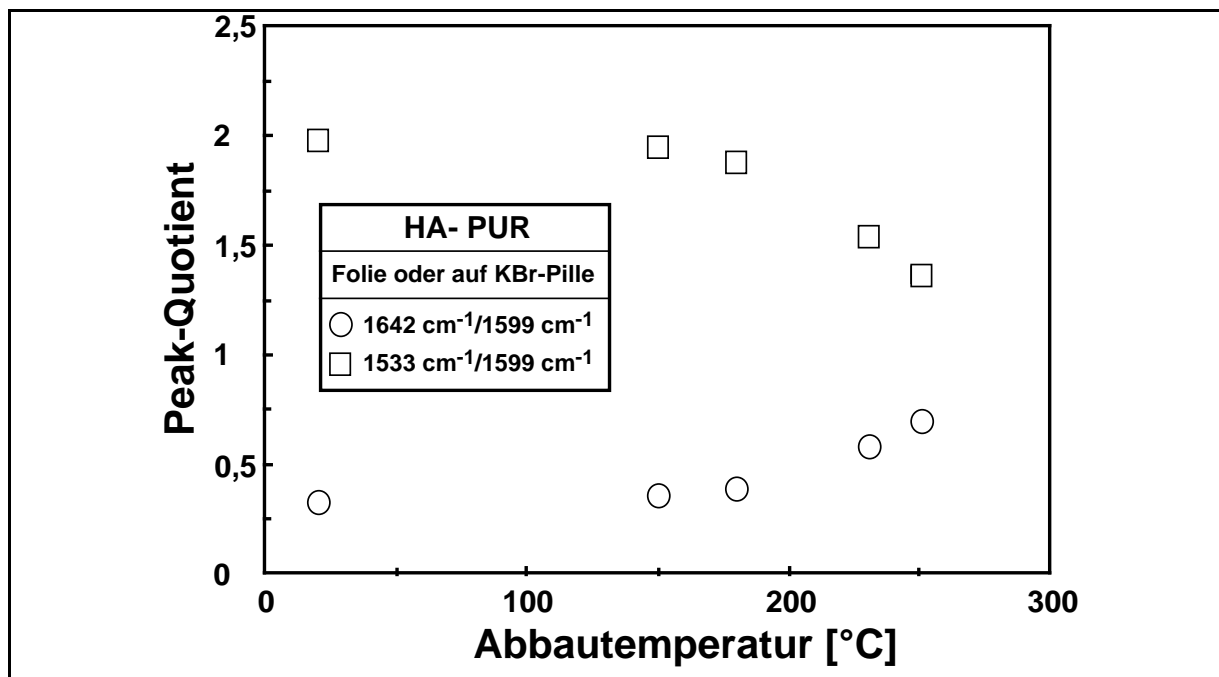


Bild 4.3 a: FTIR-Absorptionen von PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR) bei 1642 cm^{-1} (primäre Amine) und 1533 cm^{-1} (sekundäre Amine), dividiert durch die Absorption bei 1599 cm^{-1} (aromatische C=C Schwingungen) („Peak-Quotient“) über der Abbauteperatur.

Aufschlussreich wäre weiterhin eine quantitative Auswertung der Carbonylbande. Sämtliche im PUR vorhandenen hydrolyseempfindlichen Bindungen zeigen auch Absorptionen der C=O - Valenzschwingung mit unterschiedlicher Lage; allerdings liegen sie sehr nahe beieinander, so dass sich die Banden in der Regel überschneiden. Außerdem sind die Absorptionen äußerst intensiv, was eine quantitative Auswertung erschwert bzw. unmöglich macht. Aus diesen Gründen konnten hier leider keine näheren Hinweise erhalten werden. Man beobachtet lediglich einen geringen Rückgang der Intensität bei steigendem Abbaugrad, was auf der Decarboxylierung während der Hydrolysereaktion beruhen sollte.

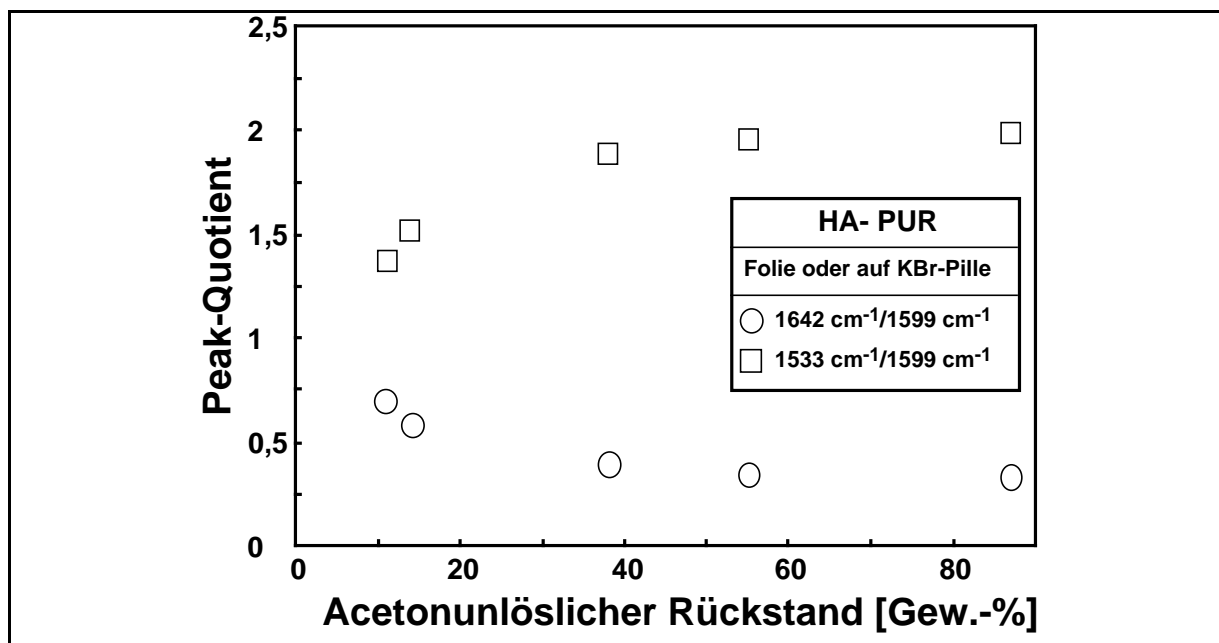


Bild 4.3 b: FTIR-Absorptionen von PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR) bei 1642 cm^{-1} (primäre Amine) und 1533 cm^{-1} (sekundäre Amine), dividiert durch die Absorption bei 1599 cm^{-1} (aromatische C=C Schwingungen) („Peak-Quotient“) über dem acetonunlöslichen Rückstand.

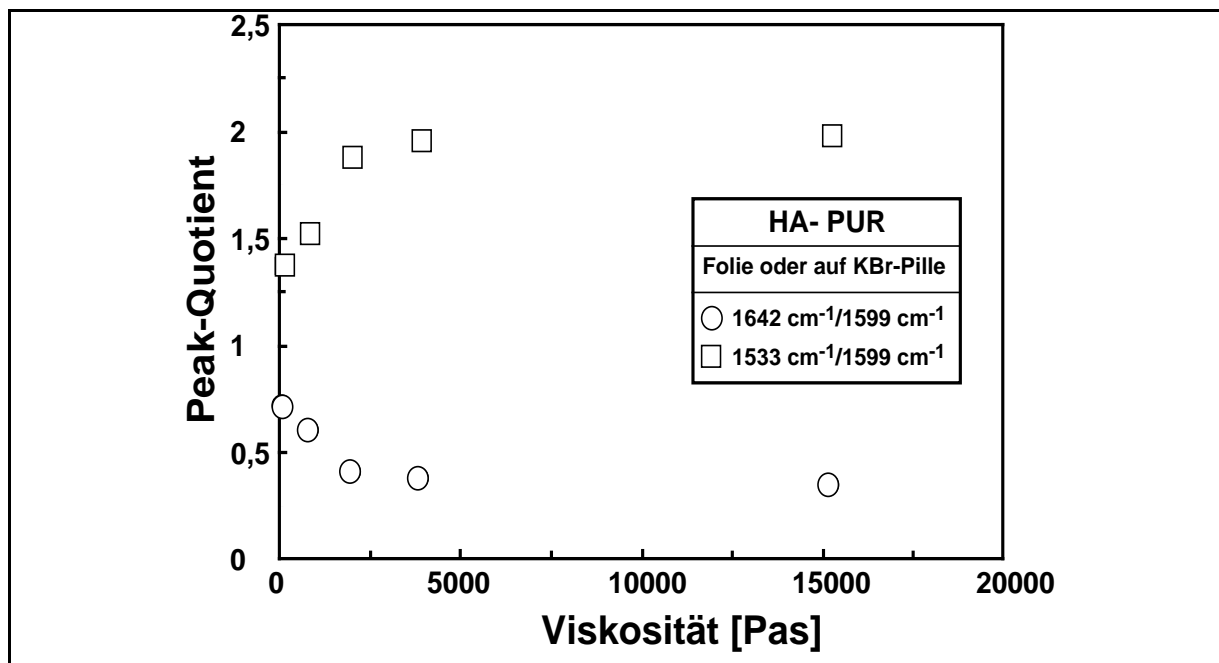


Bild 4.3 c: FTIR-Absorptionen von PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR) bei 1642 cm^{-1} (primäre Amine) und 1533 cm^{-1} (sekundäre Amine), dividiert durch die Absorption bei 1599 cm^{-1} (aromatische C=C Schwingungen) („Peak-Quotient“) über der Viskosität.

4.1.4 Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

In Bild 4.4 a+b sind die DTG-Kurven der beiden untersuchten Proben von unbehandeltem und abgebautem zelligen Polyester-PUR dargestellt, sie ergeben sich aus der Ableitung des Umsatzgrades $d\alpha/dT$. der Umsatz α wird wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (4.1)$$

m_0 = Anfangsmasse, m_∞ = Restmasse, m = aktuelle Masse.

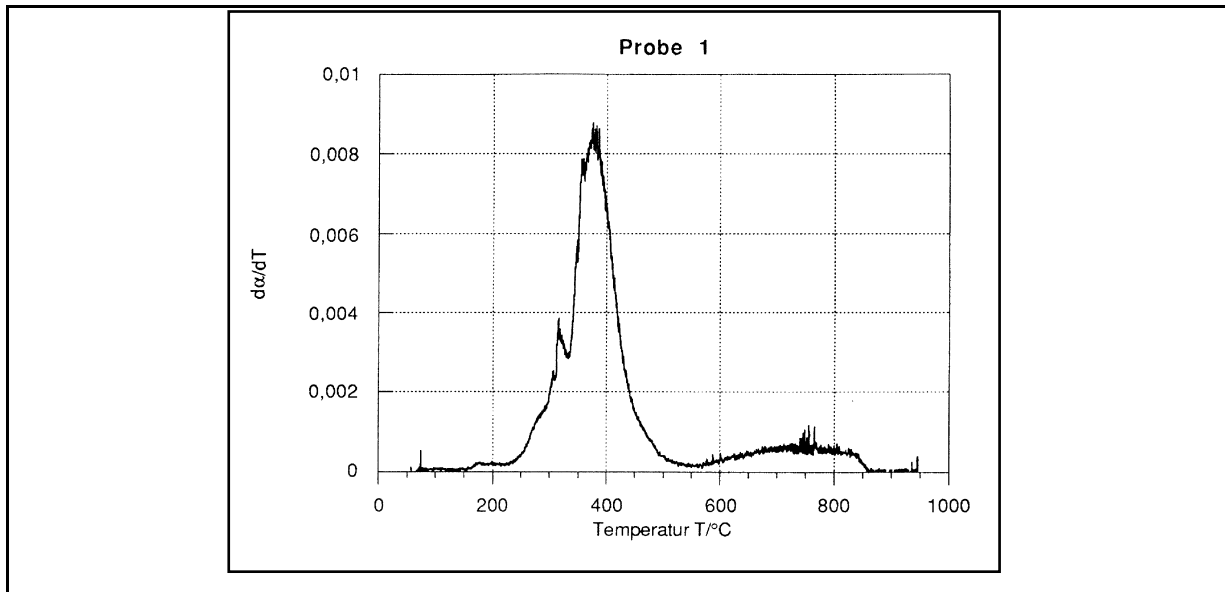


Bild 4.4 a: DTG-Kurve von unbehandeltem zelligen Polyester-PUR.

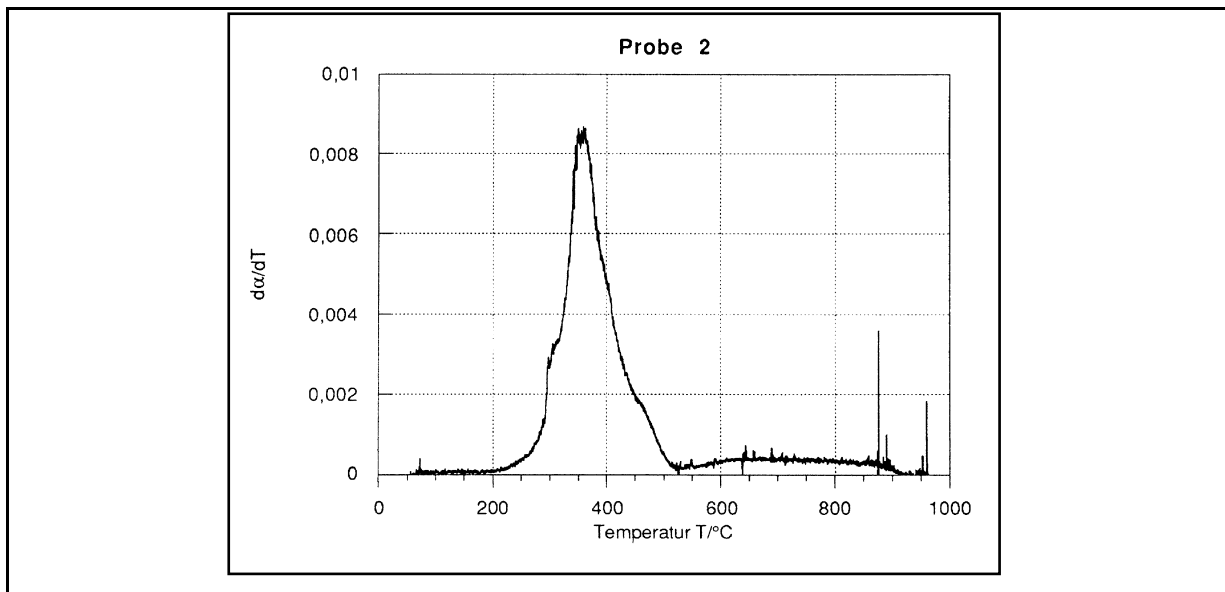


Bild 4.4 b: DTG-Kurve von bei 250 °C extrudiertem zelligen Polyester-PUR.

Die größte Zersetzungsgeschwindigkeit findet im Fall der Probe 1 bei 375 °C und im Fall der Probe 2 bei 360 °C statt. Im Verlauf der DTG-Kurve für die Probe 1 ist ein weiteres, schwächeres Maximum bei 315 °C zu erkennen, das bei der Probe 2 nur wenig zum Ausdruck kommt.

Aus den Massenspektren wurden 6 der intensivsten Signale ausgewählt und in zwei Gruppen eingeteilt: in der ersten Gruppe 55, 84 und 71 u, in der zweiten Gruppe 105, 181 und 197 u. Die jeweiligen Ionenströme wurden über der Temperatur aufgetragen (Bild 4.5 a-d). Zusätzlich wurde der Gesamt-Ionenstrom gemeinsam mit dem stärksten Signal (44 u) und dem Signal bei 55 u über der Temperatur aufgetragen (Bild 4.6 a+b). Allerdings können nur einige Signale einem bestimmten Molekülfragment zugeordnet werden. Das Signal bei 44 u stammt eindeutig von Kohlendioxid. Das Fragment mit der Masse 55 u geht möglicherweise aus einer der in Bild 2.4 gezeigten Thermolysereaktionen hervor, die zu einem Olefin führt ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$; $M = 55 \text{ u}$). Das Fragment mit der Masse 197 u stammt aller Wahrscheinlichkeit nach von Diamino-Diphenylmethan (abzüglich eines Wasserstoffatoms).

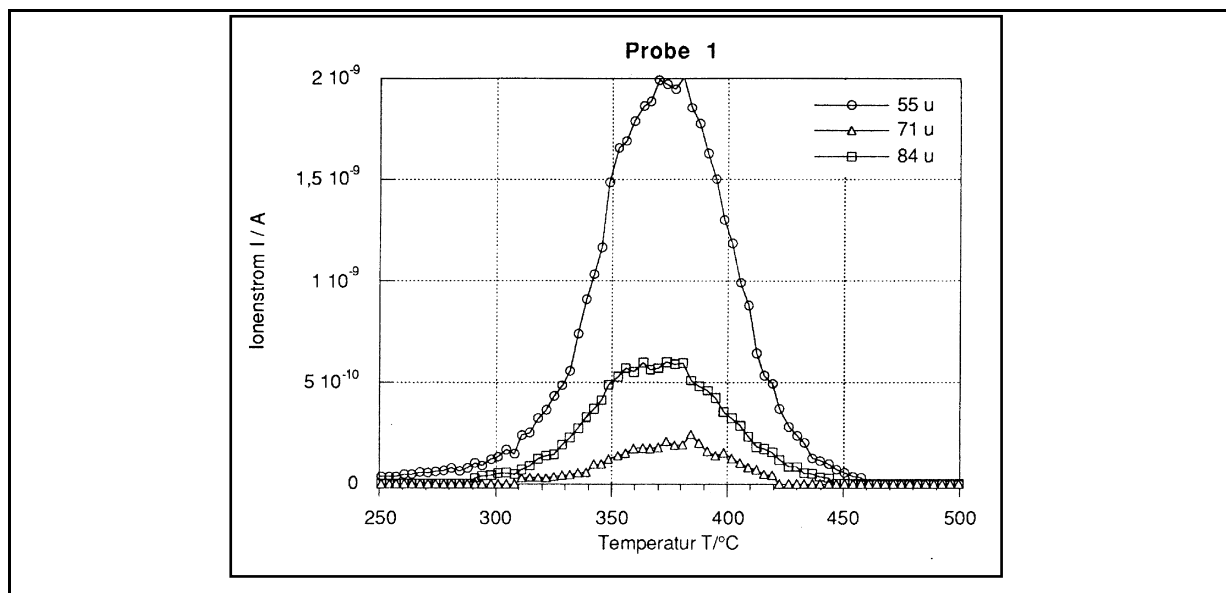


Bild 4.5 a: Ionenströme ausgewählter Signale von unbehandeltem zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

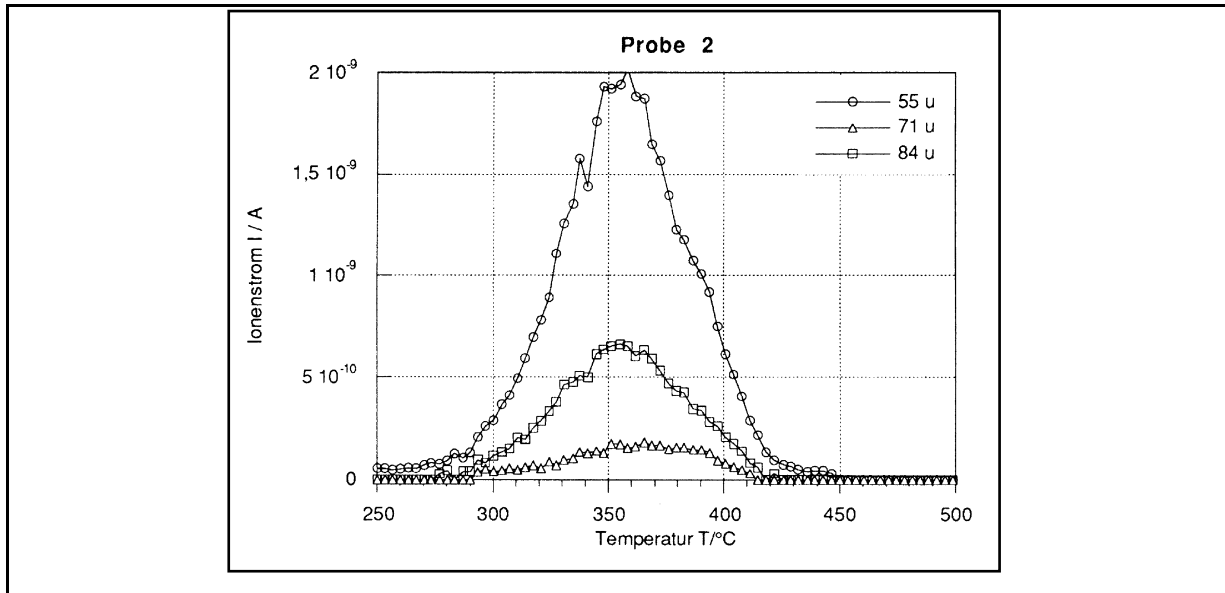


Bild 4.5 b: Ionenströme ausgewählter Signale von bei 250 °C extrudiertem zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

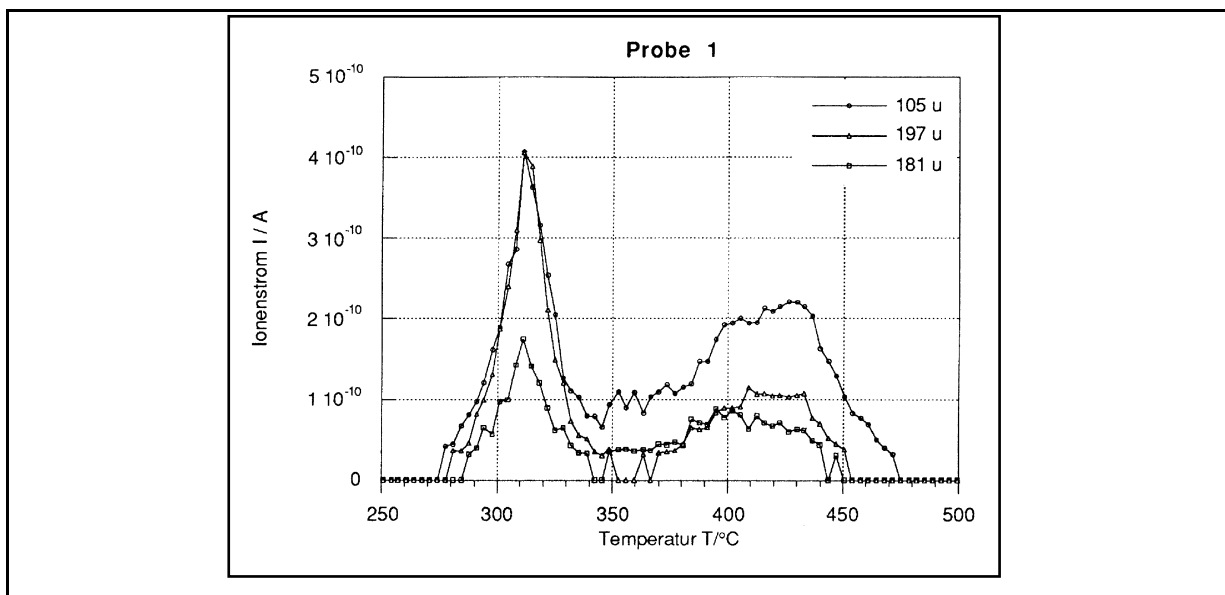


Bild 4.5 c: Ionenströme ausgewählter Signale von unbehandeltem zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

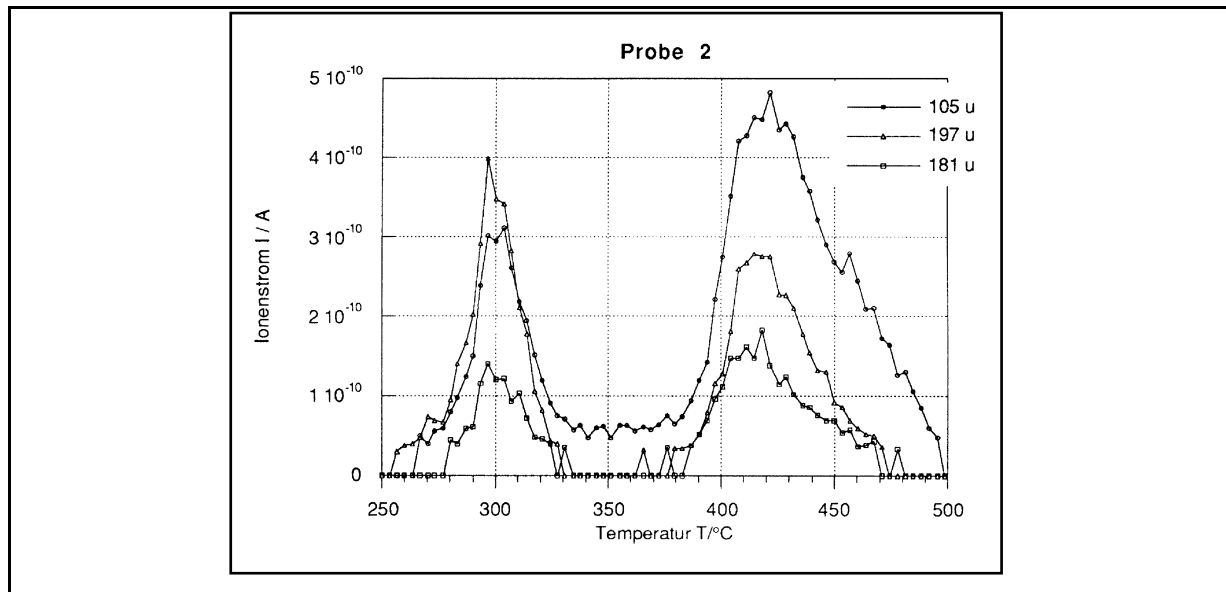


Bild 4.5 d: Ionenströme ausgewählter Signale von bei 250 °C extrudiertem, zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

Beim Betrachten von Bild 4.5 a-d fällt zunächst auf, dass die Signale der kleineren Molekülbruchstücke (55 u, 71 u und 84 u; Bild 4.5 a und c) im Schnitt um eine Größenordnung stärker sind, als die der etwas schwereren Bruchstücke (105 u, 181 u und 197 u; Bild 4.5 b und d). Weiterhin ist der Unterschied zwischen Probe 1 und Probe 2 beim Betrachten der schwereren Bruchstücke viel deutlicher. Der Ionenstrom des Signals bei 105 u zeigt bei beiden Proben jeweils zwei Maxima. Bei Probe 1 ist das erste Maximum bei etwa 320 °C das deutlich größere, bei Probe 2 hingegen ist das zweite Maximum bei etwa 420 °C stärker ausgeprägt. In abgeschwächter Form gilt dies auch für die beiden anderen Signale bei 181 u und 197 u.

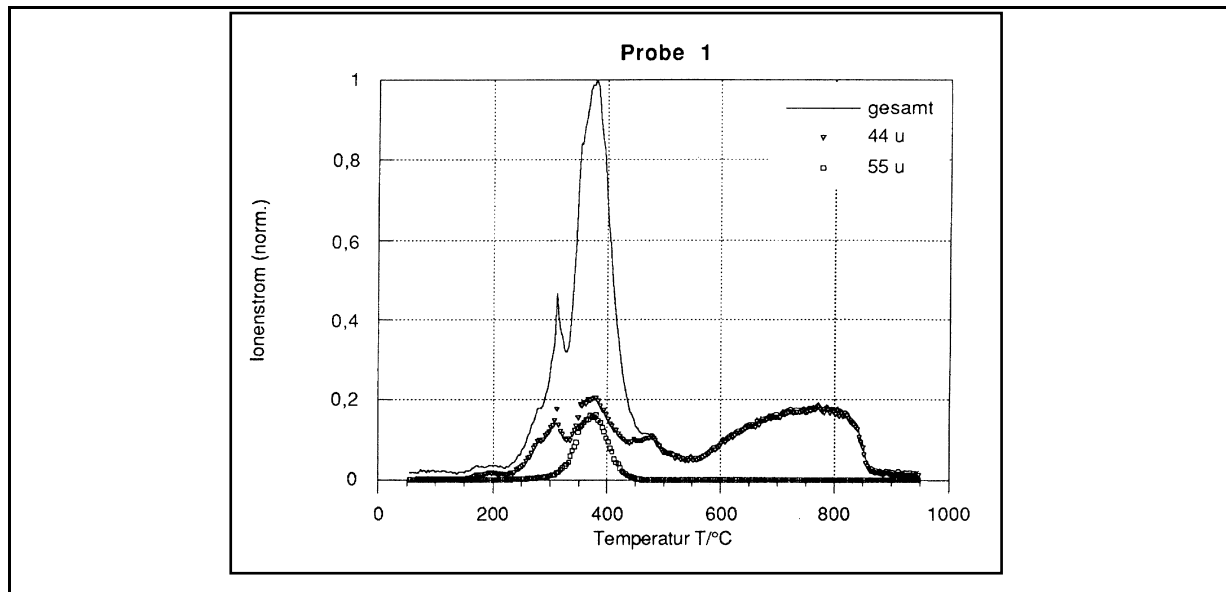


Bild 4.6 a: Gesamt-Ionenströme sowie die Ionenströme der Signale bei 44 u und bei 55 u von unbehandeltem zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

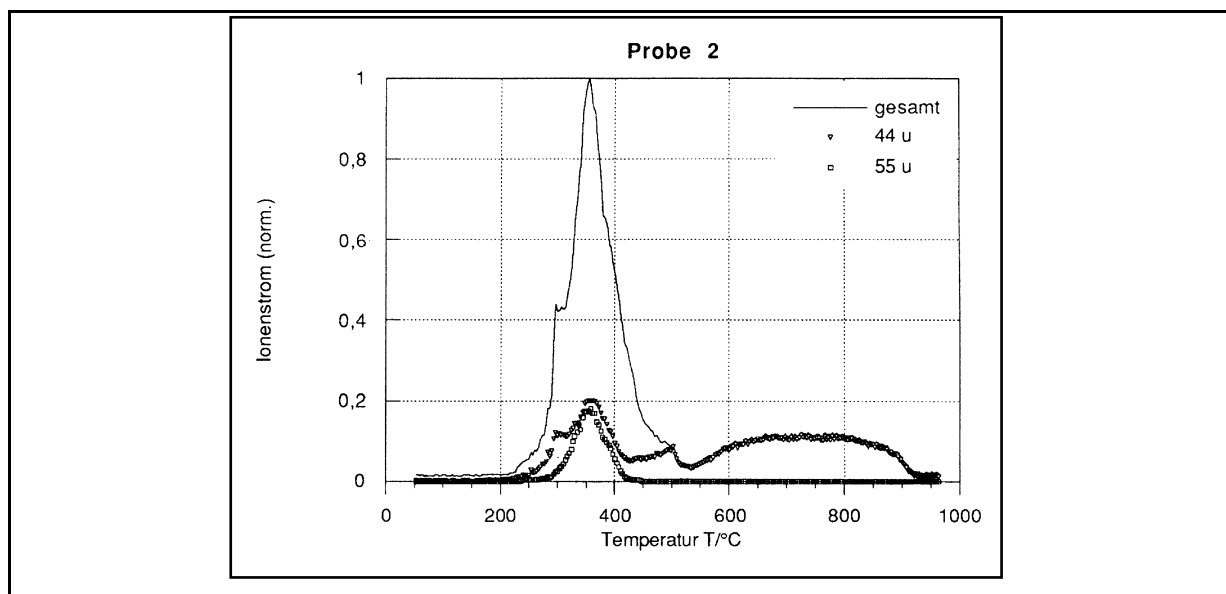


Bild 4.6 b: Gesamt-Ionenströme sowie die Ionenströme der Signale bei 44 u und bei 55 u von bei 250 °C extrudiertem zelligen Polyester PUR im Verlauf der thermischen Zersetzung.

Aus Bild 4.6 geht hervor, dass das kleinere Maximum der DTG-Kurve bei 315 °C (Bild 4.4) vor allem auf die Abspaltung von CO₂ zurückzuführen ist. Der Ionenstrom des Signals bei 44 u (CO₂) weist bei Probe 1 einen deutlichen Peak bei etwa 300 °C auf, der bei Probe 2 nur mehr als Schulter bezeichnet werden kann. Der Ionenstrom des Signals bei 44 u im Bereich über

600 °C dürfte vor allem auf thermo-oxidativen Abbau durch Sauerstoffspuren zurückzuführen sein.

4.1.5 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

DMTA-Ergebnisse von 3 verschiedenen PUR-Typen (Mischung aus zelligem und kompaktem Polyester-PUR, unbehandelt, bei 180 °C und bei 230 °C extrudiert) sind in Bild 4.7 dargestellt. Der Betrag des komplexen Moduls von unbehandeltem PUR liegt bei höheren Temperaturen (ab ca. 90 °C), wie zu erwarten, am höchsten. Bei Raumtemperatur unterscheiden sich die Werte kaum.

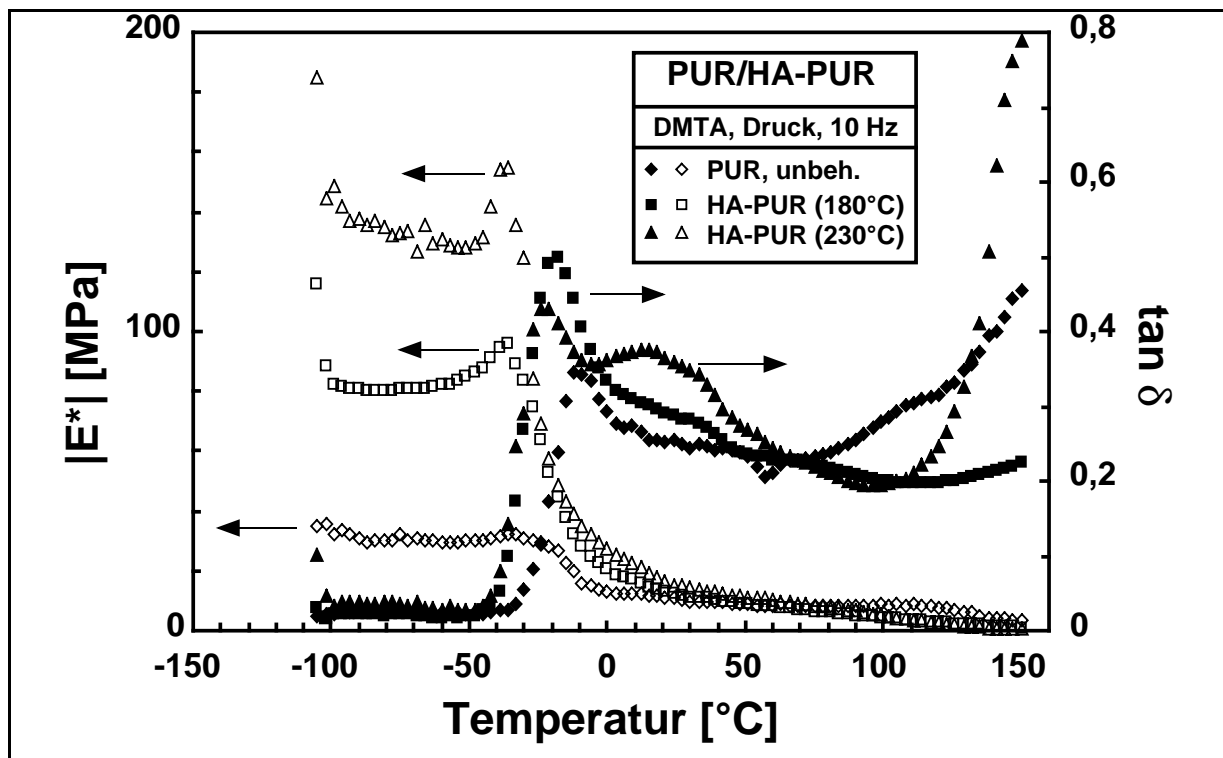


Bild 4.7: Betrag des komplexen Moduls und Dämpfung über der Temperatur von PUR (Mischung aus kompaktem und zelligem Polyester-PUR), unbehandelt, bei 180 °C und bei 250 °C extrudiert.

