

IVW - Schriftenreihe Band 108

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Irene Hassinger

**Analyse und Entwicklung des
Extrusionsprozesses zur Erhöhung der
Dispersionsqualität von Nanopartikel-
Polyamid 6-Verbundwerkstoffen**

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

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

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2014

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 978-3-944440-04-0

Analyse und Entwicklung des Extrusionsprozesses zur Erhöhung der Dispersionsqualität von Nanopartikel-Polyamid 6-Verbundwerkstoffen

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Frau

Dipl.-Chem. Irene Hassinger

aus Schwäbisch-Hall

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2013

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Geiß
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Breuer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. Friedrich

Vorwort

Diese Arbeit entstand in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern. Für das Gelingen der Arbeit gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Breuer für seine tatkräftige Unterstützung. Weiterhin danke ich Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c.mult. Friedrich. Mein Dank geht an Prof. Dr.-Ing. Geiß für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Meine Arbeit im Bereich Werkstoffwissenschaft im Kompetenzfeld „Tailored & Smart Composites“ konnte nur Dank der Betreuung von Prof. Dr. Thomas Burkhart, Dr. rer. nat. Martin Gurka und Dr.-Ing. Bernd Wetzel gelingen.

Ich Danke dem BMBF und dem BMWI für die Förderung meiner Arbeit durch die Projekte NanoOrgano und FlüZu. Ich danke allen an den Projekten beteiligten Partnern. Mein Dank geht besonders an den Projektpartner Viscotec Pumpen- und Dosiertechnik GmbH für die Unterstützung. Dabei waren besonders die Projektpartner Michael Kreitmeier und Dr.-Ing. Plamen Kravaev durch ihre Anregungen an dieser Arbeit beteiligt.

Allgemein gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des IVW! Ohne die Hilfe und Freundschaft von Rolf Walter und Thorsten Becker wären diese Zeilen nie entstanden. Vielen Dank! Auch den Kollegen Dr.-Ing Andreas Noll, Dr.-Ing. Lada Guyrova, Dr.-Ing. Zdravka Rasheva, Dr.-Ing. Markus Steeg, Moritz Hübler, Martin Priebe, Nicole Pfeiffer haben mir viel geholfen. Den Festangestellten Heidi Plocharzig, Hermann Giertzsch, Ralf Schimmele, Pia Eichert und Petra Volk möchte ich dafür danken, dass alles immer gut funktioniert hat. Besonders möchte ich Dr.-Ing. Thomas Bayerl und Anna Bayerl für ihre Freundschaft und ihre Unterstützung danken. Ich Danke allen HiWis, besonders Sarah Aghalale, Florian Schneider, Tobias Bettinger, Viktor Wekesser und der nächsten Generation Stefan Aust, Benedikt Bergmann, Bastian Renz, Kolyo Dimitrov, Christian Werner und Viktor Tschemerow. Vielen Dank an alle Studenten, die im Rahmen von Praktika, Studien- oder Diplomarbeiten durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben. Schließlich möchte ich mich noch bei meiner Familie und Freunden bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Kurzfassung	v
Abstract	vii
Abkürzungen und Formelzeichen	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	7
2.1 Nanopartikel	7
2.1.1 Eigenschaften	7
2.1.2 Herstellungsverfahren	8
2.1.3 Mechanisch-Physikalische Herstellungsverfahren	9
2.1.4 Chemisch-Physikalische Herstellungsverfahren	9
2.1.5 Agglomeration	10
2.1.5.1 Agglomerate, Agglomeration und Deagglomeration . . .	10
2.1.5.2 Disperse Systeme und Nanopartikeldispersionen . . .	11
2.1.5.3 Agglomeratfestigkeit	12
2.2 Nanokomposite	14
2.2.1 Eigenschaften von Nanokompositen	14
2.2.1.1 Zähigkeitssteigerung von Nanokompositen	14
2.2.1.2 Einfluss der Partikel-Matrix-Anbindung auf die mechani- schen Eigenschaften	19
2.2.1.3 Einfluss der Dispersität, Partikelgröße und Konzentration auf die mechanischen Eigenschaften	20
2.2.1.4 Rheologische Eigenschaften	23
2.2.1.5 Thermische Eigenschaften	25
2.2.2 Agglomerationsanalyse von Nanokompositen	26
2.2.3 Herstellung von thermoplastischen Nanokompositen	28
2.2.3.1 Herstellungsmethoden	28

2.2.3.2	Gleichläufige Doppelschneckenextrusion	28
2.2.3.3	Herstellung von Nanokompositen über Pulverzugabe .	32
2.2.3.4	Nanokompositherstellung aus Nanopartikelpulvern – Problemstellungen	38
2.2.3.5	Herstellung von Nanokompositen über Sekundärdisper- sionen	40
2.2.3.6	Herstellung von Nanokompositen über <i>in situ</i> hergestell- te Primärdispersionen	43
2.2.3.7	Theoretische Betrachtung zur Partikelgröße bei Zugabe von Dispersionen unter Druck	44
3	Ziel der Arbeit und Vorgehensweise	49
3.1	Ziel der Arbeit	49
3.2	Vorgehen	50
4	Experimentelles	53
4.1	Materialien	53
4.1.1	Matrix	53
4.1.2	Füllstoffe	54
4.1.2.1	Pulverförmige Nanopartikel	54
4.1.2.2	Nanopartikeldispersionen	57
4.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	60
4.3	Dynamische Lichtstreuung	61
4.4	Kontaktwinkelmessung	61
4.5	Gleichläufige Doppelschneckenextrusion	61
4.5.1	Aufbau	61
4.5.2	Zugabe von Nanopartikelpulvern im Extrusionsprozess	62
4.5.3	Zugabe von Nanopartikeldispersionen im Extrusionsprozess . .	64
4.5.3.1	Drucklose Zugabe	66
4.5.3.2	Zugabe unter Druck	67
4.6	Prüfkörperherstellung im Spritzguss	69
4.7	Mechanische Eigenschaften	69
4.7.1	Zugversuche	69

4.7.2	Kerbschlagbiegeversuche	69
4.7.3	Bruchmechanische Versuche	70
4.8	Rheologische Eigenschaften	70
4.8.1	Platte-Platte Rotationsrheometer	70
4.8.2	Hochdruckkapillarrheometer (HKR)	71
4.9	Thermische Eigenschaften	71
4.9.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Veraschung	71
4.9.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	72
4.9.3	Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA)	72
4.10	Deagglomerationsanalyse und Analyse der Mikrostruktur	73
4.10.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	73
4.10.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	75
4.10.3	Mikro-3D-Röntgen-Computertomographie (μ -CT)	75
5	Ergebnisse und Diskussion	77
5.1	PA6-Komposite, hergestellt über die Zugabe von Nanopartikelpulvern	77
5.1.1	Analyse der Partikel-Matrix-Wechselwirkung	77
5.1.2	Deagglomerationsanalyse mehrfach extrudierter PA6-Komposite mittels Rasterelektronenmikroskopie	79
5.1.3	Quantitative Analyse der Deagglomeration	81
5.1.4	Untersuchung der Deagglomeration im μ -CT	83
5.1.5	Untersuchung der Primärpartikel im TEM	84
5.1.6	Matrixabbau	85
5.1.7	Rheologische Eigenschaften	87
5.1.8	Agglomeratfestigkeit und Deagglomerationsmechanismen	93
5.1.9	Mechanische Eigenschaften von PA6-Nanokompositen	104
5.1.10	Fazit der Top-down-Methode mit Pulverzugabe	110
5.2	Nanokomposite mit drucklos zugegebenen wässrigen Nanopartikeldi- spersionen	112
5.2.1	Dispersität von wässrigen Nanopartikeldispersionen	113
5.2.2	Struktur und Dispersität	114
5.2.3	Reduktion des Molekulargewichts	118
5.2.4	Mechanische Eigenschaften	120

5.2.5	Thermische Eigenschaften	123
5.2.6	Fazit	126
5.3	Nanokomposite aus unter Druck zugegebenen wässrigen Nanopartikel- dispersionen	127
5.3.1	Theoretische Betrachtung zur Partikelgröße	127
5.3.2	Vorgehen	130
5.3.3	Dispersität von wässrigen Nanopartikeldispersionen	131
5.3.4	Struktur der polymeren Komposite	133
5.3.5	Dispersität von Kompositen, hergestellt über die Zugabe von wäss- rigen Nanopartikeldispersionen unter Druck	135
5.3.6	Mechanische Eigenschaften	139
5.3.7	Fazit	144
5.4	Vergleich der Herstellungsmethoden Pulverzugabe, drucklose Zugabe und Zugabe unter Druck	147
6	Schlussfolgerung	151
7	Zusammenfassung	155
8	Literaturverzeichnis	158
	Anhang	186
A	Sol-Gel-Synthese der SiO ₂ -Nanopartikeldispersionen	186
A.1	Reaktionsgleichung zur Sol-Gel-Synthese von SiO ₂ -Partikeln	186
A.2	Rezept für 50 nm SiO ₂ -Partikel	188
B	Chlorid- und Sulfatverfahren zur Herstellung von TiO ₂	189
B.1	Chloridverfahren	189
B.2	Sulfatverfahren	189
C	Die Agglomeratfestigkeit, berechnet über die Van-der-Waals-Gleichung	190
D	Bruchmechanik und kritischer Risswiderstand	191
	Lebenslauf	192

Kurzfassung

Sphärische keramische Nanopartikel können die Eigenschaften von Thermoplasten signifikant positiv verändern. Eine gute Dispersität von Nanopartikeln in einer polymeren Matrix ermöglicht z.B. eine außergewöhnliche Steigerung der Zähigkeit. Allerdings neigen die Nanoadditive wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche zur Agglomeration, was der Verbesserung der Eigenschaften entgegenwirkt. Dies stellt eine der größten Herausforderungen der Nanokompositforschung dar. Da industriell hergestellte Nanokomposite von steigendem Interesse für vielerlei Anwendungen sind, ist es ingenieurwissenschaftlich relevant, Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Nanokompositen mit kommerziell erhältlichen Nanopartikeln genauer zu verstehen. Dies erlaubt eine gezielte Steuerung bzw. Einstellung der Materialeigenschaften.

In den bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten zu thermoplastischen Nanokompositen mit sphärischen keramischen Nanofüllstoffen ist die Dispersität der Nanokomposite nicht hinreichend gut quantifiziert worden, was zur Folge hat, dass verschiedene Herstellungsmethoden nicht miteinander verglichen werden können. Diese Arbeit zielt darauf ab, thermoplastische Polyamid 6-Nanoverbundwerkstoffe mit guter Dispersität mittels Extrusion herzustellen und zu untersuchen. Dabei werden drei Herstellungsmethoden und die dabei erreichten Dispersionsqualitäten und Eigenschaftsprofile betrachtet. Dafür werden Verbundwerkstoffe aus einer PA6-Matrix und keramischen Nanofüllstoffen (TiO_2 , SiO_2 , BaSO_4) - als Pulver oder als Nanopartikeldispersion - generiert. Die erzeugten Komposite werden mit TEM-, REM- und μ -CT-Analysen morphologisch analysiert. Die Materialeigenschaften werden durch DSC-, DMTA-, GPC-, Viskositätsuntersuchungen erfasst. Weiterhin werden Kerbschlagbiege- und Zugversuche durchgeführt.

In einem ersten Schritt wird eine häufig angewendete Herstellungsmethode untersucht, bei der Nanopartikelpulver zum Extrusionsprozess zugegeben werden. Es ist nicht möglich alle Agglomerate durch die Bearbeitung im Extruder aufzubrechen. Die Agglomeratfestigkeit für die verwendeten Partikel wird aus den Verläufen der Dispersität bei mehrfacher Extrusion erfolgreich bestimmt. Die Untersuchung der Vorgänge bei der Deagglomeration anhand eines Modells zeigt, dass das Verhältnis zwischen Agglomeratbruch und Erosion von einzelnen Partikeln von der Oberfläche des Agglomerates für die Materialeigenschaften von maßgeblicher Bedeutung ist. Trotz sehr guter Dispersionsqualität der TiO_2 -Komposite und einer guten Partikel-Matrix-Anbindung lassen sich nur die Festigkeit und Steifigkeit steigern, während die Kerbschlagzähigkeit

nicht erhöht ist. Die TiO_2 -Nanopartikel weisen eine relativ geringe Agglomeratfestigkeit (0,1 MPa) auf, und die Erosion spielt neben Bruch eine wichtige Rolle im Deagglomerationsmechanismus, weshalb für diese Partikel die Zugabe als Pulver zu empfehlen ist. Restagglomerate führen jedoch zu Spannungskonzentrationen im Material, was eine Zähigkeitssteigerung verhindert. SiO_2 -Nanopartikel dagegen können bei den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen nicht als Füllstoffe empfohlen werden. Ihre Agglomerate weisen eine so hohe Festigkeit auf, dass diese überwiegend zerbrechen. BaSO_4 sollte als Pulver nicht verwendet werden, denn es kann mittels Extrusion kaum dispergiert werden.

In der zweiten Bearbeitungsphase werden die Materialeigenschaften bei der Zugabe der Nanopartikel als wässrige Dispersion untersucht. Dabei wird die Partikeldispersion drucklos zugegeben; das Dispersionsmedium kann an der Zugabestelle direkt verdampfen. Zusammengefasst ist festzustellen, dass Agglomeration an der Zugabestelle zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften führt.

Im dritten Schritt werden wässrige Nanopartikeldispersionen unter Druck in den Extruder gepumpt, um zu erreichen, dass sich eine Mischung aus flüssiger Dispersion und Polymerschmelze bildet. Dabei tritt zum einen Diffusion der Partikel in die Polymerschmelze auf, zum anderen kommt es zu Tropfenverkleinerung durch die Scherspannung im Extruder. Bei der theoretischen Untersuchung der Zerkleinerung der Dispersionstropfen wird festgestellt, dass das Verhältnis der Viskositäten der zu mischenden Medien, deren Oberflächenspannungen und die Scherspannung im Extruder den Vorgang bestimmen. Die so ermittelte Größe der kleinsten Agglomerate liegt nicht im Nanometerbereich. Infolge der geringen Mischdauer nach der Verdunstung des Dispergiermediums sind die Agglomerate schlecht an die Matrix angebunden. Weiterhin bilden sich sehr kompakte Agglomerate. Aufgrund dessen steigert sich der E-Modul des Nanokomposits kaum bei einer gleichzeitig reduzierten Zähigkeit. Als Dispersion zugegeben diffundieren die SiO_2 -Partikel kaum und es bilden sich relativ große Agglomerate. Da insbesondere bei TiO_2 und BaSO_4 außergewöhnlich kleine Agglomerate (<100 nm) bzw. sogar Primärpartikel gefunden werden, ist davon auszugehen, dass für diese beiden Nanoadditive auch Diffusion von Bedeutung ist. Nanokomposite mit diesen Füllstoffen sollten über die Methode der Zugabe von wässrigen Dispersionen unter Druck hergestellt werden. Diese Arbeit bildet mit systematischen Untersuchungen von industriell relevanten Prozessen zur Herstellung von Nanokompositen, den Mechanismen, die dabei ablaufen, und den erzielbaren Materialmorphologien und Materialeigenschaften die Grundlage für maßgeschneiderte Nanokomposite.

Abstract

Ceramic spherical nanoparticles can significantly increase the properties of thermoplastic polymers. Well-dispersed nanoparticles can exceptionally increase the material toughness of polymers. However, agglomeration, which occurs because of an extremely large specific surface area of the particles, can counteract this behavior. This is one of the major challenges in nanocomposite science. As industrially produced nanocomposites are of increasing interest for all kinds of applications, the research of process-structure-property-relationships of nanocomposites with commercially available nanoparticles is crucial in engineering science. This allows the control of the material properties.

Most existing publications about thermoplastic nanocomposites with ceramic spherical nanofillers do not quantify the dispersity of the products sufficiently. Consequently, the different production methods cannot be compared. This work studies thermoplastic polyamide 6 nanocomposites that were produced by extrusion processing in order to achieve a good dispersion quality. To complete this task, three production methods were applied and the resulting dispersion quality was analyzed. For this, nanocomposites consisting of a PA6 matrix and TiO_2 -, SiO_2 - and BaSO_4 -nanofillers - as powders or as dispersions - were produced. Structural analysis was performed by electron microscopy and computer tomography. DSC, DMTA, GPC, and viscosity measurements were executed, and impact and tensile tests conducted.

In a first step, the traditional production method of thermoplastic nanocomposites, where nanoparticle powders are incorporated in the polymer melt, was analyzed. It was found that it was impossible to reduce all agglomerates by extrusion. The agglomerate strength was successfully determined from the dispersion quality when multiple extrusion was applied. Furthermore, a model revealed the appearing mechanisms of erosion of single nanoparticles from the agglomerate surface and agglomerate breakage. It was found that breakage was the dominant mechanism of deagglomeration. Despite very good dispersion quality of the TiO_2 -composites and a strong particle matrix interaction, only material stiffness and strength could be increased, while the impact energy was not increased. TiO_2 -nanoparticles are favourable for powdery addition, due to their relatively small agglomerate strength (0,1 MPa) and the important part that erosion also played in the deagglomeration mechanisms. Remaining agglomerates behaved as large single particles and acted as initiation sites for brittle crack behavior. SiO_2 -nanoparticles are

not recommended as powdery fillers, because they built very strong agglomerates, that only exhibit breakage as deagglomeration mechanism. BaSO_4 is not recommended as filler in powder form because of the lack of deagglomeration.

In a second step, the material properties were examined, when the nanocomposites were produced by unpressurized insertion of aqueous nanoparticle dispersions into the polymer melt. The dispersion media evaporated immediately after insertion. However, agglomerates generated during extrusion resulted in reduced mechanical properties.

In a third step, aqueous nanoparticle dispersions were incorporated using enough pressure to build a blend consisting of dispersion and polymer melt. Two mechanisms occurred during this process. On the one hand, particles diffused from the dispersing agent into the polymer melt. On the other hand, bigger drops of the aqueous nanoparticle dispersion were reduced to smaller ones by shear stresses during extrusion. The smallest drop size occurring in the latter process could be determined. This size was affected by the ratio of the viscosity of the media, their surface tensions and the shear stresses in the extruder. The such calculated smallest agglomerate size was not smaller than 100 nm in the pursued range. As a result of the short mixing duration after evaporation of the dispersion fluid, agglomerates were poorly bonded to the matrix. Furthermore, very dense agglomerates were formed. Thus, the toughness was reduced while the Young's modulus could hardly be increased. As dispersions, SiO_2 -particles did not undergo a diffusion mechanism ending up in big remaining agglomerates. As remarkably small nanoparticle agglomerates (<100 nm for TiO_2) and primary particles (BaSO_4) could be found, it could be assumed that the diffusion mechanism also occurred. Thus, the pressurized insertion of nanoparticle dispersions represents an adequate production method for nanocomposites with BaSO_4 and TiO_2 as fillers.

This work can be considered as a systematic research on production methods for nanocomposites, the mechanisms playing a part and the material structures and properties that are gained. Within the new results and findings of this work it is possible to tailor nanocomposites.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen, chemische Formeln und Trivialnamen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BaSO ₄	Bariumsulfat
CaCO ₃	Kalziumcarbonat
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (Carbon Nanotube)
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-mechanische thermische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Gew.-%	Massenanteil in Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
HKR	Hochdruckkapillarrheometrie
H ₂ O	Wasser
IVW	Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (Multi Walled Carbon Nano Tubes)
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₃	Ammoniak
O ₂	Sauerstoff
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PBT	Polybutylterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PLA	Poly lactide
PNC	Polymernanokomposit

PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskop
SiO ₂	Siliziumdioxid
SF1	Erste Seitenbeschickung entlang des Polymerstroms im Extruder (Sidefeeder 1)
SF2	Zweite Seitenbeschickung entlang des Polymerstroms im Extruder (Sidefeeder 2)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TiCl ₄	Titanchlorid
TiO ₂	Titandioxid
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
Vol.-%	Volumenanteil in Volumenprozent
μ-CT	Mikro-3D-Röntgen-Computertomographie

Lateinische Formelzeichen

A	[m ²]	Agglomeratfläche in einem Schnittbild
a	[1]	Fitparameter aus dem Carreau-Modell
A_A	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche ist die Summe aller Schnittflächen von Agglomeraten, die größer als ein kritischer Wert sind
A_{ges}	[m ²]	Gesamtbildfläche
A_N	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche auf einer Schnittfläche nach N Dispergierschritten
A_N^E	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche, die der Erosion unterliegt, nach N Dispergierschritten
A_N^B	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche, die dem Bruch unterliegt, nach N Dispergierschritten
A_t	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche zum Zeitpunkt t

A_0	[m ²]	Gesamtagglomeratfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ oder nach dem Einarbeitungsschritt
B	[1]	Konstante
b_B	[1]	Bruchkoeffizient
b_E	[1]	Erosionskoeffizient
b_0	[1]	Anteil von A_0 der Agglomerate, die im Extrusionsprozess nicht zerkleinert werden
D	[1]	Dispersionsindex
d_i	[m]	Durchmesser von Agglomeraten, die größer als ein kritischer Wert sind
D_P	[m]	Partikelabstand zwischen Partikeloberflächen
d_P	[m]	Partikeldurchmesser
d_S	[m]	Schneckendurchmesser
d_T	[m]	Tropfendurchmesser
e	[kWh/kg]	Spezifischer Energieeintrag
E	[MPa]	Zugmodul
$E_{ }$	[MPa]	Zugmodul parallel zur Faserrichtung
E_{\perp}	[MPa]	Zugmodul senkrecht zur Faserrichtung
$E_{\text{Füllstoff}}$	[MPa]	Zugmodul der Faser
E_{Matrix}	[MPa]	Zugmodul der Matrix
E^*	[MPa]	komplexer Zugmodul
E'	[MPa]	Speichermodul
E''	[MPa]	Verlustmodul
E_k	[J]	Durch Kristallisation freigesetzte Energie
f	[1]	Formfaktor
F_{max}	[N]	maximale Kraft
F_{vdW}	[N]	Van-der-Waals-Kraft
G'	[MPa]	Speichermodul
G''	[MPa]	Verlustmodul
H_H	[J]	Hamaker-Konstante
H	[m]	Schneckenkanaltiefe
k	[1/Pa]	Proportionalitätskonstante

k_Z	[1/Pa·s]	Geschwindigkeitskonstante des Deagglomerationsmechanismus
k_Z^B	[1/Pa]	Zersetzungskonstante des Bruchmechanismus
k_Z^E	[1/Pa]	Zersetzungskonstante des Erosionsmechanismus
k_G	[1]	Geometrische Konstante
l	[m]	Eindringtiefe
L	[m]	Länge des Zylinderspaltes
L_d	[W]	Dissipierte Antriebsleistung
M	[Nm]	Drehmoment
\dot{m}	[kg/h]	Massedurchsatz
m_{Matrix}	[g]	Masse der Matrix in einem Compound
M_n	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmasse
m_{Bulk}	[g]	Schüttgutmasse
M_w	[g/mol]	Massenmittel der Molmasse
n	[1/min]	Drehzahl
N	[1]	Anzahl der Extrusionsschritte
n_i	[1]	Anzahl
O	[m ²]	Oberfläche
p	[Pa]	Druck
p_K	[Pa]	Kapillardruck
q	[1]	Fitparameter aus dem Carreau-Modell
r	[m]	Radius
R_i	[m]	Innenradius
r_K	[m]	Kapillarradius
$r_P, r_1,$ r_2	[m]	Partikelradius
R_0	[m]	Äußerer Zylinderradius
s	[m]	Schneckenspalt
t	[s]	Zeit
\bar{t}	[s]	Mittlere Verweilzeit

t_0	[s]	Verweilzeit im Extruder
T_c	[°C]	Kristallisationstemperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
t_{krit}	[s]	kritische Wirkdauer der Deformation eines Tropfens zu dessen Zerteilung im Scherfeld
T_m	[°C]	Schmelztemperatur
V	[m ³]	Volumen
V_{Bulk}	[cm ³]	Schüttgutvolumen
We	[1]	Weber-Zahl

Griechische Formelzeichen

α_A	[1]	Flächenanteil der Füllstofffläche an der Gesamtfläche
ΔH_k	[J/g]	Kristallisationsenthalpie
$\Delta H_{k,100\%}$	[J/g]	Kristallisationsenthalpie bei hundertprozentiger Kristallisation
$\tan \delta$	[1]	Verlustfaktor
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
γ	[J/m ²]	Oberflächenspannung/Oberflächenenergiedichte
$\dot{\gamma}_i$	[1/s]	Schergeschwindigkeit im Zylinderspalt
$\gamma_{L/V}$	[J/m ²]	Oberflächenenergie zwischen Flüssigphase und Gasphase
ε	[%]	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	[1/s]	Dehnrage
ε_P	[1]	Porosität
η	[Pa·s]	Viskosität
η_∞	[Pa·s]	Scherviskosität bei $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$
η_0	[Pa·s]	Nullscherviskosität
η_i	[Pa·s]	Viskosität des Nanokomposites nach i Dispergierschritten
η_d	[Pa·s]	Viskosität der dispersen Phase
η_k	[Pa·s]	Viskosität der kontinuierlichen Phase
θ	[°]	Kontaktwinkel

λ	[s]	Relaxationszeit
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ρ_{Bulk}	[g/cm ³]	Bulkdichte, Schüttguldichte
ρ_{P}	[g/cm ³]	Partikeldichte
σ	[MPa]	Festigkeit
σ_{Matrix}	[Pa]	Streckgrenze der Matrix
σ_{N}	[Pa]	Spannung
τ	[Pa]	Schubspannung
τ_{i}	[Pa]	Schubspannung in einem Zylinderspalt
τ_{w}	[Pa]	Wirkende Spannung
ϕ_{f}	[Vol.-%]	Volumenanteil des Füllstoffs
χ	[1]	Kristallisationsgrad
ω	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
ω_{f}	[1/s]	Frequenz

1 Einleitung

Die Automobilindustrie verwendet Polyamidwerkstoffe u. a. in Ansaugrohren, Motorabdeckungen, Ölwanne, Ölfiltergehäusen und Ventildeckeln, da sie sich durch ihre besonders hohe Beständigkeit gegen heiße Schmierstoffe und heißes Wasser auszeichnen [1–3]. Polyamid (PA) ist weiterhin besonders gut zum Spinnen von Garnen geeignet, die Anwendung im Bereich Sport, Schutzausrüstung und Bekleidung finden. Es ist darüber hinaus ein günstiger, leichter Werkstoff, der sich gut verarbeiten lässt [1, 4]. Polyamide haben mit 50 % den größten Marktanteil unter den technischen Kunststoffen [4]. Die Schwächen ungefüllter Polyamide sind geringer E-Modul, geringe Zug- und Zeitstandfestigkeit, ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, große thermische Ausdehnung und hohe Wasseraufnahme [3, 4]. Das Eigenschaftsprofil der Polyamide kann jedoch durch Füllstoffe an die entsprechende Anwendung angepasst werden.

Die Eigenschaften von partikelverstärkten Polymeren hängen von vier Faktoren ab: Eigenschaften der Komponenten, Zusammensetzung, Wechselwirkung und Struktur [5]. Als Komponenten werden Materialien verwendet, die zusammen synergetisch wirken, um gezielt Eigenschaften der Compounds zu beeinflussen [6]. Unter anderem sind Glasfasern und/oder Kohlenstofffasern, Glaskugeln, Siliziumdioxid und Silikate sowie Kreide typische traditionelle Füllstoffe für Polyamid [4]. Dabei werden meist Kompromisse eingegangen, da sich z. B. bei Erhöhung der Steifigkeit die Zähigkeit verringert oder bei Optimierung der Zähigkeit eine Reduktion der optischen Reinheit eintritt [6]. Ein Nachteil der herkömmlichen Füllstoffe ist ihre negative Auswirkung auf die Zähigkeit der Materialien durch lokale Spannungskonzentrationen um den keramischen Partikel oder die Fasern [4, 5, 7–9]. Üblicherweise tritt bei Polymeren durch die Zugabe herkömmlicher Verstärkungsstoffe keine gleichzeitige Steigerung von Steifigkeit, Schlagzähigkeit und Härte auf [5]. Diese Einschränkungen liegen im Fall von mikropartikelgefüllten Polymeren vor, aber können durch die Verwendung von Nanofüllstoffen reduziert werden [6].

Durch die Zugabe von kleinen Mengen Nanofüllstoffen (< 10 Gew.-%) können die mechanischen, thermischen, elektrischen und Barriereigenschaften [10–12] und der Flammenschutz [13–16] signifikant verbessert werden [17]. Mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit, E-Modul, Verschleiß, Ermüdung [13] und Kratzfestigkeit [18] können gezielt beeinflusst werden [19]. Die elektrischen, thermischen, optischen [13] und rheologischen Eigenschaften [20] können angepasst werden. Schon der Einsatz von 1 Gew.-% kann bestimmte Eigenschaften um 10 % oder mehr verbessern. Dieses Verhalten bei geringem Füllstoffgehalt wird „Nanoeffekt“ genannt [17]. Hierbei kann eine vorteilhafte Kombination aus mechanischen, physikalischen und thermischen Eigenschaften bei extrem geringen Füllstoffgehalten der anorganischen Nanofüllstoffe erreicht werden [21]. Somit können Bauteile mit geringem Gewicht hergestellt werden. Diese Werkstoffe werden z. B. im Bereich des Personenschutzes oder in Crashelementen eingesetzt. Dabei hat sich verspinnbare Polyamid 6 (PA6) als geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen [22–28].

Die ersten Versuche mit Polymer-Nanokompositen (PNC) auf Polyamidbasis werden 1986 vom Toyota Forschungszentrum unternommen [29]. Die PA6-Schichtsilikat-Nanokomposite werden über eine *In-situ*-Polymerisation hergestellt, und es wird eine signifikante Steigerung des E-Moduls und der Festigkeit erreicht [10, 29–32]. 1998 wird ein Nylon/SiO₂-Nanokomposit über *In-situ*-Polymerisation aus Caproamid hergestellt. Die Zugabe von nur 5 Gew.-% 100 nm Siliziumdioxid-Partikelagglomeraten erhöht laut Yang et al. [33] die mechanischen Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Dies ist ein großer Vorteil zu herkömmlichen Zähigkeitsverbesserern wie Kautschuk, die die Steifigkeit der Compounds reduzieren [34].

Die Einflüsse von Nanopartikeln auf Matrixwerkstoffe sind stark von Faktoren wie chemische Zusammensetzung und Struktur des Polymers, Füllstoffgröße und dessen Partikelgrößenverteilung, Füllstoffform und -art, Füllstoffgehalt, Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, Dispersitätsgrad und Partikelorientierung anisotroper Partikel abhängig [5]. Auch andere Forschungsarbeiten untersuchten diese Effekte und deren Abhängigkeit von der Dispersionsqualität, der Partikel-Matrix-Anbindung, dem Herstellungsprozess [5, 35–40] und der Partikelgröße [17, 41].

Nanopartikel haben eine große Wirkung, da sie eine besonders große spezifische Oberfläche besitzen. Aufgrund dessen bilden sie jedoch Aggregate und Agglomerate. Ohne genügende Dispergierung wirken Füllstoffagglomerate und -aggregate als Defekte, was die mechanischen und physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Transparenz reduziert [42]. Eine gute Dispergierung und Distribution ist essentiell, um die Zähigkeit eines Nanokomposits gleichzeitig mit dessen Steifigkeit zu steigern. PA6 wird häufig durch einen Spinnprozess verarbeitet, um daraus Textilien zu fertigen. Damit Fasern von geringem Durchmesser hergestellt werden können, ist zusätzlich eine gute Partikel-Matrix Anbindung und ein hoher Dispersitätsgrad wichtig, damit die Fasern beim Spinnen nicht reißen [43]. Nanopartikelagglomerate können durch das Einbringen von Scherenergie zerkleinert werden. Agglomerate und Aggregate, die sich einmal gebildet haben, sind sehr schwierig zu zerkleinern [44]. Allerdings existieren bislang kaum geeignete großindustriell einsetzbare Prozesse, um optimierte nanopartikelmodifizierte Thermoplaste herzustellen.

Thermoplastische Nanokomposite haben den Vorteil sehr einfach verarbeitet werden zu können. Dabei ist die Wahl einer besonders günstigen, einfachen und schnellen Herstellungsmethode wichtig, die keine gefährlichen Stoffe verwendet und für den industriellen Maßstab geeignet ist. Die Extrusion ist eine solche Methode, da sie eine schnelle Einführung neuer Materialien in bestehende Prozesse und eine Produktion im industriellen Maßstab bei geringen Herstellkosten ermöglicht. Eine Übertragung auf andere Materialien ist mit relativ geringem Aufwand möglich [45]. Allerdings werden bisher nur vereinzelt strukturierte Analysen der verschiedenen Herstellungsprozesse, der resultierenden Strukturen und Materialeigenschaften durchgeführt. Vor allem die quantitative Untersuchung der Dispersität wird in bisherigen Arbeiten nicht ausreichend betrachtet [40, 46, 47]. Es hat sich gezeigt, dass es schwierig ist, im Extrusionsprozess Nanokomposite mit guter Dispersität herzustellen [39]. In dieser Arbeit wird deshalb der Extrusionsprozesses analysiert und entwickelt, so dass die Dispersität von Nanokompositen kontrolliert werden kann, um auf diese Weise das industrielle Potential optimierter Werkstoffkombinationen zu erschließen. Nanopartikel werden traditionell als Pulver zugegeben [39]. Dabei müssen Partikel durch Scherung in der Matrix dispergiert werden. Dieser Herstellungsprozess wird in dieser Arbeit genau untersucht mit dem

Ziel, ihn zu vereinfachen, die Materialien bei der Verarbeitung nicht zu schädigen und die Gesundheitsgefährdung des Maschinenbedieners durch Nanopartikel zu reduzieren. Traditionell sind die zähmodifizierten, technischen Thermoplaste über die „Top-down-Methode“ durch ihre Agglomerationsproblematik limitiert, was in dieser Arbeit betrachtet wird [39].

Schon 1974 schreibt Smith [48] über die Kompoundierung von Pigmenten und Polymeren, dass die schnellste Methode zur Lösung des Problems der Dispergierung und Distribution der Pigmentpartikel in der Matrix die Entwicklung einer alternativen Einarbeitungsmethode sei. Dies hat sich bis heute nicht geändert, weshalb in dieser Arbeit verschiedenen Herstellungsmethoden von Nanokompositen miteinander verglichen werden. Dabei wird untersucht, ob die Zugabe von Nanopartikeln in wässrigen Lösungen die Dispersität im Polymer verbessert. Dafür werden Nanopartikeldispersionen mit sehr guter *A-Priori*-Dispersität herangezogen und deren Eignung zur Zähmodifikation von technischen Thermoplasten analysiert. Somit müssen die Nanopartikel während des Herstellungsprozesses nicht zerkleinert werden. Dazu wird in dieser Arbeit ein Extrusionsprozess entwickelt, bei dem wässrige Nanopartikeldispersionen zu Thermoplastschmelzen zugegeben werden. Die aus den verschiedenen Herstellungsprozessen gefundenen Strukturen der Komposite und ihre Eigenschaften werden im Anschluss untersucht.

Durch eine quantitative Untersuchung der Dispersität der Produkte ist eine zielgerichtete Entwicklung neuer Herstellungsmethoden zur Produktion thermoplastischer Nanokomposite mittels Extrusion möglich. Denn folglich können Materialien aus verschiedenen Herstellungsmethoden quantitativ miteinander verglichen werden. Dabei werden folgende Annahmen getroffen, die es zu untersuchen gilt:

- Eine gute Dispersität ist obligatorisch für eine Erhöhung von Zähigkeit, Steifigkeit und Festigkeit.
- Je besser die Dispersität der eingesetzten Nanoedukte (Pulver und Dispersion), desto besser ist die Dispersität der Nanopartikel in der Polymermatrix. Die Ausgangsdispersität hat einen größeren Einfluss auf die finale Dispersität der Nanopartikel in der Polymermatrix als der Verarbeitungsprozess.

Die verwendeten Nanofüllstoffe sind die bisher in PA6 wenig untersuchten sphärischen keramischen Nanopartikel. Zunächst wird Titandioxid (TiO_2) untersucht, das in Voruntersuchungen in Polyamid 66 (PA66) bereits gute Ergebnisse gezeigt hat [39]. Weiterhin wird der Effekt von Siliziumdioxid (SiO_2) und Bariumsulfat (BaSO_4) untersucht. Diese sind als Primärpartikeldispersionen kommerziell erhältlich oder können über den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, zeigen aber bislang als Pulver schlechte Ergebnisse. Deshalb ist hierfür ein geeigneter neuer Herstellungsprozess zu entwickeln.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Nanokomposite werden zwar schon seit mehr als einem Jahrhundert verwendet, trotzdem gibt es in den letzten Jahren ein sehr großes Forschungs- und Entwicklungsinteresse. Die Gründe dafür liegen zum einen in neuen Eigenschaftsprofilen, die für diese Materialien gefunden werden, zum Zweiten in der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhrchen in den neunziger Jahren des letzten Jahrtausends und zum Dritten in einer enormen Entwicklung der Synthesestrategien und einer zielgerichteten Prozesskontrolle von Nanopartikeln und *In-situ*-Nanokompositen [6].

2.1 Nanopartikel

2.1.1 Eigenschaften

Die Nanotechnologie befasst sich mit Strukturgrößen bis 100 nm. Dazu gehören partikelförmige Strukturen sowie strukturierte Oberflächen oder der Aufbau von Nanomaschinen. Nanopartikel zeichnen sich dadurch aus, dass sich mindestens eine ihrer charakteristischen Längen im Nanometerbereich befindet. Hierbei können die Partikel isotrope sphärische bis zu höchst anisotrope nadelförmige oder plättchenförmige Strukturen aufweisen. Für sphärische Partikel verhält sich die Oberfläche O bezogen auf das Volumen V in Abhängigkeit vom Partikelradius r_P gemäß der Gleichung 2.1 [49]. Je kleiner der Partikel ist, desto größer ist also das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.

$$\frac{O}{V} \propto \frac{3}{r_P} \quad (2.1)$$

Ein 5 nm Partikel besteht z. B. nur aus einigen 1000 Atomen oder Einheitszellen wobei 40 % seiner Atome an der Oberfläche liegen. Im Vergleich dazu besteht ein 0,1 μm Partikel aus 10^7 Atomen oder Einheitszellen und nur 1 % seiner Atome liegen auf der Partikeloberfläche. Je kleiner die Partikel also sind, desto wichtiger werden ihre Oberflächeneigenschaften [13]. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel kommt es zu einer sehr großen Grenzfläche der Partikel zum Matrixmaterial [50]. Diese Oberfläche hat einen großen Einfluss auf die Compositeigenschaften, denn die Absorption von Matrixmolekülen ist proportional zur Partikeloberfläche. Dies spielt eine

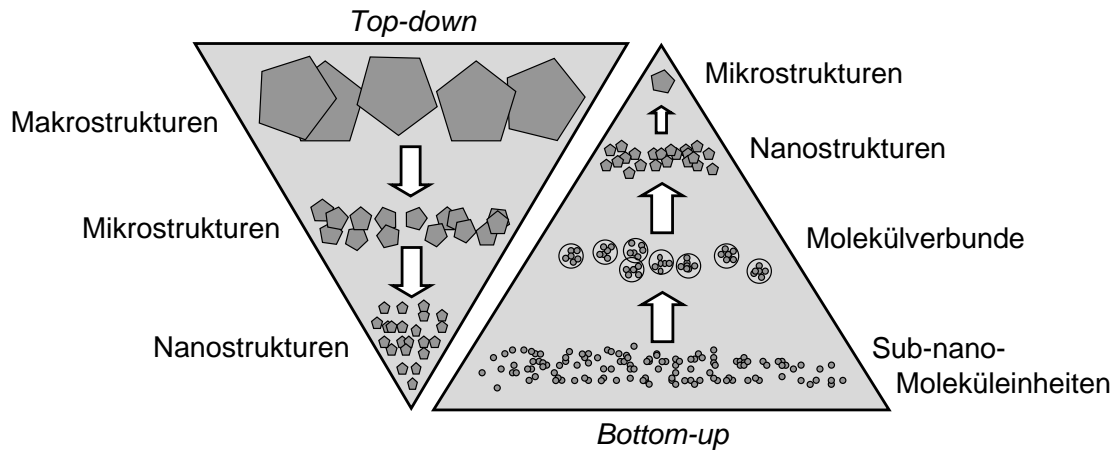


Abbildung 2.1: Skizze der zwei Prinzipien zur Nanostrukturherstellung: *Top-down*-Methode und *Bottom-up*-Methode

wichtige Rolle in der Grenzflächenwechselwirkung und der Ausbildung der Interphase [51]. Außerdem verringert sich der Partikelabstand so, dass er schon bei sehr geringen Füllstoffgehalten in molekularer Größenordnung liegt [50]. Er spielt eine große Rolle bei der Erhöhung der Zähigkeit durch Nanopartikel [52].

2.1.2 Herstellungsverfahren

Prinzipiell können Nanostrukturen mit der *Top-down*- oder der *Bottom-up*-Methode generiert werden. Bei der *Top-down*-Methode werden Makrostrukturen zu Mikrostrukturen und weiter zu Nanostrukturen zerkleinert. Dabei handelt es sich um mechanisch-physikalische Herstellungsverfahren. Bei der *Bottom-up*-Methode werden aus Sub-nano-Moleküleinheiten Nanostrukturen über chemisch-physikalische Herstellungsverfahren aufgebaut [53]. Abbildung 2.1 stellt den schematischen Aufbau der Herstellung von Nanostrukturen anhand der beiden beschriebenen Methoden dar. Abbildung 2.2 zeigt die Einordnung der verschiedenen Methoden der Nanopartikelherstellung in die zwei Prinzipien der mechanisch-physikalischen Zerkleinerung und des chemisch-physikalischen Aufbaus von Nanostrukturen [54, 55]. Sobald Nanopartikel ungebunden oder nicht stabilisiert auftreten, agglomerieren sie.

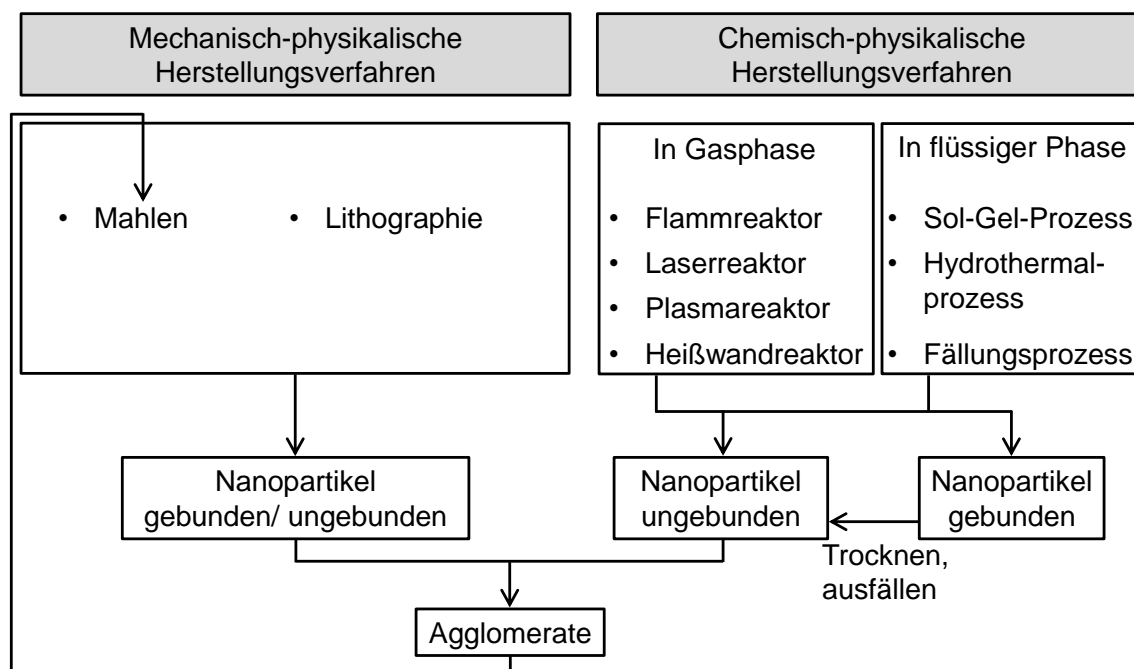


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Methoden der Nanopartikelherstellung

2.1.3 Mechanisch-Physikalische Herstellungsverfahren

Bei der mechanisch-physikalischen Methode zur Herstellung von Nanostrukturen werden Makrostrukturen bis zu Nanostrukturen zerkleinert. Dazu gehören der Mahlprozess [54, 56, 57] und die Lithographie [55, 58].

2.1.4 Chemisch-Physikalische Herstellungsverfahren

Die *Bottom-up*-Methode gemäß Abbildung 2.1 nutzt das physikalisch-chemische Prinzip der molekularen und atomaren Selbstorganisation und Selbstassemblierung. Komplexe Strukturen können gezielt aus Atomen und Molekülen aufgebaut werden, wodurch die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und -form kontrolliert werden können [54]. Die Nanopartikel können als Pulver aber auch als Dispersion im Dispergiermedium direkt hergestellt werden. Als Pulver werden Nanopartikel mittels Flammhydrolyse oder Sprühhydrolyse hergestellt [54]. Dazu gehört der Gasphasenprozess [54, 59–62]. In der flüssigen Phase können Nanopartikel über den Sol-Gel-Prozess (Anhang A) [54], die Fällungsreaktion [54, 56, 57] oder den Hydrothermal-Prozess [54, 56, 57] hergestellt werden. Die nasschemische Synthese von Nanopartikeln findet in der Regel bei niedrigen Temperaturen statt [54, 56, 57], z. B. im Mikrojetreaktor [63].

2.1.5 Agglomeration

2.1.5.1 Agglomerate, Agglomeration und Deagglomeration

Ein großes Problem in der Nanotechnologie ist die Agglomeration. Die Begriffe Agglomerate und Aggregate werden nicht konsistent im Fachschrifttum benutzt [64]. Laut der DIN 53 206 sind Agglomerate Partikelansammlungen, in denen die Partikel über ihre Ecken und Kanten miteinander verbunden sind und deren Oberfläche der kumulierten Oberfläche der Primärpartikel gleicht. Diese Verbindungen sind physikalischer Natur [65, 66]. Nanopartikel agglomerieren aufgrund ihrer großen Oberfläche und den daraus resultierenden Van-der-Waals-Kräften in dem Moment, in dem sie ungebunden oder schlecht stabilisiert vorliegen. Bei den Herstellungsmethoden in der Gasphase oder beim Mahlen von Pulvern liegen nach dem Herstellungsprozess Nanopartikel als Agglomerate vor. Im Sol-Gel-Prozess kann es bei ungenügender Stabilisierung zum Ausfallen der Partikel und dadurch zur Agglomeration kommen. Die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration steigt mit sinkender Partikelgröße an [51]. Um Nanostrukturen zu erreichen, müssen diese Nanopartikelagglomerate wieder in kleinere Strukturen zerteilt werden. Die schematische Abbildung 2.3 zeigt, dass das Zerkleinern der Agglomerate zu Nanopartikeln nicht immer zu einer vollständigen Deagglomeration zu Primärpartikeln führt, sondern dass nach dem Prozess Restagglomerate oder Aggregate vorhanden sein können [46, 67]. Damit Nanopartikel nicht wieder agglomerieren, müssen sie in einem Medium zerkleinert werden, das sie stabilisiert. Hierzu zählt z. B. eine Polymermatrix oder ein Dispergiermedium wie z. B. Wasser (H_2O).

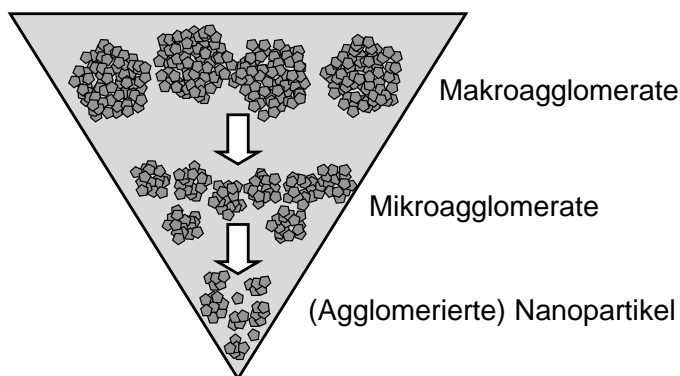


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Deagglomeration von Makroagglomeraten zu kleineren Agglomeraten und Primärpartikeln

Aggregate bestehen nach der DIN 53 206 aus Partikeln, die über Flächen miteinander verbunden sind. Die Oberfläche eines Aggregates ist kleiner als die Summe der Oberflächen der Primärpartikel. Einige Autoren verstehen die Bindung zwischen Partikeln eines Aggregats als chemische Bindung oder Sinterbindung [65, 66]. Diese Aggregate können über mechanische Verfahren nicht weiter zerkleinert werden. Bittmann [67] und Knör [39] beobachteten in ihren Forschungsarbeiten diese Aggregate bei der Verarbeitung von Nanopartikelpulvern. Durch Zerkleinerung der Agglomerate kann die durch den Hersteller angegebene Primärpartikelgröße nicht erreicht werden.

Die Dispergierung von Partikeln in einer Matrix ist immer ein Zusammenspiel von Agglomeration und Deagglomeration. Füllstoffagglomerate können sich also aufgrund von Kompressionskräften bilden, z. B. während des Materialhandlings, Vormischens, Kompoundierens oder Extrusionsprozesses [48]. Für Pigmentpulver werden große Agglomerate gefunden, die sich auf den Scheiben eines Dissolvers bilden. Diese Agglomerate haben die Festigkeit von Agglomeraten, die durch Pelletierung hergestellt werden [48]. Agglomerate können sich auch in den Spalten zwischen Knetblöcken und Extruderwand bilden [68]. Gleiten Partikel übereinander oder werden sie kompaktiert, so reorganisieren sie sich und erhöhen ihre anziehenden Kräfte. Dies hängt von der Partikelgröße ab. Je kleiner die Partikel sind, desto geringer ist die Pulverdichte, desto eher gibt es die Möglichkeit der Reorganisation. Bei Deformation können die Partikel also zu stärkeren Agglomeraten zusammengepresst werden, statt sie zu dispergieren [69]. Der Effekt wird auch im Bereich der Feststoffförderung gefunden, wenn Polymer und Partikel gleichzeitig über den Haupttrichter zugegeben werden [68].

2.1.5.2 Disperse Systeme und Nanopartikeldispersionen

Nanopartikel können als Pulver oder in Dispersionen vorkommen. Ein disperses System besteht aus zwei oder mehr Phasen, wobei die disperse Phase im Dispersionsmittel fein verteilt ist [70]. Eine gewöhnliche Lösung hingegen bildet eine einzige Phase, deren Zusammensetzung auch auf mikroskopischer Ebene homogen ist [71]. Ionen oder Moleküle sind molekulardispers mit einer Größe kleiner als 1 nm verteilt [70, 72]. Dispersionen sind eine heterogene Mischung mindestens zweier Komponenten [71]. Der Dispersitätsgrad gibt dabei den Zerteilungsgrad an [70]. Eine Kolloidlösung besteht

aus Teilchen mit einer Größe in der Größenordnung von 1 nm bis 100 nm. Sie werden auch Sol genannt. Diese Teilchen sind kleiner als die Wellenlänge des Lichts, weshalb sie nicht mittels optischen Mikroskops untersucht werden können. Koagulation ist das Zusammenlagern und Ausflocken der Kolloide. Peptisation ist der umgekehrte Prozess [70, 72]. Befinden sich Teilchen größer als 1 μm in einer Flüssigkeit, so erscheint die Mischung trüb. Handelt es sich dabei um Flüssigkeitstropfen, werden die Gemische Emulsionen genannt; handelt es sich um Feststoffteilchen, nennt man sie Suspensionen. Aufgrund ihrer Masse setzen sich die Teilchen mit der Zeit mehr oder weniger schnell ab [70, 72]. Einzeln vorliegende Nanopartikel in einer Flüssigkeit sedimentieren nicht, sondern bilden ein Sol. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die gravimetrische Sedimentation (Stoke'sche Gleichung) gegenüber der Brown'schen Bewegung vernachlässigbar ist [73]. Es gibt Primär- und Sekundärdispersionen, wobei bei den Primärdispersionen die disperse Phase im Dispergiermedium entstanden ist, Sekundärdispersionen werden durch Mischen von Teilchen in der Matrix hergestellt [74]. Ein Gel ist eine heterogene Mischung eines Gases in einem Feststoff (Xerogel) oder einer Flüssigkeit in einem Feststoff (Lyrogel oder kurz Gel). Der Feststoff bildet ein durchgehendes Netzwerk in einer Flüssigkeit.

Die Stabilität von Dispersionen kann mit dem Zeta-Potential gemessen werden. Eine Dispersion ist stabil, wenn das Zeta-Potential jenseits der ± 30 mV liegt. Bei kleineren Absolutbeträgen kommt es mit der Zeit zu Agglomeration [44, 75].

2.1.5.3 Agglomeratfestigkeit

In trockenen nichtmetallischen Füllstoffen sind die Van-der-Waals-Kräfte die dominanten Kräfte, die zwischen Partikeln wirken und für die Bildung von Agglomeraten verantwortlich sind [47]. Van-der-Waals-Kräfte sind anziehende Kräfte, die entstehen, da sich die Elektronenwolken in Molekülen verschieben [39]. Obwohl die Van-der-Waals-Kräfte eigentlich zu den relativ schwachen nicht-kovalenten Wechselwirkungen zählen, spielen sie wegen der großen Oberfläche der Nanopartikel eine sehr große Rolle im Nanometerbereich [76]. Die Dispergierbarkeit ist die Fähigkeit, ein getrocknetes Pulver in einer Flüssigkeit zu dispergieren [77]. Die Dispergierbarkeit von Pulvern hängt stark von der

Agglomeratfestigkeit ab [47, 78]. Die Van-der-Waals-Kraft zwischen zwei sphärischen Partikeln kann mit Gleichung 2.2 berechnet werden [47, 79].

$$F_{\text{vdW}} = \frac{-H_{\text{H}}}{6D_{\text{P}}^2} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \right) \quad (2.2)$$

Die Van-der-Waals-Kraft F_{vdW} berechnet sich aus der Hamaker-Konstante H_{H} , dem Partikelradius r_1 bzw. r_2 der beteiligten Partikel und dem Partikelabstand D_{P} . Die Adhäsionskräfte zwischen den Partikeln, die Packungsdichte, die Koordinationszahl, die Partikeloberfläche und Partikelgröße sind Faktoren, die die Festigkeit von Agglomeraten bestimmen [80, 81]. Für die Festigkeit σ von Agglomeraten aus sphärischen Partikeln mit dem Durchmesser d_{P} gilt nach einem Modell von Rumpf [80, 81] die Gleichung 2.3 mit der Porosität ε_{P} und den Adhäsionskräften, die im vorliegenden Fall Van-der-Waals-Kräfte F_{vdW} sind.

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon_{\text{P}}}{\varepsilon_{\text{P}}} \frac{F_{\text{vdW}}}{d_{\text{P}}^2} \quad (2.3)$$

Die Porosität ε_{P} kann aus der Bulkdichte ρ_{Bulk} und der Partikeldichte ρ_{P} mit Gleichung 2.4 berechnet werden [47, 78]. Die Bulkdichte ρ_{Bulk} ist die Dichte eines porösen Festkörpers, bei dem die Poren zum Volumen gerechnet werden.

$$\varepsilon_{\text{P}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Bulk}}}{\rho_{\text{P}}} \quad (2.4)$$

Es ergibt sich also eine starke Zunahme der Agglomeratfestigkeit mit kleiner werdender Partikelgröße. Westman und Huggill [82] finden experimentell heraus, dass für sphärische Partikel mit abnehmender Partikelgröße die Porosität zunimmt. Cheng et al. [83] benutzen ein an Rumpf (Gleichung 2.3) angelehntes Modell unter Berücksichtigung von Partikelgrößenverteilungen, Pulverdichte und dem Einfluss der Rauheit auf die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Hartley und Parfitt [84, 85] betrachten in ihrem Modell nur die Van-der-Waals-Kräfte und nicht wie im Modell von Rumpf und Chang alle mittleren Adhäsionskräfte. Kendall [86] vermutet, dass durch die Gleichung 2.3 die Agglomeratfestigkeit überschätzt wird, da Agglomeratdefekte nicht betrachtet werden. Aus diesem Grund wird ein Modell vorgeschlagen, das aus der Bruchmechanik stammt und Defekte, Packungsdichte und elastische Verformbarkeit der Partikel mit betrachtet [86]. Zusätzlich zu den verschiedenen Modellen, die man zur Berechnung der Agglome-

ratfestigkeit heranziehen kann, muss noch erwähnt werden, dass Partikelbruch auch eine Funktion der Wahrscheinlichkeit ist. Hierbei wird gewöhnlich die logarithmische Normalverteilung benutzt, um die Bruchwahrscheinlichkeit von unregelmäßig geformten, spröden Partikeln zu beschreiben [87–90].

2.2 Nanokomposite

Füllstoffe für Kunststoffe sind Zusätze in fester Form, die sich in Zusammensetzung und Struktur wesentlich von der Kunststoffmatrix unterscheiden [4]. Inaktive Füllstoffe dienen der Preisreduzierung, aktive Füllstoffe verbessern mechanische und physikalische Eigenschaften, weshalb man von verstärkenden Füllstoffen spricht. Das polymere Material im Bereich um das Verstärkungspartikel unterscheidet sich in der Struktur und den Eigenschaften von der übrigen Matrix. Polymersegmente können an der Füllstoffoberfläche durch Neben- und Hauptvalenzbindungen gebunden sein, was zu einer Orientierung der Polymerketten führen kann. Diese Struktur führt zu einer Versteifung des Polymers. Dazu müssen möglichst viele Polymermoleküle an der freien Partikeloberfläche gebunden sein, was durch eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix erreicht werden kann. Die Oberflächenenergie der Füllstoffe bestimmt die Partikel-Partikel- und die Partikel-Matrix-Wechselwirkung. Erstere bestimmt die Agglomeration, zweitere die mechanischen Eigenschaften der Materialien. Die Grenzflächenwechselwirkung wird durch die Partikelgröße, spezifische Partikeloberfläche und Oberflächenenergie beeinflusst. Bei großen oder schlecht angebundenen Partikeln kann die Matrix-Füllstoff-Interphase leicht getrennt werden und Debonding (oder auch Haftbruch) findet schon bei geringen externen Spannungen statt [51]. Debonding wird das Ablösen der Matrix von einem Füllstoff unter der Bildung einer neuen Oberfläche bezeichnet. Dabei wird mechanische Energie absorbiert, was die Zähigkeit steigert [49, 91]. Kleine Partikel bilden allerdings Agglomerate, was die Festigkeit und Zähigkeit reduziert [51].

2.2.1 Eigenschaften von Nanokompositen

2.2.1.1 Zähigkeitssteigerung von Nanokompositen

Nanopartikel können in Thermoplaste zu Polymernanokompositen (PNC) eingearbeitet werden, um die Zähigkeit zu erhöhen. Durch deren geringe Größe werden nur geringe

lokale Spannungserhöhungen induziert. Versprödung, wie sie bei Mikropartikeln zu beobachten ist, tritt nicht oder kaum auf [49]. In einigen Arbeiten wird gezeigt, dass neben den zugmechanischen Eigenschaften auch die Zähigkeit für einige Thermoplaste und geringe Konzentrationen von Partikeln erhöht werden kann (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Literatur über PNC mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

Polymer/ Füllstoff	Untersuchte Eigenschaft	reines Polymer	PNC	Partikelgehalt	Literatur
PA6/ SiO ₂	Charpy- Kerbschlagzähigkeit	4,25 kJ/m ²	5 kJ/m ²	2; 3 Gew.-%	[92]
PP/ SiO ₂	Charpy- Kerbschlagzähigkeit	10 kJ/m ²	40 kJ/m ²	0,7 Vol.-%	[93]
PP/ SiO ₂	Bruchzähigkeit	3 kJ/m ²	6,1 kJ/m ²	2 Vol.-%	[93]
PP/ SiO ₂	Izod- Schlagzähigkeit	2,99 kJ/m ²	6,14 kJ/m ²	5 Gew.-%	[94]
PP/ SiO ₂	Charpy- Kerbschlagzähigkeit	2 kJ/m ²	8,5 kJ/m ²	0,84 Vol.-%	[95]
PP/ SiO ₂	Schnellzerreiß- energie	4 kJ/m ²	10 kJ/m ²	2 Gew.-%	[96]
PP/ SiO ₂	Izod- Schlagzähigkeit	29 J/m	36 J/m	1; 2,5 Vol.-%	[97]
PVC/ SiO ₂	Izod- Schlagzähigkeit	4,25 kJ/m ²	8 kJ/m ²	3 Gew.-%	[11]
PC/ SiO ₂	Bruchzähigkeit, G _{1c}	6 MPa√m	11,5 MPa√m	4 Vol.-%	[98]
HDPE/ BaSO ₄	Izod- Kerbschlagzähigkeit	45 kJ/m ²	63,6 kJ/m ²	1 Gew.-%	[99]
PA6/ CaCO ₃	Izod- Kerbschlagzähigkeit	75 J/m	125 J/m	15 Vol.-%	[100]
PP/PA6/ TiO ₂	Biegefestigkeit	50 MPa	65 MPa	3 Vol.-%	[101]
PA66/ TiO ₂	Specific work of fracture	6,89 kJ/m ²	19,49 kJ/m ²	3 Vol.-%	[102]
PVC/ TiO ₂	Charpy- Schlagzähigkeit	2,7 kJ/m ²	6,1 kJ/m ²	28,6 Gew.-%	[103]
Epoxi/ TiO ₂	Charpy- Kerbschlagzähigkeit	40 kJ/m ²	60 kJ/m ²	1 Vol.-%	[49]
PA6/ Clay	Zugfestigkeit	64,2 MPa	83,4 MPa	3 Vol.-%	[104]

Die im Material ablaufenden Mechanismen der Zähigkeitssteigerung sind Crack Pinning, Rissablenkung und -abrundung für spröde Materialien, Scherfließen, Debonding und Mikrorissbildung für duktile Materialien (Abbildung 2.4) [9, 49, 105–108]. Durch diese

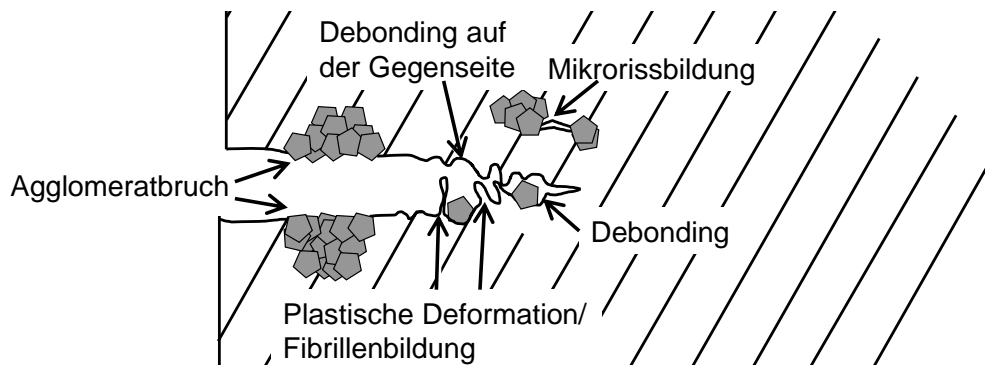


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der beim Bruch ablaufenden Mechanismen Debonding, plastische Deformation und Mikrorissbildung [49]

Mechanismen wird die Rauigkeit der Bruchfläche erhöht. Dies steigert aufgrund der Bildung neuer Oberfläche und plastischer Matrixdeformation die Energie, die während des Bruchs dissipiert wird. Agglomerate hingegen brechen zum einen spröde, zum anderen bildet sich eine geringere Bruchfläche und es gibt weniger plastische Deformation der Matrix, was weniger Energie umwandelt. Zhang et al. [103] finden Anzeichen für duktilen Versagen wie Debonding, Delamination und eine raue Oberflächenstrukturierung der Bruchfläche von Nanokompositen als Grund für eine gesteigerte Schlagzähigkeit. Nach Williams [9] ist die Interpretation der experimentellen Daten oft nicht leicht, da durch die Herstellung große Abweichungen in den Eigenschaften auftreten können. Debonding erlaubt Scherfließen der Matrixligamente zwischen den Partikeln, was die Energieabsorption erhöht [51, 91, 109, 110]. Die Spannung, bei der Debonding stattfindet, ist abhängig von der reversiblen Partikel-Matrix-Haftarbeit [51].

