

# **IVW - Schriftenreihe Band 93**

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

**Nicole Franziska Knör**

**Einfluss der Verarbeitungstechnologie  
und Werkstoffzusammensetzung auf  
die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen  
von thermoplastischen Nanoverbund-  
werkstoffen**

### 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. Peter Mitschang  
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 2010

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 978-3-934930-89-6

ISBN 3-934930-89-1





# **Einfluss der Verarbeitungstechnologie und Werkstoff- zusammensetzung auf die Struktur-Eigenschafts- Beziehungen von thermoplastischen Nanoverbund- werkstoffen**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Nicole Franziska Knör**  
aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2009

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Martin Maier

3. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schauder







## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiterin in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern. Sie wurde im Rahmen der durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Nano-Nachwuchsforschergruppe „Nanopartikelverstärkte polymere Hochleistungskunststoffe: Technische Leistungsfähigkeit und wirtschaftliche Herstellverfahren (Förderkennzeichen 03X5500) durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich für die wohlwollende Betreuung dieser Arbeit. Dieser Dank richtet sich ebenfalls ganz herzlich an Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Maier, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schauder und Herrn Prof. Dr.-Ing. Paul Ludwig Geiß für die Berichterstattung und die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Grundsätzlich möchte ich auch meinen Dank an alle Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH richten. Hier möchte ich insbesondere Herrn Dr.-Ing. Frank Hauptert für die fachliche Betreuung meiner Arbeit und die freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rolf Walter, welcher in direkter Zusammenarbeit mit mir das Thema „Nanoverstärkte Thermoplaste“ betreut hat, gilt mein besonderer Dank für die fruchtbare Zusammenarbeit und die mir entgegengebrachte Freundschaft. Den Kollegen Dr.-Ing. Micheal Harraß, Andreas Noll, Dr.-Ing. Bernd Wetzel, Martin Priebe, Lars Moser, Rui-Juan Zhou, Dr.-Ing. Lada Gyurova, Dr. Ing. Wenjing Li und Dr.-Ing. Markus Steeg danke ich für die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung.

Nicht zu vergessen und eine wesentliche Hilfe bei der Umsetzung dieser Arbeit sind unsere Festangestellten am IVW, Heidi Plocharzik, Hermann Giertzsch, Stefan Schmitt, Hans-Peter Feldner, Joachim Stefan und Harald Weber - ohne Ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dank gebührt auch den zahlreichen Praktikanten, wissenschaftlichen Hilfskräften und Diplomanden, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten.

Mein ausdrücklicher Dank ist meiner Familie und meinem Partner gewidmet, deren Unterstützung, Zuwendung und Rückhalt mir den Weg hierhin geebnet und das Erreichte ermöglicht haben.



Verstehen kann man das Leben rückwärts,  
leben muss man es aber vorwärts.

Søren Kierkegaard

Meinen Eltern

Rita und Ludwig Knör





## **Inhalt**

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>X</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>XII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b> .....	<b>4</b>
2.1 Herstellung von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen.....	4
2.2 Gleichläufige Doppelschneckenextrusion.....	7
2.3 Extrusion von Nanocompositen – Stand der Technik.....	12
<b>3 Forschungsfrage und deren Abhandlung</b> .....	<b>17</b>
<b>4 Experimentelles</b> .....	<b>19</b>
4.1 Materialien.....	19
4.1.1 Thermoplastische Matrices .....	19
4.1.2 Füllstoffe.....	21
4.2 Material- und Prüfkörperherstellung .....	24
4.3 Prüfverfahren.....	25
4.3.1 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften .....	25
4.3.1.1 Zugversuch.....	25
4.3.1.2 Kerbschlagbiegeversuch .....	26
4.3.2 Charakterisierung der thermischen Eigenschaften.....	27
4.3.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	27
4.3.2.2 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	28
4.3.3 Visualisierung der Mikrostruktur .....	30
4.3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	30
4.3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop (TEM).....	32
4.3.4 Gelpermeationschromatographie (GPC).....	33

---

<b>5</b>	<b>Theoretisches Konzept zur Simulation des Prozessverhaltens eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders .....</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>43</b>
6.1	Einfluss der Verarbeitungstechnologie auf die Füllstoffverteilung von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen.....	43
6.1.1	Vorgehen.....	43
6.1.2	Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften .....	44
6.1.2.1	Einfluss der Schneckendrehzahl .....	45
6.1.2.2	Einfluss des Massedurchsatzes .....	48
6.1.3	Variation und Simulation des Extrusionsprozesses.....	51
6.1.3.1	Mehrfachextrusionsprozess.....	51
6.1.3.2	Einfachextrusionsprozess.....	60
6.2	Einfluss der Materialzusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen.....	76
6.2.1	Vorgehen.....	76
6.2.2	Zugeigenschaften.....	78
6.2.2.1	Zugeigenschaften gemessen bei Raumtemperatur .....	78
6.2.2.2	Zugversuche gemessen bei 20-30°C unterhalb der Glastemperatur .....	91
6.2.3	Kerbschlagzähigkeit nach Charpy .....	96
6.2.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	101
6.2.5	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	107
6.2.6	Raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (REM und TEM) .....	112
6.2.6.1	Deagglomeration der Nanopartikel .....	112
6.2.6.2	Anbindung der Nanopartikel an die Matrix.....	117
6.2.6.3	Bruchverhalten der Nanoverbundwerkstoffe bei Kerbschlagbiegeversuchen nach Charpy .....	119

---

6.2.7 Resümee.....	124
6.3 Ermittlung der Plan-Selbstkosten und somit der Rentabilität eines PEEK-Nanoverbundwerkstoff .....	129
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>138</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>142</b>
<b>Liste der eigentlichen Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten .....</b>	<b>154</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>158</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>161</b>

## Kurzfassung

Die Einarbeitung von nanoskaligen Füllstoffen zur Steigerung von polymeren Eigenschaftsprofilen ist sehr viel versprechend und stößt daher heutzutage sowohl in der Forschung als auch in der Industrie auf großes Interesse. Bedingt durch ausgeprägte Oberflächen und hohe Anziehungskräfte, liegen Nanopartikel allerdings nicht singulär sondern als Partikelanhäufungen, so genannten Agglomeraten oder Aggregaten, vor. Zur Erzielung der gewünschten Materialverbesserungen gilt es, diese aufzuspalten und homogen in der polymeren Matrix zu verteilen.

Bei thermoplastischen Kunststoffen ist die gleichläufige Doppelschneckenextrusion eines der gängigsten Verfahren zur Einarbeitung von Additiven und Füllstoffen. Aus diesem Grund war es Ziel dieser Arbeit, mittels dieses Verfahrens verbesserte Verbundwerkstoffe mit Polyamid 66- und Polyetheretherketon-Matrix, durch Einarbeitung von nanoskaligem Titandioxid (15 und 300 nm), zu generieren.

In einem ersten Schritt wurden die verfahrenstechnischen Parameter, wie Drehzahl und Durchsatz, sowie die Prozessführung und damit deren Einfluss auf die Materialeigenschaften beleuchtet.

Der spezifische Energieeintrag ist ausschlaggebend zur Deagglomeration der Nanopartikel. Dieser zeigte leichte Abhängigkeiten von der Drehzahl und dem Durchsatz und verursachte bei der Einarbeitung der Partikel keine wesentlichen Unterschiede in der Aufspaltung der Partikel sowie gar keine in den resultierenden mechanischen Eigenschaften. Die Prozessführung wurde unterteilt in Mehrfach- und Einfachextrusion. Die Herstellung eines hochgefüllten Masterbatches, dessen mehrfaches Extrudieren und anschließendes Verdünnen, führte zu einer sehr guten Deagglomeration und stark verbesserten Materialeigenschaften. Mittels Simulation des Extrusionsprozesses konnte festgestellt werden, dass das Vorhandensein von ungeschmolzenem Granulat in der Verfahrenszone zu einer Schmelze/Nanopartikel/Feststoffreibung führt, die die Ursache für eine sehr gute Aufspaltung der Partikel zu sein scheint. Durch Modifikation des Extrusionsprozesses erreichte die Einfachextrusion annähernd den Grad an Deagglomeration bei Mehrfachextrusion, wobei die Materialien bei letzterem Verfahren die besten Eigenschaftsprofile aufwiesen.

In einem zweiten Schritt wurde ein Vergleich der Einflüsse von unterschiedlichen Partikelgrößen und -gehalten auf die polymeren Matrices vollzogen. Die 15 nm Par-

tikel zeigten signifikant bessere mechanische Ergebnisse auf als die 300 nm Partikel, und die Wirkungsweise des 15 nm Partikels auf Polyetheretherketon war stärker als auf Polyamid 66. Es konnten Steigerungen in Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit erzielt werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten diese Ergebnisse.

Eine Berechnung der Plan-Selbstkosten von einem Kilogramm PEEK-Nanoverbundwerkstoff im Vergleich zu einem Kilogramm unverstärktem PEEK verdeutlichte, dass ein Material kreiert wurde, welches deutlich verbesserte Eigenschaften bei gleichem Preis aufweist.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit ein tieferes Verständnis des Extrusionsvorganges zur Herstellung von kostengünstigen und verbesserten Thermoplasten durch das Einbringen von Nanopartikeln gewonnen werden.

## **Abstract**

The implementation of nano-scaled fillers to enhance polymeric properties seems to be promising and, therefore, it is of high interest in research and industry. Due to large surface area and high adhesion forces, nanoparticles are not existent as single particles but as agglomerations or aggregations. To achieve the desired material improvements it is necessary to split-up these agglomerations and to distribute them as single particles within the polymeric matrix.

Twin screw extrusion is one of the most commonly used techniques for implementation of fillers and additives into polymers. Therefore, this method is used within this work to generate improved polyamide 66- and polyetheretherketone-matrix composites via an incorporation of titanium dioxide particles (15 and 300 nm).

In a first step processing parameters, such as throughput and screw speed, as well as process management and thus their influence on material properties were examined.

The specific energy input is crucial for the deagglomeration of nanoparticles. It showed, however, only small dependencies on the throughput and screw speed, and after the insertion of particles it led to almost no changes in the degree of deagglomeration and no improved mechanical properties. Process guiding was divided into multi pass and single pass extrusion. Production of a highly filled masterbatch, its multiple extrusion and dilution resulted in a very good deagglomeration and highly enhanced material performance. Via simulation of the twin screw extrusion process, it could be proved that the existence of non-molten granulates inside the extrusion zones causes a melt/ nanoparticles/ solid-friction, which seems to be the reason for well dispersed particles. Modification of the single pass extrusion process reached almost the degree of deagglomeration of the multi pass extrusion process, but at the end, the materials gained by multi pass extrusion processing exhibited the highest material improvements.

In a second step a variation of particle sizes and content was performed. 15 nm particles showed significantly better mechanical property improvements than 300 nm particles. The effectiveness of the 15 nm particle was better for polyetheretherketone than for polyamide 66. Enhancements in stiffness, strength, and toughness could be achieved. Scanning electron microscopy confirmed these results.

The calculation of planned-net costs of one kilogram PEEK nanocomposite in comparison to one kilogram neat PEEK clarified that the material created offers improvements in mechanical properties at the same costs.

In summary, it can be pointed out that this work has led to a deeper understanding of the extrusion process for generating more cost and property effective thermoplastic materials via an insertion of nanoparticles.



## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
AMS	Mit 3-Aminopropyltriethoxysilan modifiziertes Siliziumdioxid
$\text{CaCO}_3$	Calciumcarbonat
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Eisen(III)-oxid
HDPE	High Density Polyethylen
HMS	Mit Hexamethyldisilazan modifiziertes Siliziumdioxid
HT	Haupttrichter
KB	Knetblock
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
PVC	Polyvinylchlorid
SAN	Styrol/Acrylnitril-Copolymer
SF	Seitenzufuhranlage (Sidefeeder)
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
$\text{TiO}_2$	Titandioxid

UMS unmodifizierte Siliziumdioxid-Partikel

### Lateinische Formelzeichen

$a$	[nm]	Partikelabstand
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Gesamtkanalquerschnittsfläche
$A_a$	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
$A_A$	[m <sup>2</sup> ]	auf eine Testfläche $A_T$ bezogene Fläche einer Phase
$A_f$	[m <sup>2</sup> ]	Kanalquerschnittsfläche
$A_{th}$	[m]	theoretischer Achsabstand
$A_T$	[m <sup>2</sup> ]	Testfläche
$b_{max}$	[m]	Maximale Kanalbreite
$b_s$	[m]	Knetscheibenbreite
$\bar{b}$	[m]	Kanalbreite
$c_p$	[kJ/kgK]	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$d$	[nm]	Partikeldurchmesser
$D$	[mm]	Schneckenaußendurchmesser
$e$	[kWh/kg]	spezifischer Energieeintrag
$e_{st}$	[m]	Stegbreite
$E^*$	[MPa]	komplexer Modul
$E'$	[MPa]	Speichermodul
$E''$	[MPa]	Verlustmodul
$f$	[1]	volumetrischer Füllgrad
$H$	[J]	Enthalpie
$i$	[1]	Materialströme
$k$	[1]	Anzahl der Kanäle
$k'$	[1]	Gangzahl

L	[kW]	Leistung
$L_{\text{Gemessen}}$	[kW]	Vom Extruder ermittelter Leistungseintrag
$L_{\text{Simuliert}}$	[kW]	Mittels Sigma Software berechneter Leistungseintrag
m	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/h]	Massedurchsatz
n	[1/min]	Schneckendrehzahl
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
t	[mm]	Gangsteigung der Schnecke
$\bar{t}$	[s]	mittlere Verweilzeit
T	[°C]	Temperatur
$T_c$	[°C]	Kristallisationstemperatur
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$T_m$	[°C]	Schmelztemperatur
v	[K/min]	Heizrate
$V_{\text{NM}}$	[1]	Volumenverhältnis von Nanopartikeln zur Matrix
$v_0$	[m/s]	Umfangsgeschwindigkeit
$v_{0x}$	[m/s]	Umfangsgeschwindigkeit in x-Richtung
$v_{0z}$	[m/s]	Umfangsgeschwindigkeit in z-Richtung
$\dot{v}_x$	[m/s]	Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung
$\dot{v}_z$	[m/s]	Geschwindigkeitskomponente in z-Richtung
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_{\text{frei}}$	[m <sup>3</sup> ]	freies Volumen einer Schneckenpaarung
$\dot{V}$	[m <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{Kanal}}$	[m <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom im Schneckenkanal
$\dot{V}_{\text{Leck}}$	[m <sup>3</sup> /s]	Leckvolumenstrom