Ebenfalls nicht weiter verwunderlich ist, dass die entsprechenden Werte für die abgebauten Materialien mit steigender Extrusionstemperatur abnehmen. Betrachtet man allerdings die Werte bei tieferen Temperaturen (unter 20 °C), so kehren sich die oben genannten Verhältnisse um. Das bei der höchsten Temperatur extrudierte Material weist nun den höchsten Betrag des komplexen Moduls auf. Offenbar hat die Umwandlung von einer vernetzten Struktur in eine mehr lineare Kettenstruktur, was nach den bisher diskutierten Ergebnissen logisch erscheint, bei Temperaturen unterhalb der T_g eine dichtere Struktur zur Folge.

4.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen

4.2.1 Einfluss auf Thermodynamik und Kinetik der Vernetzungsreaktion

4.2.1.1 Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie ist es möglich, den Verlauf einzelner Reaktionen selektiv zu verfolgen. Für die Beobachtung der Aushärtungsreaktion eines Epoxidharzes bietet sich die quantitative Auswertung einer der Epoxid-Banden an. In Bild 4.8 ist die Intensität der Bande bei 907 cm^{-1} (normiert mittels Division durch die Intensität der Bande bei 2923 cm^{-1}) für die beiden untersuchten EP-Harze mit unterschiedlichen Anteilen an HA-PUR gegen die Zeit aufgetragen. Die Kurven markieren den Konzentrationsverlauf an Epoxid-Gruppen. Erstaunlich ist allerdings, dass die Epoxid-Konzentration bei den Harzmischungen mit 0 und 5 Gew.-% HA-PUR zunächst stark ansteigt. Ab $t = 15\text{ min}$ und bei den Mischungen mit 20 und 40 Gew.-% ist der Kurvenverlauf annähernd linear. Außerdem sollte zum Zeitpunkt $t = 0$ die Epoxidkonzentration bei allen Harzmischungen gleich hoch sein, was aber nicht der Fall ist; allerdings ist die Streuung der Messwerte insgesamt recht groß.

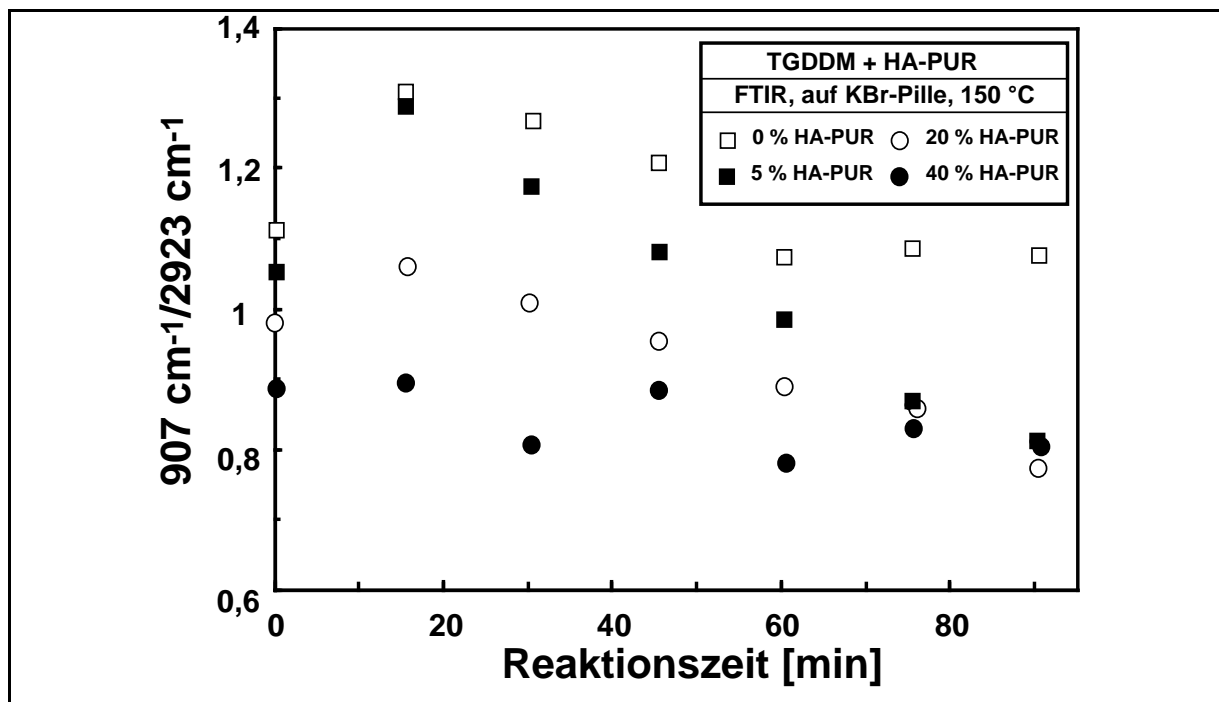


Bild 4.8 a: FTIR-Absorption bei 907 cm^{-1} (Epoxid-Bande), dividiert durch die Absorption bei 2923 cm^{-1} (CH_2 -Valenzschwingungen der Methylengruppen der Glycidylreste) von TGDDM mit 0, 5, 20 und 40 Gew.-% HA-PUR über der Reaktionszeit bei $T = 150\text{ °C}$ aufgetragen

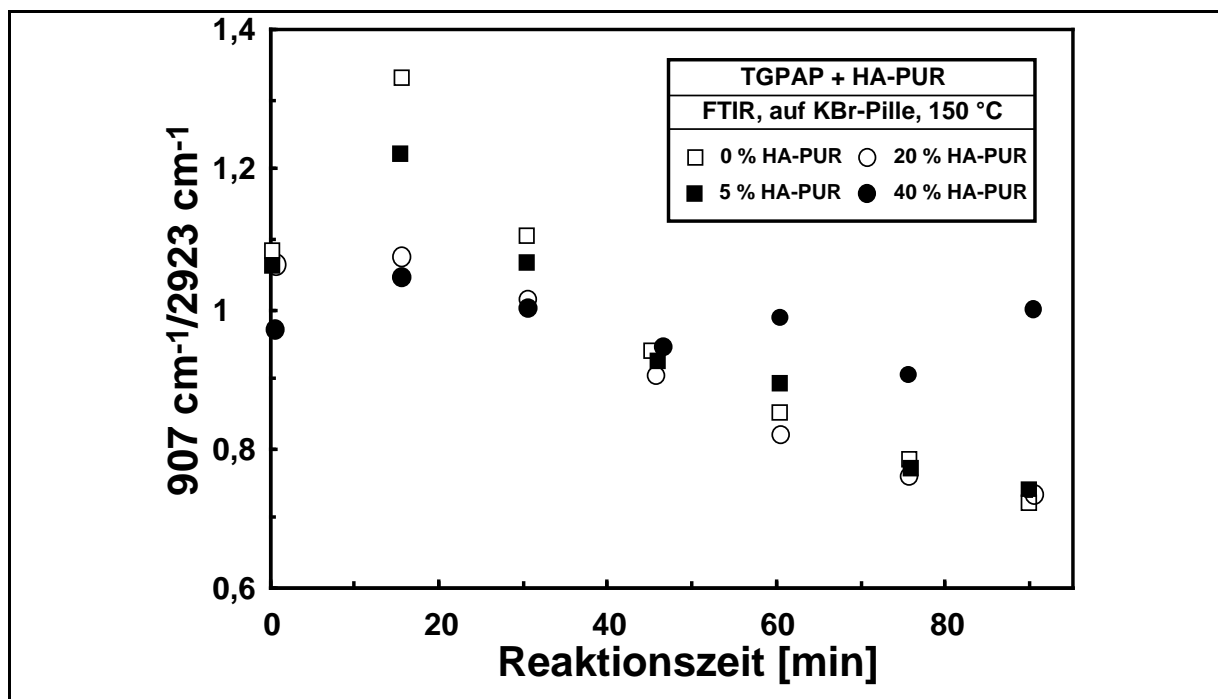


Bild 4.8 b: FTIR-Absorption bei 907 cm^{-1} (Epoxid-Bande), dividiert durch die Absorption bei 2923 cm^{-1} (CH_2 -Valenzschwingungen der Methylengruppen der Glycidylreste) von TGPAP mit 0, 5, 20 und 40 Gew.-% HA-PUR über der Reaktionszeit bei $T = 150\text{ °C}$ aufgetragen

Da beim Aushärten eines Epoxidharzes Epoxygruppen verbraucht werden, ist die Geschwindigkeit der Abnahme der Epoxid-Konzentration im Harz ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Härtingsreaktion. Die Steigung einer Geraden, die durch die Punkte in Bild 4.8 für jeweils eine Harz/HA-PUR-Mischung gelegt wird stellt dann ein Maß für die Geschwindigkeit der Härtingsreaktion dar. Die jeweilige Geradensteigung wurde über dem HA-PUR-Gehalt aufgetragen und zwar einmal ausgehend von $t = 0$ (Bild 4.9) und, da erst ab dann von einem linearen Kurvenverlauf ohne nennenswerte Abweichungen gesprochen werden kann, auch von $t = 15\text{ min}$ (Bild 4.10). Beide Kurven zeigen exakt dieselbe Tendenz, nämlich einen abnehmenden Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den abnehmenden Betrag der Geradensteigung mit zunehmendem HA-PUR-Gehalt. Der Wert für TGDDM ohne HA-PUR-Zusatz weicht allerdings stark vom ansonsten linearen Verlauf ab.

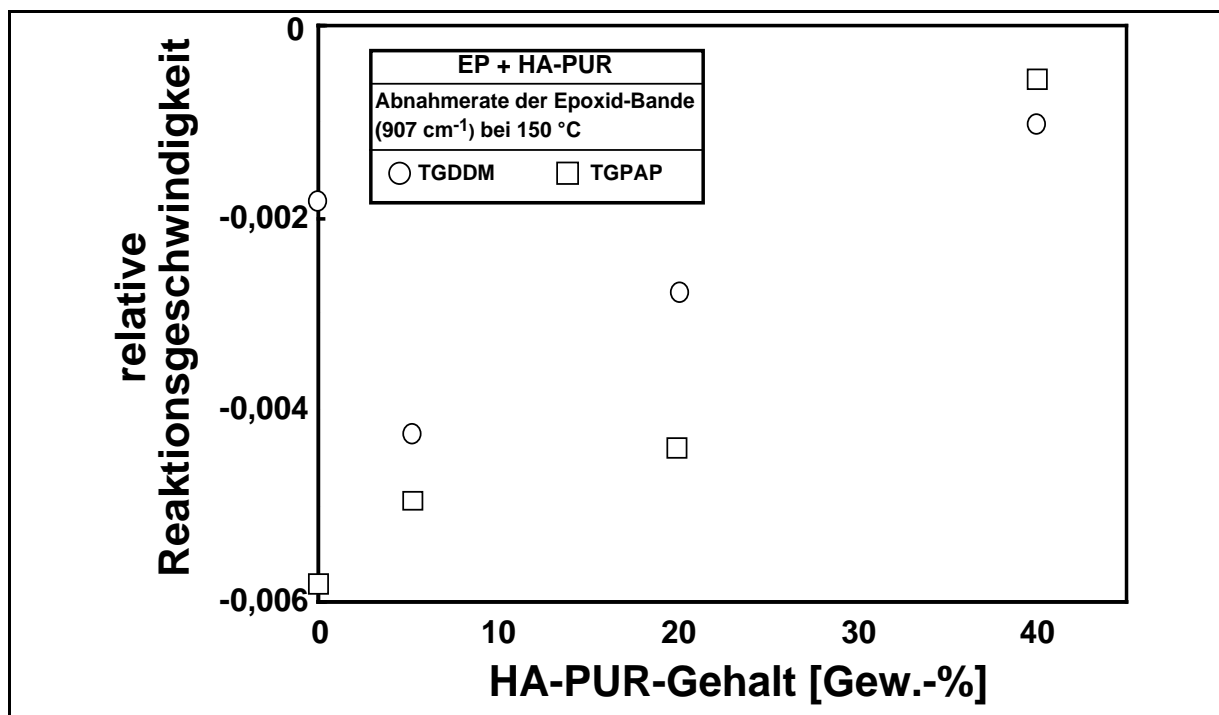


Bild 4.9: Steigung der Regressionsgeraden aus den Kurven in Bild 4.8, von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR über dem Gehalt an HA-PUR aufgetragen.

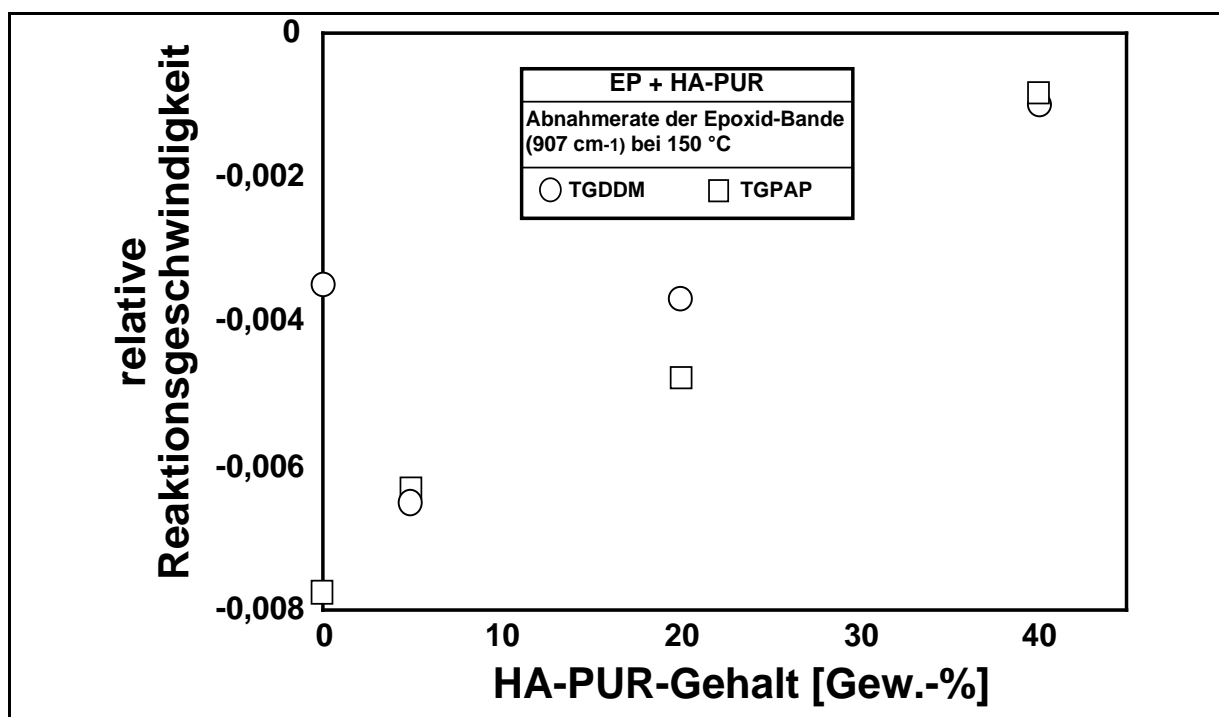


Bild 4.10: Steigung der Regressionsgeraden aus den Kurven in Bild 4.8, ab $t = 15 \text{ min}$, von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR über dem Gehalt an HA-PUR aufgetragen.

4.2.1.2 Differenzkalorimetrie

Die DSC-Kurven (Bild 4.11) von TGDDM und TGPAP mit 0-60 Gew.-% HA-PUR zeigen jeweils einen relativ breiten Peak, dessen Höhe mit steigendem HA-PUR-Gehalt kleiner wird, außerdem verschiebt sich das Peak-Maximum etwas zu höheren Temperaturen hin. Bild 4.12 zeigt die Reaktionsenthalpie (ΔH), ermittelt aus der Fläche unter der DSC-Kurve und bezogen auf die Masse der Probe, über dem Gehalt an HA-PUR aufgetragen. Zusätzlich ist die Reaktionsenthalpie, die auf den reinen Harzanteil bezogen wurde eingezeichnet (ΔH^*). Die auf die Gesamtmenge bezogene Enthalpie ΔH fällt mit steigendem HA-PUR-Gehalt ab; dieses Verhalten ist aufgrund der kleiner werdenden Harzmenge auch zu erwarten. Die auf den reinen Harzanteil bezogene Enthalpie ΔH^* zeigt nur einen leichten Rückgang.

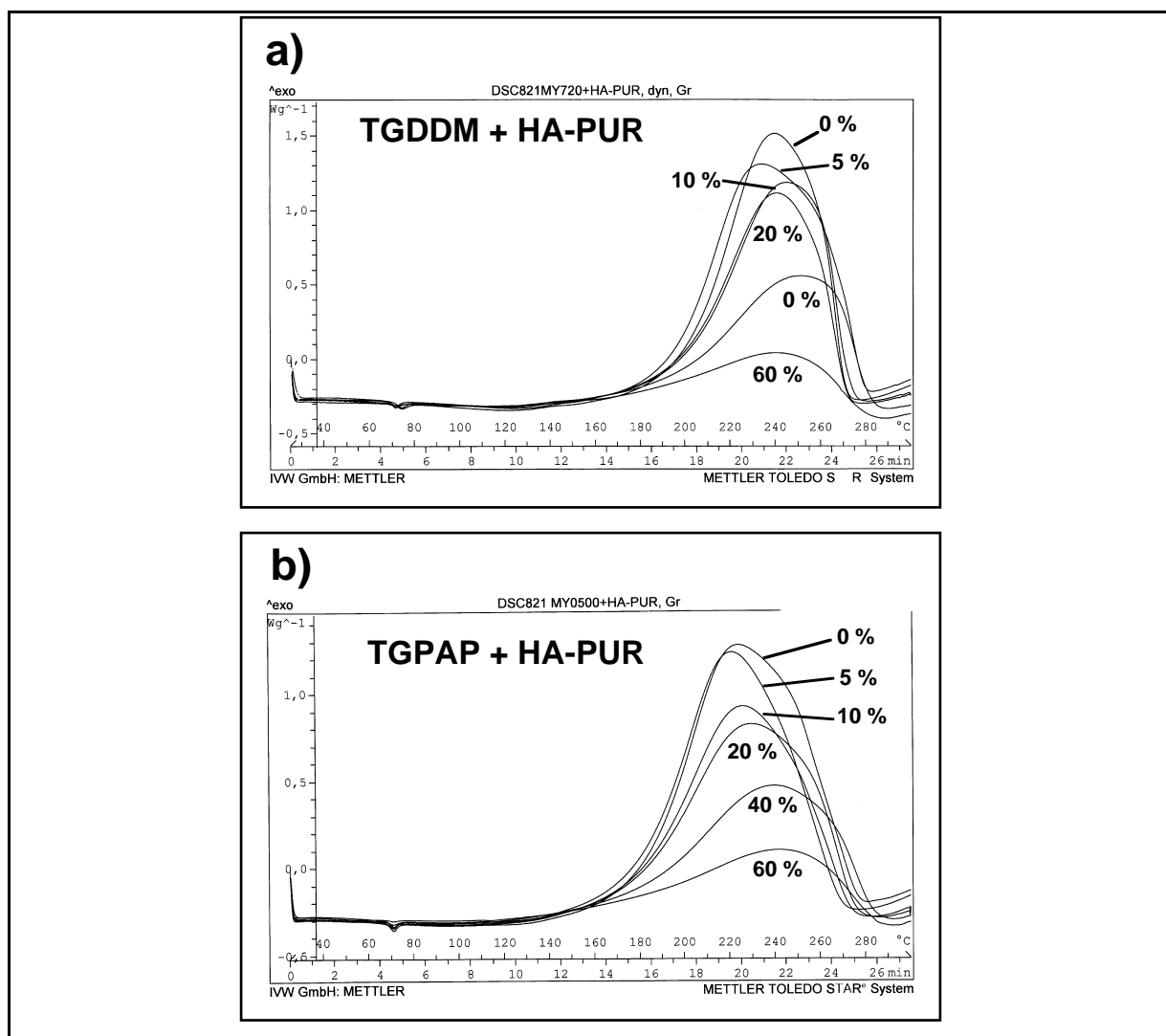


Bild 4.11: DSC-Kurven von (a) TGDDM und (b) TGPAP mit 0-60 Gew.-% HA-PUR. Heizrate: 10 K/min.

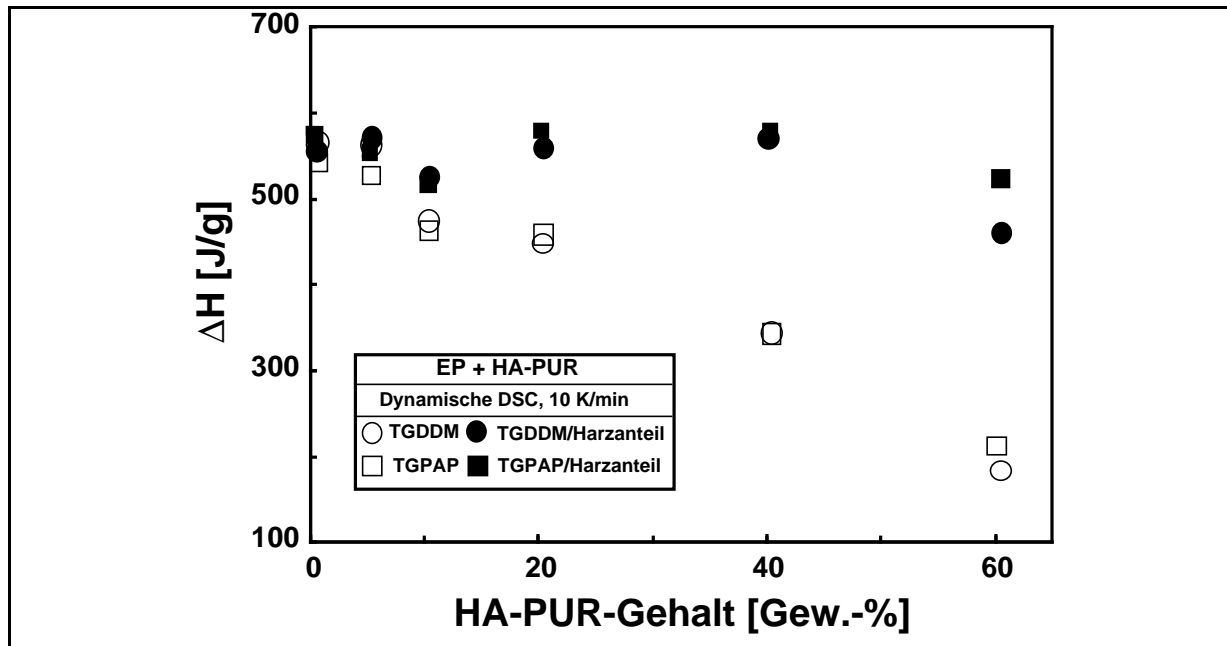


Bild 4.12: Reaktionsenthalpie von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR über dem HA-PUR-Gehalt aufgetragen; gesamte Enthalpie und auf den reinen Harzanteil bezogen.

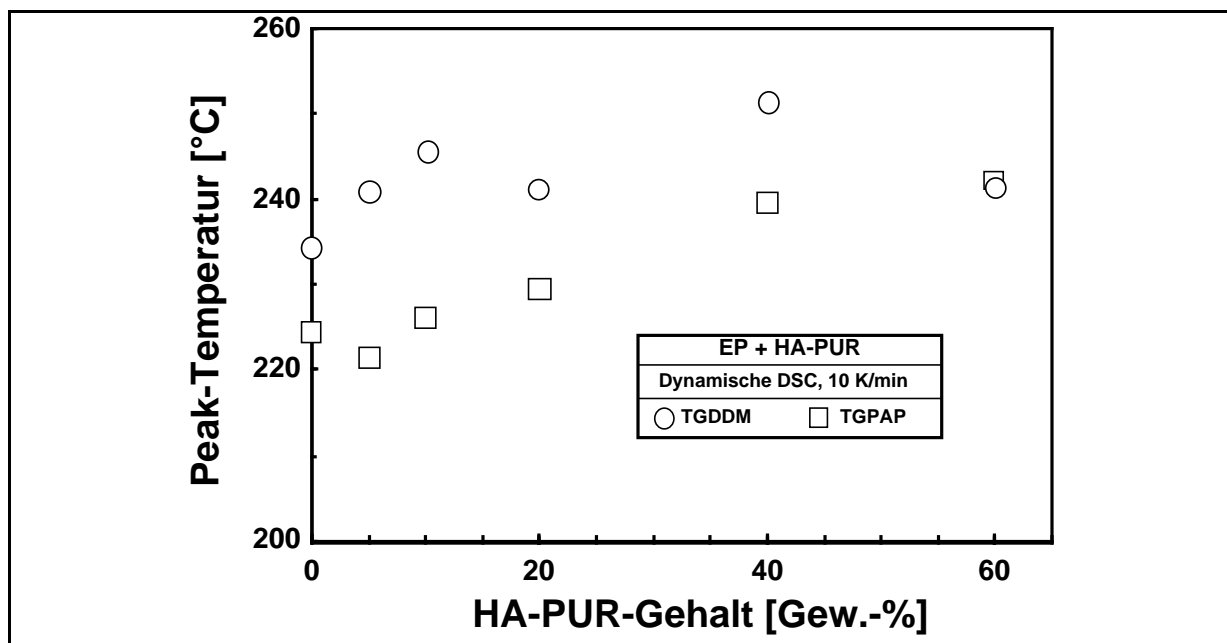


Bild 4.13: Temperatur beim Maximum des Enthalpiepeaks von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR über dem HA-PUR-Gehalt aufgetragen.

In Bild 4.13 wurde die Temperatur des jeweiligen Peak-Maxiums über dem HA-PUR-Gehalt aufgetragen. Man erkennt einen Anstieg bei steigender HA-PUR-Zugabe.

4.2.2 Zähmodifizierung

4.2.2.1 Mechanische Eigenschaften

Die Zähmodifizierung mit HA-PUR zielt auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ab, d.h. im Idealfall sind die Werte für Bruchzähigkeit, Bruchenergie und Schlagzähigkeit höher, als beim unmodifizierten Werkstoff. Gleichzeitig darf, zumindest wenn der Werkstoff im ursprünglichen Einsatzgebiet zur Anwendung kommen soll, die Steifigkeit nicht zu sehr reduziert werden und die Temperaturbeständigkeit nicht schlechter sein; ein Erhalt der Zugfestigkeit ist ebenfalls wünschenswert.

Epoxidharze

Die Ergebnisse der CT-Versuche sind in Bild 4.14 a und b zusammengestellt. Die Bruchzähigkeit (K_c , Bild 4.14 a) steigt bei beiden Harzen bis zu einem HA-PUR-Gehalt von 40 Gew.-% deutlich an, erst bei höheren Modifikatorgehalten nimmt sie wieder etwas ab. Die Werte der Vergleichsproben mit CTBN sind im Diagramm ebenfalls dargestellt; sie liegen zum Teil sogar etwas unterhalb der Werte für EP mit HA-PUR.

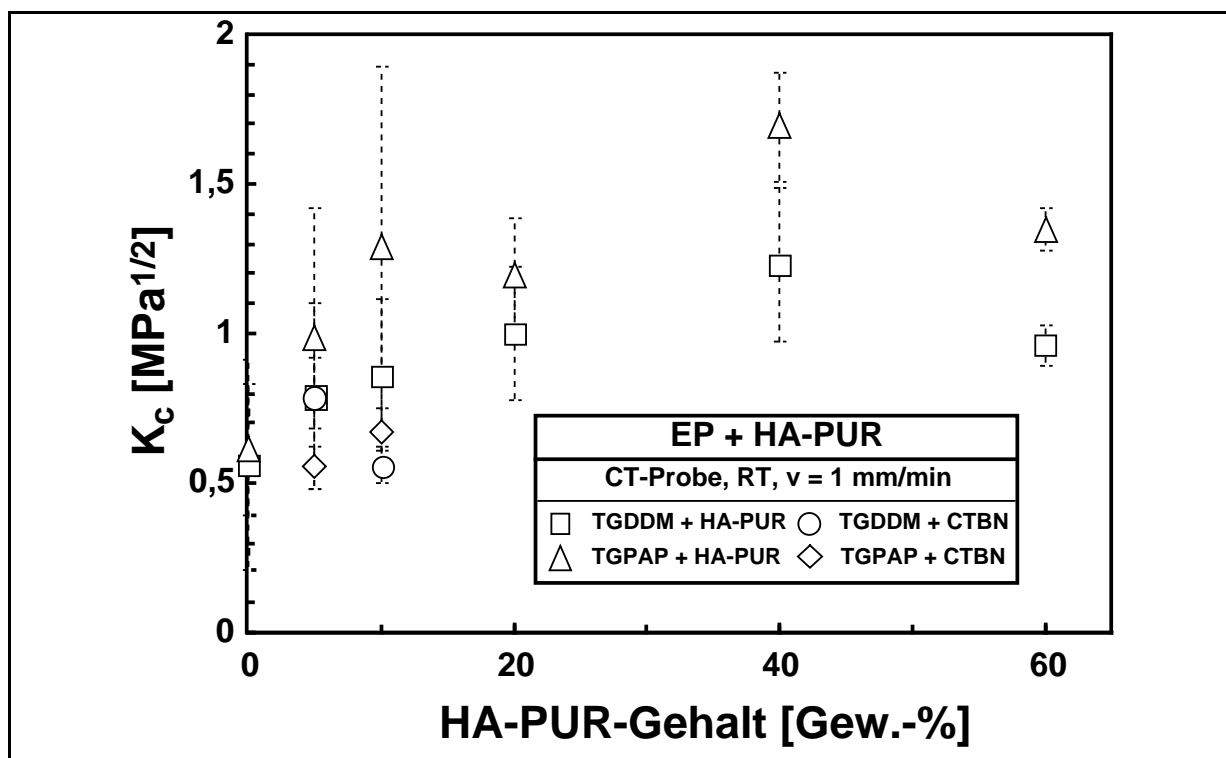


Bild 4.14 a: Bruchzähigkeit von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR und CTBN, aufgetragen über dem Gehalt an HA-PUR.

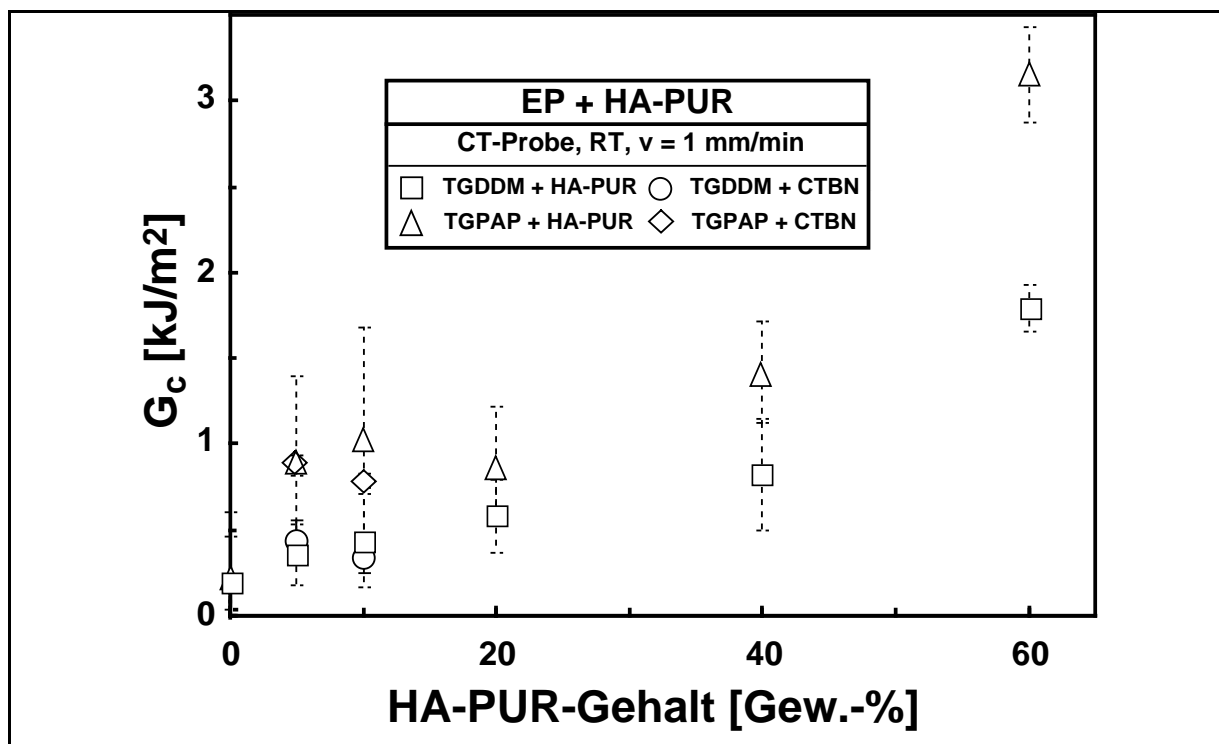


Bild 4.14 b: Bruchenergie von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR und CTBN, aufgetragen über dem Gehalt an HA-PUR.

Bei der Betrachtung der Bruchenergie (G_c , Bild 4.14 b) wird der Einfluss des HA-PUR noch deutlicher; die G_c -Werte steigen bis zu einem Gehalt von 60 Gew.-% noch erheblich an. Wegen der Beziehung

$$G_c \propto \frac{K_c^2}{E} \quad (4.2)$$

mit E = Elastizitätsmodul muss ein starker Anstieg der G_c -Werte trotz Rückgang der K_c -Werte mit einem starken Abfall des Elastizitätsmoduls einhergehen. Darauf wird später noch näher eingegangen werden.

Die Proben mit 80 Gew.-% HA-PUR waren für die korrekte Durchführung des CT-Versuches bereits zu duktil, ihre Fähigkeit zur Energieaufnahme dürfte aber noch erheblich höher sein. Aus Bild 3.6 geht hervor, dass die Verwendung des LEFM-Modells zur Bestimmung der bruchmechanischen Kennwerte korrekt war, denn die Kurven im Kraft-Weg-Diagramm zeigen einen weitgehend linearen Verlauf.

Von einem der Materialien, die ohne DDS ausgehärtet wurden (TGDDM + 33 Gew.-% HA-PUR-G) wurden ebenfalls bruchmechanische Werte ermittelt: $K_c = 1,1 \text{ MPam}^{1/2}$ und $G_c = 0,65 \text{ kJ/m}^2$; sie entsprechen in etwa denen von TGDDM mit DDS und 40 Gew.-% HA-PUR.

Die Schlagzähigkeit (Bild 4.15) steigt bis zu einem HA-PUR-Gehalt von 5 Gew.-% (TG PAP) bzw. 10 Gew.-% (TGDDM) steil an, um danach wieder allmählich abzufallen, ist aber auch bei Modifikatoranteilen von 60 Gew.-% noch etwas höher, als beim reinen Harz. Bei 80 Gew.-% HA-PUR-Zusatz erfolgt in der Regel kein Bruch mehr.

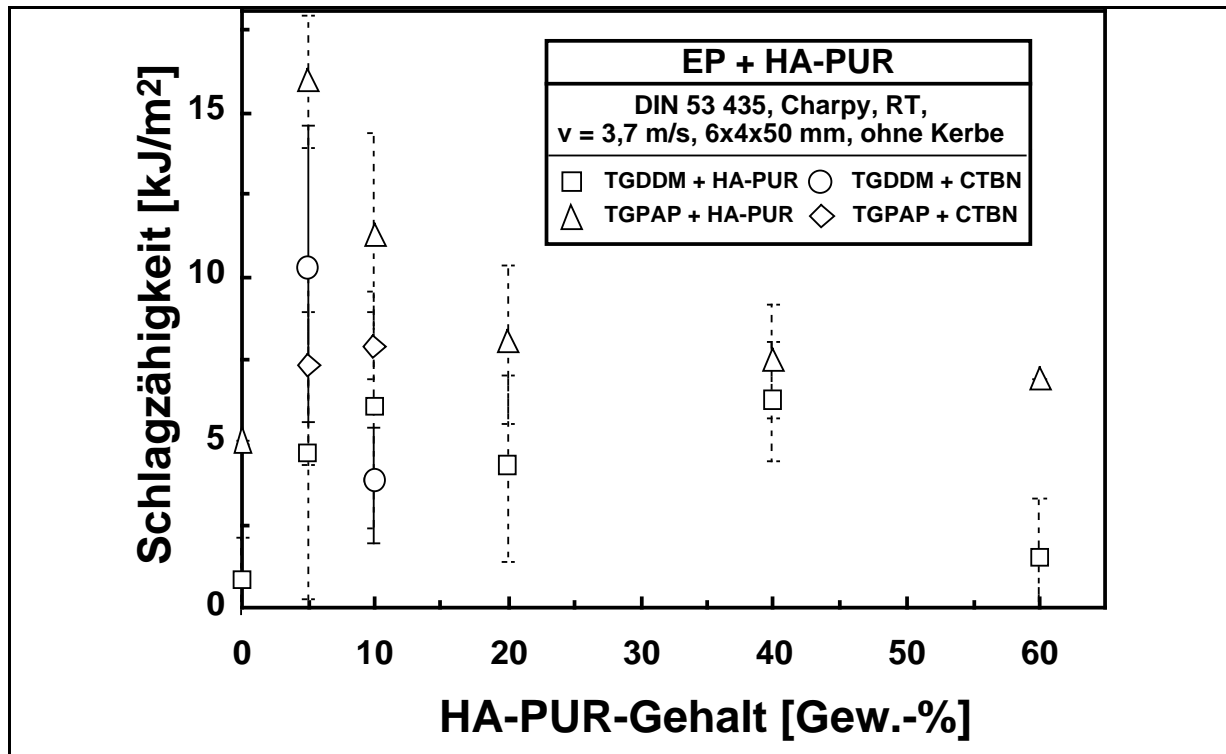


Bild 4.15: Schlagzähigkeit von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR und CTBN, aufgetragen über dem Gehalt an HA-PUR.