Die Frage, wovon die Zähigkeit bei PNC in der Theorie abhängt, ist bislang nur wenig untersucht worden [9, 17]. Der Zusammenhang zwischen der Zähigkeit von Kompositen und der Partikelgröße wird durch zwei gegensätzliche Effekte bestimmt: 1. Die Erhöhung der Spannungskonzentration bei Mikropartikeln und größeren Partikeln und Agglomeraten führt zu einer Verringerung der Bruchzähigkeit; 2. Die Reduktion der Menge der freien deformierbaren Polymermatrix bei Submikro- und Nanopartikeln führt zu einer Reduktion der Bruchzähigkeit [91, 103, 111]. Folglich muss die Nanopartikeldispersion sehr homogen sein, damit keine unerwünschte Rissinitiierung an großen Agglomeraten stattfindet [91]. Wu [112] schlägt vor, dass semikristalline Polymere dann einen Anstieg der Zähigkeit zeigen, wenn der Abstand - auch Matrix-Ligamentdicke

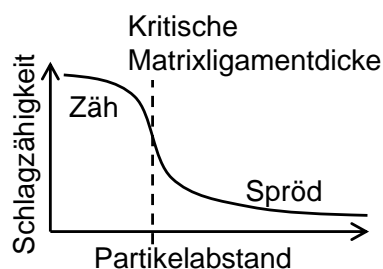


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Schlagzähigkeit vom Partikel-Partikel-Abstand. Bei der kritischen Matrix-Ligamentdicke gibt es einen Zäh-Spröd-Übergang. Sie liegt für PA6 bei $0,3 \mu\text{m}$ [112]

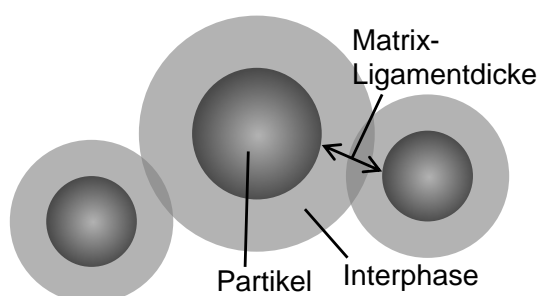


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Partikel, ihrer Interphase und der Matrix-Ligamentdicke

- von Kautschukpartikel einen kritischen Wert unterschreitet (Abbildung 2.5). In Abbildung 2.6 sind Partikel, ihre Interphase und die Matrix-Ligamentdicke schematisch dargestellt. Dieser kritische Wert ist nur vom Polymer abhängig [112]. Es gäbe demnach also bei gleich bleibendem Volumengehalt einen kritischen Durchmesser der Partikel, bei dem es bei weiterer Verkleinerung einen Anstieg der Zähigkeit zu höheren Werten gibt. Der Partikel-Partikel-Abstand kann mit der Bansal-Ardell-Gleichung (Gleichung 2.5) berechnet werden und ist nur abhängig vom Partikelvolumengehalt und dem Partikeldurchmesser [49, 66, 112–115].

$$D_P = \left(\sqrt[3]{\frac{k_G \pi}{6\phi_f} - 1} \right) \frac{d_P}{2} \quad (2.5)$$

Dabei ist D_P der Partikelabstand, d_P der Partikeldurchmesser und ϕ_f der Volumenanteil der Füllstoffe [112, 113]. Für die geometrische Konstante k_G schlägt Wu [112] $k_G = 1$ für ein kubisch primitives Gitter, $k_G = 2$ für ein kubisch-raumzentriertes Gitter und $k_G = 4$ für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter vor [49, 112]. Dieser Ansatz gilt nicht für zufällig verteilte oder koagulierte Partikel. Fiedler et al. [114] finden $k_G = \sqrt{2}$

für Partikel, die sich entsprechend der dichtesten Kugelpackung anordnen, mit einem maximalen Volumengehalt, der dem der dichtesten Kugelpackung entspricht. Er liegt bei 74 %. Für das kubisch-raumzentrierte Gitter gilt bei Fiedler et al. [114] $k_G = \frac{3}{4}\sqrt{3}$ mit einer maximalen Raumauffüllung von 68,0 %. Für zufällig angeordnete Partikel gilt nach Fiedler et al. und Norman et al. [114, 115] Gleichung 2.6.

$$D_P = \frac{2d_p(1 - \phi_f)}{3 \cdot \phi_f} \quad (2.6)$$

Für Partikel in Nylon wird ein kubisches Gitter gefunden ($k_G = 1$) [66, 112].

Wenn der Abstand zwischen der Partikel-Partikel-Oberfläche geringer wird, wird ab einem bestimmten kritischen Abstand Matrixfließen zwischen den Partikeln möglich und es kommt zu einem Übergang von einem spröden zu einem zähen Material. Weite Partikelgrößenverteilung und Flokkulation reduzieren die Effektivität der Zähmodifizierung [112]. Der kritische Wert für den Partikelabstand in Nylon, bei dem Zähmodifikation stattfindet, wird mit $D_P < 0,3 \mu\text{m}$ (unabhängig von der Partikelart) angegeben [112]. Ist dieser Abstand nicht klein genug, kommt es zu einem Sprödbruch.

Ungefülltes Polyamid 6 hat in dünnen Filmen (bis $2 \mu\text{m}$) eine $0,07 \mu\text{m}$ dicke, bevorzugte Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen senkrecht zur Oberfläche, was jedoch nur in Filmdicken kleiner als $0,15 \mu\text{m}$ zu einer Orientierung durchgängig durch die Filmschicht führt [116]. Diese Schicht, die sich auf allen kohärenten Oberflächen bildet (unabhängig vom Aggregatzustand), ist verantwortlich für eine Zähmodifizierung [34]. Für Komposite aus Kautschukpartikeln in Thermoplasten gilt, dass bei Zugbeanspruchung die größte Scherspannung am Partikel äquatorial zu finden ist. Dort liegen die Wasserstoffbrückenbindungen senkrecht zur Beanspruchungsrichtung. Die Wasserstoffbrückenbindungen scheren leicht aneinander ab und erlauben Scherfließen [117], wenn die Partikel-Partikel-Abstände gering genug sind. Dieser Mechanismus wird auch für Polymere gefüllt mit anorganischen Partikeln nachgewiesen. Um Scherfließen des Materials zu erlauben, müssen Debondingprozesse auftreten [34]. In diesem Mechanismus spielen die Partikelart und deren Eigenschaften keine Rolle, sondern sie fungieren als inkohärente Oberfläche, an der sich die Kristalle orientieren [34]. Vor der plastischen Deformation der Matrix tritt Debonding auf, was zu einem Knick im elastischen

Bereich der Spannungs-Dehnungskurve des Zugversuchs führt [8, 34, 91, 100, 118]. Die Partikel-Matrix-Anbindung muss einen gewissen Wert aufweisen, um die Orientierung der Polymere zu verursachen [112]. Überschneiden sich die Interphasen der verschiedenen Partikel, so ist die gesamte Matrix bei erhöhter plastischer Deformierbarkeit im gesamten Material zwischen den Partikeln orientiert [34, 66].

Aus den vorgenannten Gründen spielt die Anbindung der anorganischen Partikel an die Polymermatrix eine entscheidende Rolle für die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen. Yang et al. [102] schlagen folgenden dreistufigen Mechanismus vor: 1. An einzelnen Nanopartikeln wird die Spannung konzentriert, was zur Bildung von Kavitäten und daraus resultierenden großen lokalen Deformationen führt; 2. Kleine Kavitäten wachsen zu Sub-Mikro-Poren zusammen; 3. Diese wachsen sehr schnell zu Mikroporen, was zur Rissinitiierung führt. Bei Yang et al. [102] wird allerdings wegen vorhandener Agglomerate die plastische Deformation des Materials reduziert.

2.2.1.2 Einfluss der Partikel-Matrix-Anbindung auf die mechanischen Eigenschaften

Eine gute Partikel-Matrix-Anbindung ist wichtig, um eine Eigenschaftssteigerung zugmechanischer Eigenschaften zu erreichen [36, 49, 119, 120]. Bei schlechter Anbindung von unbehandelten Partikeln werden die resultierenden mechanischen Eigenschaften von Kompositen aus Polypropylen (PP) hauptsächlich durch die Partikeleigenschaften Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung bestimmt [51]. Durch eine stärkere Anbindung von SiO₂-Nanopartikeln an die Matrix können z. B. die Kerbschlagzähigkeit und die Bruchdehnung nochmals erhöht werden, allerdings wird die Steifigkeit durch eine bessere Anbindung verringert. Die Steifigkeit hängt damit zusammen, wie gut Spannungen über die Interphase von der Matrix auf die Partikel übertragen werden können. Eine nachgiebige Interphase maskiert die Steifigkeit von harten Partikeln bei kleinen Dehnungen [93, 95, 121]. Xu et al. [36] hingegen finden einen starken Anstieg des E-Moduls und der Festigkeit durch bessere Anbindung. Eine gute Anbindung der Partikel an die Matrix führt jedoch nur bis etwa 3 Gew.-% Nanopartikelgehalt zu einer hohen Festigkeit [36], da die schlechte Dispergierqualität bei höheren Füllstoffgehalten eine Verbesserung verhindert [35, 36]. Der E-Modul kann durch Partikel erhöht werden, wenn Debonding nicht im elastischen Bereich der Zugmessung auftritt [108]. Die

Zähigkeit kann in einigen Forschungsarbeiten durch Nanopartikel nicht erhöht werden, da wegen der sehr guten Anbindung der Partikel an die Matrix die Matrix-Moleküle auf der Partikeloberfläche weniger beweglich sind und eine höhere Dichte haben [36, 121]. Folglich ist nicht immer eine sehr gut ausgebildete Anbindung von Vorteil [11].

Lin et al. [108] finden eine erhöhte Izod-Kerbschlagzähigkeit von Polypropylen (PP) durch Kalziumcarbonat (CaCO_3) und erklären diese mit der großen plastischen Deformationszone zu Beginn der Rissinitiierung. Ausgelöst wird diese durch Debonding der Nanopartikel von der PP-Matrix. Die plastische Deformation kann durch Fibrillenbildung auf der Bruchfläche im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden. Die Bruchfläche erscheint rau [39, 108]. Lin et al. [108] weisen darauf hin, dass die Stärke der Partikel-Matrix-Anbindung, die durch Oberflächenbeschichtung eingestellt werden kann, Debonding noch ermöglichen sollte. Folglich kann die Matrix plastisch deformieren. Der nukleierende Effekt der Nanopartikel, der eine höhere Kristallisationstemperatur bewirkt und damit sichtbar gemacht werden kann, reduziert die Sphärolitgröße. Dies vermindert die Brüche entlang den Sphärolitgrenzen und erhöht somit die Zähigkeit. Zugleich führt eine höhere Kristallinität zu einem höheren E-Modul und einer höheren Festigkeit. Eine schlechte Anbindung führt zu geringen Festigkeiten [108].

Je duktiler der Matrixwerkstoff, desto größer ist der Effekt der Nanopartikelverstärkung. Bei duktilen Matrices trägt der Füllstoff in Abhängigkeit von der Haftkraft zwischen den Komponenten den Hauptteil der Spannung. Bei steifen Matrices entwickeln sich größere Spannungen in der Matrix um die Partikel und die Matrix löst sich von der Partikeloberfläche ab [51].

2.2.1.3 Einfluss der Dispersität, Partikelgröße und Konzentration auf die mechanischen Eigenschaften

Die Eigenschaften von Nanokompositen variieren stark mit der Herstellungsmethode. Schon kleine Einflüsse können eine große Wirkung haben [110]. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen nach Tabelle 2.1 geht hervor, dass die Zähigkeit ein Maximum bei vergleichsweise geringen Partikelgehalten (0,7–3 Vol.-%) erreicht. Bei höheren Partikelkonzentrationen nimmt die Zähigkeit wieder ab [49, 119], da die Agglomerate

ration zunimmt [47, 91, 97] und die Anteile der Zonen plastischer Deformation der Matrix verringert werden [110]. Die Komponente, die die wesentliche Energie während des Bruchvorgangs absorbiert, ist die Polymermatrix. Da die Matrixmenge mit Erhöhung der Partikelkonzentration geringer wird, reduziert sich auch die Zähigkeit der Komposites [91, 110]. Die Agglomerate wirken als Fehlstellen und führen zu einer Versprödung der Materialien [91]. Argon und Cohen [118] berechnen theoretisch die kritische Agglomeratgröße für PA6 und CaCO_3 (70 nm), bei der es einen Übergang von sprödem zu zähem Verhalten gibt, mit 2–4 μm .

Einige Autoren finden eine Steigerung des J-Integrals in Bruchversuchen, aber keine Steigerung der Schlagzähigkeit, obwohl in den meisten Fällen Debonding-Prozesse gefunden werden, jedoch keine plastische Deformation der Matrix [91, 100, 118]. Dabei werden Agglomerate im Kerbgrund der Kerbschlagbiegeproben gefunden, die einen Sprödbuch verursachen [100]. Die Zähigkeitssteigerung ist sehr erfolgreich in HDPE, weniger gut in PP und nur sehr gering in PA6 [118]. Reynaud et al. [122] zeigen, welche Mechanismen bei schlechter Dispergierqualität wirken. Kleinere Partikel (12 nm) weisen Agglomerationen im Gegensatz zu größeren Partikeln (50 nm) auf, die gut dispergiert in der verwendeten PA6-Matrix vorliegen. Dies wird auch von anderen Autoren gefunden [34, 91, 111]. Je kleiner die Partikel sind, desto eher agglomerieren sie (vgl. Gleichungen 2.2, 2.3 und 2.4). Damit ist die tatsächliche Agglomeratgröße von sehr kleinen Partikeln größer als die Agglomerat- und Partikelgröße von größeren Partikeln, was bei gleichem Gesamtpartikelanteil in schlechteren mechanischen Eigenschaften der Komposite resultiert [34, 51, 91, 118].

Mit kleinen Partikeln gefüllte PNC führen zu einer höheren Festigkeit, aber auch einer niedrigeren Bruchdehnung im Vergleich zu mit größeren Partikeln gefüllten PNC. Reines PA6 weist die niedrigste Festigkeit und höchste Bruchdehnung auf [122]. Dies wird damit erklärt, dass Agglomerate während des Deformationsprozesses eher wie große, weiche Partikel reagieren [91, 122]. Reynaud et al. [122] finden heraus, dass ein steigender Füllstoffgehalt in einem Anstieg der Festigkeit, jedoch auch in einem Abfall der Bruchdehnung resultiert.

Der Einfluss der Partikelgröße auf PNC ist Thema aktueller Forschungsarbeiten [9, 17]. Ein Größeneffekt bei der Versteifung von Polymeren mit festen Partikeln wird bislang nur selten festgestellt, erkannt wird lediglich eine Abhängigkeit von Volumengehalt und den Eigenschaften der verschiedenen Phasen [9, 122]. Für die Zugabe steifer Partikel von 20–25 Vol.-% wird ein Anstieg des Moduls von 35 % vorausgesagt [118]. Auch der Dispersitätsgrad hat keinen Einfluss auf den Anstieg der Steifigkeit mit dem Füllstoffgehalt [118, 122]. Dies hängt auch damit zusammen, dass der Effekt der Nanopartikel mit steigender Deformation zunimmt, da dann der Effekt der geringeren Mobilität der Polymerketten – Bildung einer starren Interphase – stärker wird [51]. Obwohl teilweise ein linearer Zusammenhang zwischen Partikelgehalt und Steifigkeit gefunden wird, sagt die Theorie (z. B. das Multiphasenmodell [49]) einen nicht-linearen Zusammenhang voraus [5]. Doch für PA6 mit SiO₂ wird auch ein Anstieg von E-Modul und Festigkeit durch Reduktion der Partikeldurchmesser bei relativ großen Partikelgehalten (20 Gew.-%) festgestellt [123]. Die Festigkeit von PP/CaCO₃ steigt bei kleiner werdender Partikelgröße an, reduziert sich jedoch bei eintretender Agglomeration [51]. Eine Übersicht über verschiedene Füllstoffe und den Einfluss der Partikelgröße auf die mechanischen Eigenschaften geben Pukanszky, Zhang et al. und Reynaud et al. [5, 122, 124]. Mit sinkender Partikelgröße steigt die Festigkeit und nur selten der E-Modul. Im Fall von Mikropartikeln erhöht sich das Volumen, in dem Spannungskonzentrationen stattfinden können. Agglomerate und Aggregate wirken als Rissinitiatoren unter dynamischer Belastung [51]. Die Literatur zeigt, dass die Nanopartikel gegenüber Mikropartikeln von großem Vorteil sind [110, 125]. Allerdings agglomerieren kleinere Partikel (im Nanometerbereich) stärker, was die effektive Füllstoffgröße erhöhen kann.

Zusammengefasst gilt für die mechanischen Eigenschaften:

- Nanopartikel erhöhen die Energiedissipation bei Bruch durch Debonding, Mikrorissbildung und plastische Deformation und führen dadurch zu Ausbildung einer raueren Bruchfläche. Der Eintritt dieser Mechanismen wird über die Partikel-Matrix-Anbindung geregelt [39, 51, 91, 103, 108–110].
- Bei einer guten Partikel-Matrix-Anbindung ist eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit, Festigkeit (und Steifigkeit [36]) möglich [93, 95].

- Eine flexible Partikel-Matrix-Interphase kann die Steifigkeit eines PNC reduzieren [93, 95].
- Gut dispergierte Nanopartikel erhöhen die Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit [51, 123].
- Mikropartikel und Agglomerate führen zu Sprödebruch und reduzieren die Festigkeit [91].
- Partikelkonzentrationen über 3 Vol.-% führen zur Agglomeration [47, 91, 97] und dazu, dass der Anteil der plastisch deformierbaren Komponente (Matrix) verringert wird [110] und damit zur Reduktion der Zähigkeit und Festigkeit.
- Je kleiner die Partikel sind, desto eher liegen sie in Form von Agglomeraten in der Matrix vor, was zur Reduktion von Zähigkeit und Festigkeit führt [34, 91, 111, 122].

2.2.1.4 Rheologische Eigenschaften

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von PNC ist wichtig, da sie große Einflüsse auf die Polymerverarbeitung wie Extrusion, Spritzguss und Kalandrieren haben. Außerdem sind die rheologischen Eigenschaften ein wichtiges Mittel, um die Dispersität von Nanopartikeln in Matrices zu untersuchen [126–128]. Einerseits wird gefunden, dass es zu einem linearen Anstieg der G' - und G'' -Moduln über den gesamten Frequenzverlauf kommt und bei Nanopartikelzugabe die Kurven von G' und G'' und η nur parallel verschoben werden [129, 130]. Andererseits, wenn die Partikel-Matrix-Wechselwirkung stärker ist, kann sich der Verlauf der G' - und G'' - und η -Kurven über der Frequenz verändern. Abbildung 2.7 gibt die charakteristischen G' - und G'' - und η^* -Masterkurven für lineare Makromoleküle, Gele und Netzwerke an. Netzwerkartige Strukturen zeigen typischerweise Steigungen der G' - und G'' -Module bei steigender Frequenz zwischen null und 0,5. Ein Plateau, das sich bei kleinen Frequenzen bilden kann [129, 131–133], steht also für eine Netzwerkstruktur der Nanokomposite. Je kleiner die Partikel sind (und je größer die spezifischen Oberflächen der Partikel sind), desto größer ist der Anstieg der Viskosität; bei steigendem Partikelgehalt steigt auch die Viskosität [122]. Wenn Nanopartikel homogen in der Matrix verteilt sind und sich ein dreidimensionales Netzwerk in der Matrix ausbildet, so kann der Nanokomposit im

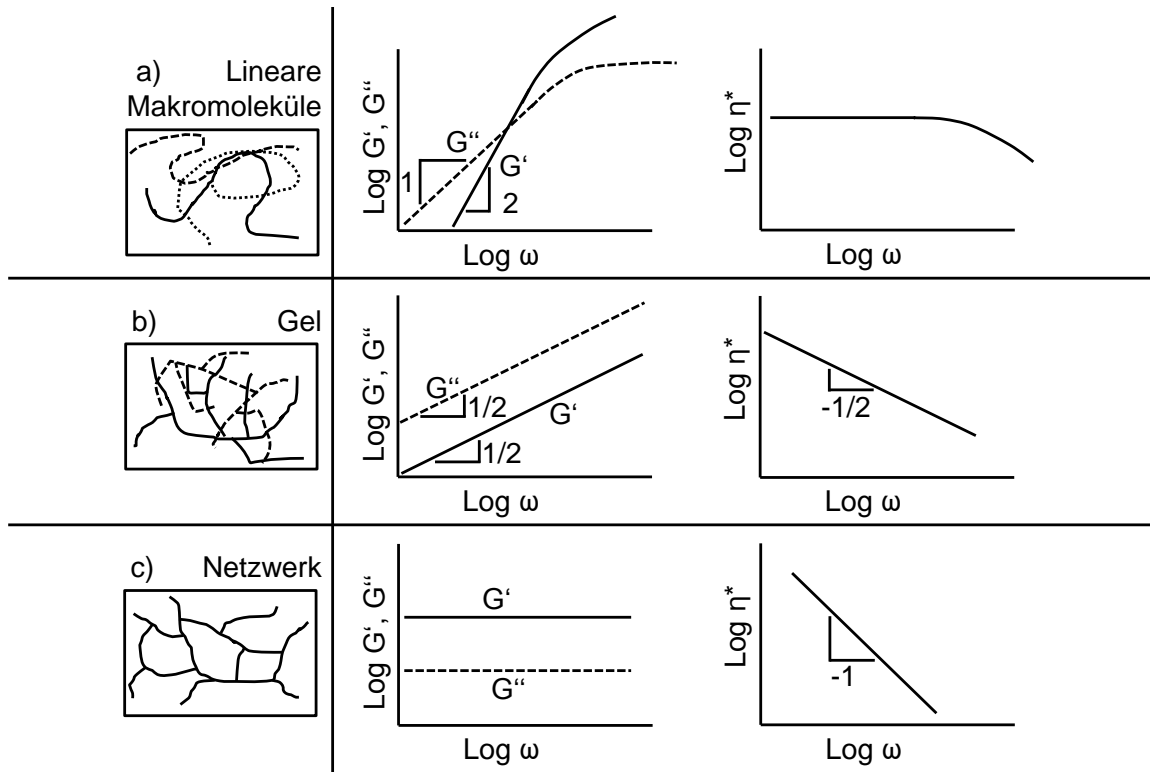


Abbildung 2.7: Rheologisches Verhalten von a) linearen Makromolekülen, b) Gelen und c) Netzwerken [130]

Gegensatz zum reinem Polymer oder zum PNC mit agglomerierten Nanopartikeln eine außergewöhnlich hohe Viskosität zeigen [21, 134]. Hingegen dazu berichten Jain et al. [96, 135] von einem sehr großen Viskositätsabfall (bis zu 90 %) von PP durch die Zugabe von kleinen Mengen SiO_2 -Nanopartikel (0,5 Gew.-%), begründet durch die Adsorption von besonders langen Polymerketten auf der Partikeloberfläche. Dadurch wird die Verschlaufungsdichte geringer und die Viskosität sinkt. Werden die Partikel-Partikel-Abstände geringer, so kommt es zu Verschlaufungen zwischen den auf der Partikeloberfläche gebundenen Polymerketten und zur Erhöhung der Viskosität [135].

Mathematische Modellfunktionen zur Kurvenanpassung helfen die gesamten Fließ- oder Viskositätskurven mit wenigen Kurvenparametern vollständig zu beschreiben. Somit kann z. B. für nicht-Newtonische Flüssigkeiten die Nullscherviskosität bestimmt werden. Es gibt einige Modellfunktionen, die die Scherratenabhängigkeit von Polymeren beschreiben. Für Polymerschmelzen wird oft das Modelle von Carreau verwendet [136]. In diesem Modell sind fünf Parameter relevant:

- Nullscherviskosität η_0 ,
- Relaxationszeit λ ,

- Unendlich-Viskosität $\eta_{\infty} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma})$,
- Fitparameter a und q , die das Gefälle im scherratenabhängigen Teil der Fließkurve charakterisieren.

Mit diesen Parametern ist das Carreau-Modell in Gleichung 2.7 gegeben [136].

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot [1 + (\dot{\gamma} \cdot \lambda)^a]^{\frac{q-1}{a}} \quad (2.7)$$

2.2.1.5 Thermische Eigenschaften

Auch die thermischen Eigenschaften von Thermoplasten werden durch Nanopartikel verändert. Dies ist Folge der strukturellen Veränderung der Matrices durch Nukleierung und deren Einfluss auf Sphärolit- und Kristallitgröße sowie Kristallinität. Eine steigende nukleierende Wirkung erhöht die Steifigkeit und reduziert die Schlagzähigkeit [51]. Der Schmelzpunkt kann durch die Zugabe von Nanopartikeln verringert werden [17, 34–36, 97, 137]. Dies wird durch eine Abnahme der Lamellendicke und eine reduzierte Kristallitgröße erklärt [17, 34, 99, 137, 138]. Der Effekt tritt aufgrund der gebildeten kleinen Kristallite in der Interphase zwischen den Partikeln auf [34]. Dabei gibt es jedoch keine Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und auch bei weiterer Zugabe von Nanofüllstoffen kommt es zu keiner weiteren wesentlichen Veränderung des Schmelzpunktes [17]. Für PA6 z. B. verringert sich die Schmelztemperatur durch 1,8 Vol.-% SiO₂ von 225 °C auf ca. 220,5 °C, gleichzeitig tritt ein zweiter Schmelzpeak bei 213,2 °C auf [17]. BaSO₄ in PP und HDPE führt zu keiner Veränderung der Schmelztemperatur, allerdings werden die Flanken des Schmelzpeaks schmaler, so wird also die Kristallitgrößenverteilung durch die Nanopartikelzugabe schmaler. BaSO₄ wirkt als Nukleierungsmittel und führt zu einer Reduktion der Kristallitgröße [97, 99].

Durch die Zugabe von Nanopartikeln kann die Kristallisationstemperatur aufgrund von Nukleierung erhöht werden [99, 108]. Dies deutet auf eine erhöhte Lamellendicke und Kristallinität bei reduzierter Sphärolitgröße hin [51]. Nanopartikel können die Kristallisation beschleunigen und die Kristallisationsrate erhöhen [97, 104, 137, 139–142]. Die Kristallisationstemperatur von PA6 steigt durch die Zugabe geringer Mengen SiO₂ von 177,6 °C um 11,5 °C an und liegt bei größeren Füllstoffgehalten wieder um etwa

0,6 °C niedriger. Der Kristallisationsgrad variiert jedoch nicht bei steigendem Füllstoffgehalt [17]. Bikiaris et al. [97] zeigen einen gleichbleibenden Kristallisationsgrad bis zu einem Füllstoffgehalt von 2,5 Vol.-%, der bei größeren Gehalten stark ansteigt. Dabei steigt die Kristallisationstemperatur an. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Kristallisationsgrad [34]. Für PA6 ist SiO₂ ein Nukleierungsmittel, denn die steigende Kristallisationstemperatur weist auf einen beschleunigten Kristallisationsprozess hin. Daneben behindert die PA6-Partikel-Wechselwirkung die freie Molekülbewegung. Dieser Effekt wird durch eine Verstärkung der Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix erhöht [17, 108]. Für PA66 wird die Kristallisationstemperatur durch die Anwesenheit von SiO₂-Nanopartikeln, die die Kristallisation behindern, verringert. Bei guter Anbindung zwischen Polymer und Nanopartikel wird die Kettenbeweglichkeit der Polymermoleküle verringert, wodurch das Kristallitwachstum verhindert wird. Den gleichbleibenden Kristallisationsgrad erklären Xu et al. [35, 36] mit der Heterophasennukleierung durch den verwendeten Modifikator, der die Polymerketten chemisch an die Oberfläche der Partikel bindet. Es gibt also eine erhöhte Keimbildungsrate. Eine höhere Kristallinität durch Nanopartikel führt zu einem höheren E-Modul und einer höheren Festigkeit [1, 108].

Die Glasübergangstemperatur verschiebt sich bei guter Partikel-Matrix-Anbindung zu höheren Temperaturen, was auf eine reduzierte Molekülkettenbewegung hinweist [11, 143]. Vor allem wird durch die Zugabe von Schichtsilikaten in PA6 eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur erreicht [144], was die Verarbeitung von PA6 erleichtert.

2.2.2 Agglomerationsanalyse von Nanokompositen

Die Agglomeration wird mit mikroskopischen Methoden über den Dispersionsindex quantifiziert. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Volumengehalt ϕ_f von sphärischen Partikeln dem Flächengehalt α_A einer beliebigen Schnittfläche im Material gleich (Gleichung 2.8), was den Grundgleichungen der Stereologie entspricht [145, 146].

$$\phi_f = \alpha_A \quad (2.8)$$

Suetsugu [147] führt 1990 den Dispersionsindex D mit der Formel 2.9 ein.

$$D = 1 - \frac{\pi}{4A_{\text{ges}}\phi_f} \sum d_i^2 n_i \quad (2.9)$$

Hierbei sind A_{ges} die Gesamtbildfläche, ϕ_f der Füllstoffvolumenanteil, d_i der Durchmesser von Agglomerat i größer als ein kritischer Wert und n_i die Anzahl dieser Agglomerate mit dem Durchmesser d_i .

Die Gleichung 2.9 wird von verschiedenen Autoren für eine quantitative Bewertung der Deagglomeration benutzt [47, 148–150]. Villmow et al. [40] verändern diese Gleichung hinsichtlich der Schnittfläche der Agglomerate A_A , die in mikroskopischen Schnittbildern zu sehen ist, zu Gleichung 2.10.

$$D = \left(1 - f \cdot \frac{A_A}{A_{\text{ges}} \cdot \phi_f} \right) \cdot 100 \% \quad (2.10)$$

Hierbei ist f ein Formfaktor, der Aussagen über die Agglomeratdichte macht. Ist das Agglomerat „aufgebläht“ und mit Matrix gefüllt, so ist f kleiner. Für Kohlenstoffnanoröhren (CNT) wird der Wert von f mit 0,25 abgeschätzt [40]. A_A ist die mittels Mikroskopie festgestellte Gesamttagglomeratfläche summiert aus den Flächen aller Agglomerate größer als eine kritische Größe. Die kritische Größe wird in der Literatur beim Vorhandensein von größeren Agglomeraten (150 μm) auf 5–10 μm gesetzt [40, 46, 148–150]. Das bedeutet, dass alle Agglomerate, die kleiner als der kritische Wert sind, als gut dispergiert angesehen werden [40, 46]. Somit kann sichergestellt werden, dass auch die großen Agglomerate mit dieser Analysemethodem erfasst werden, allerdings reicht dann die Vergrößerung der mikroskopischen Aufnahmen nicht aus, um kleine Agglomerate zu detektieren. In dieser Arbeit wird die kritische Größe auf 1 μm gesetzt.

Für eine quantitative Abschätzung der Agglomeration wird auch die Gesamtfläche der Agglomerate A_A bezogen auf die Gesamtbildfläche A_{ges} betrachtet (Gleichung 2.11) [46].

$$\alpha_A = \frac{A_A}{A_{\text{ges}}} \cdot 100 \% \quad (2.11)$$

Nachteil hierbei ist, dass es keinen Bezug zum Füllstoffgehalt gibt. Komposite, die unterschiedliche Nanopartikelgehalte haben, können also nicht miteinander verglichen werden.

2.2.3 Herstellung von thermoplastischen Nanokompositen

2.2.3.1 Herstellungsmethoden

Es gibt drei verschiedene Methoden, um Polymer-Nanokomposite (PNC) herzustellen: [53]. Das Lösungsmischen [53, 151], die *In-situ*-Polymerisation [53] und das direkte Mischen [53, 57, 151]. Beim direkten Mischen werden die Polymere als Schmelze mit den Nanopartikeln als Pulver oder Dispersion in einem Extruder gemischt. Mit dieser Methode ist es schwierig, gute Dispergierung zu erreichen, da die eingebrachte Energie zur Deagglomeration relativ gering ist. Außerdem kann es zur Polymerschädigung durch die eingebrachte Scherenergie kommen. Es handelt sich jedoch um ein kontinuierliches Verfahren – es besteht also das Potential für den industriellen Einsatz. Kann die traditionelle Methode des Schmelzemischens verwendet werden, so ist dies die effizienteste Methode, um neue Produkte auf den Markt zu bringen, da herkömmliche Herstellungsmethoden übernommen werden können. Lösungsmittel für das Polymer werden nicht benötigt und es muss keine Polymerisationsreaktion stattfinden. Anwendungsgebiete der komponentierten Thermoplaste liegen als Spritzgussteile im Bereich Elektronik, als Fasern im Bereich Sport und Textilien oder im Bereich Schutzausrüstung [53, 57, 151].

2.2.3.2 Gleichläufige Doppelschneckenextrusion

Die Extrusion ist der wichtigste Prozess in der polymerverarbeitenden Industrie [57, 152]. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Nanokomposite über direktes Mischen von Thermoplastschmelzen mit Nanopartikelpulvern und -dispersionen hergestellt. Dies hat sich aufgrund von Schnelligkeit, Einfachheit und Verfügbarkeit bewährt.

Wegen der großen Mischwirkung und der hohen Scherkräfte wird zur Herstellung von Nanokompositen oft der gleichläufige Doppelschneckenextruder eingesetzt [45, 153]. Sein Einsatzbereich liegt im Durchsatz von 1 kg/h bis zu 80 t/h. Er besteht aus einer Antriebseinheit mit Motor, der Kupplung und dem Getriebe sowie dem Verfahrensteil

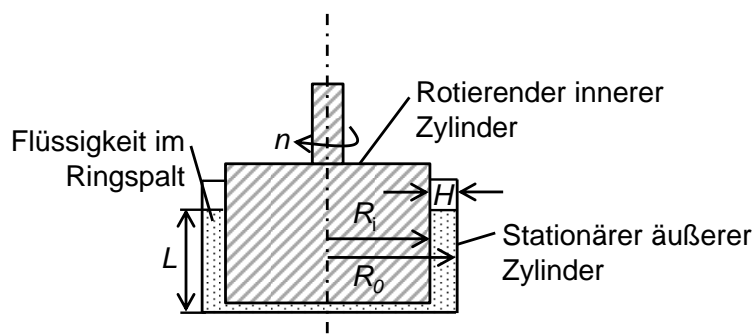


Abbildung 2.8: Skizze eines Zylindersmesssystems mit dem äußeren und inneren Radius (R_0 , R_i), dem Zylinderspalt H und der Drehzahl n zur Berechnung der Schubspannung in einem Zylinderspalt [154]

mit Austrageinheit. Das geringe Spiel zwischen den beiden Schnecken und der Gehäusewand ermöglicht eine fast vollständige Selbstreinigung des Systems. Der modulare Aufbau des Verfahrensteils ermöglicht eine individuelle Anpassung an die jeweiligen verfahrenstechnischen Aufgaben. Eine Vielzahl verschiedener Gehäusetypen und Schneckenelemente können nach dem Baukastenprinzip kombiniert werden [45]. Der Extruder ist so aufgebaut, dass in einem ersten Zugabebereich das Granulat eingezogen wird. In einem zweiten Bereich wird der Thermoplast aufgeschmolzen. Nach der Aufschmelzzone können Entgasungszonen, Schmelzeförderzonen und dispersive und distributive Zonen folgen. Um das Material über die Düse aus dem Extruder herauszubringen, muss im letzten Schritt Druck aufgebaut werden [39]. Dies geschieht üblicherweise mit einer Förderschnecke.

Für Fördererelemente kann die Scherenergie, die über die Schnecke in das Material eingetragen wird, berechnet werden. Die Scherspannung kann im Schneckenspalt, aber auch im Schneckengang aus der Schubspannung τ_i in einem Zylinderspalt, bezogen auf den Innenradius R_i , berechnet werden (Abbildung 2.8) [136]:

$$\tau_i = \frac{M}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2} \quad . \quad (2.12)$$

In diesem Fall ist M das Drehmoment, L ist die Zylinderlänge. Der Schneckenspalt ist das Volumen zwischen Schneckenkamm und Gehäusewand, dort ist die Scherenergie

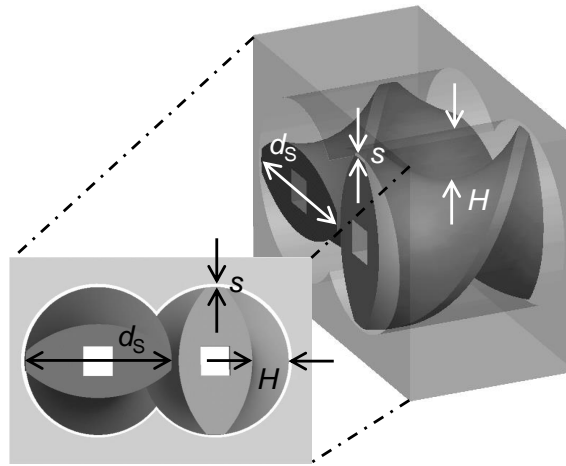


Abbildung 2.9: Förderndes Schneckenelement mit dem Schneckenaußendurchmesser D , der Schneckenkanaltiefe H und dem Schneckenpalt s

am größten. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_i$ entspricht dem Geschwindigkeitsgradienten und wird für den Zylinderspalt berechnet aus [136]

$$\dot{\gamma}_i = \frac{2 \cdot R_0^2}{R_0^2 - R_i^2} \cdot \omega \quad . \quad (2.13)$$

Hierbei ist R_0 der äußere Zylinderradius und ω die Winkelgeschwindigkeit. Für die Viskosität η gilt

$$\eta = \frac{\tau(r)}{\dot{\gamma}(r)} = \frac{R_0^2 - R_i^2}{4\pi \cdot L \cdot R_0^2 \cdot R_i^2} \cdot \frac{M}{\omega} \quad . \quad (2.14)$$

Diese Formeln gelten, solange der Zylinderspalt im Gegensatz zum Radius des Zylinders relativ klein ist [136]. Im Extruderzylinder gilt dann für Fördererelemente mit dem Schneckenaußendurchmesser d_s , der Schneckenkanaltiefe H und dem Schneckenpalt s aus Abbildung 2.9 und der Drehzahl n [47, 154]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi (d_s - 2H) n}{H} \quad (2.15)$$

und

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi (d_s - 2s) n}{s} \quad . \quad (2.16)$$

Die Zahnblöcke werden für eine gute distributive Mischung von thermoplastischen Compounds eingesetzt, da es zu einer Aufteilung in unabhängige Stoffströme kommt [39, 155]. Knetblöcke werden benutzt, um eine gute Quermischung zu erreichen. Da es im Flankenzyklinderbereich – vor allem beim Einsatz von breiten Knetscheiben – zu

großen Schubverformungen kommt, werden sie wegen ihrer guten dispersiven Mischwirkung zur Zerteilung von Feststoffen eingesetzt [39]. Knetblöcke können förderwirksam, förderneutral oder rückfördernd sein. Förderneutrale oder rückfördernde Knetblöcke sind vollgefüllt [155]. Die Leistung von Knetblöcken hängt stark vom Füllgrad ab. Eine detaillierte Beschreibung der zur Verfügung stehenden Schneckenelemente wird von Knör [39] gegeben.

Der Dispersitätsgrad von Nanopartikeln hängt stark von der einwirkenden Schubspannung und der wirkenden Zeit ab und kann mit der spezifischen Antriebsenergie korreliert werden [155]:

$$e = \frac{\bar{t}}{\varrho} \eta \dot{\gamma}^2 = \frac{\bar{t}}{\varrho} \tau \dot{\gamma} = \frac{L_d}{\dot{m}} \quad (2.17)$$

Hierbei stellen e den spezifischen Energieeintrag, \bar{t} die mittlere Verweilzeit, ϱ die Materialdichte, L_d die dissipierte Antriebsleistung und \dot{m} den Massedurchsatz dar. Die Kraft F , die auf zwei Partikel wirkt, ist bei Scherströmung maximal bei einem Angriffswinkel von 45° (Abbildung 2.10).

$$F_{\max} = 3\pi\eta\dot{\gamma}r_1r_2 \quad (2.18)$$

Bei Dehnströmung mit der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ ist die Kraft maximal für Partikel, die in Strömungsrichtung liegen (Abbildung 2.10).

$$F_{\max} = 6\pi\eta\dot{\epsilon}r_1r_2 \quad (2.19)$$

Größere Agglomerate lassen sich also leichter teilen als kleinere und disperses

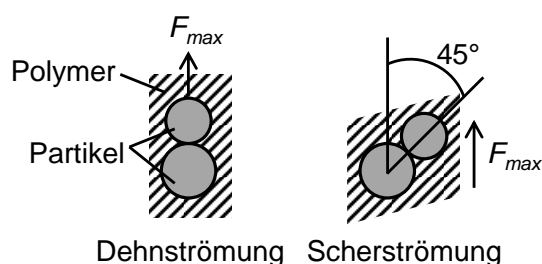


Abbildung 2.10: Schematische Abbildung der Lage von zwei Partikeln, bei der die angreifende Kraft jeweils in einer Dehn- bzw. Scherströmung maximal ist

Mischen wird durch eine Erhöhung der Scherströmung oder Dehnströmung erreicht. Da es leichter ist, hohe Scherströmungen als hohe Dehnströmungen zu generieren, ist die Scherung der dominante Prozess der Dispergierung [153].

Reduziert man die Partikelgröße, so gibt es eine Grenzpartikelgröße, bei der die Adhäsionskräfte die Scherkräfte übersteigen und keine Deagglomeration stattfinden kann [51].

2.2.3.3 Herstellung von Nanokompositen über Pulverzugabe

Nanopartikelpulver agglomerieren, wenn sie ungebunden vorliegen. Um die Füllstoffagglomerate zu dispergieren, muss die Agglomeratfestigkeit überwunden werden [47]. Unter Erhöhung der Dispergierungsenergie werden Agglomerate zerkleinert. Wird die Energie noch weiter erhöht, können Primärpartikel entstehen. Bei weiterer Erhöhung des Energieeintrags kommt es zur Zerstörung der Partikel, mit dem Resultat von Partikelbruchstücken [156]. Bei der Reduktion der Agglomeratgröße finden verschiedene Prozesse gleichzeitig statt: Einarbeitung des Füllstoffs in die Matrix, Benetzung des Füllstoffs mit Matrixmaterial und Eindringen der Matrix in den Füllstoff, Dispergierung, endgültige Benetzung, Distribution und erneute Flokkulation [47, 77, 85, 119, 156, 157]. Der Mechanismus der Füllstoffdispergierung ist sehr komplex. Agglomeration ist ein Zusammenspiel von anziehenden und spaltenden Kräften. Weitere Faktoren sind Partikelart, Partikelgröße, Oberflächenspannung, Konzentration und Scherspannung [51, 150, 158].

Benetzung von Füllstoffen und Eindringen der Matrix

Der Prozess der Imprägnierung der Füllstoffe mit Polymerschmelze ist abhängig von der Porosität und Packungsdichte des Agglomerates, der Oberflächenspannung, der Polymerstruktur (Verzweigungsgrad) und der Schmelzeviskosität [47]. Sobald die Füllstoffoberfläche benetzt ist, dringt die Matrix in das Agglomerat ein.

Unter Benutzung des Kapillardrucks, des atmosphärischen Drucks und des hydrostatischen Drucks im Hagen-Poiseuille'schen Gesetz ergibt sich ein Zusammenhang für

die kapillare Strömung in porösen Materialien (horizontale Kapillare), die Washburn-Gleichung 2.20 [71, 159, 160].

$$l^2 = \frac{\gamma_{L/V} \cdot \cos \theta}{\eta \cdot 2} \cdot r_K t \quad (2.20)$$

Die Eindringtiefe der Flüssigkeit in der Zeit t wird durch l dargestellt. $\gamma_{L/V}$ ist die Oberflächenenergie zwischen Flüssigphase und Gasphase, r_K ist der Kapillarradius und $\cos \theta$ ist der Randwinkel. Daraus ergibt sich die Penetrationsrate $\frac{dl}{dt}$ (Gleichung 2.21).

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_K}{\eta} \frac{\gamma_{L/V}}{4l} \cos \theta \quad (2.21)$$

Um das Eindringen der Polymerschmelze in Agglomerate zu verbessern, sollte die Kapillarwirkung der Agglomerate groß sein. Die Penetrationsrate, die eine Flüssigkeit in einer horizontalen Kapillare hat, wird größer mit zunehmendem Kapillarradius, geringerer Viskosität der Flüssigkeit, kleinem Kontaktwinkel und großer Oberflächenenergie. Besonders poröse Agglomerate zeigen folglich eine bessere Benetzung. Außerdem fördert eine geringe Grenzflächenspannung die Deagglomeration von Nanopartikelagglomeraten [158, 161]. Experimentell wird bereits gezeigt, dass bei geringer Viskosität die Polymerschmelze leichter in Agglomerate eindringt [162–164].

Mechanismen der Füllstoffdispergierung

Das Eindringen der Polymerschmelze in die Agglomerate erhöht zwar den Abstand der Primärpartikel zueinander, doch kann es im entstandenen PNC dennoch zu einer Rissinitiierung oder Rissfortpflanzung an den Berührungspunkten der einzelnen Partikel kommen, was zu einem unerwünschten früheren Versagen des Komposites unter mechanischer Spannung führt [156]. Mit weiterer Dispergierung und Distribution können einzelne Primärpartikel in der Matrix realisiert werden. Der Prozess der Füllstoffdispergierung wird zum größten Teil von der eingebrachten Scherspannung beeinflusst. Die Agglomeratgröße wird durch den Scherenergieeintrag reduziert. Es gibt zwei Mechanismen, die in diesem Prozess auftreten können: Bruch und Erosion (Abbildung 2.11) [44, 47, 158]. Zu Beginn ist die Anzahl der Agglomerate n_i über deren Radius r bei großen Radien besonders hoch. Der Bruch tritt im Material auf und ist ein schneller Prozess, bei dem große Agglomerate in kurzer Zeit in kleinere zerteilt werden.

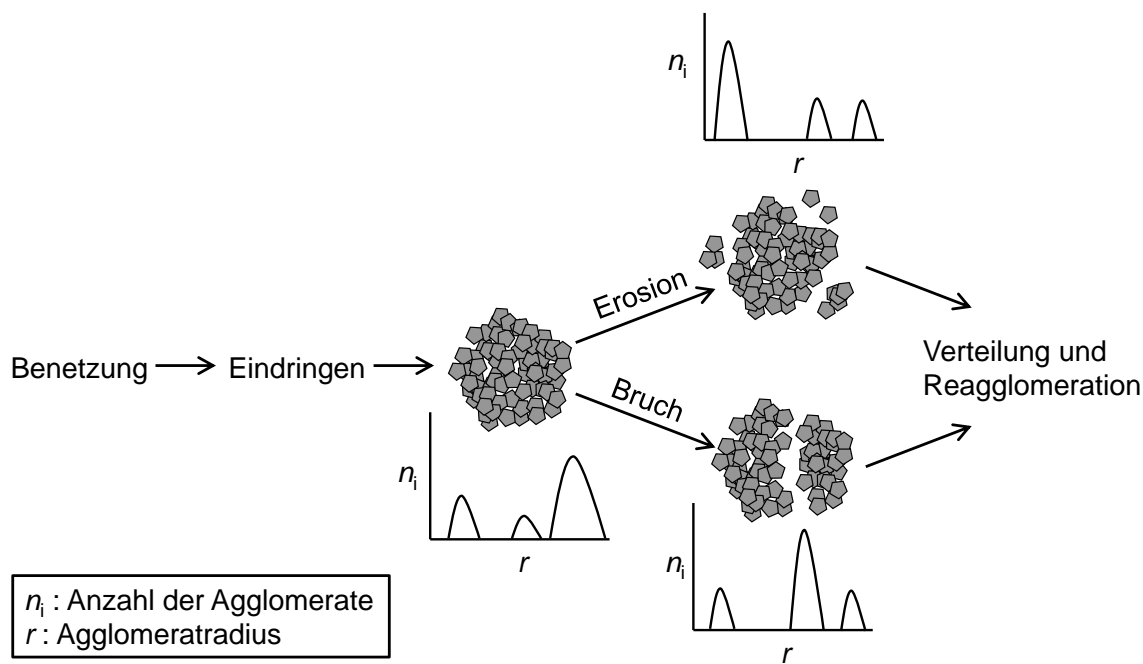


Abbildung 2.11: Schematische Abbildung der Mechanismen, die bei der Deagglomeration auftreten: Bruch und Erosion [47, 165]

Die Anzahl der Agglomerate n_i verringert sich für die sehr großen Agglomerate zu kleineren Agglomeratradien r hin. Die Anzahl der sehr kleinen Agglomerate bleibt gleich. Der Erosionsmechanismus ist ein Oberflächenphänomen, bei dem über einen längeren Zeitraum kleine Agglomerate aus der Oberfläche eines großen Agglomerats erodiert werden. Dazu wird längere Zeit, aber auch eine geringere Scherspannung benötigt als beim Bruchmechanismus. Die Anzahl n_i der Agglomerate mit kleinem Radius nimmt bei Erosion stark zu, die Anzahl der größeren Agglomerate verringert sich. Die Geschwindigkeit der Dispergierung wird vom Verhältnis von angelegter Scherspannung zu Agglomeratfestigkeit bestimmt. Aus diesem Grund wird dieser Prozessschritt bei der Deagglomeration von Nanopartikelagglomeraten als einer der wichtigsten eingestuft, da er die Deagglomerationsrate bestimmt [44, 47, 158].

Die Deagglomeration wird durch reduzierte kohäsive Agglomeratspannung erleichtert, die durch eine Infiltration der Matrix in die Agglomerate erreicht werden kann. Die Infiltration funktioniert umso besser, je niedrigerviskoser die Matrix ist [47]. Kirchhoff [166] beweist jedoch, dass der Zerkleinerungsgrad von TiO_2 in Silikonöl bei höherer Viskosität in einem Extruder deutlich besser ist. Folglich gibt es zwei gegensätzliche Effekte der Matrixviskosität (dadurch geringere Scherkräfte). Zum einen führt eine geringe Ma-

trixviskosität dazu, dass das Material leichter in das Agglomerat eindringen kann und die Agglomeratfestigkeit sinkt. Zum anderen wird der spezifische Energieeintrag jedoch kleiner durch geringe Matrixviskosität, wodurch der Dispersitätsgrad schlechter wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2.12 dargestellt. Die endgültige Benetzung der Partikel verdrängt die restliche Luft aus der Partikel-Schmelze-Interphase. Für die endgültige Benetzung muss genügend Matrix zur Verfügung stehen, um die gesamte Partikeloberfläche zu benetzen. Dies ist besonders für Partikel mit großer spezifischer Oberfläche schwierig [77, 153, 157].

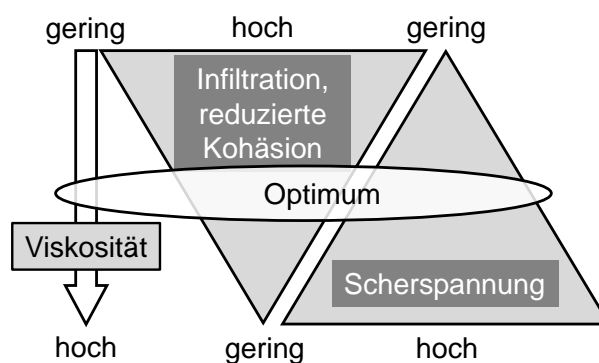


Abbildung 2.12: Schematische Abbildung der gegensätzlichen Auswirkungen der Viskosität auf die kohäsive Agglomeratfestigkeit und die wirkende Scherspannung im Extruder

Der Deagglomeration wirkt die Agglomeration entgegen. Agglomeration tritt bei hohen Drücken, hohen Scherspannungen und hohen Verweilzeiten auf [150]. Neben hohen Scherspannungen ist auch eine geringe Partikelkonzentration zur Deagglomeration förderlich, denn Agglomeration tritt auf, wenn Partikel kollidieren [158].

Extrusion von Nanokompositen

Die Festigkeit, Zähigkeit und Bruchdehnung eines Nanokomposits hängen stark mit dem Dispersitätsgrad zusammen [14, 38, 39, 41, 43, 47, 49, 108, 167–170]. Insbesondere die Erhöhung der Zähigkeit wird durch größere Agglomerate negativ beeinträchtigt [5, 35, 37, 38].

Die Verspinnbarkeit – Verspinnen ist ein wichtiger Verarbeitungsschritt für PA – wird besser mit guter Partikel-Matrix Anbindung und hohem Dispersitätsgrad [43]. Bei dem Bestreben, die Deagglomeration durch die Erhöhung des Scherenergieeintrags zu verbessern, kann der gegenläufige Effekt eines Kettenabbaus in der Polymermatrix

eintreten. Drei Temperaturregionen führen im Extrusionsprozess zu Polymerkettenveränderung (abhängig von Polymer und Prozessbedingungen) [171]:

- Geringe Temperaturen führen zu Zersetzung durch mechanische Spaltung;
- Mittlere Temperaturen führen zu Polymerwachstum;
- Hohe Temperaturen führen zur Spaltung der Polymermolekülketten.

Durch Erhöhung der Extrusionstemperatur verringert sich die Schmelzeviskosität, folglich verringert sich die Scherwirkung und die Deagglomeration bei gleichzeitigem Kettenabbau [172].

Im Doppelschneckenextruder wird bis zu 80 % der mechanischen Scherenergie in der Plastifizierungszone in das Material eingetragen [39, 153, 173, 174]. Durch die hohe Schubspannung, die bei diesem Vorgang wirkt, wird die Güte der Dispergierung in diesem Bereich maßgeblich bestimmt [39, 175]. Aus diesem Grund kann eine Mehrfachextrusion ein wirksames Mittel sein, um einen guten Dispersitätsgrad von pulverförmigen Nanopartikeln in einer thermoplastischen Matrix zu erreichen. In einem ersten Extrusionsschritt wird das Nanopartikelpulver zu einem Masterbatch in die Thermoplastschmelze eingearbeitet. Der Schmelzestrang aus der Extruderdüse wird abgekühlt und granuliert. Das Granulat wird getrocknet und in einem zweiten Extrusionvorgang dispergiert. Durch die hohe Partikelkonzentration des Masterbatches ist die Viskosität der Schmelze im Extruder und auch der Scherenergieeintrag besonders hoch. Nach Granulierung und Trocknung wird der dispergierte Masterbatch in einem dritten Verarbeitungsschritt mittels Extrusion auf die Zielkonzentration der Nanopartikel verdünnt [39, 40, 170, 172]. Die Steifigkeit, Zähigkeit und Bruchdehnung kann durch eine Mehrfachextrusion und einer daraus resultierenden besseren Deagglomeration gesteigert werden. Dies zeigt sich dann vor allem in einer erhöhten Bruchdehnung. Eine durch die mechanische und thermische Einwirkung resultierende Matrixdegradation reduziert jedoch diese Erhöhung teilweise wieder [170].

Bei Ess et al. [153] erweist es sich als vorteilhaft, Partikel und Matrix im Haupttrichter zuzugeben, und nicht erst hinter dem Aufschmelzbereich. Dies gilt genauso für PA66 gefüllt mit TiO_2 [39]. Der Grund dafür kann in der geringen Viskosität im mittleren

Tabelle 2.2: Relevante Auswirkungen von Extrusionsparametern auf die Eigenschaften von PNC

Parameter	Auswirkung	Referenz
Hohe Verweilzeit	Reagglomeration	[150]
Knetblock- schneckenelemente	Agglomeration im Bereich mit hoher Scher- spannung	[48, 150]
Aufstau durch rückfördernde Schneckenelemente	hoher Dispersitätsgrad und hohe Matrixde- gradation durch Scherung, erhöhte Tempe- ratur	[40, 46]
Hoher Druck (138 bar)	niedriger Dispersitätsgrad, Agglomerate bil- den und verfestigen sich	[150]

Bereich des Extruders und dadurch stattfindender Flokkulation liegen [150]. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über wichtige Extrusionsparameter und ihre Auswirkung auf die Dispersität von PNC. Eine gute Partikel-Matrix-Anbindung hilft, um gute Dispergierung der Partikel in der Matrix zu erreichen, da die Scherkräfte der Matrix auf die Partikel übertragen werden können [149]. Oberflächenmodifizierung kann ein geeignetes Mittel sein, Agglomeration zu verringern, allerdings müssen bei der Herstellung von Nanokompositen Kosten und Nutzen abgestimmt werden [125]. Bikiaris et al. [97] zeigen auch, dass eine gute Partikel-Matrix-Anbindung nicht automatisch in einer besseren Dispergierung resultiert.

Die CNT-Füllstoffkonzentration zeigt eine Auswirkung auf die Partikelgrößenverteilung. Bei Erhöhung des Füllstoffgehalts wird die Anzahl der kleinen Agglomerate kleiner und die Anzahl der großen Agglomerate größer, der Dispersitätsgrad wird schlechter [40]. Für verdünnte Materialien (Mehrfachextrusion eines Masterbatches) gilt, dass sich ihr Dispersitätsgrad verbessert, je geringer der Füllstoffanteil ist [46, 111, 149].

Über Doppelschneckenextrusion können die Deagglomerationsgrade von PNC, die mittels *In-situ*-Polymerisation hergestellt sind, nicht erreicht werden [17]. Trotzdem kann es zu einem Anstieg der Kerbschlagzähigkeit, der Festigkeit, des E-Moduls und der Bruchdehnung durch Nanopartikel kommen [17, 93].

Die vom spezifischen Energieeintrag abhängige Schnittfläche A der Agglomerate kann sich nach dem Potenzgesetz $(dA/dt) = -k \cdot A$ verhalten, mit der materialspezifischen Konstante k [44, 46]. Daraus resultiert, dass es nicht möglich ist, alle Agglomerate restlos aufzuspalten. Es werden in allen verdünnten Materialchargen Restagglomerate gefunden [39, 46].

2.2.3.4 Nanokompositherstellung aus Nanopartikelpulvern – Problemstellungen

Sicherheit

Die geringe Größe und daraus resultierende große Oberfläche führt zu einer besonders hohen Reaktivität von Nanopartikeln. Es gibt bisher keine Publikation über menschliche Erkrankungen, die durch die Exposition mit synthetischen Nanomaterialien ausgelöst worden wären. Allerdings lassen einige wissenschaftliche Ergebnisse darauf schließen, dass es ein Gefährdungspotential durch Nanopartikel gibt [176]:

- In Tierversuchen werden Entzündungsreaktionen im Bereich der Atemwege und Lungenbläschen sowie Lungenfibrose gefunden.
- Einige Nanopartikel ähneln in der Struktur faserförmigen Stäuben wie z. B. Asbest. CNTs haben in tierexperimentellen Untersuchungen ähnliche Veränderungen wie Asbest gezeigt.
- Bei einigen Nanopartikeln gibt es ein Risiko von unerwarteten chemischen Reaktionen, Bränden oder Explosionen.

Feine Stäube, wie es auch Nanopartikelpulver sind, werden normalerweise über die Atemwege aufgenommen. Nanopartikel sind so klein, dass sie Gewebe durchdringen und nach dem Einatmen über die Lungenbläschen in den Blutkreislauf gelangen können. Ob die Nanopartikel über die Haut aufgenommen werden können, ist noch nicht abschließend geklärt [176]. Viele Nanomaterialien werden als unproblematisch angesehen, wenn sie in gebundener Form vorliegen [125]. Dadurch senkt sich die Inhalationsgefahr. Der Arbeitsschutz ist deshalb vor allem bei den staubförmigen und freien Nanopartikeln und Produkten, die Nanopartikel enthalten, von erhöhter Wichtigkeit [177]. Gibt es zu einem spezifischen Nanomaterial keine gesicherten wissenschaftlichen Nachweise zum Gefährdungspotential, so sollte dieses Material wie ein gesundheitsgefährdender Stoff

betrachtet werden. Das Gefährdungspotential hängt entscheidend von der Expositionsmenge ab [176, 178]. Deshalb sollte die Exposition von freien Nanopartikeln so gering wie möglich gehalten werden [179].

Qualität

Das Ziel während der Kompoundierung von Nanopartikelpulvern in Thermoplasten ist, eine möglichst gute Dispergierung der Partikel in der Matrix zu erreichen. Dafür werden hohe Scherraten in der Matrix benötigt. Dies führt jedoch zu einer mechanischen Beanspruchung der Polymermatrix [39]. Des Weiteren ist die Einwirkdauer der Scherspannung ausschlaggebend für das Ergebnis der Dispergierung [155]. Eine längere Einwirkdauer führt jedoch zu einer thermischen Belastung der Matrix. Um dem entgegen zu wirken, kann die Extrusionstemperatur reduziert werden. Allerdings erhöht sich dadurch die Viskosität des Polymers, wodurch es zu größeren spezifischen Energieeinträgen ins Material kommt (Gleichung 2.17), also einer mechanischen Schädigung des Polymers. Außerdem erhöht sich die Temperatur des Polymers durch die mechanische Beanspruchung [39]. Es wirken also entgegengesetzte Mechanismen. Ein großer Teil der Energie wird im Aufschmelzbereich in das Material eingebracht [39]. Mehrmaliges Aufschmelzen führt zu einer großen Belastung der Polymermatrix, folglich einem Abbau des Molekulargewichtes, allerdings auch zu einer guten Dispergierung von Pulvern in der Matrix [39, 180, 181]. Um diese Degradation gering zu halten, und somit eine gute Qualität der Matrix zu erreichen, wird eine Einfachextrusion mit geringem spezifischen Energieeintrag bei guter Dispersionsqualität der Nanopartikel in der Matrix angestrebt. Durch die Zugabe von bereits in einem Medium vordispersierten Nanopartikeln im Extrusionsprozess kann die Qualität der Dispersion im Nanokomposit bei gleichzeitiger guter Qualität der Matrix gesichert sein. Ein auftretendes Risiko ist jedoch eine Matrixdegradation aufgrund von Reaktionen mit dem Dispergiermedium oder das einer Materialverschlechterung aufgrund der Bildung eines Blends mit dem Dispergiermediums.

Wirtschaftlichkeit

Die Mehrfachextrusion ist ein aufwendiger und teurer Prozess, um Nanoverbundwerkstoffe herzustellen [39]. Die Industrie wendet diese Herstellungsmethode bislang kaum an, da sie sich für die wenigsten Materialien rentiert. Bislang lohnt sich das Verfahren

nur bei hochpreisigen Polymeren wie PEEK [39]. Ziel ist es also, die notwendigen Extrusionsschritte zur Herstellung von PNC mit guter Qualität zu reduzieren, z. B. über Zugabe von Nanopartikeldispersionen zur Thermoplastschmelze. Dabei muss jedoch betrachtet werden, wie kostenintensiv die vorherige Erzeugung der Nanopartikeldispersionen ist. Die Dispersionen werden entweder *in situ* synthetisiert oder *a priori* im Dispergiermedium dispergiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch keine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt.

2.2.3.5 Herstellung von Nanokompositen über Sekundärdispersionen

Die Schwierigkeit bei der Extrusion unter Zugabe von Nanopartikelpulvern liegt also im Erreichen einer Dispersität, bei der optimierte Nanokomposite entstehen. Agglomerate entstehen aus nicht gebundenen Nanopartikel. Eine Lösung für dieses Problem ist die Zugabe von gebundenen Nanopartikeln, die schon deagglomeriert vorliegen. Die Nanopartikel können in einem Dispergiermedium wie Wasser, Öl, Polyzucker, etc. deagglomeriert werden.

Durch die Wahl geeigneter Dispergiertechniken (z. B. Dissolver, Perlmühle oder Ultraschall) und geringerer Viskosität des Dispergiermediums können kleinere Agglomerate, Aggregate und Primärpartikel hergestellt werden. Eine Reagglomeration wird z. B. durch Dispergiermittel und ein geeignetes Dispergiermedium verringert oder unterdrückt. Eine Stabilisierung (sterisch [182], elektrostatisch [17]) der Nanopartikel kann helfen, gute Dispersionen zu erhalten. Somit ist die Ausgangssubstanz, die man im Extrusionsprozess zur Herstellung von Nanokompositen benutzt, von guter Dispersionsqualität. Ziel ist es, im Herstellungsprozess diese gute Qualität zu erhalten. Eine Reagglomeration während der Extrusion z. B. durch Phasen, in denen die Nanopartikel ungebunden vorliegen, muss unterdrückt werden. Weiterhin müssen die Partikel aus dem Dispergiermedium in die Polymermatrix übergehen. Der Mechanismus, der bei der Herstellung von Nanokompositen durch Dispersionszugabe wirkt, ist Diffusion. Im Gegensatz dazu ist bei der Zugabe von Pulvern die Scherung der ausschlaggebende Mechanismus [183]. Das Dispergiermedium kann wieder entzogen werden (z. B. Wasser, Ethanol, überkritische Fluide [184, 185]) oder in der Polymermatrix verbleiben (z. B.