$\dot{V}_{SF}$	[l/h]	Schmelzeförderkapazität
$V'_{SF}$	[l]	geometrieabhängige Schmelzeförderkapazität pro Um- drehung
$V_T$	[m <sup>3</sup> ]	Testvolumen
$V_v$	[1]	auf das Testvolumen $V_T$ bezogenes Volumen einer Phase
$z$	[mm]	Zonenlänge
$Z_k$	[mm]	Länge eines Kanalabschnittes

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	[rad]	Versatzwinkel benachbarter Knetscheiben
$\delta_R$	[mm]	Radialspiel
$\delta_{Zw}$	[mm]	Zwickelspiel
$\varepsilon_A$	[ $\mu$ m]	Verformungsamplitude
$\phi$	[rad]	Kammwinkel
$\varphi_s$	[rad]	Gangsteigungswinkel
$\varphi_{s,Kn}$	[rad]	Gangsteigungswinkel des Ersatzmodells
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{max}$	[1/s]	maximale Schergeschwindigkeit am Kamm (Knetelement)
$\dot{\gamma}_{Zw}$	[1/s]	maximale Schergeschwindigkeit im Zwickelbereich (Förderelemente)
$\eta$	[Pas]	Viskosität
$\pi_v$	[1]	dimensionsloser Durchsatz
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte

---

$\sigma_A$	[Pa]	Spannungsamplitude
$\tau$	[Pa]	Schubspannung
$\tau_{0x}$	[Pa]	Wandschubspannung in x-Richtung
$\tau_{0z}$	[Pa]	Wandschubspannung in z-Richtung
$\omega$	[Hz]	Frequenz
$\Omega$	[rad]	Eingriffswinkel

# 1 Einleitung

Die Werkstoffwissenschaft spielt seit vielen Jahren eine wichtige Rolle, da bei jeglicher Herstellung von Applikationen oder Bauteilen eine gezielte Auswahl an geeigneten und kostengünstigen Materialien vorangeht. Neben klassischen Werkstoffen wie Metallen, Glas und Keramiken verdanken Kunststoffe ihre Entwicklung der Suche nach Ersatzwerkstoffen für schwer zugängliche Rohstoffe während des ersten und zweiten Weltkrieges. Daher hatten Kunststoffe anfangs einen schlechten Namen als minderwertige Ersatzprodukte. Dies trifft heute schon lange nicht mehr zu. Die Entwicklung der Kunststoffe ist seither so weit fortgeschritten, dass sie eine eigene Materialklasse bilden und viele der natürlich vorkommenden Werkstoffe in ihrer technischen Anwendung ersetzen. Die großtechnische Herstellung der wichtigsten Kunststoffe erfolgt erst seit den Jahren 1940-1950 [1]. Mitte der 80ziger Jahre wurden die letzten innovativen, unverstärkten Kunststoffe (z.B. Polyetheretherketon) entwickelt und in Produktion gebracht.

Seit dieser Zeit erfordert die Herstellung innovativer Produkte für technische Anwendungen bei hohen Belastungen verstärkt den Einsatz verbesserter Kunststoffe. Eine Neuentwicklung von Kunststoffe ist jedoch zu zeit- und kostenintensiv. Um dennoch den wachsenden Aufgabenstellungen gerecht zu werden, können die Eigenschaften bereits geprüfter Werkstoffe durch Zugabe von etablierten Füll- und Verstärkungsstoffen modifiziert und verbessert werden. Dabei erlangten zuerst die Faser- und Mikropartikel-verstärkten Kunststoffe eine entscheidende Bedeutung. Da das zu erzielende Eigenschaftsprofil mit diesen nicht mehr für alle Anwendungen ausreichend war, erwecken heutzutage die Nanopartikel-verstärkten Polymere immer mehr Interesse [2]. Eine Verstärkung der polymeren Matrix mit mikroskaligen Partikeln erzielt höhere Steifigkeiten, reduziert jedoch oft die Festigkeit und Zähigkeit. Die Steifigkeitssteigerung wird bei hohen Füllstoffkonzentrationen (typischerweise höher als 20 Vol.-%) erzeugt. Dies kann die Verarbeitbarkeit erschweren und damit auch die Beschaffenheit des Endproduktes (z.B. Oberflächengüte) negativ beeinflussen. Dieser Grund veranlasst Forscher weltweit dazu, das Eigenschaftsprofil von Kunststoffen durch die Einarbeitung von Nanopartikeln bei gleicher oder sogar verbesserter Verarbeitbarkeit und Produktgüte zu steigern [3]. Bei diesen Forschungsarbeiten wird

versucht, synergetische Effekte durch Kombination von anorganischen und organischen Materialien zu erzielen [4,5].

Das fundamentale Wissen zur Herstellung, zum Charakter und den Eigenschaften von Nanopartikeln sowie, damit verbunden, den Nanoverbundwerkstoffen, geht zurück in die Vergangenheit und zu einer Reihe von Namen berühmter Chemiker und Physiker. Paracelsus beschreibt 1570 die Herstellung von aurum potable – trinkbarem Gold. Hierbei vermutete Macquer bereits 1774 richtig, dass Gold-Nanopartikel in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Kolloide Metalloxide in Nanometergröße dienten bereits in der Geschichte zur Herstellung von gefärbtem Glas. Cornejo fand erste Formulierungen bei Libavius (1595), Neri (1614), Glauber (1648) und Tachenius (1668). Der erste polymere Nanoverbundwerkstoff, welcher in der Literatur im Jahre 1833 beschrieben wurde, bestand aus einer wässrigen Lösung, in der Goldsalz in der Anwesenheit von Gummiarabikum reduziert und anschließend mittels einer Ausfällung durch die Zugabe von Ethanol zu einem violetten Feststoff umgewandelt wurde. Um 1900 bezeugen Berichte die Herstellung von polymeren Nanoverbundwerkstoffen, in welche uniaxial orientierte anorganische Partikel eingearbeitet wurden [6].

Heutzutage werden Nanopartikel in alle polymeren Matrices eingearbeitet: Elastomere, Duroplaste und Thermoplaste. Elastomere und Duroplaste weisen chemische Vernetzungspunkte auf, während die Struktur der Thermoplaste lineare Makromoleküle besitzt und damit nicht vernetzt. Aufgrund dieser Tatsache unterscheiden sich die Herstellbedingungen von vernetzten und unvernetzten Kunststoffen in wesentlichen Schritten.

Zu der Fertigung von gefüllten Thermoplasten existieren heutzutage unterschiedlichste Herstellverfahren, wie beispielsweise die In-Situ-Polymerisation oder das Sol-Gel-Verfahren (beide Verfahren werden in Kapitel 2.1 näher beschrieben) [7,8]. Der wirtschaftlich interessantere Prozess ist jedoch die Extrusion. Sie ist ein kontinuierliches Verfahren, die vielseitigste Methode zur Herstellung thermoplastischer Halbzeuge [9], und die herkömmlichste Art Verbundwerkstoffe zu generieren [4]. Beispielsweise ist die Einarbeitung von Füllstoffen zur UV-Stabilisierung oder Farbgebung seit Jahren ein gebräuchlicher und ausgereifter Prozess [10].

Bei Herstellung von Nanocompositen mittels Extrusion ist jedoch nicht nur die reine Einarbeitung der Partikel erforderlich und ausreichend. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind genau definierte Prozessparameter ein weiterer essentieller Erfolgsfaktor, da Nanopartikel auf Grund ihrer großen spezifischen Oberfläche und ihrer van der Waal'schen Wechselwirkungen als Agglomerate<sup>1</sup> vorliegen. Diese gilt es bei der Einarbeitung in die thermoplastische Matrix in Primärteilchen aufzuspalten, komplett zu benetzen und möglichst homogen zu verteilen. Die erzielbaren Resultate in den mechanischen Eigenschaften hängen entscheidend vom Grad der Partikeldispersierung im Matrixwerkstoff ab [5,11,12].

Eine Aufspaltung von vorliegenden Agglomerationen in ihre Primärgrößen mittels Extrusionsverfahren ist sehr komplex und bis heute noch nicht zufrieden stellend gelöst.

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf das Verständnis der im Doppelschneckenextruder ablaufenden Prozesse zur Aufspaltung von Kleinstpartikeln und die Optimierung dieser gelegt.

Nach Optimierung der Verarbeitungsbedingungen und der Erzeugung eines besseren Verständnisses über die Wirkmechanismen zur Deagglomeration im Doppelschneckenextruder, erfolgt eine Evaluierung des Einflusses unterschiedlicher Titandioxidpartikelgrößen und -gehalte auf das Eigenschaftsprofil der erzeugten Nanoverbundwerkstoffe.

Die ingenieurwissenschaftlichen Forschungsarbeiten werden durch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des entwickelten Verfahrens abgerundet.

---

<sup>1</sup> Agglomerate sind ein loser Verband aneinander gelagerter Primärteilchen.



## 2 Grundlagen und Stand der Technik

Der Schwerpunkt der durchgeführten Forschungsarbeiten liegt in der Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen. Diese kann durch unterschiedliche Art und Weise erfolgen und wird in diesem Kapitel näher beschrieben. Herausgestellt wird die Produktion der Materialien mittels Doppelschneckenextrusion, wobei das Verfahren und die durchgeführten Arbeiten anderer Forscher im Stand der Technik näher beleuchtet werden.

### 2.1 Herstellung von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen

Die Produktion von Nanopartikel enthaltenden Materialien stellt bis heute eine große Herausforderung dar. Eines der Schlüsselprobleme bei der Vermarktung von polymeren Nanoverbundwerkstoffen ist die Produktion. Die Schwierigkeit liegt in der ausreichenden Dispersion und anschließenden Verteilung der Füllstoffe in der Matrix.

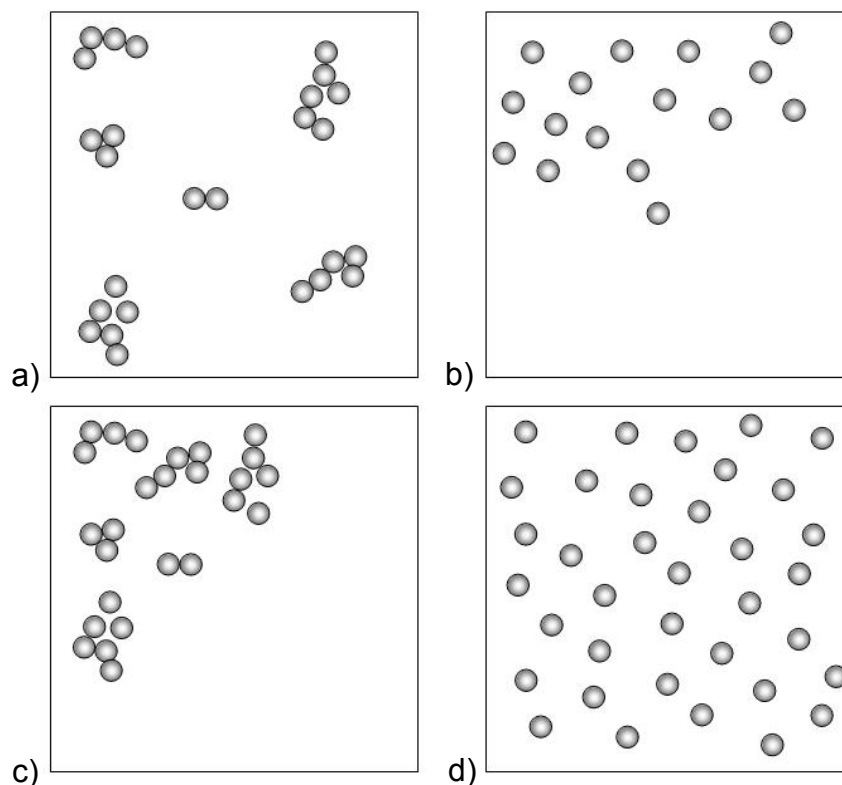


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen Distribution (Verteilung) und Dispersion; a) gute Verteilung, aber schlechte Dispersion, b) gute Dispersion, aber schlechte Verteilung, c) schlechte Verteilung und schlechte Dispersion, d) gute Distribution und gute Dispersion [13]

Wird dies nicht erzielt, ist die spezifische Oberfläche stark reduziert und die Agglomerate wirken wie Defekte, die das Eigenschaftsprofil der Kunststoffe beeinträchtigen. Der Begriff „Dispersion“ beschreibt den Grad der Deagglomeration (in wie weit die Agglomerate aufgespalten vorliegen), während der Begriff „Distribution“ für den Grad der Verteilung der Füllstoffe in der Probe steht. Abbildung 2.1 beschreibt schematisch die Möglichkeiten der Ver- und Zerteilung von Agglomeraten innerhalb des Polymers [13].

Grundsätzlich unterscheidet man vier unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von polymeren Nanoverbundwerkstoffen: a) In-Situ-Bildung von Nanopartikeln bei In-Situ-Polymerisation, b) In-Situ-Polymerisation bei Vorhandensein von Nanopartikeln, c) Lösungsmischen und d) direktes Mischen der Partikel mit einem Kunststoff [13].

#### **a) In-Situ-Bildung von Nanopartikeln bei In-Situ-Polymerisation**

Die Besonderheit dieser Vorgehensweise besteht darin, dass neben dem Polymer auch die Nanopartikel erst während des Prozesses gebildet werden. Hierbei hat die Methode des Sol-Gel-Prozesses in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen [14,15,16,17,18,19]. Ausgangsstoffe sind verschiedene Monomere (die Precursoren), die in eine wässrige Lösung gebracht werden. Hieraus entsteht durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eine Suspension feinsten Partikel, das so genannte Sol [20]. Beim Übergang zum Gel entwickelt sich daraus ein mit Restflüssigkeit gefülltes Feststoffgerüst, das schließlich durch Trocknung in einen anorganischen polymeren Festkörper übergeht [13,21,22]. Solche Hybridmaterialien aus anorganischen Netzwerken, welche mit organischen Komponenten verbunden sind, wurden erstmals von Schmidt et al. 1976 entwickelt [23]. Sie bestanden aus einem durch den Sol-Gel-Prozess synthetisierten Gerüst, bei dem über eine  $\equiv\text{Si-C}$ -Bindung organische Komponenten an dieses Netzwerk geknüpft wurden. Zum Einsatz kamen diese Materialien als Hartschichten auf Kunststoffbrillengläsern. Mit diesem Verfahren können heutzutage Nanoverbundwerkstoffe, bestehend aus anorganischen Nanopartikeln und umgeben von einer polymeren Matrix, erzeugt werden, die hoch-transparent sind und die festkörperphysikalischen Eigenschaften der Nanopartikel mit in den Composite übertragen [24]. Dieses Verfahren findet derzeit erfolgreich Anwendung bei der Herstellung von Nanocompositen aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) in verschiedenen Matrixmaterialien, beispielsweise

se in Verbindung mit Polymethylmethacrylat (PMMA) zur Anwendung in der Zahnmedizin (PMMA/Silica) oder in Klebstoffverbunden (PMMA-Epoxy/Silica).