Eine ähnliche Tendenz zeigen die Ergebnisse der Zugversuches (nur mit TGPAP durchgeführt; Bild 4.16): die Zugfestigkeit nimmt mit steigendem HA-PUR-Anteil bis 20 Gew.-% zunächst zu, fällt dann allerdings weit unter den Wert für das reine Harz ab; der E-Modul nimmt mit steigendem HA-PUR-Anteil nahezu kontinuierlich ab.

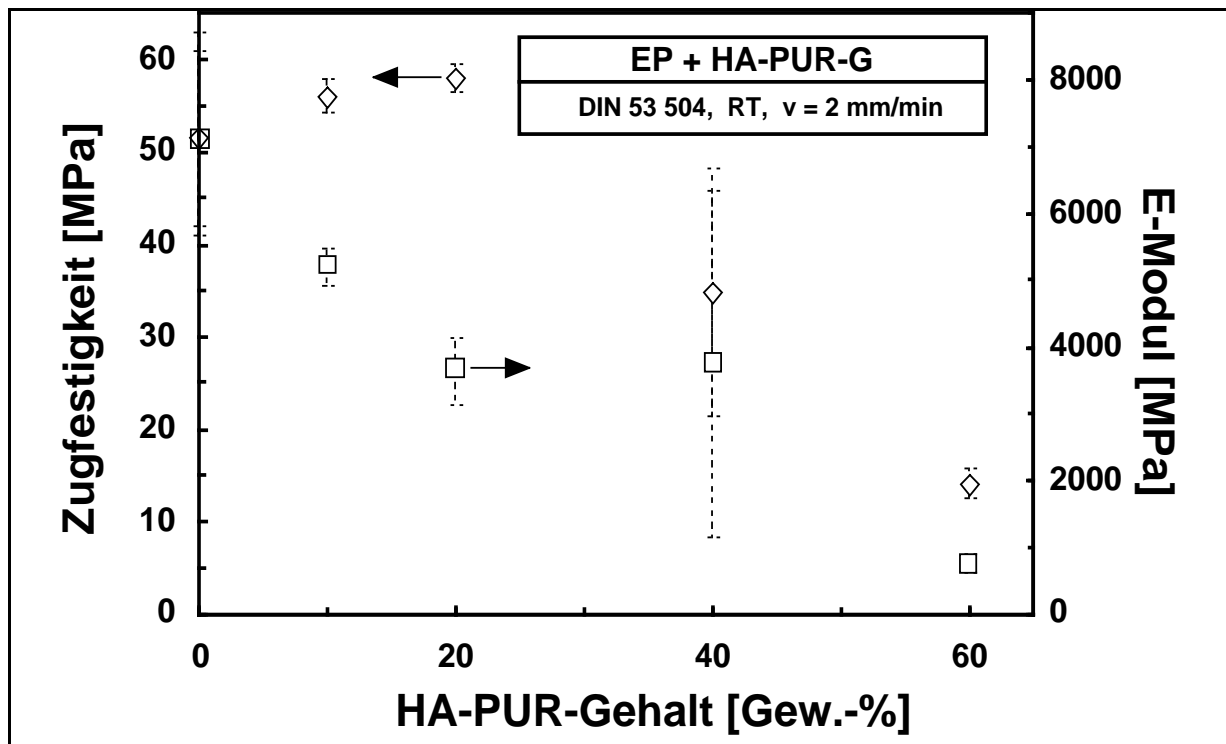


Bild 4.16: Zugfestigkeit und E-Modul von TGPAP mit HA-PUR-G, über dem Gehalt an HA-PUR-G aufgetragen.

Phenol-Formaldehyd-Harz

In dem hier untersuchten PF-Harzsystem zeigt ein Zusatz von HA-PUR bei weitem nicht die positive Wirkung, wie das beim EP der Fall ist. Lediglich die Schlagzähigkeit steigt leicht an (Bild 4.17), die Kurve weist aber, wie beim EP, ein Maximum auf. Die Bruchzähigkeit geht mit steigendem HA-PUR-Gehalt linear zurück, selbst die Bruchenergie wird kleiner (Bild 4.18).

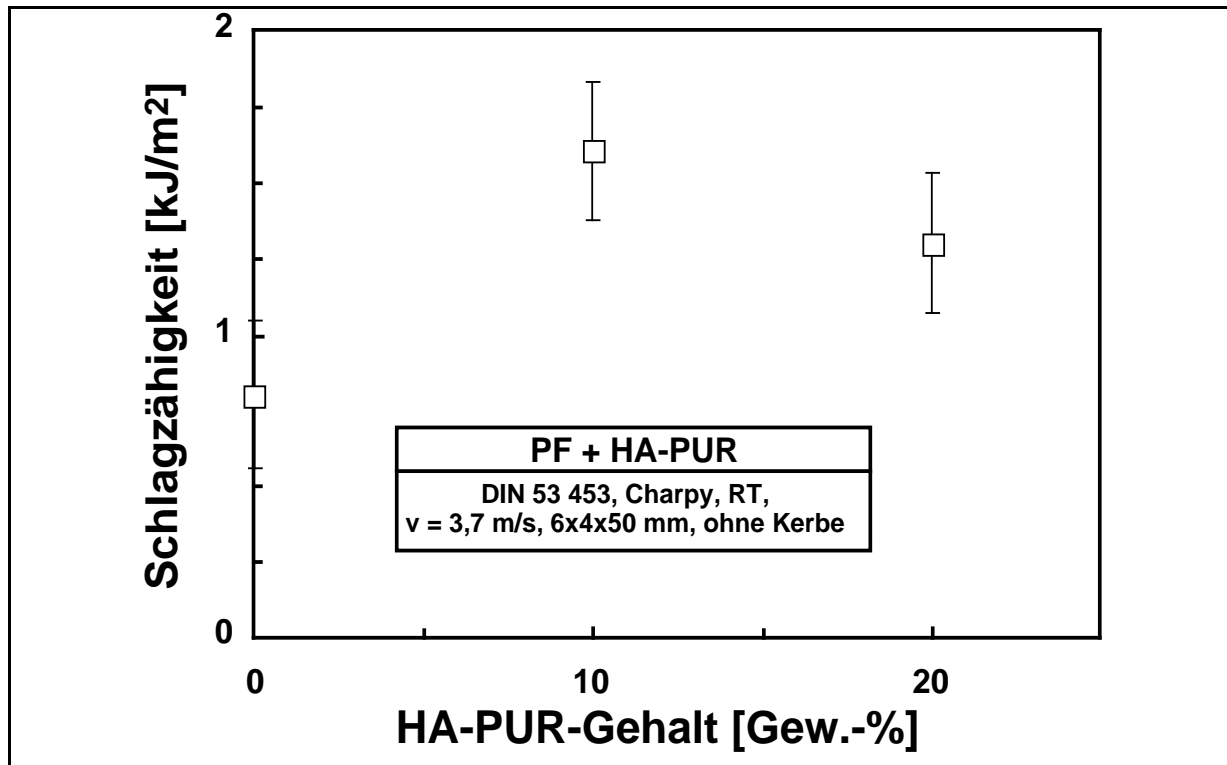


Bild 4.17: Schlagzähigkeit von Bakelit 0790K02 mit HA-PUR in Abhängigkeit vom HA-PUR-Gehalt.

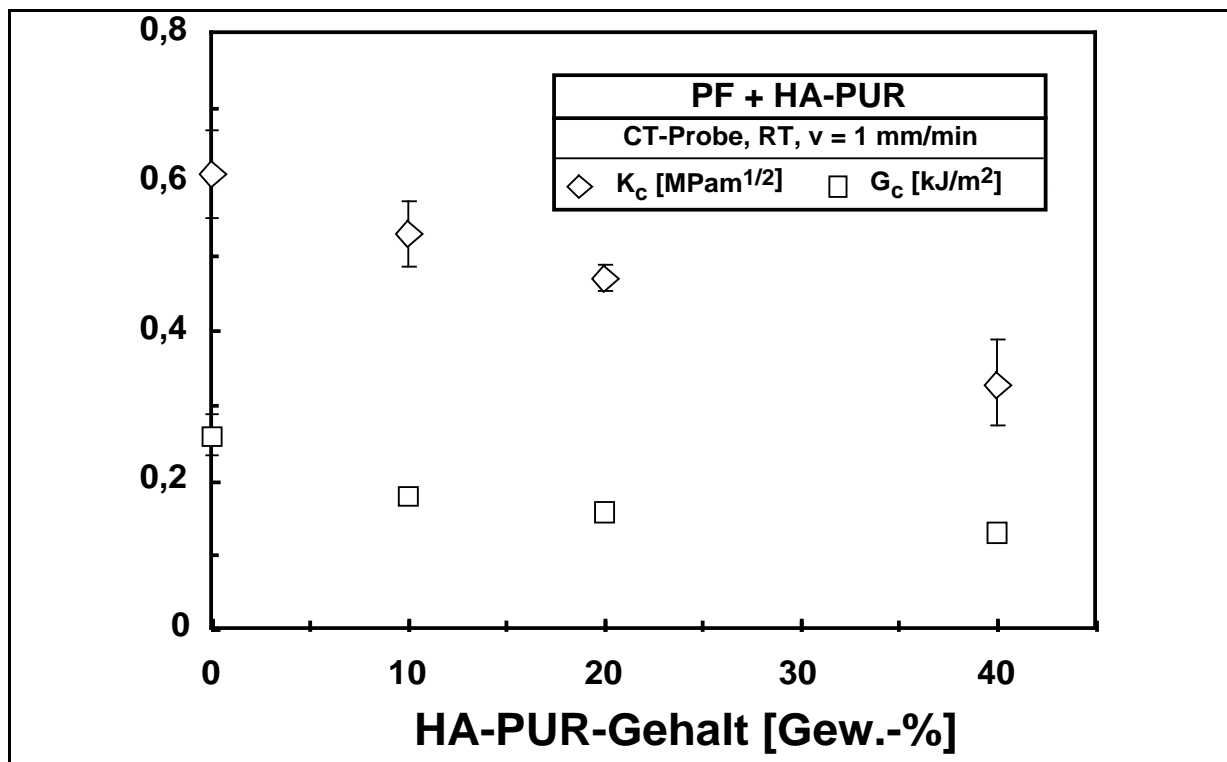


Bild 4.18: Bruchzähigkeit und -energie von Bakelit 0790K02 mit HA-PUR in Abhängigkeit vom HA-PUR-Gehalt.

Ungesättigtes Polyesterharz

Von dem hier verwendeten UP-Harz ließen sich nur Mischungen mit bis zu 12,5 Gew.-% HA-PUR herstellen. Auch hier findet sich keine positive Auswirkung auf die Bruchzähigkeit, die Bruchenergie steigt hingegen steil an (Bild 4.19), was, wie bei den Epoxidharzen beschrieben, mit einem extremen Abfall des E-Moduls zusammenhängt. Die Schlagzähigkeit wird durch den HA-PUR-Zusatz kaum beeinflusst, die Werte zeigen lediglich Schwankungen im Bereich der Messungenauigkeit (Bild 4.20).

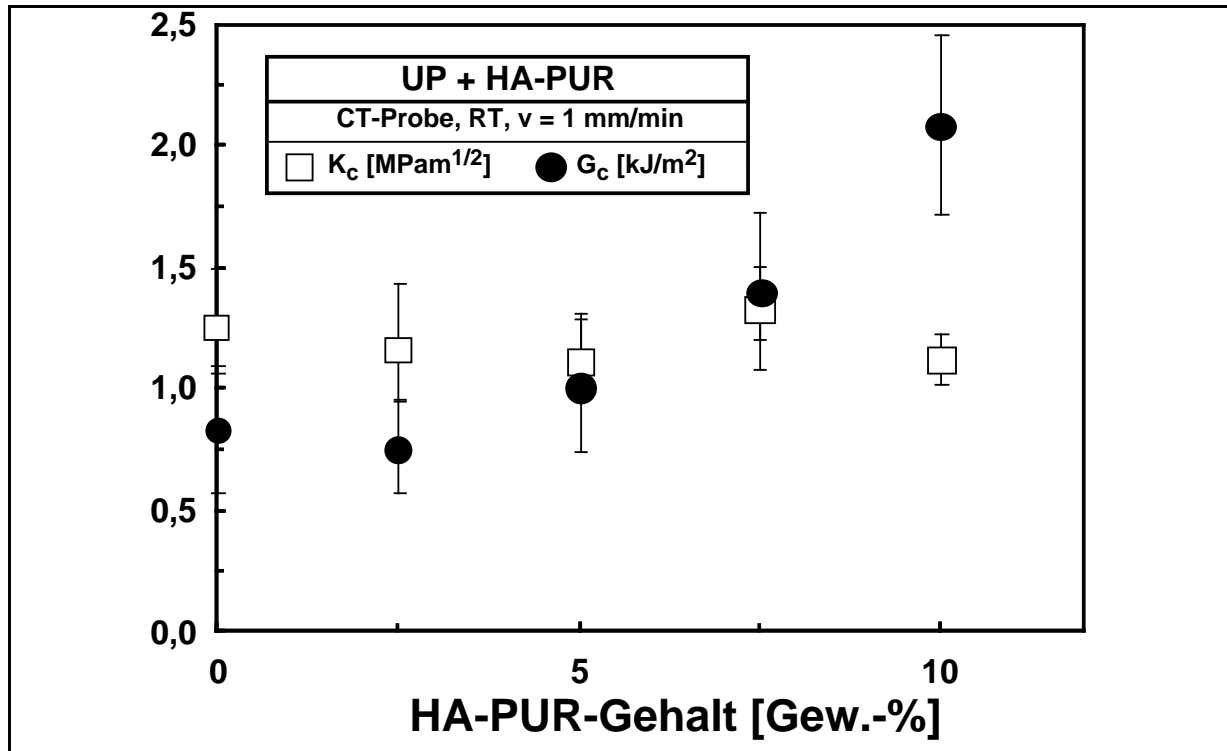


Bild 4.19: Bruchzähigkeit und Bruchenergie von Palatal A 410-01 mit HA-PUR in Abhängigkeit vom HA-PUR-Gehalt.

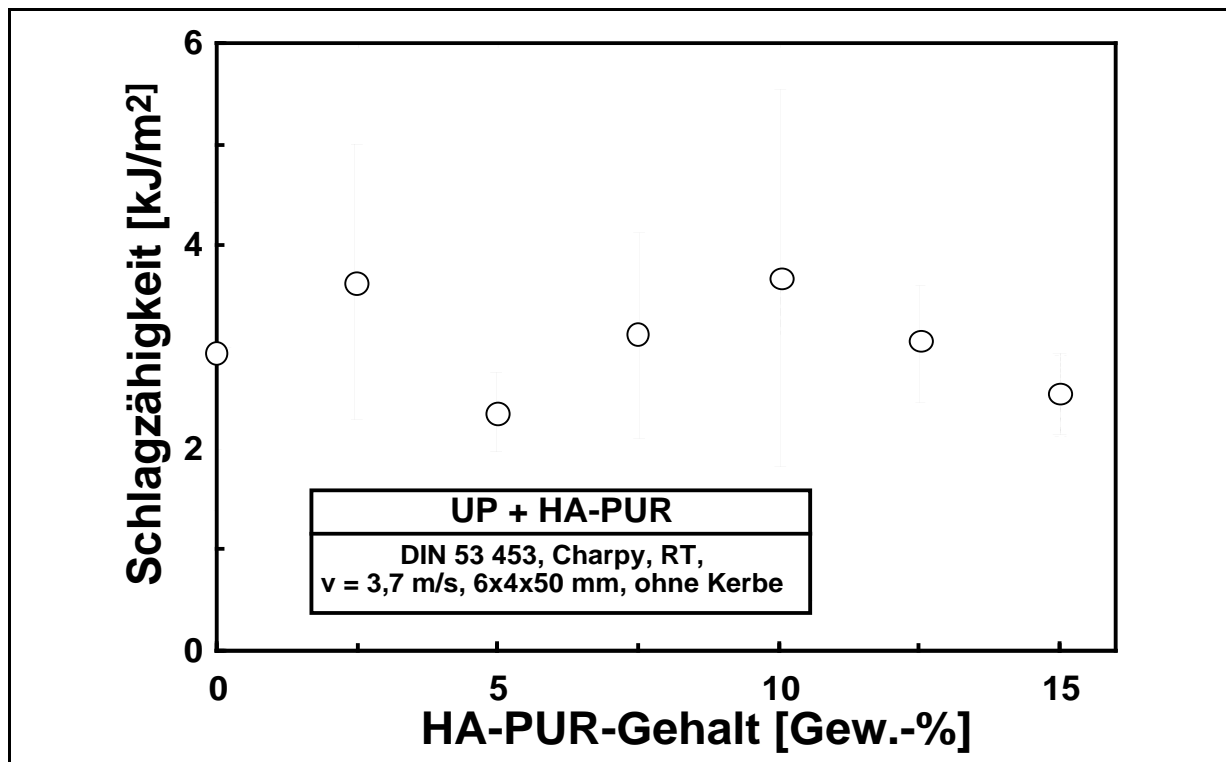


Bild 4.20: Schlagzähigkeit von Palatal A 410-01 mit HA-PUR in Abhängigkeit vom HA-PUR-Gehalt.

Polyester-Urethan-Hybridharz

Auch bei diesem Harztyp war das Herstellen von Mischungen mit höherem HA-PUR-Gehalt problematisch; so konnten nur Proben aus reinem Harz und mit 10 Gew.-% HA-PUR untersucht werden. Bruchzähigkeit und -energie steigen etwas an; die Schlagzähigkeit geht bei HA-PUR-Zusatz zurück (Tabelle 4.1)

Tabelle 4.1: Bruchzähigkeit, Bruchenergie und Schlagzähigkeit von Daron XP 45-A-1 mit HA-PUR in Abhängigkeit vom HA-PUR-Gehalt.

HA-PUR-Gehalt [Gew.-%]	K_c [MPam ^{1/2}]	G_c [kJ/m ²]	Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
0	0,47±0,02	0,18±0,01	16,2
10	0,52±0,03	0,20±0,02	5,0

4.2.2.2 Fraktographie

Wichtige Hinweise auf den Mechanismus der Zähmodifizierung liefert die Fraktographie. Von Bedeutung ist hierbei vor allem der Bereich bis ca. 1 mm hinter der Rasiermesserkerbe, die zur Einleitung des Bruches angebracht wurde. Hier erfolgt unter Einwirkung der Zugkräfte eine verhältnismäßig langsame Aufweitung, der sich dann ein rasches Versagen des Materials anschließt. In dieser ersten Phase der Brucheinleitung macht sich die Zähmodifizierung besonders bemerkbar.

Epoxidharze

In Bild 4.21 a ist die REM-Aufnahme einer Bruchfläche von TGDDM zu sehen, das mit 10 Gew.-% CTBN modifiziert wurde. Die Vertiefungen, die auf dem Bild zu erkennen sind, stammen von CTBN-Tröpfchen, die beim Bruch herausgerissen wurden. Des Weiteren finden sich Anzeichen von Scherdeformation und Rissumleitung. Eine Phasenseparation, kenntlich an den Elastomertröpfchen, trat auch auf, wenn anstelle von CTBN HA-PUR im gleichen Anteil verwendet wurde (Bild 4.21 b). Auch hier sind Scherdeformation der Matrix sowie Anzeichen für Rissumleitung deutlich zu erkennen. Auffällig ist allerdings der Größenunterschied der Vertiefungen; während diese beim CTBN-modifizierten Harz etwa 2 μm messen, sind sie bei der HA-PUR-modifizierten Probe nur etwa 0,3 μm groß. Diese Tatsache macht sich auch makroskopisch in einer etwas größeren Transparenz der HA-PUR-modifizierten Harze bemerkbar. Für funktionalisierten Flüssigkautschuk wird eine vollständige Phasenseparation nur bis zu einem Volumenanteil von etwa 20 Gew.-% beschrieben [43]. Bei höheren Gehalten bildet sich eine Mischphase aus Harz und Modifikator. Die Betrachtung einer REM-Aufnahme von TGDDM mit 60 Gew.-% HA-PUR (Bild 4.21 c) lässt auf ähnliche Verhältnisse bei diesem Material schließen. Die Vertiefungen sind weit weniger zahlreich und nur geringfügig größer, als bei TGDDM mit 10 Gew.-% HA-PUR, d.h. das HA-PUR kann nicht nur als disperse Phase vorliegen. Allein diese Beobachtung legt bereits die Vermutung nahe, dass HA-PUR auch in der Matrix eingebaut vorliegen muss. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die Matrix deutlich stärker deformiert ist, eine Folge des Weichmachereffektes, hervorgerufen durch in das Netzwerk eingebautes HA-PUR. Die in Bild 4.21 b und c dargestellten Bruchflächen lassen den Schluss zu, dass hier ein ähnlicher Mechanismus der Zähmodifizierung wirksam ist, wie er bei der Verwendung funktionalisierter Kautschuke auftritt (Kavitation, gefolgt von Scherdeformation der EP-Matrix). Weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Zähmodifizierung erhält man, wenn man Rasterkraftmikroskopie (AFM) - Aufnahmen hinzuzieht [74]. Bild 4.22 a zeigt die AFM-Aufnahme der Bruchfläche einer TGDDM-Mischung mit 20 Gew.-% HA-PUR. Die Struktur, die am Grund der Vertiefung zu sehen ist, stammt von einem HA-PUR-Partikel, welcher bei Einwirken der Zugkräfte zunächst ausgehöhlt, gestreckt und schließlich zerrissen wurde. Weiterhin ist die unebene Matrix rund um die Vertiefung ein Beleg für eine Scherdeformation, die durch die Zugkräfte ausgelöst wurde. Diese Scherdeformation müsste bei EP mit höherem HA-PUR-Anteil wesentlich stärker

ausfallen. Dass dies der Fall ist, zeigt die Betrachtung einer AFM-Aufnahme eines EP, dass mit 60 Gew.-% HA-PUR modifiziert wurde (Bild 4.22 b): hier sind die Unebenheiten noch sehr viel ausgeprägter.

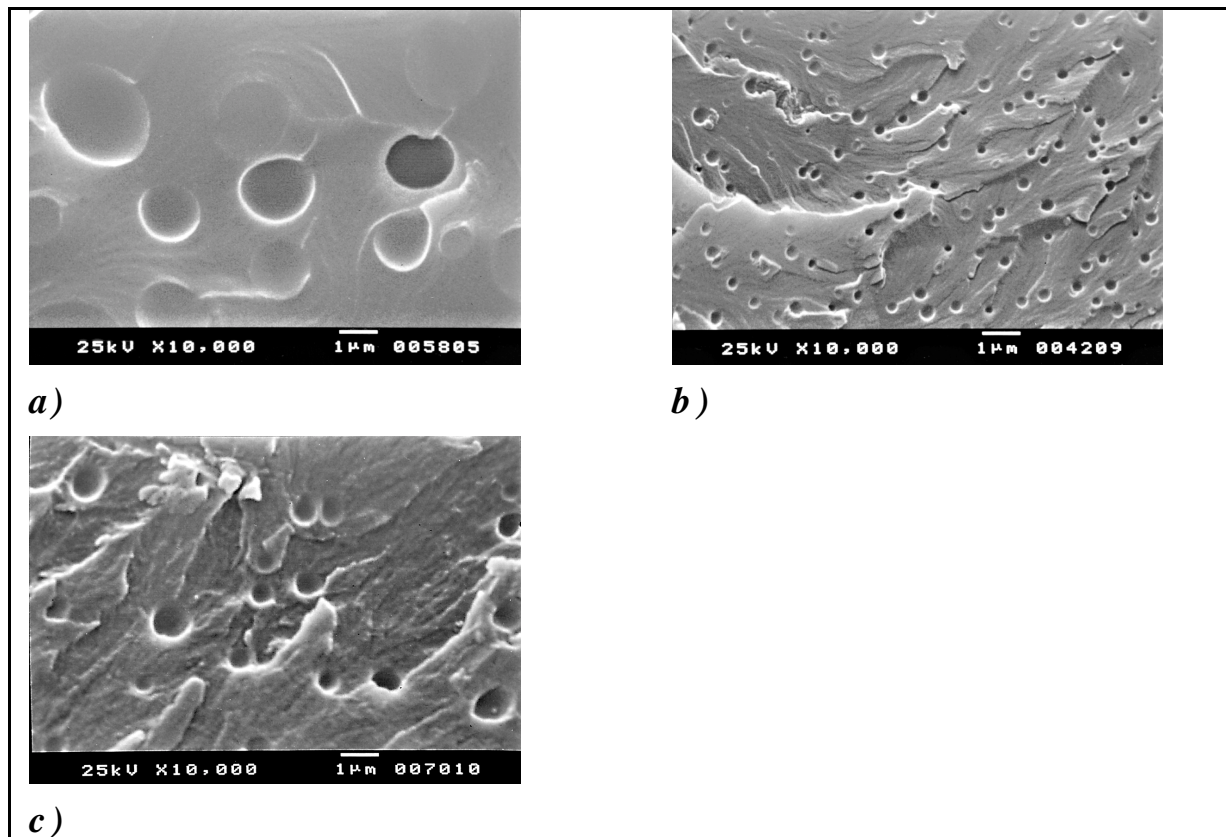


Bild 4.21: Bruchflächen von CT-Proben im REM-Bild. TGDDM mit (a) 10 Gew.-% CTBN, (b) 10 Gew.-% HA-PUR und (c) 60 Gew.-% HA-PUR.

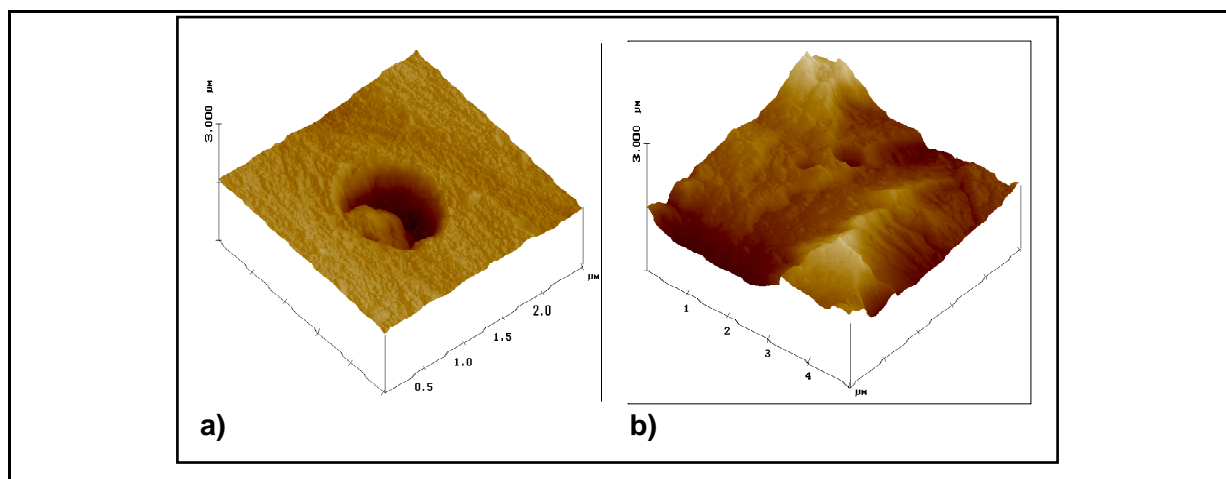


Bild 4.22: Bruchflächen von CT-Proben im AFM-Bild. TGDDM mit (a) 20 Gew.-% HA-PUR und (b) 60 Gew.-% HA-PUR.

An dieser Stelle stellt sich außerdem die Frage nach der Wirkung von zusätzlich „funktionalisiertem“ HA-PUR auf die Phasenstruktur. Bild 4.23 zeigt drei Aufnahmen von EP

mit 40 Gew.-% Modifikatorgehalt; (a) HA-PUR, (b) HA-PUR-G und (c) HA-PUR-C. Das EP mit „unfunktionalisiertem“ HA-PUR weist die größte Zahl von Vertiefungen auf, während die Matrixdeformation in der Reihenfolge HA-PUR<HA-PUR-G<HA-PUR-C zunimmt - ein Hinweis auf eine etwas stärkere Matrixeinbindung des „funktionalisierten“ HA-PUR.

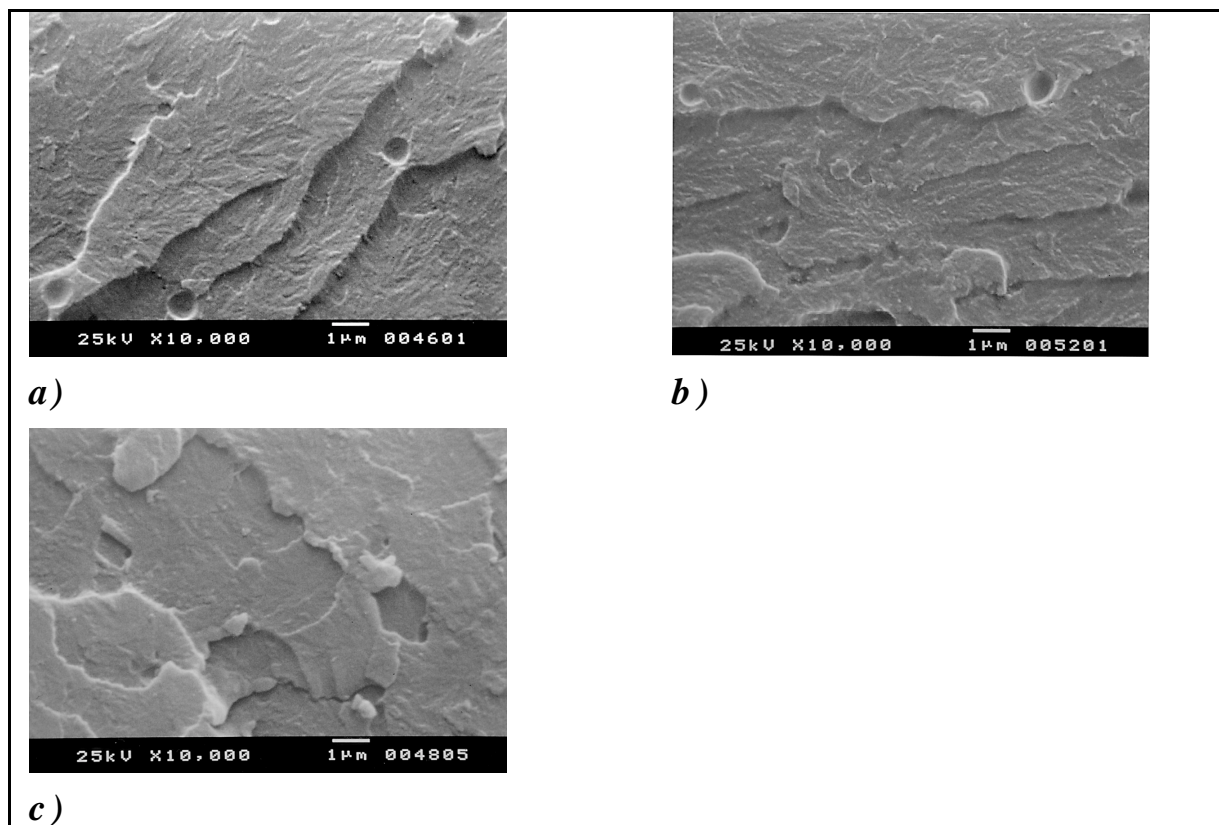


Bild 4.23: Bruchflächen von CT-Proben im REM-Bild. TGDDM mit je 40 Gew.-% HA-PUR (a), HA-PUR-G (b) und HA-PUR-C (c).

Um weitere Informationen über die Phasenstruktur zu erhalten, wurden Bruchflächen von EP mit 60 Gew.-% HA-PUR mit Aceton angelöst und danach im REM betrachtet (Bild 4.24). Die Behandlung mit Aceton führt, makroskopisch betrachtet, zur Rissbildung und zum Abplatzen größerer Teile. Bei 10.000-facher Vergrößerung erkennt man kugelige Strukturen, die der Oberfläche ein Golfball-ähnliches Aussehen verleihen. Nach [75] können sich solche globulären Strukturen als Überstruktur bei hochvernetzten Polymeren während der Aushärtung bilden. Hierfür sind Entmischungserscheinungen zwischen dem sich bildenden Makromolekül und den Ausgangsverbindungen verantwortlich.

Auch EP-Proben, die allein durch HA-PUR-Zusatz gehärtet wurden, wurden fraktographisch untersucht. In Bild 4.25 ist die Bruchfläche von TGDDM mit 33 Gew.-% HA-PUR-G, ohne Zusatz von DDS ausgehärtet, abgebildet. Es sind kaum Krater zu erkennen, dafür ist die Matrix stark deformiert. Es dürfte also nur eine geringe Phasenseparation stattgefunden haben.

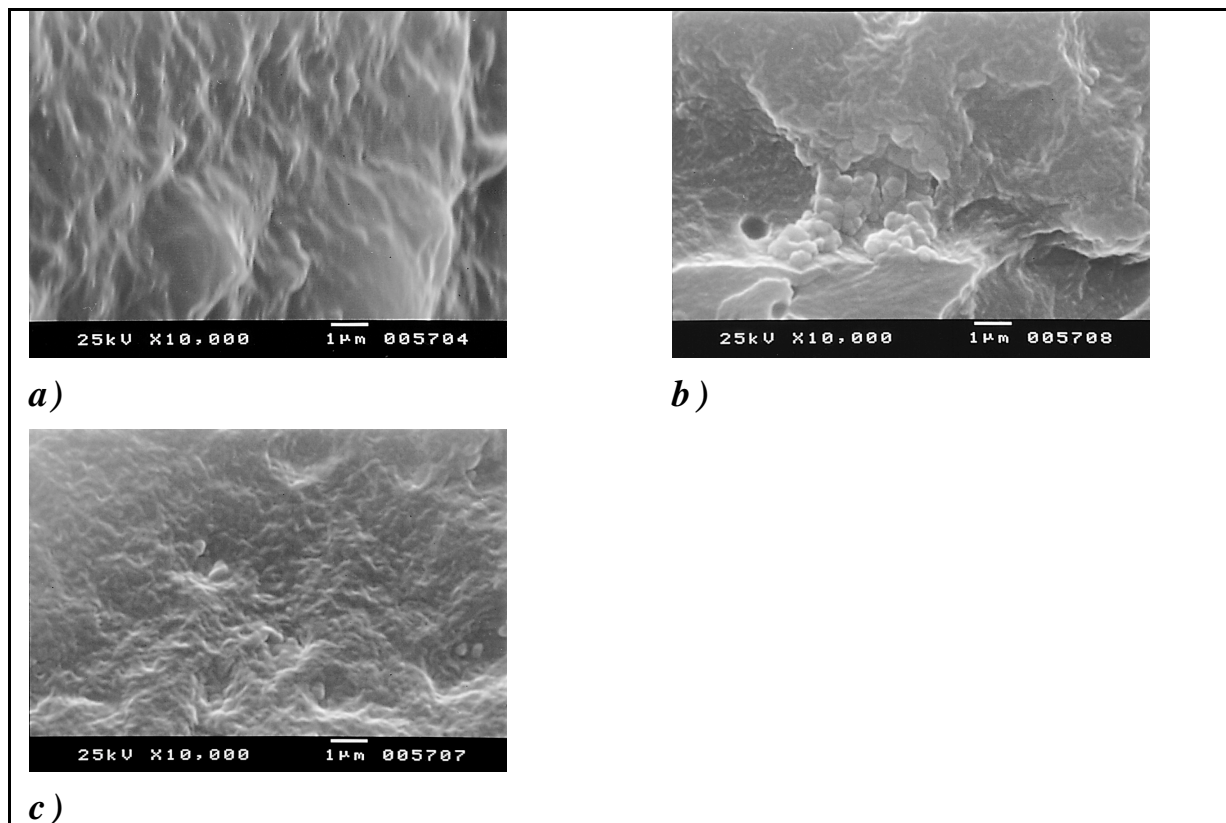


Bild 4.24: REM-Aufnahmen von verschiedenen Ausschnitten aus der Bruchfläche einer CT-Probe von TGDDM mit 60 Gew.-% HA-PUR, in Aceton angelöst.