Wachse, Polysorbate). Doch die Partikel können bei nicht genügender Stabilität in der Matrix reagglomerieren [186, 187].

Karger-Kocsis [125] kommentiert über die wasserbasierte Dispersion von Nanofüllstoffen in Thermoplasten, dass sie eine gute Methode sei, um dem Gesundheitsrisiko der Nanostäube aus dem Weg zu gehen. Er geht weiterhin davon aus, dass der Einsatz von Nanopartikeln nur in wenigen Fällen zu einer Erhöhung der Zähigkeit führt. Einen guten Ansatz sieht er darin, Zähmodifizierer und Nanopartikel zusammen in einem Dispergiermedium im Extrusionsprozess zuzugeben.

Bei der Zugabe von Partikelschlämmen in die Polymerschmelze („Slurry Prozess“) können diese druckbeaufschlagt [182] oder drucklos [188] zugeführt werden. Wird die Nanopartikel-Wasser-Suspension vor dem Aufschmelzen mit Polymergranulat oder -pulver gemischt, so können sehr gute Dispersionsqualitäten erreicht werden [188, 189]. Die Zugabe von aufgeschlämmten Nanopartikeln hat Vorteile gegenüber der Zugabe von Nanopartikelpulvern. Erstens wird der Füllstoff vor der Extrusion deagglomeriert. Zweitens ergibt sich eine Vormischung zwischen Partikeln und Polymer am Extruderhaupttrichter. Drittens ist die wirkende Scherenergie größer, da der Füllstoff schon am Haupttrichter zugegeben wird [188]. Die Bruchdehnung und die Kerbschlagzähigkeit von über diese Methode hergestellten PP-Kalziumkarbonat-Nanokompositen kann bei relativ hohen Füllstoffgehalten von 22–25 Gew.-% Kalziumkarbonat gesteigert werden. Die Materialien, die zum Vergleich aus Kalziumkarbonat-Pulvern hergestellt werden, zeigen keine erhöhte Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit. Die Erklärung dafür liegt bei einer über ein optisches Mikroskop nachgewiesenen besseren Dispergierung über den „Slurry Prozess“ [188]. Die Zugabe von wässrigen Nanopartikeldispersionen im Verlauf der Extrusion verbessert die Dispersionsqualität, den E-Modul und die Bruchdehnung bei gleichbleibender Festigkeit im Gegensatz zu reinem Polymer oder mit Pulvern verstärktem Polymer [182, 190]. Das Material muss vollständig aufgeschmolzen sein, bevor der „Partikel-Schlamm“ zugegeben wird [182].

Auch Schichtsilikat-Nanokomposite zeigen gesteigerte Eigenschaften bei interkalierten und exfoliierten Schichtsilikatstrukturen, wenn Polymer, Modifikator und Phasenvermitt-

ler am Haupttrichter und ein Schichtsilikatschlamm nach dem Aufschmelzbereich der Extruderschnecke zugegeben werden. Das Wasser erhält seine Wirkung dadurch, dass es sich beim Vermischen und Verdampfen in sehr kleine Tropfen zerteilt [183].

Die Zugabe von vorher in Wasser dispergierten Nanopartikeln unter Druck kann den Dispersitätsgrad der eingesetzten Suspension im Produkt erhalten [182]. Die Zugabe von Dispersionen unter Druck führt zu besserer Dispergierung der Nanopartikel als bei Pulverzugabe. Für PP genügt es, wenn der Druck im Extruderzylinder unterhalb des Dampfdrucks von Wasser ist. Das Wasser verdampft also an der Zugabestelle der Suspension. Die Feuchte, enthalten durch die Zugabe von Wasser, wird z. B. über Entgasung wieder entfernt [182, 191]. Hierbei kann der Stabilisator, wenn er wasserlöslich ist, mit entfernt werden [191]. Es muss genügend Extruderschneckenlänge für das Mischen der Partikel mit der Matrix zur Verfügung stehen. Die Abdichtung wird über die Schneckenkonfiguration kontrolliert. Kurz vor der Zugabestelle der Suspension im Extruderzylinder wird über ein rückwärts förderndes Schneckenelement abgedichtet. Der Schmelzedruck ist dadurch an dieser Stelle geringer. Zur Verteilung der Nanopartikel und Verhinderung von Agglomeration wird zweimal die Kombination eines vorwärts fördernden Knetblocks gefolgt von einem rückwärts fördernden Knetblock im Bereich zwischen Dispersionszugabe und Abdichtung zur Entgasung verwendet [182]. Die resultierenden mechanischen Eigenschaften von z. B. CaCO_3 -Nanokompositen sind abhängig vom Polymer: Für PP kann eine Verbesserung der Izod-Schlagzähigkeit und eine Verbesserung der Zugeigenschaften erreicht werden, für Polybutylterephthalat (PBT) und Polycarbonat (PC) kann bei leichter Verbesserung der Zugeigenschaften nur eine Verringerung der Schlagzähigkeit erreicht werden [182].

Für Dispersionen aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT), die in PP unter Druck zugegeben werden, ist die Dispersionsqualität im PNC auch bei der wasserbasierten Zugabe von Nanopartikeldispersionen abhängig vom Partikelgehalt [191]. Bei geringen Gehalten (0,1 Gew.-%) wird eine gute Dispersion erreicht, bei steigendem Partikelgehalt steigt auch die Größe der Agglomerate. Doch schon bei 0,5 Gew.-% können Agglomerate im Material nachgewiesen werden [191].

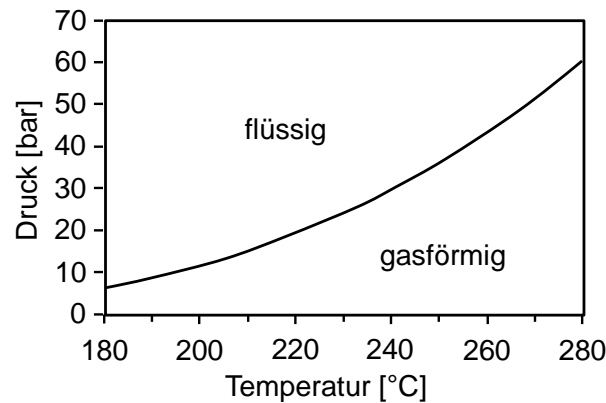


Abbildung 2.13: Dampfdruckkurve von Wasser über PA6-Schmelze abhängig von der Temperatur [17]

Zusätzlich zu wasserbasiertem Mischen, können auch überkritische Flüssigkeiten wie überkritisches CO_2 als Trägermedium für Nanopartikel benutzt werden [185].

2.2.3.6 Herstellung von Nanokompositen über *in situ* hergestellte Primärdispersionen

Sobald sich aus Nanopartikeln einmal Agglomerate und Aggregate gebildet haben, ist es schwierig diese wieder auf die Primärpartikelgröße zu zerkleinern [44]. Aus diesem Grund werden *in situ* hergestellte Nanopartikeldispersionen eingesetzt, da sie Primärpartikelgröße aufweisen können.

In situ hergestellte Nanopartikeldispersionen werden von Garcia et al. [17, 192] im Extrusionsprozess zu Thermoplasten zugegeben. Dabei werden kolloidale SiO_2 -Dispersionen (Partikelgröße 10–20 nm) in PA6 (Relative Viskosität = 2,2) eingearbeitet. Damit das Wasser der Dispersion nicht verdampft, ist der Druck in der Reaktionszone höher als der Dampfdruck des Wassers bei der im Extruder herrschenden Temperatur. Der Druckabfall bei der Entgasung des Wassers muss so schnell stattfinden, dass sich keine destabilisierenden Schäume bilden können. Der Verlauf des Dampfdrucks von Wasser über PA6 ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Es wird ein Schneckendesign mit Blistern als Abdichtungselemente mit einer Drehzahl von 250 min^{-1} und einem Durchsatz von 6 kg/h für die Herstellung von Compounds mit unterschiedlichen Konzentrationen gewählt. Die Zuführung der Dispersion erfolgt nach der Aufschmelzzone bei 30 bar. Das Molekulargewicht (M_w) steigt für die hergestellten Materialien im Gegensatz zum reinen PA6 um 14,6 % an. Mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) kann eine

Steigerung der Module (E' und E'') festgestellt werden. Eine Zugabe von kolloidalen SiO_2 -Dispersionen in einer Hochdruck-Reaktionszone führt zu Agglomeration, die jedoch nicht quantifiziert wird [17, 192].

Garcia [17] untersucht auch den Unterschied zweier SiO_2 -Nanopartikel zugegeben in PP (3,9 Vol.-%). Zum einen wird ein wässriges kolloidales SiO_2 -Sol, zum anderen ein SiO_2 -Pulver benutzt. Im Vergleich kann eine bessere Dispergierqualität der kolloidalen SiO_2 -Partikel in der Matrix erreicht werden, als bei den in Pulverform Zugegebenen. Bei letzterem können kleine Agglomerate beobachtet werden. Die kolloidalen Partikel liegen sehr gut dispergiert in der Matrix vor. Der E-Modul ist bei beiden Partikelarten ungefähr gleich. Die Zugfestigkeit ist bei den pulverförmigen Partikeln größer als beim reinen PP. Die kolloidalen Partikel reduzieren die Zugfestigkeit jedoch. Die Izod-Kerbschlagzähigkeit kann von $3,44 \text{ kJ/m}^2$ durch die Partikelpulver auf $4,17 \text{ kJ/m}^2$ erhöht werden, durch die kolloidalen Partikel kann sogar ein Wert von $5,77 \text{ kJ/m}^2$ erreicht werden. Für beide Arten der Partikelzugabe wird die molare Masse und Viskosität der hergestellten Materialien reduziert, während die Kristallinität gleich bleibt [17].

Die Zugabe von Wasser kann zur Veränderung der Matrix führen, indem eine verhin- derte oder beschleunigte Degradation der Polymere stattfindet. Durch die Anwesenheit des Wassers im druckbehafteten Bereich kann die Extrusionstemperatur unter die Schmelztemperatur des PA6 reduziert werden, wodurch die thermische Degradation vermindert wird. Außerdem kommt es zu einem Schmiereffekt durch das Wasser, was die Degradation weiter verringern kann [144]. Wasserzugabe im Extrusionsprozess führt nicht zu einer messbaren Veränderung der mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Festigkeit, Streckdehnung) oder der rheologischen Eigenschaften [193].

2.2.3.7 Theoretische Betrachtung zur Partikelgröße bei Zugabe von Dispersionen unter Druck

Werden Dispersionen unter einem genügend hohen Druck im Extruder eingearbeitet – höher als der Dampfdruck des Dispergiermediums – liegen die Nanopartikel nicht ungebunden vor und agglomerieren nicht. Es bildet sich ein Blend aus wässriger Dispersion und Polymer. Dieser Blend besteht bis zu der Zone im Extruder, in der der

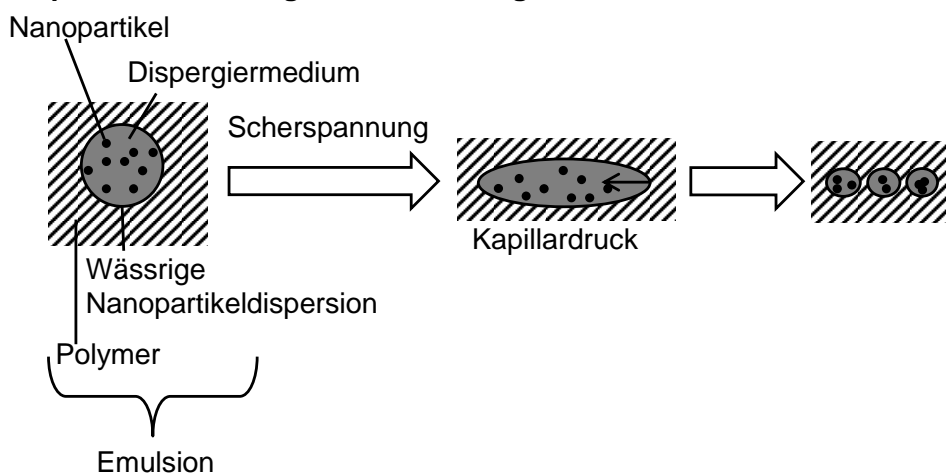
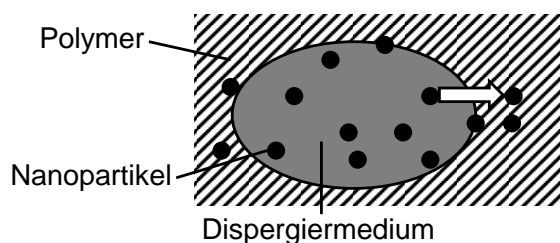
a) Tropfenverkleinerung durch Scherung**b) Diffusion**

Abbildung 2.14: a) Mechanismus der Tropfenverkleinerung durch Scherung im Extruder und b) Mechanismus der Diffusion der Nanopartikel aus dem Dispergiermedium in die Polymerschmelze

Druck abfällt. Bis zu diesem Zeitpunkt können die Partikel ohne Agglomeration vom wässrigen Dispergiermedium in die Polymermatrix übergehen, bzw. aufgenommen werden. Dabei können zwei Mechanismen wirken: Zum einen eine Tropfenverkleinerung durch Scherung, zum anderen eine Diffusion der Partikel aus dem Dispergiermedium Wasser in die Polymermatrix. Dies beiden Mechanismen sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Der Mechanismus der Diffusion hängt mit der Verweilzeit im Extruder zusammen, denn die Partikel brauchen genügend Zeit, um aus dem Dispergiermedium in die Matrix zu transferieren.

Die Dispersion, die unter Druck zugegeben wird, wird im Extruder durch die Scherspannung in kleine Tropfen zerteilt. Das dabei entstehende Gemisch verhält sich also wie eine Emulsion. Der deformierenden Spannung steht dabei die formerhaltende Spannung entgegen. Das Verhältnis dieser beiden Spannungen bestimmt, wie stark ein Tropfen in einem Scherfeld deformiert wird (Abbildung 2.14). Dieses Verhältnis ist eine dimensi-

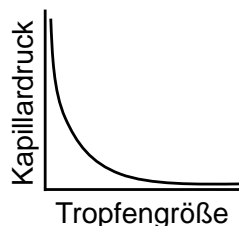


Abbildung 2.15: Abhängigkeit des Kapillardrucks von der Tropfengröße

onslose Kennzahl und wird Weber-Zahl We genannt [194–196]. Die der Deformation entgegenwirkende Spannung ist die Oberflächenspannung, die durch den Kapillardruck p_K beschrieben wird. Er wird für kugelförmige Tropfen mit dem Tropfendurchmesser d_T berechnet mit [194–196]

$$p_K = \frac{4\gamma}{d_T} \quad . \quad (2.22)$$

Dabei ist γ die Grenzflächenspannung des Dispergiermediums. Der Kapillardruck steigt also bei kleiner werdenden Tropfen einer Flüssigkeit stark an (Abbildung 2.15). Die Weber-Zahl wird für Emulsionen nach Gleichung 2.23 berechnet [194–196].

$$We = \frac{\tau_w}{p_K} = \frac{\tau_w d_T}{4\gamma} \quad (2.23)$$

Die kritische Weber-Zahl We_{krit} gibt dabei an, ab welchem Durchmesser des Tropfens unter gegebenen Bedingungen ein Tropfenaufbruch stattfindet. Somit kann die Tropfengröße berechnet werden, die nicht mehr aufgebrochen werden kann.

Die kritische Weber-Zahl ist vom Viskositätsverhältnis der dispersen und kontinuierlichen Phase und von der Art der Strömung abhängig [194–196]. Sie zeigt dabei in laminaren Strömungen ein Minimum im Bereich zwischen $0,1 < \frac{\eta_d}{\eta_k} < 1$. Außerhalb dieses Bereiches steigt die kritische Weber-Zahl an, die erreichbare minimale Tropfengröße wird also größer [194].

Die Tropfengröße ist auch von der Wirkdauer der Scherspannung abhängig [195, 196]. Dabei muss die Scherspannung mindesten die Dauer von t_{krit} wirken, um einen Tropfen zu zerkleinern, mit

$$t_{krit} = \frac{\eta_d}{\tau_w - p_K} \quad . \quad (2.24)$$

Wenn keine Diffusion im Herstellungsprozess auftritt, so werden also bei der Zugabe von Dispersionen unter Druck in die Polymerschmelze Tropfen gebildet. Bei Verdunstung agglomerieren die Partikel, die im Tropfen vorhanden gewesen sind.

Nach Umstellung erfolgt aus Gleichung 2.23:

$$d_T = \frac{4\gamma \cdot We}{\tau_w} \quad . \quad (2.25)$$

Um besonders kleine Agglomerate zu erhalten, sollte d_T möglichst klein sein. Für kleine d_T muss

- γ möglichst klein sein,
- We_{krit} möglichst klein sein ($\frac{\eta_k}{10} < \eta_d < \eta_k$),
- τ_w möglichst groß sein.

3 Ziel der Arbeit und Vorgehensweise

3.1 Ziel der Arbeit

Bisher vorliegende Arbeiten belegen die große Herausforderung zur Herstellung von Nanokompositen, die eine gute Dispergierqualität und daraus resultierende gute mechanische Eigenschaften besitzen [49]. Außerdem gewährleistet eine gute Dispersität die Weiterverarbeitung optimierter Polymere im Spinnprozess [43]. Vorhandene Fehlstellen wie z. B. Agglomerate, Einschlüsse und Risse verhindern den Anstieg der Eigenschaften teilweise [49]. Vor allem die für viele industrielle Anwendungen erwünschte gleichzeitige Steigerung von Steifigkeit und Zähigkeit wird durch Nanopartikelagglomerate unterdrückt. Entscheidend ist daher eine optimierte Verteilung von Partikeln geeigneter Größe in der Polymermatrix. Somit können leichtere und effizientere Materialien erzeugt werden.

Bisher werden mit keramischen Nanopartikeln verstärkte Thermoplaste und ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Hinblick auf eine genaue Untersuchung einer optimierten Nanopartikeldispersion erst wenig betrachtet. Eine quantitative Auswertung und dadurch ein Aufbau von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wird bisher vor allem für CaCO_3 in PP durchgeführt. In vorliegender Arbeit soll das Potential optimierter PNC mit PA6 erschlossen werden.

In dieser Arbeit werden Nanokomposite über einen großserientauglichen Prozess – die Extrusion – hergestellt. Der Prozess ist möglichst industrienah, damit eine Übertragung der wissenschaftlichen Ergebnisse in die industrielle Produktion vereinfacht wird. Dazu empfiehlt sich der gleichläufige Doppelschneckenextruder, der standardmäßig für die Kompoundierung benutzt wird. Der Prozess wird mit dem Ziel entwickelt, die Qualität der Produkte zu garantieren, die eine gleichzeitige Steigerung von Steifigkeit und Zähigkeit gewährleistet. Außerdem soll eine Weiterverarbeitung der PNC im Spinnprozess ermöglicht werden. Dazu wird eine hinreichend gute Dispergierung der Nanopartikel in der Matrix angestrebt, um dann ein verbessertes Eigenschaftsprofil der Materialien zu erhalten. Dies kann gezielt verfolgt werden, wenn ein Zusammenhang zwischen dem

Prozess, der entstandenen Materialstruktur und den Materialeigenschaften ermittelt wird. Es werden deswegen die Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wie z. B. Prozessparameter, Dispersität der Nanopartikel in der Matrix und resultierende mechanische Eigenschaften betrachtet.

Experimentell und theoretisch wird untersucht, an welche Grenzen die Extrusion mit der traditionellen Zugabe von Nanopartikelpulvern stößt. Denn wenn die Agglomeratfestigkeit die Scherspannung im Extruder übersteigt, so können die Agglomerate nicht zerkleinert werden. In dieser Arbeit werden insbesondere die Deagglomeration und die mechanischen Eigenschaften betrachtet. Die Mechanismen der Deagglomeration werden erforscht und im Extrusionsprozess validiert. Des Weiteren wird herausgefunden inwieweit die Zugabe von Nanopartikeldispersionen Vorteile bringt. Dazu müssen die Prozesse über verfahrenstechnische Parameter angepasst werden. Dies beeinflusst die Materialstruktur und Materialeigenschaften wie mechanisches und thermisches Verhalten, was genau untersucht wird. Der Prozess wird zusätzlich theoretisch untersucht, um die minimale Agglomeratgröße im Material zu bestimmen.

3.2 Vorgehen

Abbildung 3.1 zeigt die Vorgehensweise, um die oben genannten Ziele zu erreichen. Damit Nanokomposite verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, ist es essentiell, eine gute Dispersität der Nanopartikel in der Matrix zu generieren. Inwieweit dies über die Zugabe von Nanopartikelpulvern in Polyamid 6 ausreichend erreicht werden kann, wird im ersten Teil der Arbeit untersucht. Zuerst wird die maximale Deagglomeration für unterschiedliche Partikel betrachtet, wenn der Scherenergieeintrag durch Mehrfachextrusion möglichst groß ist. Die Auswirkung der Partikel-Matrix-Anbindung und die Polymerdegradation werden detailliert analysiert. Weiterhin werden die Agglomeratfestigkeiten der eingesetzten Nanopartikel und deren Deagglomerationsmechanismen untersucht. Der Einfluss der Struktur auf die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration wird betrachtet. Dabei werden diejenigen Partikel berücksichtigt, die die beste Dispersität aufweisen.

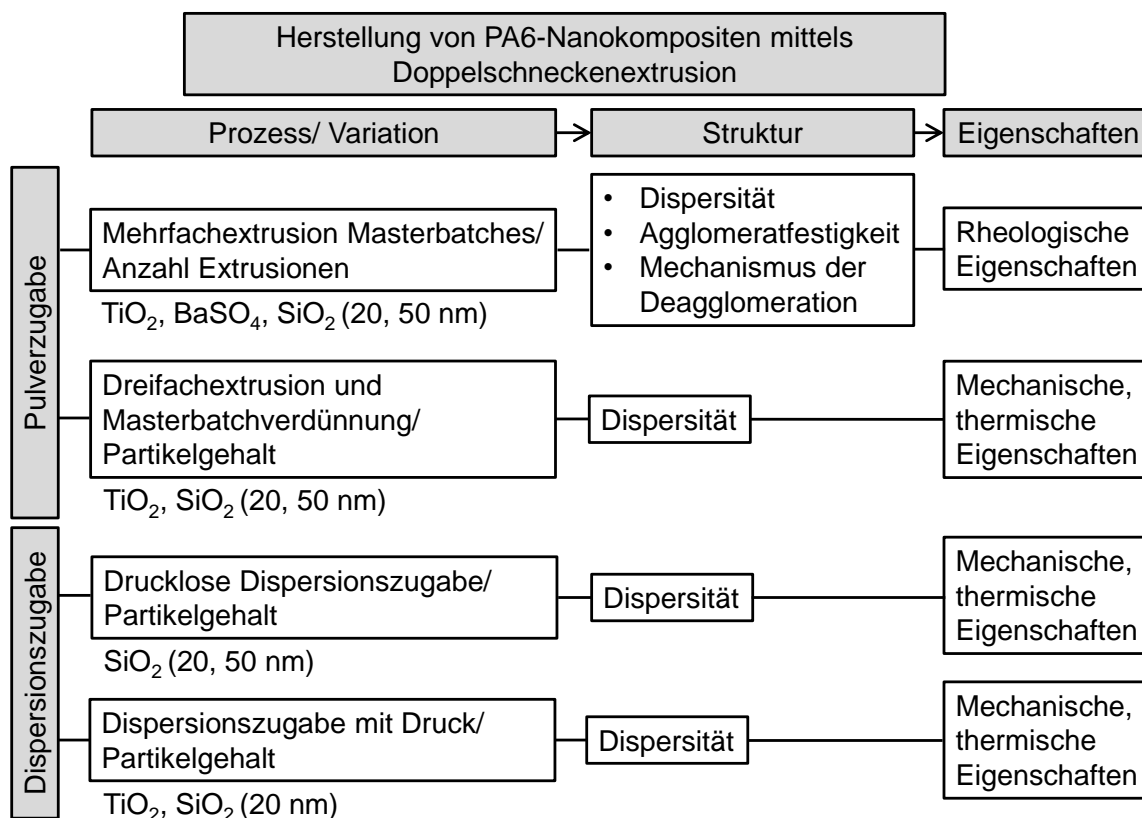


Abbildung 3.1: Übersicht über die Vorgehensweise dieser Arbeit mit der Herstellungstechnik, den verwendeten Nanopartikeln und den Charakterisierungsmethoden zum Aufbau von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

Der zweite Teil der Arbeit behandelt das Verhalten der Dispersität, wenn die Nanokomposite über die Zugabe von Nanopartikeldispersionen hergestellt werden. Insbesondere die Dispersität von Nanopartikeln wird erörtert, die sich gar nicht bzw. nur mit sehr hohem Aufwand durch Pulverzugabe und Mehrfachextrusion dispergieren lassen. Hierbei ist ein Extrusionsschritt ausreichend. Diese Nanopartikeldispersionen werden im ersten Schritt drucklos zugegeben. Die resultierenden Strukturen und Eigenschaften der Komposite werden abhängig von der Partikelkonzentration untersucht. Im zweiten Schritt werden die Dispersionen unter Druck in die Polymermatrix gepumpt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgebaut. Durch die Zugabe der Dispersionen wird ein Polymer-Dispersion-Gemisch im Extruder erzeugt, womit eine Agglomeration verhindert werden soll. Dieser Prozess wird auch theoretisch analysiert.

4 Experimentelles

4.1 Materialien

4.1.1 Matrix

Polyamide (PA) sind teilkristalline, technische Kunststoffe, die in einem weiten Bereich angewendet werden. Wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften kommen diese Werkstoffe in vielen Bereichen der Technik als Bauteile, Maschinenelemente und elektrische Isolierstoffe zum Einsatz. Sie haben ein günstiges Gleitreibungsverhalten, eine gute Thermoformbarkeit, Wärmeformbeständigkeit und thermische Beständigkeit. Sie zeigen sogar bei tiefen Temperaturen eine relativ gute Zähigkeit. Kritisch ist das hohe Wasseraufnahmevermögen von PA und die große Abhängigkeit von der Kerbung bei Kerbschlagbiegeversuchen [197]. Die Kerbschlagbiegeversuche zeigen demnach große Volatilität [198]. Ihre guten Barriereigenschaften begünstigen die Anwendung für transparente und flexible Lebensmittelverpackungen. Wegen der hohen Zugfestigkeit werden sie für Medizinartikel und Monofilamentanwendungen, z. B. in Angelschnüren und Tennisschlägerbespannungen eingesetzt. PA66 und PA6 sind die am häufigsten verwendeten Polyamide. Als Spinnpolymer wird hauptsächlich PA6 eingesetzt. (Sportbe-)Kleidung, Bodenbeläge und technische Garne sind Anwendungsbeispiele für PA6-Fasern [199, 200].

Von allen Polyamiden wird Polyamid 6 (PA6) am meisten verwendet und ist daher sehr gut untersucht und auch am besten bekannt [201]. PA6 wird aus ϵ -Caprolactam in einer Ringöffnungspolymerisationsreaktion hergestellt. Dadurch entsteht die in Abbildung 4.1 dargestellte Molekülstruktur. Das in dieser Arbeit verwendete PA6 ist das lichtstabilisierte

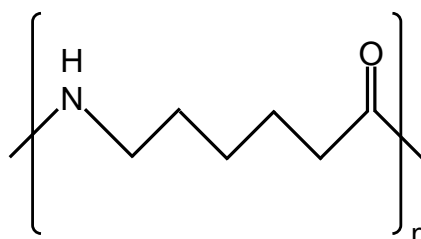


Abbildung 4.1: Struktur der sich wiederholenden Einheit des PA6

Ultramid® B24 N 03 der BASF SE, Deutschland. Es hat eine besonders niedrige Viskosität, ist dadurch zum Hochgeschwindigkeitsspinnen geeignet und zeigt ein breites Verarbeitungsfenster [202]. Tabelle 4.1 zeigt wichtige Eigenschaften der verwendeten Matrix.

Tabelle 4.1: Eigenschaften des verwendeten PA6 [199].

Gleichgewichtswassergehalt an normalfeuchter Luft (23 °C/50 %)	3,0 %
Schmelzpunkt	220 °C
Dichte	1,12–1,15 g/cm ³

4.1.2 Füllstoffe

4.1.2.1 Pulverförmige Nanopartikel

Die pulverförmigen Füllstoffe, die für die Materialherstellung verwendet werden, sind kommerzielle, stark agglomerierte Nanopartikel.

Titandioxid (TiO₂)

Weltweit wird TiO₂ zu 70 % über den Sulfatprozess und zu 30 % über den Chloridprozess hergestellt. Genaue Erklärungen zu diesen beiden Verfahren sind im Anhang B zu finden [203]. Nach der Herstellung kommt es in vielen Fällen zu einer weiteren Behandlung der Oberfläche der Partikel, um sie an gewisse Zielanwendungen anzupassen. Hierbei können sie mit anorganischen Beschichtungen wie Siliziumoxid, Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid (Al₂O₃) sowie mit organischen Beschichtungen, wie Polyalkoholen oder Polyamiden behandelt werden [39].

Als TiO₂ wird das 15 nm Nanopartikelpulver mit dem Handelsnamen Hombitec RM 300 der Sachtleben Chemie GmbH, Deutschland, verwendet. Abbildung 4.2 zeigt Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM) von Nanopartikelagglomeraten (a) und über größere Vergrößerung den darin enthaltenen Primärpartikel (b). Wie in den REM-Bildern mit großer Vergrößerung zu sehen ist, haben die Nanopartikel eine stäbchenförmige Struktur (Abbildung 4.2 b). Die Nanopartikel, bei denen es sich um TiO₂ in der Rutilstruktur handelt, sind mit Al₂O₃ und Polyalkohol oberflächenbeschichtet. Ihre spezifische Oberfläche liegt bei 88 m²/g. Die Partikel sind wirkungsvolle, transparente

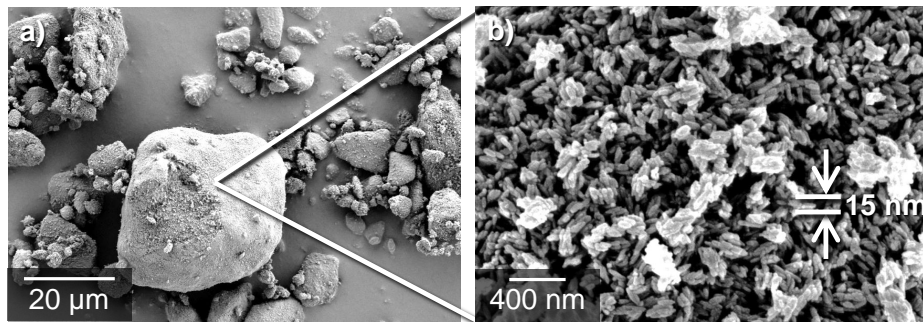
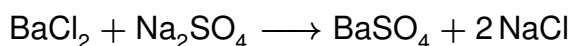
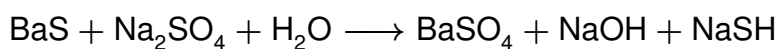


Abbildung 4.2: REM Abbildungen der Agglomerate (a) und Primärpartikel im Agglomerat (b) der TiO₂-Nanopartikelpulver

UV-Absorber für Beschichtungen im Bereich Farben und Lacke [204]. Diese Nanopartikel werden ausgewählt, da sie in Voruntersuchungen bereits erste gute Ergebnisse in PA66 gezeigt haben [39]. Die Partikel-Matrix-Anbindung ist gut und somit kann die Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+161 %), der E-Modul und die Festigkeit (+7 %) bei einem Füllstoffgehalt von 0,87 Vol.-% gesteigert werden [39].

Bariumsulfat (BaSO₄)

Bariumsulfat (BaSO₄) wird zu 90 % durch Abbau natürlicher Vorkommen (Scherspat, Baryt) und nur zu geringem Teil künstlich hergestellt. Die künstliche Herstellung erfolgt durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Bariumsulfid oder Bariumchlorid mit Natriumsulfat, wobei das schwerlösliche BaSO₄ ausfällt [70].



BaSO₄ dient als Anstrichfarbe und Füllmaterial für Papier, Farben, Lacke, Gummi und Kunststoffe [70]. Es wird in Schaumstoffen mit hoher Rohdichte, in Bodenbelägen, zur Schalldämpfung und als Schutz gegen energiereiche Strahlung eingesetzt [4]. Für fein verteiltes BaSO₄ wird meist die synthetische Herstellungsmethode gewählt, da Schwespat nicht ausreichend fein gemahlen werden kann [70]. BaSO₄ besitzt ein hohes Reflexionsvermögen, eine hohe Dichte, eine große chemische Beständigkeit und eine Mohssche Härte von 2,5–3,5 [4].

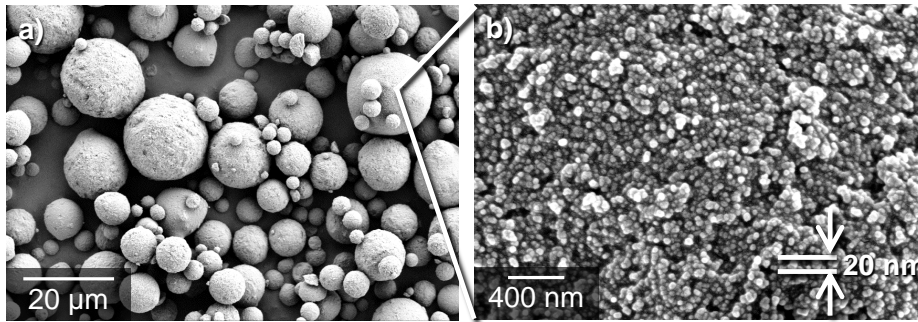


Abbildung 4.3: REM Abbildungen der Agglomerate (a) und Primärpartikel im Agglomerat (b) der BaSO₄-Nanopartikelpulver

Als BaSO₄ wird das 20 nm Nanopartikelpulver mit dem Handelsname Sachtopers N 20 der Sachtleben Chemie GmbH, Deutschland, verwendet. Abbildung 4.3 zeigt REM-Aufnahmen von Nanopartikelagglomeraten (a) und Primärpartikeln (b). Die Partikel haben eine sphärische Struktur und sind nicht oberflächenbeschichtet. Die kugelförmige Struktur der Agglomerate weist auf eine große Oberflächenspannung der Partikel hin, da sich die Partikel zusammenziehen, um eine möglichst geringe Oberfläche zu haben. Diese Nanopartikel werden ausgewählt, da sie inert sind, also z. B. in der Medizin eingesetzt werden können. Außerdem ist ihr Röntgenkontrast sehr hoch, wodurch eine präzise Analyse der Dispersität der Partikel in der Matrix möglich wird.

Siliziumdioxid (SiO₂)

SiO₂ ist reaktionsträge und kommt in kristalliner und in amorpher Form vor [4]. Die SiO₂-Formen, die in der Industrie am meisten Verwendung finden, sind hochreines α -Quarz, amorphes Siliziumdioxid, Kieselgel, pyrogene Kieselsäure und Kieselgur [203]. Amorphes SiO₂ hat eine besonders niedrige thermische Ausdehnung, hohe Transparenz für UV-Strahlung und hohe Feuerfestigkeit. Es wird z. B. für Laborapparate und Probenküvetten in der Spektroskopie verwendet [203]. Wasserglas ist eine wässrige Lösung von Natriumsilikat oder Kalziumsilikat und hat die Summenformel M₂O · nSiO₂ [203, 205]. Der Bereich, in dem n liegt, ist zwischen eins bis vier für technisch wichtige Wassergläser und die verwendeten Metalle sind Kalzium und Natrium [205]. Beim Ausfällen entsteht ein gelatinöses Material, das gewaschen wird, bis keine Elektrolyte mehr vorhanden sind und anschließend durch Erhitzen oder Sprühtrocknen dehydratisiert wird [203, 205]. Eine weitere Herstellungsmethode ist der Sol-Gel-Prozess (Abschnitt 4.1.2.2).

SiO₂-Partikelpulver werden in Kunststoffen, Druckfarben, Klebstoffen, Schmierfetten, Cremes, Salben und Zahnpasten eingesetzt oder angewendet, um Stoffe in ihren rheologischen Eigenschaften zu verändern. Zum Beispiel führen schon 2 Gew.-% pyrogene Kieselsäure zur Thixotropie von Lacken [203, 205]. Sie können schon in geringen Mengen spezifische Effekte erzielen, weshalb sie in Thermoplasten z. B. zur Reduktion von Schwindung, Verstärkung, Verbesserung der Formbeständigkeit, Verbesserung der elektrischen Eigenschaften und Erhöhung der Härte eingesetzt werden [205].

Die SiO₂-Pulver werden aus der kommerziell erhältlichen Nanopartikeldispersion Nanopol® XP 20/0170 von der Evonik Nanoresins GmbH, Deutschland, hergestellt. Zum Vergleich werden Partikel aus der am IVW hergestellten Dispersion (Abschnitt 4.1.2.2) generiert. Die Partikelpulver werden aus der wässrigen Dispersion unter Vakuum in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C unter Abdestillation des Lösungsmittels gewonnen. Nach dem Trocknungsprozess liegen sie stark agglomeriert vor. Abbildung 4.4 stellt die Nanopartikelagglomerate (a, c) und mit größerer Vergrößerung die einzelnen Primärpartikel (b, d) in den Agglomeraten dar. Hierbei ist in Abbildung 4.4 a und b das unter Abdestillation gewonnene SiO₂ Nanopol XP 20/0170 zu sehen, c und d zeigen die unter Abdestillation des Lösungsmittels am IVW hergestellte IVW-SiO₂-Partikel. Die zwei verwendeten SiO₂-Nanopartikeldispersionen werden in Abschnitt 4.1.2.2, 5.2.1 und 5.3.3 genauer beschrieben. Die Nanopartikel Nanopol XP 20/0170 der Firma Nanoresins haben eine Primärpartikelgröße von 20 nm und werden über den Wasserglasprozess hergestellt. Die Nanopartikel, die am IVW hergestellt werden, haben eine Primärpartikelgröße von 50 nm und werden mit dem Sol-Gel-Prozess hergestellt.

4.1.2.2 Nanopartikeldispersionen

Die Nanopartikeldispersionen werden zum einen als Sekundärdispersionen hergestellt, indem das Nanopartikelpulver in Wasser dispergiert wird, zum anderen entstehen Primärdispersionen durch die Synthese der Partikel in Wasser.

TiO₂-Dispersionen, hergestellt aus TiO₂-Pulvern

Wässrige TiO₂-Dispersionen werden z. B. als anorganisches, transparentes Langzeit-UV-Schutzmittel in Lacken eingesetzt. Die verwendete TiO₂-Dispersion ist kommerziell

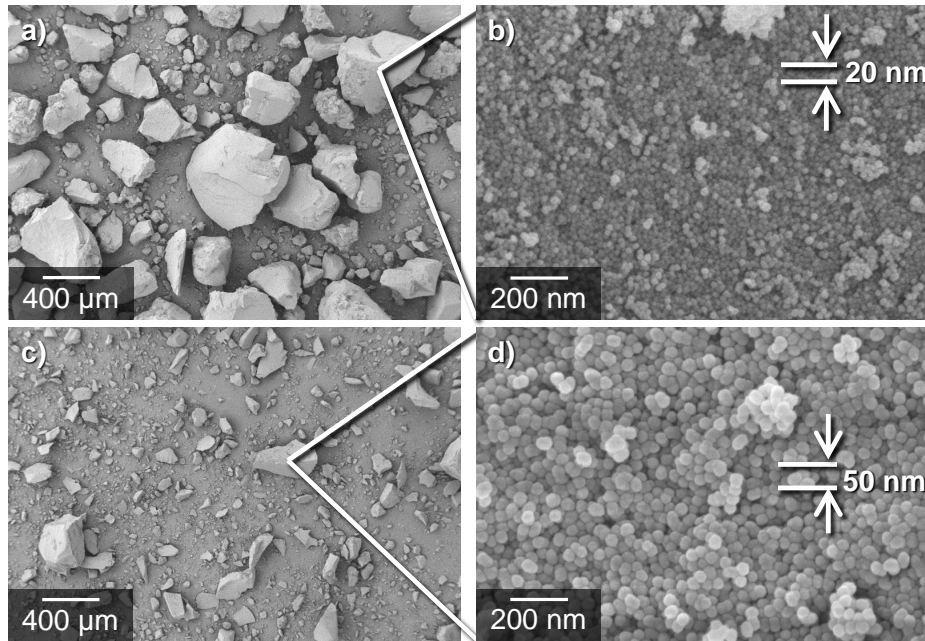


Abbildung 4.4: REM Abbildungen der Agglomerate (a, c) und Primärpartikel im Agglomerat (b, d) der SiO_2 -Nanopartikelpulver. Bei a und b handelt es sich um das SiO_2 Nanopol XP 20/0170, bei c und d handelt es sich um am IVW hergestellte wässrige SiO_2 -Dispersionen

erhältlich. Dabei handelt es sich um eine durch unbekannte Zusätze behandelte Dispersion von Hombitec RM300 in Wasser (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Die Partikel werden als Pulver in Wasser vordispersiert und sind unter dem Handelsnamen Hombitec RM300 WP erhältlich. Die Primärpartikelgröße liegt bei 15 nm. Der TiO_2 -Füllstoffgehalt der wässrigen Dispersion liegt bei 17,3 Vol.-% (45,5 Gew.-%) und der pH-Wert der Dispersion liegt bei 7.

***In situ* hergestellte BaSO_4 -Dispersionen**

Die BaSO_4 -Dispersionen werden von der MJR Pharmjet GmbH mittels Mikrojetreaktor hergestellt. Die Partikelgröße der BaSO_4 -Nanopartikel ist 45–50 nm. Der pH-Wert der Dispersion liegt bei 14 und die Konzentration der Dispersion ist 15 Gew.-%. Die Nanopartikeldispersionen enthalten Natriumchlorid (NaCl), Essigsäure und Natriumhydroxid (NaOH).

***In situ* hergestellte SiO_2 -Dispersionen**

Es wird eine kommerzielle SiO_2 -Dispersion der Evonik Nanoresins GmbH, Deutschland, benutzt. Die Hauptanwendung der SiO_2 -Nanopartikeldispersionen sind Beschichtungen.

Die Partikeldispersionen sind niedrigviskos und sedimentieren nicht. Die Nanopol Produktgruppe besteht aus verschiedenen SiO₂-Nanopartikeln in flüssigen Trägern. Durch die monodisperse Partikelverteilung können die Nachteile konventioneller anorganischer Füllstoffe vermieden werden. Das Ergebnis ist z. B. eine sehr gute Kratzfestigkeit und Abrasionsbeständigkeit bei gleichzeitiger sehr guter Transparenz, Flexibilität und gutem Glanz. Auch die Rissfestigkeit und Bruchfestigkeit sowie der E-Modul können verbessert werden. Anwendungen liegen in Bereichen, wo diese Eigenschaften, kombiniert mit einer für einige Matrices gefundenen geringen Viskosität, benötigt werden. Anwendungen der Siliziumdioxidpartikel, die den Handelsnamen Nanopol[®] XP 20/0170 haben, sind kratzfeste Beschichtungen für Plastik oder Holz. Die Nanopartikel werden über eine Bottom-up-Methode aus Wasserglas hergestellt und besitzen eine modifizierte Oberfläche. Dabei entstehen amorphe, kolloidale, kugelförmige 20 nm SiO₂-Nanopartikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung (Abbildung 5.29). Die Konzentration der Nanopartikeldispersion liegt bei 24,43 Vol.-%, was 41,56 Gew.-% entspricht.

Nanopartikel von der Firma Evonik Nanoresins GmbH, Deutschland, sind nur mit einer Primärpartikelgröße von 20 nm erhältlich. Am IVW wird aus diesem Grund ein Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von verschieden großen SiO₂-Partikeln entwickelt, der es ermöglicht, relativ einfach SiO₂-Partikel zu synthetisieren [206]. Die Partikel werden in einem Bottom-up-Prozess im Dispergiermedium Wasser/Ethanol erzeugt und liegen dort stabilisiert vor.

Der Sol-Gel-Prozess erzeugt anorganische Partikel mit definierter Zusammensetzung. Monomere Alkoxyverbindungen von Silizium werden in Gegenwart von Wasser und einer Säure oder Base hydrolysiert. Diese Verbindungen kondensieren miteinander, wobei Wasser abgespalten wird und Sauerstoffbrücken gebildet werden. Ein Polymer entsteht, das solange wächst, bis alle Monomere verbraucht sind [207]. Diesen Zustand bezeichnet man als Sol. Verdampft das Lösungsmittel/Wasser-Gemisch, vernetzt das Material über Sauerstoffbrücken. Es entsteht also ein dreidimensionales Netzwerk, das mit dem Lösungsmittel/Wasser-Gemisch durchtränkt ist und ein Gel bildet. Weiteres Verdampfen führt zu stärkerer Vernetzung bis hin zur Bildung von hochvernetzten, kompakten, widerstandsfähigen Schichten und Körpern. Die Reaktionsmechanismen

werden in Anhang A gezeigt. Im Sol-Gel-Prozess werden kratzfeste Beschichtungen und Schutzschichten, Haftvermittlerschichten und Schichten mit besonderen Barriereigenschaften hergestellt. Aber es gibt auch funktionale Anwendungen wie Korrosionsschutz und hydrophobe oder hydrophile Schichten [207–209]. In der Biologie werden z. B. Knochenersatzkeramik, Verkapselungen, antibakterielle und antimikrobielle Beschichtungen und Holzschutzschichten aus Sol-Gel SiO_2 hergestellt [208, 210, 211]. Und es gibt auch optische Anwendungen wie farbige Beschichtungen für Gläser sowie lichtabsorbierende oder -emittierende Funktionsschichten [208, 209].

Die Partikel mit einer Zielgröße von 50 nm werden vor der Weiterverarbeitung mittels Extrusion mit dem Sol-Gel-Prozess am Institut für Verbundwerkstoffe hergestellt [206]. Die genaue Syntheseroute der Partikel, die im Zuge eines Forschungsvorhabens entwickelt worden ist, ist im Anhang A beschrieben. Die Partikel werden mit dem Kürzel IVW- SiO_2 von den kommerziellen Partikeln unterschieden. Es werden 50 nm als Partikelgröße gewählt, da dies die kleinste Partikelgröße ist, die mit diesem Versuchsaufbau möglich ist und somit am nächsten an der Partikelgröße von 20 nm der kommerziellen SiO_2 -Partikel liegt. Je höher die Synthesetemperatur ist, desto kleiner werden die Partikel. Da das Wasser/Ethanol-Gemisch im Versuchsaufbau maximal 76 °C annehmen kann, können keine kleineren Partikel als die zu 76 °C korrespondierenden 50 nm hergestellt werden. Die REM-Bilder der getrockneten Partikel (Abbildung 4.4 c, d) zeigen die gleichmäßige Partikelgröße der Primärpartikel und deren sphärische Form. Die Partikelkonzentration liegt bei den am IVW hergestellten Dispersionen bei 5,05 Vol.-% (10,48 Gew.-%).

Das Dispergiermedium der beiden verwendeten SiO_2 -Nanopartikeldispersionen ist Wasser, worin die Nanopartikel über die Bottom-up-Methode synthetisiert werden. Die Nanopartikel sind gleichmäßig in der Dispersion verteilt und haben eine sphärische Form (Abbildung 4.4). Der pH-Wert liegt für beide Dispersionen bei 9–10.

4.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsverteilung des Polymers wird mittels GPC bestimmt. GPC-Analysen werden mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) als Lösungsmittel von

der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Deutschland, durchgeführt. Der Durchfluss ist dabei 1 ml/min. Die Trennsäule wird mit einem PMMA Standard der PSS GmbH, Deutschland, mit einem Peak-Molekulargewicht von 903000 g/mol bis 505 g/mol kalibriert. Die Reproduzierbarkeit der GPC wird in Ringversuchen ermittelt und resultiert in der Größenordnung von 3–10 % [212, 213].

4.3 Dynamische Lichtstreuung

Die Partikelgröße und das Zeta-Potential der wässrigen Nanopartikeldispersionen wird mit der dynamischen Lichtstreuung in einem Zetasizer Nano ZS der Malvern Instruments GmbH, Deutschland, bestimmt.

4.4 Kontaktwinkelmessung

Die Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung der Dispersionen zu PA6 wird mittels Kontaktwinkelmessung mit jeweils drei bis fünf Tropfen auf einer PA6-Fläche gemessen. Zur Ermittlung der Oberflächenspannung wird das Verfahren nach Neumann verwendet [214–218].

4.5 Gleichläufige Doppelschneckenextrusion

4.5.1 Aufbau

Der für die Extrusion benutzte Doppelschneckenextruder ist ein ZE 25x44D der Krauss-Maffei Berstorff GmbH, Deutschland. Der Schneckenaußendurchmesser ist 25 mm, die Schneckenlänge entspricht dem 44-fachen des Schneckenaußendurchmessers, also 1100 mm (Abbildung 4.5). Der Doppelschneckenextruder hat folgende Bauteile (Abbildung 4.5):

- A/B/C: Motor/Getriebe/Haupttrichter
- D: Messscheibe mit drei Anschlüssen für Messsensoren (einer von oben in den Zwickelbereich und zwei von den Seiten direkt auf die Schnecke) für Druck oder Temperatur.

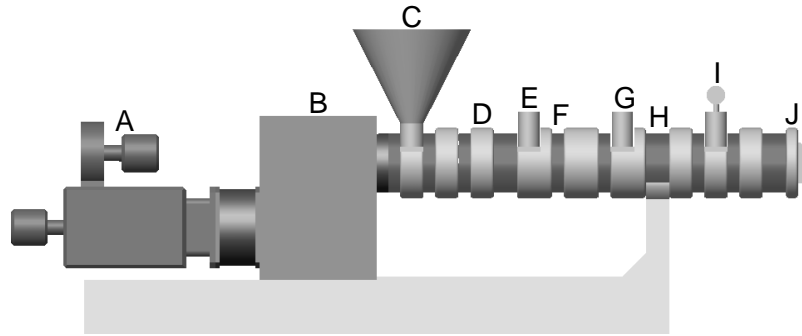


Abbildung 4.5: Schematische Abbildung des verwendeten Extruders mit Motor (A), Getriebe (B), Haupttrichter (C), Messscheibe (D), Zylinderöffnungen nach oben (E, G, I) und zur Seite (F, H) und dem Extruderkopf mit Messscheibe und Düse (J)

- E/G: Zylinderöffnung von oben. Sie wird zur Entgasung aber auch zum Zuführen von z. B. Flüssigkeiten benutzt. Der Einsatz für diese Zylinderöffnung kann mit einer Öffnung für Druck- oder Temperatursensoren versehen werden.
- F/H: Sidefeeder 1 (SF1)/Sidefeeder 2 (SF2); Zylinderöffnung von der Seite zum Anbau einer Seitenbeschickung. Der Sidefeeder kann auch zur Entgasung an den Extruder angebaut werden. Der Verschluss der Zylinderöffnung kann auch mit einem Anschluss für Sensoren versehen werden.
- I: Vakuumentgasung
- J: Extruderkopf mit Öffnungen zur Messung von Temperatur und Druck. Vorne befindet sich die Düse, aus der die Schmelze austritt.

Generell kann auch über die für Sensoren vorgesehenen Zylinderöffnungen Material zugegeben werden. Die einzelnen Komponenten werden über verschiedene gravimetrische Dosierer (K-Tron, USA) gefüttert. Ein Schmelzestrang wird nach dem Austragen aus der Extruderdüse (Durchmesser 4 mm) in einem Wasserbad zur Erstarrung abgekühlt und anschließend granuliert.

4.5.2 Zugabe von Nanopartikelpulvern im Extrusionsprozess

Bei der Herstellung von Nanokompositen stellt Agglomeration ein großes Problem dar [14, 38, 39, 41, 43, 47, 49, 108, 167–170]. Da bei der Zugabe von Nanopartikelpulvern zu Thermoplastschmelzen Agglomerate zerkleinert werden müssen, um Nanostrukturen

zu erhalten, muss der Scherenergieeintrag möglichst groß sein. Die meiste Scherenergie wird im Aufschmelzbereich in das Material eingetragen. Aus diesem Grund wird das PNC mehrfach extrudiert, um ein wiederholtes Aufschmelzen zu erhalten [39]. Dazu wird in einem ersten Schritt ein Masterbatch mit 7 Vol.-% Füllstoffgehalt hergestellt. Nach Trocknung der Granulate (24 h, 70 °C) werden in einem zweiten Schritt die Partikel im Masterbatch dispergiert. Dieser Schritt kann beliebig oft wiederholt werden, wobei die Matrixqualität mit jeder thermischen und mechanischen Belastung während der Extrusion abnimmt. Abschließend wird der Masterbatch zusammen mit frischer Matrix auf die gewünschte Konzentration verdünnt [39]. Die Anzahl der Dispergierschritte kann hierbei variiert werden. Die TiO_2 -, BaSO_4 - und kommerziellen SiO_2 -Komponenten werden bis zu sieben mal extrudiert. Das Komposit aus dem am Institut für Verbundwerkstoffe synthetisierten IVW- SiO_2 -Partikelpulver wird nur dreimal extrudiert, da nur eine begrenzte Menge Pulver zur Verfügung steht.

Aufbau

Der bei der Zugabe von Partikelpulvern verwendete Aufbau des Extruders ist so, dass in Abbildung 4.5 der Haupttrichter (Position C) zur Zuführung des Polymergranulates und des Partikelpulvers benutzt wird. Die Zylinderöffnungen an Position E, F, G und H sind verschlossen. An Position I wird eine Membranpumpe zur Vakuumentgasung angebaut. Position D wird nicht für Messungen von Druck oder Temperatur genutzt, ist also verschlossen. An Position J wird jeweils ein Druck- und Temperatursensor angebaut.

Verfahrensparameter

Die verwendeten Extrusionsparameter nach entsprechender Optimierungsphase sind eine Drehzahl von 300 min^{-1} , ein Gesamtdurchsatz von 9 kg/h und eine Zylindertemperatur von 220 °C für alle Bereiche.

Schneckenkonfiguration

Die verwendete Schneckenkonfiguration wird aus der Arbeit von Knör [39] übernommen. Knör optimiert in ihrer Arbeit die Schneckenkonfiguration für die Zugabe von TiO_2 -Nanopartikelpulver in PA66 und PEEK, worauf in dieser Arbeit aufgebaut wird. Hierbei wird in der Arbeit von Knör [39] festgestellt, dass die Schneckenkonfiguration keinen

großen Einfluss im Dispergier- und Verdünnungsschritt hat. Aus diesem Grund wird für alle Materialien die gleiche Schneckenkonfiguration verwendet. Diese besteht aus dem Aufschmelzbereich (vollgefüllte Knetblöcke), dem Misch- und Dispergierbereich und der Druckaufbauzone. Abbildung 4.6 zeigt die Schneckenkonfiguration für die durch Zugabe von Partikelpulvern hergestellten Nanoverbundwerkstoffe.

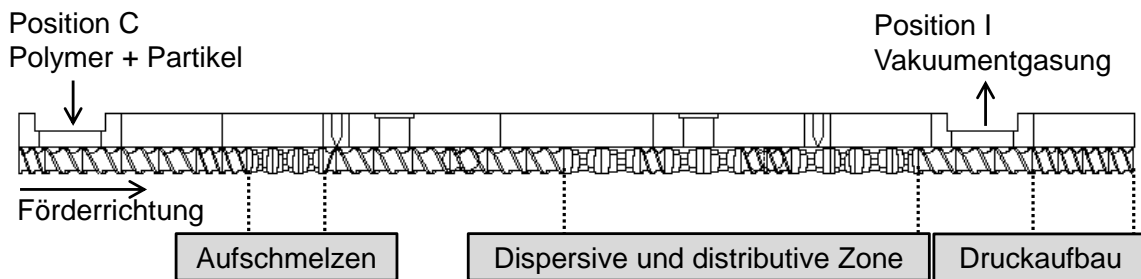


Abbildung 4.6: Schematische Abbildung der Schneckenkonfiguration für die Zugabe von Partikelpulvern im Extrusionsprozess

4.5.3 Zugabe von Nanopartikeldispersionen im Extrusionsprozess

Die Grundlagen der Zugabe von Nanopartikeldispersionen im Doppelschneckenextruder und deren vorherige Synthetisierung sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Partikel werden *in situ* im Dispergiermedium synthetisiert, welches dann im Extruder mit der Polymerschmelze vermischt wird. Diese Dispersion kann auch kommerziell erworben werden (SiO₂ Nanopol XP 20/0170 von Nanoresins). Des Weiteren können auch Dispersionen verwendet werden, die aus im Dispergiermedium eingemischten Nanopartikelpulvern hergestellt werden. Nachdem die Nanopartikel aus der Dispersion in die Schmelze übergegangen sind, wird das Dispergiermittel entgast und es entsteht ein thermoplastischer Nanoverbundwerkstoff.

Aufbau

Der Aufbau für die Zugabe von Flüssigkeiten zum Extrusionsprozess unterscheidet sich grundlegend vom Aufbau für die Zugabe von Nanopartikelpulvern. Hierbei wird an Position C (Abbildungen 4.5 und 4.8) das Polymergranulat zugegeben. In Position E wird die Flüssigdosierung von oben angebaut. Die Sidefeederposition H wird zum Entgasen benutzt. An dieser Stelle tritt bei Zugabe von Wasser der Wasserdampf aus und kondensiert. Hier kann das Kondensat zur weiteren Untersuchung aufgefangen werden.

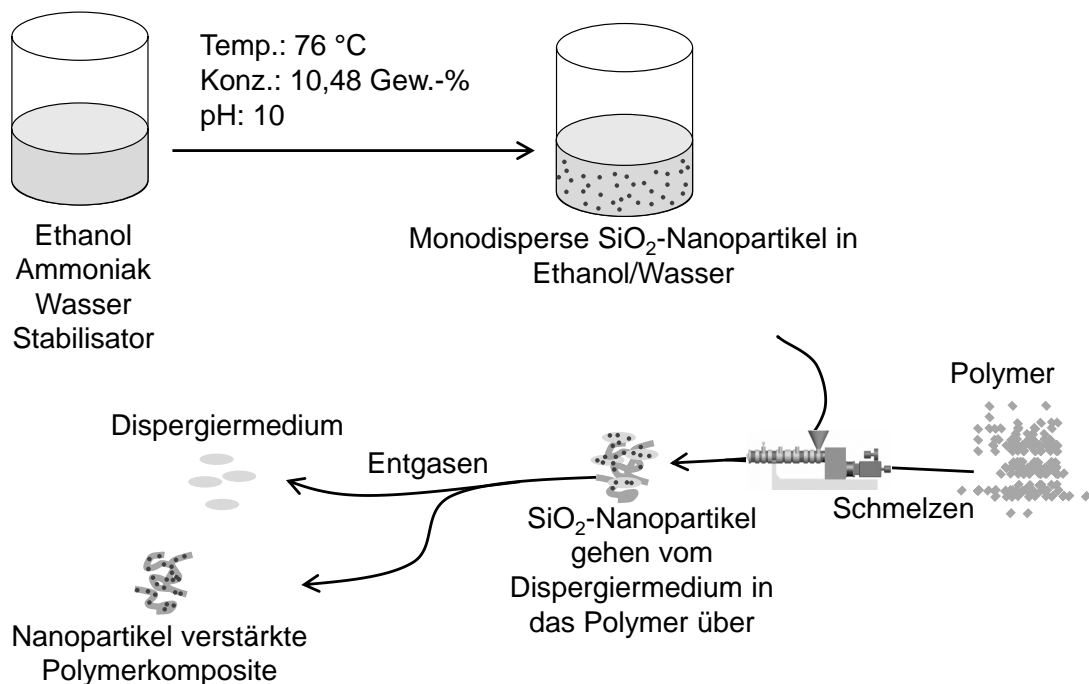


Abbildung 4.7: Schematische Abbildung des Prozesses zur Herstellung von Nanopartikeldispersionen und deren Zugabe im Extrusionsprozess

Somit kann untersucht werden, welcher Anteil der Partikel aus der Partikeldispersion über die Entgasung entweicht und welcher Teil in die Polymerschmelze übergeht. Es können in keinem der Extrusionsprozesse große Mengen Nanopartikel im Kondensat nachgewiesen werden (0,00–0,15 Gew.-%).

Position I wird zur Vakuumentgasung benutzt. Am Extruderkopf (Position J) sowie an den Positionen D und G wird der Druck und zusätzlich am Extruderkopf (J) die Temperatur gemessen. Die Schmelztemperatur wird an Position D gemessen.

Der Aufbau der Flüssigdosierung und der Extrusion ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Anschluss der Flüssigdosierung an der Position E (Abbildungen 4.5 und 4.8) erfolgt über ein Röhrchen mit dem Durchmesser von 4 mm in den Zwickelbereich der Schnecke. Die Pumpe fördert die Dispersion aus dem Flüssigkeitsbehälter über das Röhrchen in den Extruder. Hierbei wird der Durchsatz über die Drehzahl der Pumpe eingestellt und von einer K-Tron Waage (K-Tron, USA) gemessen. Die Druckmessung an Position D zeigt den Druck im Bereich der Dispersionszugabe an, im Bereich G steht

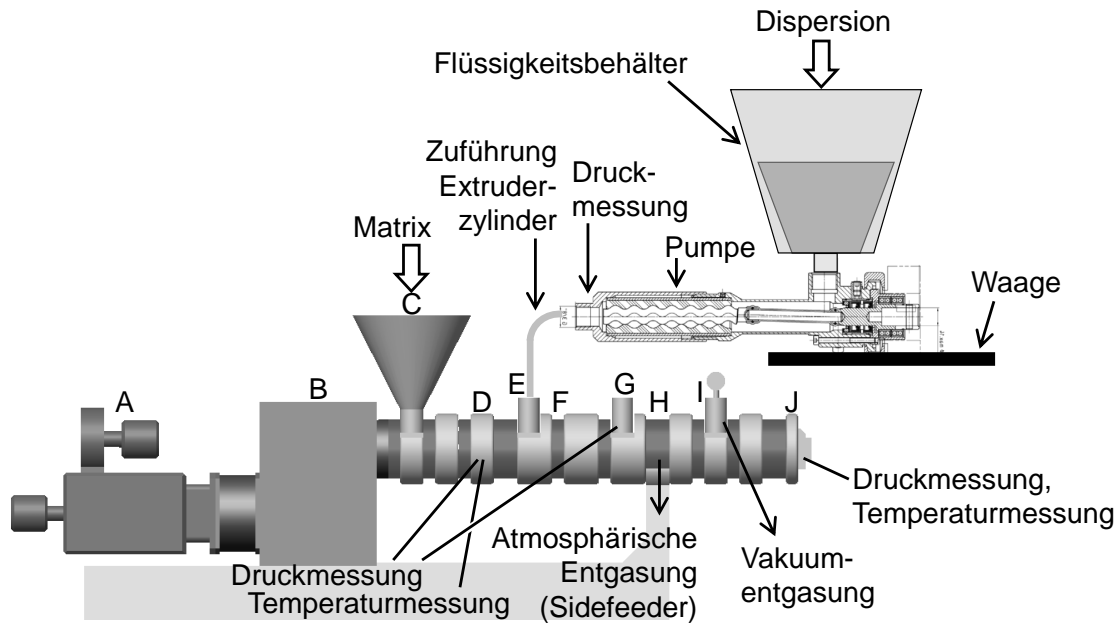


Abbildung 4.8: Schematische Abbildung der Extrusionstechnik bei der Zugabe von Nanopartikeldispersionen zu Thermoplastschmelzen

ein Druck zwischen dem abgeschlossenen Bereich der Dispersionszugabe und der atmosphärischen Entgasung an. Auch der Druck an der Pumpe wird gemessen.

Die Flüssigdosierung erfolgt über eine Exzentrerschneckenpumpe der Firma ViscoTec GmbH, Deutschland. Die Vorteile der Exzentrerschneckenpumpe sind eine pulsationsarme Förderung des Pumpgutes und die Möglichkeit, hohe Drücke bei geringen Fördermengen aufzubauen. Es gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Drehzahl und Förderleistung.