### **b) In-Situ-Polymerisation bei Vorhandensein von Nanopartikeln**

Bei diesem Verfahren werden nanoskalige Partikel den noch niedrigviskosen, monomeren Ausgangsstoffen oder Monomerlösungen beigemischt und dort verteilt. Anschließend erfolgt die Vernetzung zum Polymer durch standardisierte Polymerisationsmethoden. Grundvoraussetzung für die Herstellung homogener Compounds ist hierbei bereits eine entsprechende Verteilung der Füllstoffe im Monomer. Um optimale Ergebnisse zu erzielen ist häufig eine Modifizierung der Partikeloberflächen erforderlich. Die Technik der In-Situ-Polymerisation macht die Herstellung verschiedenster Nanocomposite möglich, wie beispielsweise  $\text{SiO}_2$ /Polyamid 6 [25,26], Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/PMMA [5],  $\text{TiO}_2$ /PMMA oder Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ )/PMMA [13].

### **c) Lösungsmischen**

Bei dieser Technik werden chemisch modifizierte Nanopartikel in eine niedrigviskose Polymer-Lösung eingebracht und dort dispergiert. Anschließend wird das Nanopartikel/Polymer-Compound von der Lösung separiert, etwa durch Verdampfung der flüssigen Phase oder durch Abscheidungen der Feststoffe [13]. Diese Methode findet beispielsweise Verwendung bei der Herstellung von  $\text{TiO}_2$ - sowie Schichtsilikat-enthaltenden Nanoverbundwerkstoffen [27,28] oder von superparamagnetischen polymeren Nanoverbundwerkstoffen in denen Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) eingemischt wird [29,30,31].

### **d) Direktes Mischen**

Das direkte Mischen ist eine der etablierten Methoden zur Einarbeitung von Füllstoffen in eine polymere Matrix und stellt somit eine schnelle Möglichkeit dar, neue Produkte in den Markt einzuführen [13]. Ein Beispiel für diese Technologie ist das Compoundieren, bei dem die Partikel direkt mit der hochviskosen Polymerschmelze in einem Extruder oder Knetter [32,33,34] vermischt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit die Nanocomposite mittels Extrusion hergestellt wurden, beschreiben Kapitel 2.2 (Gleichläufige Doppelschneckenextrusion) und Kapitel 2.3 (Extrusion von Nanocompositen – Stand der Technik) die Grundlagen des direkten Mischens ausführlich.

## 2.2 Gleichläufige Doppelschneckenextrusion

Oftmals weisen thermoplastische Polymere ein unzureichendes Qualitätsprofil auf und machen ein Aufbereiten (Compoundieren) notwendig. Unter dem Begriff „Aufbereiten“ versteht man das Versetzen der Matrix mit Zuschlagstoffen, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Farbstoffen, Antistatika, Flammenschutzmitteln, Füll- und Verstärkungstoffen. Bei der Aufbereitung der Kunststoffe sind neben den Mischprozessen wie Homogenisieren und Deagglomerieren, das Aufschmelzen von Granulaten, das Entgasen der Schmelze und ein Fördern gegen hohen Druck notwendig. Diese Aufgaben können mit Hilfe von Ein- und Zweischnellen-Maschinen durchgeführt werden [35].

Ein Compoundierversuch wird heutzutage standardmäßig auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder durchgeführt [36]. Dieser Prozess zeichnet sich durch seine geringen Kosten, hohe Produktivität und leichte Durchführbarkeit aus [37]. Ganz allgemein bestehen die Aufgaben eines Plastifizierextruders im Fördern, Aufschmelzen und Druckaufbau. Beim Fördern wird das durch die Füllvorrichtung implizierte Granulat oder Pulver in den Schneckenzyylinder eingezogen und zur jeweils nächsten Zone transportiert. Schließlich wird durch Mischen, Verdichten und Einwirken von Scherkräften das Polymer zu einer mechanisch wie thermisch homogenen Masse aufgeschmolzen. Um den Fließwiderstand vor der Düse zu überwinden, muss genügend Druck aufgebaut werden, so dass ein kontinuierliches Extrudat entsteht. Bei einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder existieren verschiedene, seriell angeordnete Verfahrenszonen (siehe Abbildung 2.2), welche unterschiedliche Aufgaben zu erfüllen haben (Tabelle 2.1).

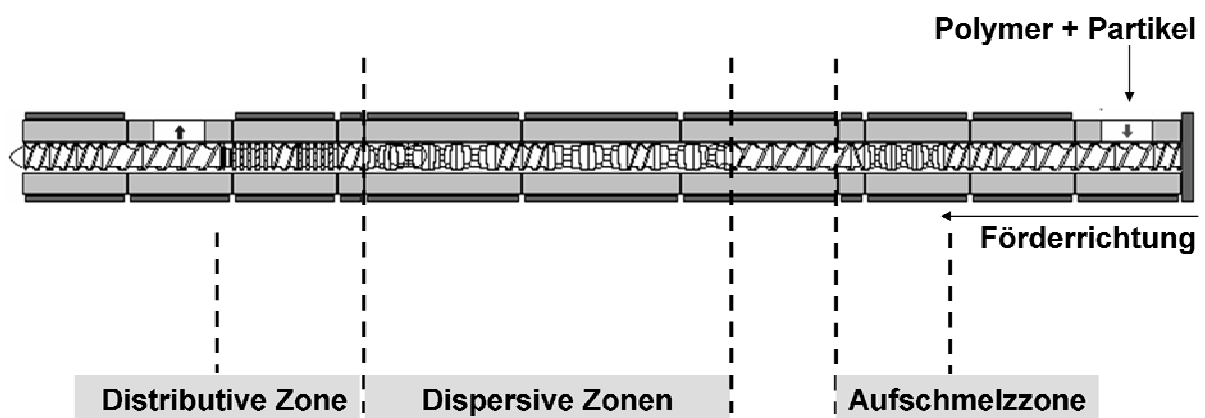


Abb. 2.2: Seriell angeordnete Verfahrenszonen einer möglichen Schneckenscheibenkonfiguration eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders

In jeder Verfahrenseinheit ist es wichtig, eine genaue Auswahl an Schnecken-elementen zu treffen, je nachdem welche Anforderungen gestellt werden.

Fördererlemente (Abbildung 2.3) dienen im Wesentlichen dazu, das eingezogene Material oder das bereits geschmolzene Extrudat in Axialrichtung zu transportieren. Sie werden bevorzugt in der Einzugszone sowie Schmelzeförderzone eingesetzt. Die Extrusionsmasse läuft hierbei in einer Bahn, die beide Schnecken umschließt. Sie bewegt sich spiralförmig entlang des 8-förmigen Zylinders. Ein Stoffaustausch durch den Zwickelbereich<sup>2</sup> findet nicht statt.

Der Strömungswiderstand und die scharfe Umlenkung der Masse führen zu einer Scherung im Zwickelbereich.

Die maximale Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{zw}$ , welche bei Fördererlementen im Zwickelbereich entsteht, berechnet sich nach Schuler [38] zu:

$$\dot{\gamma}_{zw} = \frac{A_{th} \cdot 2 \cdot \pi \cdot n}{\delta_{zw}} \quad (2-1)$$

$A_{th}$ : theoretischer Achsabstand<sup>3</sup>,  $n$ : Schneckendrehzahl,  $\delta_{zw}$ : Zwickelspiel

Die dabei auftretenden Scherkräfte sowie das mögliche Fördervolumen hängen entscheidend von der Gangzahl<sup>4</sup> [39] der Fördererlemente ab.

Während dreigängige Elemente nur eine geringe Förderleistung bei gleichzeitig hohen Scherkräften aufbringen, werden eingängige Profile wegen ihres großen Fördervolumens vorzugsweise als Einzugs-elemente verwendet. Einen Kompromiss bilden zweigängige Schneckenprofile, die einerseits im Vergleich zu dreigängigen Elementen über ein besseres Einzugsvermögen verfügen, andererseits die Schmelze durch geringe Scherung weniger beanspruchen. Hierdurch reduziert sich die Gefahr, dass empfindliche Materialien durch hohe Scherkräfte während des Prozesses molekular

---

<sup>2</sup> Zwickelbereich ist der Bereich in dem bei einem Doppelschneckenextruder die beiden Schnecken ineinander greifen.

<sup>3</sup> Der theoretische Achsabstand berechnet sich aus der Summe von Schneckenaußendurchmesser und -innendurchmesser multipliziert mit 0,5.

<sup>4</sup> Die Gängigkeit bei Extruderschnecken ist ähnlich wie bei Schrauben nach der Anzahl der wirkenden Gänge (Stege) pro Umdrehung definiert. Man unterscheidet zwischen ein-, zwei- und dreigängigen Schnecken.

geschädigt werden. Grundsätzlich sind alle Fördererlemente teilgefüllt. Der Grad der Füllung kann durch Variation der Gangzahl oder Gangsteigung variiert werden [40].

Speziell im Einzugsbereich ist häufig ein größeres Fördervolumen erforderlich. Daher besteht die Möglichkeit, in diesem Bereich die konventionellen Fördererlemente (Erdmenger) durch so genannte Schubkantenprofile zu ersetzen, wodurch sich die freie Querschnittsfläche um bis zu 15 % erhöhen lässt [38,41].

Tabelle 2.1: Darstellung der einzelnen Verfahrenszonen und ihrer Aufgabenbereiche [36]

Zone	Aufgabe
Einzugszone	Feststoff fördern und verdichten Mitgeschleppte Luft entfernen
Plastifizierzone	Polymer aufschmelzen Füllstoffe dispergieren
Entgasungszone	Gase entfernen
Schmelzeförderzone	Schmelze fördern Füllstoffe einziehen
Dispersive Mischzone	Zerteilen von Feststoffpartikeln
Distributive Mischzone	Verteilen von Feststoffen Homogenisieren der Massetemperatur
Druckaufbauzone	Druckaufbau

Durch die Mehrgängigkeit von Schneckenelementen (z.B. Fördererlemente, Knetblöcke) wird der Massestrom in mehrere, nicht in Verbindung stehende Materialströme  $i$  aufgeteilt. Die Anzahl der Materialströme  $i$  wird durch die Gangzahl  $k'$  der Elemente festgelegt:

$$i = 2 \cdot k' - 1 \quad (2-2)$$

Für zweigängige Schneckenelemente ergeben sich somit drei Materialströme.

Beim Plastifizieren der Polymerkomponenten wird die hierfür benötigte Energie größtenteils über die Schneckenwellen übertragen; der Wärmefluss über die Zylinder-

wand spielt beim Schmelzen nur eine untergeordnete Rolle. Er ist notwendig, um einen Schmelzefilm an der Gehäusewand und somit ein Anhaften der Extrusionsmasse zu erzeugen. Nur so kann ein Schergefälle zwischen dieser und der Schneckenoberfläche und somit eine Förderung bzw. Scherung erzeugt werden. In dieser Zone werden üblicherweise Knetblöcke (Abbildung 2.3) eingesetzt. Knetblöcke bestehen aus versetzt zueinander angeordneten Scheiben, die aus Festigkeitsgründen als Knetblock gefertigt werden. Sie besitzen eine gute Quermischung (es findet ein Stoffaustausch zwischen den  $(2 \cdot k' - 1)$ -Stoffströmen statt, d.h. es entsteht eine homogene Verteilung über dem gesamten Querschnitt) wodurch auch eventuelle Dosierschwankungen ausgeglichen werden können.

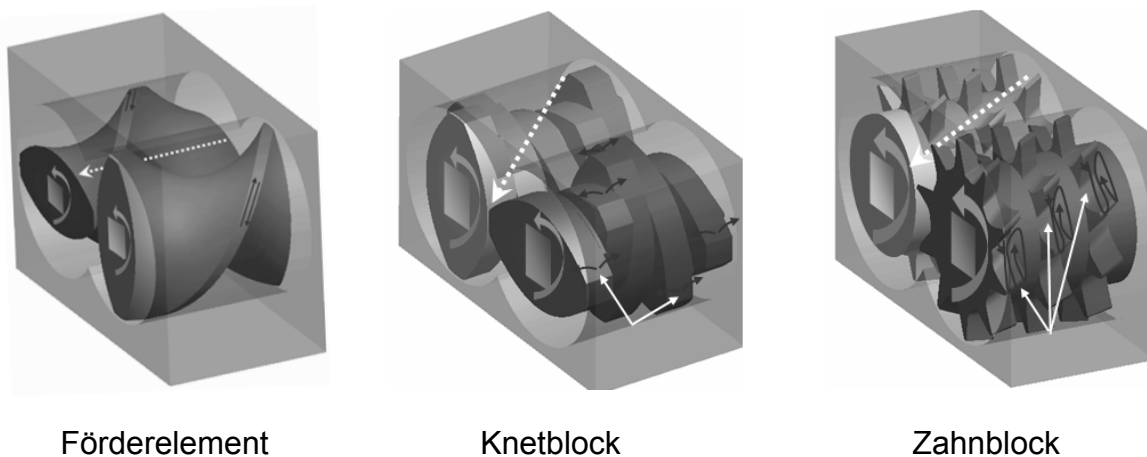


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von unterschiedlichen Schneckenelementen

Die maximale Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\max}$  in Knetblöcken bildet sich über dem Kamm aus und berechnet sich nach Franzheim [42] durch:

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{\pi \cdot D \cdot n}{\delta_R} \quad (2-3)$$

D: Schneckenaußendurchmesser, n: Schneckendrehzahl,  $\delta_R$ : Radialspiel

Knetblöcke können abhängig vom Versatzwinkel der Scheiben förderwirksam, rückfördernd oder förderneutral sein. Fördernde Knetblöcke bewirken ein schonendes Anplastifizieren des Polymers in der Aufschmelzzone. Es ist bekannt, dass die Plastifizierleistung sehr stark vom Füllgrad im Knetblock abhängt. In teilgefüllten Knetblöcken (fördernde Knetblöcke) kann selbst eine Knetblocklänge von 10 bis 15D nicht ausreichend sein. Fördernde Knetblöcke bilden einen Hauptförderstrom in Hauptförderrichtung aus. Die Rückströmung durch den Spalt zwischen den Knetscheiben ist

gering und somit auch die Mischwirkung. Staut man die fördernden Knetblöcke durch rückfördernde Elemente ab, so ist eine Knetblocklänge von 2 bis 3D ausreichend. Knetblöcke mit neutralem oder rückwärts förderndem Scheibenversatz sind stets vollständig gefüllt [38]. Hierbei bildet sich ein Förderstrom entgegengesetzt zur Hauptförderrichtung aus.