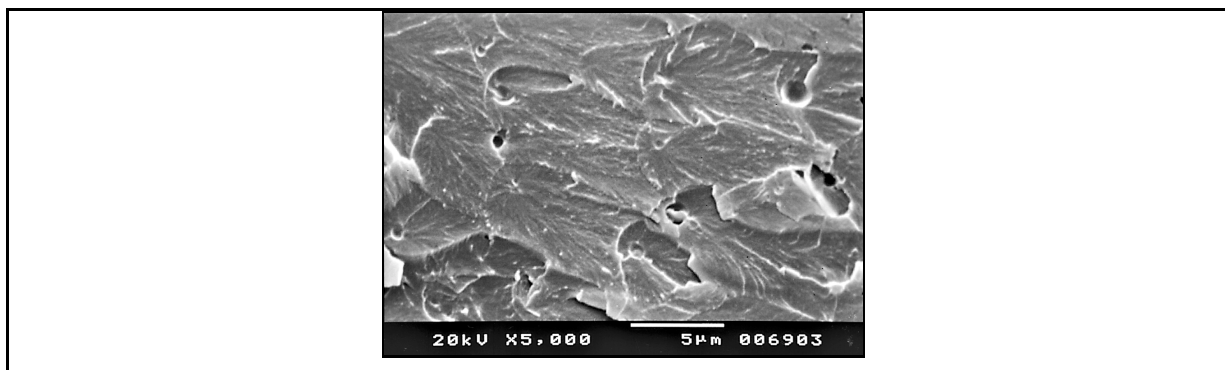


Bild 4.25: Bruchfläche einer CT-Probe im REM-Bild. TGDDM + 33 Gew.-% HA-PUR-G, ohne Zusatz von Härter.

Phenol-Formaldehyd-Harz, Ungesättigtes Polyesterharz und Polyester-Urethan-Hybridharz

Bei diesen drei Harzen war keine (oder nur eine sehr geringe) Phasenseparation wie bei den Epoxidharzen zu beobachten. Bild 4.26 zeigt Bruchflächen von PF-Harz mit (a) 0, (b) 10, (c) 20 und (d) 40 Gew.-% HA-PUR. Die hier zu sehenden, wenigen Vertiefungen sind eher auf Inhomogenitäten (Gasblasen) zurückzuführen, ansonsten fällt eine zu höheren HA-PUR-Gehalten stärker werdende Matrixdeformation auf.

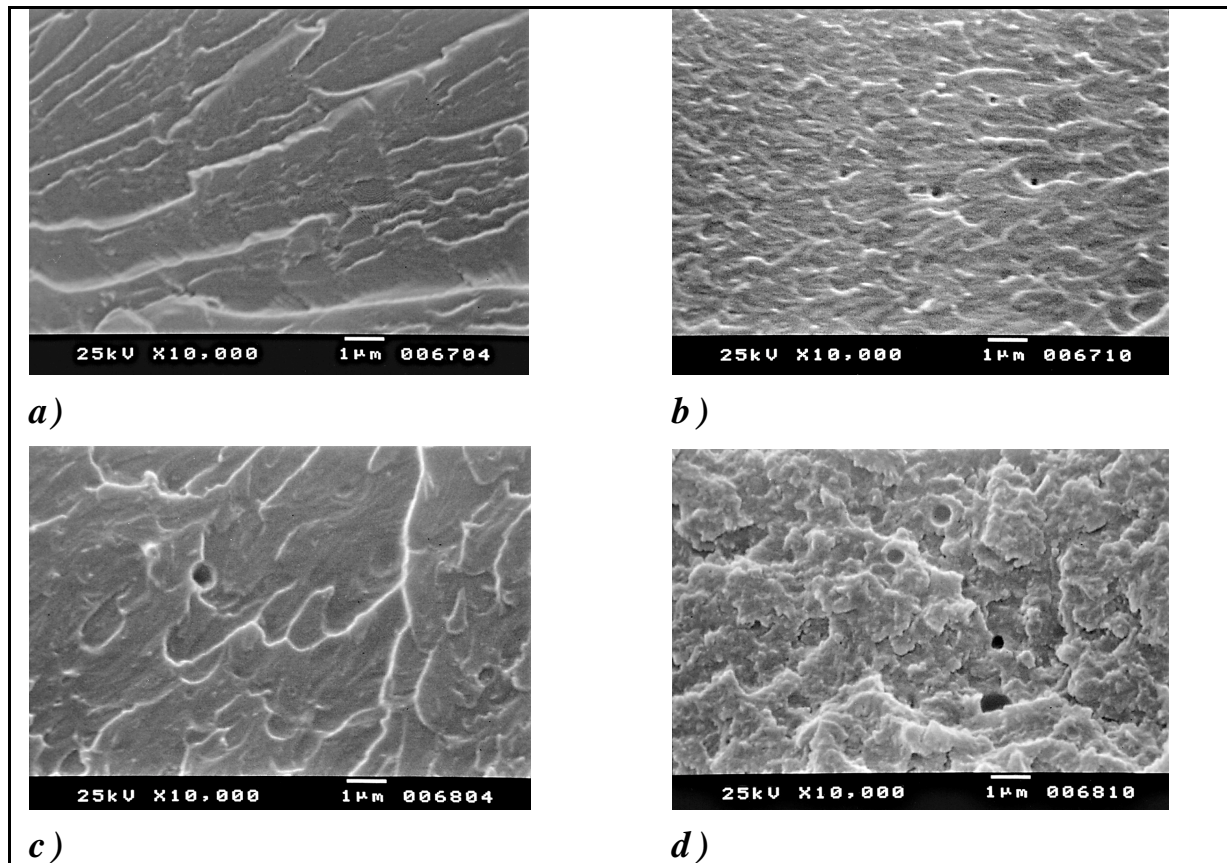


Bild 4.26: Bruchflächen von CT-Proben im REM-Bild. Bakelit 0790K02 ohne und mit HA-PUR, (a) 0, (b) 10, (c) 20 und (d) 40 Gew.-% HA-PUR.

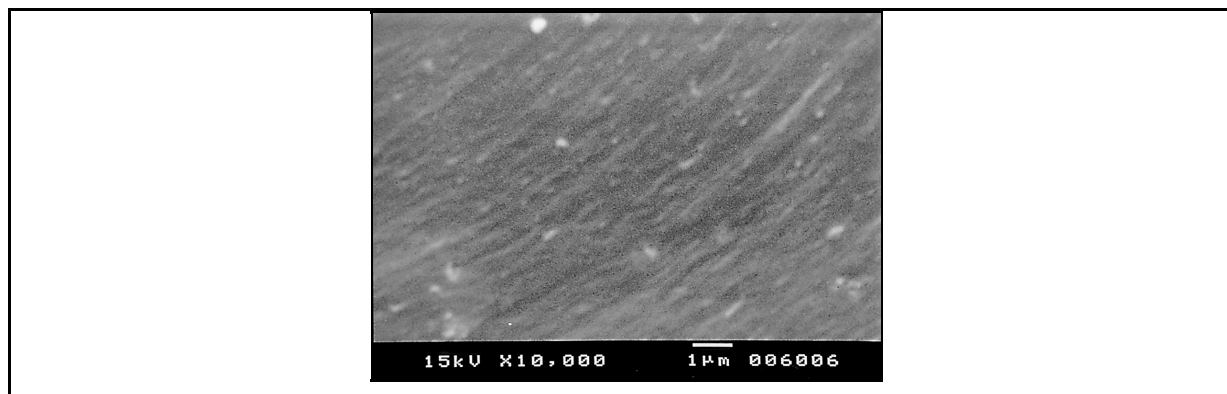


Bild 4.27: REM-Bild der Bruchfläche einer CT-Probe von Daron XP 40-A-1 mit 10 % HA-PUR.

In Bild 4.27 ist die Bruchfläche eines Polyester-Urethan-Hybridharzes mit 10 Gew.-% HA-PUR zu sehen. Es sind keine Krater zu erkennen, nur eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche.

4.2.2.3 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Epoxidharze

Das Diagramm in Bild 4.28 zeigt den Betrag des komplexen Moduls von TGPAP mit verschiedenen Anteilen an HA-PUR und einer Vergleichsprobe mit 10 Gew.-% CTBN über der Temperatur aufgetragen. Deutlich zu sehen ist, wie die T_g mit steigendem Modifikatoranteil abnimmt. Außerdem ist der Betrag der T_g -Erniedrigung für gleiche Gehalte bei HA-PUR-Zusatz größer, als bei CTBN-Zusatz. Gleichzeitig zur T_g -Abnahme geht das Niveau des Gummielastizitätsplateaus (der E_R -Wert) zurück, woraus sich eine Vergrößerung der jeweiligen M_c -Werte ergibt. Die Berechnung der M_c -Werte erfolgte wie in 3.2.2.1 beschrieben aus den DMTA-Ergebnissen unter Einbeziehung der Materialdichte. Der Rückgang sowohl der T_g , als auch des E_R -Wertes weisen darauf hin, dass das abgebaute PUR an der Vernetzungsreaktion teilnimmt und infolgedessen in die EP-Matrix eingebaut wird. Das HA-PUR wirkt sozusagen als aktiver Weichmacher, d.h. es bewirkt keine rein physikalische „Verdünnung“, quasi als neutraler Füllstoff, sondern wird auch chemisch in das EP-Harz eingebunden. Ein zu beobachtender Rückgang der Steifigkeit der EP-Mischungen unterstützt diese Erkenntnis. Ein Steifigkeitsrückgang mit steigendem Modifikatorgehalt ist aus den Modulkurven in Bild 4.28 ersichtlich. Anzumerken wäre in diesem Zusammenhang, dass bei der CTBN-modifizierte Probe der Modul in gleicher Weise zurückgeht, wie bei der PUR-modifizierte, allerdings bei höherer T_g .

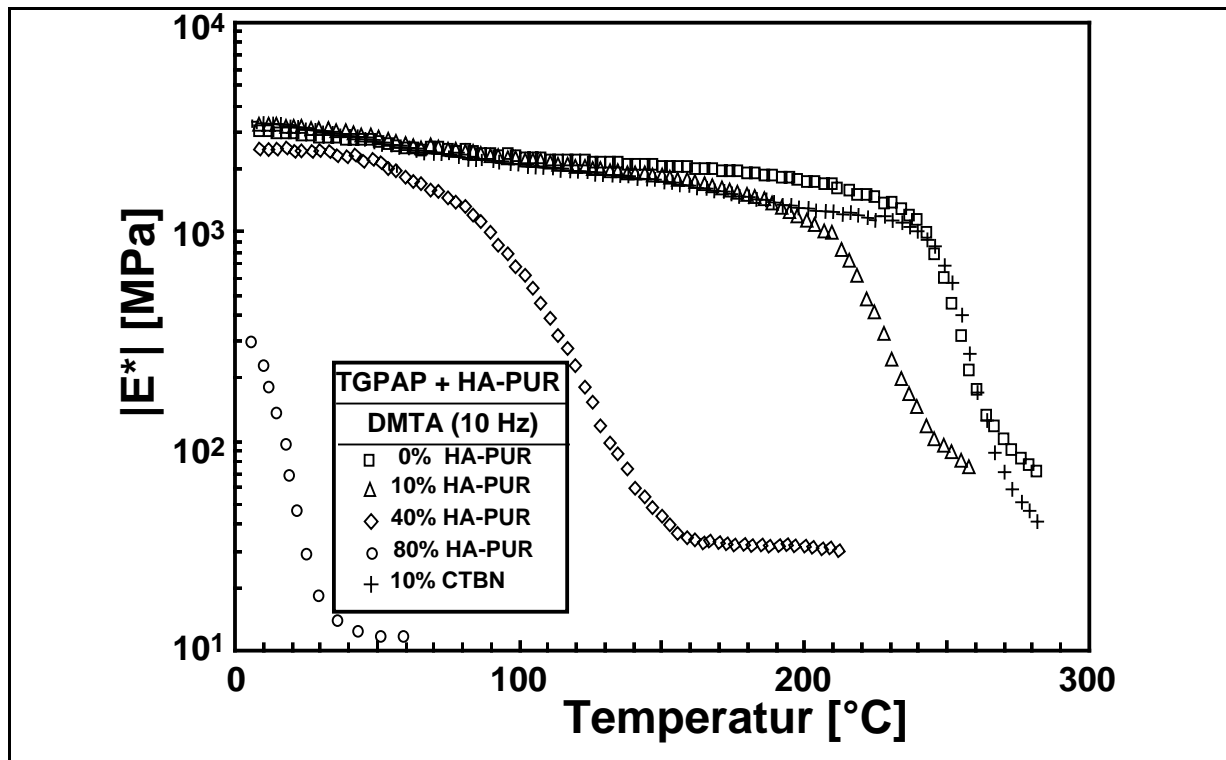


Bild 4.28: Betrag des komplexen Moduls von TGPAP mit HA-PUR und CTBN über der Temperatur aufgetragen.

In Bild 4.29 a sind die Modulkurven von TGDDM ohne und mit fünf verschiedenen Anteilen an HA-PUR dargestellt. Wiederum ist der Weichmachereffekt des HA-PUR deutlich zu sehen. Weitere Informationen liefert Bild 4.29 b: hier sind die mechanischen Verlustfaktoren über der Temperatur aufgetragen. Auffallend ist eine Schulter bzw. ein zweiter Peak (in der Abbildung durch einen Pfeil gekennzeichnet), zu sehen bei den T_g -Peaks von Materialien mit niedrigem HA-PUR-Gehalt. Bei EP mit 10 Gew.-% HA-PUR kann man noch von einem zweiten Peak sprechen, während bei höheren HA-PUR-Gehalten nur noch eine Schulter auftritt, die immer weniger deutlich wird, bis sie (bei 80 Gew.-% HA-PUR) kaum noch auszumachen ist. Dies ist ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von zwei Phasen, was die Beobachtungen der Fraktographie untermauert. Andererseits wird daraus auch die Einbindung des PUR in die Matrix bei höheren Modifikatorgehalten deutlich. Hier erscheint wiederum ein Vergleich von verschiedenen Sorten abgebauten Polyurethans sinnvoll. In Bild 4.30 sind die Beträge des komplexen Moduls von TGDDM mit drei Sorten von HA-PUR (HA-PUR, HA-PUR-G und HA-PUR-C) dargestellt. Die Modulkurven der zusätzlich funktionalisierten HA-PUR-Sorten liegen etwas unter der Kurve des ohne weitere Zusätze extrudierten PUR, d.h. die Einbindung in die Matrix wird durch die Funktionalisierung erleichtert, was auch mit den Erkenntnissen aus der Fraktographie übereinstimmt.

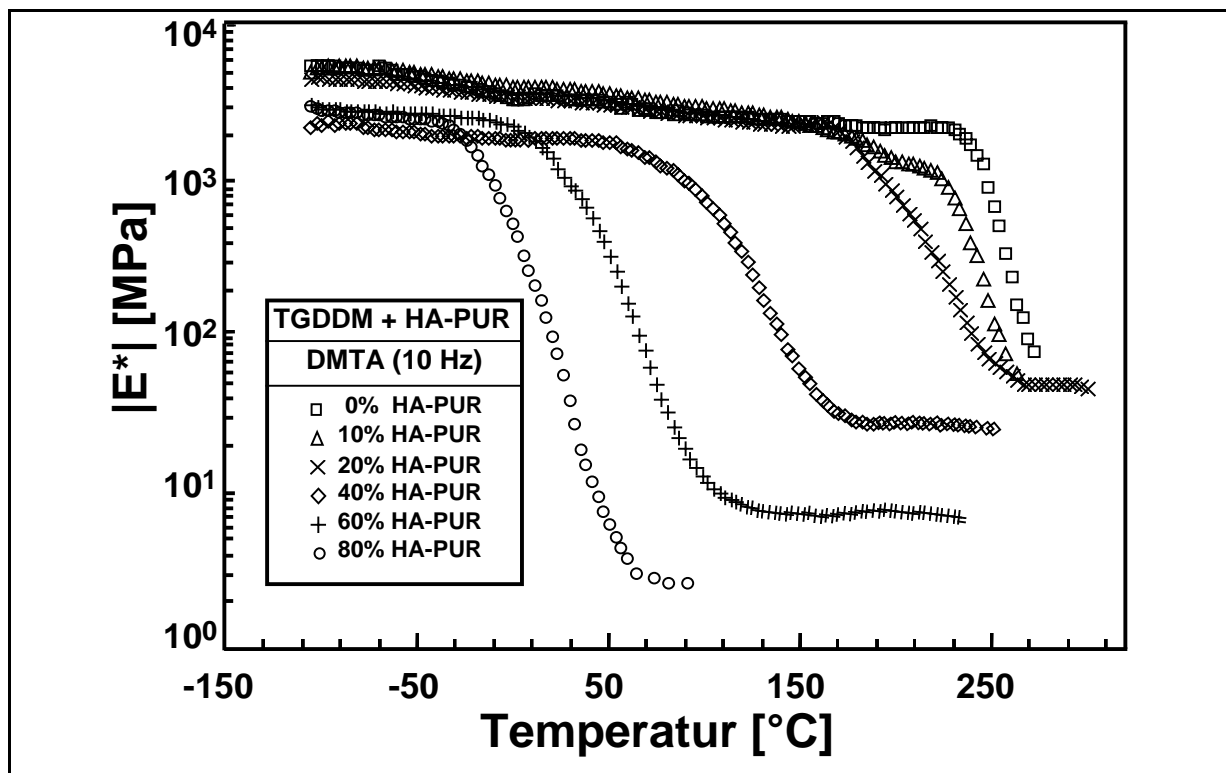


Bild 4.29 a: Betrag des komplexen Moduls von TGDDM mit HA-PUR über der Temperatur.

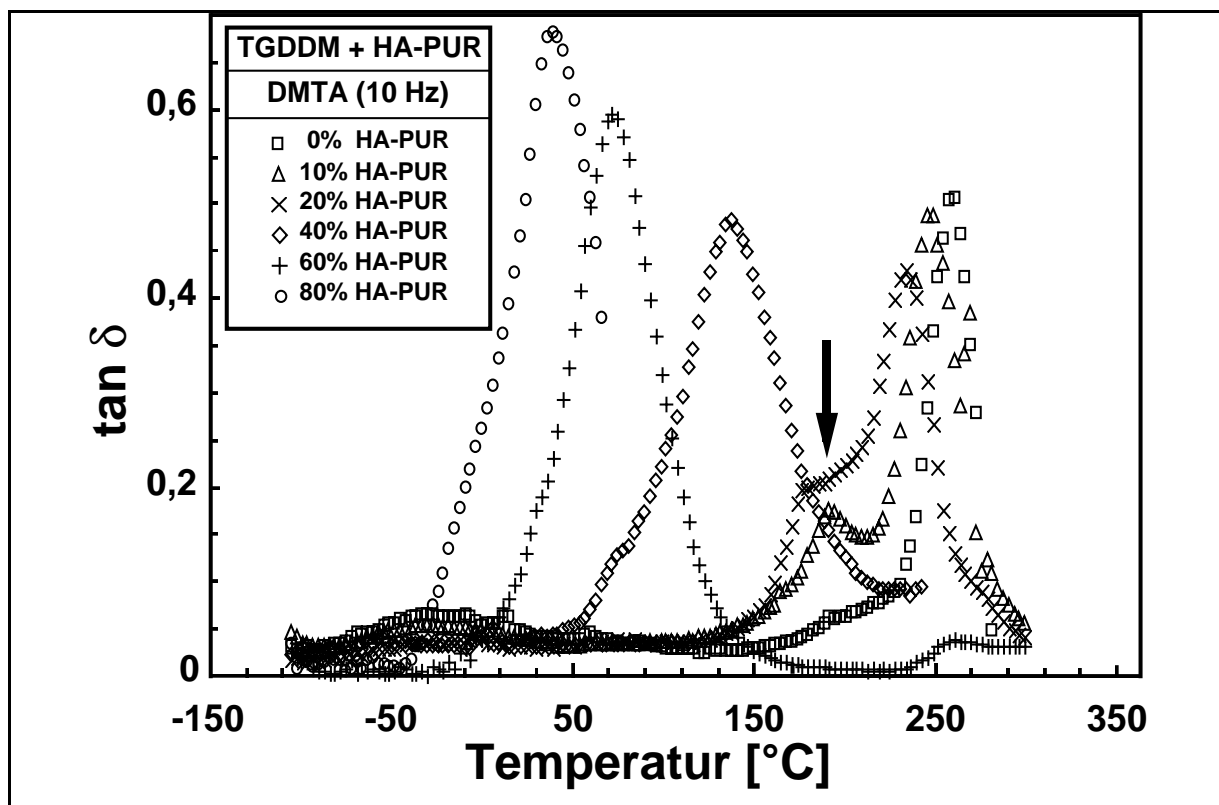


Bild 4.29 b: Dämpfung von TGDDM mit HA-PUR über der Temperatur.

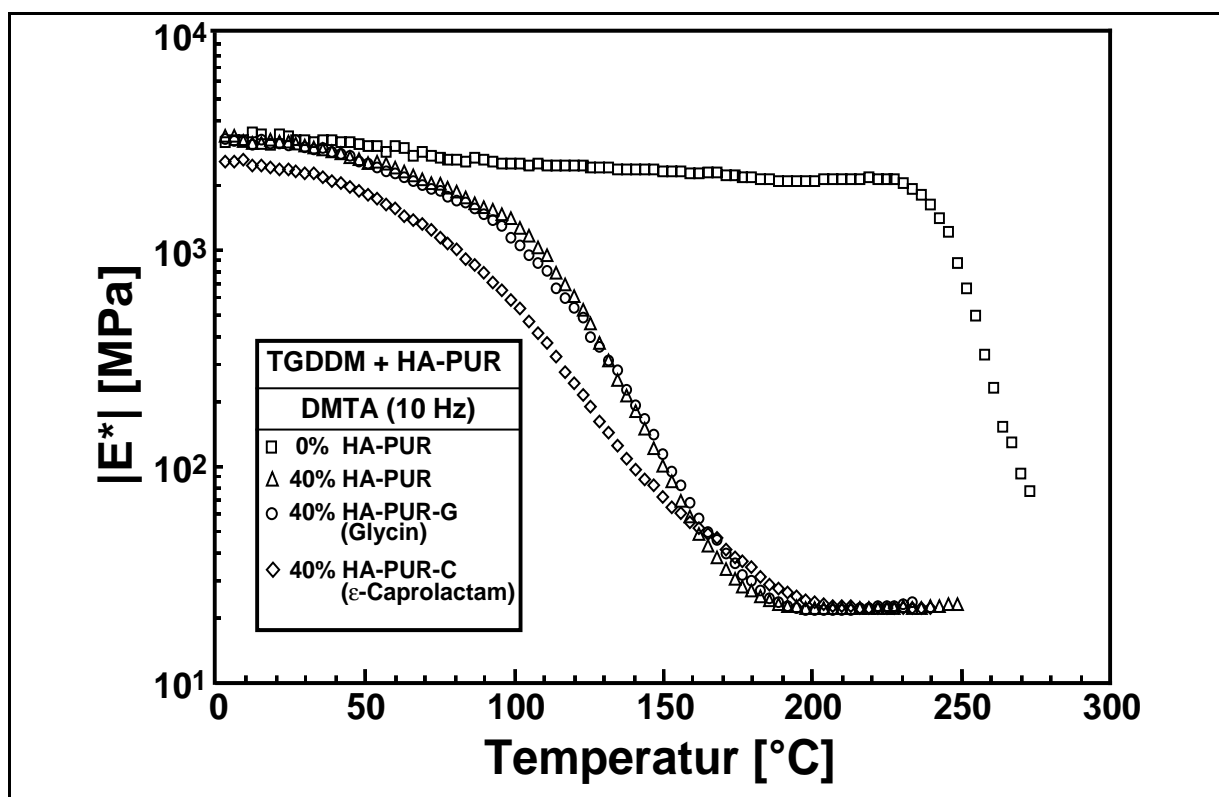


Bild 4.30: Betrag des komplexen Moduls von TGDDM mit HA-PUR, HA-PUR-G und HA-PUR-C über der Temperatur.

Bei der Betrachtung der DMTA-Messergebnisse von EP mit HA-PUR, ohne DDS gehärtet (Bild 4.31), fällt zunächst die extrem niedrige T_g (zwischen 50 und 100 °C) auf. Bemerkenswert ist, dass die Festigkeit bei Raumtemperatur jener der mit DDS gehärteten Harze in nichts nachsteht (siehe Abschnitt 4.2.2.1, K_c - und G_c -Werte). Eine Abhängigkeit von der Art des zugegebenen HA-PUR ist weniger deutlich zu erkennen, die T_g der EP-Harze mit unfunktionalisiertem HA-PUR liegt etwas niedriger, als die der EP-Harze mit HA-PUR-C und HA-PUR-G. Hier dürften zwei gegenläufige Einflüsse wirksam sein: zum einen bewirkt die zusätzliche Funktionalisierung eine verstärkte Einbindung in die Matrix und damit eine Auflockerung der Netzwerkstruktur, was eine Erniedrigung der T_g zu Folge hat. Zum anderen wirkt die höhere Funktionalität wie eine größere Härtermenge bzw. wie ein reaktiverer Härter, was zu einem dichteren Netzwerk führt. Die letztgenannte Überlegung wird dadurch untermauert, dass die T_g -Werte der Mischungen mit dem tetrafunktionellen TGDDM stets etwas über denen des trifunktionellen TGPAP liegen.

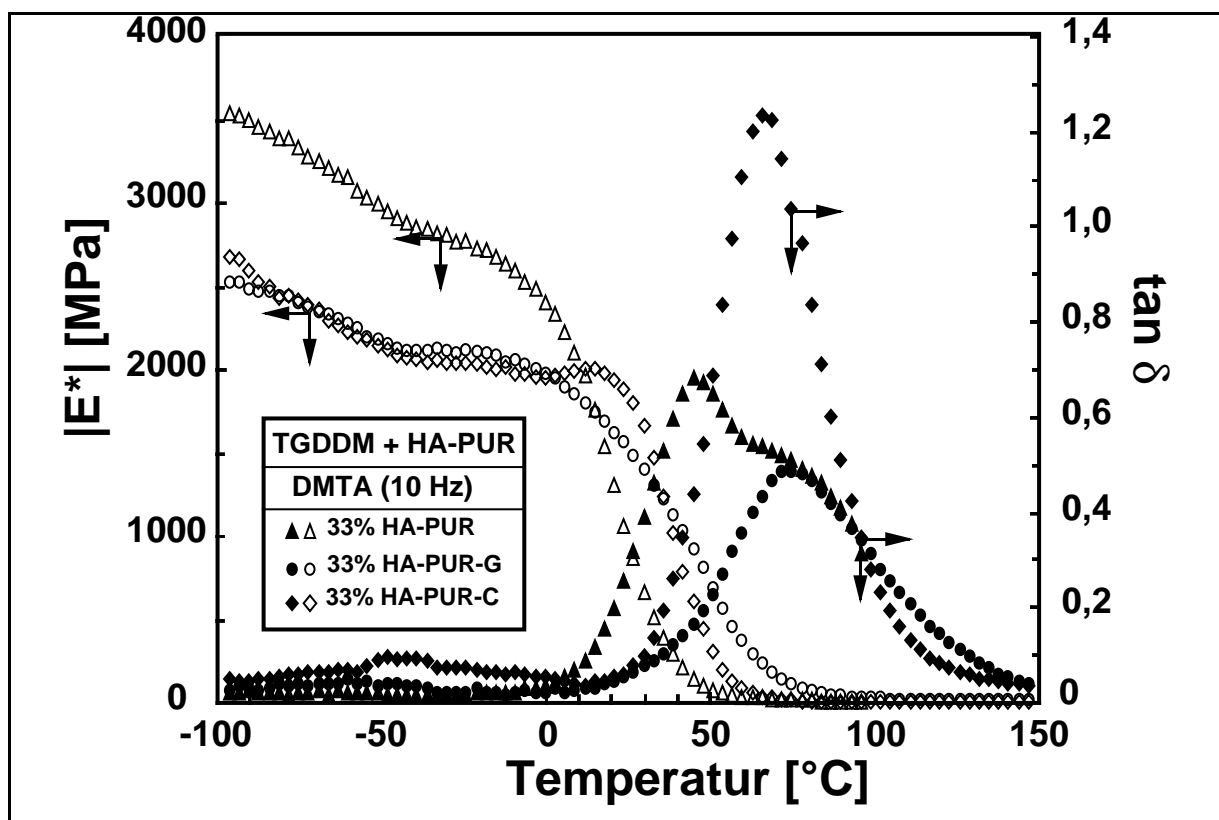


Bild 4.31 a: Betrag des komplexen Moduls und Dämpfung von TGDDM mit HA-PUR, HA-PUR-G und HA-PUR-C ohne Härter über der Temperatur.

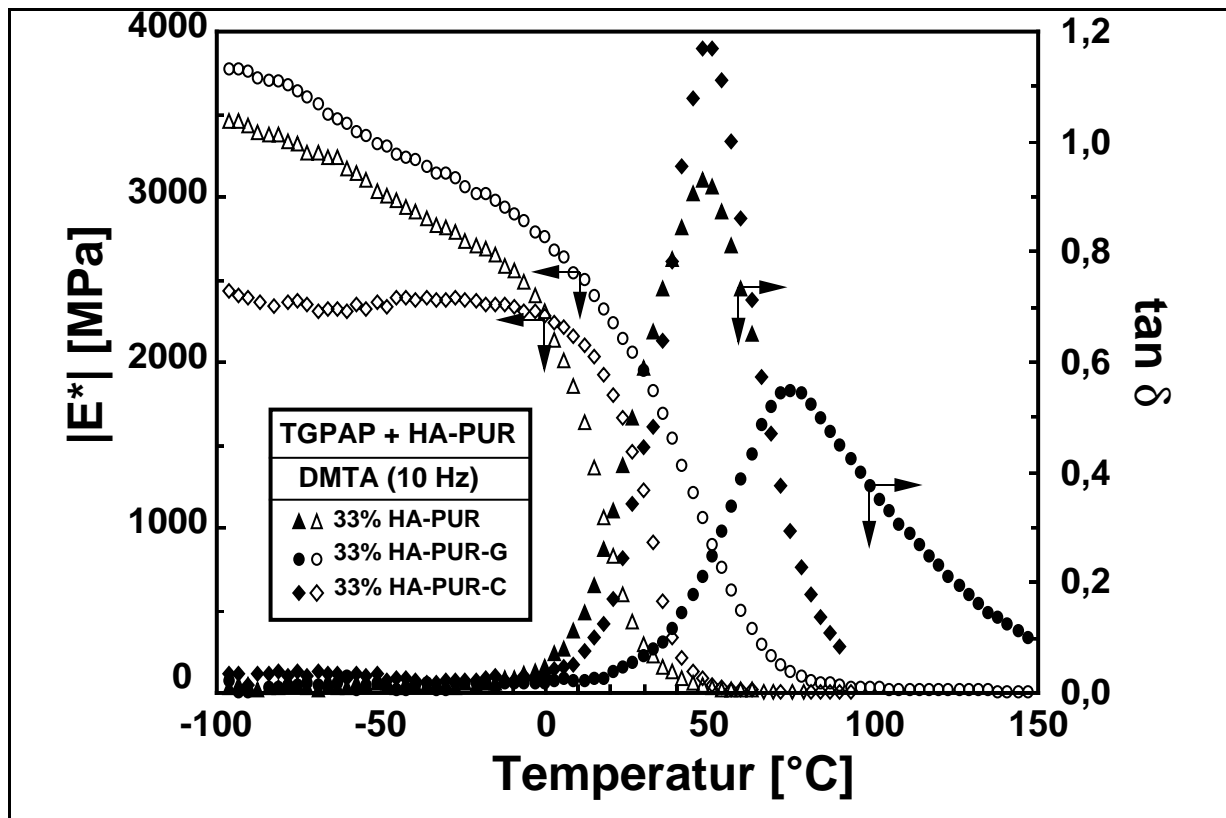


Bild 4.31 b: Betrag des komplexen Moduls und Dämpfung von TGPAP mit HA-PUR, HA-PUR-G und HA-PUR-C ohne Härter über der Temperatur.

Phenol-Formaldehyd-Harz

Bild 4.32 a zeigt den Betrag des komplexen Moduls über der Temperatur für PF-Harz mit 0-40 Gew.-% HA-PUR, Bild 4.31 b die Werte für $\tan \delta$ der selben Materialien. Auffallend ist, dass die Abhängigkeit vom HA-PUR-Zusatz (im Gegensatz zu den Verhältnissen bei EP) nicht sehr deutlich ist.

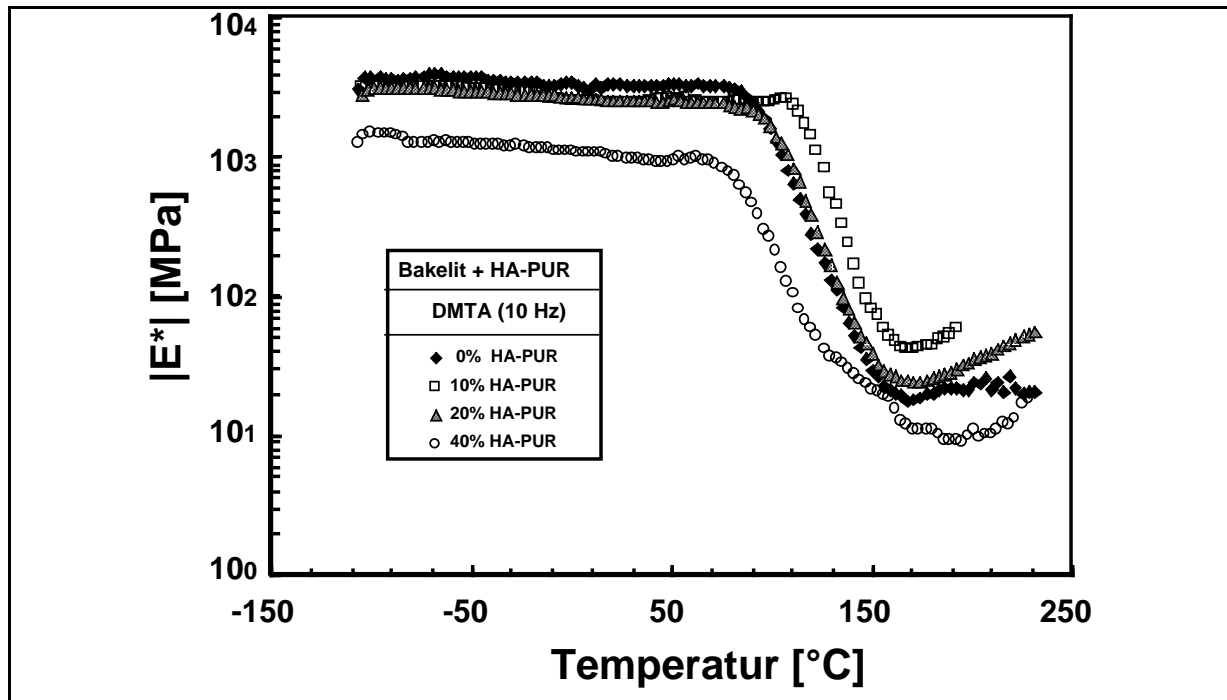


Bild 4.32 a: Betrag des komplexen Moduls von Bakelit 0790K02 mit HA-PUR über der Temperatur.