4.5.3.1 Drucklose Zugabe

Verfahrensparameter

Die verwendeten Extrusionsparameter nach entsprechender Optimierungsphase sind eine Drehzahl von 200 min^{-1} , ein Gesamtdurchsatz von 6 kg/h und einer Zylindertemperatur von 65 °C an der Polymerzugabe und von 250 °C für alle Heizzonen eins bis zehn. Die zehn Heizbänder sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die erste Heizzone liegt am Haupttrichter, die zehnte befindet sich am Zylinderkopf. Position E, die Zugabestelle der Dispersion, wird gekühlt, um zu verhindern, dass die Dispersionen bei Verdampfung des Wassers in der Düse ausfallen und das Zugaberöhrchen verschließen.

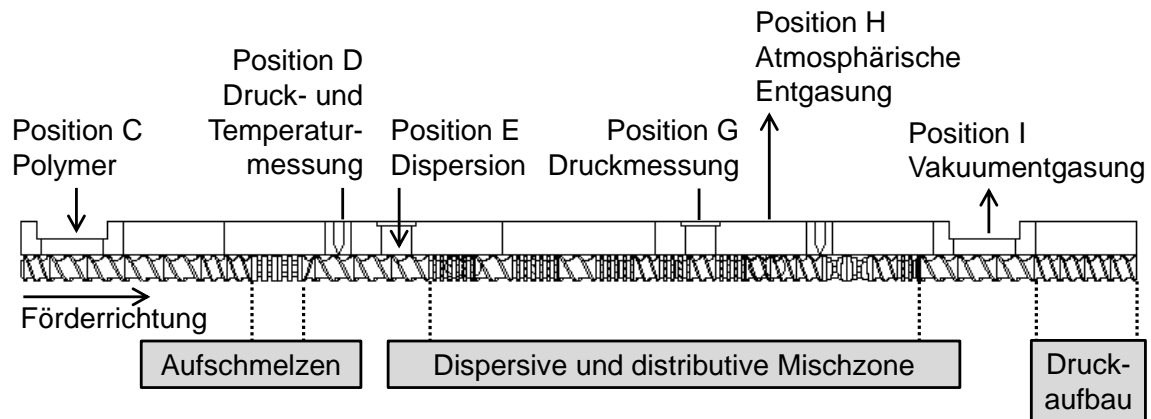


Abbildung 4.9: Schematische Abbildung der Schneckenkonfiguration für die drucklose Zugabe von Partikeldispersionen im Extrusionsprozess. Die angegebenen Positionen entsprechen den Positionen in Abbildung 4.5

Schneckenkonfiguration drucklose Zugabe

Die Abbildung 4.9 zeigt die Schneckenkonfiguration für die durch drucklose Zugabe von Nanopartikeldispersionen hergestellten Nanoverbundwerkstoffe. Die Schnecke wird für die Verarbeitung der kommerziellen SiO_2 -Dispersion optimiert. Nach der Aufschmelzzone folgt ein Bereich mit drei Förderelementen, in dem die Dispersion drucklos zugegeben wird. Der Bereich bis zur Entgasung über den Sidefeeder ist offen, so dass der anfallende Wasserdampf dort entweichen kann. Nach der Dispersionszugabe folgt ein Bereich mit Mischelementen bis zur atmosphärischen Entgasung. Es hat sich herausgestellt, dass Mischelemente hier eine bessere Dispersität erreichen als Knetblöcke oder nur Förderelemente. Nach der Entgasung folgen ein fördernder und ein rückfördernder Knetblock und eine Abdichtung durch einen Blister zur Vakuumentgasung. Schließlich folgt die Druckaufbauzone.

4.5.3.2 Zugabe unter Druck

Verfahrensparameter

Die verwendeten Extrusionsparameter nach entsprechender Optimierungsphase sind eine Drehzahl von 100 min^{-1} , ein Gesamtdurchsatz von 9 kg/h (teilweise 4 kg/h) und einer Zylindertemperatur von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $220 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$ an den Heizonen eins bis zehn. Die zehn Heizbänder, die sich um den Extruderzylinder befinden, sind in Abbildung 4.8 hellgrau dargestellt. Position E, die Zugabestelle der Dispersion, wird gekühlt, um den benötigten Dampfdruck

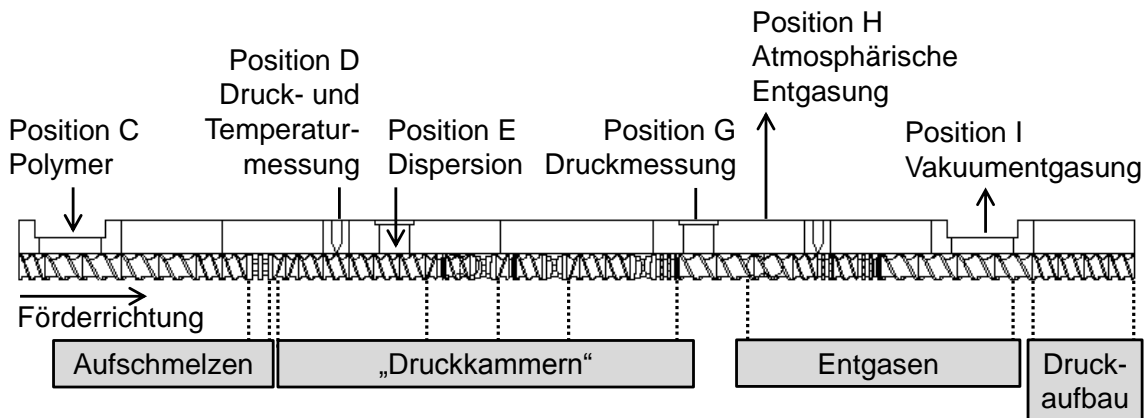


Abbildung 4.10: Schematische Abbildung der Schneckenkonfiguration für die Zugabe unter Druck von Partikeldispersionen im Extrusionsprozess. Die angegebenen Positionen entsprechen den Positionen in Abbildung 4.5

möglichst gering zu halten und zu verhindern, dass die Dispersionen bei Verdampfung des Wassers in der Düse ausfallen und das Zugaberöhrchen verschließen. Auch Touchaleaume [144] reduziert die Temperatur an der Zugabestelle des Wassers. Die Temperatur an der Zugabestelle wird bei Touchaleaume [144] um 20 °C reduziert im Gegensatz zur Temperatur des restlichen Extruderzylinders, die bei 240 °C liegt.

Schneckenkonfiguration

Die Abbildung 4.10 zeigt die Schneckenkonfiguration verwendet für die durch Zugabe von Partikelpulvern hergestellten Nanoverbundwerkstoffe. Nach der Aufschmelzzone folgen vier „Druckkammern“. In der ersten Druckkammer wird der Druck und die Temperatur der Schmelze gemessen und die Dispersion in einem Bereich mit Fördererelementen zugegeben. Die erste Druckkammer mit der Dispersionszugabe wird zum Aufschmelzbereich von zwei rückfördernden Schneckenelementen abgedichtet. Zur nächsten Druckkammer wird der Extruderzylinder über ein rückförderndes Schneckenelement gefolgt von einem Blister abgedichtet. In der zweiten Druckkammer wird das Material mit einem fördernden Knetblock dispergiert. Die dritte Druckkammer wird genauso abgedichtet und ist genauso aufgebaut. Die Abdichtung von der dritten zur vierten Druckzone erfolgt über ein rückförderndes Schneckenelement. In der vierten Druckkammer wird über einen fördernden Knetblock und einen Zahnblock gemischt. Im weiteren Verlauf folgt die Entgasung über den Sidefeeder und die Vakuumentgasung.

4.6 Prüfkörperherstellung im Spritzguss

Nach der Extrusion werden die produzierten Nanokompositgranulate getrocknet (24 h, 70 °C) und in einer Spritzgießmaschine vom Typ Allrounder 320S der Arburg GmbH & Co. KG, Deutschland, zu Prüfkörpern spritzgegossen. Dabei wird bei einem Einspritzdruck von 500 bar, einer Temperatur von 255 °C, einem Nachdruck von 550 bar und einer Einspritzgeschwindigkeit von 25 mm/s gearbeitet.

4.7 Mechanische Eigenschaften

4.7.1 Zugversuche

Mechanische Zugeigenschaften unter statischer Belastung werden im Zugversuch untersucht. Zugversuche zählen zu den wichtigsten Verfahren der Werkstoffprüfung. Durch sie können Kennwerte für Festigkeit, Verformung und E-Modul bestimmt werden. Die Proben für die Zugversuche werden drei Tage bei 80 °C getrocknet. Die Zugprüfungen werden bei Raumtemperatur an spritzgegossenen Proben gemäß der DIN EN ISO 527-2 an einer Universaltestmaschine (Modell 1485, Zwick Roell AG, Deutschland) durchgeführt. Die Prüfkörper des Typs 1A werden mit 2 mm/min Prüfgeschwindigkeit gemessen.

4.7.2 Kerbschlagbiegeversuche

Der Widerstand gegenüber Schlagbelastungen wird unter anderem im Schlagbiegeversuch untersucht. Eine Kerbe führt zu einer Spannungskonzentration im Kerbgrund [91]. Pseudoduktile Polymere wie PA6 benötigen eine große Rissinitiierungsenergie, aber eine geringe Rissfortschreitungsenergie und brechen unter Scherfließen. Aus diesem Grund haben Polymere wie PA eine hohe Schlagzähigkeit und eine niedrige Kerbschlagzähigkeit [112].

Beim Schlagbiegeversuch wird die Energie gemessen, die ein Riss benötigt, um sich im Material fortzupflanzen. Die Kerbe und die Geschwindigkeit des Bruchs führen zu einer großen lokalen Spannung [91]. Die Kerbschlagbiegeversuche werden nach der DIN EN ISO 179-1/1eA an einem Pendelschlagwerk der CEAST GmbH, Deutschland,

durchgeführt. Die Proben werden mit einem Pendelhammer mit der Energie von 4 J belastet. Der Abstand der Auflager liegt bei 62 mm.

4.7.3 Bruchmechanische Versuche

Die Versuche mit dem J-Integral-Verfahren der Fließbruchmechanik werden an getrocknete CT-Proben an einer Universalprüfmaschine (Zwick-1474, Zwick Roell AG, Deutschland) mit einer Testgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Ein Anriss wird an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Proben mit Hilfe einer Rasierklinge initiiert.

4.8 Rheologische Eigenschaften

4.8.1 Platte-Platte Rotationsrheometer

Die Standardmessmethoden, um die Dispergierqualität von Nanopartikeln in Polymeren zu untersuchen, sind Transmissionselektronen-, Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie sowie rheologische Untersuchungen [126–128]. Um die verfahrenstechnischen Eigenschaften für die Herstellung und Bearbeitung der Nanokomposite, z.B. Extrusion, Spritzguss oder Faserspinnen zu erfassen, sind rheologische Untersuchungen wichtig. Die rheologischen Eigenschaften von Polymerschmelzen hängen mit den Prozessparametern, Moleküleigenschaften und der Fließgeometrie zusammen [219]. Die Nanokompositstruktur verändert das rheologische Verhalten z. B. durch Partikelverteilung, Molekulargewichtsveränderung, Partikel-Matrix-Wechselwirkung und Morphologie. Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymermaterialien können über die Bestimmung linearer und nichtlinearer viskoelastischer Eigenschaften ermittelt werden [170, 219, 220].

Oszillatorische, rheologische Untersuchungen werden an einem Rotationsrheometer (ARES, Rheometric Scientific GmbH, Deutschland) mit parallelen Platten des Durchmessers 25 mm durchgeführt. Dabei wird das zu untersuchende Material wechselnden Verformungsgeschwindigkeiten ausgesetzt. Der während des Experimentes konstant gehaltene Abstand der Platten beträgt 2 mm. Die Temperatur der Schmelze beträgt 220 °C. Die Nanokomposit-Platten für die rheologischen Untersuchungen werden mit einer Heizpresse hergestellt. Messungen mit Frequenzen von 500 Hz bis 1 Hz werden

für alle Proben mit einer Deformationsamplitude von 10 % durchgeführt. Die Scherrate liegt im viskoelastischen Bereich, wie durch dynamische Messungen bei variiertem Scherrate festgestellt wird. Die aus den Versuchen gewonnenen Ergebnisse sind der Speichermodul $G'(\omega)$, der Verlustmodul $G''(\omega)$, der Verlustfaktor $\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$ und die komplexe Viskosität η^* .

4.8.2 Hochdruckkapillarrheometer (HKR)

Bei der Kapillarrheometrie werden zähflüssige Stoffe durch ein Röhrchen gepresst und der dazu nötige Druckgradient gemessen. Mit dem laminaren Fließgesetz nach Hagen-Poiseuille können die Zähigkeitsparameter bestimmt werden. Messungen im Hochdruckkapillarrheometer (HKR) werden mit einem 2000 bar Druckaufnehmer und mit einer Schmelztemperatur von 240 °C durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein HKR der Firma Göttferd Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Deutschland. Eine 30 mm lange Kapillare mit 1 mm Durchmesser wird verwendet. Die Materialien werden als getrocknete Granulate aufgeschmolzen und rheometrisch untersucht. Die gemessene Scherrate ist 500–8000 1/s.

4.9 Thermische Eigenschaften

4.9.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und Veraschung

Der Partikelgehalt in den Nanokompositen wird mittels Veraschung festgestellt. Für diese Methode werden 5–10 g Granulat in einem Muffelofen bei 550 °C für 12 h geglüht und die Masse des Glührückstands gemessen. Der Füllstoffgehalt der Nanokomposite, die durch die Zugabe von Partikelpulvern hergestellt werden, wird über diese Methode gemessen. Die Nanokomposite, die über die Zugabe von Dispersionen hergestellt werden, können jedoch mit Veraschung nicht auf Partikelgehalte untersucht werden, da die Partikelpulver teilweise durch die Absaugung des Muffelofens erfasst werden. Deshalb wird der Partikelgehalt dieser Materialien mittels TGA (DTG-60, SHIMADZU Corporation) bestimmt. Dabei wird unter Sauerstoffzugabe (O_2) (30 ml/min) mit 10 K/min auf 550 °C aufgeheizt und dort isotherm für 40 min gehalten und die Gewichtsabnahme gemessen.

4.9.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Phasenübergänge, chemische Reaktionen und Zersetzungstemperaturen können durch Erfassung von aufgenommener und abgegebener Wärmeenergie beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe bestimmt werden. Exotherme Prozesse führen dazu, dass die Probe Wärme abgibt, endotherme Prozesse benötigen Energie. Die Messungen wird an der DSC Typ 821 (Mettler-Toledo GmbH, Deutschland) nach der DIN EN ISO 11357 durchgeführt. Die Proben werden mit einer Heizrate von 10 °C/min von 0 °C auf 270 °C aufgeheizt, dort 5 Minuten bei gleicher Temperatur gehalten und dann wieder auf 0 °C mit -10 °C/min abgekühlt. Die Haltezeit dient dazu, die thermische Vorgeschichte der Materialien aufzuheben. Das Aufheizen und Abkühlen wird daraufhin wiederholt. Der Schmelzpunkt wird aus der zweiten Aufheizkurve (Maximum des Schmelzpeaks) bestimmt, die Kristallisationstemperatur und der Kristallisationsgrad aus der ersten Abkühlkurve. Der Kristallisationsgrad χ wird aus der gemessenen Kristallisationsenergie (E_k) und dem Matrixanteil des Probengewichtes (m_{Matrix}) mit $\Delta H_k = \frac{E_k}{m_{\text{Matrix}}}$ berechnet.

$$\chi = \frac{\Delta H_k}{\Delta H_{k,100\%}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

ΔH_k ist die Kristallisationsenthalpie für den Kristallisationsprozess einer bestimmten Probe; die Kristallisationsenthalpie bei einem theoretischen Kristallisationsgrad von 100 % ist gegeben durch $\Delta H_{k,100\%}$. Dieser Wert entspricht für PA6 230 J/g [221]. Die DSC hat nach Kalibrierung eine Genauigkeit von $\pm 0,3$ °C und $\pm 0,4$ J/g.

4.9.3 Dynamisch-mechanische Eigenschaften (DMTA)

Der Glasübergang hinterlässt im DSC-Diagramm eine Stufe. Er kann für das hier verwendeten PA6 nicht ausgewertet werden, da die Stufe nicht deutlich zu erkennen ist und nicht eindeutig ausgewertet werden kann. Aus diesen und anderen Gründen werden Polymere mithilfe der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) untersucht. Dabei werden die Proben einer sinusförmig oszillierenden Belastung ausgesetzt. Die resultierende Deformation des Materials wird gemessen. Über Amplitude und Phasenverschiebung werden die viskoelastischen Eigenschaften der Materialien als Funktion der Frequenz und Temperatur bestimmt. Abhängig von der Belastungsrichtung (Zug, Druck, Biegung, Torsion) wird der komplexe Modul als Verhältnis von dynamischer

Spannung zu Verformung berechnet. Die Materialien in dieser Arbeit werden mit einer Zugbelastung nach der DIN EN ISO 6721-1 gemessen. Der komplexe Zugmodul E^* ergibt sich aus dem Speichermodul E' und dem Verlustmodul E'' abhängig von der Frequenz ω_f :

$$|E^*| = \frac{\sigma_N}{\varepsilon} = \sqrt{(E'(\omega_f))^2 + (E''(\omega_f))^2} \quad . \quad (4.2)$$

Der Speichermodul E' ist proportional zur maximal gespeicherten Arbeit in einem Belastungszyklus, der Verlustmodul E'' ist proportional zur Arbeit, die während der Belastungsperiode verloren geht. Dabei ist der Verlustfaktor aus Gleichung 4.3 das Maß für die innere Dämpfung.

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad . \quad (4.3)$$

Im Bereich des Glasübergangs liegt ein Maximum des Verlustfaktors vor, da die Molekülketten sehr beweglich sind und der äußeren Belastung folgen können, was eine Bestimmung des Glasübergangs T_g als Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ ermöglicht [221].

Die Versuche werden an einer DMTA-Prüfmaschine des Typs Gabo Qualimeter Eplexor 150 N der Gabo Qualimeter GmbH, Deutschland, durchgeführt. Die Proben von 45 mm Länge werden bei einer Einspannlänge von 30 mm in Zugrichtung einer konstanten Last von 20 N und einer oszillatorischen Last von 10 N bei 10 Hz ausgesetzt. Dabei wird die Proben einem Temperaturprofil von -140 °C bis 120 °C in 2 °C-Schritten ausgesetzt.

4.10 Deagglomerationsanalyse und Analyse der Mikrostruktur

4.10.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In einem Elektronenmikroskop rastert ein Elektronenstrahl über eine Oberfläche. Zurückgeworfene Elektronen werden von verschiedenen Detektoren aufgefangen und in ein Kontrastbild der Oberfläche umgewandelt. Diese Methode bietet sich an, um die Bruchflächen aus Kerbschlagbiegeversuchen und geschliffenen Oberflächen zu untersuchen.

Alle Proben werden mit einer Schicht aus Pt/Pd in einem Sputtergerät beschichtet (SCD-050, Balzer AG, Schweiz). Die Bruchflächen von Proben werden 70–80 s besputtert, polierte Proben werden 60–80 s besputtert.

Polierte Probenoberflächen werden mit dem Rasterelektronenmikroskop unter Zuhilfenahme eines Rückstreuielektronendetektors untersucht. Hierbei werden Kontraste durch Bereiche unterschiedlicher Ordnungszahlen erzeugt. Somit können die Agglomerate (hohe Ordnungszahl der Kationen) durch helle Bereiche in der dunkleren Matrix (niedrige Ordnungszahl des Kohlenstoffs) abgebildet werden (REM mit einer Feldemissionskathode (FEREM), Modell Supra™ 40VP, Carl Zeiss SMT AG, Deutschland und Modell JSM 6300, JEOL Ltd., Japan).

Die REM-Bilder werden mit einer Bildanalysesoftware (Olympus SIS) analysiert und die Anzahl und Größe der Partikelagglomerate gemessen. Die Flächen der einzelnen Agglomerate in der jeweiligen Gesamtbildfläche (A_{ges}) werden zu einer Gesamttagglomeratfläche (A_A) addiert. Aus diesen Ergebnissen wird der Dispersionsindex nach Gleichung 2.10 aus einer repräsentativen Anzahl Agglomeraten berechnet.

Der Schwellwert für die Agglomeratgrößen, ab welchem Agglomerate als gut dispergiert angenommen werden, liegt bei 1 μm . Dieser Wert liegt also nicht im Bereich der Nanostrukturen. Die vorhandenen großen Agglomerate müssen im REM durch die Wahl einer geeigneten Vergrößerung erfasst werden. Dies jedoch erlaubt dann keine Bestimmung von Agglomeraten kleiner als 1 μm , da diese durch die Auflösung der Bilder nicht detektiert werden können, wodurch sich der Schwellwert der detektierten kleinsten Agglomerate ergibt. Somit können die Komposite auch bei einem hohen Dispersionsindex trotzdem noch Mikrokomposite sein. Sind kleinere Agglomerate im Komposit vorhanden, so können Oberflächen der Komposite mit größerer Vergrößerung aufgenommen werden und somit ein kleinerer Schwellwert gewählt werden.

Der Formfaktor f wird über ein PA6-Nanokomposit mit sehr schlechter Dispersität berechnet. Es wird also ein Nanokomposit hergestellt mit einer möglichst geringen Dispersität und die Schlifffläche analysiert. Der Dispersionsindex wird gleich Null gesetzt.

Das bedeutet, dass angenommen wird, dass sämtliche Partikel in Agglomeraten größer als 1 μm zu finden sind. Es erfolgt eine entsprechender Umstellung von Gleichung 2.10 nach [40] zu Gleichung 4.4.

$$f = \left(1 - \frac{D}{100\%}\right) \cdot \frac{A_{\text{ges}} \cdot \phi_f}{A_A} \quad (4.4)$$

Lösen der Gleichung 4.4 mit $D = 0$ ergibt $f = 0,63$. Für MWCNT wird mit $f = 0,15$ geschätzt [40]. MWCNT sind also in einem Agglomerat weniger dicht angeordnet.

4.10.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der TEM-Analyse durchstrahlen Elektronen eine dünne Schicht des Objekts, wodurch eine direkte Abbildung der Dünnschnitte möglich ist. TEM-Analysen werden mit einem Philips EM 400 T Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Proben werden in ein Harz eingebettet, um dann 80–100 nm dicke Filme mit einem Leica microtom zu schneiden (Leica EM UC6, Leica Mikrosysteme GmbH, Österreich).

4.10.3 Mikro-3D-Röntgen-Computertomographie (μ -CT)

Mittels μ -CT Messungen können mit dem hier benutzten Gerät nur Partikel größer als 500 nm untersucht werden. Die μ -CT Messungen werden an einem Nanotom 3D-Computertomograph der Phoenix x-ray systems + services GmbH, Deutschland, durchgeführt und sind geeignet, um ein dreidimensionales Bild der Volumeneigenschaften der Materialien zu erhalten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 PA6-Komposite, hergestellt über die Zugabe von Nanopartikelpulvern

Um die traditionelle Herstellungsmethode zu untersuchen, werden Nanopartikelpulver optimiert im Extrusionsprozess zugegeben und mehrfach extrudiert. Hierbei wird eine quantitative Betrachtung der Deagglomeration durchgeführt. In einem ersten Schritt wird untersucht, wie die Partikel-Matrix-Wechselwirkung ist und welche maximale Deagglomeration bei den verwendeten Partikelpulvern erreicht werden kann. Daraufhin werden die mechanischen Eigenschaften von den Kompositen bei geringen Partikelgehalten (0–8 Vol.-%) getestet. Dabei wird der Aufbau aus Abschnitt 4.5.2 verwendet.

5.1.1 Analyse der Partikel-Matrix-Wechselwirkung

Die Partikel-Matrix-Wechselwirkung wird durch REM-Untersuchungen der Bruchflächen qualitativ analysiert. Abbildung 5.1 und 5.2 zeigt die Bruchflächen aus den Charpy-Kerbschlagbiegeversuchen von TiO_2 - und BaSO_4 -Kompositen. Zu sehen sind jeweils ein Agglomerat und in der Matrix verteilte Nanopartikel und kleine Agglomerate. Das TiO_2 -Agglomerat in Abbildung 5.1 erscheint gut an die Matrix angebunden, denn es ist kein erkennbarer Abstand zwischen Matrix und Agglomerat vorhanden. Die Matrix durchtränkt das Agglomerat und es gibt einen kontinuierlichen Übergang zwischen Matrix und Agglomerat. Die Nanopartikel und kleinen Agglomerate, die fein in der Matrix verteilt vorliegen, sind auch gut an die Matrix angebunden. Es ist daher von einer relativ großen Partikel-Matrix-Wechselwirkung auszugehen. Das BaSO_4 -Agglomerat

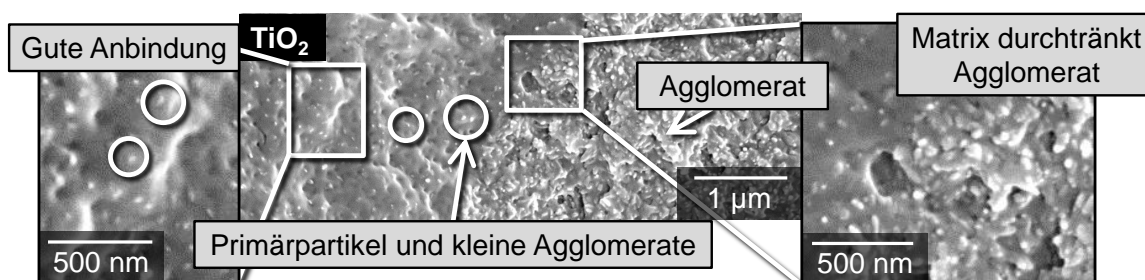


Abbildung 5.1: REM-Abbildungen der Bruchfläche eines TiO_2 -Komposits. Abgebildet ist ein Agglomerat und in der Matrix verteilte Nanopartikel

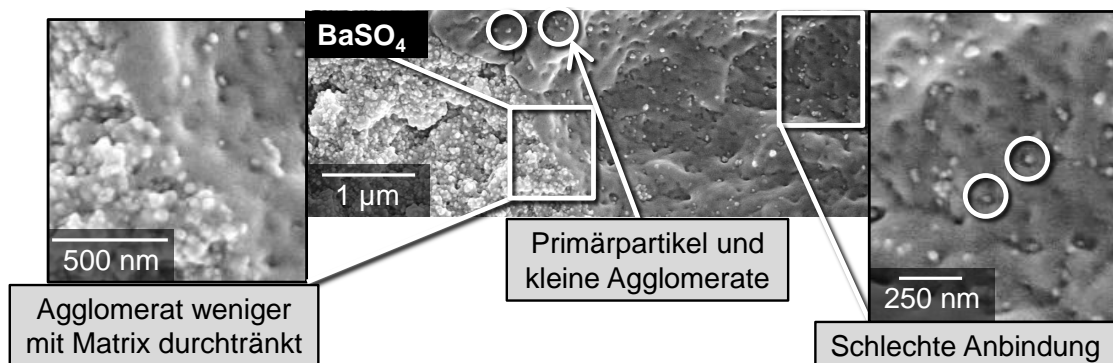


Abbildung 5.2: REM-Abbildungen der Bruchfläche eines BaSO_4 -Komposits. Abgebildet ist ein Agglomerat und in der Matrix verteilte Nanopartikel

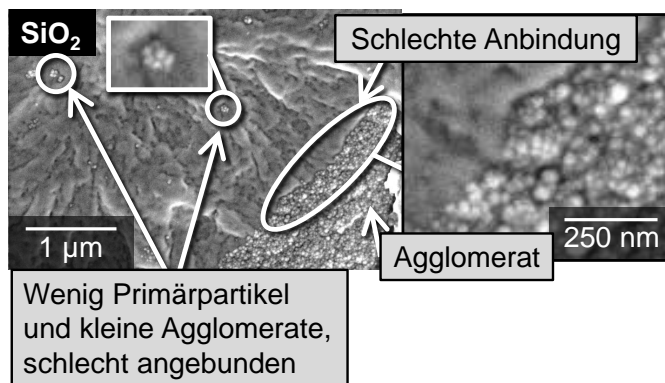


Abbildung 5.3: REM-Abbildungen der Bruchflächen eines SiO_2 -Komposits. Abgebildet ist ein Agglomerat und einzelne Nanopartikel und kleine Agglomerate verteilt in der Matrix

in Abbildung 5.2 hingegen ist weniger gut an die Matrix angebunden und weniger mit Matrix durchtränkt. Die Hohlräume, die zwischen den BaSO_4 -Partikeln und der Matrix entstehen und als schwarze Kavitäten um das Partikel erscheinen, deuten auf eine geringere Partikel-Matrix-Wechselwirkung hin als die der TiO_2 -Partikel. Die REM-Bilder in Abbildung 5.3 und 5.4 zeigen die Bruchflächen der SiO_2 - und IVW- SiO_2 -Komposite. Im Gegensatz zu den IVW- SiO_2 liegen die kommerziellen SiO_2 -Partikel nur in sehr geringen Mengen als Primärpartikel oder kleine Agglomerate vor (Abbildung 5.3). Die Partikel und auch die Agglomerate zeigen eine weniger gute Anbindung als die TiO_2 -Partikel. Die Agglomerate sind nicht mit Polymer durchtränkt. Zwischen den Partikeln oder Agglomeraten und der Matrix entsteht ein Hohlraum. Man findet für die SiO_2 -Partikel keine einzelnen Primärpartikel in der Nähe eines Agglomerates. Das deutet darauf hin, dass nur wenig Erosion auftritt.

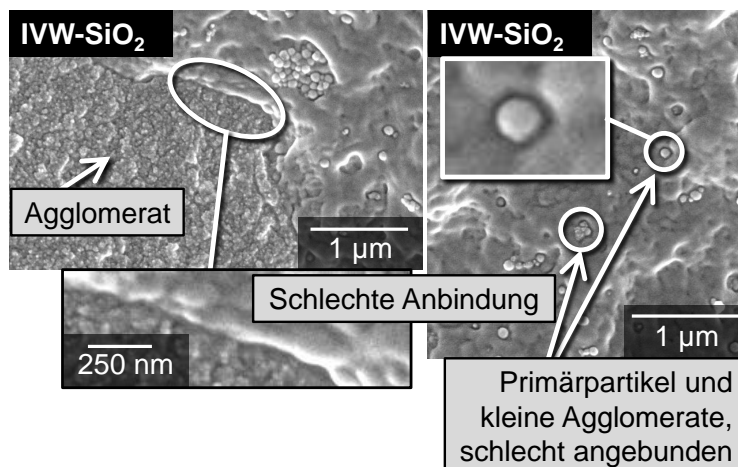


Abbildung 5.4: REM-Abbildungen der Bruchflächen eines IVW-SiO₂-Komposits. Abgebildet ist ein Agglomerat und einzelne Nanopartikel und kleine Agglomerate verteilt in der Matrix

5.1.2 Deagglomerationsanalyse mehrfach extrudierter PA6-Komposite mittels Rasterelektronenmikroskopie

Agglomerate werden durch den Eintrag von Scherenergie zerkleinert. Wenn die Partikel eher in Oberflächenkontakt mit der Schmelze gehen, so ist die Dispergierung einfacher, als wenn die Partikel eher mit anderen Partikeln in Kontakt treten [161]. Um zu bestimmen, wie gut die Nanopartikelpulver im Material dispergiert werden können, wird in einem Mehrfachextrusionsprozess bis zu sieben mal extrudiert. Für diese Untersuchung werden Partikel unterschiedlicher Härte, Größe und Oberflächenbeschichtung benutzt und analysiert. Daraufhin werden polierte Materialoberflächen im REM mittels Rückstreuelektronendetektor untersucht. Der Dispersitätsgrad ist für die verschiedenen Nanopartikel unterschiedlich, abhängig von deren Partikel-Matrix-Anbindung, der Schmelzeviskosität der Partikel-Matrix-Mischung und der Größe der Agglomerate. Große und kleine Agglomerate deagglomerieren unterschiedlich schnell [47]. Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen REM-Aufnahmen der TiO₂- (Abbildung 5.5), BaSO₄- (Abbildung 5.6) und SiO₂-Nanokomposite (Abbildung 5.7) nach dem ersten, dem dritten und dem siebten Extrusionsschritt.

Für die TiO₂-Partikel gilt, dass die Dispersität nach dem Compoundierschritt von Nanopartikelpulver und Polymer (ein Extrusionsschritt) gering ist. Nach zwei weiteren Dispergierschritten ist die Dispersität höher, allerdings können immer noch Agglomerate

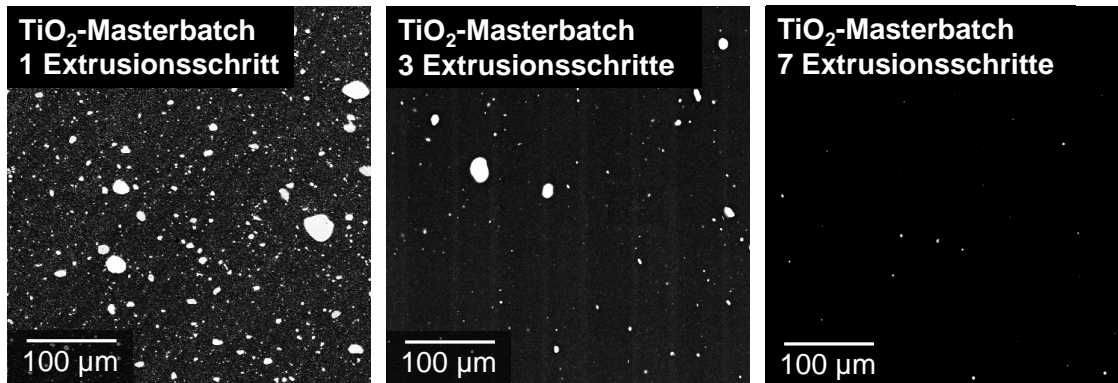


Abbildung 5.5: Repräsentative REM-Abbildungen der Materialoberflächen gemessen mit dem Rückstreuelektronendetektor nach dem Einarbeitungsschritt von TiO_2 -Pulver (1 Extrusionsschritt), nach dem Einarbeitungsschritt und zwei weiteren Dispergierschritten (3 Extrusionsschritte) und nach sieben Extrusionsschritten (7 Extrusionsschritte)

im Bereich größer als $100\ \mu\text{m}$ gefunden werden. Nach dem sechsten Dispergierschritt (sieben Extrusionsschritte) ist die Dispersität sehr gut und es können nur kleine Agglomerate mittels REM detektiert werden. Die Deagglomeration hängt auch damit zusammen, wie gut die Partikel-Matrix-Anbindung ist [149]. Die gute Deagglomeration der TiO_2 -Partikel weist auf eine gute Anbindung der Matrix an die Partikel und eine geringe Agglomeratfestigkeit hin.

BaSO_4 -Nanopartikel lassen sich viel schwieriger dispergieren als TiO_2 -Partikel und zeigen eine geringere Verbesserung der Dispersität durch Mehrfachextrusion (Abbildung 5.6). Dies kommt durch eine hohe Agglomeratfestigkeit oder geringe Partikel-Matrix-Anbindung.

Abbildung 5.7 zeigt die Dispergierung der kommerziellen SiO_2 -Nanopartikeln, die als Pulver im Extrusionsprozess zugegeben werden. Die Nanopartikelpulver werden vorher aus den kommerziellen Primärdispersionen durch Abdestillation des Lösungsmittels gewonnen. Der Dispergiergrad wird vom ersten Extrusionsschritt durch sechsfache Dispergierung nicht verbessert. Hier ist die Agglomeratfestigkeit größer als die Scherspannung, die im Extrusionsprozess zugegeben werden kann. Es gibt auch eine nur sehr geringe Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix, so dass die Kräfte nicht in ausreichendem Maß von der Matrix auf den Partikel übertragen werden können.

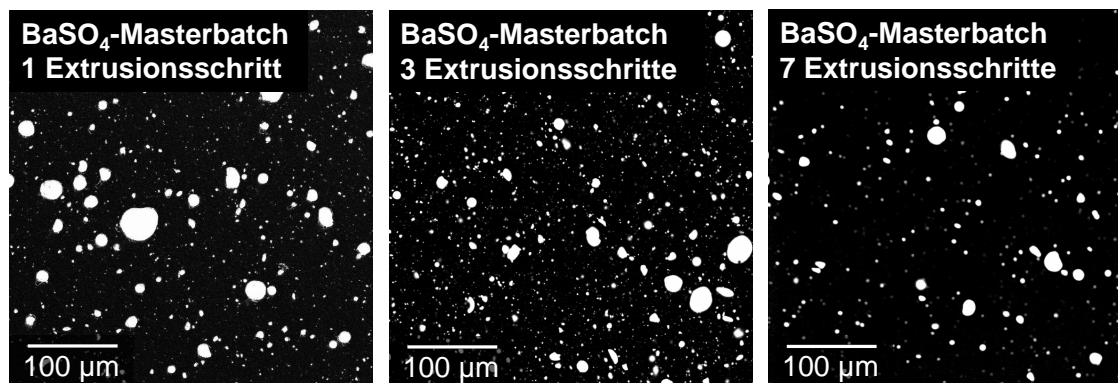


Abbildung 5.6: Mit dem Rückstreuelektronendetektor im REM abgebildete repräsentative Materialoberflächen. Die Proben werden analysiert nachdem sie den Einarbeitungsschritt von BaSO₄-Pulver (1 Extrusionsschritt), den Einarbeitungsschritt und zwei weitere Dispergierschritte (3 Extrusionsschritte) und nachdem sie sieben Extrusionsschritte (7 Extrusionsschritte) durchlaufen haben

Das Gleiche gilt für die nicht kommerziellen SiO₂-Partikel, die aus den am IVW hergestellten Dispersionen durch Destillation des Lösungsmittels gewonnen werden. Werden diese in PA6 zu einem Masterbatch eingearbeitet, so ist ihr Dispergiertgrad sehr schlecht und er verbessert sich nicht wesentlich durch zwei weitere Dispergierschritte. Dies kann in Abbildung 5.8 gezeigt werden. Diese Materialien werden nur dreimal mehrfachextrudiert. Auch hier ist die schlechte Partikel-Matrix-Anbindung und eine große Agglomeratfestigkeit verantwortlich für eine schlechte Deagglomeration.

5.1.3 Quantitative Analyse der Deagglomeration

Die nach Gleichung 2.10 berechneten Dispersionsindizes sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass für den Dispersionsindex 1 µm als kritische Agglomeratgröße angesehen wird. Agglomerate kleiner als 1 µm werden als gut dispergiert angesehen, obwohl keine echten Nanostrukturen dadurch erfasst werden. Sind die Fehlerbalken nicht zu sehen, so sind sie so klein, dass sie hinter dem entsprechenden Symbol verschwinden. Nach dem Einarbeitungsschritt der Pulver in die Polymerschmelze liegt der Dispersionsindex des PA6/TiO₂-Masterbatches bei $D = 0,41$; der PA6/SiO₂-Komponent hat einen etwas niedrigeren Dispersionsindex von $D = 0,33$; BaSO₄ folgt mit $D = 0,25$. Die geringste Dispersität besitzt das IVW-SiO₂-Masterbatch

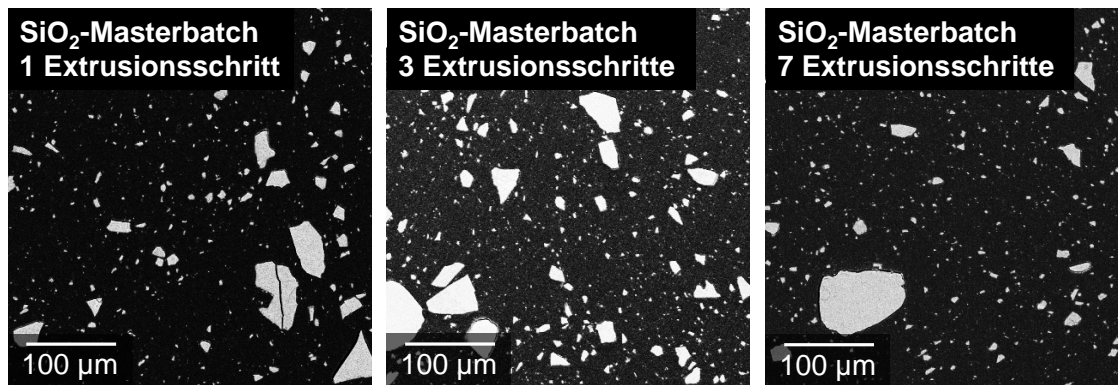


Abbildung 5.7: Repräsentative REM-Abbildungen der Materialoberflächen gemessen mit dem Rückstreuelektronendetektor nach dem Einarbeitungsschritt von kommerziellem SiO_2 -Pulver (1 Extrusionsschritt), nach dem Einarbeitungsschritt und zwei Dispergierschritten (3 Extrusionsschritte) und nach sieben Extrusionsschritten (7 Extrusionsschritte)

mit $D = 0,12$. Die Dispersionsindizes der vier Nanopartikel liegen in einem Bereich zwischen 0,12 und 0,41 relativ nah beieinander. Dies ändert sich bei weiteren Extrusionen. Im folgenden Extrusionsschritt kommt es zu einer sehr starken Aufspaltung der Nanopartikelagglomerate des PA6/ TiO_2 -Masterbatches und einem Anstieg des Dispersionsindex um 116 %. In folgenden Extrusionsschritten können die TiO_2 -Mikroagglomerate weiter zerkleinert werden, bis schließlich nach fünf Extrusionsschritten ein Dispersionsindex von $D = 0,99$ erreicht wird. Die Dispersität wird auf diesem Niveau in den folgenden zwei Extrusionen erhalten, verbessert sich jedoch nur marginal.

Das BaSO_4 erreicht vom ersten zum sechsten Extrusionsschritt eine Steigerung der Dispersität von bis zu 160 %, wobei es keine weitere Verbesserung vom sechsten zum siebten Extrusionsschritt gibt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass hier die in diesem Verfahren maximal erreichbare Dispersität eingestellt wird und die Partikel durch weitere Extrusionsschritte nicht weiter zerkleinert werden können. Solch ein Plateau lässt sich dadurch erklären, dass die Viskosität mit zunehmender Polymerdegradation sinkt. Dadurch wird der Scherenergieeintrag mit jedem Extrusionsschritt reduziert, da die Reduktion der Viskosität durch Polymerdegradation den Anstieg der Viskosität durch Verbesserung der Dispersität überwiegt (Abschnitt 5.1.7). Schwankungen im Dispersionsindex treten auf, da der Prozess nie ganz homogen ist, da auch die Extrusionsparameter (Temperatur, Drehzahl, Durchsatz) nicht konstant sind.

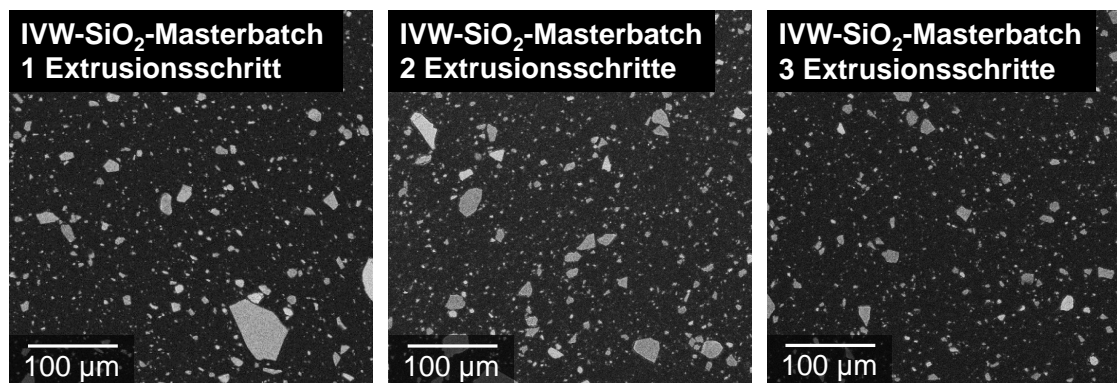


Abbildung 5.8: Repräsentative REM-Abbildungen der Materialoberflächen gemessen mit dem Rückstreuendetektor nach dem Einarbeitungsschritt von IVW-SiO₂-Pulver (1 Extrusionsschritt), nach dem Einarbeitungsschritt und einem Dispergierschritt (2 Extrusionsschritte) und nach dem Einarbeitungsschritt und zwei Dispergierschritten (3 Extrusionsschritte)

Die kommerziellen SiO₂- und IVW-SiO₂-Partikelagglomerate können durch Extrusion nicht zerkleinert werden. Die Scherspannung, die während der Extrusion herrscht, übersteigt nicht die Agglomeratfestigkeit.

Villmow et al. [40] können für den Masterbatch aus CNT in Polylactide (PLA) schon im Herstellungsschritt (ein Extrusionsschritt) einen Dispersionsindex von $D = 0,96$ bei hohen Drehzahlen erreichen. Weiterhin werden Dispersionsindizes im Bereich $D = 0,72\text{--}0,88$ [149] und $D = 0,12\text{--}0,84$ [150] für CaCO₃ in PP gefunden. Die Dispersionsindizes sind also sehr material- und methodenabhängig.

5.1.4 Untersuchung der Deagglomeration im μ -CT

Mit der REM-Analyse können nur wenige Materialoberflächen untersucht werden, die eine zufällige Schnittebene im Volumen darstellen. Zur Abbildung der 3D-Füllstoffdispersion werden die Proben deswegen auch im μ -CT untersucht [222]. Materialien, die einen sehr hohen Dispersionsindex haben, können trotzdem einzelne große Agglomerate besitzen, die die Steigerung der Zähigkeit verhindern und sich nicht in der im REM zufällig ausgesuchten Oberfläche der Materialien befinden. Diese Untersuchung ist also besonders für Materialien mit sehr guter Dispersität wichtig, wie z. B. im Fall der TiO₂-Nanopartikel. Die μ -CT-Analysen (Abbildung 5.10) zeigen die verbesserte Dispersität vom ersten zum dritten Extrusionsschritt und weiter zum siebten Extrusionsschritt. Die

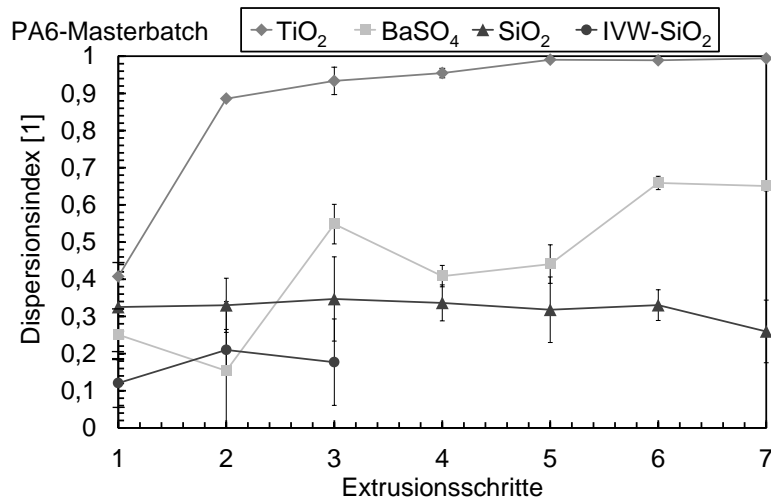


Abbildung 5.9: Berechneter Dispersionsindex von den bis zu sieben Mal extrudierten Polymerkompositen gefüllt mit jeweils 7 Vol.-% TiO₂, BaSO₄, dem kommerziellen SiO₂ und dem IVW-SiO₂

Dispersität, die im REM gefunden wird, ist sehr gut. Trotz eines Dispersionsindexes von $D = 0,99$ gibt es jedoch Agglomerate, die größer als $60 \mu\text{m}$ sind und als Defekte wirken können. Diese Restagglomerate können sich negativ auf den Anstieg der Zähigkeit auswirken, da es zu lokalen Spannungskonzentrationen kommen kann [91].

5.1.5 Untersuchung der Primärpartikel im TEM

Neben den makroskopischen Eigenschaften, ist wichtig zu wissen, wie die Primärpartikel in der Matrix verteilt sind. Dies wird mittels TEM-Analyse an Dünnschichten der TiO₂-Masterbatches untersucht (Abbildung 5.11). Allgemein sind nur sehr wenige einzelne Primärpartikel in der Matrix verteilt – die meisten Partikel liegen als kleine Agglomerate vor. Nach dem Einarbeiten der Partikel in die Matrix im ersten Extrusionsschritt sind relativ wenig Partikel als Primärpartikel und in kleinen Agglomeraten zu sehen, da die Partikel in großen Agglomeraten in der Matrix vorliegen. Nach zwei weiteren Dispergierschritten (drei Extrusionsschritte) befinden sich weniger Partikel in großen Agglomeraten und mehr Partikel sind als Primärpartikel oder kleine Agglomerate in der Matrix verteilt. Nach dem siebten Extrusionsschritt sind viele Partikel als kleine Agglomerate oder Primärpartikel dispergiert. Trotzdem konnten, wie auch schon in den μ -CT-Analysen gezeigt, Agglomerate gefunden werden. Die kritische Matrix-Ligamentdicke von $0,3 \mu\text{m}$ [112] ist in Abbildung 5.11 eingezeichnet. Nach einem

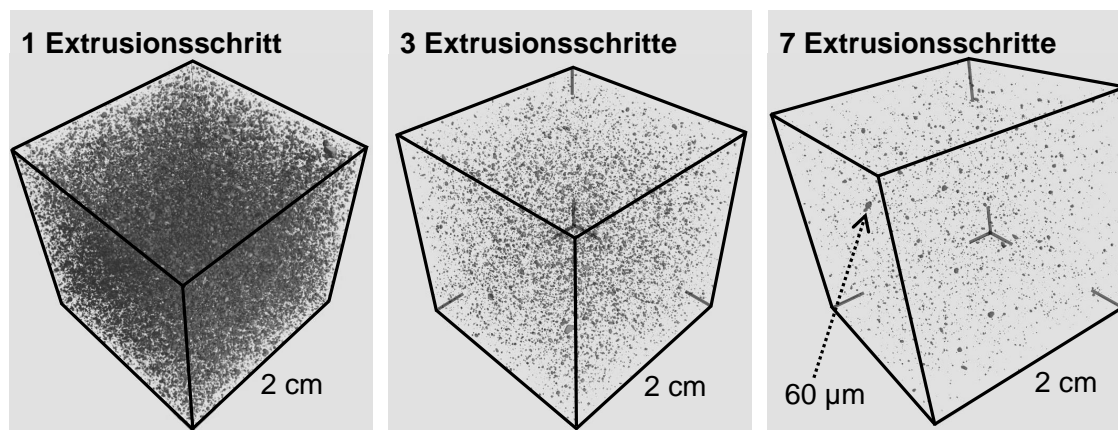


Abbildung 5.10: μ -CT-Analyse an PA6/TiO₂-Materialien, hergestellt über einen Produktionsschritt (1 Extrusionsschritt), zwei zusätzliche Dispergierschritte (3 Extrusionsschritte) und insgesamt sieben Extrusionsschritte (7 Extrusionsschritte)

Extrusionsschritt sind die Abstände teilweise größer als 300 nm, aber schon nach drei Extrusionsschritten sind die Abstände kleiner.

5.1.6 Matrixabbau

Die Scherenergie, die benötigt wird, um Agglomerate zu zerkleinern, kann die Matrix zersetzen. Durch Einwirkung von thermischer und mechanischer Energie werden die Polymerketten verkürzt, was die Eigenschaften des Polymers auf unerwünschte Weise verändern kann. Aus diesem Grund wird die Molekulargewichtsverteilung durch GPC-Messungen bestimmt (Abbildung 5.12). Jede GPC-Messung wurde nur einmal durchgeführt. Hierbei wird zum einen das reine PA6, zum anderen das mehrfach extrudierte TiO₂-partikelgefüllte Polymerkomposit gemessen. Das Molekulargewichtsmittel von reinem PA fällt nach einem Extrusionsvorgang nicht ab. Das Molekulargewicht des reinen PA6 wird durch Einarbeitung in einem Extrusionsschritt der TiO₂-Nanopartikel um etwa 10 % reduziert. Dabei kommt es zu Hauptkettenspaltungen. Das Molekulargewicht des TiO₂-Masterbatches wird durch bis zu drei Extrusionsschritten nicht reduziert. Die Erhöhung der Viskosität durch Partikelzugabe und dadurch die Erhöhung des Scherenergieeintrages reduzieren das Molekulargewicht, allerdings kommt es zu keinem weiteren Abbau der Materialien bei weiteren zwei Extrusionen. Trotzdem kann es zur Veränderung der Polymerstruktur kommen, wenn es z. B. zu Kettenwachstum durch Angriff der Alkinradiakle kommt [171]. Bei siebenfacher Extrusion werden die

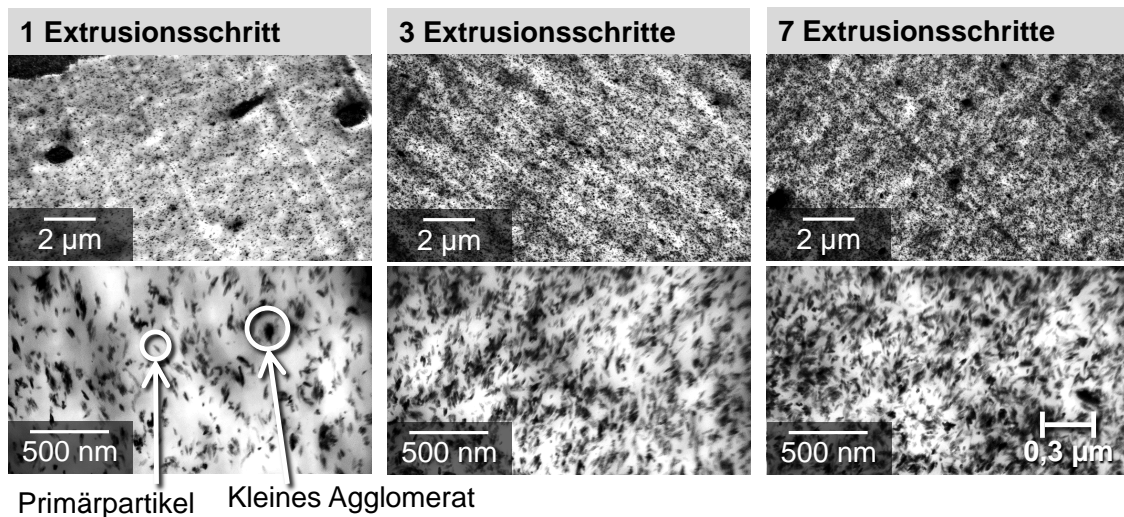


Abbildung 5.11: TEM-Analyse an PA6/TiO₂-Materialien, hergestellt über einen Compoundierschritt (1 Extrusionsschritt), zwei zusätzliche Dispergierschritte (3 Extrusionsschritte) und sechs zusätzlichen Dispergierschritten (7 Extrusionsschritte). Die kritische Matrix-Ligament-Dicke von 300 nm [112] ist mit eingezeichnet

Polymerketten auf ein Molekulargewicht von 58,6 kg/mol gekürzt. Russo et al. [170] erklären, dass Vernetzung und Kettenspaltung gleichzeitig während der Verarbeitung von PA6 auftreten und die endgültige Struktur davon abhängt, welcher der beiden Mechanismen wahrscheinlicher stattfindet. Dadurch kann erklärt werden, warum Materialien unterschiedliche Eigenschaften haben können, obwohl sie das gleiche Molekulargewicht aufweisen.

Auch Knör [39] untersucht das Molekulargewicht von dreimal extrudierten Nanoverbundwerkstoffen. Dabei erscheint durch die Zugabe von TiO₂-Nanopartikeln ein zweites Maximum bei höheren Molekulargewichten. Daraus wird geschlossen, dass das neu entstandene Maximum auf Interaktionen zwischen Partikeln und den Molekülketten hinweist, es werden hochmolekulare Ketten detektiert. Bei ein- und zweifacher Extrusion wird zusätzlich ein Molekularmassenaufbau festgestellt, bei dreifacher Extrusion wird eine leichte Degradierung feststellbar [39]. Touchaleaume et al. [144] beschreiben einen Matrixabbau von 54,2 auf 46,3 kg/mol des Molekulargewichtsmittel durch eine Extrusion von PA6. Dieser Abfall um 15 % ist größer als die in dieser Arbeit festgestellten 4 %. Das könnte an den höheren Extrusionstemperaturen liegen, obwohl die Drehzahl in den Versuchen von Touchaleaume et al. [144] niedriger ist.

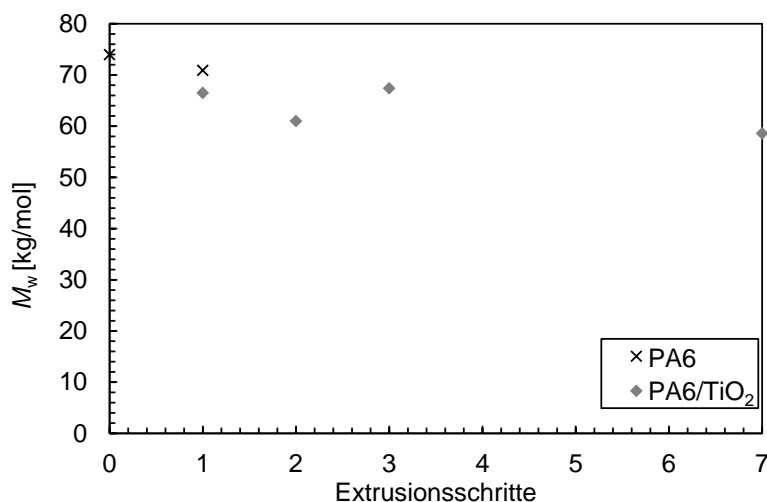


Abbildung 5.12: Gewichtsmittel (M_w) der Molekulargewichtsverteilung aus GPC-Messungen, deren Reproduzierbarkeit in der Größenordnung von 3–10 % liegt [212, 213]

5.1.7 Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften der Materialien werden gemessen, da sie wichtige Parameter der Verarbeitbarkeit von Nanokompositen darstellen. Die Partikel-Matrix-Wechselwirkung und Matrixdegradation spiegeln sich in den rheologischen Eigenschaften wider. Außerdem korrelieren der spezifische Energieeintrag und die angreifende Kraft zur Deagglomeration stark mit der Viskosität der Materialien (Gleichungen 2.17 und 2.18). Weiterhin kommt es durch den Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes durch die gleichmäßige Verteilung von Nanopartikeln zu einem starken Anstieg der Viskosität und einer Abnahme der Viskosität mit steigender Frequenz [21, 134]. Der Einfluss der Partikel und einer mehrfachen Extrusion auf die rheologischen Eigenschaften werden im HKR und oszillatorisch im Platte-Platte-Rheometer untersucht. Dabei werden die komplexe Viskosität η^* und der Verlustfaktor $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ angegeben.

Einfluss der Mehrfachextrusion auf die rheologischen Eigenschaften

Abbildung 5.13 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Viskosität für reines PA6 nach null, eins, zwei und sieben Extrusionsschritten. Abbildung 5.14 gibt den Verlauf der Viskosität über der Frequenz für den PA6/TiO₂-Masterbatch wieder. Die Messungen wurden jeweils zweimal durchgeführt. Die Viskosität vom reinen, neuen Polymer nimmt zum ersten Extrusionsschritt ab. Die Viskosität des reinen, neuen PA6 zeigt eine negative Steigung der Viskosität abhängig von der Frequenz. Eine negative Steigung

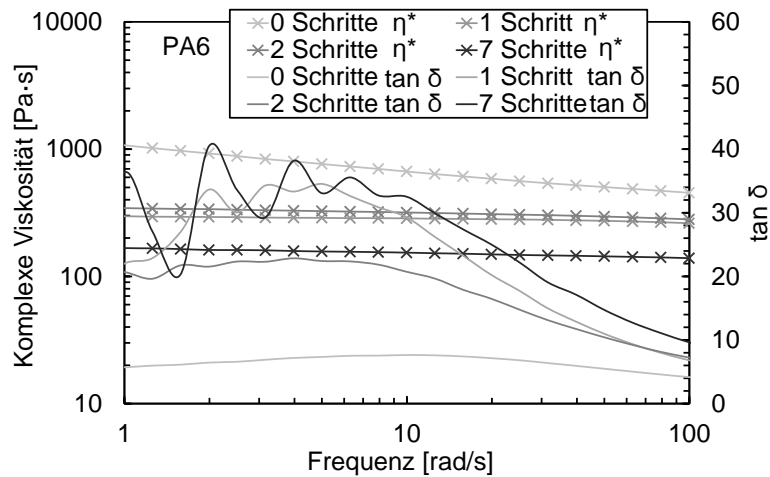


Abbildung 5.13: Komplexe Viskosität und Verlustfaktor des reinen PA6 nicht extrudiert (0 Schritte), einmal extrudiert (1 Schritt), zweimal extrudiert (2 Schritte) und siebenmal extrudiert (7 Schritte)

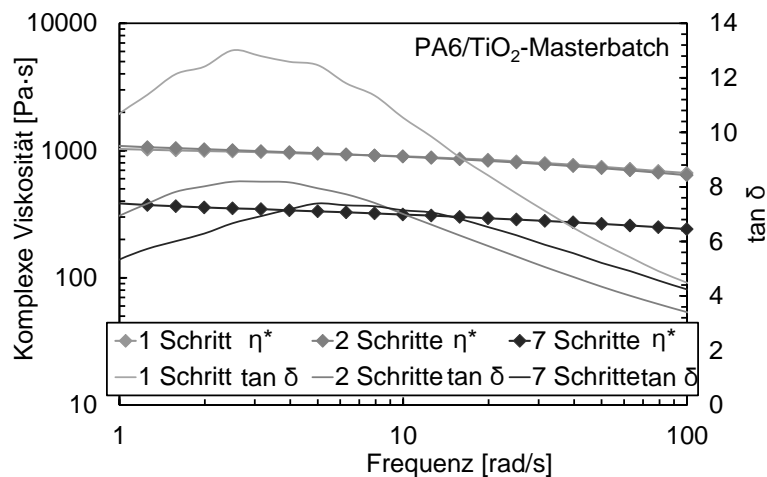


Abbildung 5.14: Komplexe Viskosität des Masterbatches gefüllt mit TiO₂ einmal (1 Schritt), zweimal (2 Schritte) und siebenmal extrudiert (7 Schritte)

der Viskosität deutet darauf hin, dass das Material dreidimensional vernetzt ist (Abbildung 2.7). Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist dann sehr niedrig, wenn das elastische Verhalten im Gegensatz zum plastischen Verhalten relativ groß ist. Doch erst ab einem Wert kleiner als eins überwiegt der Elastizitätsmodul G' , was bei keiner Frequenz der Fall ist. Je höher die Oszillationfrequenz, desto kleiner ist $\tan \delta$, da die Moleküle den Bewegungen nicht mehr folgen können. Mit einem Verarbeitungsschritt des Polymers im Extruder wird die Viskosität unabhängig von der Frequenz, was dem Verlauf von unvernetzten linearen Polymeren gleicht. Die Viskosität und deren Abhängigkeit von der Frequenz ist für das Material nach dem nächsten Extrusionsschritt unverändert. Nach dem siebten Extrusionsschritt sinkt die Viskosität weiter auf ein Level von 166 Pa·s.

Der Einfluss des Verlustmoduls wird bei einer Extrusion bei niedrigen Frequenzen sehr hoch. Vernetzungen im Material gehen verloren. Bei hohen Frequenzen ist $\tan \delta$ gleichgroß wie das PA6 nach zwei Extrusionsschritte. Bei siebenfacher Extrusion wird der plastische Einfluss größer. Die Degradation der Molekülketten reduziert G' im Gegensatz zum G'' .

Die Zugabe von Nanopartikeln erhöht die Viskosität um mehr als das doppelte im Gegensatz zum reinen Polymer mit der gleichen Anzahl an Extrusionsschritten. Die Steigung der Viskosität der partikelgefüllten Polymere ist geringer, als die Steigung der reinen Polymere, was darauf hinweist, dass sich durch die Zugabe von Nanopartikeln innere Wechselwirkungen ausbilden. Aus diesem Grund wird $\tan \delta$ kleiner. Auch für die TiO_2 -Masterbatches zeigen die Materialien vom ersten Extrusionsschritt zum zweiten Extrusionsschritt keine Veränderung der Viskosität. Die Wechselwirkung im Material wird durch Dispergierung größer, $\tan \delta$ wird kleiner. Zum siebten Extrusionsschritt reduziert sich die Viskosität um mehr als 50 %. Die Wechselwirkung wird durch die Dispergierung höher bei kleinen Frequenzen, doch die Degradation der Matrix wirkt dem entgegen. Die Verstärkung von PA6 mit Nanopartikeln erhöht die Viskosität wegen der Dominanz der intrinsischen Reibung gegenüber der weniger relevanten Umordnung der Moleküle beim Fließen [223]. Die weitere Dispergierung der Nanopartikel durch mehrfaches Extrudieren führt nicht dazu, dass sich ein dreidimensionales Netzwerk im Material bildet, denn die Viskosität für Gele und Netzwerke fällt mit einer Steigung von jeweils $-\frac{1}{2}$ und -1 mit steigender Frequenz (Abbildung 2.7). Die hier analysierten Materialien haben eine Steigung größer als $-0,2$. Allerdings zeigt $\tan \delta$, dass bei kleinen Frequenzen ein Netzwerk ausgebildet wird. Die Degradation des Polymers überwiegt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Russo et al. [170] finden einen Abfall der Viskosität durch eine bessere Dispersität von Silikaten in einem Nanokomposit.