Knetblöcke werden auch in der dispersiven Mischzone zum Zerteilen von Feststoffpartikeln eingesetzt. Dazu werden Knetblöcke mit breiten Scheiben eingesetzt, so dass im Flankenzyylinderbereich große Schubspannungen erzielt werden. Die Leistung von Knetblöcken hängt sehr stark vom Füllgrad ab, daher werden sowohl fördernde als auch rückfördernde Elemente eingesetzt, um die zerteilende Wirkung der Elemente zu verstärken. Der Dispergiergrad beruht auf dem Einwirken von Schubspannungen auf die zu zerteilenden Komponenten. Hierbei sind die Größe der Schubspannungen sowie ihre Einwirkzeit ausschlaggebend für ein möglichst hohes Maß an Zerteilung. Um die Temperaturerhöhung infolge der einwirkenden Schubspannungen in akzeptablen Grenzen zu halten, muss eine intensive Kühlung des Verfahrensraumes erfolgen. Weiter nimmt die Schubspannung durch Ansteigen der Viskosität zu. Wie bereits beschrieben, hängt der Zerteilerfolg wesentlich von der Größe der Schubspannung und Verweilzeit ab und kann nach Gleichung (2-4) mit der spezifischen Antriebsenergie korreliert werden [38]:

$$e = \frac{\bar{t}}{\rho} \eta \dot{\gamma}^2 = \tau \frac{\dot{\gamma} \bar{t}}{\rho} = \frac{L}{\dot{m}} \quad (2-4)$$

e: spezifischer Energieeintrag, L: dissipierte Antriebsleistung,  $\dot{m}$ : Massedurchsatz,  $\tau$ : Schubspannung,  $\bar{t}$ : mittlere Verweilzeit,  $\eta$ : Viskosität,  $\dot{\gamma}$ : Schergeschwindigkeit,  $\rho$ : Dichte

Unter dem Begriff Verweilzeit wird bei Extrudern die Zeit verstanden, die ein Teilchen benötigt den Fließkanal vom Eingang bis zur Austragung zu durchlaufen. Jedes Teilchen weist hierbei seine eigene Verweilzeitcharakteristik aufgrund von unterschiedlichen Fließwegen auf. Die Verweilzeitverteilung ergibt sich aus der Auftragung aller einzelnen Verweilzeitcharakteristiken. Die Längsmischung korreliert direkt mit der Verweilzeitverteilung eines Extruders.

Bei teilgefüllten Schneckenabschnitten (z.B. bei Förderelementen, fördernden Knetblöcken) korreliert die Drehzahl mit der mittleren Verweilzeit  $\bar{t}$  des Polymers [38,41]:



$$\bar{t} = \frac{f \cdot V_{\text{frei}}}{\dot{V}} = \frac{V_{\text{frei}}}{\dot{V}_{\text{SF}}} = \frac{V_{\text{frei}}}{V'_{\text{SF}} \cdot n} \quad (2-5)$$

f: volumetrischer Füllgrad mit  $f = \dot{V} / \dot{V}_{\text{SF}}$ ,  $\dot{V}$ : Volumenstrom,  $V_{\text{frei}}$ : freies Volumen einer Schneckenpaarung,  $\dot{V}_{\text{SF}}$ : Schmelzeförderkapazität, die sich in den teilgefüllten Schneckenelementen aus der geometrieabhängigen Schmelzeförderkapazität pro Umdrehung  $V'_{\text{SF}}$  und der Schneckendrehzahl  $n$  berechnet.

Je niedriger die Drehzahl desto höher die Verweilzeit. Der Durchsatz hat bei teilgefüllten Systemen keinen Einfluss auf die mittlere Verweilzeit [38,41].

Bei vollgefüllten Schneckenabschnitten (z.B. rückfördernde Knetblöcke) mit  $f = 1$  kann Gleichung (2-5) vereinfacht werden [38,41]:

$$\bar{t} = \frac{V_{\text{frei}}}{\dot{V}}. \quad (2-6)$$

Die mittlere Verweilzeit in vollgefüllten Schneckenabschnitten ist somit nur vom Durchsatz  $\dot{m} = \dot{V} \cdot \rho$  abhängig. Um die gesamte Verweilzeit im Extruder zu ermitteln, muss die Verweilzeit in den verschiedenen Abschnitten berechnet werden. Nach Aufspaltung der eingebrachten Feststoffpartikel gilt es, diese in der polymeren Matrix zu verteilen. Es ist daher wichtig, neben der hohen Scherdeformation eine möglichst hohe Aufteilung der Schmelzeströme zu erzielen. Knetblöcke mit schmalen Scheiben können daher als Mischteile eingesetzt werden. Die distributive Mischwirkung von Knetblöcken hängt direkt von der Anzahl der Scheiben ab, welche wiederum die Anzahl der Stromteilungen beeinflusst. Durch Zahnmischteile (Abbildung 2.3) wird die Aufteilung in von einander unabhängige Stoffströme sogar vollständig aufgehoben [38]. Durch die geringe Förderkapazität sind Mischteile hochgefüllt.

### 2.3 Extrusion von Nanocompositen – Stand der Technik

Die Herstellung thermoplastischer Nanocompounds mit Hilfe von Extrusionsanlagen ist eine schwierige Aufgabe, da es noch keine allgemeingültigen Gestaltungsregeln für den Extrusionsprozess gibt. Im Bereich der mit Schichtsilikaten verstärkten Polymere wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, einen optimierten Extrusionsprozess auszulegen [43,44,45,46,47,48]. Der Bereich der mit sphärischen Nanopartikeln verstärkten Kunststoffe ist hingegen noch weitgehend unerforscht.

Die Qualität des Compounds wird von vielen Faktoren beeinflusst. Andersen [49] präsentiert in seiner Veröffentlichung Ergebnisse (Polypropylen/Kreide), die aus einer Vielzahl von Prozessvariationen entstanden sind. Dabei wurden zum einen drei verschiedene Schneckenkonfigurationen mit unterschiedlicher Mischwirkung benutzt. Die erste Schnecke wurde für längere Verweilzeiten und verbesserte distributive Mischwirkung unter erhöhtem Druck ausgelegt. Die zweite Schnecke enthielt hauptsächlich fördernde Knetblöcke ohne rückstauende Elemente, wodurch die Elemente teilgefüllt waren und das Material den Zylinder relativ schnell durchlaufen hat. Die dritte Schnecke wurde für die Herstellung des Masterbatches, die Verdünnungen und ein direkt compoundiertes Material gestaltet. Bei der Herstellung von Polypropylen/Kreide-Proben wurden der Prozessaufbau, die Prozessparameter und die Rezeptur variiert. Von besonderem Interesse waren hierbei die Verweilzeiten, der Ort der Partikelzuführung, die Unterscheidung zwischen dispersiver und distributiver Mischung, die Drehzahl sowie der Einfluss unterschiedlicher Molmassen, Haftvermittler und Schmelzeviskositäten. Die Ergebnisse zeigten, dass die Zuführung der Partikel mit dem Polymer in der Einzugszone eine bessere Verteilung ergeben, was auf den längeren Verfahrensweg und die dadurch mehr eingebrachte Scherenergie zurückzuführen ist. Eine längere Verweilzeit begünstigt die Verteilung zusätzlich. Das Compound ohne Haftvermittler zeigte eine Verbesserung des E-Moduls im Vergleich zum reinen Polymer, aber schlechtere Eigenschaften als das Material mit Phasenvermittler. Der E-Modul des aus dem Masterbatch hergestellten Materials war größer als der des direkt compoundierten. Zudem stellte Anderson fest, dass ein größeres Molekulargewicht und damit eine höhere Viskosität die Einarbeitung und Interkalation der Partikel verbessert.

Der Zusammenhang zwischen Viskosität und der Einarbeitung von Füllstoffen wurde auch von Lozano et al. [50] festgestellt. Die Zuführung der Partikel stromabwärts in das bereits aufgeschmolzene Polymer kann zu einer Flockung des Füllstoffes führen, wenn die Viskosität des Polymers zu hoch ist, d.h. es bilden sich Partikelanhäufungen, die nicht durchgehend mit Polymer durchtränkt werden. Dieses Phänomen ist vergleichbar mit nicht vollständig gelöstem Kakaopulver in Milch. Bei sehr hoher Viskosität sinkt auch die in das Material eingebrachte Scherenergie. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Schmelzzone erzielt, die nicht zu viele Knetblöcke enthielt, um die Viskosität des Polymers nicht zu sehr herab zu setzen. Die Gruppe fand au-

ßerdem heraus, dass zu hoher Druck vor der Düse die Verdichtung von Agglomeraten begünstigt. Darüber hinaus untersuchten Lozano et al. anhand der Einarbeitung von  $\text{CaCO}_3$  in Polypropylen die Auswirkung verschiedener Knetblöcke in der Mischzone. Dabei betrachteten sie den Einfluss des Staffelungswinkels und der Breite der Scheiben. Rückfördernde Knetblöcke mit breiteren Scheiben stellten sich dabei als besonders effektiv heraus, um eine gute dispersive Mischwirkung zu erzielen.

Fasulo et al. [51] führten verschiedene Tests durch, um den Einfluss der Prozessparameter auf die Dispergierung und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Dazu wurde zunächst geklärt, in wie weit Temperatur und Druck die Bildung von Agglomeraten beeinflussen, die so stark verfestigt sind, dass sie auch unter Einbringung von Scherkräften nicht mehr zerteilt werden können. Die Parameter (Temperatur, Förderrate, Schneckendrehzahl) wurden bei der Herstellung jeweils in drei Stufen variiert und die spezifische Energie für jede Kombination berechnet. Diese ist abhängig von der Schneckendrehzahl, dem Drehmoment, dem Durchsatz und der Leistung des Extruders und ist ein grobes Maß für die eingebrachte Scherenergie. Die Bewertung der Güte der Dispersion erfolgte mit optischen Analyseverfahren. Die besten Ergebnisse konnten bei geringer Fütterrata, mittlerer Temperatur und hoher Drehzahl ermittelt werden.

Einen modifizierten Extrusionsprozess entwickelten Dupuy und Bussi [52], bei dem die Agglomerate bereits vor der Zugabe des Füllstoffes in den Extruder zerteilt werden. Im von ihnen entwickelten Verfahren, dem „slurry process“, wird der Füllstoff (Kreide) in einer Art flüssigem Schlamm gelöst und mit einer Pumpe zu dem pulverförmigen Polymer (Polypropylen (PP)) im Einzug des Extruders gepumpt. Die Vorteile dieser Verfahrensweise sind:

- Der Füllstoff ist im Schlamm bereits ohne Agglomerate dispergiert
- Füllstoff und Polymer werden bereits im Einzug des Extruders vorgemischt
- Der Verfahrensweg ist länger, und dadurch wird mehr Scherenergie in das Material eingebracht.

Zum Vergleich wurde ein Compound über die „klassische“ Methode hergestellt, bei dem der Füllstoff über einen Sidefeeder zugeführt wurde. Beide Materialien zeigten einen erhöhten E-Modul, die Kerbschlagzähigkeit des im „slurry“ Prozess hergestellten Materials lag wesentlich höher als die des reinen Materials und des klassischen

Compounds. Es zeigte sich auch eine erhebliche Erhöhung der Bruchdehnung im Vergleich zum herkömmlichen Compound, die nur unwesentlich niedriger war als die des reinen Polymers.

Li et al. [8] kombinierten zur Herstellung von Polymer/Schichtsilikat-Nanocompositen einen Einschneckenextruder mit Ultraschall. Neben verschiedenen Thermoplasten (Polyamid 6, PP, Polyethylen) setzten sie zusätzlich einen Phasenvermittler ein, um die Verträglichkeit zwischen Polymer und Füllstoff zu verbessern. Die Schmelze wurde am Austritt des Extruders mit parallel zur Strömungsrichtung verlaufenden Schallwellen beaufschlagt. Zum Vergleich wurde jeweils ein Material ohne Ultraschallbehandlung hergestellt. Beide Composite zeigten im Vergleich zum reinen Material höhere E-Moduln und Zugfestigkeiten, allerdings nahm die Bruchdehnung ab. Die Kennwerte des beschallten Materials waren durchweg besser als die des herkömmlichen Compounds. Vor allem die Bruchdehnung zeigte wesentlich höhere Werte für die beschallten Composite. Die Agglomeration der Partikel wurde durch die Schallwellen verhindert. Bei dem Polyethylen (PE)-Compound führte die Ultraschallbehandlung zu höheren Bruchdehnungen als beim reinen Material. Darüber hinaus schien die Ultraschallbehandlung die Verträglichkeit von Polyamid 6 (PA6) und dem Füllstoff durch Beeinflussung der Zwischenphase zu verbessern. Die Ultraschallwellen beeinflussten auch die Kristallisation der Matrix. Zusammen mit den Partikeln, die zu vermehrtem Keimwachstum führten, trugen sie zu kleineren Kristalliten bei.

Mit dem Effekt der gezielten Auslegung von Doppelschneckenextrudern und den Prozessbedingungen bei der Einarbeitung von  $\text{CaCO}_3$  in Polypropylen beschäftigten sich Bories et al. [53] ausführlich. Der Effekt des Dispergiergrades, welcher an mechanischen Eigenschaften gemessen wurde, wurde ergänzt durch Mikroskopie. Die verwendeten Partikel wurden keiner Oberflächenbehandlung unterzogen und wiesen eine mittlere Partikelgröße von 700 nm auf. Die Versuche wurden an vier unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen durchgeführt. Jeder Aufbau hatte zwei getrennte Zonen mit Knetblöcken: die Aufschmelzzone und die Mischzone. Schnecke 1 und 2 besaßen im Gegensatz zu Schnecke 3 und 4 eine ausgeprägte Plastifizierzone. Die Mischzone war bei allen Schnecken gleich lang, jedoch besaßen Schnecke 1 und 4 auch rückfördernde Elemente. Diese rückfördernden Elemente verursachen eine Fließbehinderung, was in einem hohen Füllgrad, hohem hydrodynamischen Druck und gesteigerten Verweilzeiten in diesen Zonen resultiert. Die nicht agglome-

riert vorliegenden Partikel wurden für jeden Aufbau einmal durch den Haupttrichter und einmal über die Seitenzuführanlage direkt der Polypropylenschmelze zugeführt. Als Ergebnis zeigte sich, dass bei einer Zuführung des  $\text{CaCO}_3$  durch den Haupttrichter die besten Resultate bei der stärksten Aufschmelzzone erzielt werden konnten. Bei Einbringung der Partikel über die Seitenzuführanlage ergaben sich die besten Ergebnisse bei einer hochviskosen Schmelze, welche durch eine „sanfte“ Plastifizierungszone erzielt wurde. Rückfördernde Elemente begünstigten bei jeder Kombination die Bildung von Agglomeraten.