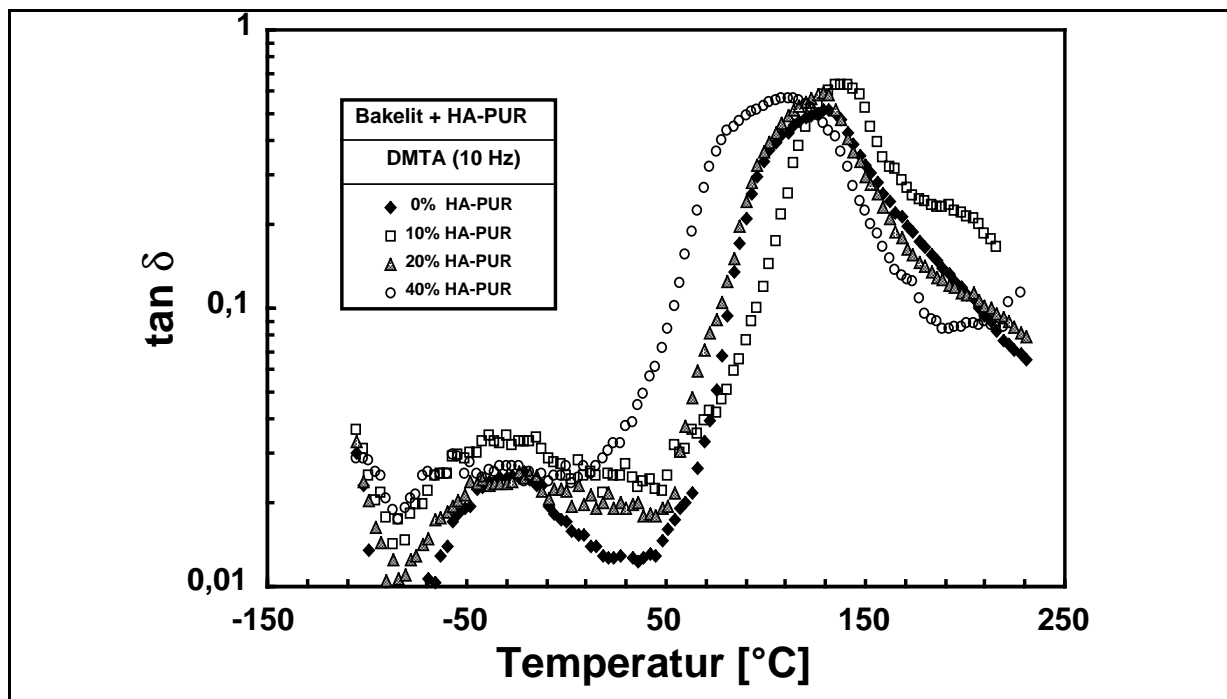


Bild 4.32 b: Dämpfung von Bakelit 0790K02 mit HA-PUR über der Temperatur.

Ungesättigtes Polyesterharz

Auch beim UP-Harz findet sich ein direkter Zusammenhang zwischen Lage des Dämpfungsmaximums ($\tan\delta$, Bild 4.33 b) und dem Gehalt an HA-PUR. Ein zweiter Peak oder eine Schulter ist nicht zu sehen. Die T_g des reinen UP-Harzes liegt deutlich niedriger, als die der übrigen untersuchten Harze und als Folge davon auch der Betrag des komplexen Moduls bei Raumtemperatur (Bild 4.33 a). Die entsprechenden Werte für UP mit HA-PUR liegen folglich noch tiefer. Die niedrigen Modul-Werte und deren Rückgang bei HA-PUR-Zusatz stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus der Bruchmechanik, also dem Anstieg der G_c -Werte mit steigendem HA-PUR-Gehalt. Eine Probe UP-Harz mit 12,5 Gew.-% HA-PUR ist bereits so duktil, wie eine Probe EP-Harz mit 40 Gew.-% HA-PUR. Der Weichmachereffekt von HA-PUR in UP-Harz beruht also offensichtlich schon bei geringen Gehalten auf einer Auflockerung der Netzwerkstruktur.

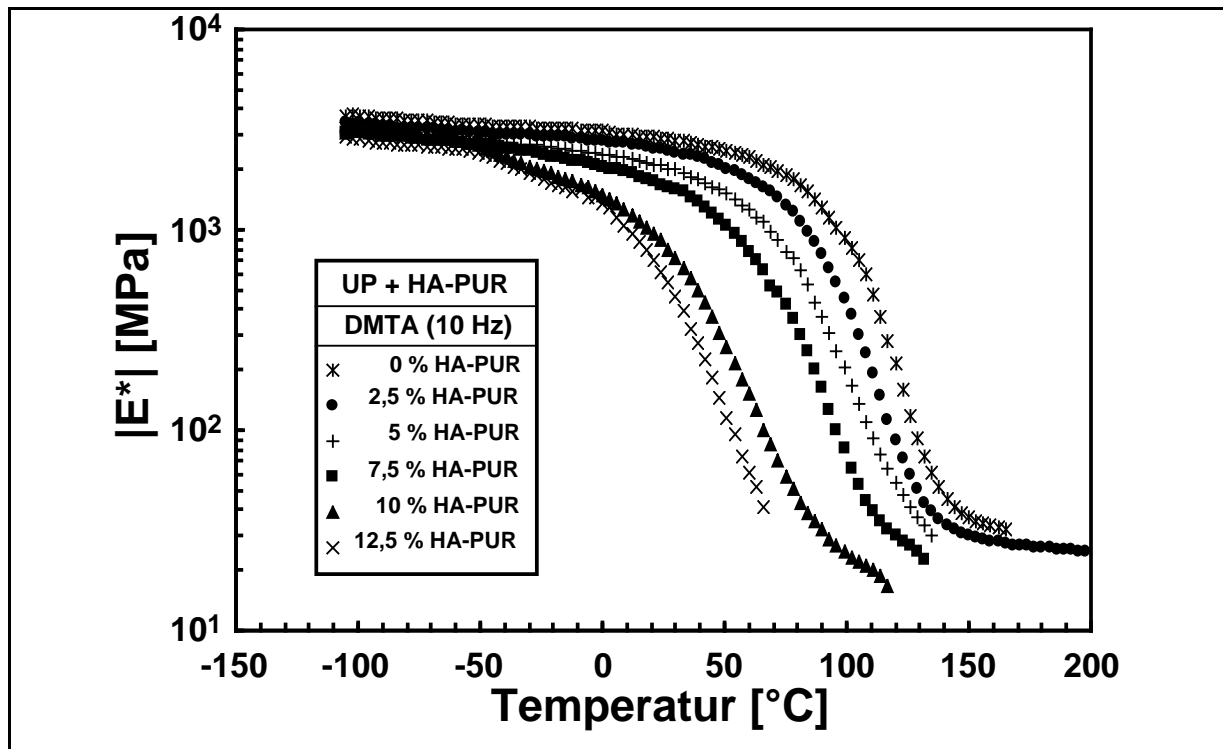


Bild 4.33 a: Betrag des komplexen Moduls von Palatal 410-01 über der Temperatur.

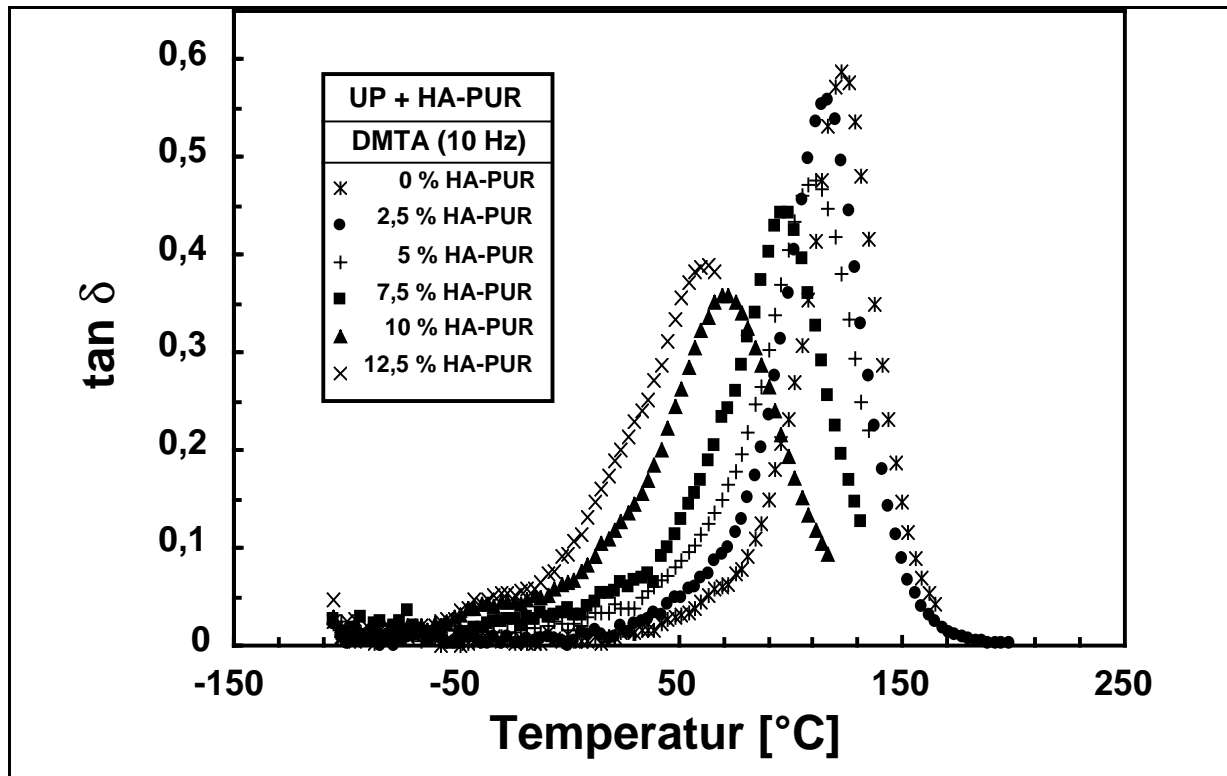


Bild 4.33 b: Dämpfung von Palatal 410-01 über der Temperatur.

Urethan-Polyester-Hybridharz

Die T_g dieses Harztyps, der speziell für Hochtemperaturanwendungen entwickelt wurde, liegt ähnlich hoch wie bei den in dieser Arbeit untersuchten EP-Harzen (Bild 4.34). Sie wird durch den 10 Gew.-% igen HA-PUR-Zusatz nur geringfügig erniedrigt. Außerdem zeigt der Peak des modifizierten Materials eine Schulter bei einer Temperatur $<T_g$, was auf das Vorhandensein einer zweiten Phase hinweist, allerdings steht dies im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus der Fraktographie.

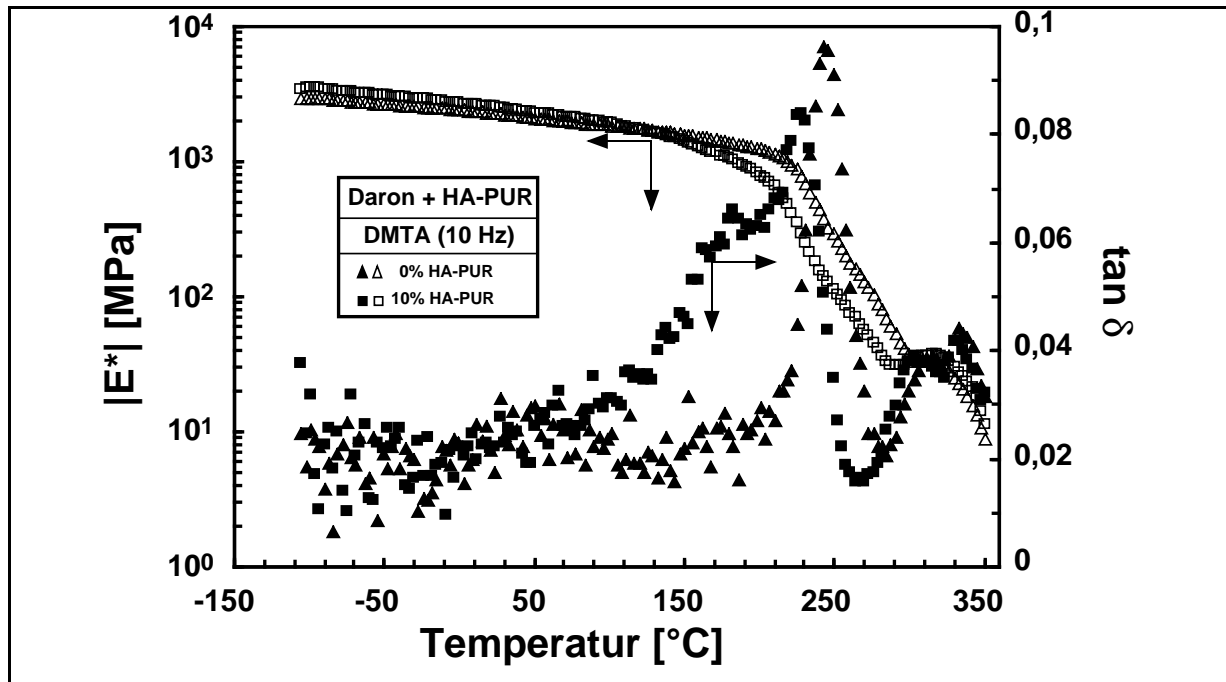


Bild 4.34: Betrag des komplexen Moduls und Dämpfung von Daron XP 45-A-1 ohne und mit 10 Gew.-% HA-PUR über der Temperatur.

4.2.2.4 Zusammenhang zwischen Bruchmechanik und Netzwerk-Parametern

In den vorangegangenen Abschnitten war bereits häufiger von der Netzwerkdicke duromerer Werkstoffe die Rede. Man kann nun die bruchmechanischen Kennwerte K_c und G_c als Funktion der Netzwerkdicke, ausgedrückt durch das scheinbare mittlere Molekulargewicht zwischen den Netzwerkknotten (M_c) darstellen [76-78]. Dies wurde für die EP-Harze TGDDM und TGPAP durchgeführt. In Bild 4.35 a sind die K_c -Werte von TGDDM und TGPAP über den jeweiligen M_c -Werten aufgetragen. Trotz der erheblichen Streuung der Werte ist ein annähernd linearer Zusammenhang zu erkennen. Aufgrund der Beziehung $G_c \propto K_c^2/E$ müsste G_c über $M_c^{1/2}$ aufgetragen ebenfalls einen linearen Zusammenhang erkennen lassen, Bild 4.35 b bestätigt diese Überlegung.

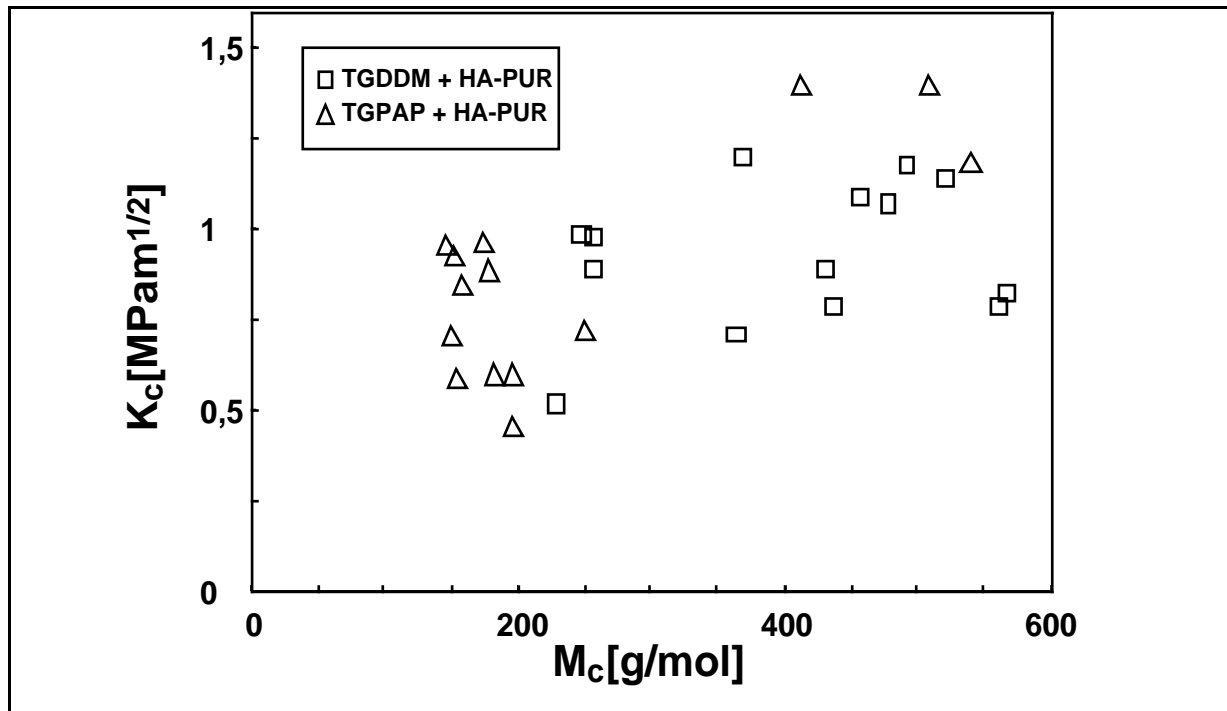
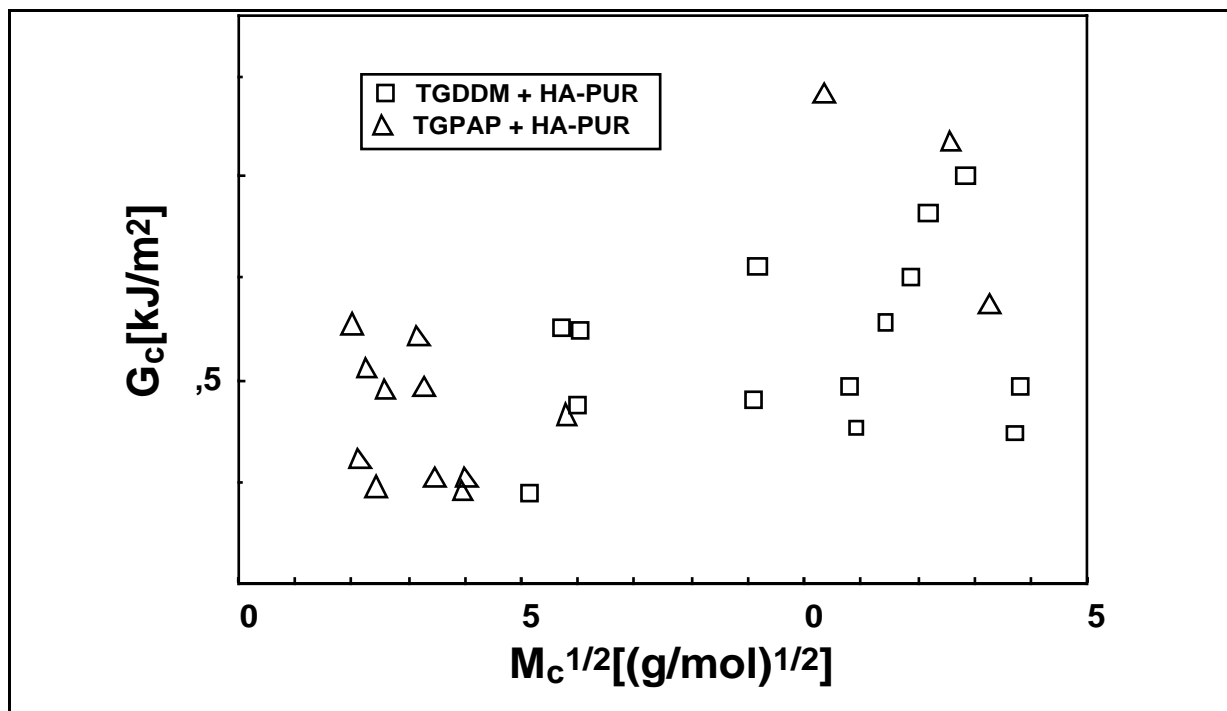


Bild 4.35 a: Bruchzähigkeit von TGDDM und TGPAP mit HA-PUR über dem scheinbaren mittleren Molekulargewicht zwischen den Netzwerkknoten (M_c).



4.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen

4.3.1 Vulkanisationsverhalten

Bei der Betrachtung der Wirkung von HA-PUR auf das Vulkanisationsverhalten sind grundsätzlich schwefelvernetzte Systeme (NR, NBR, SBR) von aminvernetzten (FKM) zu unterscheiden. Es ist bekannt [79, 80] dass aminhaltige Zusätze, wie folglich auch HA-PUR, beschleunigend auf die Vulkanisation schwefelvernetzter Systeme wirken können. Für aminvernetzte Systeme wurde eine solche Wirkung noch nicht beschrieben. Tatsächlich wird die Anvulkanisationszeit t_{s1} bei NR, NBR und SBR durch den Zusatz von HA-PUR herabgesetzt (Bild 4.36). Bei den FKM-Mischungen wird die Anvulkanisationszeit erheblich verlängert, es zeigt sich keine Abhängigkeit vom Abbaugrad des HA-PUR, weder bei NBR, noch bei FKM, die beide mit HA-PUR verschiedenen Abbaugrades gemischt wurden. Die Zeit bis zum Erreichen von 90 % der endgültigen Viskosität (t_{90}) wird sowohl bei den schwefelvernetzten Kautschukmischungen (mit Ausnahme einer NBR-Mischung, die weniger stark abgebautes HA-PUR enthielt) als auch bei den FKM-Mischungen kleiner (Bild 4.37). Das dürfte bei den schwefelvernetzten Systemen auf die oben beschriebene beschleunigende Wirkung der Amingruppen zurückzuführen sein. Bei FKM hingegen dürfte der Grund in der wesentlich geringeren Viskosität (MH) des fertigen Vulkanisates (verglichen mit dem Referenzmaterial) liegen, so dass auch 90 % dieses Wertes schneller erreicht werden, selbst bei verminderter Vulkanisationsgeschwindigkeit.

Die Wirkung auf die Mooney-Viskosität ist weniger eindeutig (Bild 4.38). Sie nimmt bei NR und FKM mit zunehmendem HA-PUR-Anteil ab; bei einigen SBR- und NBR-Rezepturen kann sie aber auch bei HA-PUR-Zugabe ansteigen. Bei der NBR-Rezeptur mit weniger stark (bei 180 °C) abgebautem HA-PUR welches als solches bereits eine höhere Viskosität aufweist ist ein Anstieg der Viskosität durchaus plausibel. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass bei 150 °C abgebautes HA-PUR, dessen Eignung als Zusatz für NBR ebenfalls ausprobiert werden sollte, sich nicht mit dem Kautschuk vermischen ließ.

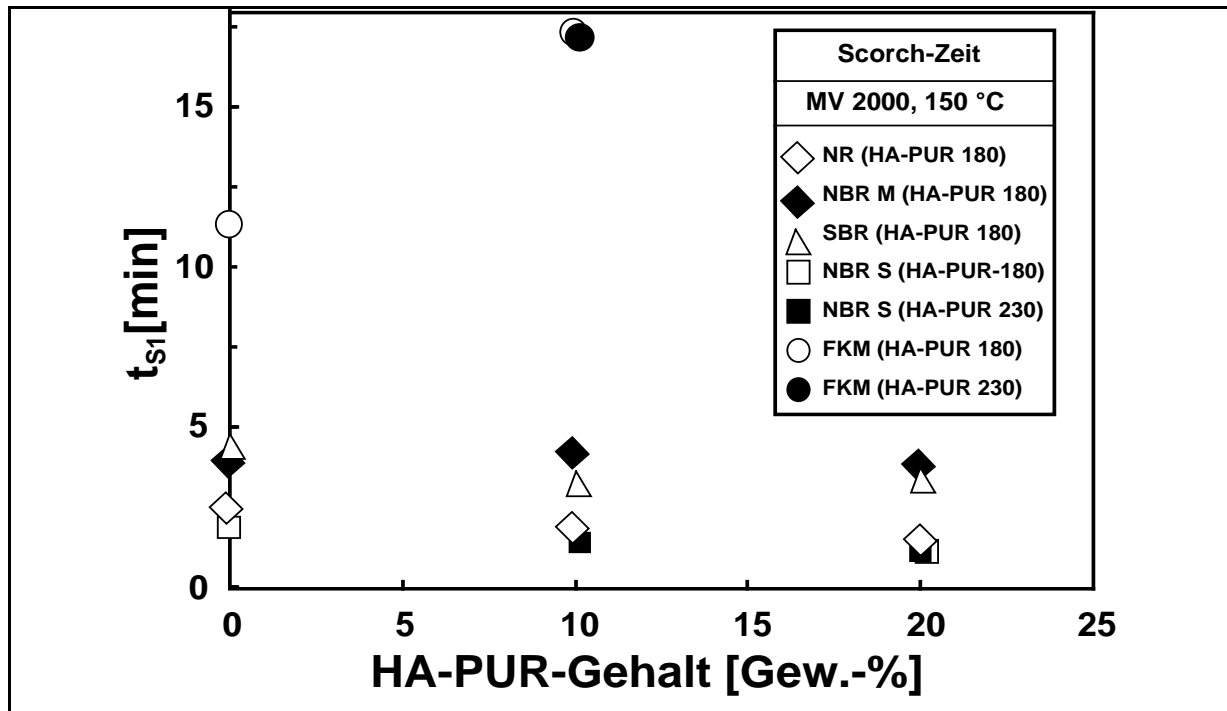


Bild 4.36: Anvulkanisationszeit (t_{s1}) von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

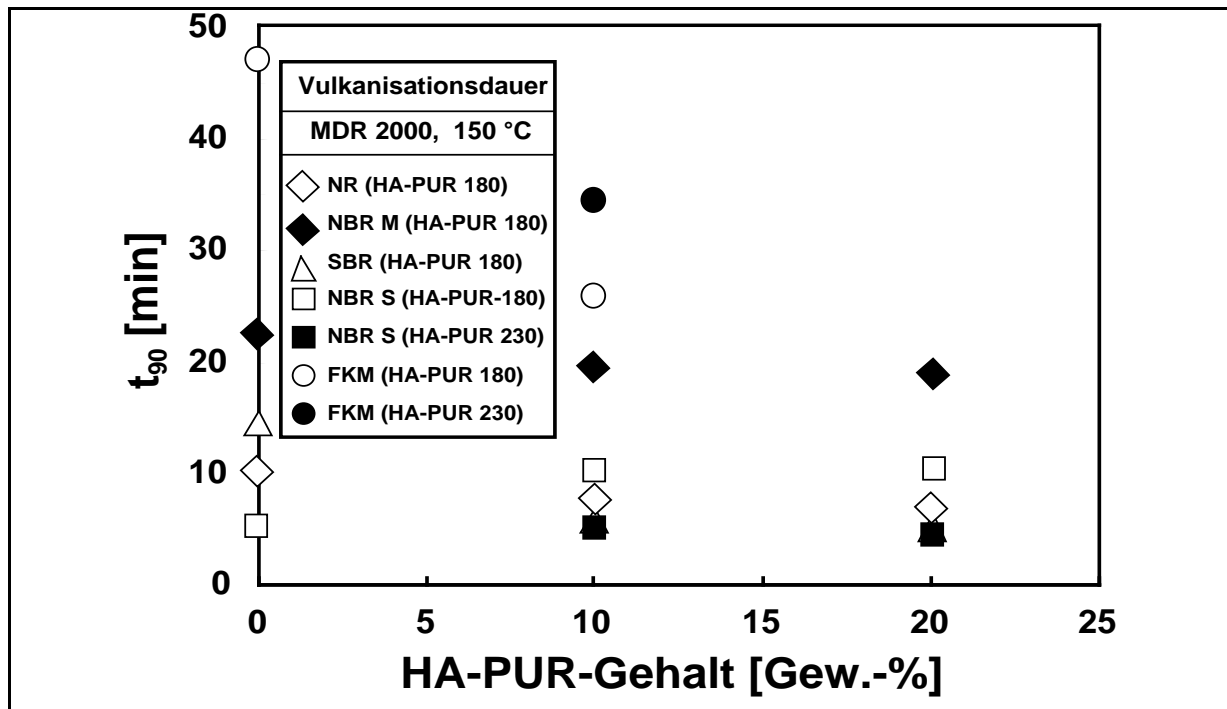


Bild 4.37: Vernetzungszeit (t_{90}) von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

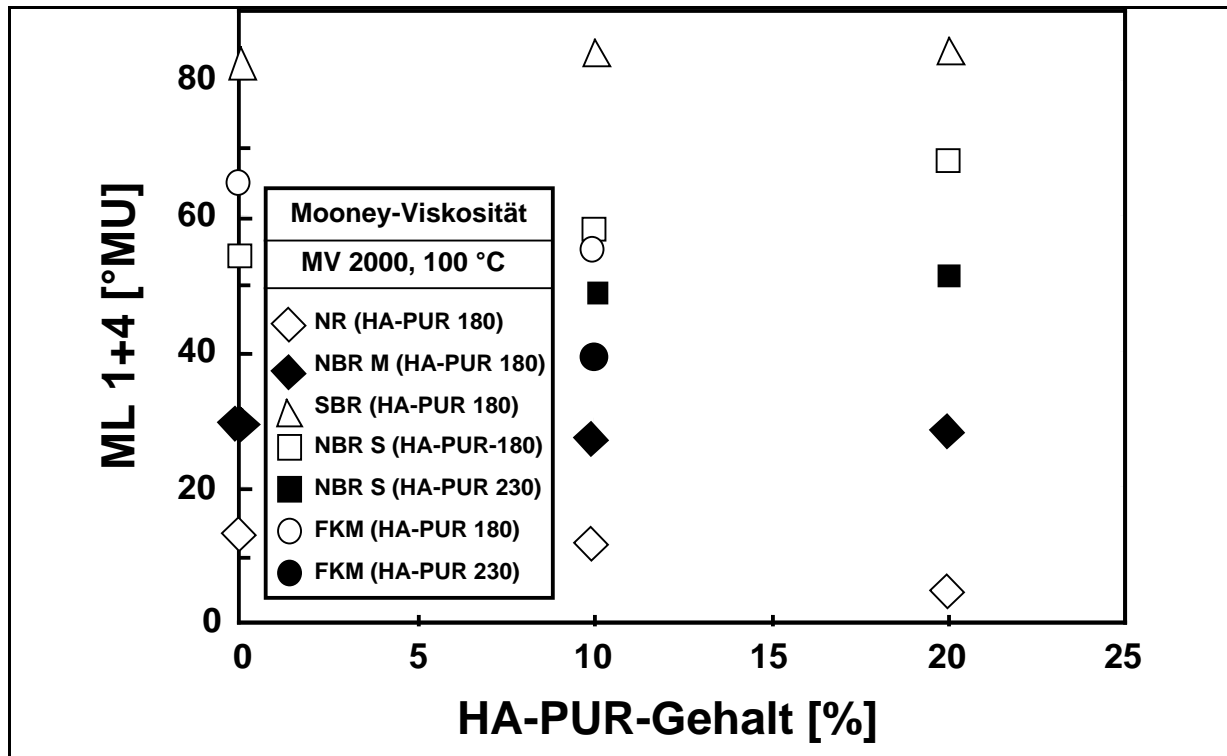


Bild 4.38: Mooney-Viskosität ($ML(1+4)$) von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

4.3.2 Mechanische Eigenschaften

4.3.2.1 Reißfestigkeit, Modul 300 % und Reißdehnung

Die Reißfestigkeit geht bei allen Kautschuksorten mit Ausnahme von NR zurück, wenn HA-PUR zugemischt wurde (Bild 4.39). Der Zusammenhang von Reißfestigkeit und Menge bzw. Art des zugegebenen HA-PUR ist allerdings nicht immer eindeutig. So ist die Reißfestigkeit von FKM mit HA-PUR (180 °C) etwas höher, als die von FKM mit HA-PUR (230 °C), ebenso bei der NBR-Mischung von Scanrub AS, bei 10 Gew.-% HA-PUR-Anteil. Bei 20 Gew.-% HA-PUR-Anteil in NBR kehrt sich dieses Verhältnis jedoch um. Bei SBR erfolgt ein Rückgang der Reißfestigkeit mit steigendem HA-PUR-Anteil. Allerdings ist anzumerken, dass die Änderungen der Reißfestigkeit bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen bzw. Arten von HA-PUR vergleichsweise gering sind.

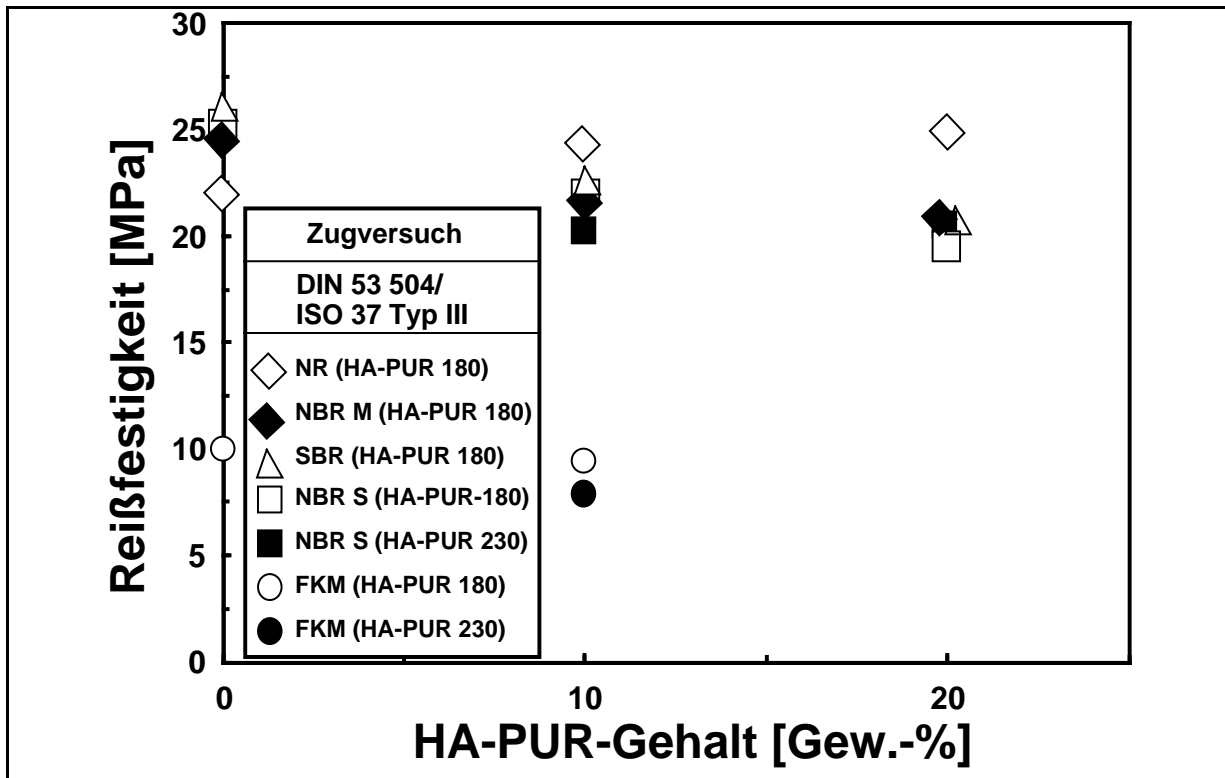


Bild 4.39: Reißfestigkeit von von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

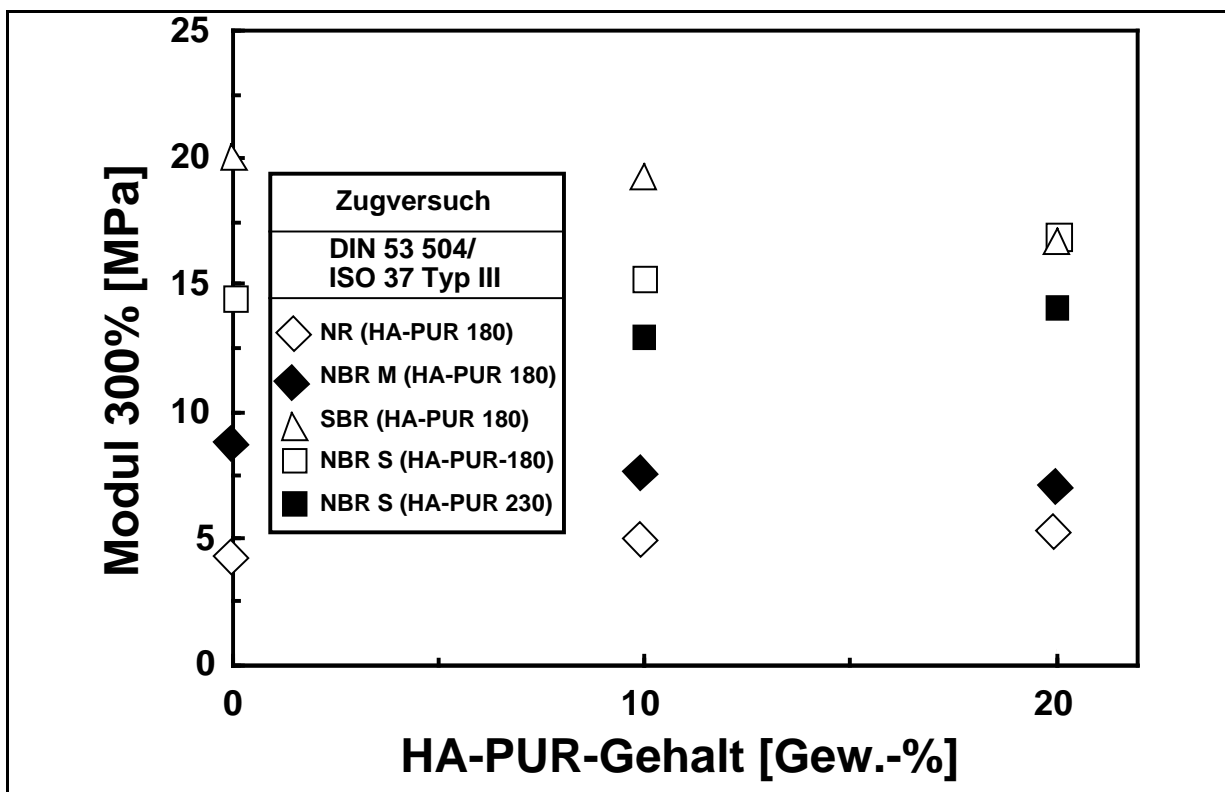


Bild 4.40: Modul 300 % von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

Der Modul bei 300 % Dehnung („Modul 300 %“) geht bei SBR und NBR mit HA-PUR (230 °C) bei HA-PUR-Zugabe zurück (Bild 4.40). Bei NBR mit HA-PUR (180 °C) steigt er an; ebenso bei NR mit HA-PUR (230 °C); für FKM liegen keine Werte vor. Der Rückgang des Modul 300 % bei SBR ist ausgeprägter als bei NBR.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Reißdehnung (Bild 4.41) der verschiedenen Gummisorten in Abhängigkeit von Art und Menge des HA-PUR-Zusatzes, so ergibt sich wieder kein einheitliches Bild. Bei NBR (Scanrub) und FKM geht sie mit steigendem HA-PUR-Anteil zurück und zwar bei HA-PUR (180 °C) mehr, als bei HA-PUR (230 °C). Bei NBR (Malaysia) steigt sie bei HA-PUR-Zugabe an. Bei SBR durchläuft sie ein Minimum und bei NR ein Maximum.