Einfluss der Nanopartikel auf die rheologischen Eigenschaften

Der Einfluss der Nanopartikel werden an zweimal extrudierten TiO_2 - und BaSO_4 -Masterbatches gezeigt (Abbildung 5.15). Dabei handelt es sich um zwei Modellsysteme mit zum einen großer Wechselwirkung (TiO_2), zum anderen kleiner Wechselwirkung zwi-

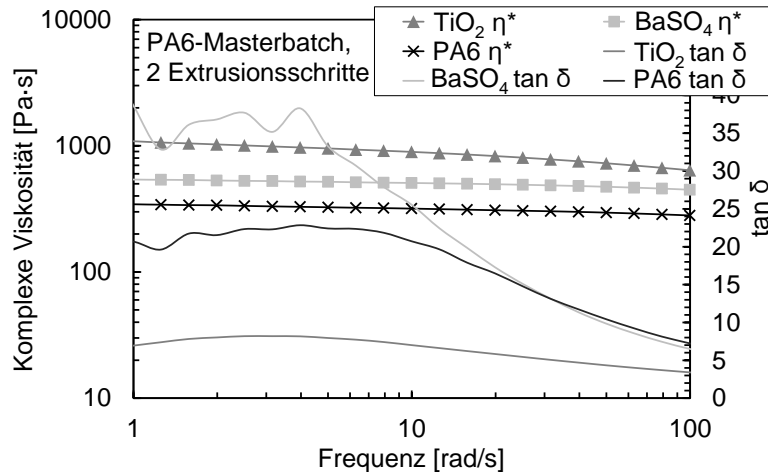


Abbildung 5.15: Komplexe Viskosität der BaSO₄- und TiO₂-Masterbatches nach zwei Extrusionsschritten

schen Partikel und Matrix (BaSO₄). Die Nanopartikel werden eingearbeitet und einmal dispergiert. Die komplexe Viskosität η^* der BaSO₄-Komposite liegt zwischen der Viskosität von TiO₂-Komposite und reinem PA6. TiO₂-Nanopartikel erhöhen die Viskosität mehr als BaSO₄-Nanopartikel, da sie stärker dispergiert in der Matrix vorliegen und besser angebunden sind. Die Steigung der PA6/BaSO₄-Komposite ist fast null und damit größer als die negative Steigung von reinem PA6. Die inneren Wechselwirkungen sind also bei durch BaSO₄-Partikel noch geringer als im ungefüllten Polymer. Dies zeigt sich auch an $\tan \delta$. Die Zugabe von TiO₂-Nanopartikeln hingegen führt zu einem Abfall der Steigung der Viskosität und zu einem etwas kleineren Verlustfaktor, da innere Wechselwirkungen ausgebildet werden. Dies findet vor allem bei niedrigen Frequenzen statt. Dort ist $\tan \delta$ besonders niedrig im Gegensatz zu $\tan \delta$ von PA6 und BaSO₄/PA6. Sind die Partikel-Matrix-Wechselwirkungen stark, so ist die Viskosität der Komposite groß [224, 225]. Durch die Wechselwirkungen, die durch die TiO₂-Nanopartikel im Komposit auftreten, startet der nicht-lineare Bereich bei kleineren Frequenzen.

Einfluss der Nanopartikel auf die rheologischen Eigenschaften bei hohen Scherraten

Im HKR werden Materialien bei hohen Scherraten untersucht. Dort zeigen die Polymer nicht-lineares Verhalten. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit für die vier verschiedenen Partikel sind in Abbildungen 5.16, 5.17, 5.18 und 5.19

dargestellt. Die Messungen werden zweimal durchgeführt. Da sie dann eine geringe Abweichung zeigen, wird eine der beiden Messungen dargestellt.

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit, wird das Carreau-Modell verwendet (Gleichung 2.7) [136]. Die über das Carreau-Modell erhaltenen Nullscherviskositäten η_0 geben die Tabellen 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 wieder.

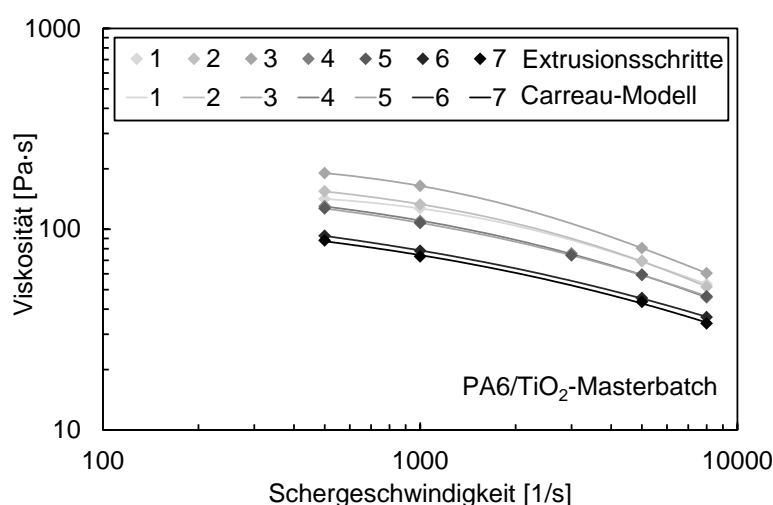
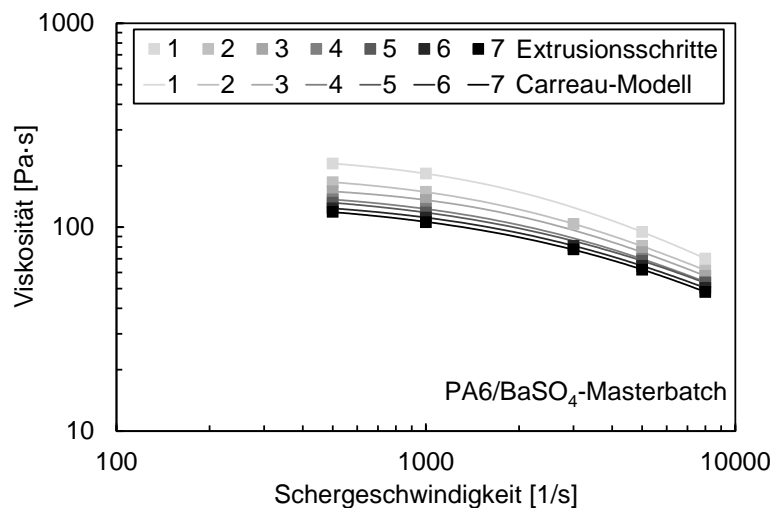


Abbildung 5.16: Viskosität der mehrfach extrudierten PA6/TiO₂-Masterbatches

Tabelle 5.1: Nullscherviskositäten der mehrfach extrudierten PA6/TiO₂-Masterbatches

Extrusions- schritte	Nullscherviskosität η_0 [Pa·s]
1	154,69
2	192,82
3	221,16
4	183,45
5	189,27
6	160,65
7	137,50

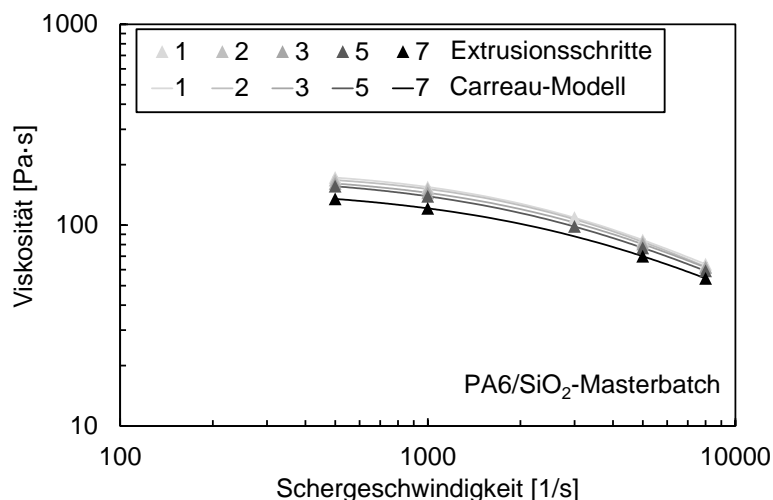
Die TiO₂-Nanopartikel (Abbildung 5.16 und Tabelle 5.1) erhöhen die Viskosität bis zum dritten Extrusionsschritt. Danach verringert sich die Viskosität wieder sehr stark und erreicht nach sieben Extrusionsschritten die gleiche Viskosität wie die übrigen Partikel. Die dreidimensionalen Vernetzungen im Komposit durch die Partikel und die Polymernetzung führen dazu, dass die Viskosität ansteigt. Dies kommt bei hohen Scherraten eher zur Geltung. Für BaSO₄, SiO₂ und das IVW-SiO₂ ergibt sich ein Abfall der Viskosität mit den Extrusionsschritten bei variiert Schergeschwindigkeit. Die

Abbildung 5.17: Viskosität der mehrfach extrudierten PA6/BaSO₄-MasterbatchesTabelle 5.2: Nullscherviskositäten der mehrfach extrudierten PA6/BaSO₄-Masterbatches

Extrusions- schritte	Nullscherviskosität η_0 [Pa·s]
1	226,68
2	184,09
3	161,83
4	153,63
5	152,22
6	138,80
7	138,56

BaSO₄-Nanopartikel erhöhen die Viskosität stärker als TiO₂-Partikel im Einarbeitungsschritt (Tabelle 5.2, Abbildung 5.17). Die Nullscherviskosität erreicht den höchsten Wert von allen Partikeln. TiO₂ erreicht nach drei Verarbeitungsschritten die gleiche Nullscherviskosität wie BaSO₄ im ersten. Die Viskosität wird durch mehrfache Extrusion geringer und erreicht mit TiO₂ den niedrigsten Wert. SiO₂-Partikel bewirken einen geringeren Wert der Viskosität und einen weniger starken Abfall mit jedem Extrusionsschritt (Abbildung 5.18 und Tabelle 5.3). Das IVW-SiO₂/PA6 hat einen relativ hohen Wert der Viskosität, der in den zwei weiteren Extrusionsschritten, mit denen das Material verarbeitet wird, ähnlich schnell wie die BaSO₂-Masterbatches abfällt (Abbildung 5.19, Tabelle 5.4).

Die Viskosität ergibt sich aus einem Zusammenspiel der Dispergierung und der Anbindung der Partikel an die Matrix (bei gleichem Volumengehalt und gleicher Partikelgröße). Die TiO₂-Nanopartikel sind sehr gut an die Matrix gebunden, weshalb sich

Abbildung 5.18: Viskosität der mehrfach extrudierten PA6/SiO₄-MasterbatchesTabelle 5.3: Nullscherviskositäten der mehrfach extrudierten PA6/SiO₄-Masterbatches

Extrusions- schritte	Nullscherviskosität η_0 [Pa·s]
1	192,15
2	184,63
3	179,98
5	178,39
7	154,86

ihre Viskosität erhöht bei besserer Dispersität, da sich ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet [224, 225]. Im Gegensatz dazu verbessert sich die Dispersität der SiO₂- und IVW-SiO₂-Masterbatches bei mehrfacher Dispergierung nicht. Die Viskosität sinkt, da sich kein dreidimensionales Netzwerk ausbildet und die Polymerdegradation dazu führt, dass die Viskosität geringer ist. Die Anbindung der IVW-SiO₂-Partikel ist besser, weshalb sie die Viskosität stärker erhöhen, als die kommerziellen SiO₂-Partikel [224, 225].

5.1.8 Agglomeratfestigkeit und Deagglomerationsmechanismen

Die Agglomeratfestigkeit

Sobald die Scherspannung die Agglomeratfestigkeit übersteigt, werden Agglomerate zerkleinert. Die Scherspannung ist von der Polymerviskosität, Schneckendrehzahl, Geometrie der Schneckenelemente und der Art der Ströme (z.B. Scher-, Dehnströme) abhängig [47]. In einem Extruder herrschen viele Arten von Strömungen, weshalb eine genaue Berechnung der vorliegenden Umstände für diesen Rahmen zu komplex ist [47, 152]. Bei gleicher Kraft ist die Deformationsrate in einer Scherströmung doppelt so groß

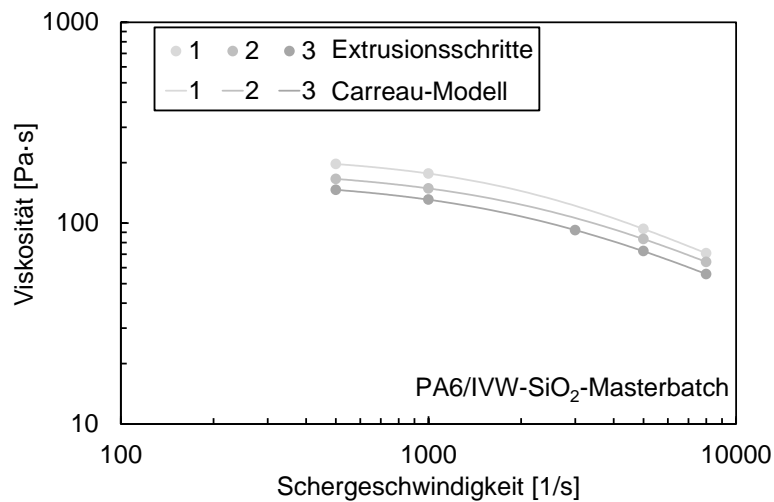


Abbildung 5.19: Viskosität der mehrfach extrudierten PA6/IVW-SiO₂-Masterbatches

Tabelle 5.4: Nullscherviskositäten der mehrfach extrudierten PA6/IVW-SiO₂-Masterbatches

Extrusions- schritte	Nullscherviskosität η_0 [Pa·s]
1	217,13
2	187,18
3	164,77

wie in einer Dehnströmung. Während der Extrusion treten eher große Scherraten als große Dehnraten auf [226]. Der Einfluss der Scherkräfte ist viel größer als der Einfluss der Dehnkräfte, weshalb im Folgenden nur Scherströme betrachtet werden. Die dabei wirkende Spannung τ_w kann nach dem folgenden Gesetz (Gleichung 5.1) berechnet werden [47, 227].

$$\tau_w = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5.1)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$, die im Spalt zwischen Schneckenkamm und Extruderzylinder am größten ist, wird in Abschnitt 2.2.3.2 berechnet durch Gleichung 2.16.

Der spezifische Energieeintrag und die Größe der Agglomerate können sich nach dem Potenzgesetz verhalten [44, 46]. Die Größe der Agglomerate wird durch den Agglomeratflächenanteil in einer Schnittfläche bestimmt. Die Schnittfläche der Agglomerate ist dabei die Summe der Flächen aller Agglomerate, die in einer Ebene zu finden sind und die größer als eine Schwellwertgröße sind. Es gilt also für die Entwicklung der

Schnittfläche der Agglomerate über die Scherspannung eine Proportionalität mit dieser Fläche der Agglomerate [47].

$$\frac{dA}{d\tau_w} \propto A \quad (5.2)$$

Mit der Konstanten k gilt also:

$$-\frac{dA}{d\tau_w} = k \cdot A \quad . \quad (5.3)$$

Auflösen dieser Differentialgleichung führt zu

$$A_N = A_0 \cdot \exp(-k \cdot \Delta\tau_w) \quad . \quad (5.4)$$

Von Kasaliwal [47] wird die Scherspannung anhand der Drehzahl variiert. Diese Gleichung kann darüber hinaus auch auf die Mehrfachextrusion angewendet werden. Dann ist A_0 die Gesamtagglomeratfläche nach dem Extrusionsschritt zur Kompoundierung von Nanopartikelpulver und Polymer. Die angelegte Scherspannung $\Delta\tau_w$ ergibt sich aus einer Abhängigkeit von der Anzahl der Dispergierschritte (N) mit:

$$A_N = A_0 \cdot \exp\left(-k \cdot \sum_{i=0}^N \tau_{w,i}\right) \quad . \quad (5.5)$$

Dabei wird die Scherspannung bei jedem Extrusionsschritt mit der Viskosität des entsprechenden Nanokomposits berechnet. Es wird angenommen, dass k konstant ist, obwohl Kasaliwal [47] zeigen kann, dass k von der Matrixviskosität abhängt. Aus der Konstante k kann nach [47] die Agglomerationsfestigkeit nach Gleichung 5.6 berechnet werden.

$$\sigma = \frac{1}{k} \quad (5.6)$$

Die Schergeschwindigkeit im Schneckenpalt des Extruders wird mit Gleichung 2.9 aus der Geometrie und der Drehzahl des Extruders berechnet. Sie ist bei 300 min^{-1} demnach $1107,87 \text{ 1/s}$. Mit der Viskosität der jeweiligen Materialien bei der berechneten Schergeschwindigkeit wird die maximale angreifende Scherspannung τ_w mit Gleichung 5.1 zwischen Schnecke und Extrudergehäuse berechnet. Es wird angenommen, dass die maximale Scherspannung während der Extrusion konstant ist [47]. Die Viskosität bei $\dot{\gamma} = 1107,87 \text{ 1/s}$ wird über das Carreau-Modell aus den HKR-Messungen

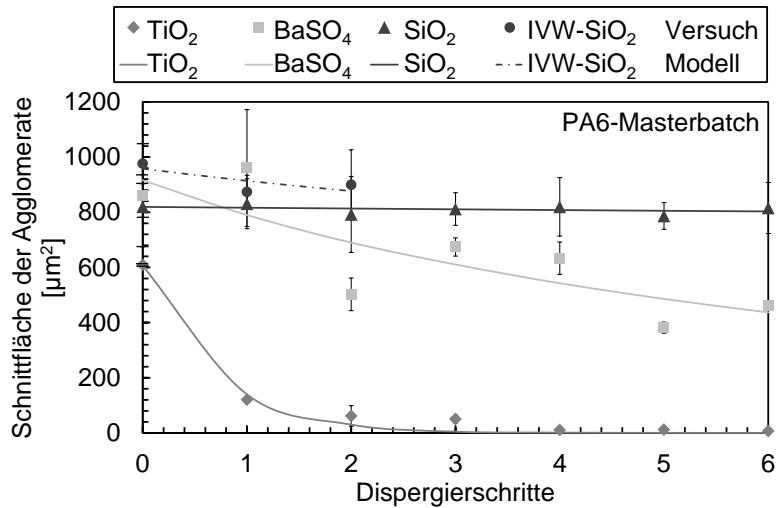


Abbildung 5.20: Agglomeratfläche abhängig von den Dispergierschritten

bestimmt. Die über REM analysierten Schnittflächen der Agglomerate abhängig von den Dispergierschritten sind die Summen der Flächen aller Agglomerate größer als $1 \mu\text{m}$ auf einer Einheitsfläche. Diese Flächen werden auch zur Berechnung der Dispersionsindizes verwendet. Abbildung 5.20 zeigt die Abnahme der Flächen der Agglomerate in einem Schnittbild mit weiterer Dispergierung im Extruder. Wenn die Fehlerbalken nicht zu sehen sind, so sind sie kleiner als das entsprechende Symbol und verschwinden dahinter. Diese Fläche ist dabei die Summe der Flächen aller Agglomerate im Schnittbild, normiert auf ein Bild mit der Größe $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$. Die berechneten Verläufe der Agglomeratflächen, die über Gleichung 5.5 berechnet werden, sind als Linien eingezeichnet. Die TiO_2 -Partikelagglomerate verringern ihre Fläche stark, was sich auch in den Dispersionsindizes widerspiegelt. Der Modellansatz gibt sehr gut den Verlauf der Schnittflächen der Agglomerate wieder, allerdings unterschätzt er die Agglomeratfestigkeit beim zweiten und dritten Extrusionsschritt etwas. Die BaSO_4 -Mischungen zeigen eine weniger starke Reduktion der Agglomeratfläche. Ihr Verlauf schwankt sehr stark, es kommt sogar zu einer Zunahme der Agglomeratfläche zum ersten Dispergierschritt, vom zweiten zum dritten Dispergierschritt und vom fünften zum sechsten Dispergierschritt. Der berechnete Verlauf der Schnittfläche der Agglomerate hat einen sehr großen Fehler im Vergleich zum gefundenen Verlauf der Agglomeratfläche. Dieser Fehler liegt eher in den Ergebnissen der Versuche. Die Schwankung der Extrusionsparameter und Probenentnahme erklären diese Schwankungen der Versuchsdaten. Agglomerate aus IVW-SiO_2 lassen sich schlecht in ihrer Agglomeratgröße verringern. Der Verlauf kann

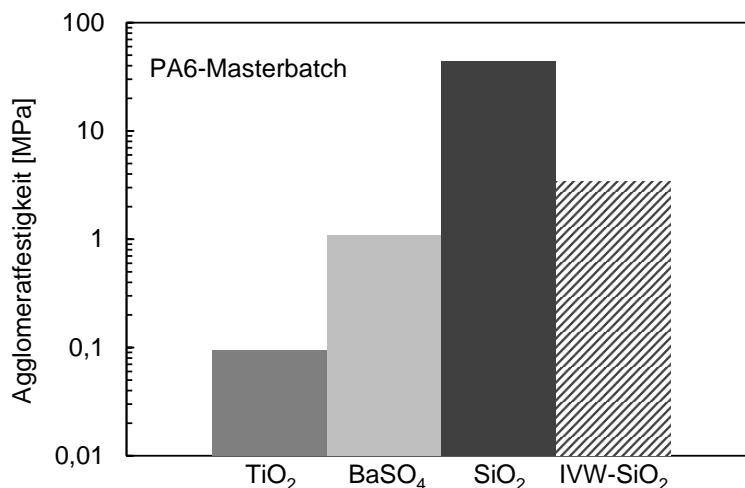


Abbildung 5.21: Agglomeratfestigkeit der TiO₂-, BaSO₄-, SiO₂- und IVW-SiO₂-Nanopartikelagglomerate

theoretisch mit kleiner Abweichung im Vergleich mit den Versuchen dargestellt werden. Das SiO₂ befindet sich in Agglomeraten, deren Fläche sich durch weitere Dispergierung nicht wesentlich verkleinert. Der Dispersionsgrad erhöht sich nicht.

Aus dem Abfall der Fläche der Agglomerate in der Schnittebene berechnen sich die Zerkleinerungskonstanten der Partikelagglomerate, deren Kehrwerte die Agglomeratfestigkeiten sind, welche in Abbildung 5.21 dargestellt sind. Dabei ist die Agglomeratfestigkeit kein Wert, der unabhängig von der Matrix ist, sondern er hängt von der Übertragung der Kräfte von der Matrix auf die Partikel und der Viskosität der Matrix ab. Sie gilt also nur für das jeweilige System. Die Agglomeratfestigkeit ändert sich bei der Infiltration der Polymerschmelze in das Agglomerat [67]. Die Agglomeratfestigkeit liegt für TiO₂ mit 0,09 MPa am niedrigsten, folglich steigt der Dispersionsindex mit weiteren Extrusionsschritten stark an und die Agglomeratfläche fällt dementsprechend schnell. Die nächst festeren Agglomerate sind die BaSO₄-Partikel. Ihre Agglomeratfestigkeit liegt mit 1,09 MPa ca. eine Größenordnung höher als die des TiO₂. Die Festigkeit der IVW-SiO₂-Agglomerate liegt bei 3,43 MPa, welche eine geringere Agglomeratfestigkeit aufweisen, als das kommerzielle SiO₂. Das SiO₂ zeigt mit 44,15 MPa eine sehr hohe Agglomeratfestigkeit. Wie schon über den Dispersionsindex und die Agglomeratfläche gezeigt, lassen sich Agglomerate aus den kommerziellen SiO₂-Nanopartikeln kaum zerkleinern – die Agglomerate sind also 471-fach fester als die TiO₂-Agglomerate. Die Agglomeratfestigkeit von CNT wird von Kasaliwal [47] für niedrigviskose Matrices mit

0,26 MPa, für mittelviskose Matrices mit 0,5 MPa und für hochviskose Matrices mit 0,82 MPa bestimmt. Die Agglomeratfestigkeit ist also niedriger, je geringer die Polymerviskosität ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Matrix bei geringerer Viskosität besser in das Agglomerat eindringen kann. Die Agglomeratfestigkeit von TiO_2 ist geringer als die der CNT, die der anderen Partikel ist deutlich höher. Die berechnete Agglomeratfestigkeit weicht von der tatsächlichen Agglomeratfestigkeit ab, da nicht die gesamte Scherspannung auf die Agglomerate übertragen wird. Sie kann auch über die Van-der-Waals-Kräfte der einzelnen Partikel mit Gleichungen 2.3, 2.2 und 2.4 berechnet werden. Diese Berechnung ist ungenau, da die Hamakerkonstante die individuelle Oberflächenbeschichtung der Partikel nicht in Betracht zieht und für jeden Partikel neu bestimmt werden müsste. Die Berechnung befindet sich in Anhang C.

Betrachtung der wirkenden Deagglomerationsmechanismen

Bisher ist untersucht worden, wie groß die Agglomeratfestigkeit der Partikel ist. Im Folgenden wird der Prozess der Deagglomeration, also der Schritt, bei dem die Größe der Füllstoffe reduziert wird, genauer untersucht. Dazu wird die Agglomeratfläche abhängig von der Scherspannung und der Zeit bestimmt [47].

$$\frac{dA}{dt} \propto A \cdot \tau_w \quad (5.7)$$

Mit der Konstanten k_Z gilt also:

$$-\frac{dA}{dt} = k_Z \cdot A \cdot \tau_w \quad . \quad (5.8)$$

Die Konstante k_Z ist dabei die Geschwindigkeitskonstante des Deagglomerationsmechanismus. Auflösen dieser Differentialgleichung führt zu

$$A_t = A_0 \cdot \exp(-k_Z \cdot \tau_w \cdot t) \quad . \quad (5.9)$$

Von Kasaliwal [47] wird zur Untersuchung der Deagglomerationsmechanismen bei gleichbleibender Drehzahl (und damit gleicher Scherspannung) mit variierender Verweilzeit in einem zyklischen Extruder deagglomeriert. Für die Mehrfachextrusion kann die wirkende Scherspannung aus der Schergeschwindigkeit und der Viskosität ($\tau_w = \dot{\gamma} \cdot \eta$)

und die Extrusionsdauer aus den Extrusionsschritten und der Verweilzeit pro Extrusion ($t = t_0 \cdot N$) berechnet werden. Dadurch gilt $\tau_w \cdot t = \dot{\gamma} \cdot \eta \cdot t_0 \cdot N$ mit der Verweilzeit $t_0 = 45,3$ s im Extruder. Es gibt zwei Mechanismen, um Agglomerate zu zerkleinern, Bruch (ein Volumenprozess) und Erosion (ein Oberflächenprozess). Um die auftretenden Mechanismen genau zu differenzieren, wird A_0 in Gleichung 5.5 in drei Teile aufgeteilt: Einen Teil, der durch Erosion zerkleinert wird (mit dem Erosionskoeffizient b_E), einen Teil, der durch Bruch zerkleinert wird (mit dem Bruchkoeffizient b_B) und einen dritten Teil, der nicht zerkleinert wird (b_0) [47]. Die Flächenanteile, die sich nicht oder durch Erosion oder Bruch zerkleinern, ergeben sich mit Gleichung 5.10.

$$A_0 = b_E \cdot A_0 + b_B \cdot A_0 + b_0 \cdot A_0 \quad (5.10)$$

Daraus können die Teile A_t^E und A_t^B der Agglomeratflächen bestimmt werden, die dem jeweiligen Mechanismus unterliegen.

$$A_t = A_t^E + A_t^B + b_0 \cdot A_0 \quad (5.11)$$

Mit der Viskosität η_i des Nanokomposits bei jedem Extrusionsschritt und mit den Zersetzungskonstanten k_Z^E und k_Z^B von Erosion und Bruch ergibt sich aus Gleichung 5.9:

$$A_t^E = b_E \cdot A_0 \cdot \exp \left(-k_Z^E \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \quad \text{und} \quad (5.12)$$

$$A_t^B = b_B \cdot A_0 \cdot \exp \left(-k_Z^B \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \quad . \quad (5.13)$$

Fügt man nun Gleichungen 5.12 und 5.13 in Gleichung 5.11 ein, so ergibt sich Folgendes [47]:

$$\begin{aligned} A_t &= b_E \cdot A_0 \cdot \exp \left(-k_Z^E \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \\ &+ b_B \cdot A_0 \cdot \exp \left(-k_Z^B \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \\ &+ b_0 \cdot A_0 \quad . \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die angreifende Scherspannung τ_w ist wie in Abschnitt 5.1.8 die maximale Scherspannung zwischen Extruderschnecke und Gehäuse.

Im ersten Schritt werden die Zersetzungskonstanten k_Z^E und k_Z^B bestimmt. Dazu werden die Agglomerate in zwei Größenkategorien geteilt ($1-8 \mu\text{m}$ und $> 8 \mu\text{m}$) [47]. Kasaliwal [47] nimmt an, dass kleine Agglomerate mit sehr kompakter Partikelanordnung nicht brechen, sondern dass sie mit großer Wahrscheinlichkeit nur dem Mechanismus der Erosion ausgesetzt sind. Die großen Agglomerate ($> 8 \mu\text{m}$) haben eine losere Partikelanordnung, weshalb sie eher brechen [47]. Die REM-Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.4 zeigen, dass diese Regel für die meisten Agglomerate bei TiO_2 und BaSO_4 zutrifft. Die Agglomerate sind kleiner als $10 \mu\text{m}$. Größere Agglomerate sind aus kleineren aufgebaut. Die Agglomerate der SiO_2 -Partikel sind größer. Es gibt auch kleinere Agglomerate der SiO_2 -Partikel, allerdings zeigt Abbildung 4.4, dass die größeren Agglomerate nicht aus kleinen Agglomeraten aufgebaut sind, sondern feste große Agglomerate bilden.

Für k_Z^E und k_Z^B gilt mit den Annahmen, dass große Partikel brechen und kleine Partikel erodieren:

$$A_t^{\text{klein}} = A_0^{\text{klein}} \cdot \exp \left(-k_Z^E \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \quad (5.15)$$

$$A_t^{\text{gross}} = A_0^{\text{gross}} \cdot \exp \left(-k_Z^B \cdot \sum_{i=0}^N (\dot{\gamma} \cdot \eta_i \cdot t_0 \cdot N) \right) \quad . \quad (5.16)$$

Obwohl die Konstanten k_Z^E und k_Z^B aus bestimmten Agglomeratgrößenbereichen bestimmt werden, wird angenommen, dass sie für alle Agglomerate gelten [47]. Die Abbildung 5.22 zeigt beispielhaft die Bestimmung der Koeffizienten k_Z^E und k_Z^B aus den Zerfallsmechanismen großer und kleiner TiO_2 -Agglomerate. Nur die TiO_2 -Agglomerate werden in einer klassischen Exponentialfunktion des Zerfalls deagglomeriert, weshalb sie im Folgenden von besonderem Interesse sind. Die großen TiO_2 -Agglomerate zerfallen schneller, denn der Anteil der großen Agglomerate an der Gesamttagglomeratfläche wird schneller geringer mit steigender Extrusionsdauer. Dies spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten wider, die in Tabelle 5.5 aufgelistet sind. Für TiO_2 -Agglomerate ist die Geschwindigkeitskonstante für den Bruchmechanismus

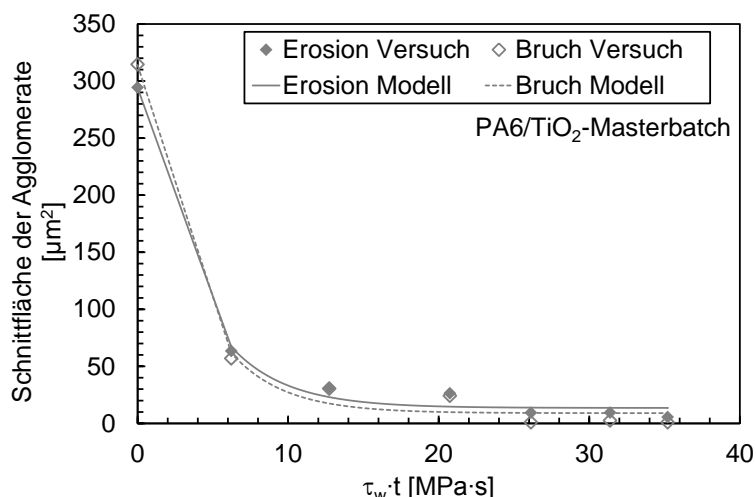


Abbildung 5.22: Zerfall der TiO_2 -Agglomerate $\leq 8 \mu\text{m}$ durch Erosion und der Agglomerate $> 8 \mu\text{m}$ durch Bruch bei steigender Extrusionsdauer

Tabelle 5.5: Konstanten aus den Zerfallsverläufen der TiO_2 -Partikelagglomerate durch Erosion und Bruch

	$k_Z^E [(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}]$	$k_Z^B [(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}]$	$A_0 [\mu\text{m}^2]$	b_E	b_B	b_0
TiO_2	$2,66 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	608,15	0,47	0,49	0,04
BaSO_4	$1,75 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-8}$	959,85	0,92	0,08	0,00
SiO_2	$-5,10 \cdot 10^{-9}$	$8,51 \cdot 10^{-8}$	824,29	0,03	0,01	0,97
IVW- SiO_2	$2,61 \cdot 10^{-9}$	$3,25 \cdot 10^{-8}$	975,85	0,06	0,06	0,89

etwas höher als für den Erosionsmechanismus. Die Agglomeratflächen, die durch diese beiden Mechanismen zerfallen sind dabei ungefähr gleich (b_E und b_B). Die Agglomeratfläche, die nicht zerfällt ist sehr klein, b_0 ist sehr gering. Für TiO_2 -Pulver werden – abhängig vom Hersteller – Erosion und Bruch als Mechanismen gefunden [44].

Die Verläufe der Agglomeratfläche von kleinen und großen Agglomeraten sind in Abbildung 5.23 a und b dargestellt. Die restlichen Partikel verlaufen mit einer weitaus geringeren Geschwindigkeitskonstante. Das bedeutet, dass die Agglomerate sehr langsam deagglomerieren. Die BaSO_4 -Partikelagglomerate haben einen stärkeren Abfall durch Bruch, die Deagglomerationsgeschwindigkeitskonstante ist eine Größenordnung kleiner als die der TiO_2 -Agglomerate. Der Teil der Anfangsagglomeratfläche, der durch Erosion b_E zerfällt ist sehr viel größer als der brechende Teil b_B der Agglomerate.

Ein Problem dieses Modells von Kasaliwal [47] besteht darin, dass nicht bestimmt wird, wie sich die Summe der Agglomeratflächen kleiner Agglomerate verändert, wenn

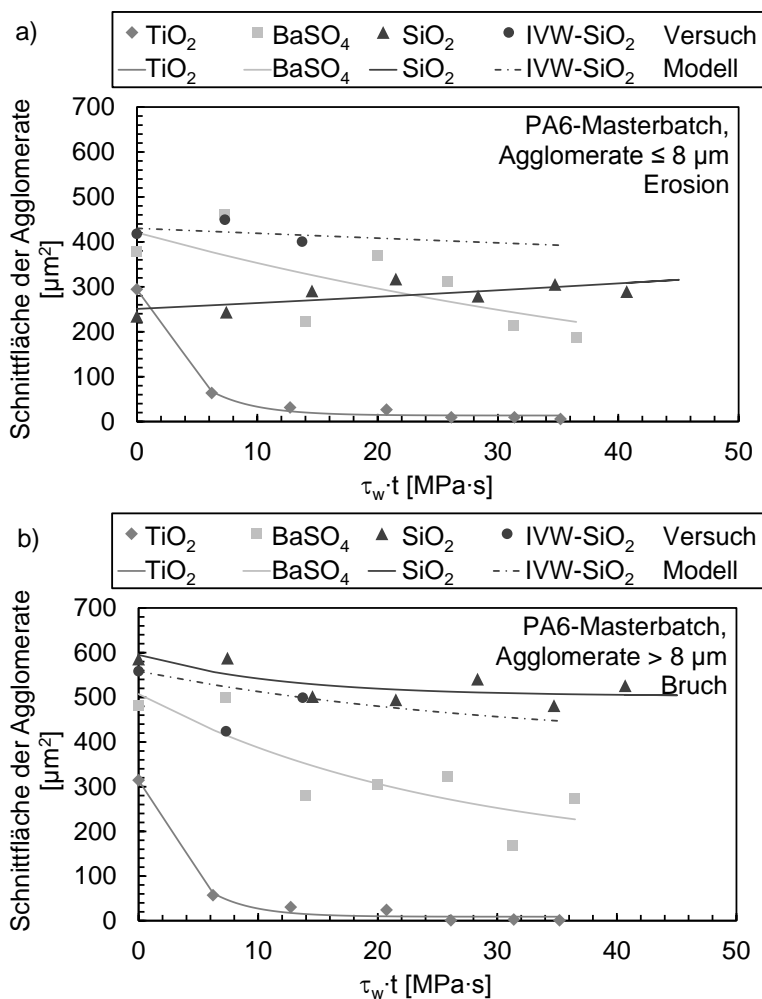


Abbildung 5.23: a) Erosionsverhalten der kleinen Agglomerate und b) Bruchverhalten der großen Agglomerate abgebildet über die Agglomeratfläche abhängig von der Extrusionsdauer

die großen Agglomerate zerbrechen. Die großen Agglomerate brechen zum Teil in Stücke, die zu den kleinen Agglomeraten dazu gezählt werden. Dieser Teil sollte aus der Agglomeratfläche der kleinen Agglomerate herausgerechnet werden, um eine korrekte Zerfallskonstante zu erhalten. Die Summe der Agglomeratfläche der kleinen SiO_2 -Agglomerate wird z. B. mit ansteigender Dauer der Scherung größer, was durch Bruch großer Agglomerate in kleinere kommt. Dies spiegelt sich in einer negativen Zerfallskonstante der Erosion wider.

Die kommerziellen SiO_2 -Partikel zerfallen nicht durch Erosion. Statt dessen wird die Gesamtglomeratfläche der kleinen Partikel sogar größer durch Bruch der großen Partikel. Die Geschwindigkeitskonstante des Deagglomerationsprozesses durch Erosion ist deshalb negativ. Dies zeigen auch die REM-Bilder der Bruchflächen (Abbildung 5.1,

5.2, 5.3, 5.4). Dort sind fast keine einzelnen Primärpartikel oder kleine Agglomerate in der Nähe von großen Agglomeraten zu finden, was auf Erosion hindeuten würde. Dies liegt daran, dass die Matrix nicht in das Agglomerat eindringt und somit kaum Scherung übertragen werden kann, um Partikel von der Oberflächen abzulösen. Die Geschwindigkeitskonstante des Bruchmechanismus ist positiv und die Agglomerate brechen schneller als die BaSO₄-Agglomerate. Doch der größte Teil der Agglomerate zerfällt nicht (b_0). Die IVW-SiO₂-Agglomerate deagglomerieren mit einer größeren Geschwindigkeitskonstante durch Bruch als durch Erosion. Die Erosion verläuft eine Größenordnung langsamer als für BaSO₄ und zwei Größenordnungen langsamer als für TiO₂. Die Agglomerate brechen ähnlich schnell wie die BaSO₄-Agglomerate, allerdings ist der Teil b_0 der Agglomerate, die nicht deagglomerieren, sehr groß.

Für CNT wird $k_Z^E = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ (Pa}\cdot\text{s)}^{-1}$ und $k_Z^B = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ (Pa}\cdot\text{s)}^{-1}$ gefunden [47]. Die CNT-Agglomerate erodieren also schneller, als sie brechen. Kleinere Agglomerate dispergieren schneller als große, was an der größeren spezifischen Oberfläche liegen könnte. Die Prozesse laufen bei TiO₂ schneller ab als bei CNT. CNT verhalten sich ähnlich wie BaSO₄, wobei auch die Agglomeratfestigkeit für diese beiden Füllstoffe für hochviskose Matrices in einem ähnlichen Bereich liegt. Die Agglomerate des IVW-SiO₂ brechen ähnlich schnell wie CNT, aber sie erodieren viel langsamer. Wegen der schlechten Wechselwirkung zwischen Partikeln und Matrix der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komounds kann die Matrix nicht in die Agglomerate eindringen und dadurch Partikel von der Agglomeratoberfläche erodieren. Die Übertragung der Scherspannung reicht allerdings aus, um die Materialien zu zerbrechen. Dies vermehrt dann allerdings nur die Anzahl kleiner Agglomerate, es kommt nicht zur weiteren Deagglomeration in noch kleinere Agglomerate (kleiner als 1 μm).

Fügt man die Parameter aus Tabelle 5.5 in Gleichung 5.14 ein und normiert auf die Gesamtbildfläche, so ergibt sich der Verlauf der Deagglomeration wie in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Versuchs- und Modellergebnisse zum Zerfall von Agglomeraten im Extruder für TiO₂, BaSO₄, SiO₂ und IVW-SiO₂-Agglomerate werden verglichen. Es handelt sich um die Flächenanteile der Agglomerate an der Gesamtbildfläche von Schnitten. Die Ergebnisse korrelieren gut mit den Versuchsergebnisse. Die BaSO₄-, SiO₂- und

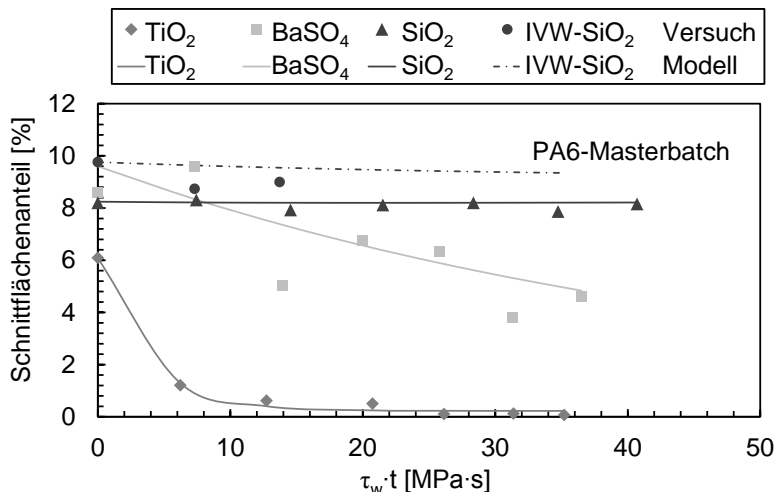


Abbildung 5.24: Theoretische Berechnung und Versuchsergebnisse zur Abhängigkeit der Agglomeratfläche von der Wirkdauer der Scherspannung in der Extrusion

IVW-SiO₂-Agglomerate zeigen nicht den typischen Verlauf für den logarithmischen Zerfall, sondern eher einen linearen Verlauf, was durch das Modell gut wiedergegeben wird. Die Deagglomeration ist also konstant. Dieser lineare Verlauf gilt, wenn die Partikel eine sehr kleine Geschwindigkeitskonstante der Deagglomeration aufweisen. Dies ist bei den Partikeln der Fall, die in REM-Abbildungen eine schlechte Durchtränkung der Agglomerate mit Matrix zeigen. Die Anbindung der Partikel an die Matrix ist schlecht und die Scherspannung kann schlecht auf die Partikel übertragen werden.

5.1.9 Mechanische Eigenschaften von PA6-Nanokompositen

Um die mechanischen Eigenschaften bei geringen Konzentrationen (0–8 Vol.-%) von Nanopartikeln zu untersuchen, werden der TiO₂- und die SiO₂-Masterbatches in einem weiteren Extrusionsschritt verdünnt. Der BaSO₄-Masterbatch wird nicht weiter verdünnt, da die Anzahl der Restagglomerate sehr hoch ist. Die TiO₂- und IVW-SiO₂-Partikel werden nach dem Einarbeitungsschritt über einen Dispergierschritt deagglomert und dann direkt verdünnt. Das kommerzielle SiO₂ wird wegen seiner schlechten Deagglomeration zwei Dispergierschritten ausgesetzt und erst im vierten Extrusionsschritt verdünnt. Beim Verdünnen muss beachtet werden, dass es zu einem Blendeffekt kommt. Das heißt, dass neue frische Matrix mit schon extrudierter Matrix vermischt wird. Dies kann die Eigenschaften der Materialien stärker beeinflussen als die Nanopartikel selbst. Das PA6 ohne Partikelverstärkung wird einmal extrudiert, da dies der Anzahl der Extrusionen

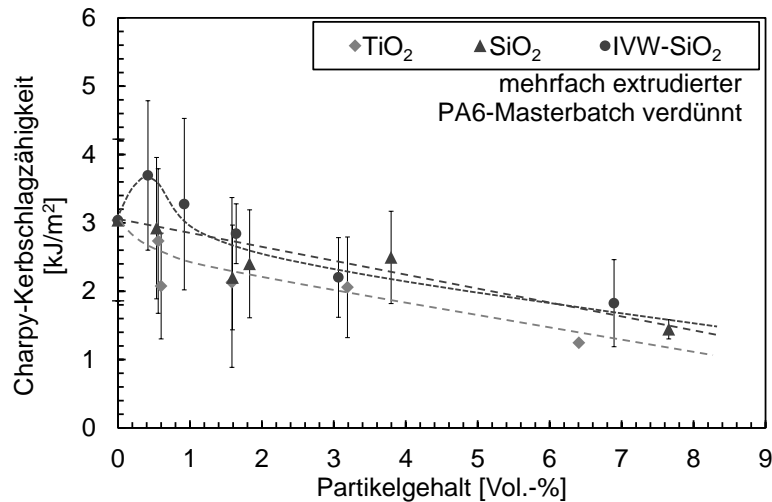


Abbildung 5.25: Charpy-Kerbschlagzähigkeit der verdünnten PA6-Masterbatches

entspricht, denen der größte Teil des Polymers im Nanokomposit nach der Verdünnung ausgesetzt ist. Die Kerbschlagzähigkeit ist in Abbildung 5.25 abhängig vom Partikelgehalt für verdünnte Materialien dargestellt. Sehr kurze Fehlerbalken verschwinden hinter den Symbolen. Die Kerbschlagzähigkeit wird durch die Nanopartikel nur bei wenigen Materialproben verbessert. Obwohl die TiO₂-Partikel die beste Anbindung und Dispersität zeigen, können sie die Kerbschlagzähigkeit nicht nennenswert steigern. Knör [39] findet trotz sehr guter Deagglomeration keine große Steigerung der Kerbschlagzähigkeit bei einfach extrudierten PA66/TiO₂-Nanokomposite mit Temperatursenkung und teilweiser Polymerzugabe über die Seitenbeschickung. Auch Thio et al. [91] finden keine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit. Restagglomerate führen zu Spannungskonzentrationen, was zu einem früheren Versagen führt [34, 91, 111, 122]. Auch Wang et al. [139] finden überraschenderweise einen starken Abfall der Kerbschlagzähigkeit bei steigendem Partikelgehalt aufgrund geringer Schichtsilikat-HDPE-Wechselwirkung. Da die Agglomeration mit steigender Konzentration ansteigt, sinkt die Zähigkeit.

Bruchversuche werden an den TiO₂-Materialien mit bester Dispersität durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang D. Das J-Integral verringert sich bei der Zugabe von Nanopartikeln, trotz sehr guter Dispersität.

Der E-Modul von partikelgefüllten Polymerkompositen wird bei sphärischen Partikeln durch die elastischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, den Füllstoffgehalt

und die Partikelgröße bestimmt [228]. Es gibt viele Modelle, um die mechanischen Eigenschaften von Partikelverbundwerkstoffen vorauszusagen. Betrachtet man den Zugmodul von Faserkunststoffverbunden abhängig vom Füllstoffgehalt, so gibt es eine Obergrenze (Zugmodul in Faserrichtung) und eine Untergrenze (Zugmodul senkrecht zur Faserrichtung). Der Zugmodul von Kompositen – auch von Mikro- oder Nanokompositen – liegt zwischen diesen beiden Grenzen. Der Zugmodul in Faserrichtung, also parallel zu den Fasern, wird durch ein Modell gleicher Dehnung der verschiedenen Komponenten mit Gleichung 5.17 beschrieben.

$$E_{\parallel} = E_{\text{Füllstoff}} \phi_f + E_{\text{Matrix}} (1 - \phi_f) \quad (5.17)$$

Der Zugmodul senkrecht zur Faserrichtung, also die Untergrenze des Zugmoduls von Kompositen, wird mit Gleichung 5.18, einem Modell gleicher Spannung, dargestellt.

$$E_{\perp} = \frac{E_{\text{Füllstoff}} E_{\text{Matrix}}}{E_{\text{Füllstoff}} (1 - \phi_f) + E_{\text{Matrix}} \phi_f} \quad (5.18)$$

Die Einstein-Gleichung [124, 228] beschreibt einen linearen Verlauf der Elastizitätsmodule E von partikelgefüllten Polymeren bei steigendem Volumengehalt des Füllstoffs unabhängig von der Partikelgröße mit

$$E = E_{\text{Matrix}} + 2,5 \cdot \phi_f \quad . \quad (5.19)$$

Der Elastizitätsmodul des reinen Polymers ist dabei E_{Matrix} . Die Einstein-Gleichung 5.19 ist nur bei geringen Füllstoffkonzentrationen gültig und beschreibt Komposite mit sehr guter Partikel-Matrix-Haftung. Da sich bei großen Partikelgehalten die Spannungsfelder um die Partikel überschneiden, gilt die Einstein-Gleichung nur bei geringen Partikelgehalten. Fu et al. [228] zeigen die verschiedenen Anpassungen der Einstein-Gleichung, z. B. mit der Querkontraktionszahl. Wird der Einstein-Gleichung ein Term hinzugefügt, der die Partikel-Wechselwirkung beschreibt, so ergibt sich

$$E = E_{\text{Matrix}} + 2,5 \cdot \phi_f + 14,1 \cdot \phi_f^2 \quad . \quad (5.20)$$

Der Zugmodul erhöht sich mit ansteigendem Partikelgehalt (Abbildung 5.26). Fehlerbalken, die sehr klein sind, verschwinden hinter den Symbolen und sind nicht zu sehen.

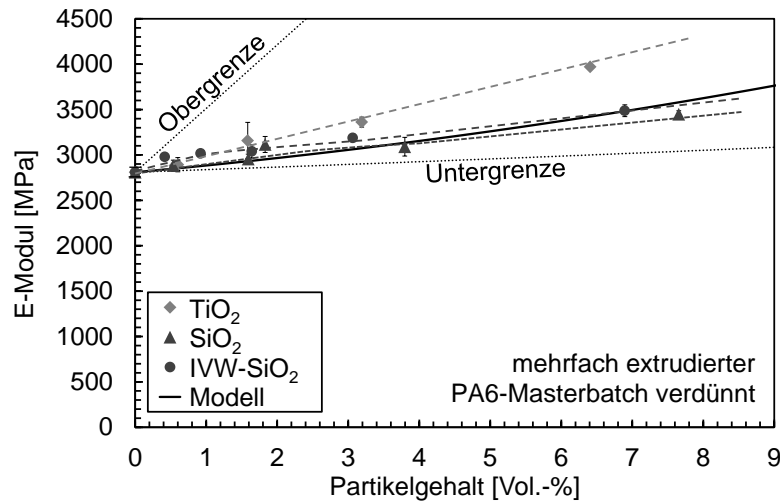


Abbildung 5.26: E-Modul der verdünnten PA6-Masterbatches

In Abbildung 5.26 sind auch die Obergrenze (Gleichung 5.17) und die Untergrenze (Gleichung 5.18) eingezeichnet. Die Obergrenze ist dabei die unterste Obergrenze, die durch den Modul der Partikel bestimmt ist. Da SiO₂ den geringsten E-Modul aufweist (E-Modul TiO₂: 244 GPa, SiO₂: 73 GPa), ergibt sich die geringste Obergrenze für diese Partikelart. Als Untergrenze wird die höchste Untergrenze der TiO₂-gefüllten Komposite gewählt. Alle Materialien befinden sich, wie erwartet, zwischen diesen beiden Grenzen. Der E-Modul steigt mit Zugabe von 6,4 Vol.-% TiO₂-Partikeln von 2810 MPa auf 3971 MPa an. Für die SiO₂- und IVW-SiO₂-Partikel erhöht sich die Steifigkeit weniger stark, wobei die IVW-SiO₂-Nanopartikel die Materialien etwas mehr versteifen, als die kommerziellen SiO₂-Partikel. Der Zugmodul reflektiert die Übertragung von statischen Spannungen an der Interphase [95]. Je besser die Partikel-Matrix-Anbindung ist, desto höher ist der E-Modul [36]. Auch die Dispersität spielt eine Rolle bei den Zugmodulen. Die schlechtere Dispersität der SiO₂-Partikel führt zu einem geringeren Anstieg des Zugmoduls, was auch in [229] gezeigt wird. Der durch Gleichung 5.20 beschriebene Verlauf ist in Abbildung 5.26 eingezeichnet. Das Verhalten der TiO₂-Komposite wird durch diese Gleichung überschätzt. Das Verhalten der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite werden jedoch relativ gut durch diese Gleichung wiedergegeben.

Auch die Festigkeit ist stark vom Volumengehalt und von der Partikel-Matrix-Wechselwirkung abhängig [230]. Die gut angebundenen TiO₂-Partikel erniedrigen die Festigkeit der Nanokomposite kaum, im Gegensatz zu den schlechter angebundenen SiO₂-Partikeln

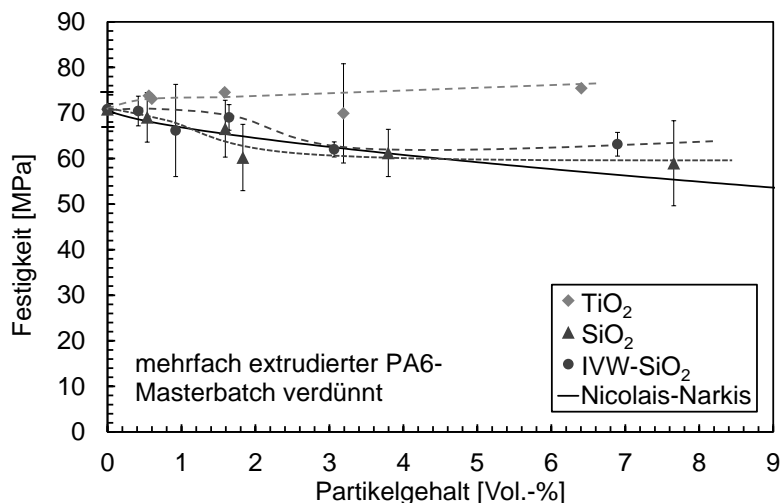


Abbildung 5.27: Festigkeit der verdünnten PA6-Masterbatches

(Abbildung 5.27). Sind keine Fehlerbalken zu sehen, so bedeutet das, dass sie sehr klein sind und hinter den Symbolen verschwinden. Auch Xu et al. [36] finden eine Festigkeit, die abhängig von der Partikel-Matrix-Anbindung und dem Dispergiergrad ist. In der Partikel-Matrix-Interphase ist die Beweglichkeit der Polymerketten reduziert und implementierte mechanische Spannungen können effektiver von der Matrix auf die Nanopartikel übertragen werden [36]. Die reduzierte Festigkeit der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite deutet darauf hin, dass lokal Debonding auftritt, bevor es zur plastischen Deformation kommt [231]. Kleinere Partikel führen bei Reynaud et al. [122] zu einer etwas erhöhten Festigkeit als größere Partikel, obwohl sie weniger gut dispergiert sind. Diese geringere Festigkeit bei größeren Partikeln kann in dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden, da kleinere Partikel eher agglomerieren. Selbst die größte Agglomeratfestigkeit der SiO₂-Partikelagglomerate ist mit 44 MPa geringer als die Festigkeit des reinen Polymers mit 71 MPa. Das bedeutet, dass die Agglomerate Schwachstellen im Material darstellen. Einzelne Primärpartikel hingegen haben eine sehr große Festigkeit und führen zur Festigkeitssteigerung. Bikiaris et al. [97] finden mit steigendem Partikelgehalt, wie in dieser Arbeit gefunden, eine erhöhte Festigkeit von gut angebondenen Partikeln, die allerdings bei hohen Partikelgehalten von 10 Gew.-% wegen erhöhter Agglomeration wieder abfällt auf einen Wert unterhalb des reinen PP. Sie finden eine gleichbleibende Festigkeit für weniger gut angebondenen Partikel bei Variation des Füllstoffgehalts [97].

Die Streckgrenze von partikelgefüllten Matrices mit schlechter Partikel-Matrix-Anbindung wird von Nicolais und Narkis mit Gleichung 5.21 beschrieben [232].

$$\sigma = \sigma_{\text{Matrix}}(1 - 1,21\phi_f^{2/3}) \quad (5.21)$$

σ_{Matrix} ist dabei die Streckgrenze der reinen Matrix. Sind die tatsächlichen Werte höher, so deutet das darauf hin, dass es eine Partikel-Matrix-Anbindung gibt. Der Verlauf der Nicolais-Narkis-Gleichung ist in Abbildung 5.27 eingezeichnet. Die SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite verhalten sich nach dem Verlauf für nicht an die Matrix angebundene Partikel. Für höhere Partikelgehalte gibt es eine etwas bessere Anbindung der Partikel. Die IVW-SiO₂-Komposite zeigen einen Verlauf, der eine etwas stärkere Anbindung der Partikel an die Matrix als die der SiO₂-Komposite vermuten lässt. Die TiO₂-Partikel hingegen steigern die Festigkeit. Turcsányi et al. [233] schlagen vor eine Konstante B einzuführen, die Hinweise auf die Partikel-Matrix-Wechselwirkung gibt (Gleichung 5.22). Diese Konstante hat jedoch keine direkte physikalische Bedeutung.

$$\sigma = \frac{1 - \phi_f}{1 + 2,5\phi_f} \cdot \sigma_{\text{Matrix}} \cdot \exp(B\phi_f) \quad (5.22)$$

Ist B größer als drei, so wird die Partikel-Matrix-Wechselwirkung stärker mit steigendem Partikelgehalt [97]. Für die entsprechenden Partikel werden die Konstanten B in Tabelle 5.6 gefunden (der Fit stimmt gut mit den Versuchsergebnissen überein).

Die Festigkeit der TiO₂-Komposite steigt also bei steigendem Partikelgehalt. Der Wert für B liegt für TiO₂ mit 4,24 über dieser Grenze. Für geringe Partikelgehalte bis 1,6 Vol.-% ist die tatsächliche Anbindung sogar noch höher als der Fit. Für die SiO₂-Partikel zeigt der sehr kleine Wert von B , dass es eine sehr geringe Partikel-Matrix-Wechselwirkung gibt. Dabei ist die Wechselwirkung der IVW-SiO₂-Partikel etwas besser.

Tabelle 5.6: Konstante B [233]

Füllstoffart	B
TiO ₂	4,24
SiO ₂	0,15
IVW-SiO ₂	1,15

Die Bruchdehnung wird in Abbildung 5.28 dargestellt. Auch hier verschwinden Fehlerbalken hinter den Symbolen, da sie sehr klein sind. SiO₂- und IVW-SiO₂-Partikel reduzieren die Bruchdehnung sehr stark. TiO₂-Partikel reduzieren die Bruchdehnung

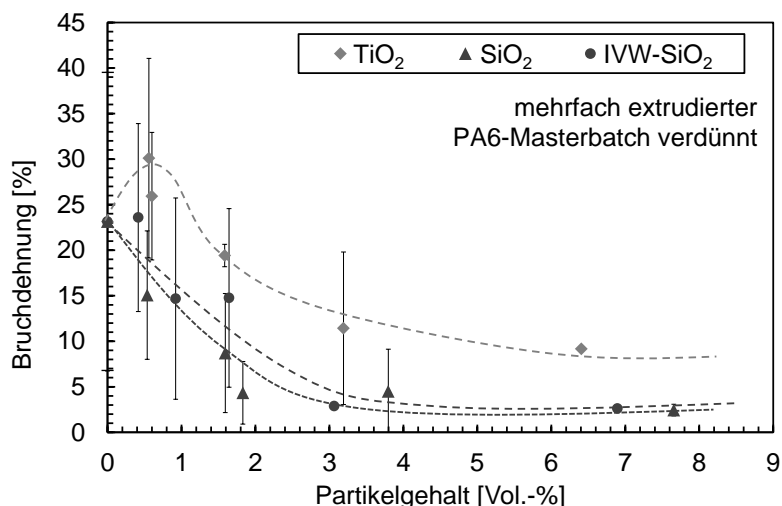


Abbildung 5.28: Bruchdehnung der verdünnten PA6-Masterbatches

weniger stark, was an der besseren Anbindung der Partikel an die Matrix und der besseren Dispersität der Partikel liegt. Schlechte Deagglomeration reduziert die Bruchdehnung [229], was auch diese Ergebnisse zeigen. Bikiaris et al. [97] zeigen auch, dass die Bruchdehnung bei schlechterer Deagglomeration abfällt. Bei einer guten Anbindung (TiO₂-Partikel) ist die Bruchdehnung besser, was auch von Lehmann et al. [95] gezeigt wird. Bartzak et al. [34] finden einen Abfall der Bruchdehnung bei Partikelzugabe. Dieser Abfall ist für kleinere Partikel stärker als für mittelgroße Partikel, da diese eher agglomerieren, für sehr große Partikel ist er stärker als für mittelgroße Partikel, da die Partikel Spannungsspitzen in das Material einbringen. Thio et al. [91] finden einen Anstieg der Bruchdehnung bei gut dispergierten Partikeln. Kleinere Partikel und höhere Konzentrationen induzieren Bruch an Agglomeraten. Allerdings stellen Thio et al. auch Agglomerate fest, die keinen Bruch induzieren. Offensichtlich gibt es eine kritische Größe von Agglomeraten. Reynaud et al. [122] finden eine geringere Festigkeit für kleinere Partikel bei reduzierter Bruchdehnung. Allerdings können größere Partikel die Bruchdehnung von reinem PA6 nicht erreichen. Je höher der Füllstoffgehalt ist, desto geringer ist die Bruchdehnung und es kommt zu einem Duktil-Spröd-Übergang [122].

5.1.10 Fazit der Top-down-Methode mit Pulverzugabe

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass nur über eine Mehrfachextrusion eine gute Dispersionsqualität von Pulvern in einer Thermoplastmatrix erreicht werden kann, denn der Dispersionsindex ist für alle verwendeten Materialien nach dem Einarbeitungsschritt

(erster Extrusionsschritt) kleiner als 0,5. Eine ausreichende Dispersität hat dann eine gleichzeitige Steigerung von Zähigkeit und Steifigkeit zur Folge. Die mehrfache Extrusion ist nur für sehr wenige Materialien wirtschaftlich. Es sollte also versucht werden durch eine weniger aufwendige Methode – einmalige Extrusion – die Materialien mit erhöhtem Eigenschaftsprofil herzustellen [39].

Dabei ist wichtig, Kosten und Nutzen der Herstellung von Nanokompositen abzustimmen. Hierbei ist die Qualität der Materialien ausschlaggebend. Wichtig in dieser Hinsicht ist, dass die Materialien eine gute Dispersionsqualität bei möglichst geringem Herstellungsaufwand aufweisen. Die herkömmliche Verarbeitung von Nanopartikeln mit der Mehrfachextrusion resultiert darin, dass selbst bei sehr gut dispergierten Nanopartikeln (TiO_2) – erreicht durch eine große Partikel-Matrix-Wechselwirkung und eine geringe Agglomeratfestigkeit – kein defektfreier Nanokomposit erreicht werden kann. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass selbst bei siebenmaliger Extrusion Restagglomerate im Material vorhanden sind und diese als Defekte fungieren können. Die Agglomerate, die trotz siebenfacher Extrusion vorhanden sind, haben eine im μ -CT nachgewiesene Größe von bis zu 60 μm . Es gibt also lediglich eine limitierte Deagglomeration, die erreicht werden kann. Diese liegt weit entfernt von der idealen theoretischen Dispersität. Einige der Nanopartikelpulver können über eine Mehrfachextrusion nicht oder kaum dispergiert werden (BaSO_4 , SiO_2 , IVW- SiO_2). Die Agglomeratfestigkeit dieser Nanopartikel ist so hoch, dass sie im Extrusionsprozess kaum überwunden werden kann. Außerdem ist die Wechselwirkung dieser Partikel mit der Matrix sehr gering. Diese Materialien sind nicht für die Modifizierung von Polymeren durch Pulverzugabe geeignet. Für sie muss eine andere Einarbeitungsmethode in Thermoplaste angewendet werden.