Wagenknecht et al. untersuchten die Compoundqualität für  $\text{CaCO}_3$  – Partikel in Polyamid 6 nach Abstimmung von Material, Compoundiersystem und Prozessparameter. Ein Vergleich der Zuführposition (Haupttrichter und Seiteneinspeisung) zeigte, dass die Schlagzähigkeit wesentlich durch Verwendung der Seiteneinspeisung abgesenkt wurde. Es wurde beschrieben, dass die zusätzliche Mischzone im Plastifizierbereich eine bessere Agglomeratzerteilung und Füllstoffverteilung im Compound bewirkt [54].

Ziel der Studie von Lawal und Kalyon war die Entwicklung eines theoretischen Modells, mit dem sich das distributive Mischverhalten von Ein- und Zweischneckenextrudern analysieren lässt. Dazu wurden verschiedene dynamische Modelle aus der Strömungslehre verwendet, um das Mischverhalten von Förderelementen und Knetblöcken zu beschreiben. Das so entstandene Modell kann zur Auswahl von Schneckenelementen und zur Verbesserung der Prozessparameter herangezogen werden [55].

Gaspar-Cunha et al. [56] beschäftigten sich mit der Definition der Schneckenkonfiguration von Doppelschneckenextrudern mit Hilfe von evolutionären Algorithmen. Es war das Ziel, eine mögliche Vorauswahl von Schneckenelementen für bestimmte Anforderungen des Prozesses treffen zu können.

Todd [57] zeigte auf, dass eine effektive Einarbeitung von Füllstoffen erfolgt, wenn diese durch einen Sidefeeder direkt in das bereits geschmolzene Polymer zugeführt werden. Hierbei wird eine verstärkte Agglomeration der Partikel während der Einarbeitung verhindert und die Anlage vor Verschleiß geschützt. Weiterhin betonte er, dass eine sorgfältige Schneckenauslegung je nach gewünschtem dispersiven oder distributiven Ergebnis sowie eine ausreichende Entgasung essentiell sind.

### 3 Forschungsfrage und deren Abhandlung

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, kann die Einarbeitung von nanoskaligen, keramischen Partikeln zu einer erheblichen Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsprofils von polymeren Werkstoffen führen. Die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen auf thermoplastischer Basis mittels Extrusion ist jedoch bis heute noch ein relativ unerforschtes Thema, da es mittels dieser Technik schwierig ist, die Kräfte, welche zwischen den einzelnen Nanopartikeln wirken, zu überwinden und somit die Agglomerationen aufzubrechen. Trotzdem ist die Extrusion ein extrem interessanter Prozess zur Herstellung von Nanopartikel-versetzten Thermoplasten, da er äußerst wirtschaftlich ist.

Ziel dieser Arbeit ist daher zum einen eine genaue Betrachtungsweise des Extrusionsprozesses zur Erzielung einer Aufspaltung der Agglomerate. Aus diesem Grund werden sowohl die verfahrenstechnischen Parameter, wie Drehzahl oder Durchsatz und die Prozessschritte variiert. Es kann von entscheidender wirtschaftlicher Bedeutung sein, ob eine Einfachextrusion zur Deagglomeration ausreichend ist oder ob lediglich ein Mehrfachextrusionsverfahren über einen hochgefüllten Masterbatch Ziel führend ist. Die Ausführung der Schneckenkonfiguration spielt ebenso eine zentrale Rolle. Über den Schneckenbau kann der Scherenergieeintrag in das Partikel/Matrix-System gesteuert werden. Der Scherenergieeintrag bestimmt wiederum den Grad der Deagglomeration. Aus diesem Grund ist eine genaue Betrachtung des Scherenergieeintrags über der gesamten Verfahrenslänge unabdingbar. Diese wird mittels Simulation berechnet und gibt schließlich über die Wirkungsweise der Doppelschnecke Auskunft. Es ist bedeutend, ein genaues Verständnis des Extrusionsprozesses zu gewinnen, da sonst die Herstellung von mit Nanopartikeln gefüllten Kunststoffen nicht realisiert werden kann.

Zum anderen ist es neben der Prozesstechnik wichtig, nähere Informationen über Partikel/Matrix-Zusammenhänge zu generieren. Es werden zwei Matrices (Polyamid 66 und Polyetheretherketon), verstärkt mit Titandioxid von unterschiedlicher Größenordnung untersucht. Polyamid 66 (PA66) ist ein technischer Kunststoff, welcher verhältnismäßig kostengünstig ist und breite Anwendung findet. Polyetheretherketon (PEEK) hingegen ist ein Hochleistungsthermoplast und sehr kostenintensiv. Die Eigenschaften dieses an sich herausragenden Kunststoffes zu verbessern, ist besonders von Interesse. Hauptziel dieser Untersuchung ist das Erzielen von mechani-

schen Eigenschaftssteigerungen, wie z.B. der Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit. Fragestellungen zum Einfluss der Partikelgröße bzw. des Partikelgehaltes auf Eigenschaftsverbesserungen werden beleuchtet. Um die Wirkungsweise der ausgewählten Partikel besser zu verstehen, werden klassische Kenngrößen wie Schmelz-, Kristallisations- und Glasübergangstemperatur, Kristallinitätsgrad sowie die Anbindung der Partikel an die Matrix und das Bruchverhalten ermittelt. Es ist wichtig, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erstellen zu können.

Abbildung 3.1 zeigt die Vorgehensweise zur Erzielung eines besseren Verständnisses über die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen und die Wirkungsweise der Nanopartikel auf die thermoplastische Matrix. Nur wenn beide Seiten genauestens beleuchtet werden ist eine Steigerung des Eigenschaftsprofils möglich.

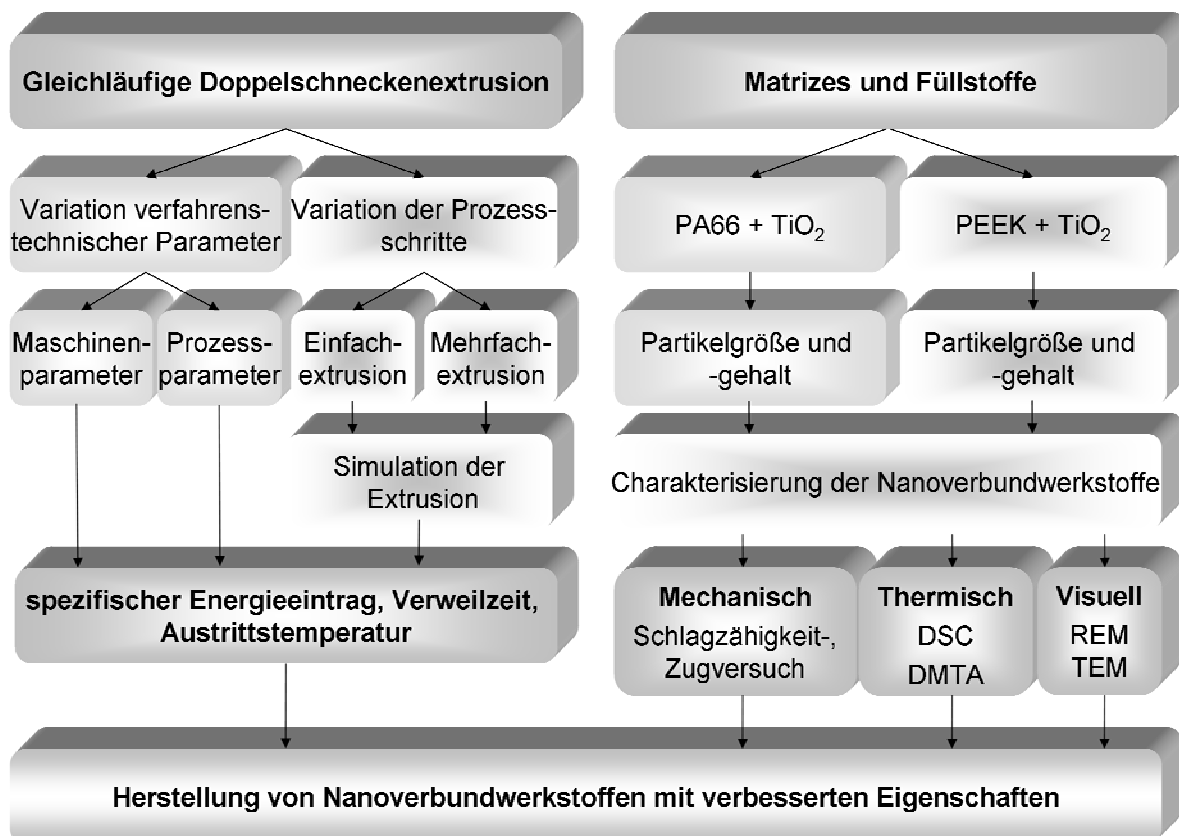


Abb. 3.1: Vorgehensweise zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen mit verbesserten Eigenschaften

## 4 Experimentelles

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Thermoplastische Matrices

Polyamid 66 (PA66)

Die ersten Polyamide wurden 1899 von Gabriel und Maass sowie 1906 bis 1908 von Leuchs und v. Braun im Labormaßstab durch unterschiedliche Verfahren hergestellt. Die Entwicklungsarbeiten für Polyamid 66 begannen 1929 in den USA von Carothers. Ende der 30er Jahre brachte der amerikanische Chemiekonzern Du Pont de Nemours erstmals gesponnene Polyamidfasern unter dem Handelsnamen Nylon auf den Markt. Die aus Nylon hergestellten Strümpfe verkauften sich in Windeseile, waren sie doch eine erschwingliche und praktische Alternative zu den teuren Seidenstrümpfen. Die sehr dünnen Polyamidfasern zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit aus [58,59]. Die ersten hochwertigen PA-Spritzgussteile konnten erst ein Jahrzehnt später, nach Überwindung vieler Schwierigkeiten gewonnen werden. Ein Wendepunkt in der Weiterentwicklung war die Einführung der Spritzgießmaschinen mit Schneckenplastifizierung ab 1956 und die gleichzeitig einsetzende Verbesserung der Rohstoffe in ihren verarbeitungstechnischen und mechanischen Eigenschaften. Dank dieser ausgewogenen mechanischen Eigenschaften sind Polyamide für viele technische Anwendungen, besonders im Maschinenbau, bestens geeignet. Dabei ist Polyamid 66 der Polyamid-Typ mit der größten Härte, Steifheit, Abriebfestigkeit und Formbeständigkeit in der Wärme. PA66 (siehe Abbildung 4.1) wird aus zwei monomeren Ausgangsstoffen, den Grundbausteinen Diamin und Dicarbonsäure, durch Polykondensation hergestellt [59,60]. Bei Polyamid 66 handelt es sich um einen teilkristallinen Thermoplasten.

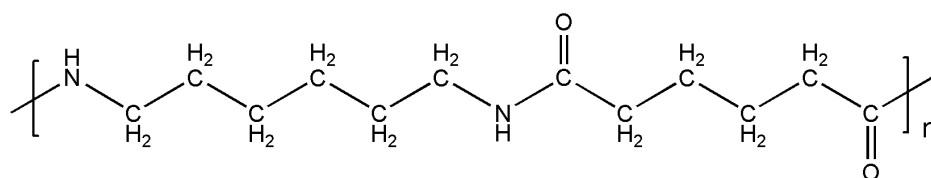


Abb. 4.1: Molekularer Aufbau von Polyamid 66

Heute werden weltweit ca. 2,7 Mio. Tonnen Polyamid pro Jahr für technische Anwendungen eingesetzt [61].



Das in dieser Arbeit verwendete Polyamid 66 wird von der Firma A. Schulmann GmbH, Kerpen, hergestellt und unter dem Handelsnamen Schulamid® 6 MV 14 vertrieben. Ausgewählte Eigenschaften sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

### Polyetheretherketon (PEEK)

Polyetheretherketone wurden erstmalig 1978 von der Firma ICI entwickelt und patentiert. Sie gehören mit einer Glasübergangstemperatur von  $T_g = 143^\circ\text{C}$  und einer Schmelztemperatur von  $T_m = 343^\circ\text{C}$  zu den teilkristallinen Hochleistungsthermoplasten. Die Strukturformel für Polyetheretherketon ist in Abb. 4.2 dargestellt.

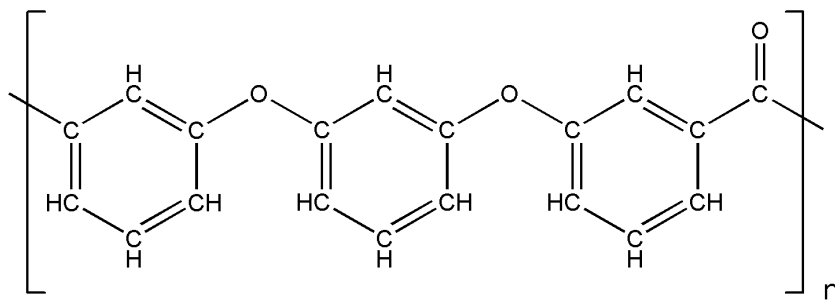


Abb. 4.2: Molekularer Aufbau von Polyetheretherketon

Zu den herausragenden Eigenschaften zählen hohe Zug- und Biegefestigkeit, hohe Schlagzähigkeit, hohe Wechselfestigkeit sowie eine sehr hohe Chemikalien- und Wärmeformbeständigkeit ( $T = 315^\circ\text{C}$ ) [58].