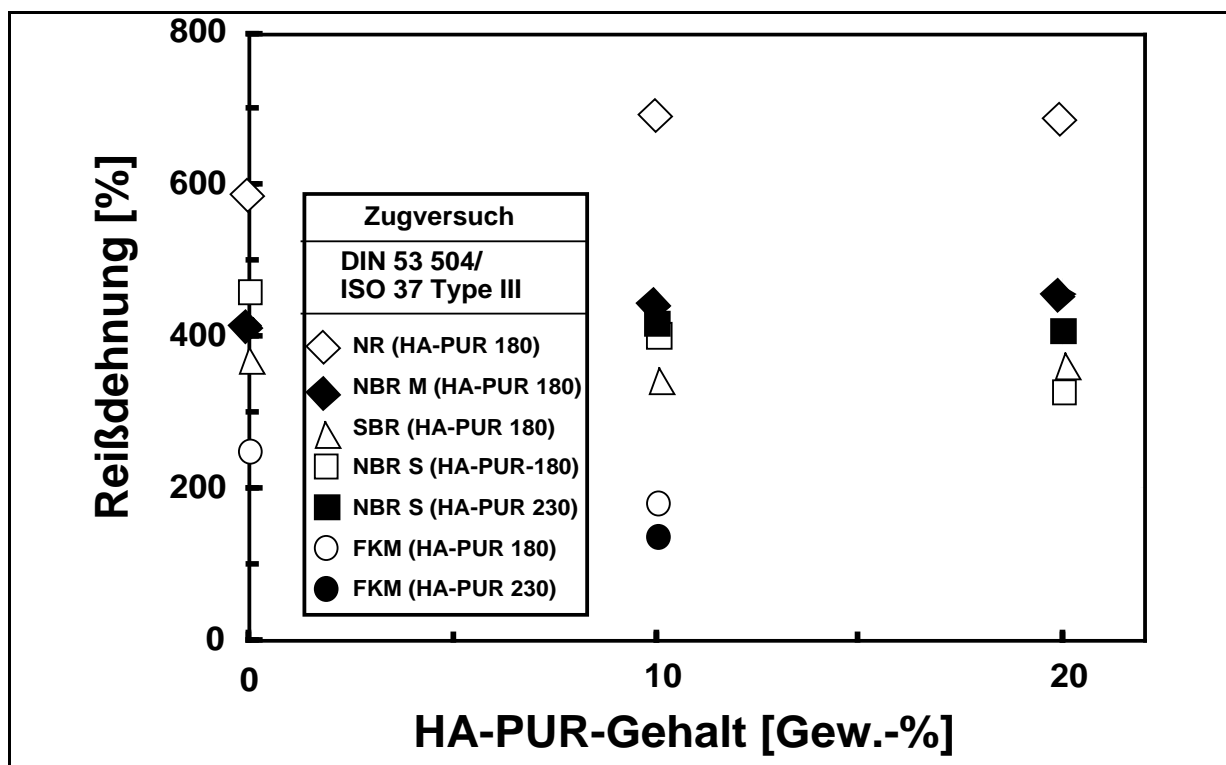


Bild 4.41: Reißdehnung von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

4.3.2.2 Abrieb

Der Abrieb vergrößert sich bei allen untersuchten Kautschukmischungen mit steigendem HA-PUR-Gehalt (Bild 4.42). Eine der NBR-Mischungen weist mit Abstand die geringsten Werte auf, die Werte für die übrigen Mischungen liegen nahe beieinander; dabei zeigt SBR die stärkste Abhängigkeit vom HA-PUR-Anteil, NR die geringste.

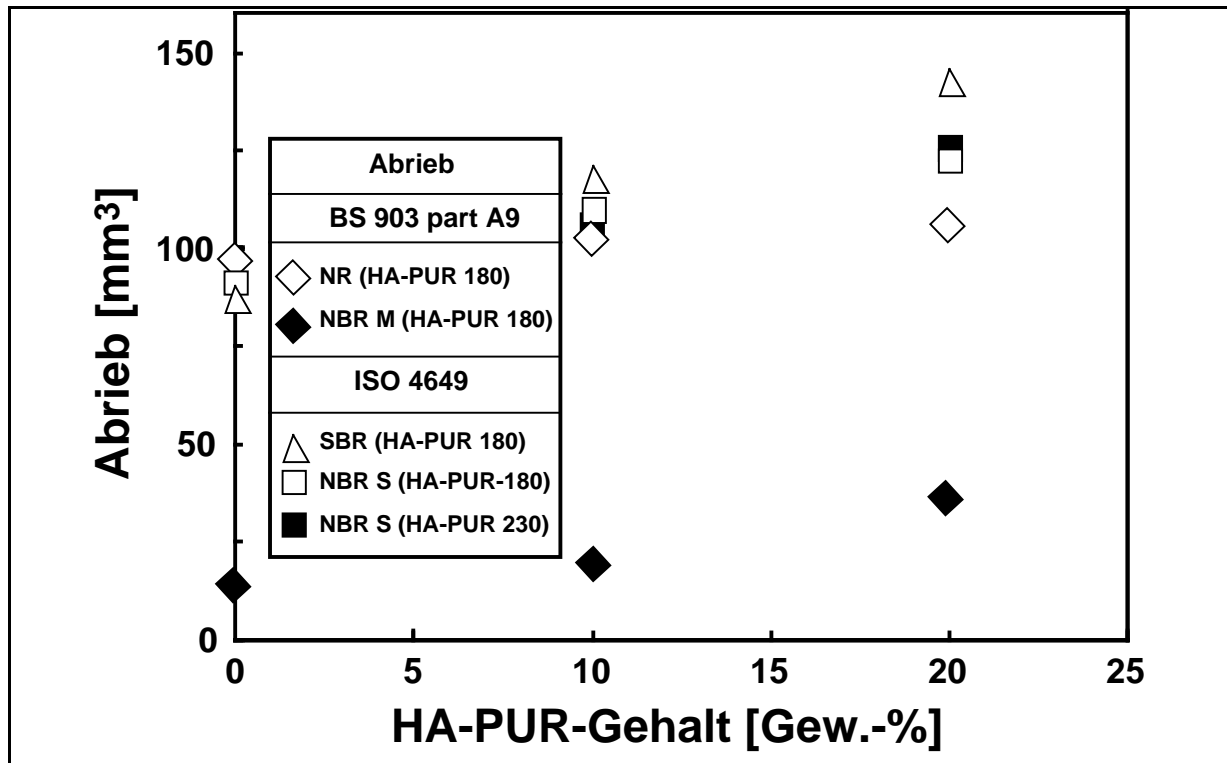


Bild 4.42: Abrieb von NR, NBR und SBR mit HA-PUR.

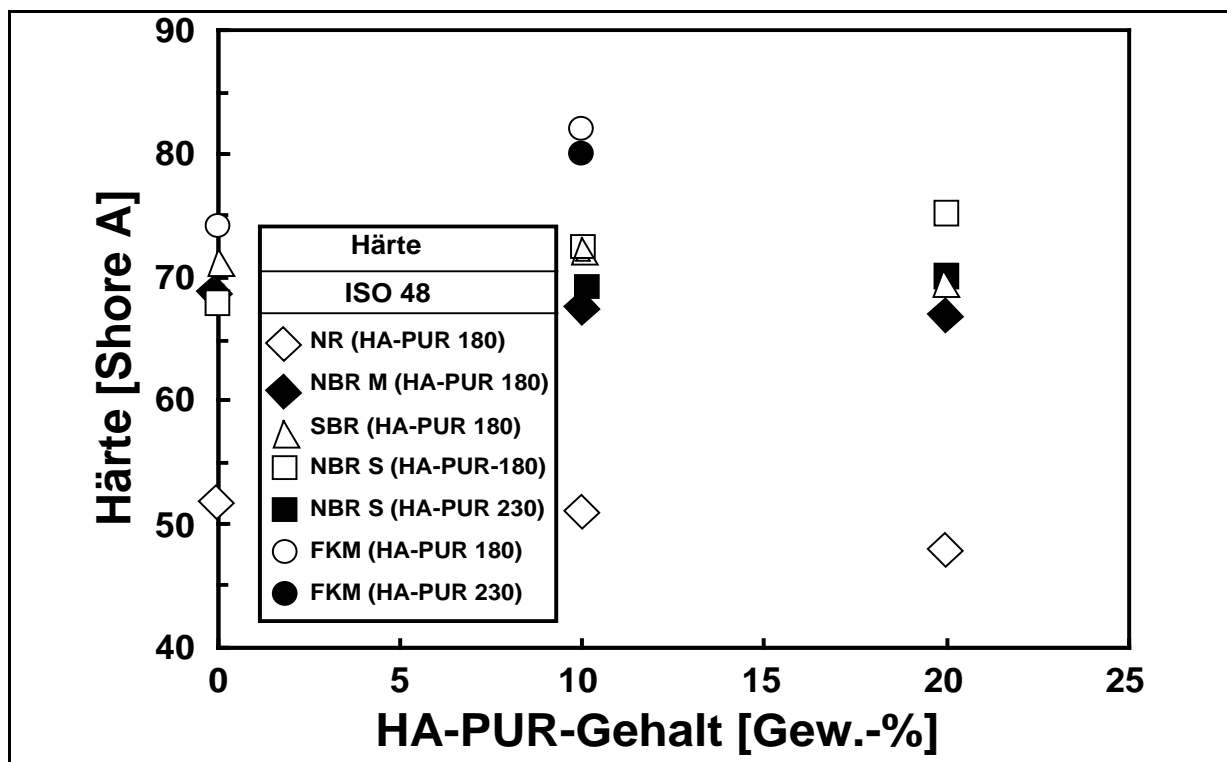


Bild 4.43: Shore A Härte von NR, NBR, SBR und FKM mit HA-PUR.

4.3.2.3 Härte

Die Shore A Härte wird durch die Zugabe von HA-PUR zu den Kautschukmischungen nur mäßig beeinflusst (Bild 4.43), bei einer Sorte NBR und bei FKM ist ein leichter Anstieg der Härte zu beobachten, bei NR und der anderen NBR-Rezeptur fällt die Härte mit steigendem HA-PUR-Gehalt etwas ab; dabei ist der Anstieg der Härte bei FKM am deutlichsten.

4.3.2.4 Rückprallelastizität

Der Einfluss des HA-PUR-Zusatzes auf die Rückprallelastizität (Bild 4.44) ist ebenfalls nur mäßig ausgeprägt. Bei allen untersuchten Materialien geht die Elastizität mit steigendem HA-PUR-Zusatz zurück. Am deutlichsten ist die Wirkung von HA-PUR 230 °C auf eine der NBR-Sorten.

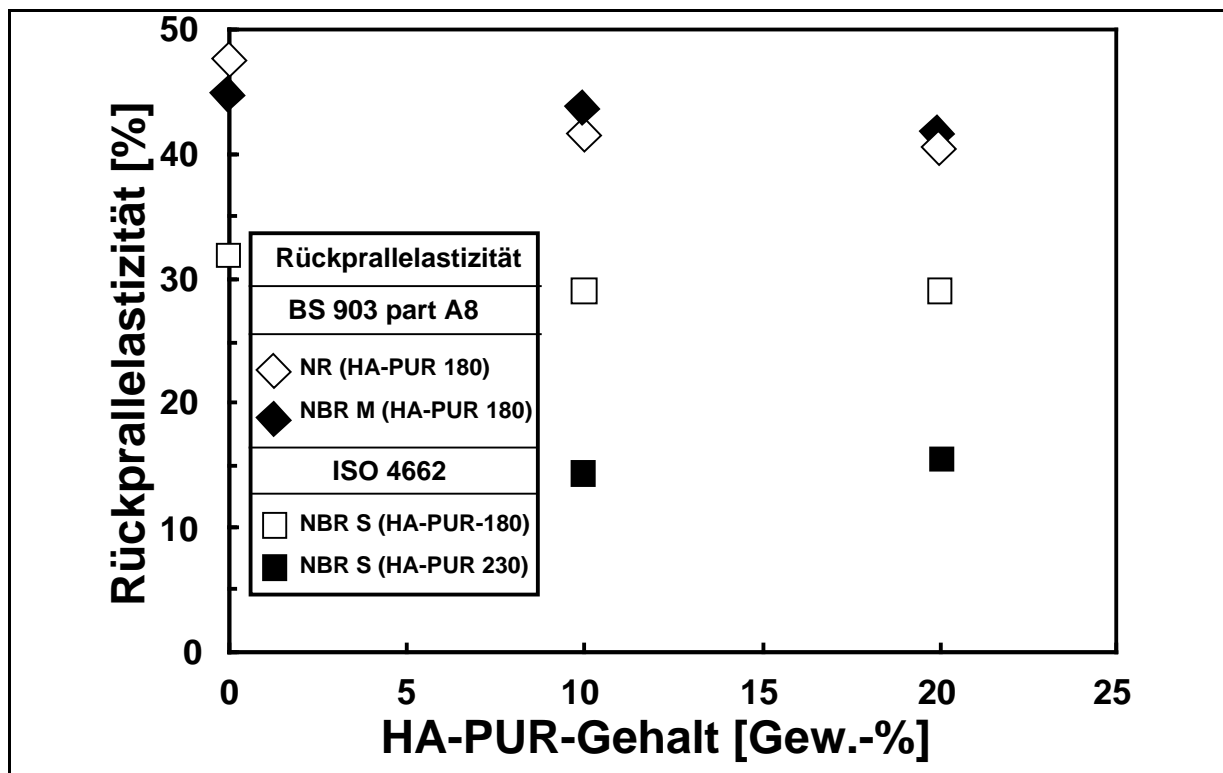


Bild 4.44: Rückprallelastizität von NR und NBR mit HA-PUR.

4.3.2.5 Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest nimmt bei allen Kautschuksorten mit steigendem HA-PUR-Anteil zu (Bild 4.45). Dabei ist die Abhängigkeit bei NR, welches auch die höchsten absoluten Werte aufweist, am stärksten.

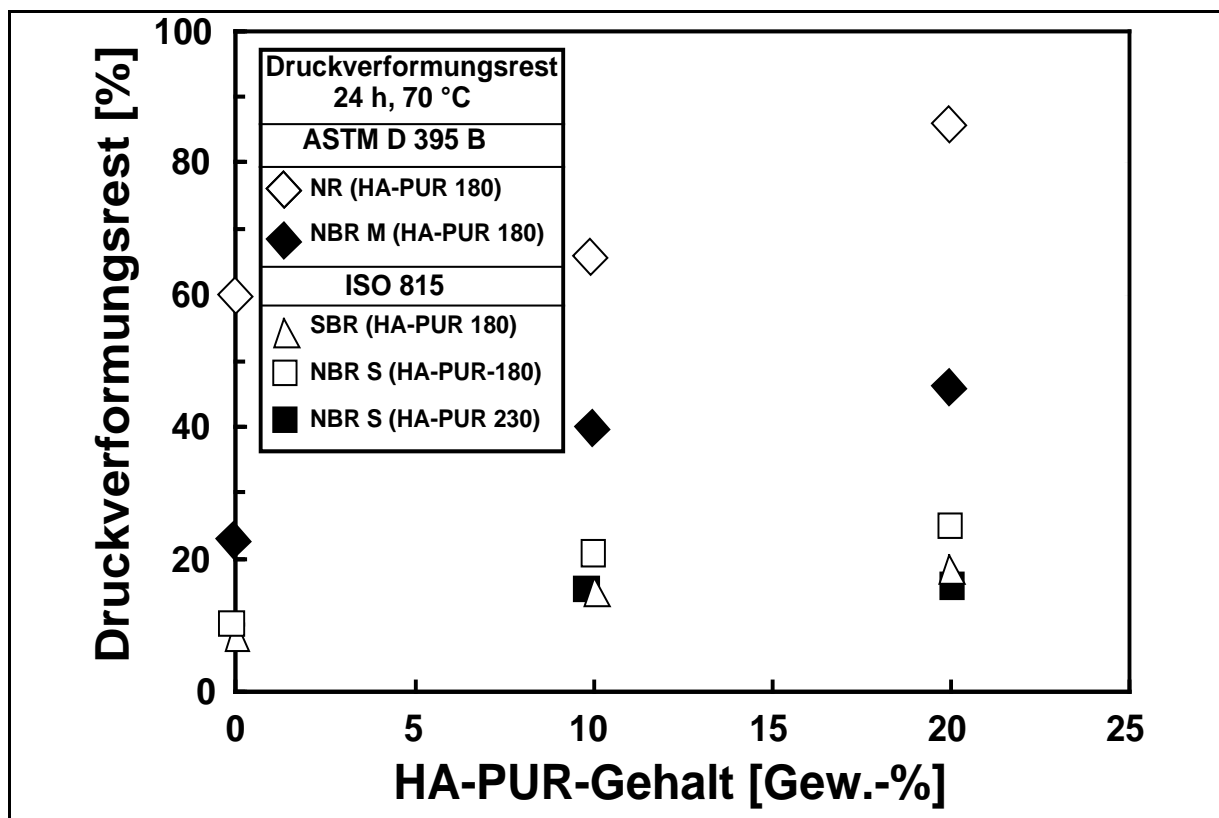


Bild 4.45: Druckverformungsrest von NR, NBR und SBR mit HA-PUR.

4.3.3 Versuche zur Optimierung

Die Ergebnisse der Versuche zum Vergleich der Vulkanisationssysteme CV und Semi-EV sind in Tabelle 4.2 (Vulkanisationsverhalten und rheologische Eigenschaften) und Tabelle 4.3 (mechanische Eigenschaften) zusammengestellt.

Tabelle 4.2: Vergleich der Vulkanisationseigenschaften von ENR und NBR mit 20 % HA-PUR, mit zwei verschiedenen Vulkanisationssystemen hergestellt.

	ENR		NBR	
	CV	Semi-EV	CV	Semi-EV
t_{90} [min]	8,43	4,90	11,97	6,8
t_{s1} [min]	2,05	1,17	5,03	1,51
MH [Nm]	12,09	11,06	12,07	9,55
Mooney-Viskosität [°MU]	12,9	7,7	46,0	19,6

Tabelle 4.3: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von ENR und NBR mit 20 % HA-PUR, mit zwei verschiedenen Vulkanisationssystemen hergestellt.

	ENR		NBR	
	CV	Semi-EV	CV	Semi-EV
Reißfestigkeit [MPa]	15,22	15,98	16,71	13,95
Reißdehnung [%]	591	694	638	598
Modul 300 % [MPa]	7,05	5,43	6,77	5,59
Härte [IRHD]	42,8	34,5	49,7	50,0
Rückprall- elastizität [%]	26,8	25,6	41,9	42,2
Druck- verformungsrest [%]	72,7	66,7	58,1	45,9

Anvulkanisationszeit (t_{s1}) und Vernetzungszeit (t_{90}) werden zum Teil erheblich verkürzt, was ja auch dem Ziel der Wahl eines beschleunigten Vulkanisationssystems entspricht. Ebenso wird sowohl die Mooney-Viskosität als auch der Wert für MH deutlich reduziert. Die Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften ist weniger eindeutig und hängt auch von der Kautschuksorte ab. So wird bei ENR die Reißfestigkeit leicht, die Reißdehnung erheblich gesteigert während bei NBR das Gegenteil der Fall ist. Genau umgekehrt verhält es sich mit Rückprallelastizität und der Härte. Bei beiden Kautschuksorten verkleinert sich der Druckverformungsrest und der Modul 300 %.

Tabelle 4.4 zeigt die Vulkanisationseigenschaften von ENR und NBR, jeweils mit zwei verschiedenen Rußsorten vulkanisiert. N 375 wirkt im Vergleich zu N 330 bei ENR vulkanisationsverzögernd und sowohl bei ENR als auch bei NBR viskositätssteigernd. Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Insgesamt ist festzustellen, dass der Einfluss der Rußsorte bei ENR größer ist, als bei NBR. Reißfestigkeit, Modul 300 % und Härte werden bei Ersatz von N 330 durch den aktiveren N 375 gesteigert. Gleichzeitig gehen Reißdehnung, Rückprallelastizität und Druckverformungsrest zurück, wenngleich die Wirkung auf die Rückprallelastizität gering ist.

Tabelle 4.4: Vergleich der Vulkanisationseigenschaften von ENR und NBR mit 20 % HA-PUR und zwei verschiedenen Rußsorten.

	ENR		NBR	
	N 375	N 330	N 375	N 330
t₉₀ [min]	6,61	4,90	6,77	6,80
t_{S1} [min]	2,28	1,17	2,33	1,51
MH [Nm]	12,13	11,06	12,16	9,55
Mooney- Viskosität [°MU]	27,9	7,7	40,6	19,6

Tabelle 4.5: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von ENR und NBR mit 20 % HA-PUR und zwei verschiedenen Rußsorten.

	ENR		NBR	
	N 375	N 330	N 375	N 330
Reißfestigkeit [MPa]	18,32	15,98	14,16	13,95
Reißdehnung [%]	625	694	566	598
Modul 300 % [MPa]	7,22	5,43	6,35	5,59
Härte [IRHD]	59,8	34,5	51	50
Rückprall- elastizität [%]	24,8	25,6	40,2	42,2
Druck- verformungsrest [%]	33,1	66,7	39,7	45,9

4.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends

4.4.1 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Bild 4.46 a zeigt den Betrag des komplexen Moduls von POM mit 0-40 Gew.-% HA-PUR, über der Temperatur aufgetragen. Bei höheren Temperaturen ($>0\text{ °C}$) geht der Betrag des Moduls mit steigendem HA-PUR-Anteil zurück. Bei tieferen Temperaturen kehrt sich diese Tendenz aber teilweise um; der Modul von POM mit 40 Gew.-% HA-PUR liegt dann im Bereich des reinen POM während POM mit 5 Gew.-% HA-PUR den niedrigsten Wert aufweist. Ein Blick auf die Werte für $\tan\delta$ (Bild 4.46 b) könnte bei der Erklärung dieses Phänomens weiterhelfen. Alle POM/HA-PUR-Blends zeigen im Bereich zwischen -10 °C und -30 °C einen Peak. Ein Vergleich mit Bild 4.7 (Abschnitt 4.1.5) weist ihn unzweifelhaft als T_g -Peak des HA-PUR aus, was auch dadurch gestützt wird, dass seine Intensität mit steigendem HA-PUR-Anteil zunimmt. Der Peak unterhalb -50 °C stammt vom POM; seine Intensität nimmt mit steigendem HA-PUR-Anteil ab. Die $\tan\delta$ -Werte des Materials mit 5 Gew.-% HA-PUR liegen im Bereich von 0 °C bis etwa 120 °C über denen aller anderen Materialien. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der hohen Schlagzähigkeit, die diese Mischung aufweist (siehe Abschnitt 4.4.1.3).

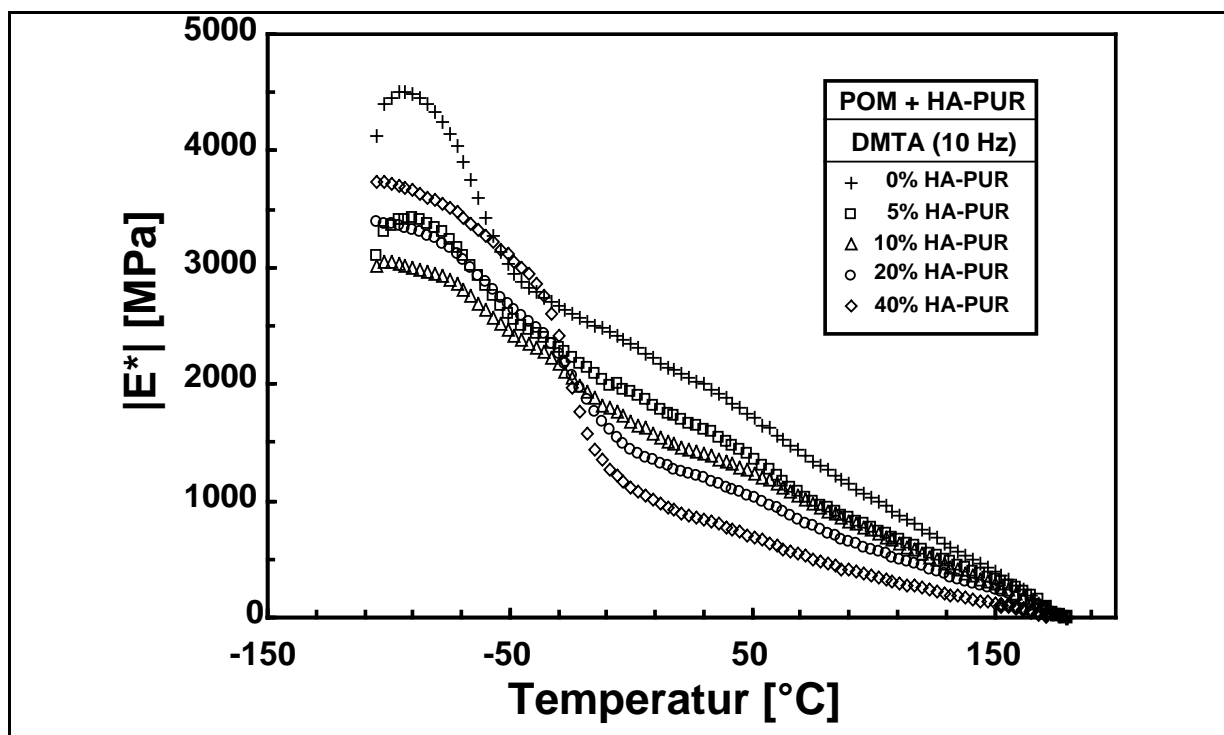


Bild 4.46 a: Betrag des komplexen Moduls von POM mit HA-PUR über der Temperatur.

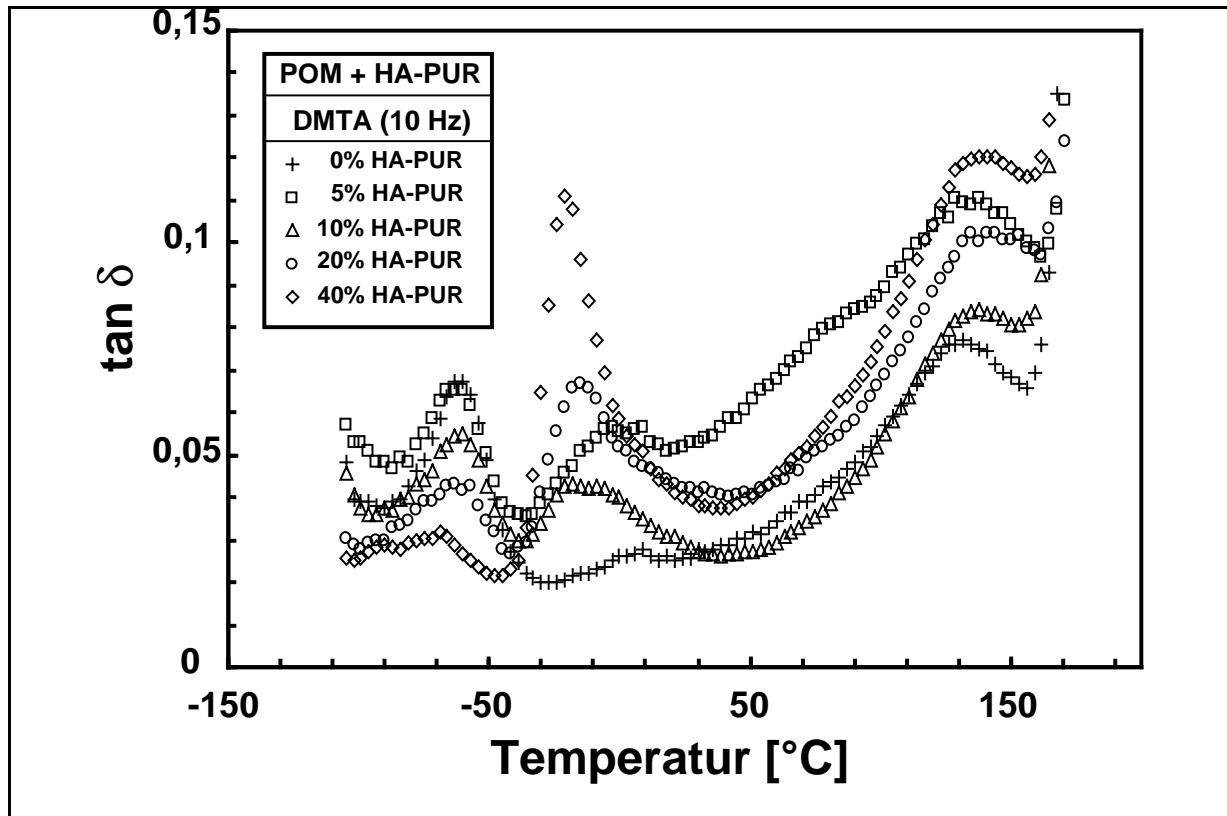


Bild 4.46 b: Dämpfung von POM mit HA-PUR über der Temperatur.

4.4.2 Zugversuche

Zugfestigkeit (Bild 4.47) und E-Modul (Bild 4.48) nehmen mit steigendem HA-PUR-Anteil kontinuierlich ab (die Werte für den E-Modul wurden nur über den Traversenweg ermittelt und dürfen daher nur als Relativwerte betrachtet werden). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von Palanivelu [73] und auch den Ergebnissen aus der DMTA bezüglich der Beträge der komplexen Moduln.

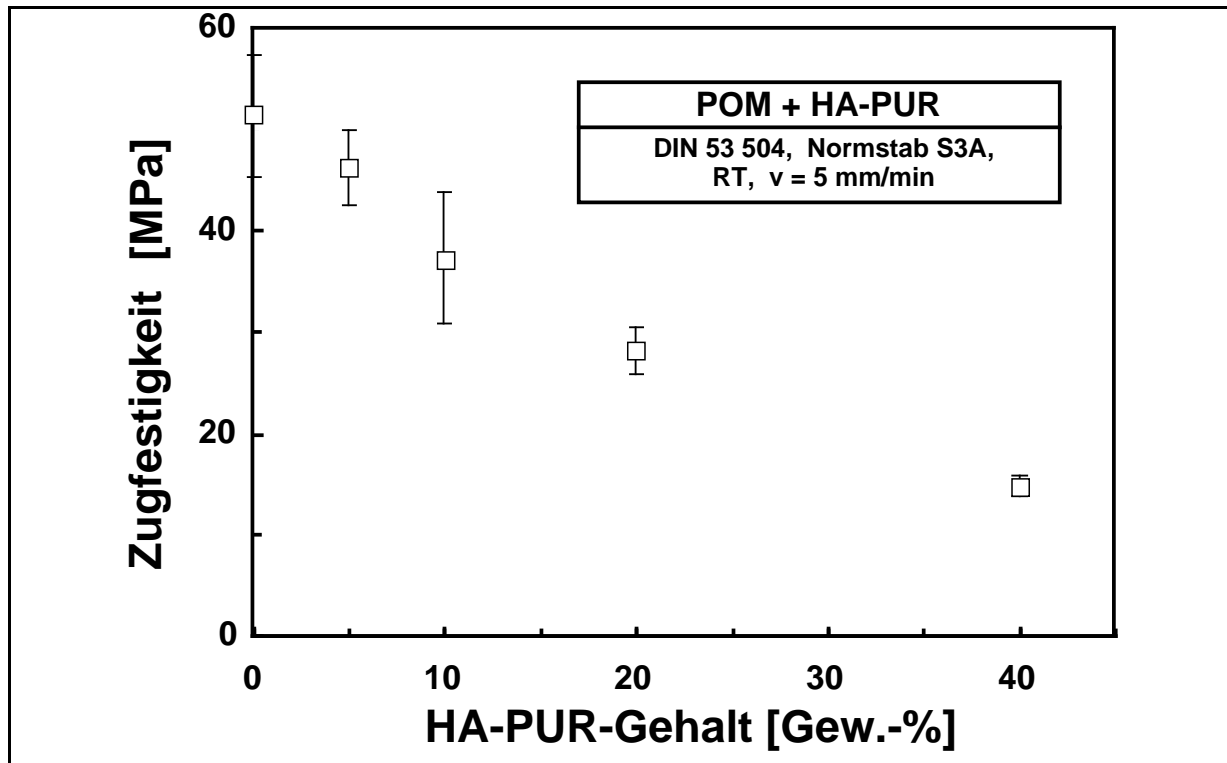


Bild 4.47: Zugfestigkeit von POM mit HA-PUR über dem PUR-Gehalt.