Weiterhin wird gezeigt, dass sich die Polymermatrix beim Extrudieren in ihrer Struktur verändert, obwohl bei einer dreifachen Extrusion das Molekulargewicht nicht abbaut. Das gut dispergierte TiO_2 zeigt zwar eine Erhöhung des Zugmoduls und keine Reduktion der Festigkeit und Bruchdehnung, allerdings konnte die Kerbschlagzähigkeit nicht im gewünschten Maße gesteigert werden. Obwohl die kritische Matrix-Ligamentdicke von PA6 (0,3 μm) schon bei dreifacher Extrusion der Masterbatches unterschritten ist, kommt es zu keine Anstieg der Zähigkeit bei verdünnten Materialien. Agglomeration und Polydi-

spersität der Größe verhindern die Zähigkeitssteigerung durch Nanopartikel [112]. Auch die IVW-SiO₂-Nanopartikel, die zwar die Kerbschlagzähigkeit bei geringen Partikelgehalten etwas erhöhen, können keine signifikante Verbesserung der übrigen mechanischen Eigenschaften erbringen. Im Gegenteil werden die Festigkeit und die Bruchdehnung durch diese Partikel vermindert. Durch den Einsatz von wässrigen Nanopartikeldispersionen statt Nanopartikelpulver können die oben geschilderten Probleme gelöst werden. Zusätzlich wird die Gesundheitsgefährdung durch freie Nanopartikelpulver reduziert.

5.2 Nanokomposite mit drucklos zugegebenen wässrigen Nanopartikeldispersionen

Die Arbeiten mit Mehrfachextrusion zeigen, dass die Nanopartikel, die als Pulver zugegebene werden, durch Extrusion nicht genügend zerkleinert werden können, um eine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit der Nanokomposite zu bewirken. Die Limitierung der Deagglomeration von Nanokompositen durch den maximalen Scherenergieeintrag des Extruders wird durch den Einsatz von wässrigen Nanodispersionen umgangen. Die Nanopartikeldispersionen werden als Ausgangssubstanz mit sehr guter Dispersionsqualität in den geschmolzenen Thermoplast zugegeben. Wird die Dispersionsqualität aufrechterhalten, können Nanokomposite hergestellt werden, die eine sehr gute Dispersität aufweisen – nämlich die der Ausgangsdispersion. Somit können sie durch einen einfachen Extrusionsschritt in den Thermoplast eingearbeitet werden, wenn eine Agglomeration im Extruder vermieden wird. Dadurch können Nanokomposite relativ einfach und kostengünstig produziert werden. Selbst Nanopartikel, die eine sehr große Agglomeratfestigkeit aufweisen, können durch diese Methode zu Nanokompositen mit einer guten Dispersionsqualität verarbeitet werden. Außerdem reduziert sich die Matrixdegradation durch eine reduzierte Scherung bzw. die Vermeidung von Mehrfachextrusion im Extruder. Dadurch können agglomeratfreie PNC hergestellt werden, die ein optimiertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Als weiterer Aspekt wird in den folgenden Arbeiten versucht, die Gesundheitsgefährdung durch Nanopartikelpulver bei der Verarbeitung zu reduzieren. Die sichere Verarbeitung von Nanopartikeln mit Absaugungsanlagen und Abfüllstationen ist in der Regel aufwendig und kostspielig. Durch den Einsatz von wässrigen Nanopartikeldispersionen wird dieser Aufwand nicht erforderlich.

Durch die Einarbeitung von Nanopartikelpulvern in Wasser in einem Dissolver oder einer Perlmühle werden immer Restagglomerate im Material zu finden sein. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, agglomeratfreie Nanopartikeldispersionen einzuarbeiten. Diese Nanopartikeldispersionen sind solche Dispersionen, in denen die Nanopartikel *in situ* hergestellt werden. Bei entsprechender Stabilisierung können diese Materialien agglomeratfrei mit fein verteilten Primärpartikeln hergestellt werden. Aus diesem Grund werden Nanopartikeldispersionen für diese Herstellungsmethode benutzt, deren Nanopartikel eine sehr hohe Agglomeratfestigkeit aufweisen und die nicht durch die im Extrusionsprozess aufgebrachte Scherspannung aufgespalten werden können (SiO₂- und IVW-SiO₂-Nanopartikel). Dabei handelt es sich um *In-situ*-Nanopartikeldispersionen. Das bedeutet, dass die Nanopartikel als Primärpartikel im Dispergiermedium vorliegen. Um Nanokomposite herzustellen, werden anschließend Nanopartikeldispersionen in die Thermoplastschmelze zugegeben. Bei der Zugabe von Dispersionen ist zu beachten, dass sich die zum Polymer zugefügte Menge des Dispergiermediums (in dieser Arbeit Wasser) mit variierendem Füllstoffgehalt der Dispersion oder des Compounds verändert. Dies kann größere Auswirkungen auf die Matrix haben als die Nanopartikel. Da keine hohen Scherenergien bei dieser Methode auftreten, wird sie als milde Kompoundierungsmethode bezeichnet [182].

5.2.1 Dispersität von wässrigen Nanopartikeldispersionen

Der Einsatz von Nanopartikeldispersionen setzt voraus, dass die Nanopartikel in der Dispersion mit guter Dispersität vorhanden sind. Aus diesem Grund wird die Partikelgrößenverteilung der *In-situ*-Dispersionen gemessen.

***In situ* hergestellte SiO₂-Dispersionen**

Das Maximum der Partikelgrößenverteilung liegt bei 20 nm (Abbildung 5.29), was auch in den REM-Aufnahmen der getrockneten Dispersionen (Abbildung 4.4 a und b) nachgewiesen werden kann. Partikel sind ab einem Zeta-Potential von -30 mV sehr stabil [75]. Das Zeta-Potential der Nanoresins-Dispersionen liegt im Mittel bei -34,6 mV, sie sind also sehr stabil und sedimentieren oder agglomerieren nicht. Allerdings liegt das größte Maximum bei einem Zeta-Potential von -25,9 mV. Ein Hauptteil der Partikel ist also nicht dauerhaft stabil.

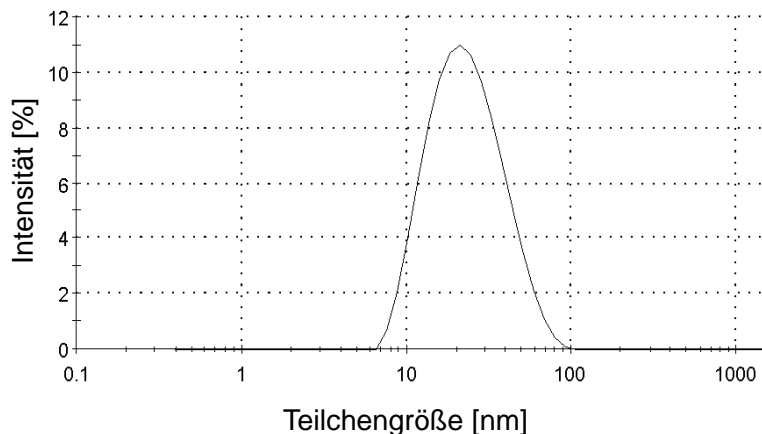


Abbildung 5.29: Partikelgrößenverteilung der kommerziellen SiO₂-Dispersionen

***In situ* hergestellte IVW-SiO₂-Dispersionen**

IVW-SiO₂-Partikel mit einer Primärpartikelgröße von 68 nm mit schmalen Partikelgrößenverteilung werden im Sol-Gel-Prozess dargestellt (Abbildung 5.30). Das Zeta-Potential

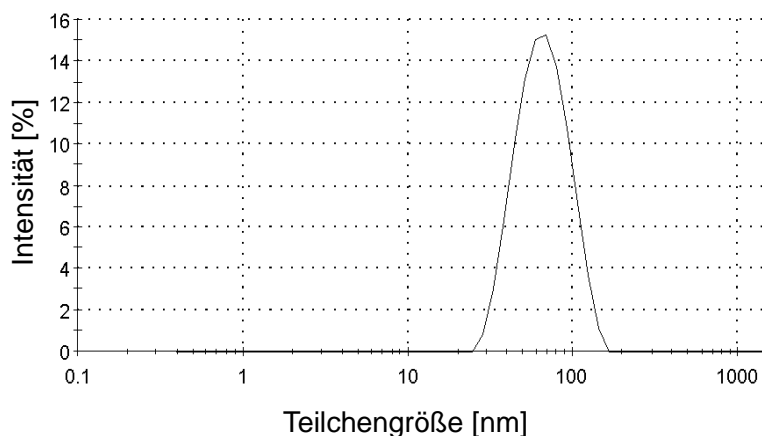


Abbildung 5.30: Partikelgrößenverteilung der am IVW hergestellten SiO₂-Dispersionen

der Dispersionen zeigt bei seiner Verteilung zwei Maxima bei -18,4 mV und bei -30,6 mV. Das bedeutet, dass ein Teil der Partikel stabil ist, ein anderer Teil der Partikel ist vorübergehend stabil [75]. Im Becherglas agglomerieren die Partikel nach ca. 4 Tagen und fallen aus.

5.2.2 Struktur und Dispersität

Die Nanopartikeldispersionen werden drucklos der Polymermatrix zugegeben (Aufbau in Abschnitt 4.5.3.1). Das Dispergiermedium kann direkt an der Zugabestelle verdampfen, da der Zylinder bis hin zum zweiten Sidefeeder offen ist. Da die Nanopartikel,

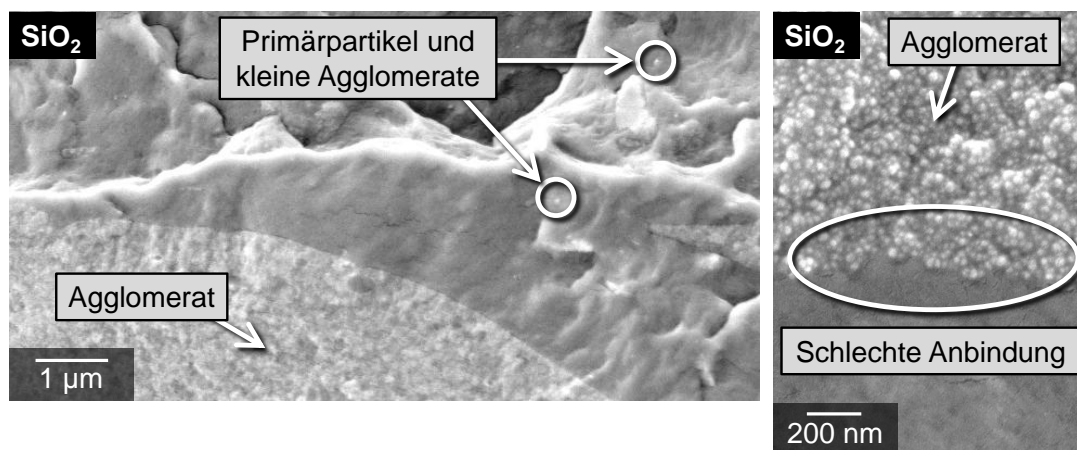


Abbildung 5.31: Bruchfläche der SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

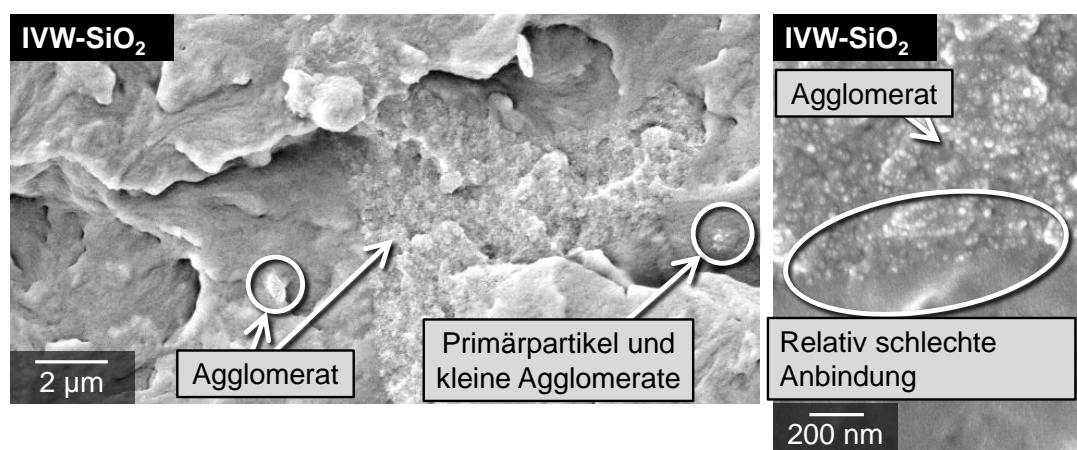


Abbildung 5.32: Bruchfläche der IVW-SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

bevor sie als Dispersion zugegeben werden, als Primärpartikel vorliegen, kann eine Agglomeration erst während des Prozesses auftreten. In eigenen Arbeiten des IVW wird gezeigt, dass es bei geringer Scherspannung im Prozess zu geringerer Agglomeration kommt [234]. Dies wird durch Variation des Schneckendesigns und der Extrusionsparameter untersucht. Durch Parameter, die besonders hohe Scherspannungen ins Material einbringen, werden Agglomerate geformt [14].

Die entstandenen Agglomerate werden an Schlibfbildern (Abbildung 5.33) und Bruchbildern (Abbildung 5.31 und 5.32) im REM untersucht. Die Bruchbilder zeigen, dass die Partikel unterschiedlich gut an die Matrix angebunden sind. Für beide Partikelarten ist festzustellen, dass im Vergleich zur Pulverzugabe sehr wenig Primärpartikel und kleine Agglomerate in der Matrix vorhanden sind. Das Dispergiermedium verdampft

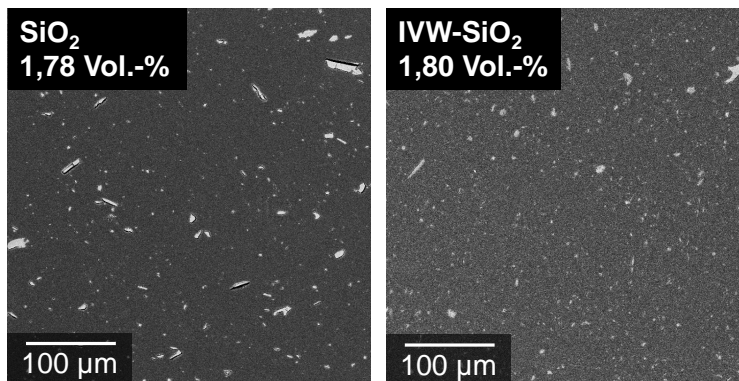


Abbildung 5.33: Dispersität der SiO_2 - und IVW- SiO_2 -Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen. Die Bilder sind im REM mittels Rückstreuendetektor an Schlißflächen aufgenommen

offensichtlich schnell, so dass sich die Nanopartikel in kürzerer Zeit zusammenfinden, als sie in die Polymermatrix aufgenommen werden. Die bei der Verdampfung entstandenen Agglomerate scheinen sehr groß und fest zu sein. Im weiteren Verlauf der Extrusion entstehen dann keine weiteren Primärpartikel, da die Scherenergie zum Zerreiben der Agglomerate nicht ausreicht. Daher müssen eine Verdampfung des Dispergiermediums vor dem Übergang der Nanopartikel in die Matrix und die damit verbundene Agglomeration verhindert werden.

Die Agglomerate der SiO_2 -Partikel sind größer als die Agglomerate der IVW- SiO_2 -Nanopartikel. Vermutlich liegt dies an der verschiedenen Stabilisierung der Partikel. Die Agglomeratgröße der SiO_2 -Partikel liegt bei unter $32 \mu\text{m}$, die Agglomeratgröße der IVW- SiO_2 -Partikel liegt bei unter $16 \mu\text{m}$. Bei beiden SiO_2 -Partikelarten sind die Agglomerate kleiner als die Agglomerate bei Zugabe von Nanopartikelpulvern. Dies wird in Abbildung 5.34 bestätigt. Dafür werden die Agglomeratflächen von allen Agglomeraten in einem bestimmten Größenintervall addiert. Die Agglomeratflächen werden auf ein Bild mit der Größe $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ normiert. Die IVW- SiO_2 -Nanopartikel weisen bei den kleinen Agglomeraten einen größeren Flächenanteil auf, während bei den kommerziellen SiO_2 -Partikeln die größeren Agglomerate flächenmäßig überwiegen. Der Dispersionsindex, der bei verschiedenen Füllstoffgehalten erreicht werden kann, ist in Abbildung 5.35 dargestellt.

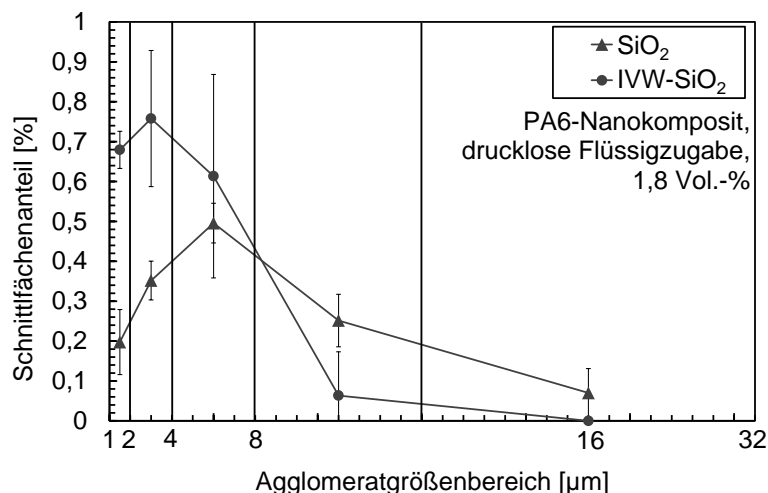


Abbildung 5.34: Flächenanteil der SiO₂- und IVW-SiO₂-Agglomeratflächen in einer Schnittfläche. Dargestellt ist der Agglomeratflächenanteil von Agglomeraten in einem bestimmten Größenbereich

Der Dispersionsindex sinkt für die IVW-SiO₂-PNC mit steigendem Füllstoffgehalt. Bei einer sehr geringen Partikelkonzentration (0,3 Vol.-%) wird ein Dispersionsindex von 66 % erreicht, dieser sinkt dann bei 1,0 Vol.-% Partikeln auf einen Wert von 21 %. Der Grund für die sehr gute Dispersionsqualität bei geringen Gehalten liegt vermutlich darin, dass die Menge der frei werdenden Nanopartikel bei der Verdampfung des Wassers bei geringen Partikelgehalten geringer ist. Dies ist für die IVW-SiO₂-Dispersionen besonders ausgeprägt, da deren Partikelkonzentration sehr gering ist. Dadurch sind nur wenige Partikel vorhanden, die Agglomerate bilden können und es entstehen kleinere Agglomerate. Bei höheren Gehalten sind mehr Partikel vorhanden, die Agglomerate bilden können. Dann bleibt die Dispersität annähernd konstant. Für die mit kommerziellen SiO₂-gefüllten PNC steigt die Dispersität mit steigendem Füllstoffgehalt von $D = 30 \%$ bei 0,4 Vol.-% auf $D = 41 \%$ bei 8,1 Vol.-% von niedrigeren Ausgangswerten leicht an. Der Dispersionsindex zeigt ein Maximum von 52 % bei 1,8 Vol.-% Füllstoffgehalt. Er liegt bei vergleichbaren Partikelgehalten um 18 % höher als bei den Masterbatches aus der Extrusion mit Pulvern. Das Maximum deutet darauf hin, dass es einen Zusammenhang zwischen Menge der Partikel, des verdunstenden Wassers, Stabilisierung der Partikel und Agglomeration gibt. Folgende Tendenzen sind ersichtlich:

- Geringe Volumengehalte (<1 Vol.-%)/ große Mengen verdunstenden Wassers (kleine Partikelkonzentration in der Dispersion)/ weniger gut stabilisierte Partikel
 ⇒ Hohe Dispersionsindex

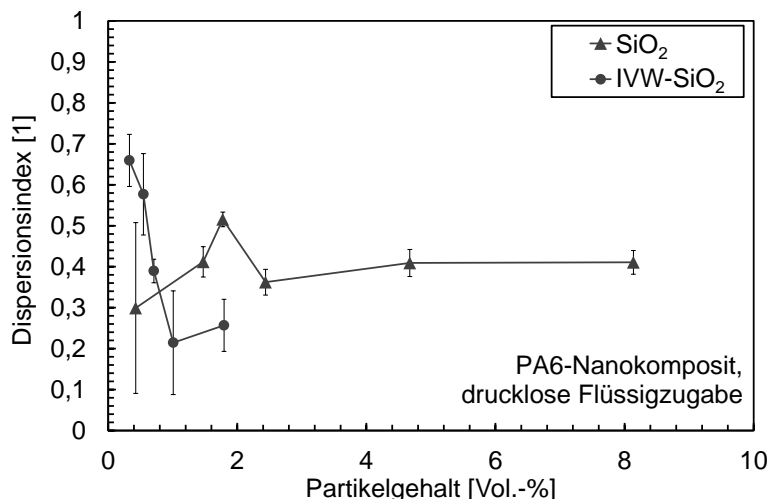


Abbildung 5.35: Bruchbilder der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

- Hohe Volumengehalte (>1 Vol.-%)/ große Mengen verdunstenden Wassers (kleine Partikelkonzentration in der Dispersion)/ weniger gut stabilisierte Partikel ⇒ Niedriger Dispersionsindex
- Geringe Volumengehalte/ kleine Mengen verdunstenden Wassers (große Partikelkonzentration in der Dispersion)/ gut stabilisierte Partikel ⇒ Hoher Dispersionsindex
- Hohe Volumengehalte/ kleine Mengen verdunstenden Wasser (große Partikelkonzentration in der Dispersion)/ gut stabilisierte Partikel ⇒ mäßiger Dispersionsindex.

Der Dispersionsindex der IVW-SiO₂-Nanopartikel in der Matrix ist für hohe Volumengehalte wesentlich schlechter und entspricht dem der mehrfachextrudierten Masterbatches.

5.2.3 Reduktion des Molekulargewichts

Bei der Zugabe von Wasser (als Dispergiermedium) im Extrusionsprozess kann sich das Molekulargewicht des Polymers verändern. Zur Untersuchung dieses Phänomens wird das Molekulargewicht der Polymernanokomposite, die über die Zugabe von Nanopartikeldispersionen hergestellt werden, mit GPC analysiert. Tabelle 5.7 zeigt die Veränderung des Molekulargewichtsmittels bei der Zugabe von reinem Wasser und

Tabelle 5.7: Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts von PA6 mit unterschiedlichen Additiven. Die Reproduzierbarkeit bei GPC-Messungen liegt bei 3–10%

Material	M_w [kg/mol]
PA6/TiO ₂ -Masterbatch aus Pulverzugabe	67
PA6/Wasser	64
PA6/SiO ₂ (8,1 Vol.-%) aus Dispersionzugabe	64

der SiO₂-Nanodispersion in einem Extrusionsschritt. Das Molekulargewicht reduziert sich kaum bei Zugabe von Wasser oder Dispersion im Vergleich mit einem über die Pulverzugabe hergestellten Masterbatch. Dabei sind zwischen der Zugabe von reinem Wasser oder der Dispersion praktisch keine Unterschiede festzustellen. Touchaleaume et al. [144] finden ein höheres Molekulargewichtsmittel bei der Zugabe von Wasser unter Druck im Extruder als bei der Extrusion von PA6 ohne Wasser. Gacia [17] findet auch ein höheres Molekulargewicht bei der Zugabe von SiO₂-Kolloiden in wässriger Dispersion unter Druck zu PA6. Dieser geringe Unterschied des Molekulargewichtst bei Dispersionszugabe und Pulverzugabe kann durch einen unterschiedlichen Eintrag von Scherenergie auftreten. Ein Unterschied in den Extrusionsparametern bei Dispersionszugabe im Gegensatz zur Pulverzugabe kann dazu führen, dass das Molekulargewicht bei der Dispersionszugabe geringer ist. Da weder die Drehzahl erhöht noch die Zylinder-temperatur erniedrigt ist, tragen diese Parameter nicht zur Polymerdegradation bei. Der geringere Polymerdurchsatz bei der Extrusion mit Dispersionszugabe kann zu einem Polymerabbau während der Extrusion führen [39]. Knetblöcke haben das Potential für hohen Scherenergieeintrag, sind allerdings kaum in der Extruderschneckenkonfiguration bei der Dispersionszugabe vorhanden. Die verwendeten Zahnelemente führen zu einer geringeren Polymerdegradation. Die Scherenergie wird u. a. durch die Erhöhung der Viskosität des Polymers gesteigert. Durch die Zugabe des Wassers kommt es zu einer Abkühlung des Polymers durch die bei Verdampfung des Wassers benötigte Energie. Dadurch steigt die Viskosität an, was die Scherung im Extruder erhöht. Weiterhin kann es zu einer Hydrolysereaktion kommen, was in der Literatur jedoch nicht gefunden wird [17, 144]. Bei den hier gemachten Versuchen ist daher davon auszugehen, dass der Abkühlungseffekt dominiert.

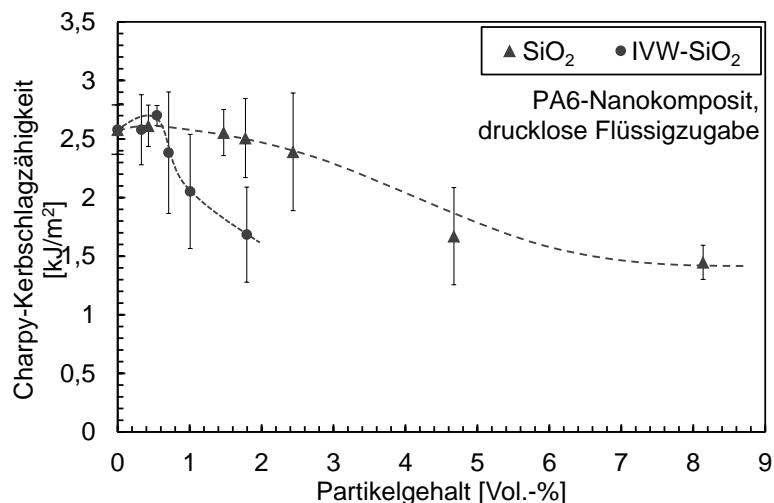


Abbildung 5.36: Charpy-Kerbschlagzähigkeit der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

5.2.4 Mechanische Eigenschaften

Die relativ großen Agglomerate der PNC lassen unbefriedigende mechanische Eigenschaften erwarten. Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit bleibt bei geringen Partikelgehalten bis 0,7 Vol.-% (IVW-SiO₂) und 2,4 Vol.-% (SiO₂) etwa konstant auf dem Wert von 2,5 kJ/m² des reinen Polyamids (Abbildung 5.36). Bei höheren Partikelgehalten sinkt die Kerbschlagzähigkeit. Für IVW-SiO₂-PNC tritt dieser Abfall schneller ein als für die SiO₂-PNC. Dies kann mit dem Abfall des Dispersionsindex erklärt werden. Die SiO₂-Partikel sind bei kleinen Gehalten (0,4 Vol.-%) schlechter in der Matrix dispergiert, was aber wegen der kleinen Gehalte keine negativen Auswirkungen hat. Mit zunehmenden Gehalten steigt die Dispersität beim kommerziellen SiO₂ sogar an und die Kerbschlagzähigkeit sinkt weniger stark ab. Die Kerbschlagzähigkeit fällt für IVW-SiO₂-Compounds schon bei 1,8 Vol.-% auf einen Wert von 1,7 kJ/m², ein Wert, der für SiO₂ hingegen erst bei 4,7 Vol.-% unterschritten wird. Die Auswirkung der Agglomeratgröße spielt keine so große Rolle, denn die kleineren IVW-SiO₂-Agglomerate haben eine niedrigere Kerbschlagzähigkeit zur Folge, als die größeren SiO₂-Agglomerate. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es keinen kontinuierlichen, sondern einen eher plötzlichen Übergang vom spröden zum zähen Verhalten gibt (Abbildung 2.5). Im Vergleich zur Mehrfachextrusion werden nur kleinere Werte der Kerbschlagzähigkeit erreicht (vgl. Abbildung 5.25). Allein durch den sehr geringen Abbau des Molekulargewichts durch eine reine Wasserzugabe (0 Vol.-% Partikel) (vgl. Tabelle 5.7) reduziert sich

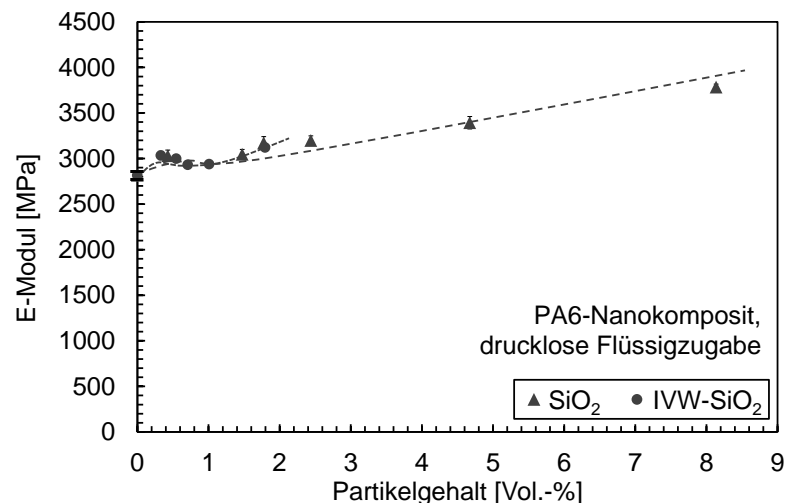


Abbildung 5.37: Zugmodul der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

die Kerbschlagzähigkeit von 3,0 auf 2,6 kJ/m². Im Vergleich zu den aus SiO₂-Pulver hergestellten Kompositen ist für dispergierte kommerzielle SiO₂-Partikel festzustellen, dass ab einem Gehalt von 1,5 Vol.-% etwa ein gleiches Niveau der Kerbschlagzähigkeit erreicht wird. Für die IVW-SiO₂-Komposite liegt die Kerbschlagzähigkeit bei Herstellung über Mehrfachextrusion höher als bei Herstellung über Dispersionszugabe, obwohl der Dispersionsindex relativ gut ist. Erneut wirken die Restagglomerate wie Defekte und führen dazu, dass im Material wenig Energie dissipiert wird.

Obwohl die Anbindung der IVW-SiO₂-Partikel an die PA6-Matrix besser ist als die der kommerziellen SiO₂-Partikel, zeigen sie eine schlechtere Schlagzähigkeit. Dies hängt damit zusammen, dass die Konzentration der wässrigen IVW-SiO₂-Dispersion viel geringer ist als die der kommerziellen SiO₂-Dispersion und dadurch der Wasserdurchsatz entsprechend erhöht ist. Die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit vom reinen Wasserdurchsatz wird nicht untersucht, aber schon sehr geringe Einflüsse des Wassers auf das Molekulargewicht haben eine relativ große Auswirkung auf die Zähigkeit. Auch von Knör [39] wird ein starker Abfall der Kerbschlagzähigkeit nach einem ersten Anstieg gefunden.

Die zugmechanischen Eigenschaften können durch die Zugabe von Nanopartikeln teilweise verbessert werden. Abbildung 5.37 zeigt den Zugmodul der SiO₂-Komposite. Beide Partikelarten (SiO₂, IVW-SiO₂) erzeugen einen linearen Anstieg des E-Moduls.

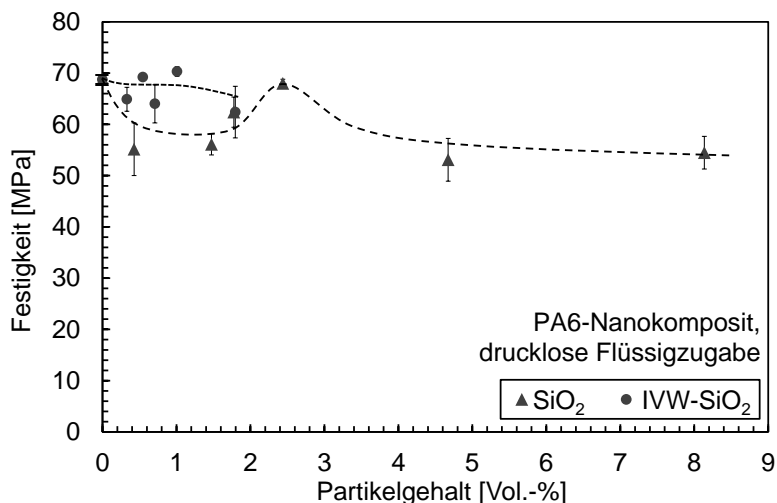


Abbildung 5.38: Festigkeit der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

Da die Fehlerbalken sehr klein sind, verschwinden sie hinter den Symbolen des Diagramms. Obwohl die E-Modul-Kurven bei allen SiO₂-PNC gleichartig ansteigen, liegt der E-Modul bei Dispersionszugabe etwas höher als bei Pulverzugabe (vgl. Abbildung 5.26). Trotzdem können die Werte der TiO₂-PNC aus der Mehrfachextrusion nicht erreicht werden. In der Literatur wird beschrieben, dass der E-Modul bei besserer Anbindung der Partikel an die Matrix ansteigt [36]. Somit ist zu vermuten, dass der E-Modul hier wegen einer etwas besseren Anbindung der Partikel an die Matrix leicht erhöht ist. Allerdings ist die Partikel-Matrix-Anbindung schlechter als die der TiO₂-Partikel aus der Pulverzugabe.

Die Festigkeit der Verbundwerkstoffe sinkt durch die Zugabe von Nanopartikeln leicht (Abbildung 5.38). Sehr kleine Fehlerbalken sind nicht zu sehen, da sie von den Symbolen im Diagramm überdeckt werden. Durch die Zugabe von reinem Wasser reduziert sich die Festigkeit nur um 3 % (vgl. Abbildung 5.27). Bei geringen Gehalten (0–2 Vol.-%) liegt die Festigkeit der Komposite bei IVW-SiO₂-Partikeln höher als bei den kommerziellen SiO₂-Partikeln. Dies resultiert aus der besseren Anbindung der IVW-SiO₂-Partikel an die Matrix. Die kommerziellen SiO₂-Partikel weisen bei steigendem Partikelgehalt einen steigenden Dispersionsindex auf. Dies spiegelt sich auch in der Festigkeit wider; diese verbessert sich, wenn die Füllstoffe kleiner werden. Da sich Agglomerate wie große Partikel verhalten, wird die Festigkeit bei steigender Dispersität besser [35]. Nach einem anfänglichen Anstieg sinkt auch die Festigkeit bei Knör [39] für TiO₂ in PA66.

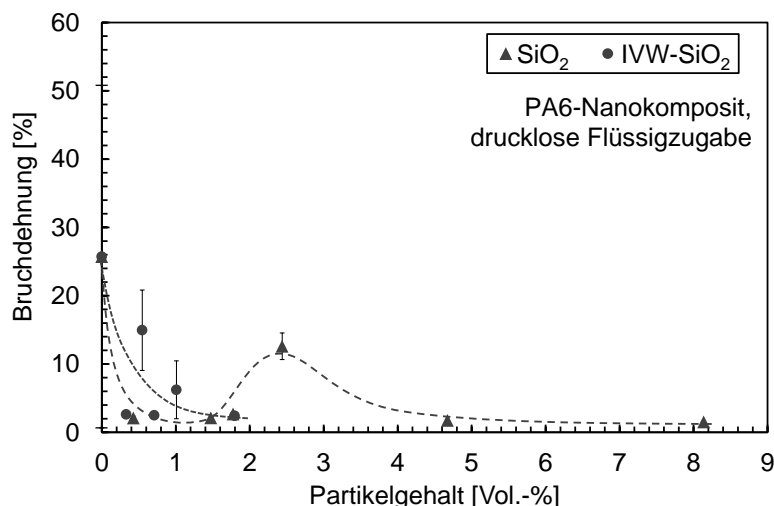


Abbildung 5.39: Bruchdehnung der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

Die Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Partikelgehalt ist in Abbildung 5.39 dargestellt. Einige der Fehlerbalken sind so klein, dass sie von den Symbolen im Diagramm überdeckt werden. Da das Molekulargewicht durch die Extrusion mit Wasser nur geringfügig abnimmt, ist die Bruchdehnung dadurch nicht stark beeinflusst (vgl. Werte bei 0 Vol.-% in Abbildung 5.28 und 5.39). Durch die Zugabe von Nanopartikeldispersionen verringert sich die Bruchdehnung der PNC stark. Für die kommerziellen SiO₂-Komposite wird ein lokales Maximum der Bruchdehnung bei 2,4 Vol.-% erreicht. Es kann nicht geklärt werden, woher dieses Maximum kommt, denn der Dispersionsindex von diesem Compound liegt mit 0,36 nicht höher als bei den anderen Partikelkonzentrationen. Die Bruchdehnung fällt bei steigendem Füllstoffgehalt stärker ab, als bei Kompositen aus Nanopartikelpulver (Abbildung 5.28), obwohl die Dispersität besser ist. Zu vermuten ist, dass dies aufgrund des reduzierten Molekulargewichts durch die Zugabe der Dispersion im Extrusionsprozess auftritt. Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit dem Großteil der Literaturquellen überein, die zeigen, dass sich die Bruchdehnung durch die Zugabe von Nanopartikeln verschlechtert [34, 229].

5.2.5 Thermische Eigenschaften

Mit der DSC lassen sich Temperaturen mit einer Toleranz von $\pm 0,3$ °C detektieren. Die DSC-Messungen wurden nur an einem Material durchgeführt. Abbildung 5.40 zeigt die Schmelztemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite. Die Schmelztemperatur

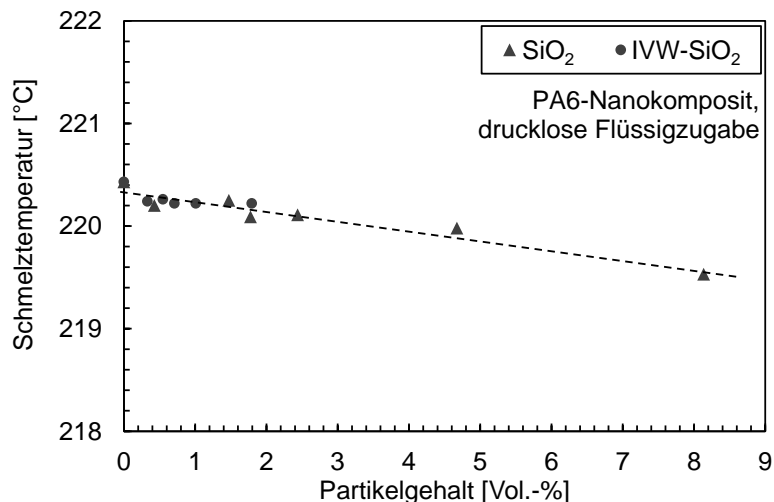


Abbildung 5.40: Schmelztemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

sinkt linear mit steigendem Partikelgehalt, allerdings nur geringfügig um 1 °C für den maximalen SiO₂-Gehalt von 8,1 Vol.-%. Dies deutet darauf hin, dass die Nanopartikel von einer Interphase umgeben sind, in der die Kristallite kleiner sind, was den Schmelzpunkt erniedrigt. Der Schmelzpunkt ist unter anderem abhängig von der Kristallitgröße und dem Kristallidealaufbau [97]. Allerdings ist diese Interphase in dem hier gezeigten Fall nicht besonders stark ausgeprägt [39, 97]. Dabei verhalten sich die verschiedenen Partikel ähnlich. Der Unterschied der Partikelanbindung, der über die Pulverzugabe für diese beiden Partikel gesehen werden kann, spiegelt sich nicht in den Ergebnissen wider.

Abbildung 5.41 zeigt die Kristallisationstemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite. Die Kristallisationstemperatur sinkt mit steigendem SiO₂-Füllstoffgehalt von 189,5 °C auf 186,3 °C (8,1 Vol.-% SiO₂) bzw. auf 186,7 °C (1,8 Vol.-% IVW-SiO₂). Die IVW-SiO₂-Komposite erreichen diesen Wert also schon bei niedrigeren Volumengehalten. Dabei reduzieren die IVW-SiO₂-Partikel die Kristallisationstemperatur stärker als die kommerziellen SiO₂-Partikel. Dies deutet darauf hin, dass die Molekülbewegungen durch die Nanopartikel behindert werden, so dass sich die Molekülketten nicht anordnen können [36]. Offensichtlich behindern die IVW-SiO₂-Partikel die Molekülbewegung mehr als die kommerziellen SiO₂-Partikel [36]. Dies liegt an der besseren Partikel-Matrix-Anbindung, wie sie auch über die Zugabe von Pulvern nachgewiesen wird [36].

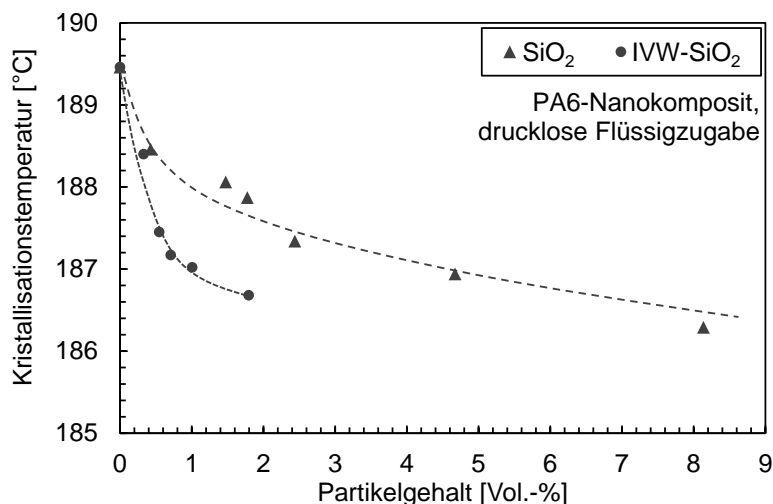


Abbildung 5.41: Kristallisationstemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

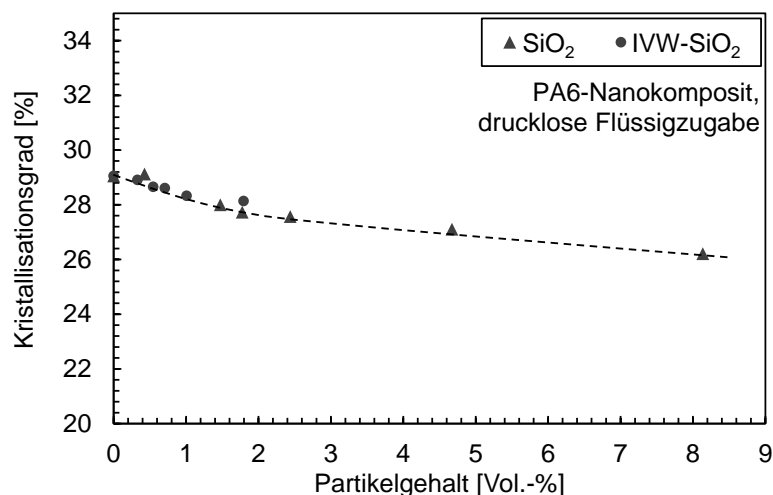


Abbildung 5.42: Kristallisationsgrad der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

Außerdem gibt es von den IVW-SiO₂-Partikeln viele kleine Agglomerate im Vergleich zu den größeren Agglomeraten des SiO₂.

Bei der Kristallisation wirken zwei Mechanismen: Diffusion und Nukleierung. Einerseits behindern Nanopartikel den Diffusionsprozess der Polymerketten, andererseits wirken sie nukleierend und beschleunigen die Kristallisation [36, 39]. Abbildung 5.42 zeigt den Kristallisationsgrad der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen. Der Kristallisationsgrad, der mit einer Toleranz von 0,4 J/g und damit 0,2 % wiederholgenau detektiert werden kann, verringert sich bei steigendem Partikelgehalt. Dies deutet auf eine reduzierte Molekülbeweglichkeit hin und darauf, dass dies den nukleierenden Effekt überwiegt [36].

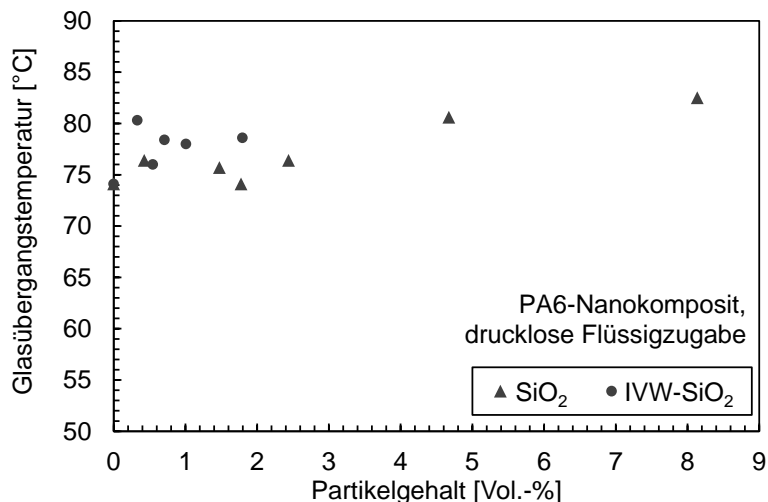


Abbildung 5.43: Glasübergangstemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

Garcia et al. [192] hingegen erhalten einen überwiegenden nukleierenden Effekt und einen Anstieg der Kristallisationstemperatur (T_c). Die Schmelztemperatur (T_m) sinkt wegen kleiner Kristallite. Im vorliegenden Fall fällt der Kristallisationsgrad, also wird die Molekülbeweglichkeit behindert [17]. Die SiO₂-Partikel haben also den Effekt, dass die Behinderung des Diffusionsprozesses die nukleierende Wirkung überwiegt [36]. Ein sinkender Kristallisationsgrad kann eine geringere Steifigkeit zur Folge haben [97, 235]. Diese reduzierte Steifigkeit wird durch die Nanopartikel ausgeglichen.

Abbildung 5.43 zeigt die Glasübergangstemperatur der SiO₂- und IVW-SiO₂-Komposite aus DMTA-Messungen, die an einer Probe durchgeführt wurden. Die Glasübergangstemperatur erhöht sich bei steigendem Füllstoffgehalt, was auf eine vorhandene Partikel-Matrix-Wechselwirkung hinweist.

5.2.6 Fazit

Die drucklose Zugabe von Nanopartikeln als Dispersion hat einige Vorteile im Gegensatz zur Zugabe als Pulver zur Folge. Zum einen ergibt sich eine gleiche Dispersität bei einmaliger Extrusion verglichen mit der für viele Nanokomposite unwirtschaftlichen Mehrfachextrusion von Pulvern. Die Agglomerate sind etwas kleiner. Zweitens erfolgt keine Exposition freier Nanopartikel. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Molekulargewicht des Polymers durch die Zugabe von Wasser als Dispersionsmedium

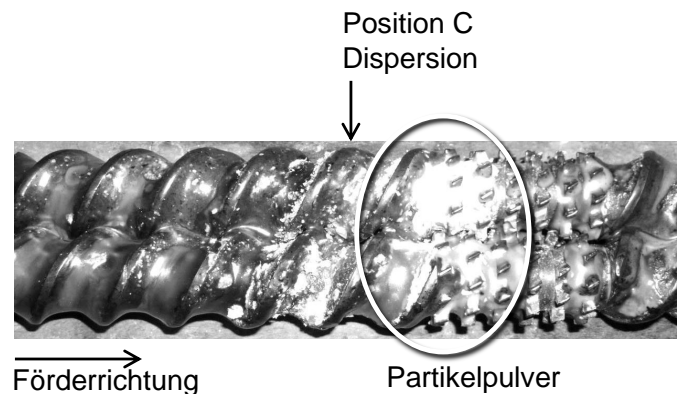


Abbildung 5.44: Foto der Schnecke bei der Zugabe von Dispersionen ohne Druck. Die Agglomerate bilden ein weißes Pulver, welches sich auf der Schnecke ablagert

geringfügig abnimmt. Agglomerate bilden sich während des Herstellungsprozesses an der Zugabestelle der Dispersion, da dort das Wasser direkt verdunstet und die Partikel kurzzeitig ohne trennendes und stabilisierendes Medium vorliegen (Abbildung 5.44). Somit entstehen Nanopartikelpulver, die als weißes Pulver auf der Schnecke dort zu finden sind, wo die Dispersion im Prozess zugegeben wird. Es ist zu bezweifeln, dass auf diese Weise ein homogenes Material produziert werden kann. Außerdem können sich Agglomerate entlang der Schnecke bilden [150, 153]. Die so entstandenen Agglomerate reduzieren die Zähigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung. Primärpartikel sind kaum in der Matrix dispergiert.

Der E-Modul kann hingegen gesteigert werden. Die Anbindung der Partikel ist klein (gezeigt durch thermische Eigenschaften), wodurch die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Die in Polyolefinen nachgewiesene Verbesserung der Dispersionsqualität [183, 188] kann in dieser Arbeit in PA6 nicht nachgewiesen werden.

5.3 Nanokomposite aus unter Druck zugegebenen wässrigen Nanopartikeldispersionen

5.3.1 Theoretische Betrachtung zur Partikelgröße

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, agglomerieren Nanopartikel im Bereich der Zugabe und während der Extrusion im Bereich hoher Drücke und Spannungen, wenn wässrige

Nanopartikel im Extrusionsprozess zu Thermoplasten drucklos zugegeben werden. Die so entstandenen Agglomerate können nicht wieder aufgebrochen werden. Die Bildung der Agglomerate findet in dem Moment statt, in dem die Partikel ungebunden vorliegen, und zwar dann, wenn das Wasser verdampft ist und die Partikel noch nicht in die Matrix eingebunden sind. Bei der Zugabe der Nanopartikeldispersion unter Druck (höher als der Dampfdruck des Wassers) bildet sich eine Mischung aus wässriger Dispersion und Polymer. Die Nanopartikel liegen darin nicht ungebunden vor und agglomerieren somit nicht. Die zwei Phasen werden gemischt, bis das Wasser über den Sidefeeder entgast wird.

Die durch diesen Prozess erreichbare minimale Tropfengröße kann mit Gleichung 2.25 (5.23)

$$d_T = \frac{4\gamma \cdot W e_{\text{krit}}}{\tau_w} \quad (5.23)$$

und der kritischen Weber-Zahl berechnet werden. Da die Viskosität des Polymers im Gegensatz zur Viskosität der Dispersion sehr groß ist, liegen die Viskositätsverhältnisse im Bereich kleiner als 10^{-3} . In diesem Bereich, da er außerhalb des Minimums der kritischen Weber-Zahl liegt, nimmt die kritische Weber-Zahl Werte größer als fünf an [194]. Erst ab einer Viskosität des Polymers, die höchstens zehn mal größer als die Viskosität der Dispersion ist, hat die kritische Weber-Zahl ein Minimum. Die wirkende Scherspannung τ_w wird nach Gleichung 5.1 (5.24)

$$\tau_w = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5.24)$$

berechnet. Die dabei eingesetzte Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ wird mit Gleichung 2.16 aus Abschnitt 2.2.3.2 (Gleichung 5.25)

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi (d_s - 2s) n}{s} \quad (5.25)$$

bei

- einer Drehzahl n von 100 min^{-1} ,
- einem Schneckenpalt s von $0,34 \text{ mm}$,
- einem Schneckenaußendurchmesser d_s von $24,66 \text{ mm}$

Tabelle 5.8: Kleinste erreichbare Tropfengröße und Agglomeratgröße während der Extrusion für die verschiedenen eingesetzten Dispersionen und die dafür benötigte minimale Wirkdauer der Scherspannung (berechnete Werte).

	TiO ₂	BaSO ₄	SiO ₂
Kleinster Tropfendurchmesser [μm]	1,3	2,0	2,2
Minimale Wirkdauer [10^{-7}s]	17,3	20,6	4,6
Kleinste Agglomeratgröße [nm]	709	651	1395

mit $\dot{\gamma} = 369 \text{ 1/s}$ berechnet. Mit der Viskosität des reinen Polymers bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ($211 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) ergibt sich eine Scherspannung von $\tau_w = 78 \text{ kPa}$. Die Oberflächenspannung der Materialien (PA6 und wässrige Nanopartikeldispersionen) wird mit der Kontaktwinkelmessung untersucht. Die gemessene Grenzflächenspannung liegt für

- die TiO₂-Dispersion bei 10 mN/m ,
- die BaSO₄-Dispersion bei 16 mN/m ,
- die SiO₂-Dispersion bei 17 mN/m .

Der kleinste Tropfendurchmesser, der mit der nach Gleichung 5.1 berechneten Scherspannung erreicht werden kann, ist für die verschiedenen Dispersionen in Tabelle 5.8 dargestellt. Die kleinste erreichbare Tropfengröße liegt also für die Partikel im Mikrometerbereich und somit können keine Tropfen im Nanometerbereich erzeugt werden.

Dies kann durch folgende Maßnahmen verbessert werden:

- Reduktion der kritischen Weber-Zahl
- Erhöhung der Scherspannung
- Reduktion der Grenzflächenspannung.

Die kritische Weber-Zahl kann reduziert werden, wenn das Viskositätsverhältnis der dispersen und kontinuierlichen Phase $\frac{\eta_d}{\eta_a}$ im Bereich $0,1-1$ liegt [194, 195]. Dafür kann die Viskosität des Polymers reduziert werden, durch z. B. Temperaturerhöhung. Bei erhöhten Temperaturen kommt es allerdings zur Polymerdegradation. Selbst bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Viskositätsverhältnis nur um eine Größenordnung erhöht und liegt immer noch im Bereich kleiner als 10^{-3} . Außerdem führt eine Viskositätsreduktion zu einer niedrigeren Scherspannung im Extruder, was die minimale Tröpfchengröße weiter

erhöht. Weiterhin kann bei einer geringen Viskosität des Polymers - wegen fehlender Abdichtung - kein Druck mehr im Extruder aufgebaut werden. Eine weitere Methode ist die Erhöhung der Viskosität der Dispersion. Dies kann durch Verwendung eines anderen Dispergiermediums, höherer Partikelkonzentrationen oder andere Zusätze erreicht werden. Somit sollte eine Steigerung der Viskosität der Dispersion angestrebt werden. Die Scherspannung kann durch eine Drehzahlerhöhung oder die Verwendung von Schneckenelementen mit größerer Scherwirkung verbessert werden. Eine Steigerung der Scherung durch eine Viskositätserhöhung des Polymers (durch Temperaturreduzierung) sollte vermieden werden, da damit die kritische Weber-Zahl erhöht wird. Die Oberflächenspannungen der Komponenten können angepasst werden, wodurch der Kapillardruck sinkt und Tropfen eher aufgespalten werden können.

Mit Gleichung 2.24 wird berechnet wie lange die Scherspannung im Extruder wirken muss, um einen Tropfen zu zerkleinern [195, 196]. Die so berechneten Zeiten sind sehr klein (Größenordnung 10^{-7}) (Tabelle 5.8). Die Zeit, die sich der Tropfen im Zwickelbereich der Extruderschnecke befindet, reicht also aus, um die Tropfen zu zerkleinern.

In Tabelle 5.8 ist außerdem die Agglomeratgröße aufgeführt, die aus dem Partikelanteil in der Dispersion berechnet werden kann. Diese Agglomeratgröße liegt nicht im erwünschten Bereich der Nanokomposite bis 100 nm. Die aus der Tropfenzerkleinerung hergestellten Komposite können also keine Agglomerate im gewünschten Größenbereich aufweisen, weshalb zusätzlich der Mechanismus der Diffusion eintreten muss, um kleinere Agglomerate oder Primärpartikel in der Matrix zu erhalten.

5.3.2 Vorgehen

Die Zugabetemperatur wird mit höchstens 209 °C gemessen. Der Dampfdruck des Wassers, der bei dieser Temperatur erreicht werden muss, ist also kleiner als 15,5 bar (Abbildung 2.13). Der gewählte Versuchsaufbau und die Schneckenkonfiguration sind in Abschnitt 4.5.3.2 dargestellt.

Für diese Untersuchungen wird die kommerzielle SiO_2 - und BaSO_4 -Dispersion verwendet, da sie als Pulver Partikelagglomerate mit sehr hoher Festigkeit bilden und aus die-

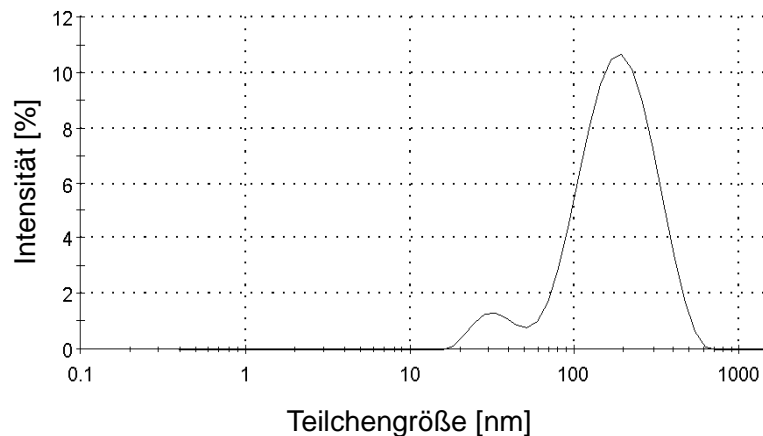


Abbildung 5.45: Partikelgrößenverteilung der Top-down-TiO₂-Dispersionen

sem Grund sehr schlechte Ergebnisse bei der Extrusion mit Pulvern gezeigt haben. Der Nachteil dieser Partikelart ist, dass sie eine relativ schlechte Partikel-Matrix-Anbindung ausbildet. Dadurch fallen die mechanischen Eigenschaften trotz guter Dispersität weniger gut aus. Daher wird als zweites Additiv eine wässrige TiO₂-Dispersion verwendet, da diese Partikel als Pulver eine sehr gute Partikel-Matrix-Anbindung aufgewiesen haben. Diese Dispersion ist eine aus dispergierten Pulvern hergestellte Sekundärdispersion.

5.3.3 Dispersität von wässrigen Nanopartikeldispersionen

Die Partikelgrößenverteilungen der Nanopartikeldispersionen, die in diesem Kapitel neu verwendet werden, werden im Folgenden angegeben. Die Partikelgrößenverteilung der kommerziellen SiO₂-Dispersion wird schon in Abschnitt 5.2.1 dargestellt.

TiO₂-Dispersionen, hergestellt aus TiO₂-Pulvern

Abbildung 5.45 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Top-down-Dispersionen mit TiO₂-Nanopartikeln. Die Primärpartikelgröße liegt bei 15 nm, trotzdem erscheint ein Maximum bei 30 nm durch Agglomerate aus einigen wenigen Primärpartikeln. Die meisten Agglomerate haben jedoch eine Größe um 135,8 nm. Das Zeta-Potential liegt bei +29,7 mV. Die Partikel sind also nicht stabil, aber sie agglomerieren nur wenig. Partikel sind ab einem Zeta-Potential von über +30 mV sehr stabil [75].

In situ hergestellte BaSO₄-Dispersionen

Abbildung 5.46 zeigt die Partikelgrößenverteilung der benutzten BaSO₄-Dispersionen.

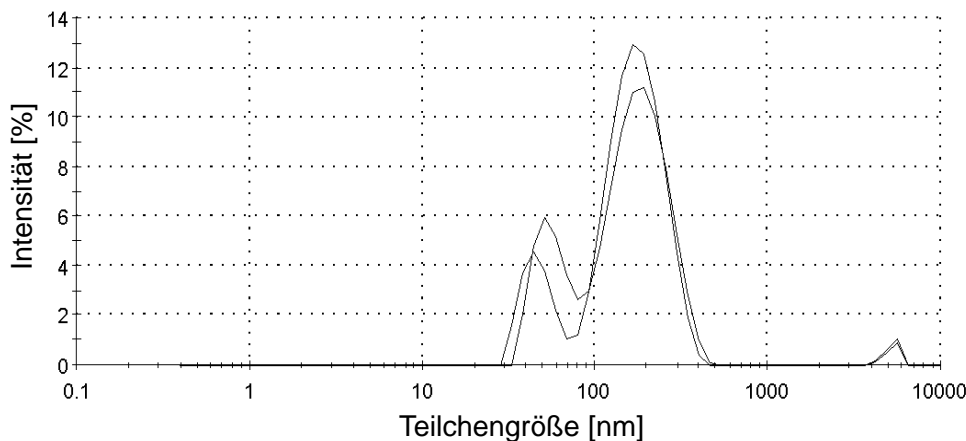


Abbildung 5.46: Partikelgrößenverteilung der BaSO₄-Dispersionen

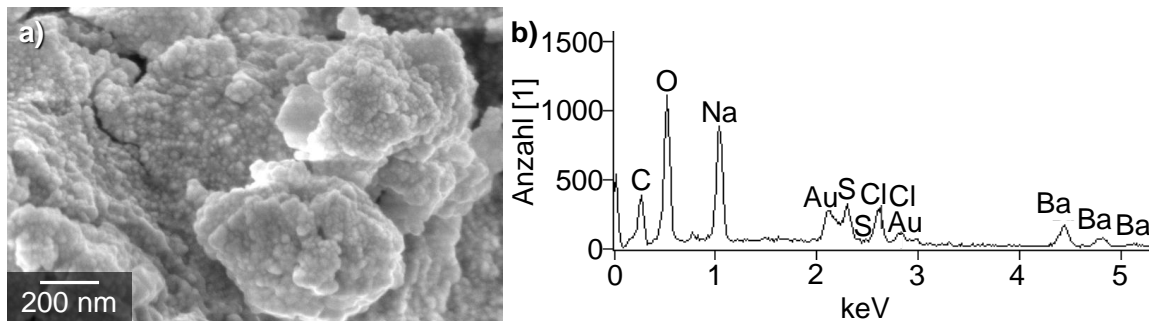


Abbildung 5.47: Eingetrocknete BaSO₄-Nanopartikeldispersion a) und deren energiedispersive Röntgenanalyse b)

Es sind zwei Messungen abgebildet. Die Primärpartikelgröße liegt bei 46,50 nm. Die meisten Agglomerate haben jedoch eine Größe um 179,3 nm. Bei 5,189 µm findet sich ein weiteres Maximum. 1,5 % der Partikel sind entweder größer gewachsen oder bilden Agglomerate aus Primärpartikeln. Das Zeta-Potential liegt mit -36,4 mV unter dem Grenzwert stabiler Dispersionen, der bei -30 mV liegt, die Dispersionen sind also sehr stabil [75].

Abbildung 5.47 a) verdeutlicht das Aussehen der getrockneten Dispersionen im REM, Abbildung 5.47 b) zeigt durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), aus welchen Atomen die eingetrocknete Dispersion besteht. Die REM-Aufnahme zeigt, dass die eingetrockneten Rückstände aus der Dispersion nicht nur aus Nanopartikeln, sondern zum großen Teil aus größeren Kristallen bestehen. Die EDX-Analyse erweist, dass durch die Fällungsreaktion neben Barium, Schwefel und Sauerstoff (BaSO₄) auch Natrium (Na) und Chlorid (Cl) vorhanden sind.