Tab. 4.1: Eigenschaften der verwendeten polymeren Matrices [62,63]

Eigenschaften	PA66	PEEK
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,14	1,3
Streckspannung [MPa]	85	100
Streckdehnung [%]	4	5
Zug-Elastizitätsmodul [MPa]	3000	3500
Charpy-Kerbschlagzähigkeit [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]	5	8
Schmelztemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	260	343
Glasübergangstemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	100	143

In dieser Arbeit kam Polyetheretherketon vom Typ 450G der Firma Victrex Europa GmbH, Hofheim/Ts. zum Einsatz. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

#### 4.1.2 Füllstoffe

Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) kommt in drei Modifikationen unterschiedlicher Kristallstrukturen und damit verschiedener physikalischer Eigenschaften vor: Rutil, Anastas und Brookit. Rutil ist hierbei die thermodynamisch stabilste Form und zusammen mit Anastas von großer technischer Bedeutung. Titandioxid stellt 60 % der weltweiten Pigmentproduktion dar [64]. Das natürlich vorkommende Titandioxid liegt meist in gebundener Form mit Eisen, dem so genannten Ilmenit vor. Zusätzlich wird es in reiner Form an Rutil-haltigen Sandstränden abgebaut. Der 1915 von den Norwegern F. Farup und G. Jebsen entwickelte Sulfatprozess zur Titandioxidherstellung wird seit 1916 industriell angewandt und ist bis heute von Bedeutung. Ausgangsstoffe sind hierbei das natürlich vorkommende Ilmenit zusammen mit Schwefelsäure. Aus diesem Prozess entwickelte sich in den 60iger Jahren der Chloridprozess. Dieses Verfahren zeichnet sich durch seine Lösemittelfreiheit aus und somit können die beim Sulfatprozess entstehenden großen Mengen an Schwefelsäureabfall vermieden werden [65,66,67,68]. In der Regel werden die durch beide Herstellungsprozesse erzeugten  $\text{TiO}_2$ -Partikel einer Oberflächennachbehandlung mit anorganischen oder organischen Stoffen unterzogen. Durch diese Beschichtung können gezielt kolloidchemische und pigmentoptische Eigenschaften, Wetterbeständigkeit und Photostabilität eingestellt werden. Verwendung finden unter anderen hierbei Oxide bzw. Hydroxide des Aluminiums, Siliziums, Zirkoniums sowie Titans [69].

Nach der Herstellung kommt es zur unmittelbaren Agglomeration und Aggregation der primär erzeugten nanoskaligen Partikel. Nach DIN 53 206 versteht man unter Aggregaten einen verwachsenen Verband von flächigen, aneinander gelagerten Primärpartikeln, dessen Oberfläche kleiner ist als die Summe der Oberflächen der Primärteilchen. Sie sind somit über Sinterbrücken miteinander verbunden, die durch rein mechanisches Scheren nicht aufgespaltet werden können (siehe Abbildung 4.3a [70,71]). Agglomerate stellen im Gegensatz hierzu einen nicht verwachsenen Verband von z.B. an Ecken und Kanten aneinander gelagerten Primärteilchen und/oder Aggregaten dar, dessen Gesamtoberfläche von der Summe der Einzeloberflächen

nicht wesentlich abweicht. Das bedeutet, dass durch Kohäsion eine lockere Zusammenballung von singulären Partikeln bzw. Aggregaten entstanden ist (siehe Abbildung 4.3b).

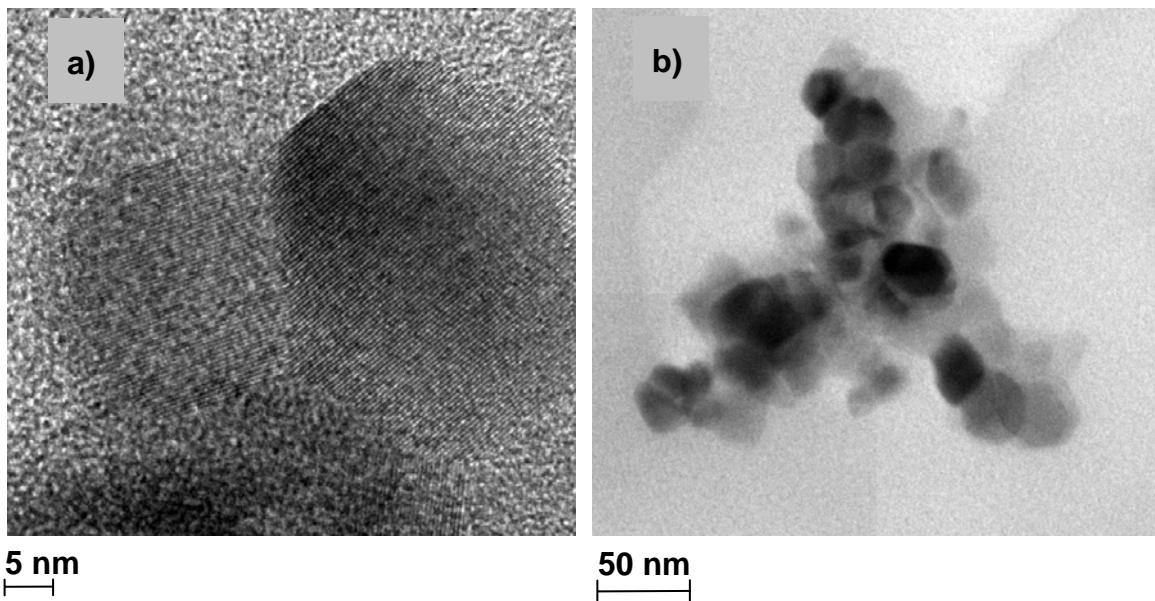


Abb. 4.3: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln: a) Aggregat; b) Agglomerat

Diese können durch Dispergieren (bspw. während der Extrusion) aufgespaltet werden [70,71]. Die Anlagerung loser Partikel zu Agglomeraten wird durch Haftkräfte verursacht. Die wichtigsten Bindemechanismen sind unterteilbar in Mechanismen mit und ohne Materialbrücken. Bei Materialbrücken handelt es sich beispielsweise um Sinterbrücken oder Bindemittel. Die Bindemechanismen ohne Materialbrücken können nach Rumpf [72] durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte und Formschluss verursacht sein. Bei pulverförmigen Materialien sind vor allem van-der-Waals-Kräfte für die Zusammenlagerung ausschlaggebend und bestimmen so die Haftung auch ohne direkten Kontakt zwischen den Partikeln [73]. Van-der-Waals-Kräfte entstehen zwischen Neutramolekülen durch Schwankungen der Elektronendichte der Moleküle. Die Wechselwirkungen sind immer anziehend. Betrachtet man das Gesamtwechselwirkungspotenzial zweier Körper so setzt es sich aus einer anziehenden und einer abstoßenden Komponente zusammen. Somit resultiert auf Grund der Bornschen Abstoßung ein minimaler Haftabstand von 0,4 nm für kolloidale Partikel im Vakuum, bei dem die Haftkraft ihren Maximalwert erreicht. Van-der-Waals-Kräfte besitzen eine ungefähre Reichweite von 100 nm, welche mit größer werdendem Partikelabstand rasch abnimmt. Neben den van-der-Waals-Kräften

wirken elektrostatische Kräfte zwischen den Partikeln. Diese Wechselwirkungen können abstoßende oder anziehende Wirkung haben, je nachdem, ob die betrachtenden Körper gleich- oder gegensinnig geladen sind. Partikel sind aufgrund ihrer Elektroneutralitätsbedingung nicht ionisch geladen. Infolge von triboelektrischer Aufladung bedingt durch Partikelreibung an Wänden, durch Zerkleinerung oder Adsorption von Ladungsträgern können jedoch elektrostatische Kräfte resultieren. Auch Luftfeuchtigkeit kann die Haftkraft zwischen Partikeln aufgrund von entstehender kapillarer Wirkung erhöhen. Vergleicht man die beschriebenen interpartikulären Kräfte, so ist die Reichweite der van-der-Waals-Kräfte deutlich geringer als die der Kapillar- oder elektrostatischen Kräfte. Bei Pulverkollektiven mit sehr kleinen Partikelabständen (etwa  $10^{-8}$  m) sind die van-der-Waals-Kräfte jedoch dominierend [71].

Auch die in dieser Arbeit verwendeten Titandioxid-Partikel werden durch den Sulfat- sowie Chloridprozess erzeugt und liegen in aggregierter und/oder agglomerierter Form vor. Titandioxid ist heutzutage das wichtigste Weißpigment [65] und findet aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften beim Einsatz in polymeren Werkstoffen, wie beispielsweise signifikante Verbesserung der Wetterbeständigkeit, Weißheit und Opazität, Anwendung in vielen Bereichen. So haben sich die Lacke unserer Autos über die Jahre hinsichtlich ihrer Haltbarkeit und Leuchtkraft deutlich gesteigert. Auch im Interieur ist Titandioxid für die Beständigkeit gegen UV-Strahlung der polymeren Bestandteile, wie beispielsweise Zierleisten und Armaturenbretter, sowie hohe Farbintensität verantwortlich. Diese Eigenschaften sind ausschlaggebend für weitere Industriezweige, wie das Druck- und Verlagswesen. Titandioxid verhindert hierbei, dass das Druckbild störende Durchscheinungen zeigt. Auch im Bauwesen sorgt Titandioxid bei Gebäudeanstrichen für Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen und UV-Strahlung des Sonnenlichts sowie gute Deckkraft der Farben. Diese Deckkraft und der Schutz vor UV-Strahlung sind ausschlaggebend für den Einsatz von Titandioxid in der Kosmetikindustrie, beispielsweise in Zahn- und Sonnencremes.

In dieser Arbeit wurden die beiden Matrices mit Titandioxidpartikeln unterschiedlicher Größe verstärkt (siehe Abbildung 4.4). Das von Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, hergestellte Titandioxid vom Typ RM300 ist in der primären Größenordnung von 15 nm und weist eine Oberflächenbeschichtung mit Polyalkoholen auf. Zum Vergleich kam ein 300 nm großes Titandioxid der Firma Kronos Worldwide Inc., Leverkusen, vom Typ 2220 zum Einsatz. Dieses ist mittels Verbindungen von Aluminium

und Silizium auf der Oberfläche stabilisiert und weist keine weiteren Oberflächenbeschichtungen auf.

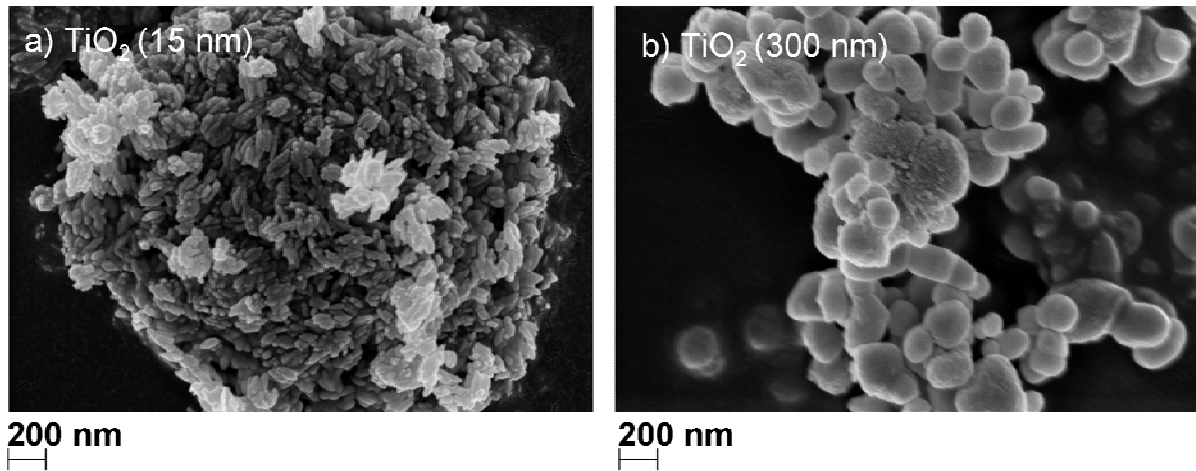


Abb. 4.4: Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahmen von Agglomeraten aus  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit einer primären Größe von a) 15 nm; b) 300 nm

#### 4.2 Material- und Prüfkörperherstellung

Die Herstellung der Materialien im Rahmen dieser Arbeit erfolgte mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder der Firma Berstorff, Hannover, Typ ZE 25A x 44D, abgebildet in Abb. 4.5.

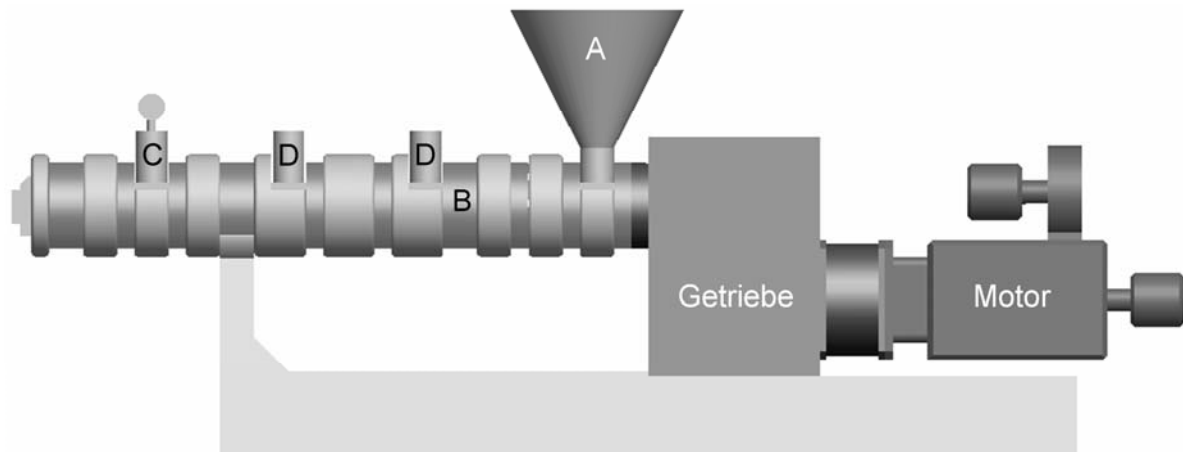


Abb. 4.5: Aufbau des gleichläufigen Doppelschneckenextruders ZE 25A x 44D

Die erste Ziffer bezeichnet den Außendurchmesser der Schnecke in mm und die zweite Ziffer gibt die Schneckenlänge als Vielfaches des Durchmessers an. Damit ergibt sich eine Schneckenlänge von 1100 mm bei einem Außendurchmesser der Elemente von 25 mm. Das Polymergranulat sowie die Partikel wurden über den Ein-

fülltrichter (A) des Extruders oder über den rechten Sidefeeder (B) zugeführt. Die Dosierung der beiden Materialien erfolgte mit einer gravimetrischen Dosieranlage der Firma K-Tron GmbH, Gelnhausen-Hailer.