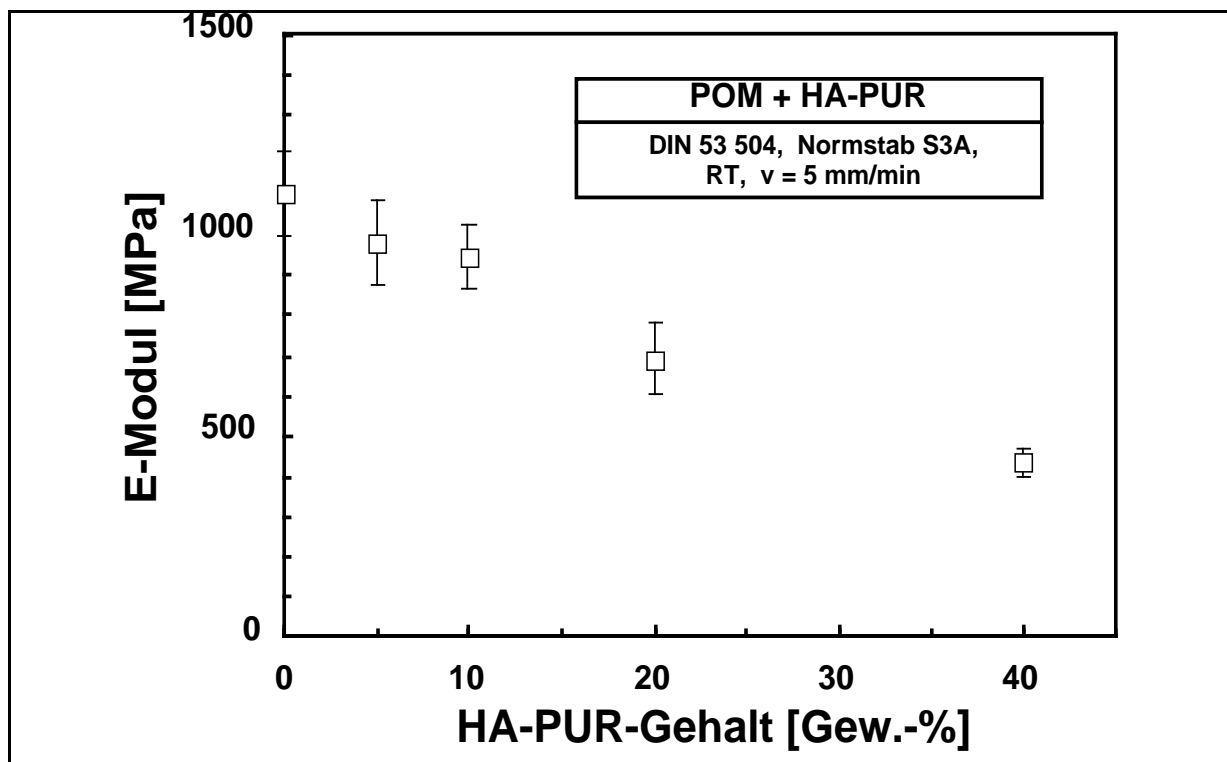


Bild 4.48: E-Modul von POM mit HA-PUR über dem PUR-Gehalt.

4.4.3 Schlagpendelversuche

Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit (Bild 4.49) geht von 4 kJ/m² für das reine POM mit steigendem HA-PUR-Anteil bis auf 2,8 kJ/m² für POM mit 40 Gew.-% HA-PUR zurück, mit Ausnahme der Probe mit 5 Gew.-% HA-PUR, die eine etwas höhere Schlagzähigkeit (5,3 kJ/m²) aufweist als das reine POM. Letzteres könnte auf einem synergetischen Effekt beruhen.

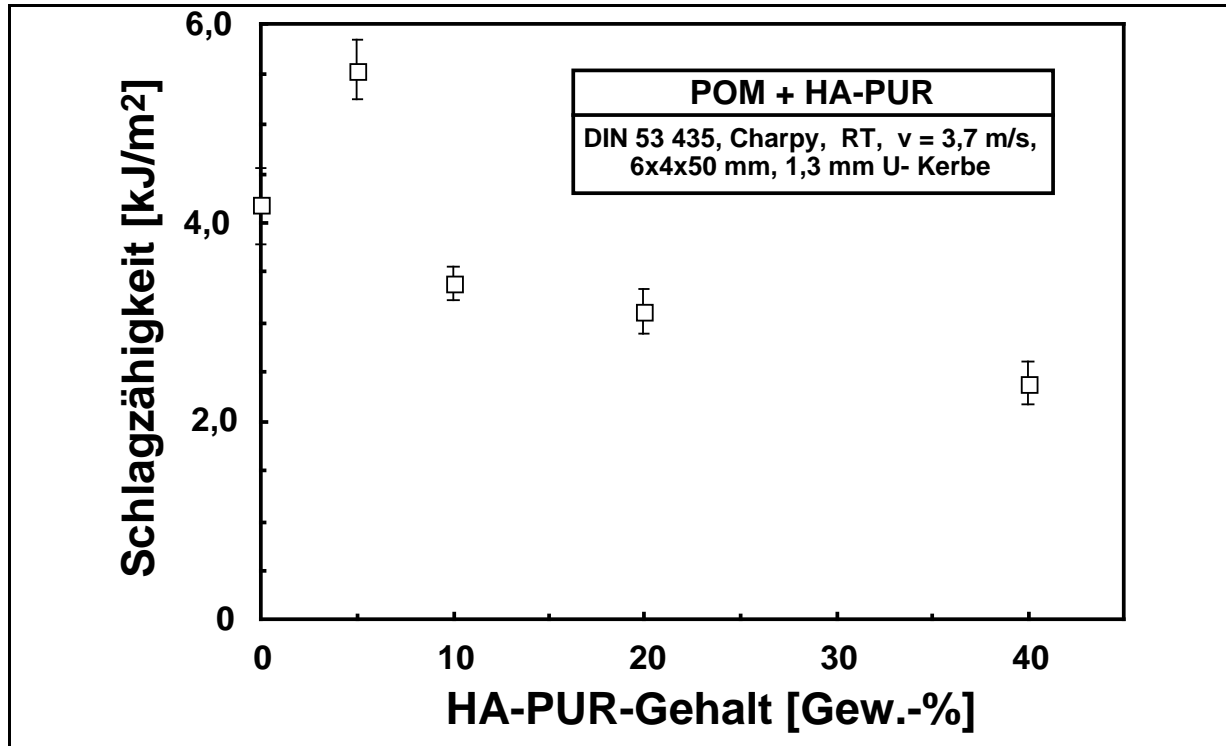


Bild 4.49: Schlagzähigkeit von POM mit HA-PUR über dem HA-PUR-Gehalt.

4.4.4 Fraktographie

Bild 4.50 a-e zeigt REM-Aufnahmen von Bruchflächen ausgewählter Charpy-Probekörper. Erkennbar ist eine Vergrößerung der Strukturen und eine zunehmende Deformationen der Matrix bei steigendem HA-PUR-Gehalt. Außerdem sind in Bild 4.50 b-d einzelne kugelförmige Strukturen zu erkennen, die vermutlich von HA-PUR stammen.

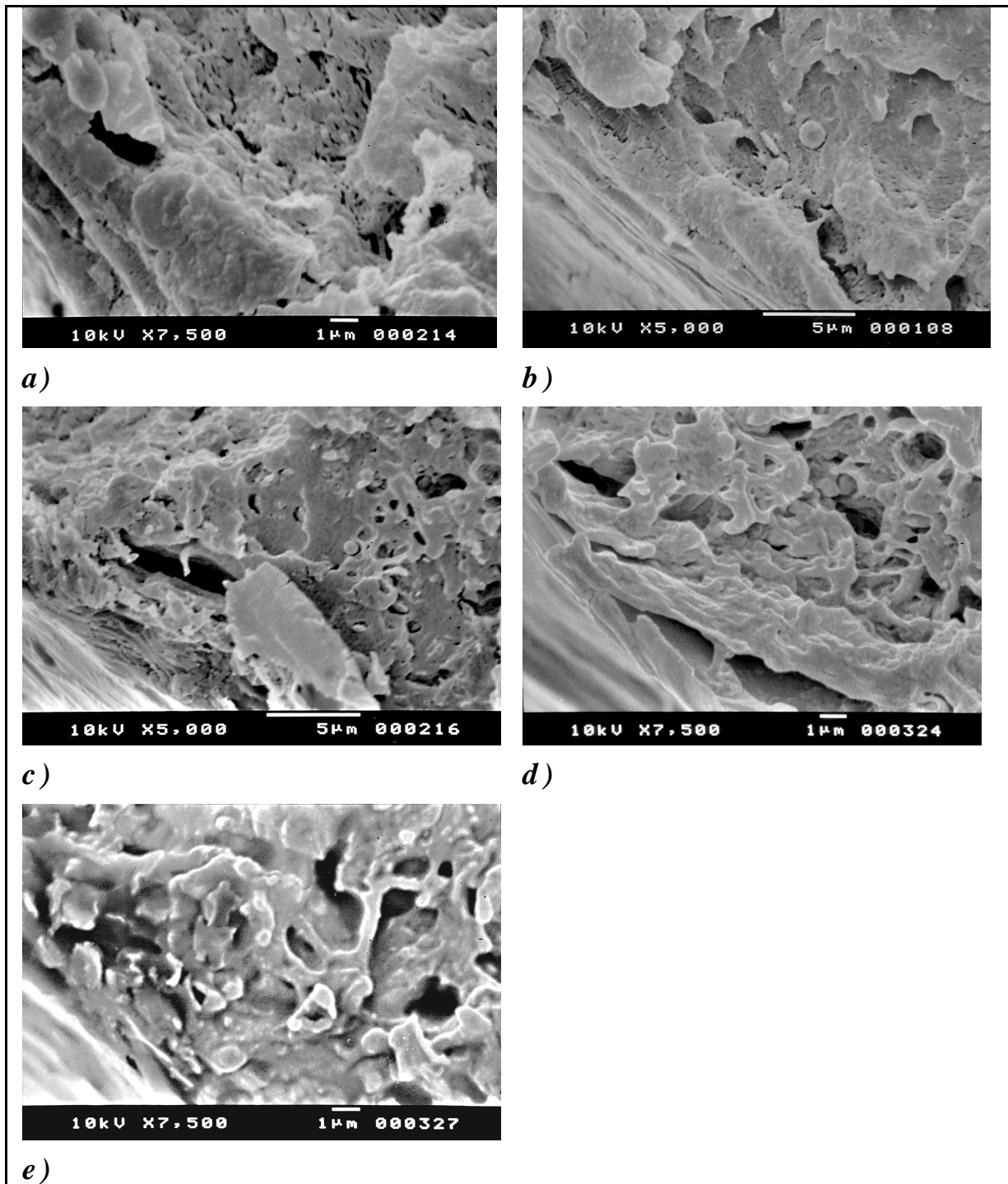


Bild 4.50: Bruchflächen von Charpy-Proben im REM-Bild von POM mit (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20 und (e) 40 Gew.-% HA-PUR.

5. DISKUSSION

5.1 Hygrophischer Abbauprozess des Polyurethans

Während des Extrusionsprozesses unterliegt das PUR verschiedenen Umwandlungen. Man kann sie grob in reversible und irreversible chemische Umwandlungen einteilen. Reversible chemische Umwandlungen zeigen sich vor allem dadurch, dass im Extrudat keine Partikel mehr zu erkennen sind. Dafür ist nicht ein einfacher Schmelz- oder Erweichungsprozess verantwortlich, wie bei der (nicht-reaktiven) Extrusion von Thermoplasten, sondern weitergehende Umsetzungen. Dies dürften in etwa jene Vorgänge sein, die auch beim Fließpressen und beim Spritzguss vernetzter Polyurethane wirksam werden, d.h. die thermische Spaltung von Bindungen mit sich unmittelbar anschließender Neuverknüpfung (Umurethanisierung). Diese Umwandlungen sollten keinen wesentlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. Eine genauere Untersuchung des Extrusionsproduktes zeigt aber, dass weitere Umsetzungen abgelaufen sein müssen.

Zunächst sei hier die Änderung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur betrachtet. Vollständig vernetzte Polyurethane sind theoretisch vollkommen unlöslich, man beobachtet lediglich ein mehr oder weniger starkes Quellen. In der Praxis sind aber immer auch unvernetzte Anteile vorhanden, so dass z.B. der in Aceton unlösliche, vernetzte Anteil der in dieser Arbeit untersuchten Polyurethane je nach Typ zwischen 55 (zelliges Polyester-PUR) und 90 Gew.-% (Mischung aus zelligem und kompaktem Polyester-PUR) schwankte. Die Produkte von Glykolyse und Hydrolyse (siehe Kapitel 2) stellen Flüssigkeiten dar, die auch mit Lösungsmitteln vollkommen mischbar sind. Beim Verfahren des partiellen hygrophischen Abbaus von vernetztem PUR sollte das PUR daher eine gewisse Löslichkeit, abhängig vom Grad des Abbaus erlangen. Tatsächlich geht der unlösliche Rückstand bei PUR, das bei 250 °C extrudiert wurde auf unter 10 % zurück. Unvernetzte Polymere sind in der Regel vollkommen löslich (wenn auch zum Teil nur in wenigen Lösungsmitteln). Daher kann man aus dem Anstieg der Löslichkeit bei unter Wasserzusatz extrudiertem vernetzten PUR auf eine weitgehende Zerstörung der Netzwerkstruktur schließen.

Ein Rückgang des Vernetzungsgrades (oder auch eine Reduzierung der Kettenlänge) hat naturgemäß auch einen großen Einfluss auf die Viskosität des abgebauten PUR. Die Viskosität eines Polymers ist in erster Näherung eine Funktion von Vernetzungsgrad und Kettenlänge. Veränderungen der Viskosität weisen daher auf Änderungen dieser Eigenschaften hin. Auffallend ist hier, dass die bei niedrigen und mittleren Temperaturen extrudierten Materialien bei Raumtemperatur zwar vom äußeren Erscheinungsbild her sehr ähnlich sind, bei höheren Temperaturen, also der Messtemperatur der Viskosität, jedoch erhebliche Unterschiede aufweisen. Man kann gewissermaßen von einem zunehmend thermoplastischen Verhalten sprechen, dass sich vermutlich aus der abnehmenden Zahl von Netzwerk-Verknüpfungspunkten

und folglich einer zunehmend linearen Struktur ergibt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen hygrothermisch abgebautem, vernetzten PUR und „echten“ thermoplastischen PUR-Typen liegt aber darin, dass letztere einen gezielt herbeigeführten Aufbau aus Hart- und Weichsegmenten aufweisen (siehe Kapitel 2), wobei über die Hartsegmente eine physikalische Vernetzung stattfinden kann. Stark abgebautes HA-PUR, das kaum über Hartsegmente vernetzt ist, ist daher auch bei Raumtemperatur relativ weich.

Alle bisher diskutierten Ergebnisse liefern jedoch keinerlei Hinweise auf die exakten chemischen Vorgänge, die während des Abbauprozesses ablaufen. Nasschemische Untersuchungen, wie Titration (von Amin-, Hydroxyl- und Carboxylgruppen) lieferten keine eindeutigen Ergebnisse, was hauptsächlich an den Problemen lag, die die Titration eines heterogenen Systems und von nichtwässrigen Lösungen mit sich bringt (unter anderem ein unscharfer bzw. schleppender Umschlag). Die FTIR-Spektroskopie und die TG-MS können zumindest einige Anhaltspunkte liefern. Aus den FTIR-Spektren geht ein Anstieg der Konzentration primärer Amingruppen bei gleichzeitiger Abnahme sekundärer Amingruppen hervor. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Spaltung der stickstoffhaltigen Bindungen. Nach Bild 5.1 dürfte allerdings bei einer reinen Allophanat- bzw. Biuretsplaltung die Konzentration an sekundären Aminen nicht kleiner werden, da bei der Bindungsspaltung immer wieder neue sekundäre Amine entstehen. Daraus folgt, dass höchstwahrscheinlich auch eine gewisse Anzahl von Urethan- und Harnstoff-Bindungen gespalten wurde, was zur Verkürzung der Ketten führt. Ein Vergleich der FTIR-Spektren der Aceton-Extrakte mit denen des unlöslichen Rückstandes hinsichtlich der Intensität der (primären-) Amin-Bande zeigt eine Anreicherung der primären Amine im Rückstand. Absorptionen freier Isocyanat-Gruppen wurden in keinem Fall gefunden. Ein messbarer Anstieg der Konzentration freier Carboxylgruppen, wie er bei der hydrolytischen Spaltung der Esterbindungen zu erwarten gewesen wäre, konnte nicht beobachtet werden. Andererseits zeigt die vergleichsweise geringe Zunahme der Konzentration primärer Aminfunktionen darauf hin, dass insgesamt nur ein kleiner Teil der stickstoffhaltigen Bindungen gespalten wurde, welche nach Ravey und Pearce [81] die thermisch labilsten Bindungen im PUR darstellen.

Hinsichtlich der Art der nachgewiesenen Massenspektrometersignale (und der dazugehörigen Substanzen) besteht kein Unterschied zwischen den beiden untersuchten Proben. Lediglich die Mengen der freigesetzten Substanzen und die Temperaturen, bei denen sie detektiert wurden unterscheiden sich. So finden sich beim extrudierten PUR deutlich mehr Molekülbruchstücke mit höherer Masse, außerdem werden diese bei etwas tieferer Temperatur freigesetzt. Der Vergleich der DTG-Kurven (Bild 4.4) mit den Kurven des Gesamt-Ionenstroms (Bild 4.6) einschließlich des Ionenstroms der Signale bei 44 u und 55 u zeigt, dass bei der hygrothermischen Extrusion bereits eine decarboxylierende Reaktion stattgefunden haben muss (was auch durch den direkten Nachweis von CO₂ im Extrusionsabgas belegt wird). Andererseits folgt aus der geringen Intensität dieses kleineren Maximums im Vergleich zum

Haupt-Maximum, dass während des Extrusionsprozesses nur geringe Mengen flüchtiger Produkte (vor allem CO_2) entstehen, die dann bei der anschließenden TG-MS Analyse nicht mehr freigesetzt werden können. Die Lage des Maximums der Probe 2 bei etwas tieferer Temperatur weist auf eine durch den Abbauprozess hervorgerufene, leicht erniedrigte thermische Stabilität hin.

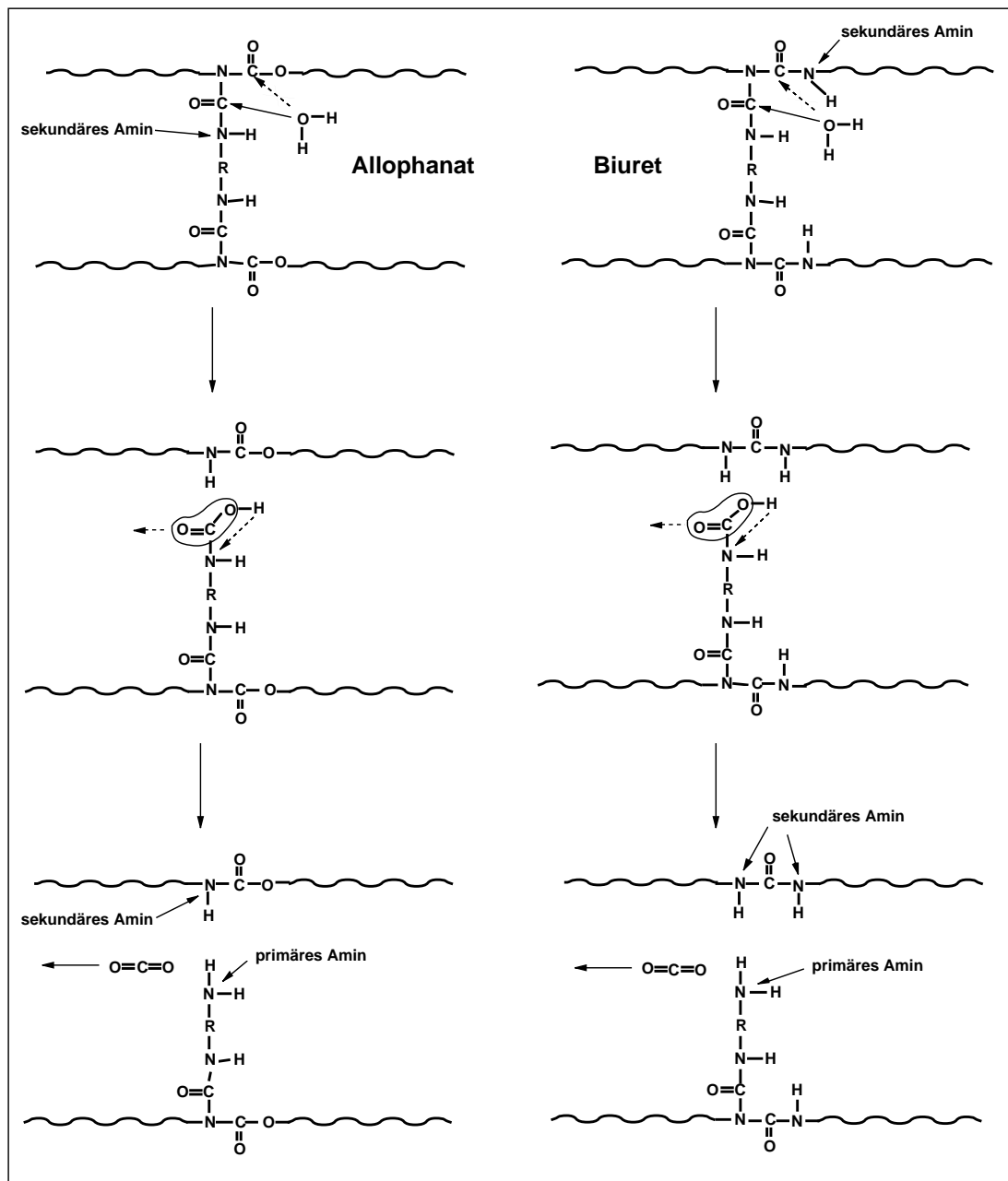


Bild 5.1: Schema des Abbaus von Vernetzungsstellen durch hydrolytische Spaltung von Allophanat und Biuret.

Weiterhin zeigen die DTG-Kurven, dass die eigentliche thermische Zersetzung erst bei Temperaturen stattfindet, die weit über den bei der Extrusion verwendeten liegen.

In der Hauptsache weisen die Ergebnisse der Untersuchungen auf einen Rückgang des Vernetzungsgrades und den Übergang zu einer mehr linearen Struktur hin (Bild 5.1), bzw. bei höheren Temperaturen auch auf eine Verkürzung der Ketten. Allerdings wird bei Ravey und Pearce [81] der Beginn der thermischen Zersetzung bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen (zwischen 150 und 200 °C) beschrieben, als aus den TG-MS-Ergebnissen folgt. Diese liegen also bereits im Bereich der bei der Extrusion auftretenden Temperaturen. Wahrscheinlich ist ein paralleles Auftreten hydrolytischer und thermischer Spaltungsreaktionen.

5.2 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Duromersystemen

Ziel des Zusatzes von HA-PUR zu Duromersystemen war es, deren Zähigkeit zu erhöhen. Entscheidend für die Zähigkeit eines Werkstoffes ist seine Fähigkeit zur Energieabsorption, welche auf unterschiedliche Weise erfolgen kann. Zum Thema Energieabsorption in Duromeren sind zahlreiche Publikationen erschienen [43, 55, 83-85].

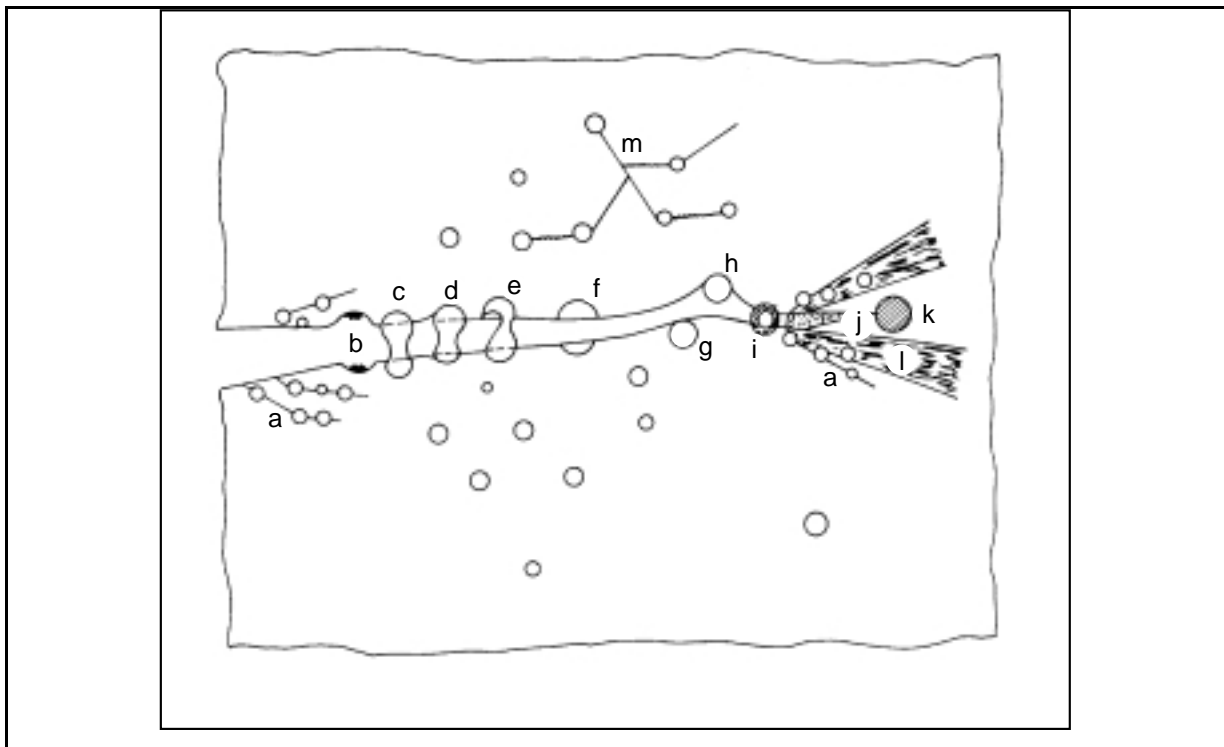


Bild 5.2 a: Schematische Darstellung verschiedener Mechanismen der Zähmodifizierung (nach [43]). (a) Bildung von Scherbändern, (b) Zerreißen von Kautschukpartikeln nach Kavitation; (c) Dehnung (d) Abriss und (e) Zerreißen von Kautschukpartikeln; (f) Bruch von Partikeln, (g) Ablösen harter Partikel, (h) Rissumleitung durch harte Partikel; (i) ausgehöhlte Kautschukpartikel, (j) Craze-Bildung, (k) plastische Zone an der Rissspitze; (l) diffuse Scherbandbildung, (m) Wechselwirkung von crazes und Scherbändern (nach [43]).

Beschrieben werden darin verschiedene Mechanismen, die je nach Material einen mehr oder weniger großen Beitrag zur Energieabsorption leisten. Diskutiert werden: die Bildung von

Scherbändern und Mikrorissen sowie Wechselwirkungen zwischen diesen, Rissstoppmechanismus durch die Kautschukpartikel, Hohlraumbildung in und um die Kautschukpartikel sowie Brückenbildung durch Kautschukpartikel (Bild 5.2 a und b).

Bei Belastung des Werkstoffes konzentriert sich die Spannung im Bereich der Äquatorlinie der Kautschukpartikel, senkrecht zur Kraftrichtung. Bei hinreichend großer Partikeldichte überlagern sich die einzelnen Spannungsfelder.

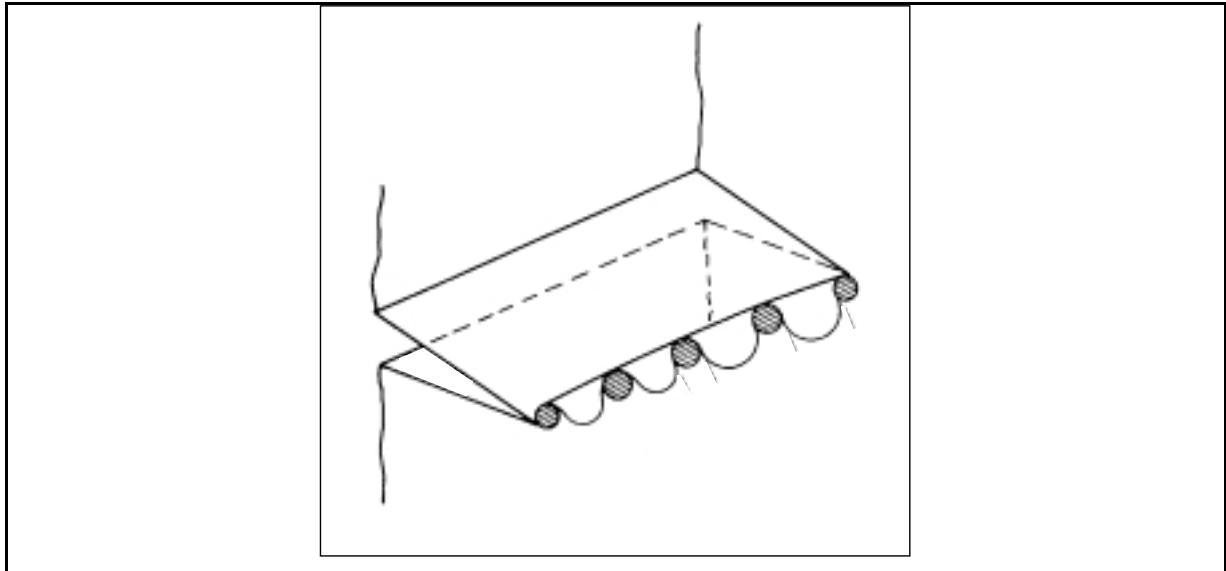


Bild 5.2 b: Rissstopp und Rissumleitung durch Partikel (nach [43]).

Diese Spannungskonzentration kann einerseits als Ursache für die vermehrte Bildung von Mikrorissen, oder aber für die Entstehung von Scherbändern angesehen werden. Eine ebenfalls auftretende Spannungskonzentration in den Partikeln führt zu deren Zerreißen und zur Bildung von Hohlräumen, die wiederum die Spannung in der angrenzenden Matrixregion verstärken.

Die Bildung so genannter Crazes in Duromeren gilt heute als nahezu ausgeschlossen. Sie wird höchstens bei schwach vernetzten Materialien angenommen. Als der entscheidende Beitrag zur Energieabsorption gelten die Bildung von Scherbändern, Ablösung der Kautschukpartikel von der Matrix, sowie die Hohlraumbildung in und um die Partikel (Kavitation). Aus aus den beiden letztgenannten Punkten ergibt sich ferner, daß eine gute (chemische) Anbindung des Kautschuks an die Matrix die Energieabsorption verstärken sollte.

HA-PUR sollte anstelle von funktionalisiertem Flüssigkautschuk zur Zähmodifizierung von Duromeren eingesetzt werden, da letzterer sehr teuer ist und durch den Ersatz durch ein Recyclingprodukt Kosten eingespart werden könnten. HA-PUR weist wie der funktionalisierte Flüssigkautschuk funktionelle Gruppen auf, was für die chemische Anbindung an die Harzmatrix günstig ist. Es lässt sich gut mit flüssigen (und auch mit festen) Duromeren vermischen und bildet wie der Kautschuk beim Aushärten des Harzes (bei Gehalten bis etwa 20 Gew.-%) eine disperse Phase. Weiterhin sollten auch die Eigenschaften von Duromeren mit

höheren Gehalten (bis 80 Gew.-%) an HA-PUR untersucht und dessen Einfluss auf die Netzwerkdichte des Harzes ermittelt werden.

Je höher die Funktionalität eines Monomers ist, desto mehr Verknüpfungspunkte können sich während der Vernetzungsreaktion bilden und desto dichter wird das Netzwerk. Die Dichte des Netzwerks ist nun ihrerseits ein entscheidendes Kriterium für die Zähigkeit eines Werkstoffs. In der Tat sind sämtliche Zähigkeitswerte beim trifunktionellen TGPAP höher, als beim tetrafunktionellen TGDDM, auch ohne Zusatz von HA-PUR. Wird nun HA-PUR zugesetzt, so wirkt es sich, wenn es bei höheren Gehalten nicht mehr als disperse Phase vorliegt, sondern in die Matrix eingebaut wird, auf die Netzwerkdichte aus. Ein - im Rahmen der erheblichen Streuung der Messwerte - guter Zusammenhang besteht zwischen den bruchmechanischen Größen (K_c und G_c) und den M_c -Werten.

Die Phasenseparation wird nach [43] dadurch hervorgerufen, dass der Zähmodifikator (z.B. Flüssigkautschuk oder HA-PUR) im flüssigen Harz löslich bzw. mit ihm mischbar ist, bei Bildung des Netzwerks durch die Reaktion von Harz und Härter aber - aufgrund eines Rückgangs der Mischbarkeit - als disperse Phase ausgeschieden wird. Besteht nun die Möglichkeit einer Reaktion des Harzes mit dem Zähmodifikator, so ist für die Bildung der Phasenstruktur beim Aushärten des Harzes entscheidend, in welchem Verhältnis die Geschwindigkeiten der Reaktionen Harz-Härter und Harz-Zähmodifikator zueinander stehen und in welchem Mengenverhältnis die Komponenten vorliegen. Üblicherweise ist die Reaktion Harz-Härter die deutlich schnellere. Bei steigendem Zähmodifikatorgehalt kommt aber auch das Mengenverhältnis der Komponenten ins Spiel und die Reaktion Harz-Zähmodifikator gewinnt an Bedeutung, wie man bei den EP/HA-PUR-Mischungen mit einem Modifikatorgehalt von >20 Gew.-% beobachten kann. Wenn nun der Härter völlig weggelassen wird, gibt es für die Reaktion Harz-Zähmodifikator keine Konkurrenzreaktion mehr, sie kann ohne Auftreten einer Phasenseparation nahezu vollständig ablaufen.

Über die Struktur der Mischphase aus HA-PUR und Harz konnten kaum nähere Informationen gewonnen werden. Lediglich die Betrachtung von REM-Aufnahmen angeätzter Bruchflächen (Bild 4.23) gibt gewisse Hinweise. Nach [75] bilden sich globuläre Strukturen bei der Aushärtung auch von unmodifizierten Harzen aus, wenn Entmischungsvorgänge zwischen bereits gebildeten Makromolekülen und noch vorhandenen Monomeren ablaufen. Die in Bild 4.23 gezeigte Probe enthält 60 Gew.-% HA-PUR, d.h. dieser Entmischungsvorgang könnte durch den HA-PUR-Zusatz noch verstärkt worden sein. In diesem Fall würde das Harz (oder ein Netzwerk aus Harz und HA-PUR) eine Art disperse Phase bilden, während das restliche HA-PUR die kontinuierliche Phase darstellt.

Die oben beschriebenen Phasenseparation konnte nur bei den beiden untersuchten EP-Harzen beobachtet werden. Weder bei PF und UP noch bei Polyester/Urethan-Hybridharz konnte die

Bildung einer dispersen Phase beobachtet werden. Lediglich die DMTA-Ergebnisse geben einen Hinweis auf eine mögliche Phasentrennung beim Polyester/Urethan-Hybridharz.

Die Komponenten des Polyester/Urethan-Hybridharzes sind ihrer Natur nach besonders gut zur Reaktion mit (HA-) PUR befähigt, denn sie enthalten genau die selben funktionellen Gruppen, wie die PUR-Ausgangsstoffe. Diese Tatsache wirkt sich günstig auf den Einbau von HA-PUR in die Netzwerkstruktur aus und daher einer Phasenseparation entgegen. Die Gasentwicklung, die bei höheren HA-PUR-Gehalten während der Härtingsreaktion zu beobachten war, ist vermutlich auf Wasserspuren im HA-PUR zurückzuführen, die eine Freisetzung von CO₂ bewirkt haben (siehe 2.1).

Bei UP könnte die vergleichsweise kurze Reaktionszeit für eine fehlende Phasenseparation verantwortlich sein; das wird aber durch Vergleichsversuche mit UP und CTBN, die eine deutliche Segregation von CTBN-Tröpfchen zeigen widerlegt. Vermutlich reagiert HA-PUR sehr schnell mit dem ungesättigten Polyesterharzsystem. Gestützt wird diese Annahme durch den extrem starken Abfall von T_g und Modul bereits bei geringem HA-PUR-Zusatz. Die starke Schrumpfung, die UP-Harzmischungen mit HA-PUR-Gehalten über 10 Gew.-% zeigten und die bei keiner der anderen untersuchten Harzsorten zu beobachten war, könnte ebenfalls auf einer Reaktion des HA-PUR mit dem Harz beruhen.