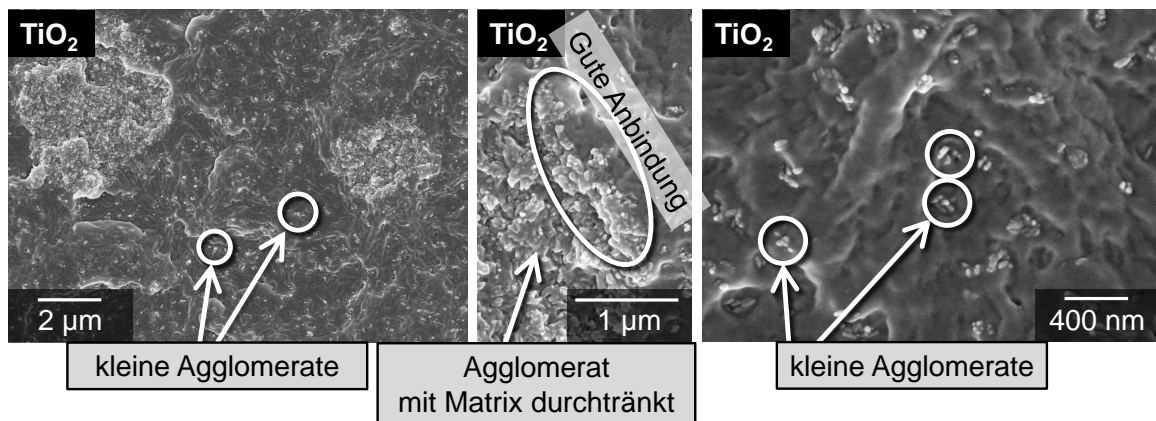


Abbildung 5.48: REM-Abbildungen der Bruchflächen von TiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen. Abgebildet sind Agglomerate und in der Matrix verteilte kleine Agglomerate

5.3.4 Struktur der polymeren Komposite

Die Nanopartikeldispersionen werden unter Druck im Extrusionsprozess zugegeben, das Dispergiermedium anschließend entfernt und die Struktur der entstandenen Nanokomposite untersucht. Die Verteilung einzelner Nanopartikel und deren Anbindung an die polymere Matrix sowie die Anbindung der Agglomerate an die Matrix können im REM untersucht werden. Dadurch kann z. B. festgestellt werden, inwieweit Nanopartikel in der Matrix vereinzelt vorliegen. Abbildung 5.48 zeigt die Verteilung der TiO₂-Nanopartikel im Polymer. Zu sehen ist, dass die Nanopartikel nicht als Primärpartikel vorliegen, sondern in überwiegend kleinen Agglomeraten gleichmäßig in der Matrix verteilt sind. Die kleinen Agglomerate sind jedoch weniger gut an die Matrix angebinden, als die durch Pulver eingearbeiteten TiO₂. Die größeren Agglomerate, die vereinzelt in der Matrix vorliegen, sind mit Matrix durchtränkt und zeigen keine Hohlräume zwischen Agglomerat und Polymer auf.

Komposite mit gleichmäßig verteilten einzelnen Nanopartikeln können durch Zugabe von wässrigen BaSO₄-Nanopartikeldispersionen erzeugt werden (Abbildung 5.49). Trotzdem können auch Nanopartikelagglomerate gefunden werden. Die Nanopartikel sind nicht richtig in die Matrix eingebettet. Das Agglomerat ist nicht gut an die Matrix angebinden und nicht von Polymer durchtränkt. Die REM- und EDX-Analyse der eingetrockneten Dispersionen zeigen, dass NaCl in der Dispersion vorhanden ist. Diese NaCl-Kristalle sind auch in der Bruchfläche nachzuweisen (Abbildung 5.50). Eine

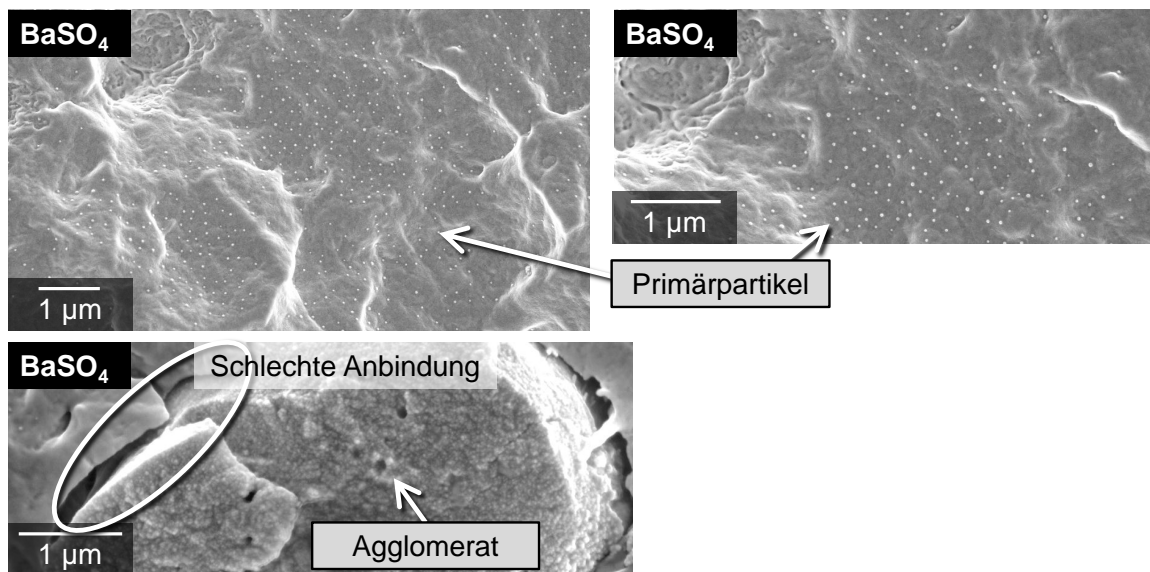


Abbildung 5.49: REM-Abbildungen der Bruchflächen von BaSO_4 -Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen. Abgebildet ist ein Agglomerat und in der Matrix verteilte Nanopartikel

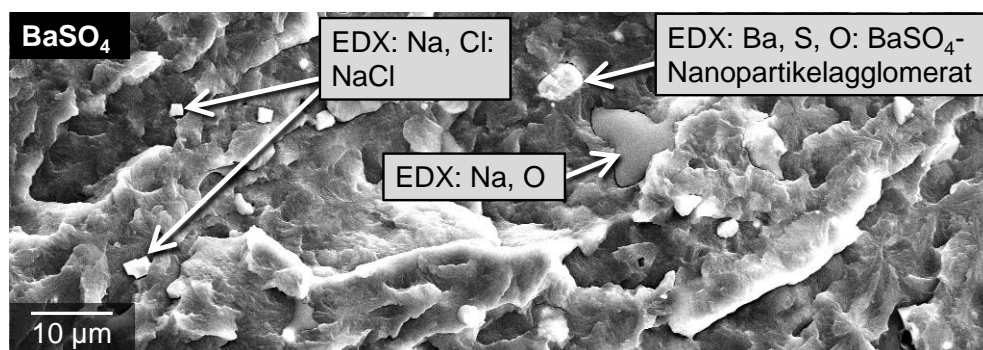


Abbildung 5.50: REM-Abbildungen der Bruchflächen von BaSO_4 -Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen. Weiterhin werden die über EDX-Analyse detektierten Zusammensetzungen gegeben

EDX-Analyse der Bruchflächen der BaSO_4 -Komposite zeigt, dass sich NaCl -Kristalle größer als $1 \mu\text{m}$ im Material befinden. Des Weiteren finden sich Flächen auf der Materialoberfläche, die aus Natrium und Sauerstoff bestehen. Diese entstehen aus dem in der Dispersion vorhandenen NaOH . Die mechanischen Eigenschaften der Komposite werden durch die NaCl -Kristalle bestimmt. Da sich diese Arbeit auf Nanopartikel beschränkt, werden die Ergebnisse nicht angegeben.

Abbildung 5.51 zeigt die Verteilung der SiO_2 -Partikel in der Matrix. Die Nanopartikelagglomerate weisen Bereiche mit sehr großer Partikeldichte auf. Die Partikel sind sehr regelmäßig, fast ideal in der dichtesten Kugelpackung angeordnet. Diese Bereiche sind

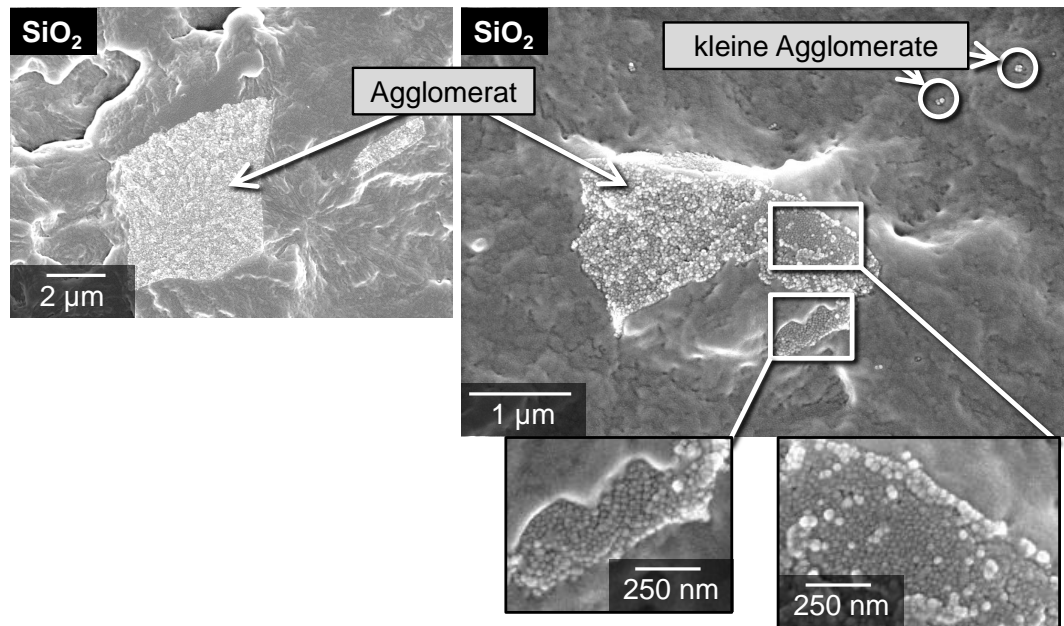


Abbildung 5.51: REM-Abbildungen der Bruchflächen von SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen. Abgebildet sind große Agglomerate und vereinzelt wenige kleine Nanopartikelagglomerate

durch die Kästchen gekennzeichnet und in einer größeren Vergrößerung dargestellt. Des Weiteren sind die Agglomerate nicht mit Polymer durchtränkt. Die Partikel liegen fast nur in Form von großen Agglomeraten vor. Kleine Agglomerate oder Primärpartikel sind in der Matrix kaum zu finden. Ganz vereinzelt kommen Nanopartikel in kleinen Agglomeraten vor. Diese liegen jedoch nicht in die Matrix eingebettet, sondern lose in der Matrix.

5.3.5 Dispersität von Kompositen, hergestellt über die Zugabe von wässrigen Nanopartikeldispersionen unter Druck

Die Ergebnisse der Agglomeratgröße in Abbildung 5.52 zeigen, dass es mit der Herstellungsmethode der druckbehafteten Dispersionszugabe keinen Zusammenhang zwischen Anbindung der Partikel und Dispersität gibt. Die Anbindung der TiO₂-Partikel ist gut, die BaSO₄- und SiO₂-Partikel sind schlecht angebunden. Die Verläufe der Kurven in Abbildung 5.53 a) und b) zeigen, dass bei höheren Drücken auch der Dispersitätsgrad der Nanopartikel in der Polymermatrix ansteigt. Der Druck wird durch die Förderleistung der Zugauebepumpe gesteuert. Die Drücke, die nicht ausreichen, um bei der im Extruder gemessenen Temperatur den flüssigen Aggregatzustand des Wassers zu erhalten, sind in Abbildung 5.53 umrandet. Nicht alle Komposite werden demnach mit

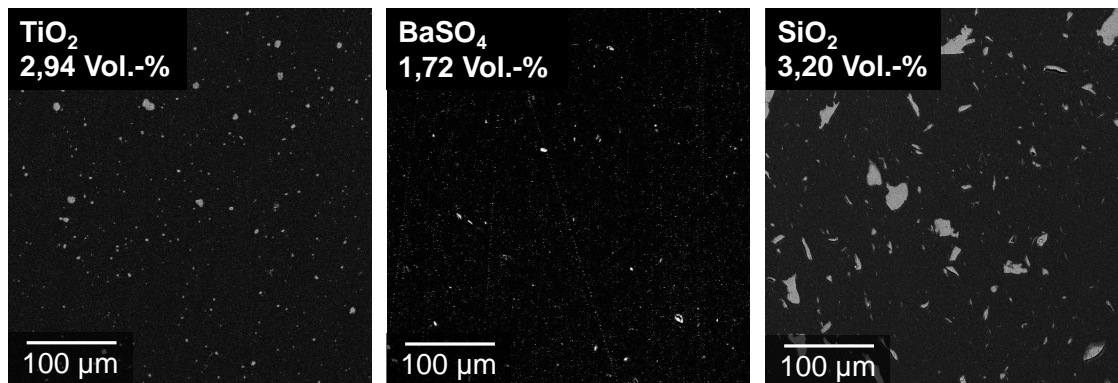


Abbildung 5.52: REM-Abbildungen der Schliffflächen von TiO_2 -, BaSO_4 - und SiO_2 -Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen, die unter Druck zugegeben werden

dem benötigten Druck hergestellt. Höhere Partikelgehalte als 3,2 Vol.-% und größere Dispersionsdurchsätze können für die Komposites nicht erreicht werden, da dann die zu entgasende Wassermenge zu groß wird, wenn die Konzentration der Dispersionen nicht erhöht werden kann. Das Wasser kann dann nicht entfernt werden und es wird ein Schaum gebildet. Touchaleaume et al. [144] führen die Extrusion mit PA6 und flüssigem Wasser bei einem Druck von 70–100 bar durch, um sicher zu gehen, dass das Wasser flüssig im Extruder vorliegt. Diese Drücke werden in der Extrusion in dieser Arbeit nicht erreicht. Selbst die 30 bar, die von Garcia [17] benutzt werden, reichen nicht aus um Agglomeratfreie PA6/ SiO_2 -Komposite zu erhalten.

Der Dispersionsindex der BaSO_4 -Nanopartikel ist mit mehr als 85 % sehr gut. Trotzdem werden hier die mechanischen Eigenschaften nicht untersucht, da die Komposite von den NaCl-Kristallen dominiert werden, die in großer Anzahl vorliegen. Die TiO_2 -Partikel sind sehr schlecht im Material verteilt. Je höher der Druck im Extruder ist, desto größer ist der Dispersionsindex. Der Druck erhöht sich bei steigendem Pumpendurchsatz, folglich vergrößert sich der Dispersionsindex bei zunehmendem Partikelgehalt. Der maximal erreichte Dispersionsindex der TiO_2 -Komposite liegt bei 58 %, was besser ist als der Dispersionsindex, der durch einmalige Extrusion mit TiO_2 -Partikelpulvern erreicht wird (bei 7 Vol.-%). Doch schon bei einem weiteren Dispergierschritt der durch Pulver hergestellten Masterbatches liegt der Dispersionsindex höher.

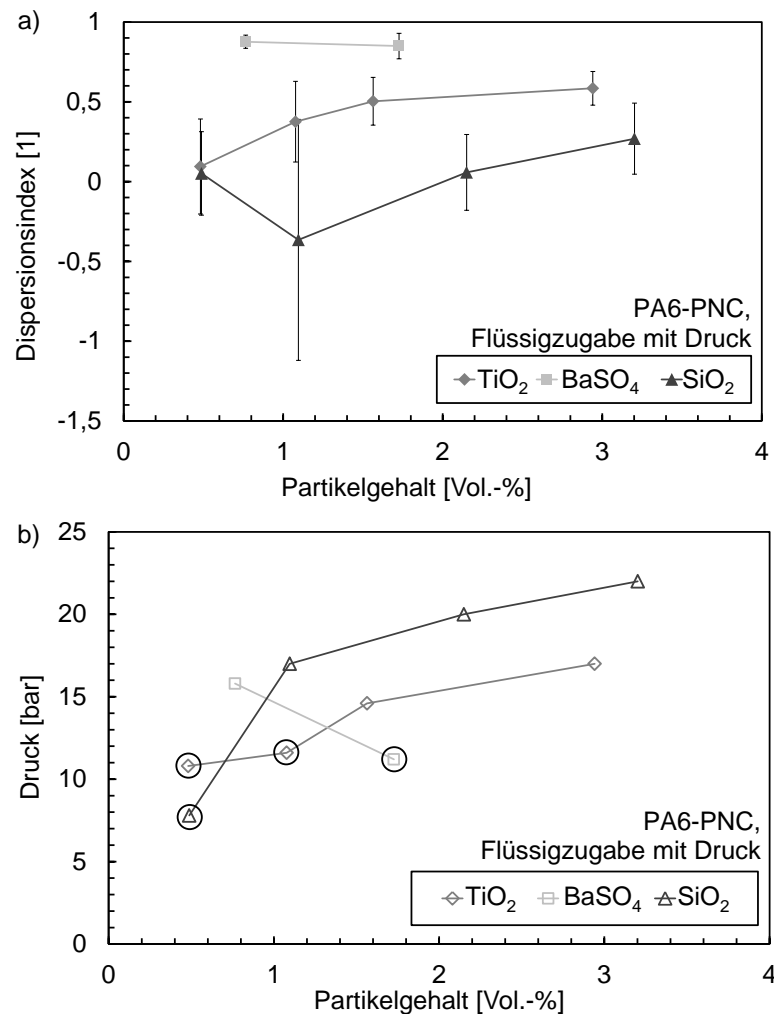


Abbildung 5.53: a) Dispersionsindex der TiO₂-, BaSO₄- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen und b) der bei deren Herstellung herrschende Druck. Die Drücke, die nicht ausreichen, bei der dort gemessenen Temperatur den Dampfdruck des Wassers zu übersteigen, sind umrandet

Die Dispersität der SiO₂-Nanopartikel in der Matrix ist mit $D < 0,1$ sehr gering. Der Dispersionsindex ist sogar negativ. Das bedeutet, dass alle Partikel in Agglomeraten vorhanden sind. Die Partikeldichte im Agglomerat ist geringer als in TiO₂-Agglomeraten, obwohl es Bereiche gibt, in denen die Partikel sehr geordnet vorliegen. Der höchste erreichte Dispersionsindex liegt bei 27 %, was geringer ist als der Dispersionsindex, der im Masterbatch und über die drucklose Zugabe erreicht werden kann.

Durch den Druck während der Extrusion können demnach Agglomerate entstehen [150, 153]. Shahabadi und Garmabi [183] schlagen einen Mechanismus vor, bei dem die Dispersion nach dem Einarbeiten ins Material dort durch Scherung in kleine

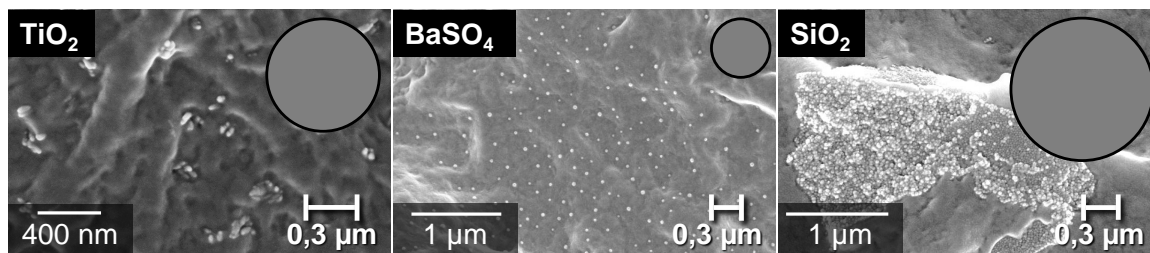


Abbildung 5.54: Vergleich der theoretisch berechneten (graue Kreise mit schwarzem Rand) und tatsächlich gefundenen Agglomerat- bzw. Partikelgrößen. Die kritische Matrix-Ligamentdicke für PA6 von $0,3 \mu\text{m}$ [112] ist eingezeichnet

Tropfen zerkleinert wird. Bei genügend langer Kontaktzeit diffundieren die Partikel bei gleicher Oberflächenspannung vom Wasser in die Matrix [183]. Wenn das Wasser aus den Tropfen der Dispersion verdunstet, so bleiben die Partikel, die im Tropfen zu finden sind, zurück und agglomerieren, wenn die Verdunstung schneller fortschreitet als eine Diffusion und Vermischung der Partikel mit der Polymermatrix. Die Agglomerate können also auch dadurch entstehen, dass die Partikel nicht genügend Zeit haben, um in die Matrix zu diffundieren.

Abbildung 5.54 gibt einen Vergleich der theoretisch berechneten Agglomeratgröße, wenn nur der Mechanismus der Tropfenverkleinerung wirkt, und den in Versuchen gefundenen Agglomeraten. Die kritische Matrix-Ligamentdicke, die von Wu [112] bei $0,3 \mu\text{m}$ gefunden wird, wird beim TiO_2 nicht unterschritten. Einige kleine Agglomerate unterschreiten zwar diesen Abstand, allerdings ergibt sich daraus keine Überlappung der Interphasen durch das gesamte Material. Beim BaSO_4 wird sie durch die sehr gute Verteilung der Primärpartikel unterschritten. Die SiO_2 -Partikel liegen fast nur in Agglomeraten in der Matrix vor, wodurch der Partikelabstand von Partikeln, die sich nicht in Agglomeraten befinden, sehr groß ist. Da von TiO_2 und BaSO_4 kleinere Agglomerate (TiO_2) oder sogar Primärpartikel (BaSO_4) gefunden werden, deutet das darauf hin, dass für diese beiden Partikel auch Diffusion stattfindet. Die TiO_2 -Agglomerate bestehen aus wenigen Primärpartikeln und haben eine Größe von ca. $100\text{--}500 \text{ nm}$. Die Verweilzeit im Extruder ist mindestens 86 s . Diese Zeit reicht also in dem hier vorliegenden Fall dafür aus, eine Diffusion der Partikel zu erreichen. Für die SiO_2 -Partikel werden viele größere Agglomerate (größer als ca. $2 \mu\text{m}$) gefunden. Das kann auch darauf hindeuten, dass es zu Koaleszenz kommt und dass Agglomerate zusammenwachsen.

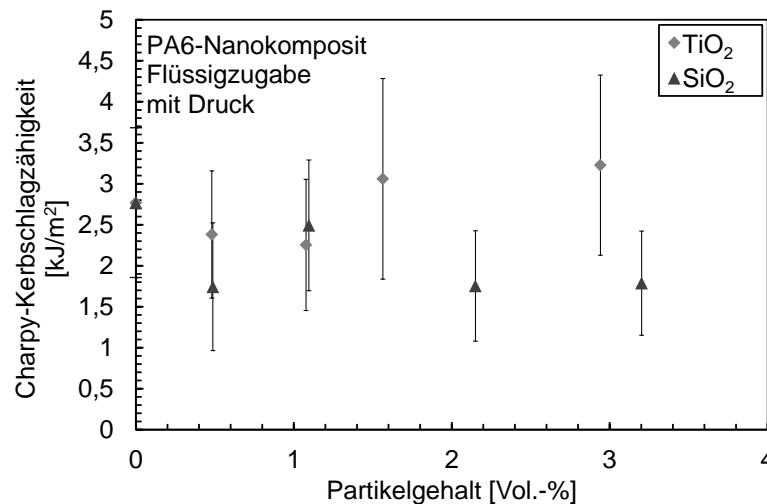


Abbildung 5.55: Charpy-Kerbschlagzähigkeit der TiO₂- und SiO₂-Kompositen, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

5.3.6 Mechanische Eigenschaften

Abbildung 5.55 zeigt die Abhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit vom Füllstoffgehalt. Die Kerbschlagzähigkeit von PA6 sinkt nicht bei der Zugabe von Wasser unter Druck im Gegensatz zur Zugabe ohne Druck bei 0 Vol.-% Partikelgehalt (vgl. Abbildung 5.33). Die SiO₂-Nanopartikel senken die Charpy-Kerbschlagzähigkeit im Mittel um 37 % von 2,8 auf 1,7 kJ/m² bei 0,5 Vol.-% Füllstoffgehalt. Dieser Wert liegt wegen des geringen Dispersionsgrades unterhalb der Kerbschlagzähigkeit von Kompositen, hergestellt aus Pulvern oder hergestellt mit druckloser Dispersionszugabe. Die Kerbschlagzähigkeit der TiO₂-Komposite sinkt nicht ab im Gegensatz zu den Kompositen, die über Pulverzugabe hergestellt werden, da die Dispersität besser wird [91, 139]. Die Agglomerate scheinen klein genug und die Anbindung groß genug zu sein, so dass es nicht zur Versprödung kommt [91]. Die Kerbschlagzähigkeit steigt nicht an durch die Zugabe der Nanopartikel, da deren Restagglomerate Spannungskonzentrationen induzieren.

Durch die Zugabe von Nanopartikeldispersionen unter Druck steigt der Zugmodul von TiO₂-Kompositen linear an (Abbildung 5.56). Fehlerbalken, die nicht zu sehen sind, sind so klein, dass sie hinter dem Symbol im Diagramm verschwinden. Allein die Zugabe von Wasser unter Druck in das Polymer reduziert den E-Modul von 2809,7 MPa für reines, extrudiertes PA6 auf 2717,7 MPa (vgl. Abbildung 5.26). Dieser geringe Abfall von 3,3 % erfolgt durch den Kettenabbau. Der Anstieg des Zugmoduls dieser Komposite ist

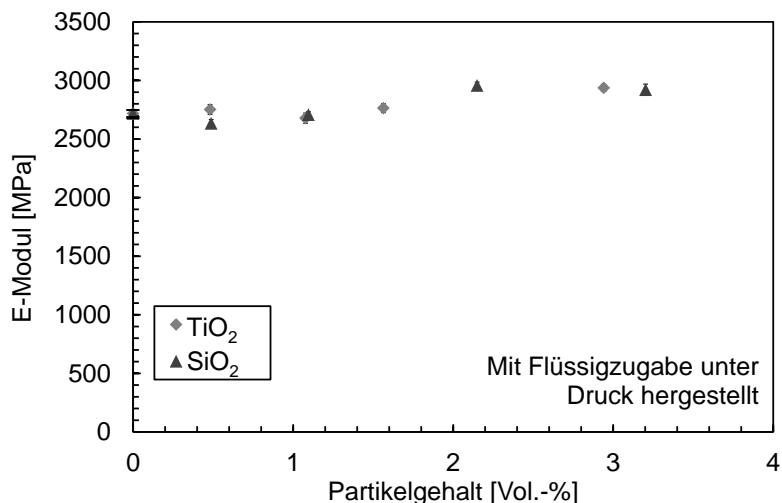


Abbildung 5.56: Zugmodul der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

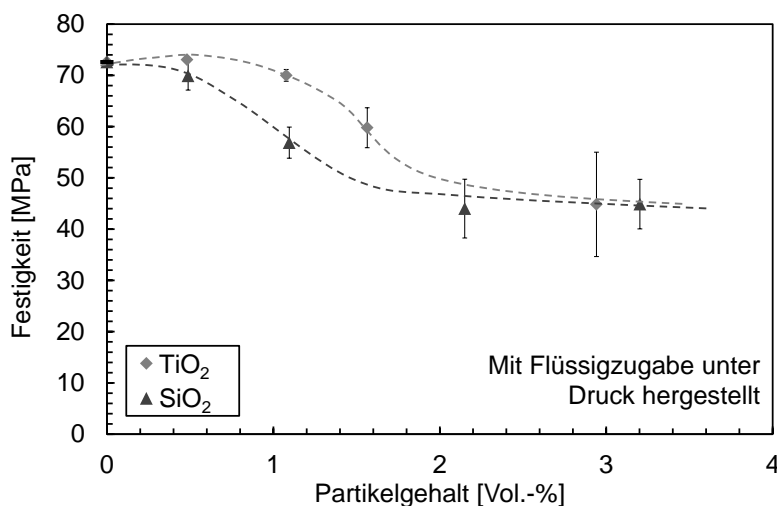


Abbildung 5.57: Festigkeit der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

weniger steil als der Anstieg des Zugmoduls bei Zugabe von Nanopartikeldispersionen ohne Druck und bei der Pulverzugabe wegen schlechter Dispersität und fehlender Anbindung. Die gute Verteilung der Partikel und die Schonung des Matrixmaterials wirken sich nicht positiv auf die Steifigkeit der Materialien aus, obwohl der Kristallisationsgrad der Materialien höher als der ist, den die Materialien haben, die ohne Druck hergestellt werden. Ein großer Kristallisationsgrad erhöht den E-Modul [97, 235].

Die Festigkeit sinkt für TiO₂- und SiO₂-Komposite ab einem Füllstoffgehalt von 1,1 Vol.-% ab (Abbildung 5.57). Die Fehlerbalken bei kleinen Volumengehalten sind teilweise so klein, dass sie hinter dem Symbol im Diagramm nicht zu sehen sind. Die TiO₂-Partikel

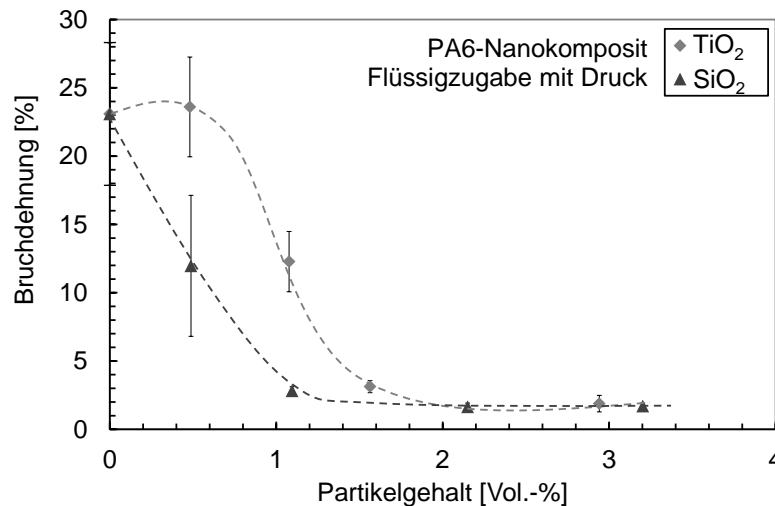


Abbildung 5.58: Bruchdehnung der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

aus der Druck-Zugabe scheinen weniger gut angebunden und dispergiert zu sein als die Partikel, die als Pulver zugegeben werden, da sie im Gegensatz zu diesen einen Festigkeitsabfall zeigen. Es ist zu vermuten, dass dies daran liegt, dass die Partikel erst mit dem Polymer in Wechselwirkung gehen, wenn das Wasser entgast wird. Demzufolge bleibt dafür wenig Zeit, denn der fertige Compound tritt kurz nach der Entgasung aus dem Extruder aus und erstarrt. Die TiO₂-Partikel sind allerdings besser angebunden und haben eine bessere Dispersität als die SiO₂-Partikel, die eine geringere Festigkeit bewirken. Die SiO₂-Partikel erhöhen die Festigkeit bei geringen Gehalten, aber bei höheren Gehalten liegt die Festigkeit 35 % niedriger als die durch drucklose Zugabe erreichte Festigkeit.

Während für SiO₂-Komposite die Bruchdehnung mit steigendem Partikelgehalt schon bei kleinen Gehalten beginnend stark auf Werte unter 3 % (ab 0,8 Vol.-%) abfällt, bleibt diese für TiO₂-Partikel für kleine Gehalte unter 0,5 Vol.-% beim Ausgangswert von über 23 % erhalten (Abbildung 5.58). Dies tritt ein, obwohl die Dispersität dieses Komposits relativ gering ist ($D = 9$ %). Erst bei Gehalten von über 0,5 Vol.-% sinkt auch dort die Bruchdehnung über 12,3 % (bei 1,1 Vol.-%) auf 3,13 % bei einem Partikelgehalt von 1,6 Vol.-%. Im Gegensatz zu den Kompositen, die über die Zugabe von Pulvern hergestellt werden, sinkt die Bruchdehnung für beide Partikel schneller ab, was an der geringeren Dispersionsqualität liegt. Im Gegensatz zur den über drucklose Dispersionszugabe hergestellten Kompositen, sinkt die Bruchdehnung trotz der schlechten

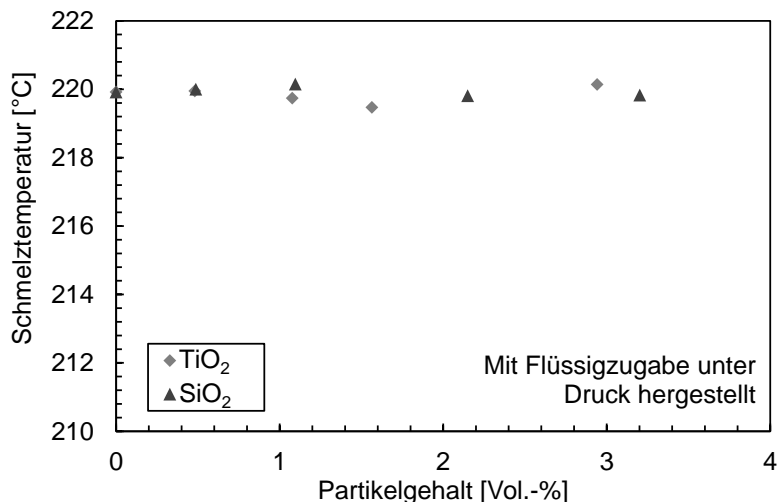


Abbildung 5.59: Schmelztemperatur der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

Dispersität etwas weniger schnell, aber es tritt kein lokales Maximum wegen besonders guter Dispersität auf. Die Fehlerbalken sind teilweise sehr klein und verschwinden somit hinter den Symbolen im Diagramm.

Die DSC-Messungen wurden jeweils an einer Probe durchgeführt. Die Schmelztemperatur, die sich mit einer Toleranz von $\pm 0,3$ °C detektieren lässt, bleibt für die TiO₂- und SiO₂-Komposite mit steigendem Füllstoffgehalt gleich (Abbildung 5.59). Das bedeutet, dass es keine ausgeprägte Interphase gibt, denn die kleinen Kristallite in der Interphase würden den Schmelzpunkt erniedrigen. Die Partikel wirken offensichtlich nicht nukleierend, was auch in [97] bestätigt wird. Das Vorhandensein der Interphase ist für die Erhöhung der Zähigkeit wichtig [34]. Diese Wechselwirkung wird durch die Zugabe unter Druck gestört. Dies liegt vermutlich daran, dass die Ausbildung eines Wasser-Nanopartikel-Polymerblends die Anbindung der Partikel an die Matrix verzögert und dann nach der Entgasung des Wassers nicht ausreichend Zeit zur Verfügung steht, die Partikel anzubinden.

Die Kristallisationstemperatur, die sich auch mit einer Toleranz von $\pm 0,3$ °C detektieren lässt, wird durch die Zugabe beider Partikelarten kaum beeinflusst (Abbildung 5.60). Dabei sinkt die Kristallisationstemperatur für die TiO₂-Komposite um bis zu 1 °C und für die SiO₂-Komposite bis zu 2 °C ab. Die Nanopartikel beschleunigen also nicht die Kristallisation [97]. Auch dies deutet darauf hin, dass im Gegensatz zur drucklosen Zugabe

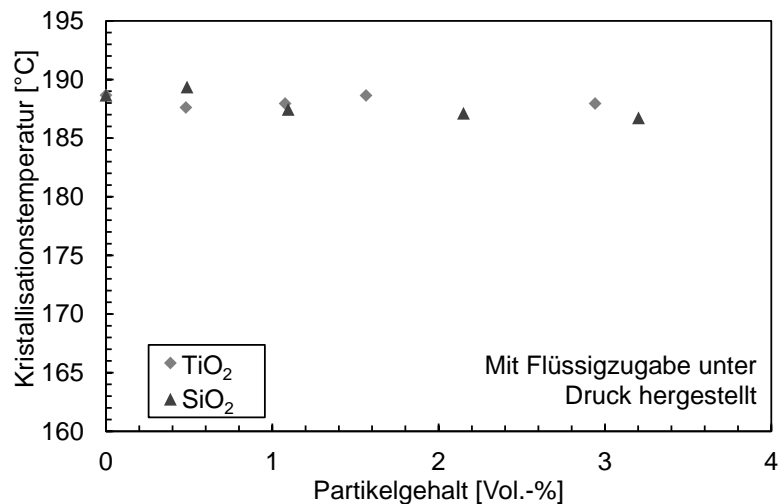


Abbildung 5.60: Kristallisationstemperatur der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

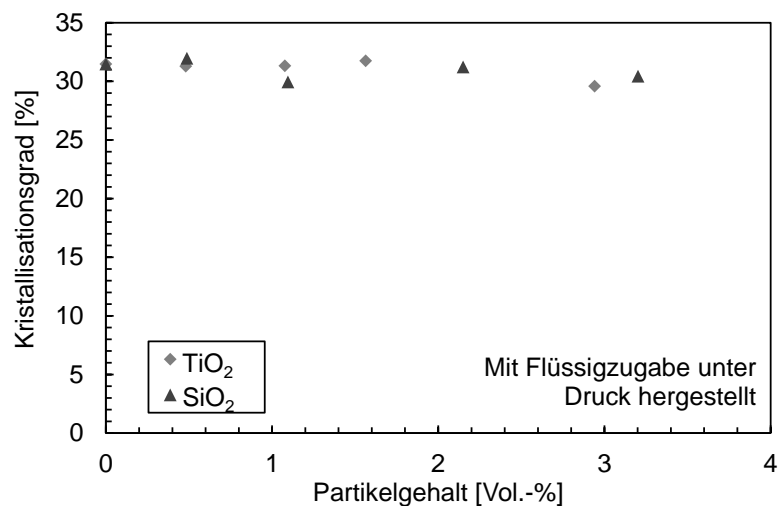


Abbildung 5.61: Kristallisationsgrad der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

die Partikel-Matrix-Anbindung nicht fest ist und keine ausgeprägte Interphase gebildet wird. Eine starke Partikel-Matrix-Wechselwirkung behindert die Molekülkettenbeweglichkeit und reduziert die Kristallisationstemperatur, was hier nur geringfügig eintritt [97]. Auch hier ist kein deutlicher Unterschied zwischen den TiO₂- und SiO₂-Partikeln zu erkennen, wobei die SiO₂-Partikel die Kristallisation geringfügig stärker behindern.

Der Kristallisationsgrad, der mit einer Toleranz von 0,4 J/g und damit 0,2 % wiederholgenau detektiert werden kann, sinkt für beide Partikelarten in gleichem Maße um ca. 1 % bei steigendem Füllstoffgehalt (Abbildung 5.61). Dies bedeutet erneut, dass die nukleierende Wirkung der TiO₂- und SiO₂-Partikel nicht die Behinderung der Molekülbe-

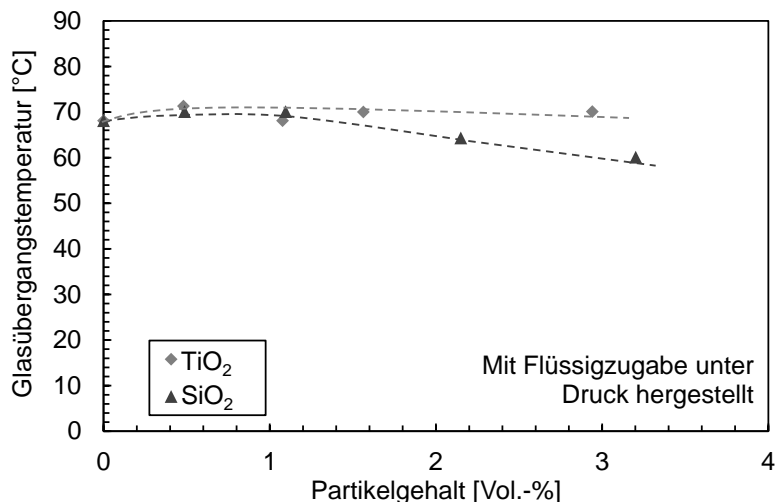


Abbildung 5.62: Glasübergangstemperatur der TiO₂- und SiO₂-Komposite, hergestellt aus wässrigen Nanopartikeldispersionen

wegung überwiegt. Die Partikel können die Bildung von Kristalliten verhindern, da sie die Molekülbewegung behindern, weshalb sich die Kristallisationstemperatur und der Kristallisationsgrad verringern [35, 36].

Die Glasübergangstemperatur, die in der DMTA an einer Probe gemessen wurde, bleibt mit TiO₂-Partikelzugabe auf gleichbleibendem Niveau (Abbildung 5.62). Der T_g der SiO₂-Komposite bleibt konstant und sinkt ab einem Partikelgehalt von 2,2 Vol.-% ab. Je besser die Partikel-Matrix-Anbindung ist, desto höher ist die Glasübergangstemperatur. Der T_g sinkt, wenn die Polymerketten mehr Abstand haben (wie durch Weichmacher) oder wenn sie flexibel sind (keine versteifenden Seitenketten, flexible Bindungen). Je kleiner die Molmasse eines Polymer ist, desto höher ist T_g . Die TiO₂-Partikel sind also besser angebunden als die SiO₂-Partikel, da sie keinen starken Abfall von T_g zeigen [11, 190]. Die Anbindung ist schlechter als bei druckloser Dispersionszugabe, denn dort steigt T_g an.

5.3.7 Fazit

Die Zugabe von Nanopartikeldispersionen unter Druck führt dazu, dass das Dispergiermedium Wasser zunächst nicht verdampfen kann und dadurch ein Gemisch aus wässriger Dispersion und Polymer entsteht. Dabei kann jedoch nicht für alle hergestellten Materialien ein genügend hoher Druck aufgebaut werden, um eine homogene

Mischung zu erreichen. Vor allem bei kleinen Durchsätzen ist der Druck zu gering. Dispersion und Polymer werden gemischt und anschließend wird das Wasser entfernt. Durch Scherkräfte werden die Dispersionen in kleine Tropfen zerteilt, deren theoretisch geringste Größe abhängig von der Dispersion $1,3\text{--}2,2\ \mu\text{m}$ ist. Die SiO_2 -Partikel diffundieren wenig vom Dispergiermedium in die Polymerschmelze, da kaum Primärpartikel zu finden sind. Die Partikel agglomerieren statt dessen in den Tropfen, wenn das Dispergiermedium Wasser entgast wird. Es werden sogar mit Agglomeraten größer als $2\ \mu\text{m}$ größere Agglomerate als berechnet gefunden. Für die TiO_2 -Partikel kann auch Diffusion als Mechanismus gefunden werden, da kleinere Agglomerate ($<100\ \text{nm}$, bestehend aus einigen wenigen Primärpartikeln) gefunden werden, als die kleinste Agglomeratgröße, die über Tropfenverkleinerung durch Scherung berechnet wird. Maßnahmen zur Reduktion der kleinsten Agglomeratgröße, die bei Tropfenzerkleinerung durch Scherung erreicht werden kann, sind:

- Die kritische Weber-Zahl kann durch eine Anpassung der Viskositäten der Phasen reduziert werden.
- Die Scherspannung kann erhöht werden.
- Die Grenzflächenspannung kann reduziert werden.

Die kritische Weber-Zahl hängt nur mit dem Verhältnis der Viskositäten der beiden Phasen einer Emulsion zusammen. Eine bessere Zerteilung von Tropfen in einer Emulsion kann dadurch erreicht werden, dass das Viskositätsverhältnis der wässrigen Dispersion zum Polymer zwischen 0,1 und 1 liegt.

Der Dispersionsindex der Materialien wird mit steigendem Partikelgehalt und steigendem Druck größer. Die erreichten Dispersionsindizes sind jedoch nur für TiO_2 - und BaSO_4 -Partikel ausreichend, für SiO_2 -Partikel ist die Dispersität sehr schlecht. BaSO_4 -Nanopartikel sind sehr gut im Material dispergiert, allerdings befinden sich NaCl -Kristalle aus dem Dispergiermedium im Komposit, die die mechanischen Eigenschaften stark verschlechtern. Touchaleaume et al. [144] vermuten, dass 70–100 bar benötigt werden, um Wasser bei der Verarbeitung von PA6 im Extruder im flüssigen Aggregatzustand zu halten. Die hier erreichten Drücke liegen mit unter 25 bar weit darunter. Es ist zu vermuten, dass dies ebenso ein Grund für das Auftreten von

Agglomeraten ist. Auch bei Yin et al. [191] und Liu et al. [182] können trotz Druck Agglomerate gefunden werden. Garcia [17] findet auch Agglomerate bei der Zugabe unter Druck von SiO₂-Partikeln in PA6 und keine Agglomerate bei der Zugabe zu PP. Für PP/SiO₂ (4,5 Gew.-% Partikelgehalt) können der E-Modul und die Izod-Schlagzähigkeit verbessert werden durch Zugabe von Partikeldispersionen im Vergleich zu der Zugabe von Pulvern. Die Festigkeit reduziert sich allerdings auf einen niedrigeren Wert als das reine PP. Bei Pulverzugabe können Steifigkeit, Zähigkeit und Festigkeit verbessert werden im Vergleich zum reinen PP.

Die Dispersionstropfen, die im Extruder durch Scherspannung gebildet und in der Schmelze verteilt werden, sind so groß, dass sie noch eine Vielzahl von Nanopartikeln enthalten. Wenn nun das Dispergiermedium verdampft, agglomerieren diese, bevor sie einzeln in die Matrix übergehen können. Somit liegen die Nanoadditive überwiegend in agglomerierter Form vor. Weiterhin ist es möglich, dass durch den Druck während des Extrusionsprozesses Agglomerate gebildet werden. Die SiO₂-Partikelagglomerate haben eine sehr hohe Partikelordnung, was darauf hindeutet, dass die Agglomeratfestigkeit sehr groß ist. Die TiO₂- und BaSO₄-Partikel sind jedoch sehr gut als Primärpartikel oder kleine Agglomerate in der Matrix verteilt. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass für diese Partikel zusätzlich die Diffusion als Mechanismus wirkt und nicht nur die Zerkleinerung der Tropfen im Extrusionsprozess. Die BaSO₄-Partikel liegen einzeln als Primärpartikel im Material dispergiert vor und können somit ein interessantes Modellsystem bilden, da BaSO₄ wegen seiner hohen Elektronendichte mittels Röntgenstrahlung gut detektierbar ist.

Die Anbindung der Partikel an die Matrix ist weniger gut als die Anbindung, die durch Pulverzugabe oder Dispersionszugabe ohne Druck erreicht werden kann. Dies hat negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Somit sind, trotz relativ guter Dispersität, die Festigkeit, Zähigkeit und Bruchdehnung der Materialien reduziert und die Steifigkeit wird weniger stark gesteigert. Dabei hat der TiO₂-Komposit eine etwas bessere Bruchdehnung und Festigkeit aufgrund der besseren Anbindung der Partikel an die Matrix.

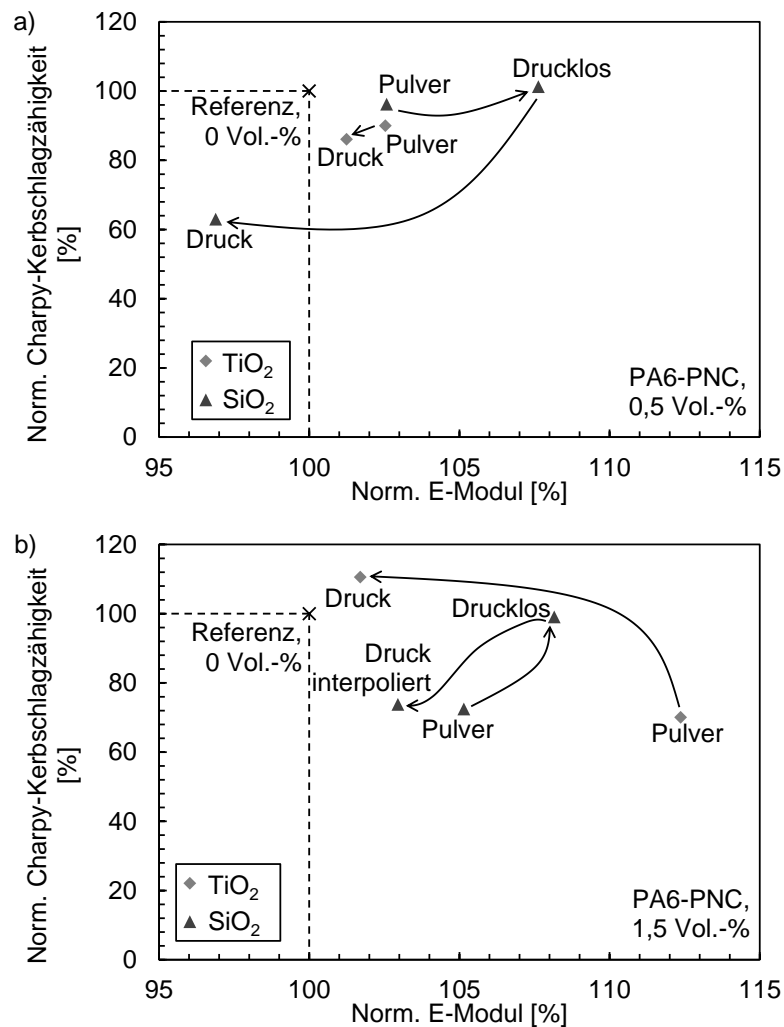


Abbildung 5.63: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit und normierter E-Modul für TiO₂- und SiO₂-Nanokomposite mit 0,5 Vol.-% (a) und 1,5 Vol.-% (b) Partikelgehalt bei den drei in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden: Pulverzugabe, drucklose Zugabe und Zugabe unter Druck. Dabei wird auf den Wert des nicht gefüllten Polymers normiert.

5.4 Vergleich der Herstellungsmethoden Pulverzugabe, drucklose Zugabe und Zugabe unter Druck

Bei gut dispergierten Nanopartikeln wird eine gleichzeitige Steigerung der Steifigkeit und der Zähigkeit erwartet. Abbildungen 5.63 a) und b) zeigen eine Zusammenfassung der normierten Charpy-Kerbschlagzähigkeit und des normierten E-Moduls (normiert auf PA6 mit 0 Vol.-%) für TiO₂- und SiO₂-Nanokomposite bei jeweils 0,5 Vol.-% und 1,5 Vol.-%. Die drei in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden werden miteinander verglichen: Pulverzugabe, drucklose Zugabe und Zugabe unter Druck. Die Referenz ist für jede Verarbeitungsmethode der Wert des reinen PA6 mit 0 Vol.-%, das mit der

jeweiligen Herstellungsmethode verarbeitet wurden. Zugabe von Dispersion ohne Druck erhöht die Eigenschaften der somit hergestellten SiO₂-Nanokomposite im Gegensatz zu den über Pulverzugabe hergestellten Compounds für 0,5 Vol.-% und 1,5 Vol.-%. Bei Zugabe der Dispersionen unter Druck werden die Eigenschaften wieder reduziert. Der Grund dafür liegt in der geringeren Anbindung der Partikel und Agglomerate an die Matrix. TiO₂ kann, wenn es unter Druck in einer Dispersion zugegeben wird, im Gegensatz zur Pulverzugabe die Zähigkeit bei höheren Gehalten erhöhen, bei reduzierter Steifigkeit. Garcia [17] kann für PP bei Zugabe von SiO₂ als Pulver und in *In-situ*-Dispersion einen Anstieg der Steifigkeit und der Izod-Schlagzähigkeit finden. Der auf die reine PP-Matrix normierte E-Modul steigt bei einem Partikelgehalt von 4,5 Gew.-% (2,0 Vol.-%) von 121 % bei Pulverzugabe auf 168 % bei Dispersionszugabe an. Die Izod-Schlagzähigkeit kann durch eine sehr gute Dispersion der Partikel in der Matrix von 125 % auf 133 % erhöht werden. Es können mittels REM-Aufnahmen an Bruchflächen keine Agglomerate gefunden werden, weshalb diese Eigenschaftssteigerungen gefunden werden können. Eine entsprechend gute Dispersität der Nanopartikel in der Matrix kann für PA6 nicht erreicht werden [17].

Um den Einfluss der Verarbeitungsmethode auf das Polymer zu beurteilen, sind in Abbildung 5.64 zusammenfassend der normierte E-Modul und die normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit für verschieden verarbeitetes ungefülltes PA6 angegeben. Die Werte werden auf das reine nicht verarbeitete PA6 normiert. Wird das reine PA6 mit den Parametern aus der Mehrfachextrusion extrudiert, so erhöhen sich Zähigkeit und Steifigkeit. Bei einer Extrusion mit Wasserzugabe kommt es zur Reduktion der Kerbschlagzähigkeit. Wird Wasser unter Druck zum Polymer dazugegeben, so reduziert sich der E-Modul. Trotzdem ist das Material versprödet im Gegensatz zum Ausgangsmaterial. Dies wird auch von Scheliga [28] beobachtet. Obwohl es keinen Viskositätsabbau der PA66-Matrix bei Mehrfachextrusion bis zu drei Extrusionsschritten gibt [39], kann Scheliga einen Abfall der Risszähigkeit mit den Verarbeitungsschritten beobachten [28]. Dies kann in diesen Ergebnisse nicht gezeigt werden, denn die Kerbschlagzähigkeit liegt nur für die mit Wasser extrudierten Materialien niedriger als die Zähigkeit der unverarbeiteten Matrix. Für diese Materialien kann auch eine schwache Reduktion des

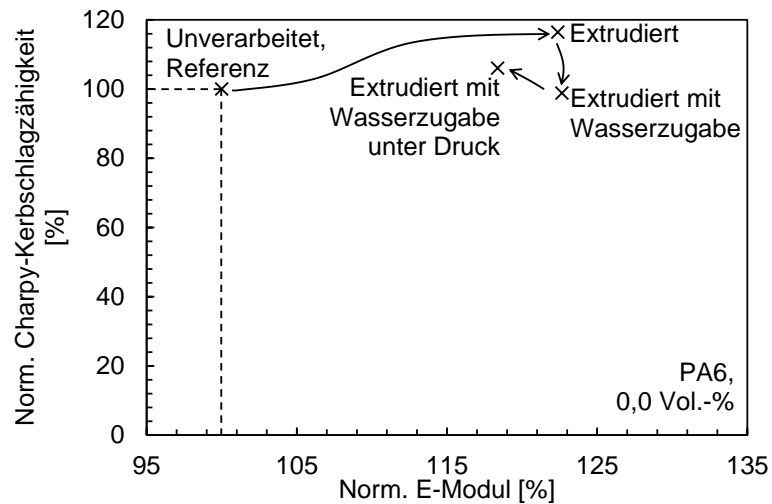


Abbildung 5.64: Normierte Charpy-Kerbschlagzähigkeit und normierter E-Modul für ungefülltes PA6 (0 Vol.-%). Die reine Matrix wird jeweils nach der gleichen Herstellungsmethode verarbeitet wie die gefüllten Compounds: Einmalextrusion (wie bei Pulverzugabe); Extrusion mit Zugabe von Wasser ohne druck (drucklose Zugabe der Nanopartikeldispersion); Extrusion mit Zugabe von Wasser unter Druck (Zugabe der Nanopartikeldispersion unter Druck). Dabei wird auf den Wert des unextrudierten, ungefüllten Polymers normiert.

Molekulargewichts nachgewiesen werden. Für alle Kerbschlagzähigkeitswerte ist jedoch auch zu beachten, dass die Standardabweichungen der Versuche relativ groß sind (bis zu 40 %).

6 Schlussfolgerung

Zugabe von Nanopartikelpulvern:

- Partikelagglomerate mit großer Agglomeratfestigkeit lassen sich mit dieser Methode nicht hinreichend deagglomerieren (SiO_2 , BaSO_4).
- Um Partikelpulver mit dieser Methode gut zu dispergieren, muss neben einer geringen Agglomeratfestigkeit, die aus der Deagglomeration bestimmt werden kann, eine ausreichende Partikel-Matrix-Anbindung vorhanden sein. Diese hat dann eine höhere Viskosität und eine bessere Übertragung der Kräfte im Extruder zur Folge.
- Über die Dispersität bei mehrfacher Extrusion von Nanokompositen können Einblicke in die bei der Deagglomeration ablaufenden Mechanismen gewonnen werden. Bei großer Agglomeratfestigkeit der Partikel und einer schlechten Partikel-Matrix-Anbindung kommt es zu Agglomeratbruch und nicht zu Erosion (SiO_2 , BaSO_4). Die Erosion ist jedoch wichtig, um kleine Agglomerate ($< 8 \mu\text{m}$) zu zerkleinern.
- Für die TiO_2 -Partikel ist die Partikel-Matrix-Wechselwirkung groß genug, um in einer Mehrfachextrusion zu deagglomerieren.

Zugabe von Nanopartikeldispersionen:

- Beim Extrusionsprozess mit Nanopartikeldispersionen (mit und ohne Druck) entstehen Komposite mit schlechter Dispersität. Diese Agglomeration kann nur während des Extrusionsprozesses auftreten, da die Agglomerate im Ausgangsmaterial nicht vorhanden sind.
- Die Agglomeratgrößenverteilung ist abhängig von der Stabilisierung der Partikel und deren Konzentration in der wässrigen Dispersion. Sie ist unterschiedlich für die SiO_2 - und IVW- SiO_2 -Partikel.
- Bei Zugabe ohne Druck kommt es zur Agglomeration an der Zugabestelle der Dispersion.
- Materialien, die unter der Zugabe von Dispersionen unter Druck hergestellt werden, haben besonders feste Agglomerate und eine niedrige Partikel-Matrix-Anbindung.

- Es gibt zwei Mechanismen, die den Übergang der Partikel in die Polymerschmelze bei der Zugabe von Dispersionen unter Druck beschreiben: (a) Tropfenverkleinerung durch Scherung und (b) Diffusion.
- Die Weber-Zahl gibt dabei an, wie die kleinste erreichbare Tropfengröße ist. Bei der Entgasung des Dispergiermediums bilden sich dann Agglomerate.
- Die kleinsten Agglomeratgrößen, die mit den hier verwendeten Materialien erreicht werden können, liegen oberhalb des Nanometerbereichs.
- Die kleinste Tropfengröße kann verringert werden durch eine Anpassung der Viskosität der Polymermatrix und der Dispersion oder eine Reduktion der Grenzflächenspannung. Mit höherer Viskosität des Dispergiermediums können kleinere Tropfengrößen erreicht werden.
- Für PA6 findet bei Zugabe wässriger SiO_2 -Dispersionen unter Druck hauptsächlich ein Prozess der Tropfenverkleinerung statt. Diffusion spielt hier eine untergeordnete Rolle.
- Die Dispersität von Nanopartikeln kann verbessert werden, wenn der Prozess der Diffusion eintritt. Dazu ist eine ausreichende Verweilzeit im Prozess erforderlich.
- Für die TiO_2 - und BaSO_4 -Partikel werden relativ kleine Agglomerate gefunden, was auf Diffusion zurückzuführen ist.
- Die staubfreie Herstellung von Nanokompositen kann über die Zugabe von Nanopartikeldispersionen erreicht werden.

Eigenschaften von Nanokompositen

- Anhand der thermischen und mechanischen Eigenschaften kann gezeigt werden, dass Anbindung und Dispersität eine entscheidende Rolle für die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen spielen.
- In PA6 führt schon eine geringe Agglomeratgröße und -anzahl dazu, dass es bei Belastung zu Spannungserhöhungen im Material kommt und die Materialien eine niedrigere Zähigkeit aufweisen.

- Der Matrixabbau spielt bei allen drei Methoden eine untergeordnete Rolle. Die Zugabe von Wasser während der Extrusion reduziert das Molekulargewicht geringfügig.
- Für schlecht angebundene Partikel gilt, dass viele kleine Agglomerate für die mechanischen Eigenschaften nicht besser sind als wenige große Agglomerate. Ab einer gewissen Größe führen sie unabhängig von der Partikelgröße zu Sprödbruch.
- Zur Erlangung einer hohen Zähigkeit ist eine bessere Dispersität und eine Matrixschonung vonnöten. Beides wird über die Zugabe von wässrigen Dispersionen in PA6 nur bedingt erreicht. Daraus kann auch eine problematische Weiterverarbeitung im Spinnprozess folgen.
- Da die Verarbeitungsmethode eine sehr große Auswirkung auf die Materialeigenschaften hat, ist es sehr schwierig, Materialien, die in verschiedenen Prozessen hergestellt worden sind, direkt miteinander zu vergleichen. Weiterhin ist dann eine Übertragung auf andere Polymere oder Füllstoffe nicht möglich.

7 Zusammenfassung

Nanopartikel können aufgrund ihrer großen Oberfläche schon in geringen Mengen die mechanischen Eigenschaften von Polymeren verbessern. Zum Beispiel kann die Steifigkeit und Zähigkeit von Thermoplasten gleichzeitig gesteigert werden. Eine Voraussetzung dafür ist jedoch eine sehr gute Dispersität der Nanopartikel in der Matrix. Ziel dieser Arbeit ist eine strukturmechanische Optimierung der Nanokomposite mittels Doppelschneckenextrusion, einem industriell relevanten Verfahren, unter besonderer Berücksichtigung der Dispersität der Nanopartikel. Durch mikroskopische Verfahren, DSC-, DMTA-, GPC- und Viskositätsuntersuchungen können wesentliche Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden. Die mechanischen Eigenschaften werden durch Kerbschlagbiege- und Zugversuche gewonnen.

In einem ersten Schritt wird die traditionelle Herstellungstechnik betrachtet. Dabei werden verschiedene Nanopartikelpulver (TiO_2 , BaSO_4 und zwei verschiedene SiO_2) zusammen mit dem Polymergranulat dem Extruder zugeführt und die so hergestellten Masterbatches mehrfach extrudiert. Es kann gezeigt werden, dass sich bei bis zu drei Extrusionsschritten das Molekulargewicht des PA6 nicht reduziert. Die Agglomeratfestigkeit, die über ein auf die Mehrfachextrusion übertragenes Modell berechnet wird, liegt für die TiO_2 bei 0,1 MPa, für BaSO_4 bei 1,1 MPa, für IVW- SiO_2 bei 3,4 MPa und für SiO_2 bei 44,2 MPa. Dementsprechend lassen sich die TiO_2 -Partikel sehr gut durch Mehrfachextrusion dispergieren. Der Dispersionsindex liegt schon nach fünf Extrusionsschritten über 99 %. Auch die Anbindung der Partikel an die Matrix ist vergleichsweise stark. Die übrigen Partikel zeigen weniger Deagglomeration bei Mehrfachextrusion und eine schlechter Anbindung der Partikel an die Polymermatrix. Je besser die Dispersität und Anbindung ist, desto höher ist die Viskosität, die mit dem Carreau-Modell beschrieben werden kann. Trotz sehr guter Deagglomeration und sehr vieler Primärpartikel und kleiner Agglomerate der TiO_2 -Partikel in der Matrix gibt es im μ -CT nachgewiesene Agglomerate größer als 60 μm . Der wesentliche Deagglomerationsmechanismus ist für alle Partikel eher Bruch als Erosion. Aus diesem Grund hat es sich als schwierig erwiesen, Agglomerate unterhalb einer Größe von etwa 8 μm zu zerkleinern.

Trotz guter Dispersionsqualität einiger Partikel kann durch die Zugabe von Nanopartikelpulvern die Zähigkeit nicht wie gewünscht nennenswert gesteigert werden. Der E-Modul erhöht sich mit steigendem Füllstoffgehalt. Die gute Partikel-Matrix-Wechselwirkung und Dispersität der TiO₂-Komposite führt zu einer Steigerung der Festigkeit mit steigender Partikelkonzentration im Gegensatz zu den SiO₂- und IVW-SiO₂-Kompositen.

Durch Verwendung von Nanopartikeldispersionen zur Einarbeitung von Nanopartikeln in eine Polymermatrix kann die Dispersionsqualität im zweiten Teil der Arbeit gesteigert und die Exposition von Nanopartikelstäuben reduziert werden. Die Zugabe von Nanopartikeldispersionen ohne Druck führt jedoch zur Agglomeration im Einarbeitungsbereich. Die Zugabe von Wasser führt zu einer geringfügigen Reduktion des Molekulargewichtes des Polymers. Die Agglomerate sind schlecht angebunden und nicht mit Polymer durchtränkt. Es treten zudem kaum Primärpartikel auf. Dies führt dazu, dass sich die mechanischen Eigenschaften, bis auf einen Anstieg der Steifigkeit, verschlechtern. Dabei zeigen die IVW-SiO₂-Partikel jedoch eine etwas bessere Wechselwirkung mit der Matrix, was sich z. B. in einer erhöhten Glasübergangstemperatur zeigt.