Zur Entgasung dienten während der Extrusion eine Vakuumentgasung (C) und eine atmosphärische Entlüftung (D). Über die Steuereinheit lässt sich mit Hilfe der zehn Heizzonen ein Temperaturprofil einstellen, das dem jeweiligen Material angepasst werden kann. Am Bildschirm werden während des Extrusionsprozesses Soll- und Ist-Temperaturen für jeden Zylinderabschnitt angezeigt. Diese werden zusammen mit den anderen Parametern, wie Drehzahl, Antriebsleistung, Durchsatz, Schmelztemperatur und –druck vor dem Extrusionswerkzeug zur Dokumentation notiert.

Die Extrusion erfolgte bei einer über der Förderrichtung konstanten Temperatur. Für Polyamid 66 wurde die Extrusion bei einer konstanten Zylindertemperatur von 260°C und für PEEK von 400°C durchgeführt. Die Drehzahl belief sich für die Herstellung der Materialserien (siehe Kapitel 6.2) auf 300 U/min und einem Durchsatz von 9 kg/h. Die Schmelze wurde über das Extrusionswerkzeug zu einem Strang ausgetragen und durch ein Wasserbad, in dem der Strang erstarrte, in einen Granulator eingezo- gen und zerkleinert.

Nach der Extrusion wurden die produzierten Nanoverbundwerkstoffe in Zugprüfstäbe nach DIN EN ISO 3167 vom Typ 1A spritzgegossen. Hierzu kam eine Spritzgießma- schine vom Typ Allrounder 320S der Firma Arburg GmbH, Loßburg, zum Einsatz. Die Herstellung erfolgte nach den von den Herstellern empfohlenen Verarbeitungs- hinweisen [74,75].

### **4.3 Prüfverfahren**

#### **4.3.1 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften**

##### **4.3.1.1 Zugversuch**

Der Zugversuch gilt unter den quasistatischen Prüf- und Messverfahren als der Grundversuch der mechanischen Werkstoffprüfung. Er nimmt trotz des Sachverhal- tes, dass eine reine Zugbelastung in der Praxis eher die Ausnahme darstellt, eine Vorrangstellung unter den Prüfverfahren ein. Alle Prüfungen wurden nach DIN EN ISO 527 an einer Universalprüfmaschine (Zwick 1485, Zwick GmbH, Ulm) bei Raum- temperatur (23°C) sowie 10-30°C unterhalb der materialspezifischen Glasübergangs-

temperatur  $T_g$  durchgeführt. Für Polyamid 66 stellt diese Temperatur (Prüftemperatur entspricht  $80^\circ\text{C}$ ) die Dauergebrauchstemperatur des Materials dar. Diese ist aufgrund der vielfältigen Anwendungen bei dieser Temperatur von besonderem Interesse. PEEK wurde den Prüfungen bei einer Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  unterzogen. Somit fanden die Prüfungen bei einer Temperatur statt, bei der leichte Mikrobrownsche Bewegungen der Molekülketten bereits vorhanden sind. Das Messen direkt bei den Glasübergangstemperaturen führte zu erheblichen Schwankungen in den Messergebnissen und wurde verworfen. Der benutzte Prüfkörper vom Typ 1A wurde entsprechend Norm DIN EN ISO 3167 durch direkte Formgebung mittels Spritzgießen hergestellt. Er besitzt eine parallele Länge von 80 mm. Auf Grund des geringen elastischen Deformationsbereichs bei Kunststoffen wurde der Elastizitätsmodul als Sekantenmodul in den Bereichen zwischen 0,05 bis 0,25 % der normativen Dehnung ermittelt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug hierbei 5 mm/min. Die Kennwerte der Streckspannung und der Streckdehnung wurden ebenso bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt. Unter der Streckspannung versteht man den ersten Spannungswert, bei dem ein Zuwachs der Dehnung ohne Steigerung der Spannung auftritt. Die Streckdehnung ist die Dehnung bei der Streckspannung. Zur Vereinfachung wird in nachfolgender Arbeit die Streckspannung als Zugfestigkeit und die Streckdehnung als Zugdehnung bezeichnet.

#### 4.3.1.2 Kerbschlagbiegeversuch

Neben statischen Beanspruchungen treten in der industriellen Praxis häufig schlag- und stoßartige Belastungen auf. Diese haben eine erhöhte Dehngeschwindigkeit zur Folge, die das Festigkeits- und Bruchverhalten der meisten Kunststoffe in signifikanter Form verändern. Der Schlagbiegeversuch nach Charpy wurde an gekerbten Prüfkörpern in Dreipunktauflage bei Raumtemperatur ( $23^\circ\text{C}$ ) durchgeführt und dient der Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens von Kunststoffen bei schlagartiger Beanspruchung. Er ist in der DIN EN ISO 179 standardisiert. Auch hier wurden die Prüfkörper mittels Spritzgießen nach DIN EN ISO 3167 Typ 1A hergestellt und auf die gewünschte Dimension von  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  gekürzt. Spanabhebend wurde eine Kerbe in den Prüfkörper gearbeitet. Dadurch wurde eine Spannungskonzentration sowie eine Erhöhung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Kerbgrund erreicht. Die Versuche wurden an einer CEAST 6545 Prüfmaschine (CAEST GmbH, Planegg) durchgeführt, bei der ein Schlagpendel mit einer Geschwindigkeit von 2,91 m/s und einer

Energie von 4 Joule die Proben durchschlug. Die Stützweite der Lager betrug 62 mm.

Es traten Reibungsverluste von ca. 0,008 Joule auf. Die absorbierte Schlagenergie konnte direkt abgelesen werden.

### 4.3.2 Charakterisierung der thermischen Eigenschaften

#### 4.3.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer chemischen oder physikalischen Umwandlung eines Stoffes verbraucht oder abgegeben wird. Anhand dieser Werte lassen sich unter anderem charakteristische Größen wie der Glasübergang  $T_g$  amorpher und teilkristalliner Thermoplaste oder der Kristallisationsgrad teilkristalliner Thermoplaste bestimmen. Diese Umwandlungsprozesse bewirken eine Änderung der inneren Energie, der so genannten Enthalpie  $H$ . Die Änderung der Enthalpie

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (4-1)$$

ist hier von zentraler Bedeutung. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  gibt an, wieviel Energie aufgewendet werden muss, um 1 kg eines Stoffes um  $1^\circ\text{C}$  bei konstantem Druck zu erwärmen. Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird der Wärmestrom  $\dot{Q}$ , d.h. die Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse  $m$ , mit einem Kalorimeter gemessen. Mit der Heizrate  $v$  ergibt sich

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (4-2)$$

als der Zusammenhang zwischen den wichtigsten Einflussgrößen Heizrate und Masse.

Prozesse, welche die Enthalpie erhöhen, d.h. für deren Ablauf Energie zugeführt werden muss, bezeichnet man als endotherm. So sind Schmelzen, Verdampfen und der Glasübergang endotherme Prozesse. Im Gegensatz dazu werden die Vorgänge bei denen Energie freigesetzt wird exotherm genannt. Exotherme Vorgänge sind Kristallisation, Härungsverlauf und Zersetzung.

Während der Messung werden die Probe und eine Referenz, meist ein leerer Tiegel, nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt. Die



Temperatur beider Messtiegel wird kontinuierlich gemessen. Solange Probe und Referenz dem Temperaturverlauf gleichermaßen folgen können sind die Wärmeströme vom Ofen in die Tiegel konstant und somit auch die Temperaturdifferenzen der beiden Messstellen. Kommt es jedoch im Probenmaterial durch einen Umwandlungsprozess zu einer Änderung der inneren Energie, führt diese zu einer Änderung der Probentemperatur, während die Referenz weiter dem Temperaturprofil folgt. Diese Änderung macht sich im Kurvenverlauf als Wärmestromänderung bemerkbar [76].

Die Versuche wurden an einer DSC 821 der Firma Mettler-Toledo GmbH, Giessen, nach DIN EN 11357 durchgeführt. Die Proben hatten ein Gewicht von 10 bis 20 mg und wurden in einem verschlossenen Aluminiumtiegel in das Gerät eingesetzt. Anschließend wurden die Proben von 40°C mit 10°C/min auf 300°C für PA66 und auf 420°C für PEEK aufgeheizt, 5 min auf Temperatur gehalten und mit gleicher Rate wieder abgekühlt. Die Heizrate sollte dem zu messenden Effekt angepasst werden. Das erste Aufheizen ermöglicht Aussagen über die mechanische und thermische Vorgeschichte der Probe z.B. die Verarbeitungseinflüsse beim Extrudieren. Die Probe wurde noch ein zweites Mal auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt und wieder abgekühlt. Dieser zweite Durchgang ermöglicht die Bestimmung materialspezifischer Kennwerte, dem von der Verarbeitung unabhängigen Kristallisationsgrad, der Kristallisationstemperatur und dem Schmelzbereich.

Der kristalline Anteil im Verhältnis zu einem Vergleichswert für vollständige Kristallisation ist der Kristallisationsgrad  $X$ . Aus der gemessenen Schmelzenthalpie  $\Delta H$  und dem Literaturwert für 100 % kristallines Material  $\Delta H^0$  kann der Kristallisationsgrad  $X$  der Probe berechnet werden:

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \cdot 100\% \quad (4-3)$$

#### 4.3.2.2 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse werden die mechanischen Eigenschaften eines Probekörpers unter geringer, meist sinusförmiger dynamischer Belastung als Funktion der Zeit, Temperatur und/oder der Frequenz ermittelt. Die aufgebrachte mechanische Beanspruchung hat eine Verformung als Antwortsignal, die hinsichtlich ihrer Amplitude und Phasenverschiebung ausgewertet wird. Der daraus resultierende komplexe Modul kann so je nach Art der aufgebrachten Belastung

(Zug, Druck, Torsion oder Biegung) nach DIN EN ISO 6721-1 berechnet werden. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte komplexe Modul  $E^*$  wird als Quotient zwischen Spannungsamplitude  $\sigma_A$  und Verformungsamplitude  $\varepsilon_A$  berechnet und ist charakteristisch für die Materialsteifigkeit der Probe. Der Betrag von  $E^*$  ist:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (4-4)$$

Der komplexe Modul  $E^*$  lässt sich in den Speichermodul  $E'$  (Realteil) und den Verlustmodul  $E''$  (Imaginärteil) aufteilen. Diese sind von der Frequenz  $\omega$  abhängig. Es gilt:

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (4-5)$$

Der Speichermodul  $E'$  beschreibt die elastischen Eigenschaften eines Werkstoffes und ist proportional zu der während einer Belastungsperiode elastisch gespeicherten Arbeit. Dagegen ist der Verlustmodul  $E''$  proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode in das Material abgegeben wird, also verloren geht.  $E''$  spiegelt die viskosen Eigenschaften des Materials wider. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  ist definiert als das Verhältnis von Verlust- und Speichermodul:

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (4-6)$$

Er ist ein Maß für die innere Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Der Wert von  $\tan \delta$  hat sein Maximum im Glasübergangsbereich. Bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  sind die Molekülketten so beweglich, dass sie der äußeren Belastung gerade so folgen können. Es wird ein Maximum an innerer Reibung und nichtelastischer Verformung umgesetzt. DMTA-Messungen eignen sich daher für eine genaue Bestimmung des Glasüberganges [76].

Die Messungen wurden als Zugversuche an einer Gabo Qualimeter Eplexor 150 N Prüfeinrichtung (Gabo Qualimeter GmbH, Filderstadt) durchgeführt. Die Proben wurden aus einem spritzgegossenen Universalprüfstab auf eine Länge von 50 mm zugeschnitten. Die Einspannlänge zwischen den Klemmbacken in der Probenkammer betrug 30 mm. Während des Versuchs wurde je nach Polymer in einem Temperaturbereich von  $-140^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  gemessen. Die Probe

wurde dabei mit einer konstanten Last von 20 N belastet, zusätzlich wurde eine sinusförmige dynamische Last von 10 N bei einer Frequenz von 10 Hz aufgebracht.

### 4.3.3 Visualisierung der Mikrostruktur

Mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie ist es Forschern heutzutage möglich, in nanoskalige Strukturen vorzudringen, diese zu visualisieren und zu beschreiben.

#### 4.3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) ist zum Sichtbarmachen von Bruchflächen und somit Untersuchen von Bruchmechanismen essentiell, da zur Bestimmung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Nanometerbereich die Kenntnis über das Verhalten der Partikel in seiner polymeren Umgebung und ihrer Anbindung notwendig ist. Die Dispergierung bzw. der Grad der Deagglomeration kann mittels Visualisierung von Schliffoberflächen der jeweiligen Composite durch Verwendung von Rückstreuelektronen erfolgen. Das eingesetzte REM Zeiss Supra 40VP (Carl Zeiss AG, Göttingen) ist ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop und somit ein ultrahochauflösendes Mikroskop der neuesten Generation. Werden Probenoberflächen mit dem Primärelektronenstrahl abgetastet, so entstehen Sekundärprodukte, die für die bildliche Darstellung Verwendung finden. In dieser Arbeit wurden Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen detektiert (siehe Abbildung 4.6).

Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuung der Primärelektronen am Atomkern oder an den Elektronen der Atomhülle des Probenmaterials und sind niederenergetisch ( $< 50$  eV).

Nur Sekundärelektronen entstehen im oberen Bereich der Anregungsbirne und tragen somit eine direkte Information der Probenoberfläche mit sich. Diese Methode wird also zur Abbildung der Oberflächentopographie der zu untersuchenden Proben (siehe Abbildung 4.7a) eingesetzt. Eine genaue Detektierung der Bruchmechanismen sowie das Sichtbarmachen einer eventuellen Partikel/Matrix-Anhaftung können durch diese Methode Aufklärung finden.

Rückstreuelektronen sind Elektronen, die eine größere Energie als 50 eV besitzen. Sie werden durch elastische Streuungen in einem wesentlich tieferen Bereich des

Anregungsvolumens erzeugt und tragen somit eine Tiefeninformation mit sich. Dies äußert sich in hohen Materialkontrasten.