Interessant für eine praktische Anwendung von HA-PUR als Zähmodifikator ist die Frage, ob durch den HA-PUR-Zusatz die Aushärtegeschwindigkeit des Harzes beeinflusst wird. Ziel der Untersuchungen war nicht, ein exaktes kinetisches Modell zu erhalten. Es galt lediglich, zu ermitteln, wie sich die Zugabe unterschiedlicher Mengen HA-PUR auf die Aushärtegeschwindigkeit auswirkt. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zeigen einen Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zugabe größerer Mengen HA-PUR. Die Ursache dürfte zunächst einmal in einem einfachen Verdünnungseffekt zu suchen sein. Auch wenn HA-PUR Amingruppen enthält, so doch in weit geringerer Konzentration, als das als Härter eingesetzte DDS. Zum anderen steigt die Viskosität der Mischung bei hohen HA-PUR-Gehalten deutlich an, was letztendlich zu einer diffusionskontrollierten Reaktion führt. Darauf deutet auch die Verschiebung des Enthalpiemaximums zu höheren Temperaturen hin.

5.3 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Kautschukrezepturen

Bei der Vulkanisation von ungesättigtem Kautschuk (wie unter anderem NR, NBR, SBR) wird an die Doppelbindungen der Kautschukmoleküle Schwefel addiert. Da ein Schwefelatom (oder eine lineare Kette aus mehreren Schwefelatomen) gleichzeitig an zwei Doppelbindungen addieren kann, werden auf diese Weise Verknüpfungen zwischen den Ketten geschaffen. Die Zahl dieser Schwefelbrücken bestimmt entscheidend die mechanischen Eigenschaften eines vulkanisierten Kautschuks mit. Elementarer Schwefel, wie er im einfachsten Fall als Vulkanisationsmittel eingesetzt wird, besteht in der Regel aus ringförmigen S₈-Molekülen.

Voraussetzung für die Vernetzungsreaktion ist zunächst eine Spaltung dieser S_8 -Moleküle. Ist der Schwefel bereits in atomarer Form vorhanden oder wird er in solcher Form aus schwefelhaltigen Molekülen (sogenannten Schwefelspendern) leicht freigesetzt, so wird die Vulkanisation erheblich beschleunigt. Der vulkanisationsbeschleunigende Effekt von Amin-Beschleunigern wird nach Fegade [86, 87] auf die Bildung von Komplexen zurückgeführt, welche das Aufbrechen der Schwefelmoleküle und folglich die Bildung der Schwefelbrücken begünstigen.

Es ist nun denkbar, dass HA-PUR ebenfalls zur Bildung solcher Komplexe befähigt ist, was die beschleunigende Wirkung auf die Vulkanisation bei den schwefelvernetzten Kautschuksorten NR, NBR, SBR und ENR erklärt. Die Wirkung auf die Mooney-Viskosität ist vor allem auf einen Weichmachereffekt zurückzuführen, der allerdings auch von der Viskosität des zugemischten HA-PUR abhängig ist. So sinkt die Mooney-Viskosität bei Zugabe von HA-PUR (230 °C) in allen Fällen (zunächst) ab. Bei NBR S erfolgt bei Zugabe von 20 % HA-PUR (230 °C) wieder ein leichter Anstieg, der aber nicht über den Wert für die Referenzmischung hinausgeht. HA-PUR (180 °C) führt bei SBR zu einem leichten, bei NBR S zu einem deutlichen Anstieg der Mooney-Viskosität. Die Mooney-Viskosität von NR und FKM wird dagegen gesenkt, wenn auch bei FKM deutlich weniger, als mit HA-PUR (230 °C).

Bei der Betrachtung des Einflusses von HA-PUR auf die mechanischen Eigenschaften der vulkanisierten Kautschukmischungen fällt zunächst einmal auf, dass lediglich bei NR eine Vergrößerung der Reißfestigkeit auftritt. Die Reißdehnung wird außer bei NR auch bei NBR M leicht erhöht, wenn auch weniger deutlich. Ein positiver Einfluss auf den Modul 300 % tritt neben NR auch bei NBR S auf. Eine höhere Reißfestigkeit und ein höherer Modul 300 % lassen sich mit einer durch den HA-PUR-Zusatz gesteigerten Vernetzungsdichte erklären, was auch zu den Veränderungen der Vulkanisationseigenschaften passt (HA-PUR bewirkt auch eine Erhöhung des maximalen Drehmoments MH). Eine Reduktion von Reißfestigkeit und Reißdehnung kann auf einen Weichmacher- oder Verdünnungseffekt durch das HA-PUR zurückgeführt werden. Im Fall von NR ist das HA-PUR offensichtlich aktiv an der Vulkanisationsreaktion beteiligt, während es bei den anderen Kautschuksorten als - vorwiegend - neutraler Füllstoff wirkt. Eine Steigerung der Härte sollte ebenfalls eine Folge eines höheren Vernetzungsgrades sein. Allerdings nimmt gerade bei NR die Härte mit steigendem HA-PUR-Zusatz etwas ab, während sie bei FKM stark ansteigt. Offenbar handelt es sich in letzterem Fall um eine Art „Versprödung“, falls bei einem Elastomer davon die Rede sein kann.

Die Eigenschaften Rückprallelastizität und Druckverformungsrest stellen ebenfalls eine Funktion der Netzwerkdicke und damit der Elastizität dar. Sie werden bei allen untersuchten Kautschuksorten mit steigendem HA-PUR-Zusatz in Richtung einer geringeren Elastizität beeinflusst, d.h. die Rückprallelastizität wird reduziert und der Druckverformungsrest

vergrößert sich. Der Effekt auf den Druckverformungsrest bei NR, wo eigentlich eine Reduktion dieses Wertes zu erwarten wäre steht daher im Widerspruch zum Verhalten der weiter oben diskutierten mechanischen Eigenschaften. Mohd Ishak [88] führt dieses Verhalten auf einen Alterungsprozess zurück, der durch der Lagerung bei erhöhter Temperatur während der Bestimmung des Druckverformungsrestes auftritt und der bei NR prinzipiell anders abläuft, als bei den anderen Kautschuksorten. Für die Abnahme der Rückprallelastizität taugt diese Erklärung allerdings nicht. Hier kann nur ein unterschiedlicher Einfluss des HA-PUR-Zusatzes einerseits auf die Wirkung (quasi-) statischer Beanspruchung (wie beim Zugversuch) und andererseits auf das Verhalten bei dynamischer Beanspruchung, wie bei der Ermittlung der Rückprallelastizität angenommen werden.

Die bisher diskutierten Versuche wurden mit Standard-Kautschukrezepturen durchgeführt, um zunächst den Einfluss des HA-PUR-Zusatzes auszuloten. Im Fall einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften war diese zumeist gering. Es besteht nun die Möglichkeit, diese geringen Einbußen bei den mechanischen Eigenschaften durch Variationen der Rezeptur auszugleichen. Hierzu wurden einige Versuche zum Vergleich zweier unterschiedlicher Vulkanisationsysteme und zwei verschiedener Rußsorten durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch derartige Maßnahmen eine z.T. deutliche Verbesserung des Eigenschaftsprofils möglich ist, welche die negativen Einflüsse des HA-PUR-Zusatzes mehr als ausgleichen kann. Natürlich können auf diese Weise keine Höchstleistungs-Gummiwerkstoffe erzielt werden, es scheint aber durchaus möglich, Standardwerkstoffe durch den Zusatz von Recycling-Material wirtschaftlicher zu machen.

5.4 Anwendung von abgebautem Polyurethan in Thermoplast-Blends

Die Zähmodifizierung von Thermoplasten (vor allem von POM) mit thermoplastischem PUR ist heute Stand der Technik und wurde bereits mehrfach beschrieben [73, 89]. Da das HA-PUR gewisse thermoplastische Eigenschaften aufweist war es naheliegend, seine Tauglichkeit zur Zähmodifizierung speziell von POM zu erproben. Der Zusatz von HA-PUR zu POM hat eindeutig eine plastifizierende Wirkung, die mit steigendem Anteil an HA-PUR zunimmt. Diese Tatsache zeigt sich im Verhalten des komplexen Moduls bei Raumtemperatur und darüber, dem Zug-E-Modul und der Zugfestigkeit. Die DMTA-Ergebnisse weisen aber darauf hin, dass sich dieser Effekt bei Temperaturen unterhalb der T_g des HA-PUR umkehren könnte. Dem HA-PUR wäre dann eine verstärkende Rolle zuzuschreiben, die allerdings auch eine Steigerung der Sprödigkeit zur Folge haben dürfte.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Polyurethane sind eine Kunststoffklasse mit äußerst variablen Eigenschaften. Die Sortenvielfalt reicht von Weich- und Hartschaumstoffen über thermoplastische Elastomere und Kautschuke bis hin zu Klebstoffen, Farben und Lacken. Unter anderem aufgrund dieser Vielfalt ist es problematisch, Recyclingverfahren für Polyurethane zu finden, die zudem wirtschaftlich arbeiten. Andererseits gehören die Polyurethane - verglichen mit den Massenkunststoffen, wie den Polyolefinen - zu den höherwertigen Kunststoffen. Diese Tatsache hat bereits in den 60er Jahren zur Entwicklung von Recyclingverfahren für Polyurethane geführt, dennoch besteht auch heute noch Bedarf an der (Weiter-) Entwicklung solcher Verfahren. Die Recyclingmethoden lassen sich grob in werkstoffliche und rohstoffliche Methoden untergliedern. Bei ersteren wird der Werkstoff nur physikalisch verändert (Zerkleinern, Schmelzen), bei den letzteren erfolgt eine (partielle) Auftrennung in die Bestandteile. Als dritte Gruppe von Recyclingverfahren sei hier noch die energetische Wiederverwertung angeführt. Hierbei kann es sich entweder um ein einfaches Verbrennen der Abfälle handeln, oder aber um eine Aufspaltung in die Grundbestandteile (weitergehend als bei den rohstofflichen Verfahren) durch Pyrolyse oder Hydrierung und deren anschließende Verbrennung.

Zu den rohstofflichen Recyclingverfahren gehört unter anderem die Glykolyse und die Hydrolyse. Bei der Glykolyse, die heute bereits im industriellen Maßstab angewendet wird, wird der Polyurethan-Abfall unter Einwirkung von kurzkettigen Diolen (z.B. Glykol) bei erhöhter Temperatur durch eine Umesterungsreaktion in Polyole zerlegt. Diese sind den ursprünglich eingesetzten Polyolen zwar oft ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch. Das erhaltene Polyolgemisch kann zumeist direkt wieder in den Polyurethan-Herstellungsprozess eingeschleust werden. Als Produkte von Nebenreaktionen treten unter anderem Amine auf.

Bei der Hydrolyse wird das Polyurethan unter Einwirkung von Wasser (-dampf) bei erhöhter Temperatur in die Ausgangsbestandteile Polyol und die den Isocyanaten analogen Amine zerlegt. Die Polyole können nach Reinigung direkt weiterverwendet werden, die Amine nach der Umwandlung in Isocyanate mittels Phosgenierung ebenfalls. Dieses Verfahren wird bisher nur im Labormaßstab eingesetzt, da z.B. für die Abtrennung der Amine noch keine wirtschaftliche Lösung gefunden wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein neues Recyclingverfahren für vernetztes Polyester-PUR zu entwickeln. Der partielle hydrolytische Abbau erfolgte in einem Doppelschneckenextruder bei Temperaturen zwischen 150 °C und 250 °C unter Zugabe von 10 Gew.-% Wasser. Als Ausgangsmaterial diente Polyester-Polyurethan-Produktionsabfall aus der Schuhindustrie, der vor dem Extrusionsprozess in Partikel von 1-3 mm Größe zerkleinert wurde. Die Charakterisierung des Extrusionsproduktes (hydrothermisch abgebautes Polyurethan; „HA-PUR“) erfolgte durch Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, durch Viskositätsmessungen und mittels Infrarotspektroskopie. Weiterhin wurden Analysen mittels

Thermogravimetrie mit angeschlossenem Massenspektrometer durchgeführt. Diese Untersuchungen erlaubten eine Überwachung des Abbaugrades und ließen gewisse Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge während des Abbauprozesses zu.

Von den Eigenschaften des Zwischenproduktes HA-PUR ausgehend wurde nach Einsatzmöglichkeiten Ausschau gehalten. HA-PUR zeigte thermoplastisches Verhalten, wies aber auch gewisse kautschukähnliche Eigenschaften auf.

Da das HA-PUR gut mit verschiedenen Harzen (Epoxidharzen, Phenol-Formaldehyd-Harzen, Ungesättigten Polyesterharzen) mischbar war, lag der Gedanke nahe, die heute zur Zähmodifizierung von Duromeren genutzten funktionalisierten Flüssigkautschuke, die sehr teuer sind, durch ein preisgünstiges Recyclingprodukt zu ersetzen. Tatsächlich führte der Zusatz von HA-PUR bei Epoxidharzen zu einem deutlichen Anstieg von Bruchzähigkeit, Bruchenergie und Schlagzähigkeit. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse wurde der Schwerpunkt auf die Untersuchung dieser Harze gelegt; es wurden zwei Epoxidharze der Firma Ciba (ein tri- und ein tetrafunktionelles) verwendet. Mittels fraktographischer Untersuchungen wurden Rückschlüsse auf die Phasenstruktur und den Mechanismus der Zähmodifizierung möglich. Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse erlaubte - neben der Ermittlung weiterer Stoffeigenschaften - die Bestimmung der Netzwerkdicke, welche anschließend mit den bruchmechanischen Werten korreliert wurde. Der Zusatz von HA-PUR führte in kleinen Mengen (bis etwa 20 Gew.-%) zu einer höheren Zähigkeit bei kaum reduzierter Steifigkeit. Bemerkenswert ist, dass auch Mischungen mit bis zu 80 Gew.-% HA-PUR noch zu einem ausgehärteten Harz führten, allerdings mit deutlich reduzierter Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit. Außerdem war es möglich, das HA-PUR allein als Härter einzusetzen. Als weitere Duromere wurden ein Phenol-Formaldehyd-Harz, ein ungesättigtes Polyesterharz und ein Vinylester-Urethan-Hybridharz untersucht. Die Ergebnisse waren allerdings, verglichen mit denen der Epoxidharz-Untersuchungen, weniger vielversprechend.

Die kautschukähnlichen Eigenschaften vor allem von Polyurethan, das bei relativ niedrigen Temperaturen extrudiert wurde, ließen dessen Einsatz als Füllstoff in Kautschukrezepturen möglich erscheinen. Fünf Kautschuksorten (Naturkautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Epoxidierter Naturkautschuk sowie Fluorkautschuk) wurden mit HA-PUR in Anteilen von 10 und 20 Gew.-% versetzt; dabei wurden nach Möglichkeit Standardrezepturen mit einem Minimum an Komponenten eingesetzt. Untersucht wurde einerseits die Veränderung der rheologischen Eigenschaften und des Vulkanisationsverhaltens und andererseits die mechanischen Eigenschaften der vulkanisierten Kautschuke. Es zeigte sich, dass das HA-PUR nicht nur als neutraler Füllstoff zu betrachten war, sondern auch das Vulkanisationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften beeinflussen konnte. So wirkte es vor allem in Naturkautschuk vulkanisationsbeschleunigend und erhöhte die Reißfestigkeit. Wenn Verschlechterungen der Eigenschaften auftraten, so waren diese klein; eine Kompensation durch geringfügige Variationen der Rezeptur sollte möglich sein. Diesbezügliche

Versuche beinhalteten den Vergleich zweier Vulkanisationssysteme sowie zweier verschiedener Rußsorten. Sie ergaben, dass die Einhaltung des Standard-Eigenschaftsprofils auch bei Einsatz von HA-PUR als Füllstoff ohne weiteres möglich ist.

Als dritte Einsatzmöglichkeit des HA-PUR wurde die Zähmodifizierung von Thermoplasten, speziell Poly(oxymethylen) (POM) erprobt. Die Modifizierung von POM mit thermoplastischem Polyurethan ist heute Stand der Technik. Unter anderem aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften des HA-PUR schien dieses Material auch für diese Anwendung geeignet zu sein. Das HA-PUR ließ sich in Anteilen von bis zu 40 Gew.-% problemlos mit dem POM vermischen. Im Anteil von 5 Gew.-% führte der HA-PUR-Zusatz zu einer Erhöhung der Schlagzähigkeit. Bei höheren HA-PUR-Gehalten gingen allerdings sowohl Schlagzähigkeit, als auch Zugfestigkeit und E-Modul zurück.

An möglichen weiterführenden Arbeiten sei zunächst die vollständige Aufklärung der exakten chemischen Vorgänge während des hygrothermischen Abbauprozesses mit dem Ziel einer genauen Prozesssteuerung sowie dem Einsatz anderer Polyurethan-Typen als Ausgangsmaterial genannt. Weiterhin sollte der Einsatz von HA-PUR als Zähmodifikator in weiteren (spröden) Materialien erprobt werden. Die Modifizierung von Thermoplasten mit HA-PUR bietet noch ein weites Feld für zusätzliche Untersuchungen. Auch der Einsatz von HA-PUR als reaktiver Füllstoff in Kautschukmischungen bietet noch ein großes Potenzial. Schließlich besteht noch die Möglichkeit weiterer, hier nicht untersuchter Anwendungsmöglichkeiten für HA-PUR, wie z.B. als Haftklebstoff, als Dichtmasse oder als schall- und vibrationsdämmendes Material.

7. LITERATUR

1. Raßhofer, W. und Reichmann, R.: Polyurethan - ein Werkstoff mit neuen Perspektiven. In „Raßhofer, W.: Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“. Heidelberg: Hüthig 1994.
2. Uhlig, K.: Polyurethan-Taschenbuch. München, Wien: Carl Hanser Verlag 1998.
3. Weigand, E. und Strobbe, G.: Polyurethanes Recycling in Europe. Polymer Recycling 3 (1997/98) S. 311-323.
4. Modesti, M.: Recycling of Polyurethane Polymers. In „Advances in Urethane Science and Technology“ Bd. 13. Lancaster, Basel: Technomic Publishing Company 1996, S. 237-288.
5. Weigand, E. und Raßhofer, W.: Present state of polyurethane recycling in Europe. In „Advances in plastics recycling, Volume 1: Recycling of polyurethanes“, Technomic Publishing Company, Lancaster, Basel (1999) S. 1-32.
6. Frisch, K.C., Klempner, D. und Prentice, G.; Vorwort in „Advances in plastics recycling, Volume 1: Recycling of polyurethanes“. Lancaster, Basel: Technomic Publishing Company 1999.
7. Scheirs, J.: Polymer Recycling; Science, Technology and Applications. Chichester, New York, Weinheim: John Wiley & Sons 1998.
8. Weigand, E.: Quellen für Polyurethan-Recyclate. In: „Raßhofer, W.: Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“. Heidelberg: Hüthig 1994.
9. Weigand, E.: Recycling und Verwertung von Polyurethanen - Möglichkeiten und Grenzen, Teil 1. Plastverarbeiter 46 (1995) S. 20-25.
10. Weigand, E.: Recycling und Verwertung von Polyurethanen - Möglichkeiten und Grenzen, Teil 2. Plastverarbeiter 46 (1995) S. 88-92.
11. Naber, B.: Wiederverwendung von Abfällen der PUR-Formsohlenproduktion. Plaste und Kautschuk 31 (1984) S 273-275.
12. Franyutti, S., Cloutier, O.H. und Seifert, P.: Recycling of Flexible Microcellular Polyurethane Foam. Polyurethanes World Congr. Proc. SPI/ISOPA, Technomic, Lancaster, Pa.(1991) S. 698-704.
13. James, O.: Recycling of thermoset flexible polyurethane foams into solid polyurethane rubber. SPE-ANTEC 55 III (1997) S. 3076-3080.
14. Wagner, J. und Raßhofer, W.: Fließpressen von RIM und RRIM-PUR-Werkstoffen und PUR-Weichschaumstoffen. In „Raßhofer, W.: Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“. Heidelberg: Hüthig 1994, S. 189-210.

15. Klier, L und Wagner, J.: Spritzgussverarbeitung von Polyurethanen und PUR-Verbundwerkstoffen. In „Raßhofer, W.: Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“. Heidelberg: Hüthig 1994, S. 175-188.
16. Herrmann, P.: Klebpressen von Polyurethanen, PUR-Verbundwerkstoffen und vermischten Polyurethanen I: Klebpressen von gemischten Polyurethanen. In „Raßhofer, W.: Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“. Heidelberg: Hüthig 1994, S. 147-155.
17. Behrendt, G.: Verfahren zur Herstellung von Polyolen sowie Polyole. DE 19 917 932 (1999)
18. Matsudaira, N., Muto, S., Kubota, Y., Yoshimoto, T., Sato, S.: Verfahren zur Zersetzung von Polyätherurethanen. DE 1 595 321 (1965).
19. Güttes, B. et al.: Verfahren zur Herstellung von Polyolen. DD 220 034 (1983).
20. Güttes, B. et al.: Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethanabfällen durch Aminolyse. DD 226 575 (1984).
21. Riedel, B., Seyfarth, E. und Taeger, E.: Kfz-Schalldämmstoffe durch chemisches Recycling der PUR-Weichschäume aus Autositzen. Technische Textilien 39 (1996) S. 30-31.
22. Bauer, G., Kugler, M. und Chakrabati, R.S.: Recycling von Weichschaumstoffen aus PUR. Kunststoffe 89 (1999) S. 85-88.
23. Pizzini, L.C., Patton, J.: Process for recovery of polyether polyols from polyurethane reaction products. US 3.441.616 (1969).
24. Jansen, B. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatpräpolymeren durch Auflösen von Polyurethan in Isocyanaten. DE 43 16 389 (1993).
25. Mayer, E., Münzmay, T., Nefzger, H., Raßhofer, W.: Polyisocyanat-Zubereitungen. DE 4334 594 (1993).
26. Herrmann, M., Jansen, B., Wagner, J., Müller, H.-P.: Verfahren zur Herstellung von weichen, Urethangruppen aufweisenden Schaumstoffen. DE 43 28 076 (1993).
27. Pilz, E. und Lang, R.W.: Innerbetriebliches PUR-Recycling. Kunststoffe 88 (1998) S. 547-550.
28. Demuth, M. und Holzapfel, W.: Wiederverwertung von Polyurethankunststoffen. DE 40 30 639 (1990).
29. Nagase, Y. und Yamagata, M.: Development of a Chemical Recycling Process for Waste Plastics Using Supercritical Water. Kobelco Technology Review 22 (1999) S. 11-14.
30. Raßhofer, W.: Chemisches Recycling, insbesondere Hydrolyse und Glykolyse, von Polyurethanen und Anlagenkonzepte hierfür. Persönliche Mitteilung (1999).

31. You, K.K., Durocher, D.T., Kierkus, P.Ch. und Fishback, T.L.: Chemical Recycling of Polyurethanes and Applications for the Recyclates. Polyurethanes World Congress 1997
32. Hemel, S., Held, S., Hicks, D. und Hart, M.: Chemisches Recycling von PUR-Weichschaumstoffen. *Kunststoffe* 88 (1998) S. 223-226.
33. Bauer, G.: Recycling of Polyurethane Wastes and Mixed Polymer Wastes by Means of Alcoholysis Reaction. Polyurethanes World Congress 1991.
34. Joshi, K.A., Naik, G.A. und Nevrekar, N.B.: Degradation of Polyester Waste by Aliphatic and Aromatic Alcohols. *J.Appl.Polym.Sci.* 35 (1988) S. 1921-1926.
35. Ungenannter Erfinder: Verfahren zur Herstellung von Recyclatpolyolen und deren Verwendung bei der Herstellung von Polyurethanen. DE 42 34 335 (1992).
36. Braslaw, J., Mahoney, L.R.: Verfahren zur Hydrolyse von Polyurethanen. DE 2 362 921 (1972).
37. Johnson, O.B.: Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Polyurethanen in einer begrenzten rohrförmigen Reaktionszone und Gewinnung von Produkten daraus. DE 2 362 920 (1972).
38. Johnson, O.B.: Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von Polyurethanen im Fließbett und Gewinnung von Produkten daraus. DE 2 362 919 (1972).
39. Hilyard, N.C., Kinder, A.I. und Axelby, G.L.: A Techno-Economic Study of the Disposal of Polyurethane Foam Waste by Incineration and Heat Recovery. *Cellular Polymers* 4 (1985) S. 367-384.
40. Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1991.
41. Frigione, M.E., Mascia, L. und Acierno, D.: Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins. *Eur.Polym.J.* 31 (1995) S. 1021-1029.
42. Moloney, A.C., Kauschl, H.H. und Stieger, H.R.: The fracture of particulate-filled epoxide resins, Part 1. *J.Mater.Sci.*, 18 (1983), S. 208-216.
43. Garg, A.C. und Mai, Y.-W.: Failure Mechanisms in Toughened Epoxy Resins - A Review. *Comp.Sci.Techn.* 31 (1988) S. 179-223.
44. Cantwell, W.J. und Roulin-Moloney, A.C.: Fractography and failure mechanisms of unfilled and particulate filled epoxy resins, Ch.7 in "Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites" (Ed.: A.C.Roulin-Moloney). Barking, UK: Elsevier Appl.Sci. 1989, S. 233-290
45. Jang, J. und Shin, S.: Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide), *Polymer* 36 (1995), S. 1199-1207.

46. Kinloch, A.J., Yuen, M.L. und Jenkins, S.D.: Thermoplastic-toughened epoxy polymers. *J.Mater.Sci.*, 29 (1994), S. 3781-3790.
47. Kim, S.T., Kim, J.K., Choe, C.R. und Hong, S.I.: Multi-phase toughened epoxy with poly(ether sulphone) and carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber. *J.Mater.Sci.* 31 (1996) S. 3523-3533.
48. Iijima, T., Miura, S., Fujimaki, M., Taguchi, T., Fukuda, W. und Tomoi, M.: Toughening of Aromatic Diamine-Cured Epoxy Resins by Poly(butylene phthalate)s and the Related Copolyesters. *J.Appl.Polym.Sci.*, 61 (1996), S. 163-175.
49. Huang, Y. und Kinloch, A.J.: The toughness of epoxy polymers containing microvoids *Polymer* 33 (1992), S. 1330-1332.
50. Kiefer, J., Kausch, H.H. und Hilborn, J.G.: Synthesis of solvent-modified epoxies via Chemically Induced Phase Separation: A new approach towards void toughening of epoxies *Polymer Bulletin* 38 (1997) S. 477-483.
51. Kinloch, A.J., Shaw, S.J., Tod, D.A. und Hunston, D.L.: Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer* 24 (1983), S. 1341-1354.
52. Siebert, A.R.: Morphology and Dynamic Mechanical Behavior of Rubber-Toughened Epoxy Resins; in „Rubber-Modified Thermoset Resins, ACS Advances in Chemistry Series 208“, (Eds.: C.K.Riew and J.K.Gillham), American Chemical Society, Washington, DC, 1984, S. 179-191.
53. Chen, D., Pascault, J.P., Bertsch, R.J., Drake, R.S. und Siebert, A.R.: Synthesis, Characterization, and Properties of Reactive Liquid Rubbers based on Butadiene-Acrylonitrile Copolymers. *J.Appl.Polym.Sci.* 51 (1994) S. 1959-1970.
54. Bascom, W.D., Ting, R.Y., Moulton, R.J., Riew, C.K. und Siebert, A.R.: Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *J.Mater.Sci.* 16 (1981) S. 2657-2664.
55. Bagheri, R. und Pearson, R.A.: Interfacial Studies in CTBN-Modified Epoxies. *J.Appl.Polym.Sci.* 58 (1995) S. 427-437.
56. Sue, H.-J.: Study of Rubber-Modified Brittle Epoxy Systems. Part I: Fracture Toughness Measurements Using the Double-Notch Four-Point-Bend Method. *Polym.Eng.Sci.*, 31 (1991), S. 270-274.
57. Qian, J.Y., Pearson, R.A., Dimonie, V.L. und El-Aasser, M.S.: Synthesis and Application of Core-Shell Particles as Toughening Agents for Epoxies. *J.Appl.Polym.Sci.* 58 (1995) S. 439-448.

58. Becu, L., Maazouz, A., Sautereau, H. und Gerard, J.F.: Fracture Behavior of Epoxy Polymers Modified with Core-Shell Rubber Particles. *J.Appl.Polym.Sci.* 65 (1997) S. 2419-2431.
59. Gremmels, J. und Karger-Kocsis, J.: Zähmodifizierung von Duroplasten - Zugabe von hygrothermisch abgebautem, vernetztem Polyurethan. *Kunststoffe* 90 (2000) S. 112-114
60. Karger-Kocsis, J. und Gremmels, J.: Toughening of epoxy resins by partially decomposed polyurethane waste. *SPE-ANTEC 46 I* (2000) s. 840-844.
61. Karger-Kocsis, J. und Gremmels, J.: Use of hygrothermal decomposed polyester-urethane waste for the impact modification of epoxy resins. *J.Appl.Polym.Sci.*, 78 (2000) S. 1139-1151.
62. Imai, Y., Shu-Chang, X. und Enomoto, K.: General Purpose Adhesives Prepared from Chemically Decomposed Waste Rigid Polyurethane Foams. *Polyurethanes World Congress* 1993.
63. Xue, S., Omoto, M., Hidai, T. und Imai, Y.: Preparation of Epoxy Hardeners from Waste Rigid Polyurethane Foam and Their Application. *J.Appl.Polym.Sci.* 56 (1995) S. 127-134.
64. Karger-Kocsis, J. und Friedrich, K.: Microstructure related fracture toughness and fatigue crack growth behavior in toughened, anhydride-cured epoxy resins. *Comp.Sci.Techn.* 48 (1993) S. 263-272.
65. Hwang, J.-F., Manson, J.A., Herzberg, R.W., Miller, G.A und Sperling, L.H.: Structure-Property Relationships in Rubber-Toughened Epoxies. *Polym.Eng.Sci.* 29 (1989) S. 1466-1476.
66. ESIS-TC4: A linear elastic fracture mechanics (LEFM) standard for determining K_{Ic} and G_{Ic} for plastics at high loading rates Testing, März 1996.
67. Padma, A., Rao, R.M.V.G.K. und Nagendrappa, G.: Effect of Prereaction on Curing of Elastomer-Modified Epoxy Resins. *J.Appl.Polym.Sci.* 65 (1997) S. 1751-1757.
68. Sombatsompop, N. und Sims, G.L.S.: Pulverised Flexible Polyurethane Foam Particles and Carbon Black as Fillers in Natural Rubber Compounds. *Polymer Recycling 2* (1996) S. 221-229.
69. Evtimova, R.: Wiederverwendung von PUR-Abfall aus der Schuhproduktion. *TECHNOMER '97*, Institut fuer Allgemeinen Maschinenbau und Kunststofftechnik, Technische Universitaet Chemnitz, Chemnitz (1997) P06/1-P06/6.
70. Karger-Kocsis, J., Kozma, B., Schober, M., Csókás, I. und Paulenka, G.: Manufacture of sound-insulating compositions containing polyurethane rubber waste. *HU 51315* (1987).

71. Zubonyai, F., Szabó, A., Benkő, L., Söregi, T., Kottner, I., Varga, K., Karger-Kocsis, J. Sényei, Zs.: Thermoplastic elastomer compositions for injection-molded shoe soles. HU 48291 (1987).
72. Heinisch, K.F. und Heinisch, M.: Kautschuk-Lexikon, 3. Auflage, Stuttgart: Gentner Verlag 1996.
73. Palanivelu, K., Balakrishnan, S. und Rengasamy, P.: Thermoplastic polyurethane toughened polyacetal blends. *Polymer testing* 19 (2000) S. 75-83.
74. Shaffer, O.L., Bagheri, R., Qian, J.Y., Dimonie, V., Pearson, R.A. und El-Aaser, M.S: Characterization of the Particle-Matrix Interface in Rubber-Modified Epoxy by Atomic Force Microscopy. *J.Appl.Polym.Sci.* 58 (1995) S. 465-484.
75. Schmid, R: Spezifische Eigenschaften von hochvernetzten Polymeren. *Progress in Colloid and Polymer Science* 64 (1978) S. 17-32.
76. Cho, K. Lee, D., Park, C.E. und Huh, W.: Effect of molecular weight between crosslinks on fracture behaviour of diallylterephthalate resins. *Polymer* 37 (1996) S. 813-817.
77. Iijima, T., Yoshioka N. und Tomoi, M.: Effect of cross-link density on modification of epoxy resins with reactive acrylic elastomers. *Eur.Polym.J.* 28 (1992) S. 573-581.
78. Urbaczewski-Espuche, E., Galy, J., Gerard, J.-F., Pascault, J.-P. und Sautereau, H.: Influence of Chain Flexibility and Crosslink Density on Mechanical Properties of Epoxy/Amine Networks. *Polym.Eng.Sci.* 31 (1991) S. 1573-1580.
79. Eirich, F.R.: Science and technology of rubber. New York: Academic Press 1978.
80. Roberts, A.D.: Natural rubber science and technology. Oxford: Oxford University Press 1988.
81. Ravey, M. und Pearce E.M.: Flexible Polyurethane Foam. I. Thermal Decomposition of a Polyether-based, Water-blown Commercial Type of Flexible Polyurethane Foam. *J.Appl.Polym.Sci.* 63 (1997) S. 47-74.
82. Garg, A.C. und Mai, Y.-W.: Failure Prediction in Toughened Epoxy Resins. *Comp.Sci.Techn.* 31 (1988) S. 225-242.
83. Shaw, S.J.: Rubber modified epoxy resins. In „Rubber Toughened Engineering Plastics“, M. Collyer (Ed.), Chapman & Hall, London (1994) S. 165-209.
84. Lu, F., Cantwell, W.J. und Kausch, H.H.: The role of cavitation and debonding in the toughening of core-shell rubber modified epoxy systems. *J.Mater.Sci.* 32 (1997) S. 3055-3059.

85. Fond, C. Kiefer, J., Mendels, D., Ferrer, J.B., Kausch, H.H. und Hilborn, J.G.: Influence of voids on the stress distribution and deformation behaviour of epoxies under uniaxial deformation. *J.Mater.Sci.* 33 (1998) S. 3975-3984.
86. Fegade, N.B. und Millns, W.: Hydrobenzamide - an excellent booster for thiazole-accelerated sulfur vulcanization of natural rubber. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 34 (1981) S. 1023-1027.
87. Fegade, N.B., Awachar, V.V. und Millns, W.: A biochemical complex: an alternate booster for sulfur vulcanization of natural rubber. *Rubber world* 185 (1982) S. 23-26, 28-30, 36.
88. Karger-Kocsis, J., Gremmels, J., Mousa, A., Ishiaku, U.S. und Mohd Ishak, Z.A.: Application of Hygrothermally Decomposed Polyurethane in Rubber Recipes. I. Natural rubber (NR) and nitrile rubber (NBR) Stocks. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 53 (2000) S. 528-533.
89. Samios, C.K., Gravalos, K.G. und Kalfoglou, N.K.: In situ compatibilization of polyurethane with poly(ethylene-terephthalate). *Eur.Polym.J.* 36 (2000) S. 937-947.

Liste eigener Veröffentlichungen

1. Gremmels, J., Geiger, G., Braun, M. und Hüttinger, K.J.: Element-substituted polyaromatic mesophases: II A comparison of various syntheses routes for boron substitution. *Carbon* 36 (1998) 1175-1181.
2. Becker, A., Gremmels, J. und Hüttinger, K.J.: Sintering of powders of polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbon - IV powders based on boron-substituted mesophase. *Carbon* 37 (1999) 953-960.
3. Gremmels, J. und Karger-Kocsis, J.: Zähmodifizierung von Duroplasten - Zugabe von hygrothermisch abgebautem, vernetztem Polyurethan. *Kunststoffe* 90 (2000) 112-114
4. Karger-Kocsis, J. und Gremmels, J.: Toughening of epoxy resins by partially decomposed polyurethane waste. *SPE-ANTEC 46 I* (2000) 840-844.
5. Karger-Kocsis, J. und Gremmels, J.: Use of hygrothermal decomposed polyester-urethane waste for the impact modification of epoxy resins. *J.Appl.Polym.Sci.* 78 (2000) 1139-1151
6. Karger-Kocsis, J., Gremmels, J., Mousa, A., Ishiaku, U.S. und Mohd Ishak, Z.A.: Application of Hygrothermally Decomposed Polyurethane in Rubber Recipes. I. Natural rubber (NR) and nitrile rubber (NBR) Stocks. *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 53 (2000) 528-533.
7. Verfahren zur Zähmodifizierung von Duromersystemen durch Zugabe von teilvernetztem Polyurethan sowie die Herstellung des letzteren. DE 199 13 431.
8. Barkoula, N.-M., Gremmels, J. und Karger-Kocsis, J.: Dependence of the solid particle erosion on the crosslink density in an epoxy resin modified by hygrothermally decomposed polyurethane. *Wear* (im Druck).