Um eine Agglomeration im Zugabebereich zu verhindern, wird im dritten Teil der Arbeit die wässrigen Nanopartikeldispersionen unter Druck zugegeben. Der Fokus der Arbeit liegt auf dem Verständnis der druckbasierten Zugabe von wässrigen Nanopartikeldispersionen, was eine Kontrolle der Materialeigenschaften ermöglicht. Das Dispergiermedium wird durch die Extrusion in Tropfen zerteilt. Die dabei berechnete kleinste erreichbare Tropfengröße liegt abhängig von der Dispersion zwischen 1,3–2,2 µm. Die teilweise größeren Agglomerate bilden sich im Bereich hoher Drücke während der Extrusion und bei schneller Verdunstung der Dispersionstropfen. Die Partikel agglomerieren dann schneller, als in die Matrix zu diffundieren bzw. sich mit ihr zu vermischen. Die gefundenen Agglomerate zeigen aufgrund der wirkenden Kompaktierungsdrücke teilweise eine sehr große Ordnung (SiO₂). BaSO₄-Partikel zeigen hingegen eine außergewöhnlich gute Verteilung von Primärpartikeln. TiO₂-Partikel sind in vielen kleinen Agglomeraten bestehend aus wenigen Primärpartikeln in einer Größenordnung von unter 100 bis zu ca. 500 nm angeordnet (und in einigen großen Agglomeraten). Je höher der Druck während der Extrusion ist, desto besser sind die

Nanopartikel in der Matrix verteilt. Die erreichten Dispersionsindizes sind geringer als die in der Mehrfachextrusion erreichten. Bei kaum steigendem E-Modul kommt es zu einem Abfall der Festigkeit der Komposite. Bruchdehnung und Festigkeit werden durch die Füllstoffe abhängig von der Partikel-Matrix-Anbindung und Dispersität reduziert. TiO_2 -Komposite zeigen eine bessere Anbindung an die Matrix und Dispersität. Weiterhin zeigen die thermischen Eigenschaften, dass bei beiden Partikelarten (TiO_2 , SiO_2) eine eher geringe Partikel-Matrix-Wechselwirkung auftritt.

Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen ist es daher zukünftig möglich, die bei der Extrusion zur Herstellung von Nanokompositen eintretenden Mechanismen besser zu verstehen und für bestimmte Partikel-Matrix-Kombination vorauszusagen. In dieser Arbeit wird herausgearbeitet, welche Agglomeration bzw. Deagglomeration bei verschiedenen Herstellungsprozessen von Nanokompositen in der Extrusion zu erwarten ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Reimschuessel, H. K. Nylon 6. Chemistry and mechanisms. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 12 (1977), S. 65–139
- [2] Eipper, A. Nanopartikel als Fließverbesserer in technischen Kunststoffen. *Nanotechnologie in Kunststoffen: Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung*, 15 (2009), S. 34–36
- [3] Rao, M. K. K., Galanty, P. G., Bongers, J., Mooij, H. PA-6. In: Kohan, M. I. (Hrsg.) *Nylon Plastics Handbook*, Kapitel 13.3, S. 518–549. München, Wien, New York: Carl Hanser, 1995
- [4] Schlumpf, H. P. Füllstoffe und Verstärkungsmittel. In: Gächter, R., Müller, H. (Hrsg.) *Kunststoff-Additive*, Kapitel 9, S. 548–616. München: Carl Hanser, 1989
- [5] Pukánszky, B. Particulate filled polypropylene, structure and properties, *Polypropylene Composites*. In: Karger-Kocsis, J. (Hrsg.) *Polypropylene: An A-Z reference (Polymer Science and Technology Series)*, Vol. 2, S. 575–580. Luxemburg, Berlin: Springer, 1999
- [6] Schadler, L. S. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites. In: Braun, P. V. (Hrsg.) *Nanocomposite Science and Technology*, Kapitel 2, S. 77–153. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [7] Nielsen, L. E., Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker, 1994, 2. Aufl.
- [8] Fu, Q., Wang, G., Shen, J. Polyethylene toughened by CaCO₃ particle: Brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 49 (1993), S. 673–677
- [9] Williams, J. G. Particle toughening of polymers by plastic void growth. *Composites Science and Technology*, 70 (2010), S. 885–891
- [10] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31 (1993), S. 2493–2498

- [11] Zhu, A., Cai, A., Zhang, J., Jia, H., Wang, J. PMMA-grafted-silica/PVC nanocomposites: Mechanical performance and barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2008), S. 2189–2196
- [12] Ophir, A., Dotan, A., Belinsky, I., Kenig, S. Barrier and Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Polymer Blends and Organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (2010), S. 72–83
- [13] Hanemann, T., Szabó, D. V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials*, 3 (2010), S. 3468–3517
- [14] Lao, S. C., Yong, W., Nguyen, K., Moon, T. J., Koo, J. H., Pilato, L., Wissler, G. Flame-retardant Polyamide 11 and 12 Nanocomposites: Processing, Morphology, and Mechanical Properties. *Journal of Composite Materials*, 44 (2010), S. 2933–2951
- [15] Gilman, J. W., Kashiwagi, T., Lichtenhan, J. D. Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach. *SAMPE Journal*, 33 (1997), S. 40–46
- [16] Yang, X., Li, Q., Chen, Z., Han, H., Jing, H. Mechanical Properties and Flame Retardancy Research of Montmorillonite Intercalate Polyamide 66 Composites. *Journal of Composite Materials*, 43 (2009), S. 2785–2792
- [17] García, M. Polymer-Inorganic Nanocomposites - Influence of Colloidal Silica. Dissertation, University of Twente, Enschede, 2004
- [18] Zhang, H., Zhang, H., Tang, L., Zhang, Z., Gu, L., Xu, Y., Eger, C. Wear-resistant and transparent tacrylate-based coating with highly filled nanosilica particles. *Tribology International*, 43 (2010), S. 83–91
- [19] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8 (1993), S. 1185–1189
- [20] Hornsby, P. R. Rheology, Compounding and Processing of Filled Thermoplastics. *Advances in Polymer Science*, 139 (1999), S. 155–217

- [21] Ren, J. X., Krishnamoorti, R. Nonlinear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites. *Macromolecules*, 36 (2003), S. 4443–4451
- [22] Frey, K., Bünker, J. NanoOrgano - Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen - Abschlussbericht; Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2008 - 31.09.2011 - Förderkennzeichen BMU 03X0058F. - Verbund-Nr. 01063512. Saerbeck, 2011
- [23] Teijin Aramid. Verbundprojekt NanoOrgano: Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen: Schlussbericht; Gesamtlaufzeit 01.10.2008 bis 30.09.2011 - Förderkennzeichen BMBF 03X0058I. - Verbund-Nr. 01063512. Wuppertal: Teijin Aramid, 2012
- [24] Wonneberger, M. NanoOrgano - Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen: Abschlussbericht - Förderkennzeichen BMBF 03X0058A. - Verbund-Nr. 01063512. Braunschweig, 2012
- [25] Kravaev, P., Seide, G., Gries, T. NanoOrgano - Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen: Abschlussbericht - Förderkennzeichen BMBF 03X0058C. - Verbund-Nr. 01063512. Aachen, 2012
- [26] Mehler Vario System GmbH. Verbundprojekt NanoOrgano - Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen: Schlussbericht; Gesamtlaufzeit: 01.10.2008 bis 30.09.2011 - Förderkennzeichen BMBF 03X0058H. - Verbund-Nr. 01063512. Fulda, 2011
- [27] Hassinger, I., Burkhart, T. NanoOrgano: Drapierfähige Halbzeuge aus nanomodifizierten Hybridgarnen für die Herstellung von faserverstärkten thermoplastischen Bauteilen: Schlussbericht; Gesamtlaufzeit 01.10.2008 bis 30.09.2011 - Förderkennzeichen BMBF 03X0058I. - Verbund-Nr. 01063512. Kaiserslautern, 2012

- [28] Scheliga, D. Experimentelle Untersuchung des Rissausbreitungsverhaltens von nanopartikelverstärktem Polyamid 66. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Verbundwerkstoffe. In: IVW Schriftenreihe, 2013
- [29] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega-amino acids by epsilon-caprolactam. *Journal of Materials Research*, 8 (1993), S. 1174–1178
- [30] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8 (1993), S. 1179–1184
- [31] Kojima, Y., Usuki, A., Kwasumi, M., Okada, K., Kurauchi, T., Kamigato, O. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with epsilon-caprolactam. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31 (1993), S. 983–986
- [32] LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15 (1999), S. 11–29
- [33] Yang, F., Ou, Y., Yu, Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by *in situ* polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998), S. 355–361
- [34] Bartczak, Z., Argon, A., Cohen, R., Weinberg, M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*, 40 (1999), S. 2347–2365
- [35] Xu, X., Li, B., Lu, H., Zhang, Z., Wang, H. The interface structure of nano-SiO₂/PA66 composites and its influence on material's mechanical and thermal properties. *Applied Surface Science*, 254 (2007), S. 1456–1462
- [36] Xu, X., Li, B., Lu, H., Zhang, Z., Wang, H. The effect of the interface structure of different surface-modified nano-SiO₂ on the mechanical properties of nylon 66 composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (2008), S. 2007–2014
- [37] Michler, G. H., Balta-Calleja, F. J. *Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*. Boca Raton: CRC Press, 2005

- [38] Singh, R. P., Zhang, M., Chan, D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *Journal of Materials Science*, 37 (2002), S. 781–788
- [39] Knör, N. F. Einfluss der Verarbeitungstechnologie und Werkstoffzusammensetzung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Verbundwerkstoffe. In: IVW Schriftenreihe Band 93, 2009
- [40] Villmow, T., Pötschke, P., Pegel, S., Häussler, L., Kretzschmar, B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 49 (2008), S. 3500–3509
- [41] Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T.-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65 (2005), S. 491–516
- [42] Shaffer, M., Sandler, J. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites. In: Advani, S. G. (Hrsg.) *Processing and Properties of Nanocomposites*, Kapitel 1, S. 1–59. Singapore: World Scientific, 2007
- [43] Zhu, M., Xing, Q., He, H., Zhang, Y., Chen, Y., Pötschke, P., Adler, H.-J. Preparation of PA6/nano titanium dioxide (TiO₂) composites and their spinnability. *Macromolecular Symposia*, 210 (2004), S. 251–261
- [44] Mandzy, N., Grulke, E., Druffel, T. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. *Powder Technology*, 160 (2005), S. 121–126
- [45] Metzger, J. Aufbereitung von leitfähigen CNT-Kompositen im Doppelschneckenextruder. *Nanotechnologie in Kunststoffen: Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung*, 15 (2009), S. 43–46
- [46] Villmow, T., Kretzschmar, B., Pötschke, P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 70 (2010), S. 2045–2055

- [47] Kasaliwal, G. R. Analysis of Multiwalled Carbon Nanotube Agglomerate Dispersion in Polymer Melts. Dissertation, Fachbereich Maschinenwesen an der Technischen Universität Dresden, 2011
- [48] Smith, M. Some physical properties of pigments and their importance in relation to dispersion in plastics. *Journal of the Oil & Colour Chemists' Association*, 57 (1974), S. 36–43
- [49] Wetzels, B. Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Verbundwerkstoffe. In: IVW Schriftenreihe Band 69, 2006
- [50] Vaia, R. A., Krishnamoorti, R. Polymer Nanocomposites, Introduction. In: Vaia, R. A., Krishnamoorti, R. (Hrsg.) *Polymer Nanocomposites, Synthesis, characterization and modeling*, Kapitel 1, S. 1–5. Washington, D. C.: American Chemical Society, 2002
- [51] Pukánszky, B., Fekete, E. Adhesion and Surface Modification. In: Jancar, J., Fekete, E., Hornsby, P., Jancar, J., Pukánszky, B., Rother, R. (Hrsg.) *Advances in Polymer Science, Mineral Fillers in Thermoplastics I, Raw Material and Processing*, Vol. 139, S. 109–153. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999
- [52] Michler, G. H. The Role of Interparticle Distance In Maximizing the Toughness of High-impact Thermoplastics. *Acta Polymerica*, 44 (1993), S. 113–124
- [53] Bhattacharya, S. N., Kamal, M. R., Gupta, R. *Polymeric Nanocomposites, Theory and Practice*. München: Carl Hanser, 2008
- [54] Raab, C., Simko, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., Gazso, A. nano trust dossiers, Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 2008
- [55] Köhler, M., Fritzsche, W. *Nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004
- [56] Sharma, P. K., Raghunathan, S., Giri, A., Miao, W. Manufacturing, Processing, and Applications, In: *Nanomaterials*. In: Schwarz, J. A., Contescu, C. I. (Hrsg.)

- Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Six Volume Set, Kapitel 170. Boca Raton: CRC Press, 2004
- [57] Gacitua, W., Ballerini, A., Zhang, J. Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Filler - A Review. *Maderas. Ciencia y tecnologia*, 7 (2005), S. 159–178
- [58] Haas, K.-H., Heubach, D., Waldschmidt, R., Hummel, S. NanoProduktion, Innovationspotentiale für hessische Unternehmen durch Nanotechnologien in Produktionsprozessen. Wiesbaden: Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, 2011
- [59] Rössler, A., Skillas, G., Pratsinis, E., S. Massgeschneiderte Werkstoffe, Nanopartikel - Materialien der Zukunft. *Chemie in unserer Zeit*, 1 (2011), S. 32–41
- [60] Pratsinis, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress In Energy and Combustion Science*, 24 (1998), S. 197–219
- [61] Xiong, Y., Pratsinis, S. E. Gas-phase Production of Particles In Reactive Turbulent Flows. *Journal of Aerosol Science*, 22 (1991), S. 637–655
- [62] Schaefer, D. W., Hurd, A. J. Growth and Structure of Combustion Aerosols: Fumed Silica. *Aerosol Science and Technology*, 12 (1990), S. 876–890
- [63] MJR Pharmjet GmbH. <http://www.mjr-pharmjet.de/index.php?id=68>. Firmenwebsite, 26.5.2013
- [64] Nichols, G., Byard, S., Bloxham, M. J., Botterill, J., Dawson, N. J., Dennis, A., Diart, V., North, N. C., Sherwood, J. D. A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization. *Journal of Pharmaceutical Science*, 91 (2002), S. 2103–2109
- [65] Eggersdorfer, M. L., Gröhn, A. J., Sorensen, C. M., McMurry, P. H., Pratsinis, S. E. Agglomerates and Aggregates: Number and Size of Primary Particles from in-situ Mass-Mobility Measurements. In: *Nanotechnology 2012: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites*, Vol. 1, S. 1–4. In: *Proceedings of the 15th anual NanoTech Conference*, Santa Clara, CA, USA, 18.–21. Juni, 2012

- [66] Camenzind, A. R. Nanoparticle for Composites: Aggregates and Agglomerates. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2009
- [67] Bittmann, B. A. Ultraschalldispersion von anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz und Charakterisierung der resultierenden Werkstoffe. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, Institut für Verbundwerkstoffe. In: IVW Schriftenreihe Band 83, 2009
- [68] Andersen, P. G. Mixing Particles in Co-Rotating Twin Screw Extruders. In: Manas-Zloczower, I. (Hrsg.) Mixing and Compounding of Polymers, Kapitel 25, S. 947–979. München: Carl Hanser, 2009
- [69] Smith, M. J. Some physical properties of pigments II. The measurement of tensile strength and its development in compacted powders. Journal of the Oil & Colour Chemists' Association, 56 (1973), S. 155–164
- [70] Wiberg, N. Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2007, 102. Aufl.
- [71] Atkins, P. W., de Paula, J. Physikalische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 4. Aufl.
- [72] Strähle, J., Schweda, E. Jander-Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart: S. Hirzel, 2006, 16. Aufl.
- [73] Perry, R. H., Green, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill, 1997, 7. Aufl.
- [74] Brock, T., Groteklaes, M., Mischke, P. Lehrbuch der Lacktechnologie. Hannover: Vincentz, 2000
- [75] Günther, T. Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel. Dissertation, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2008
- [76] Thoma, J., Kleinschmidt, S. Improvement of Flowability of Fine Cohesive Powders by Flow Additives. Chemical Engineering and Technology, 32 (2009), S. 1470–1483

- [77] Parfitt, G. D. Fundamental aspects of dispersion. In: Parfitt, G. D. (Hrsg.) Dispersion of powders in liquids, Kapitel 1, S. 1–43. London: Applied Science, 1973
- [78] Englert, M. Einfluss mechanischer Dispergiervverfahren auf Struktur und Eigenschaften duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2009
- [79] Hamaker, H. C. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4 (1937), S. 1058–1072
- [80] Rumpf, H. C. H. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*, 42 (1970), S. 538–540
- [81] Rumpf, H. The strength of Granules and Agglomerates. In: Knepper, W. A. (Hrsg.) Agglomeration: Based on an international symposium held in Philadelphia, Pennsylvania, April 12-14, 1961. New York: Wiley, 1962
- [82] Westman, A. E. R., Hugill, H. R. The packing of particles 1. *Journal of the American Ceramic Society*, 13 (1930), S. 767–779
- [83] Cheng, D. C. H. Tensile Strength of Powders. *Chemical Engineering Science*, 23 (1968), S. 1405–1420
- [84] Hartley, P. A., Parfitt, G. D., Pollack, L. B. The Role of the Van der Waals Force In the Agglomeration of Powders Containing Sub-micron Particles. *Powder Technology*, 42 (1985), S. 35–46
- [85] Hartley, P. A., Parfitt, G. D. Dispersion of Powders in Liquids. 1. The Contributions of the van der Waals Forces to the Cohesiveness of Carbon Black Powders. *Langmuir*, 1 (1985), S. 651–657
- [86] Kendall, K. Agglomerate Strength. *Powder Metallurgy*, 31 (1988), S. 28–31
- [87] Aman, S., Tomas, J., Kalman, H. Breakage probability of irregularly shaped particles. *Chemical Engineering Science*, 65 (2010), S. 1503–1512
- [88] King, R., Bourgeois, F. Measurement of fracture energy during single-particle fracture. *Minerals Engineering*, 6 (1993), S. 353–367

- [89] Tavares, L., King, R. Single-particle fracture under impact loading. *International Journal of Mineral Processing*, 54 (1998), S. 1–28
- [90] Aman, S., Tomas, J., Müller, P., Kalman, H., Rozenblat, Y. The Investigation of Breakage Probability of Irregularly Shaped Particles by Impact tests. *KONA Powder and Particle Journal*, (2011), S. 224–235
- [91] Thio, Y., Argon, A., Cohen, R., Weinberg, M. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles. *Polymer*, 43 (2002), S. 3661–3674
- [92] Cai, L. F., Lin, Z. Y., Qian, H. Dispersion of nano-silica in monomer casting nylon6 and its effect on the structure and properties of composites. *eXPRESS Polymer Letters*, 4 (2010), S. 397–403
- [93] Rong, M. Z., Zhanga, M. Q., Zhenga, Y. X., Zeng, H. M., Walter, R., Friedrich, K. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer*, 42 (2001), S. 167–183
- [94] Zheng, J.-Z., Zhou, X.-P., Xie, X.-L., Mai, Y.-W. Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene. *Nanoscale*, 2 (2010), S. 2269–2274
- [95] Lehmann, B., Friedrich, K., Wu, C. L., Zhang, M. Q., Rong, M. Z. Improvement of notch toughness of low nano-SiO₂ filled polypropylene composites. *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2003), S. 1027–1030
- [96] Jain, S. H. Nano-scale events with macroscopic effects in PP/silica nanocomposites Effect of polymer adsorption on processibility and properties. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 2005
- [97] Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Pavlidou, E., Vouroutzis, N., Palatzoglou, P., Karayannidis, G. P. Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006), S. 2684–2696
- [98] Zhou, R.-J., Burkhart, T. Mechanical and Optical Properties of Nanosilica-filled Polycarbonate Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23 (2010), S. 487–500

- [99] Chen, X., Wang, L., Shi, J., Shi, H., Liu, Y. Effect of Barium Sulfate Nanoparticles on Mechanical Properties and Crystallization Behaviour of HDPE. *Polymers and Polymer Composites*, 18 (2010), S. 145–152
- [100] Wilbrink, M., Argon, A., Cohen, R., Weinberg, M. Toughenability of Nylon-6 with CaCO_3 filler particles: new findings and general principles. *Polymer*, 42 (2001), S. 10155–10180
- [101] Ou, B., Li, D. The Effect of Functionalized- TiO_2 on the Mechanical Properties of PP/PA6/Functionalized- TiO_2 Nanocomposites Prepared by Reactive Compatibilization Technology. *Journal of Composite Materials*, 43 (2009), S. 1361–1372
- [102] Yang, J.-L., Zhang, Z., Zhang. The essential work of fracture of polyamide 66 filled with TiO_2 nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 65 (2005), S. 2374–2379
- [103] Zhang, Y.-X., Song, Y.-H., Zheng, Q. Mechanical and thermal properties of nanosized titanium dioxide filled rigid poly(vinyl chloride). *Chinese Journal of Polymer Science*, 31 (2013), S. 325–332
- [104] Cho, J. W., Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 42 (2001), S. 1083–1094
- [105] Wetzel, B., Hauptert, F., Friedrich, K., Zhang, M. Q., Rong, M. Z. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering and Science*, 42 (2002), S. 1919–1927
- [106] Zhao, S., Schadler, L. S., Duncan, R., Hillborg, H., Auletta, T. Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. *Composites Science and Technology*, 68 (2008), S. 2965–2975
- [107] Johnsen, B. B., Kinloch, A. J., Mohammed, R. D., Taylor, A. C., Sprenger, S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 48 (2007), S. 530–541
- [108] Lin, Y., Chen, H. B., Chan, C. M., Wu, J. S. High Impact Toughness Polypropylene/ CaCO_3 Nanocomposites and the Toughening Mechanism. *Macromolecules*, 41 (2008), S. 9204–9213

- [109] Jain, S., Goossens, H., Picchioni, F., Magusin, P., Mezari, B., van Duin, M. Synthetic aspects and characterization of polypropylen-silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol-gel reactions. *Polymer*, 46 (2005), S. 6666–6681
- [110] Nezbedova, E., Ponesicky, J., Sova, M. Influence of calcium carbonate on the toughness of polypropylene. *Acta Polymerica*, 41 (1990), S. 36–42
- [111] Lazzeri, A., Thio, Y. S., Cohen, R. E. Volume Strain Measurements on CaCO₃/Polypropylen Particulate Composites: The Effect of Particle Size. *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004), S. 925–935
- [112] Wu, S. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness. *Journal of Applied Polymer Science*, 35 (1988), S. 549–561
- [113] Bansal, P. P., Ardell, A. J. Average nearest-neighbor distances between uniformly distributed finite particles. *Metallography*, 5 (1972), S. 97–111
- [114] Fiedler, B., Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Nolte, K., Schulte, M. C. M. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 66 (2006), S. 3115–3125
- [115] Norman, D. A., Robertson, R. E. Rigid-particle toughening of glassy polymers. *Polymer*, 44 (2003), S. 2351–2362
- [116] Muratoglu, O. K., Argon, A. S., Cohen, R. E. Crystalline morphology of polyamide-6 near planar surfaces. *Polymer*, 36 (1995), S. 2143–2152
- [117] Muratoglu, O. K., Argon, A. S., Cohen, R. E., Weinberg, M. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides. *Polymer*, 36 (1995), S. 921–930
- [118] Argon, A. S., Cohen, R. E. Toughenability of Polymers. *Polymer*, 44 (2003), S. 6013–6032
- [119] Wang, Y., Lee, W. C. Interfacial interactions in calcium carbonate-polypropylene composites. 2: Effect of compounding on the dispersion and the impact properties of surface-modified composites. *Polymer Composites*, 25 (2004), S. 451–460

- [120] Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. *Materials Science and Engineering: A*, 393 (2005), S. 1–11
- [121] Huang, J., He, C., Liu, X., Xu, J., Tay, C. S. S., Chow, S. Y. Organic-inorganic nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides: direct characterization of interphase, and thermomechanical properties. *Polymer*, 46 (2005), S. 7018–7027
- [122] Reynaud, E., Jouen, T., Gauthier, C., Vigier, G., Varlet, J. Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, 42 (2001), S. 8759–8768
- [123] Sumita, M., Shizuma, T., Miyasaka, K., Ishikawa, K. Effect of Reducible Properties of Temperature, Rate of Strain, and Filler Content on the Tensile Yield Stress of Nylon 6 Composites Filled with Ultrafine Particles. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 22 (1983), S. 601–618
- [124] Zhang, M. Q., Rong, M. Z., Friedrich, K. Processing and properties of non-layered nanoparticle reinforced thermoplastic composites. In: Nalwa, H. S. (Hrsg.) *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Nanocomposites*, Vol. 2, Kapitel 3, S. 113–150. Los Angeles: American Scientific, 2003
- [125] Karger-Kocsis, J. Editorial corner - a personal view, Water-mediated dispersion of nanofillers in thermoplastics: Is it the right way? *eXPRESS Polymer Letters*, 2 (2008), S. 312
- [126] Chow, W. S., Ishak, Z. A. M., Karger-Kocsis, J. Morphological and Rheological Properties of Polyamide 6/Poly(propylene)/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (2005), S. 122–127
- [127] Krishnamoorti, R., Giannelis, E. P. Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 30 (1997), S. 4097–4102
- [128] Lee, K. M., Han, C. D. Rheology of Organoclay Nanocomposites: Effects of Polymer Matrix/Organoclay Compatibility and the Gallery Distance of Organoclay. *Macromolecules*, 36 (2003), S. 7165–7178

- [129] Friedrich, C., Scheuchenpflug, W., Neuhäusler, S., Rösch, J. Morphological and Rheological Properties of PS Melts Filled with Grafted and Ungrafted Glass Beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 57 (1995), S. 499–508
- [130] Hoffmann, B. Herstellung und Charakterisierung von Polyamid-12- und Polystyrol-Nanocompositen auf Schichtsilikatbasis durch in-situ Polymerisation und reaktive Extrusion. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br, 2000
- [131] Bretas, R. E. S., Powell, R. L. Dynamic and transient rheological properties of glass filled polymer melts. *Rheologica Acta*, 24 (1985), S. 69–74
- [132] Minagawa, N., White, J. L. Co-Extrusion of Unfilled and TiO₂ Filled Polyethylene: Influence of Viscosity and Die Cross-Section on Interface Shape. *Polymer Engineering & Science*, 15 (1975), S. 825–830
- [133] Minagawa, N., White, J. L. The Influence of Titanium Dioxide on the Rheological and Extrusion Properties of Polymer Melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 20 (1976), S. 501–523
- [134] Kharchenko, S. B., Douglas, J. F., Obrzut, J., Grulke, E. A., Migler, K. B. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nature Materials*, 3 (2004), S. 564–568
- [135] Jain, S., Goossens, J. G. P., Peters, G. W. M., van Duin, M., Lemstra, P. J. Strong decrease in viscosity of nanoparticle-filled polymer melts through selective adsorption. *Soft Matter*, 4 (2008), S. 1848–1854
- [136] Mezger, T. *Rheologie Handbuch*. Hannover: Vincentz, 2000
- [137] Liu, X. H., Wu, Q. J., Berglund, L. A. Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer*, 43 (2002), S. 4967–4972
- [138] Jimenez, G., Ogata, N., Kawai, H., Ogihara, T. Structure and thermal/ mechanical properties of poly(epsilon-caprolactone)-clay blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 64 (1997), S. 2211–2220
- [139] Wang, Y., Shi, J., Han, L., Xiang, F. M. Crystallization and mechanical properties of T-ZnOw/HDPE composites. *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 501 (2009), S. 220–228

- [140] Fu, X., Qutubuddin, S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 42 (2001), S. 807–813
- [141] Atsushi, T., Miko, C. The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micron TiO₂ particle incorporation. *Polymer*, 45 (2004), S. 6647–6657
- [142] Chan, C.-M., Wu, J., Li, J.-X., Cheung, Y.-K. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 43 (2002), S. 2981–2992
- [143] Siengchin, S., Karger-Kocsis, J., Thomann, R. Alumina-Filled Polystyrene Micro- and Nanocomposites Prepared by Melt Mixing with and Without Latex Precompounding: Structure and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (2007), S. 2963–2972
- [144] Touchaleaume, F., Soulestin, J., Sclavon, M., Devaux, J., Lacrampe, M. F., Krawczak, P. One-step water-assisted melt-compounding of polyamide 6/pristine clay nanocomposites: An efficient way to prevent matrix degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011), S. 1890–1900
- [145] Giger, H. Grundgleichungen der Stereologie I. *Metrika*, 16 (1970), S. 43–57
- [146] Ondracek, G. *Werkstoffkunde, Leitfaden für Studium und Praxis*. Renningen-Malmsheim: expert, 1994, 4. Aufl.
- [147] Suetsugu, Y. State of Dispersion - Mechanical-properties Correlation In Small Particle Filled Polymer Composites. *International Polymer Processing*, 5 (1990), S. 184–190
- [148] Sun, Z. G., Jen, C. K., Yan, J., Chen, M. Y. Application of ultrasound and neural networks in the determination of filler dispersion during polymer extrusion processes. *Polymer Engineering and Science*, 45 (2005), S. 764–772
- [149] Gendron, R., Binet, D. State of dispersion: Polypropylene filled with calcium carbonate. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 4 (1998), S. 54–59
- [150] Lozano, T., Lafleur, P. G., Grmela, M., Thibodeau, C. Effect of filler dispersion on polypropylene morphology. *Polymer Engineering and Science*, 44 (2004), S. 880–890

- [151] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [152] Rauwendaal, C. Polymer Extrusion. München: Hanser, 1990, 2. Aufl.
- [153] Ess, J. W., Hornsby, P. R. Twin-screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: Dispersive mixing effects. Plastic and Rubber Processing and Application, 8 (1987), S. 147–156
- [154] Rauwendaal, C. Polymer extrusion. München: Hanser, 1986
- [155] Schuler, W. Auslegung und Ausführen der Verfahrenszone, Der Doppelschneckenextruder, Grundlagen und Anwendungsgebiete. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1998
- [156] Wang, M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. Biomaterials, 24 (2003), S. 2133–2151
- [157] Ahmed, M. Dispersion of Pigments in Plastics. In: Ahmed, M. (Hrsg.) Coloring of Plastics, Kapitel 6, S. 89–108. New York: Litton Educational, 1979
- [158] Potente, H., Flecke, J. The Breaking Down and Agglomerating of Fillers in Polymer Melt: A Physical Model for Mathematical Description. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 16 (1997), S. 1281–1292
- [159] Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. Physical Review Letters, 17 (1921), S. 273–283
- [160] Kuchling, H. Taschenbuch der Physik. Thun, Frankfurt/Main: Harri Deutsch, 1989
- [161] Bilke-Krause, C., Rulison, T. F., C. Mischversuche ohne Mischen. Plastverarbeiter, 2 (2009), S. 74–76
- [162] Yamada, H., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates. Chemical Engineering Science, 53 (1998), S. 1963–1972
- [163] Levresse, P., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L., Bomal, Y., Bortzmeyer, D. Observation and analysis of the infiltration of liquid polymers into calcium carbonate agglomerates. Powder Technology, 106 (1999), S. 62–70

- [164] Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., Giannelis, E. P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation. *Macromolecules*, 28 (1995), S. 8080–8085
- [165] Park, B. S., Smith, D. M., Thoma, S. G. Determination of agglomerate strength distributions, Part 4. Analysis of multimodal particle size distributions. *Powder Technology*, 76 (1993), S. 125–133
- [166] Kirchhoff, J. Mischen und Dispergieren, Grundlagen. In: Kohlgrüber, K. (Hrsg.) *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder*, Kapitel 9, S. 169–190. München: Carl Hanser, 2007
- [167] Ash, B. J., Siegel, R. W., Schadler, L. S. Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites. *Macromolecules*, 37 (2004), S. 1358–1369
- [168] Knör, N., Schröck, W., Hauptert, F., Schlarb, A. K. Innovative Nanoparticle Reinforced Thermoplastic Materials for Mechanical Applications. S. 1–6. In: *Proceedings of the 2nd Vienna International Conference Micro- and Nanotechnology*, Viennano, Wien, Österreich, 14.–16. März, 2007
- [169] Mahmoodian, M., Pourabbas, B., Amirhosein, B. A. Preparation and Characterization of Bis-GMA/TEGDMA/Clay Nanocomposites at Low Filler Content Regimes. *Journal of Composite Materials*, 44 (2010), S. 1379–1395
- [170] Russo, G. M., Nicolais, V., Di Maio, L., Montesano, S., Incarnato, L. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007), S. 1925–1933
- [171] El'Darov, E. G., Mamedov, F. V. Kinetic Model of Polymer Degradation Occuring during Extrusion Process. *International Journal of Polymeric Materials*, 29 (1995), S. 1–14
- [172] Wieser, J. Kunststoffe mit verbesserten optischen Eigenschaften auf Basis von Nanokompositen. *DKI Bericht*, (2008), S. 80–84
- [173] Kohlgrüber, K. *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, Grundlagen, Technologien, Anwendung*. München: Carl Hanser, 2007

- [174] Knör, N., Walter, R., Hauptert, F. Mechanical and Thermal Properties of Nano-Titanium Dioxide-Reinforced Polyetheretherketone Produced by Optimized Twin Screw Extrusion. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24 (2011), S. 185–205
- [175] Potente, H., Bastian, M., Flecke, J. Desing of a Compounding Extruder by means of the SIGMA Simulation Software. *Advances in Polymer Technology*, 18 (1999), S. 147–170
- [176] Arbeitskreis „Nanotechnologie“ der Präventionsleiter-Konferenz. *Nanomaterialien am Arbeitsplatz*. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), 2010
- [177] Grobe, A., Schetula, V., Waldschmidt, R., Bracht, A., Lämmer, M. Innovationsfördernde Good-Practice-Ansätze zum verantwortlichen Umgang mit Nanomaterialien. In: HA Hessen Agentur (Hrsg.) *Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen Nanotech*, Vol. 4, S. 3–5. Wiesbaden: Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, 2008
- [178] Mitglieder des Nanocare-Konsortiums. *Gesundheitsrelevante Aspekte synthetischer Nanomaterialien*. Konsortium des Projekts Nanocare, gefördert von Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2009
- [179] Grobe, A. *Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien, Bericht und Empfehlungen der NanoKommission 2011*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2010
- [180] Hassinger, I., Burkhart, T. Multiple extrusion and dilution of nanocomposites and their effect on the mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25 (2012), S. 573–590
- [181] Hassinger, I., Burkhart, T. Rheological investigation of polyamide 6 TiO₂- and BaSO₄-nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2013), S. 2098–2108
- [182] Liu, Z., Yu, R., Yang, M., Feng, J., Yang, W., Yin, B. A novel approach in preparing polymer/nano-CaCO₃ composites. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2 (2008), S. 115–122

- [183] Shahabadi, S., Garmabi, H. Response surface analysis of structural, mechanical, and permeability properties of polyethylene/Na⁺-montmorillonite composites, prepared by slurry-fed melt intercalation. *eXPRESS Polymer Letters*, 6 (2012), S. 657–671
- [184] Fujiyama, M. Morphology Development in Polyolefin Nanocomposites. In: Mittal, V. (Hrsg.) *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, S. 67–92. Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- [185] Han, J. H., Lee, S. M., Ahn, Y. J., Kim, H., Kim, J. G., Lee, J. W. Development of PP/Clay Nanocomposites using scCO₂ in Twin Screw Extruder. S. 256–260. In: *Proceedings of the Annual Conference of the Society of Plastics Engineers, ANTEC 2005*, Boston, Massachusetts, USA, 1.–5. Mai, 2005
- [186] Hasegawa, N., Okamoto, M., Kato, M., Usuki, A., Sato, N. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry. *Polymer*, 44 (2003), S. 2933–2937
- [187] Kato, M., Matsushita, M., Fukumori, K. Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite. *Polymer Engineering and Science*, 44 (2004), S. 1205–1211
- [188] Dupuy, C., Bussi, P. New dispersion process for submicronic fillers in thermoplastics. *Macromolecular Symposia*, 169 (2001), S. 103–107
- [189] Bussi, P., Thierry-Mieg, J. US-Patent 6,239,196 B1: Polymer filled with solid particles, veröffentlicht am 7. Mai 1998, 2001
- [190] Siengchin, S., Karger-Kocsis, J. Mechanical and stress relaxation behavior of Santoprene[®] thermoplastic elastomer/boehmite alumina nanocomposites produced by water-mediated and direct melt compounding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41 (2010), S. 768–773
- [191] Yin, C.-L., Liu, Z.-Y., Yang, W., Yang, M.-B., Feng, J.-M. Crystallization and morphology of iPP/MWCNT prepared by compounding iPP melt with MWCNT aqueous suspension. *Colloid and Polymer Science*, 287 (2009), S. 615–620

- [192] García, M., van Vliet, G., Cate, M. G. J., Chavez, F., Norder, B., Kooi, B., van Zyl, W. E., Verweij, H., Blank, D. H. A. Large-scale extrusion processing and characterization of hybrid nylon-6/SiO₂ nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 15 (2004), S. 164–172
- [193] Molajavadi, V., Garmabi, H. Water assisted exfoliation of PA6/clay nanocomposites using a twin screw extruder: Effect of water contact time. *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011), S. 736–743
- [194] Schubert, H., Armbruster, H. Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen. *Chemie Ingenieur Technik*, 61 (1989), S. 701–711
- [195] Walstra, P. Principles of Emulsion Formation. *Chemical Engineering Science*, 48 (1993), S. 333–349
- [196] Köhler, K. Simultanes Emulgieren und Mischen. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2010
- [197] Tjongs, S. C., Xu, S. A. Ternary Polymer Composites: PA6,6/ Maleated SEBS/ Glass Beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001), S. 3231–3237
- [198] Golombowski, D. C. Extrusion von massgeschneiderten thermoplastischen Nanocompositen auf der Basis von organophil modifizierten Schichtsilikaten. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2002
- [199] BASF SE. http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/portal/show/content/products/polyamide_intermediates/polyamide_intermediates. Firmenwebsite, 24.11.2012
- [200] BASF SE. Ultramid (PA) - Hauptbroschüre (Europa). BASF SE, 2012
- [201] Aharoni, S. M. *n-Nylons, Their Synthesis, Structure and Properties*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997
- [202] BASF SE. Ultramid - Polyamide 6 for Fibers. BASF SE, 2012

- [203] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. Chemie der Elemente. Weinheim: Wiley-VCH, 1990
- [204] Sachtleben Chemie GmbH. Produktinformation: Hombitec RM 300, 2012
- [205] Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H. Allgemeine und Anorganische Chemie. München: Elsevier, 2004
- [206] Pfeiffer, N., Burkhart, T. Das tribologische Verhalten von maßgeschneiderten graphitfreien EP-Nanokompositen. Aus Wissenschaft und Forschung, Tribologie + Schmierungstechnik, 60. Jahrgang, 2 (2013), S. 18–22
- [207] Auer, F., Harenburg, J., Roth, C. Funktionelle Schichten auf Metallen: Maßgeschneiderte Eigenschaften durch Sol-Gel-Technologie. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 32 (2001), S. 767–773
- [208] Böttcher, H. Funktionelle Beschichtungen auf Basis anorganischer Nanosole. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 32 (2001), S. 759–766
- [209] Aegerter, M. A., Almeida, R., Soutar, A., Tadanaga, K., Yang, H., Watanabe, T. Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 47 (2008), S. 203–236
- [210] Gollwitzer, H., Gerdsmeyer, L. Ossäre Integration, Antiinfektiöse Oberflächenbeschichtung. Heidelberg: Springer Medizin, 2006
- [211] Henkel, K.-O., Gerber, T., Dörfling, P., Härtel, J., Jonas, L., Gundlach, K. K. H., Bienengraber, V. Stimulation der Regeneration von Knochendefekten durch Einsatz einer Biokeramik und autologer Osteoblastentransplantation. Mund Kiefer Gesichts Chirurgie, 6 (2002), S. 59–65
- [212] Gores, F. GPC Tipps und Tricks - Richtige und reproduzierbare Ergebnisse. LaborPraxis, 12 (2007), S. 58
- [213] Hofe, T. GPC Tipps und Tricks - Präzision und Reproduzierbarkeit: Wie exakt ist die GPC? LaborPraxis, 05 (2005), S. 80

- [214] Neumann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J., Sejpal, M. An Equation-of-State Approach to Determine Surface Tension of Low-Energy Solids from Contact Angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49 (1974), S. 291–304
- [215] Li, D., Neumann, A. W. Surface heterogeneity and contact angle hysteresis. *Colloid and Polymer Science*, 270 (1992), S. 498–504
- [216] Rieß, K. Plasmamodifizierung von Polyethylen. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät (Ingenieurwissenschaftlicher Bereich) der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2001
- [217] Feigl, M. Sol-Gel-Schutzschichten für Hochtemperaturlegierungen und Stähle. Dissertation, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal, 2011
- [218] Prístavok, R. Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2006
- [219] Hui, S., Chaki, T. K., Chattopadhyay, S. Dynamic and Capillary Rheology of LDPE-EVA-Based Thermoplastic Elastomer: Effect of Silica Nanofiller. *Polymer Composites*, 31 (2010), S. 377–391
- [220] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. In: Abe, A., Albertsson, A.-C., Dusek, K., de Jeu, W. H., Kobayashi, S., Lee, K.-S., Leibler, L., Long, T. E., Manners, I., Möller, M., Terentjev, E. M., Voit, B., Wegner, G., Wiesner, U., Vicent, M. J., Genzer, J. (Hrsg.) *Advances in Polymer Science: Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes*, Vol. 138, S. 107–147. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999
- [221] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. München: Carl Hanser, 1998

- [222] Fischer, B., Ziadeh, M., Pfaff, A., Brey, J., Altstädt, V. Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites. *Polymer*, 53 (2012), S. 3230–3237
- [223] Markov, A. V. Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 39 (2008), S. 227–233
- [224] Gahleitner, M., Kretschmar, B., Van Vliet, G., Devaux, J., Pospiech, D., Bernreiter, K., Ingolic, E. Rheology/morphology interactions in polypropylene/ polyamide-6 nanocomposites. *Rheologica Acta*, 45 (2006), S. 322–330
- [225] Gahleitner, M., Kretschmar, B., Pospiech, D., Ingolic, E., Reichelt, N., Bernreiter, K. Morphology and mechanical properties of polypropylene/ polyamide 6 nanocomposites prepared by a two-step melt-compounding process. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006), S. 283–291
- [226] Tadmor, Z. Forces in dispersive mixing. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1976), S. 346–348
- [227] Rauwendaal, C. *Mixing in Polymer Processing*. New York: Marcel Dekker, 1991
- [228] Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites: Part B*, 39 (2008), S. 933–961
- [229] Hocine, N. A. Mechanical Property Enhancement of Polymer Nanocomposites. In: Mittal, V. (Hrsg.) *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*, S. 123–138. Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- [230] Jancar, J., Dianselmo, A., Dibenedetto, A. T. The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites. *Polymer Engineering and Science*, 32 (1992), S. 1394–1399
- [231] Cho, J., Joshi, M., Sun, C. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology*, 66 (2006), S. 1941–1952

- [232] Nicolais, L., Narkis, M. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. *Polymer Engineering and Science*, 11 (1971), S. 194–199
- [233] Turcsányi, B., Pukánszky, B., Tüdös, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters*, 7 (1988), S. 160–162
- [234] Hassinger, I., Burkhart, T., Walter, R. Production of Nanocomposites via Extrusion Techniques Using Nanoparticle Containing Dispersions and their Dispersion Quality. In: 19th International Conference on Composite Materials (ICCM), Montréal, Kanada, 29. Juli – 2. August, 2013
- [235] Chazeau, L., Gauthier, C., Vigier, G., Cavallé, J. Y. Relationships Between Microstructural Aspects and Mechanical Properties of Polymer-Based Nanocomposites. In: Nalwa, H. S. (Hrsg.) *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Nanocomposites, Vol. 2, Kapitel 2*, S. 63–111. Los Angeles: American Scientific, 2003
- [236] Bergström, L. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 (1997), S. 125–169
- [237] Cheng, J., Yang, C., Mao, Z.-S., Zhao, C. CFD Modeling of Nucleation, Growth, Aggregation, and Breakage in Continuous Precipitation of Barium Sulfate in a Stirred Tank. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009), S. 6992–7003
- [238] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. San Diego: Academic Press, 1991, 2. Aufl.

Eigene Veröffentlichungen

1. Kravaev, P., Wulfhorst, J., Seide, G., Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. NanoOrgano: drapable preforms for nano-modified hybrid yarns for the production of thermoplastic composites. In: Moving Nanotechnology to Market, 7th NanoEurope Symposium 2009, Rapperswil, Schweiz, 25.–26. November, 2009
2. Kravaev, P., Seide, G.; Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. Nanomodifizierte PA-Garne für technische Anwendungen. Technische Textilien, 53 (2010) , S. 220–221
3. Kravaev, P., Seide, G.; Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. Nano-modified PA 6 yarns for technical applications. Chemical Fibers International, 60 (2010), S. 215–217
4. Kravaev, P., Seide, G.; Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T NanoOrgano: Entwicklung einer Prozesskette für die Herstellung nanomodifizierter thermoplastischer Bauteile 49th Dornbirn Man-Made Fibers Congress. In: Communicating the Future of Man-Made Fibers, 49th Dornbirn Man-Made Fibers Congress, Dornbirn, Österreich, 15.–19. September, 2010
5. Kravaev, P., Wulfhorst, J., Seide, G., Gries, T.; Hassinger, I., Burkhart, T. NanoOrgano: drapable preforms for nano-modified hybrid yarns for the production of thermoplastic composites. IVW-Kolloquium, Kaiserslautern, Deutschland, 16.–17. November, 2010
6. Hassinger, I., Burkhart, T. Multiple Extrusion and Dilution of TiO₂-Nanocomposites and Their Effect on the Mechanical Properties. 9th Eurofillers, Dresden, Deutschland, 21.–25. August, 2011
7. Kravaev, P., Seide, G., Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. Nano-modified PA 6 yarns for technical applications. Technical Textiles, 54 (2011), S. E42–E44
8. Kravaev, P., Seide, G., Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. Nano-modified thermoplastic preforms for the manufacturing of composite structures. 18th International Conference on Composite Materials (ICCM), Jeju Island, Korea, 21.–26. August, 2011

9. Warnecke, M., Kravaev, P., Seide, G., Gries, T., Hassinger, I., Burkhart, T. Faserbasierte Hochleistungswerkstoffe. *Werkstoffe in der Fertigung: Die Fachzeitschrift für technische Führungskräfte*, 22 (2011), S. 7–8
10. Hassinger, I., Burkhart, T. Production of Nanocomposites via Extrusion Techniques Using Nanoparticle Containing Dispersions and Their Mechanical Properties. 15th European Conference on Composite Materials (ECCM), Venedig, Italien, 24.–28. Juni, 2012
11. Hassinger, I., Burkhart, T. Multiple extrusion and dilution of nanocomposites and their effect on the mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1 (2012), S. 573–590
12. Hassinger, I., Burkhart, T. Rheological Investigation of Polyamide 6 TiO₂- and BaSO₄-Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2013), S. 2098–2108
13. Hassinger, I., Burkhart, T. Multiple Extrusion and Dilution of TiO₂-Nanocomposites and Their Effect on the Mechanical Properties. JEC Europe Composite Show and Conferences, Paris, Frankreich, 12.–14. März, 2013
14. Hassinger, I.; Burkhart, T.; Walter, R.: Optimizing the Production of Nanocomposites via Extrusion Techniques Using Nanoparticle Containing Dispersions and their Dispersion Quality. 19th International Conference on Composite Materials (ICCM), Montréal, Kanada, 29. Juli – 2. August, 2013

Studien- und Diplomarbeiten

1. Mackert, C. Einfluss von Nanopartikeln auf das rheologische Verhalten von Spinnpolyamiden. Studienarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2010
2. Heyn, J. Bruchmechanik an mit Nanopartikel gefülltem Polyamid 6. Diplomarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2011
3. Liao, L. Untersuchungen zum rheologischen Verhalten nanopartikelgefüllter Thermoplaste bei der Einarbeitung im Mikrocompounders. Studienarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2011
4. Wei, K. Herstellung von nanopartikelgefüllten Thermoplasten durch Mikrocompounderprozesse und Korrelation der Eigenschaften mit Prozess und Werkstoffparametern. Studienarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2011
5. Beutler, S. Abhängigkeit der thermischen, mechanischen und strukturellen Eigenschaften nanopartikelverstärkter Thermoplasten von der Werkstoffzusammensetzung. Studienarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2012
6. Fontán, C. Modification of transparent thermoplastic polymers for structural applications with nanoscaled fillers and resulting mechanical properties and scratch resistance. Diplomarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2012
7. Gonzales Suarez, R. Structure-Property Relationship of Nanoparticle filled (Bio)Polyamides. Diplomarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2012
8. Fuchs, M. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polyamid (6, 66)/TiO₂-Nanokompositen. Studienarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2013
9. Kingata, F. Herstellung hochwertiger thermoplastischer Nanokomposite unter Zugabe von Dispersionen durch eine Hochdruckpumpe und Charakterisierung der Materialien. Diplomarbeit, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2013

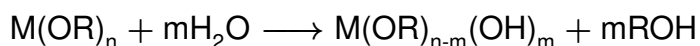
Anhang

A Sol-Gel-Synthese der SiO₂-Nanopartikeldispersionen

Über die Sol-Gel-Synthese können poröse Nanomaterialien, keramisch nanostrukturierte Polymere und oxidische Nanopartikel hergestellt werden. Die Synthese verläuft unter den relativ milden Bedingungen niedriger Temperaturen und atmosphärischen Drucks ohne große Mengen giftiger Reagenzien oder Lösemittel [54]. Prinzipiell erfolgt eine Abscheidung der Stoffe von einem flüssigen Sol-Zustand – durch eine Sol-Gel-Transformation – in einen festen Gel-Zustand. Diese Umwandlung findet aufgrund einer dreidimensionalen Vernetzung der Nanopartikel im Lösungsmittel statt [54]. Zuerst wird aus einem Alkoxid eine organometallische Verbindung durch Zugabe von organischen Stoffen hergestellt. Der pH-Wert bestimmt stark die Reaktion, weshalb er genau einzustellen ist. Durch Hydrolyse und anschließende Kondensation und Polymerisation entstehen Partikel oder oxidische Polymere. Die Reaktionen hängen von der Temperatur, dem pH-Wert, der Menge der Ausgangssubstanzen und der Katalysatoren, sowie dem Versuchsaufbau ab. Aus den Gelen können Beschichtungen, Keramiken, sowie durch Fällung Partikel und durch Spinnen und anschließendes Trocknen Fasern hergestellt werden. Die entstehenden Nanostrukturen können hochporös mit sehr großen Oberflächen sein. Der Sol-Gel-Prozess ist ein relativ teures Herstellungsverfahren, da Reinigungs- und Trocknungsschritte sowie weitere Behandlungsschritte durchgeführt werden müssen. Da die Prozessschritte schwer zu kontrollieren sind, ist ein Scale-up des Verfahrens schwierig. Der Prozess eignet sich jedoch besonders gut für die Herstellung monodisperser Produktpulver [54].

A.1 Reaktionsgleichung zur Sol-Gel-Synthese von SiO₂-Partikeln

Zur Herstellung von SiO₂-Partikeln über den Sol-Gel-Prozess findet im ersten Schritt eine Hydrolysierung der Verbindung statt (Abbildung 7.1 a) [207]. Allgemein kann die Reaktion mit einem Metallalkoholat M(OR)_n beschrieben werden.



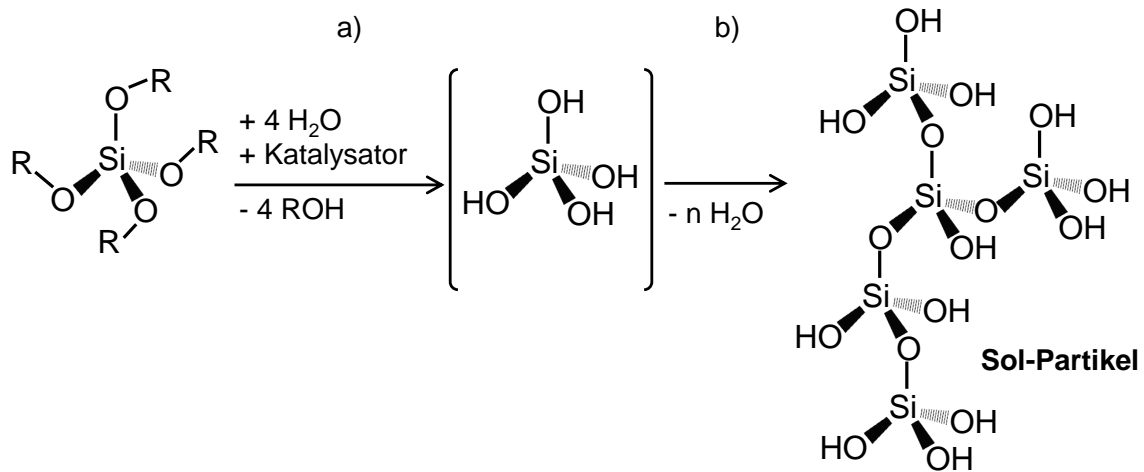


Abbildung 7.1: Darstellung der Hydrolyse eines Tetraalkoxysilanes (a) und der anschließenden Kondensation zum Sol (b)

Im zweiten Kondensationsschritt reagieren die Monomere über Sauerstoffbrücken zu Partikeln, die ein Sol bilden, da sie sich wegen ihrer gleichen Oberflächenladung abstoßen (Abbildung 7.1 b). Dabei wird Wasser frei [207].

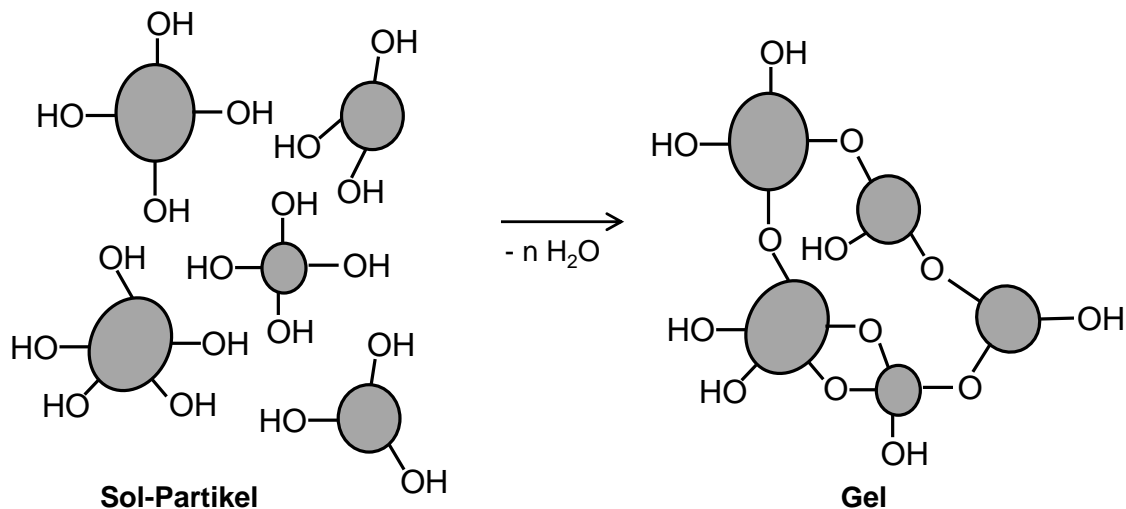
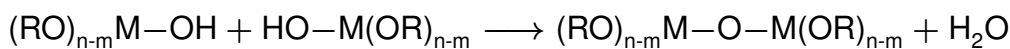


Abbildung 7.2: Darstellung der Vernetzung von Polysiloxan-Sol-Partikeln zu Gel [207]

Hydrolyse und Kondensation laufen nebeneinander ab. Verdampft man das Lösungsmittel, entsteht ein dreidimensionales Gel, welches jedoch noch mit Lösungsmittel durchtränkt ist (Abbildung 7.2) [207].

A.2 Rezept für 50 nm SiO₂-Partikel

Die Synthese der IVW-SiO₂-Partikel wurde an der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH von Pfeiffer et al. [206] entwickelt.

Chemikalien für ca. 4 l Dispersion

2732 ml destilliertes Wasser (H₂O)

683 ml Ethanol

585 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS)

160 ml Ammoniak (NH₃)

60 ml Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)

Zur Herstellung der Nanopartikel im Sol-Gel Prozess werden zwei Lösungen angesetzt.

Lösung 1

20 ml TMAH, der Stabilisator und 40 ml Ammoniak (NH₃) werden zu 683 ml Ethanol gegeben. Unter Rühren wird auf 76 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird TEOS, die Si-Quelle, dazugegeben. Daraufhin wird die Lösung bei 76 °C ca. 15–20 min gerührt.

Lösung 2

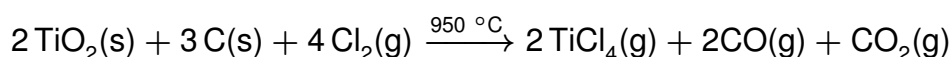
2732 ml Wasser wird mit 120 ml NH₃ und 10 ml TMAH versetzt und auf 76 °C erhitzt.

Nachdem beide Lösungen auf 76 °C gebracht und 5 min gerührt worden sind, wird Lösung 1 unter ständigem Rühren in Lösung 2 überführt. Die Temperatur darf dabei nicht unter 68 °C fallen, um eine Partikelgröße von 50 nm zu erhalten. Die entstandene Lösung wird 60 min bei 76 °C gerührt. Dann werden die restlichen 30 ml TMAH zugegeben und nochmals für 30 min gerührt. Danach kann die Dispersion abkühlen und verwendet werden.

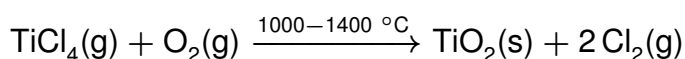
B Chlorid- und Sulfatverfahren zur Herstellung von TiO₂

B.1 Chloridverfahren

In einem ersten Schritt wird Titan(IV)-Chlorid (TiCl₄) hergestellt, eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 136 °C.

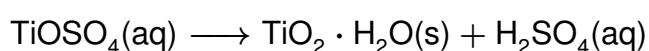


Anschließend wird zur Reinigung destilliert. Um reines Ti(IV)-Chlorid zu erhalten, wird Titanchlorid bei 1200 °C mit Sauerstoff umgesetzt, wobei das entstehende Chlor dem Prozess zurückgeführt wird [203, 205].



B.2 Sulfatverfahren

Bei der Herstellung von TiO₂ über das Sulfatverfahren geht man von Illmenit (FeTiO₃) aus. Das Erz wird gemahlen und mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Dabei entsteht Titanylsulfat (TiOSO₄) und Eisen(III)-Sulfat. Die Eisen(III)-Ionen werden zu Eisen(II)-Ionen reduziert, was die Ausfällung von Eisenionen verhindert. Titanylsulfat wird zu wasserhaltigem Titan(IV)-Oxid hydrolysiert. Das Eisen(II)-Sulfat fällt als Komplex mit sieben Wassermolekülen (Heptahydrat) aus.



Glühen bei 1000 °C führt zu reinem feinkristallinem Rutil. Der Nachteil des Sulfatverfahrens ist die dabei benötigte große Menge Schwefelsäure [205].

C Die Agglomeratfestigkeit, berechnet über die Van-der-Waals-Gleichung

Die Agglomeratfestigkeit kann mit Gleichungen 2.2, 2.3 und 2.4 über die Van-der-Waals-Kräfte der einzelnen Partikel berechnet werden, wobei sich die Bulkdichte aus der Schüttgutmasse und dem Schüttgutvolumen m_{Bulk} und V_{Bulk} ergibt [67].

$$\rho_{\text{Bulk}} = \frac{m_{\text{Bulk}}}{V_{\text{Bulk}}} \quad (7.1)$$

Die so berechneten Agglomeratfestigkeiten der verschiedenen Partikel, stehen in Tabelle 7.1. Der Partikelabstand ist der minimale Haftabstand aufgrund der Bornschen Abstoßung und der Anziehung durch Van-der-Waals-Kräfte, die das Gesamtwechselwirkungspotential zweier Körper bilden. Der minimale Haftabstand für kolloidale Partikel im Vakuum, bei dem die Haftkraft ihr Maximum erreicht, liegt bei 0,4 nm [39]. Die Agglo-

Tabelle 7.1: Berechnung der Agglomeratfestigkeiten für TiO_2 -, SiO_2 -, IVW- SiO_2 und BaSO_4 -Nanopartikel

	TiO_2	BaSO_4	SiO_2	IVW- SiO_2
Partikeldurchmesser [nm]	15	20	20	50
Hamakerkonstante H_H [10^{-20} J]	15,3 [236]	5,0 [237]	6,5 [238]	6,5 [238]
Partikelabstand [nm] [47]	0,4	0,4	0,4	0,4
Porosität ϵ_P	0,88	0,684	0,59	0,94
Agglomeratfestigkeit [kPa]	362	301	596	22

meratfestigkeit ist berechnet zu 288 kPa für TiO_2 [67] und zu 33,4 MPa für CNT [47]. Die berechnete Agglomeratfestigkeit des TiO_2 ist fast vier Mal höher als die aus der Deagglomeration gemessene Agglomeratfestigkeit. Die berechnete Agglomeratfestigkeit des BaSO_4 ist geringer, als die TiO_2 -Agglomeratfestigkeit, was jedoch experimentell nicht festgestellt wird. Die Agglomeratfestigkeit der kommerziellen SiO_2 -Partikel ist zwar größer als die der TiO_2 -Partikel, allerdings trotzdem viel niedriger als die aus der Deagglomeration während der Mehrfachextrusion festgestellte Agglomeratfestigkeit. Der Unterschied zwischen den beiden Werten liegt bei zwei Größenordnungen. Da die IVW- SiO_2 -Partikel größer sind, ist ihre berechnete Agglomeratfestigkeit geringer, als die der anderen verwendeten Partikel. Im Experiment kann allerdings gefunden werden, dass die Agglomeratfestigkeit zwar geringer ist als die des kommerziellen SiO_2 -Pulvers, aber trotzdem noch größer ist als die der anderen zwei Partikel. Diese Unterschiede treten

auf, da der Literaturwert der Hamakerkonstante vom tatsächlichen Wert abweicht und die Partikel-Matrix-Anbindung und Infiltration der Matrix in die Partikel nicht betrachtet werden. Die Hamakerkonstante müsste für jeden Partikel in der entsprechenden Matrix bestimmt werden, um eine korrekte Berechnung zu erhalten.

D Bruchmechanik und kritischer Risswiderstand

Da einige Autoren eine Steigerung des J-Integrals in Bruchversuchen, aber keine Steigerung der Schlagzähigkeit feststellen können, werden Bruchversuche an den verdünnten TiO₂-Masterbatches durchgeführt (Abbildung 7.3) [91, 100, 118]. Der Masterbatch wird im ersten Schritt hergestellt, dann in einer zweiten Extrusion dispergiert und in einem dritten Extrusionsschritt verdünnt. Die spritzgegossenen Platten mit einer Dicke von 3 mm werden zu CT-Proben gesägt, mit einem Anriss gekerbt und im Vakuum getrocknet. Für die Versuche mit dem J-Integral-Verfahren der Fließbruchmechanik werden Untersuchungen an einer Universalprüfmaschine (Zwick-1474, Zwick Roell AG, Deutschland) mit einer Testgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Als Ergebnis wird der kritische Risswiderstand bei 0,2 mm Risswachstum J_c angegeben. Die Ergebnisse

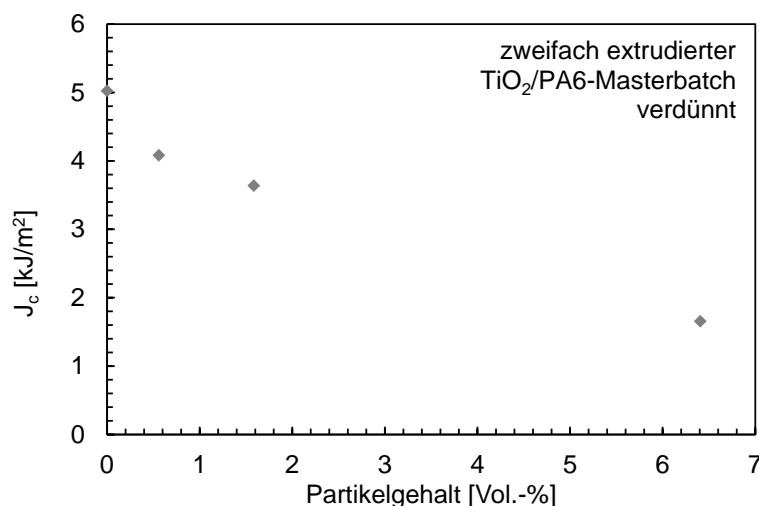


Abbildung 7.3: J_c der dreifach extrudierten verdünnten TiO₂-Komposite

lassen erkennen, dass es keine Steigerung des J-Integrals bei geringen Partikelgehalten gibt, sondern die gefüllten Verbundwerkstoffe eine schlechtere Bruchzähigkeit als die reine PA6-Matrix zeigen. Die Agglomerate wirken als Defekte und führen zu einer Spannungsüberhöhung im Material.