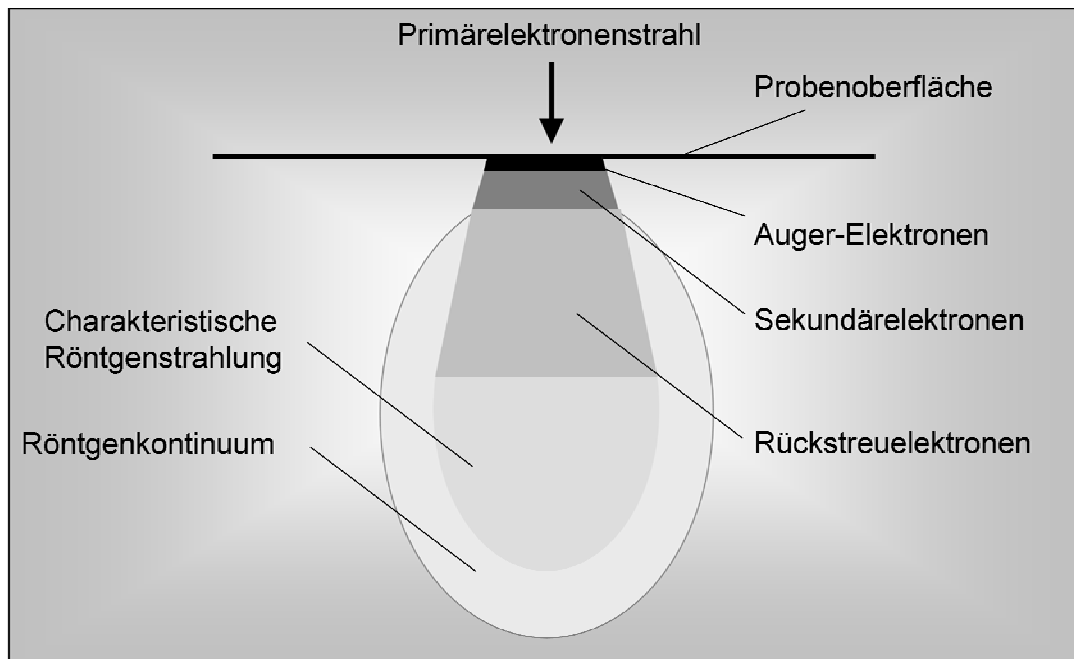


Abb. 4.6: Entstehende „Anregungsbirne“ bei Beschuss eines Werkstoffes mit Primärelektronen im Rasterelektronenmikroskop

Diese Methode eignet sich somit hervorragend dazu, Partikel in der Matrix sichtbar zu machen, um somit mögliche bestehende Agglomerate und die Partikel/Agglomeratverteilung zu dokumentieren (siehe Abbildung 4.7b). Im Rahmen dieser Arbeit diente diese Methode zur Detektion von nicht aufgespalteten Restagglomeraten. Grundsätzlich sind die Partikel innerhalb der Matrix zu einem hohen Grad deagglomeriert und liegen als singuläre Partikel oder kleine Agglomerate vor. Dennoch gibt es Composite, welche noch eine hohe Anzahl an Restagglomeraten haben. Diese wirken sich erheblich auf die mechanischen Eigenschaften des Nanoverbundwerkstoffes aus. Aus diesem Grund werden an Hand von Schliffen die produzierten Materialien auf diese Restagglomerate hin untersucht.

Zur Auswertung der Agglomerathäufigkeiten, welche größer als  $1\ \mu\text{m}$  sind und somit die Materialeigenschaften stark beeinflussen, dient die Bildanalysesoftware Analysdocu von Olympus Softimaging Systems GmbH, Münster. Somit können ausgehend von der Häufigkeit bestimmter Agglomeratgrößen Rückschlüsse auf die Effektivität der verwendeten Extrusionsparameter/-prozesse gewonnen werden.

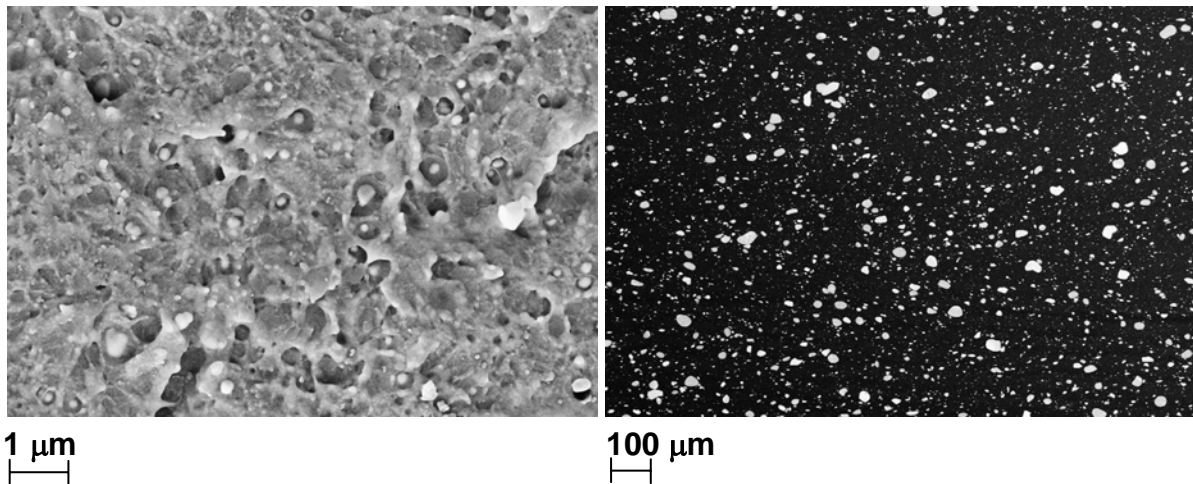


Abb. 4.7: a) Gute räumliche Darstellung durch den SE-2 Detektor an einer Bruchfläche; b) REM-Aufnahme eines Schliffes bei dem der Materialkontrast dominiert und Restagglomerate sichtbar sind

Zur Bestimmung des Volumengehaltes an Restagglomeraten, welcher auf den einzelnen REM-Bildern ersichtlich wird, wird die Methode der quantitativen Gefügeanalyse angewandt. Schatt [77] beschrieb, dass folgender Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil einer Phase und ihrem Flächenanteil besteht:

$$V_v = A_A \quad (4-7)$$

In Beziehung 4-7 bedeuten vereinbarungsgemäß:

$$V_v = V/V_T \quad (4-8)$$

auf das Testvolumen  $V_T$  bezogenes Volumen  $V$  einer Phase

$$A_A = A_a/A_T \quad (4-9)$$

auf eine Testfläche  $A_T$  bezogene Fläche  $A_a$  einer Phase.

Somit ist der Volumenanteil einer Phase dem Flächenanteil gleichzusetzen.

Alle Proben wurden vor der Untersuchung mit einem Sputtergerät (SCD-050, Balzers AG, Wiesbaden) mit Pt/Pd beschichtet, um eine elektrostatische Aufladung während der Messung und somit ein „Verwackeln“ der Bilder zu vermeiden. Die Sputterzeit betrug  $t = 70$  s bei einem Strom von 40 mA.

#### 4.3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht im Vergleich zu vorher beschriebenen Rasterelektronenmikroskop weitaus höhere Vergrößerungen bei optimaler

Bildschärfe. Aus den zu untersuchenden Probenmaterialien werden Dünnschnitte mit einer max. Dicke von 100 nm hergestellt, welche nach Einbringung in die Probenkammer mit dem Elektronenstrahl durchleuchtet werden. Mit Hilfe dieser Technik können Strukturen im Nanometerbereich sehr deutlich gemacht werden. Fragen, wie groß eventuell bestehende Agglomerationen sind, oder wie die Beschaffenheit der Partikelverteilung ist, können geklärt werden. Weiterhin ist es auch möglich, kristalline Bereiche der Partikel (siehe Abb. 4.3a) sichtbar zu machen, so dass eventuell vorliegende Aggregate aufgezeigt werden können.

Die Aufnahmen von Abbildung 4.3 sind an der Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH, Kaiserslautern aufgenommen worden, während alle weiteren Proben an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, in Halle/Saale untersucht wurden.

#### **4.3.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC, PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz) können die Molmasse und die Molmassenverteilung von Polymeren bestimmt werden. Alle zu untersuchenden Materialien wurden in 0,2 %iger Lösung Hexafluorisopropanol gelöst. Die Proben wurden dabei nicht filtriert, da hochmolekulare Komponenten und Partikel durch den Filter ausgesondert werden. Ein Injektionsvolumen von 100  $\mu\text{L}$  einer Probe wurde in das Säulensystem eingespritzt, welches Gele mit definierter Porengröße enthält. Die Porendurchmesser dieses Trägers liegen zwischen 10 – 1000 nm. In diesen Säulen werden die gelösten Makromoleküle des Polymers nach ihrer molekularen Größe bzw. ihrem hydrodynamisch wirksamen Volumen getrennt. Zuerst verlassen die Makromoleküle mit einem großen, dann mit einem mittleren und zum Schluss mit einem kleinen hydrodynamischen Volumen die Säulen, da die makromolekularen Knäuel, welche in die Poren des Gels passen, dort unterschiedlich lange zurückgehalten werden.

Als Ergebnis wird eine Elutionskurve, d.h. die Konzentration der eluierten Moleküle als Funktion des Elutionsvolumens, erhalten. Die Konzentrationen wurden durch so genannte Konzentrationsdetektoren, hier Brechungsindexdetektoren, bestimmt.

Die Versuche wurden von Mitarbeitern des Firma Currenta GmbH, Leverkusen, durchgeführt.

## 5 Theoretisches Konzept zur Simulation des Prozessverhaltens eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders

Computerprogramme, welche das Prozessverhalten von Gleichdrall-Doppelschneckenextrudern simulieren können, sind heutzutage zu wichtigen Hilfen für Compoundeure geworden. Simulationssoftware dient zur Optimierung von Prozessbedingungen und Schneckenkonfigurationen unter Einsparung von Zeit und Materialressourcen. Hierbei können „online“ gewonnene, also gemessene Prozessgrößen mit den theoretisch berechneten Werten verglichen und somit sukzessive ein höheres Prozessverständnis entwickelt werden [78].

Eine mögliche Unterteilung von Modellierungsansätzen ergibt sich durch die räumlichen Modelldimensionen: 0-, 1-, 2- und 3-dimensional. Wird eine reine Bilanzierung der Gesamtschnecke oder einzelner Abschnitte durchgeführt, bezeichnet man den Modellierungsansatz als 0-dimensional. Bei der 1-dimensionalen Schnecke wird die Schnecke als Linie aufgefasst. Längs dieser Linie laufen die einzelnen verfahrenstechnischen Aufgabenstellungen (Einzug, Plastifizieren, etc.) ab. Um entstehende Temperaturspitzen im Querschnitt, beispielsweise im Schneckenkamm, berechnen zu können müssen die Modelldimensionen mindestens 2-, besser 3-dimensional sein. Mit steigender Modelldimension steigt auch die Modelltiefe. Demgegenüber steht jedoch die Möglichkeit der Abbildung des Gesamtprozesses. 2- bzw. 3-dimensionale Modelle können bislang nicht die Gesamtschnecke abbilden und sind somit zur Beschreibung des Dispergierprozesses ungeeignet [79].

Das angewendete Softwareprogramm SIGMA (Universität Paderborn, Institut für Kunststofftechnik) basiert auf einem 1-dimensionalen Modell: dem ebenen Rinnenmodell [80].

Es wird von einem abgewickelten Schneckenzyylinder und ebenen Schneckenkanälen ausgegangen, wobei die Abwicklung am Schneckenaußendurchmesser erfolgt. Der Schneckenzyylinder gilt als rotierend, während die Schnecken an ihrer Position verweilen. Es ergibt sich somit ein physikalisches Ersatzmodell (siehe Abb. 5.1) mit  $k$  parallelen Kanälen, über die sich eine Platte mit der Geschwindigkeit  $v_0$  unter dem Gangsteigungswinkel  $\varphi_S$  bewegt.

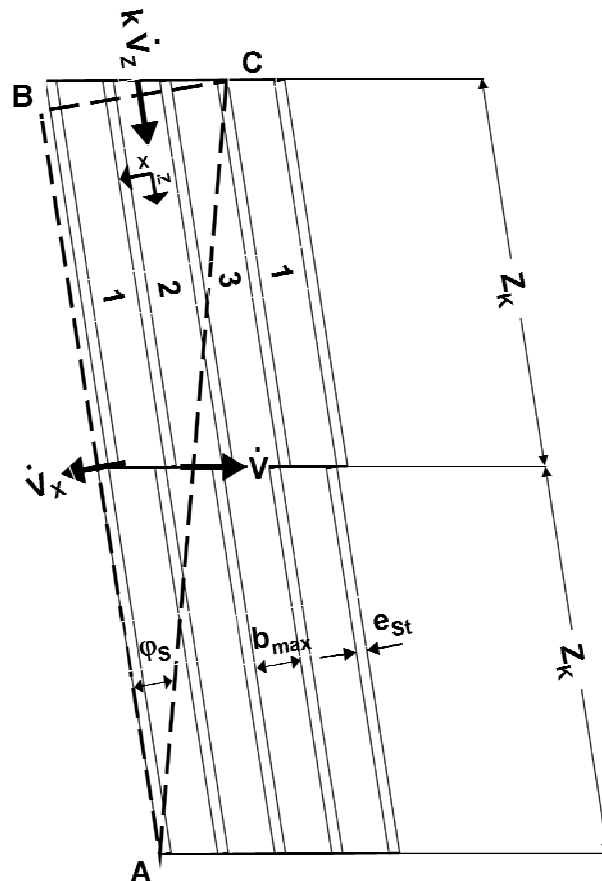


Abb. 5.1: Rinnenmodell für Fördererlemente (Gangzahl  $i = 2$ ) [80]

Die Anzahl  $k$  der parallelen Kanäle ergibt sich aus dem für die Volumenstrombilanz maßgeblichen Kontrollraum mit den Eckpunkten ABC:

$$k = 2k' - 1 + \frac{\phi \cdot k'}{\pi} \quad (5-1)$$

$k'$  = Gangzahl,  $\phi$  = Kammwinkel,  $Z_k$  ist die abgewinkelte freie Länge zwischen zwei Eingriffsbereichen:

$$Z_k = \frac{\left( \pi - \frac{\Omega}{2} \right) \cdot D}{\cos \varphi_s} \quad (5-2)$$

$\Omega$  = Eingriffswinkel,  $D$  = Schneckenaußendurchmesser,  $\varphi_s$  = Gangsteigungswinkel

Der für das Rinnenmodell berechenbare Volumenstrom  $\dot{V}$  eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders ergibt sich unter Berücksichtigung der Leckströmung zu:



$$\dot{V} = k \cdot \dot{V}_{\text{Kanal}} \pm \dot{V}_{\text{Leck}} \quad (5-3)$$

$\dot{V}$  = Volumenstrom,  $\dot{V}_{\text{Kanal}}$  = Volumenstrom im Schneckenkanal,  $\dot{V}_{\text{Leck}}$  = Leckvolumenstrom

Das negative Vorzeichen gilt für Förder- und das positive Vorzeichen für Rückförder-elemente.  $\dot{V}$  ist der Volumenstrom, der dem System durch die Dosierung aufgezungen wird.

Die Geschwindigkeit  $v_0$  des abgewickelten Zylinders ist gleich der Umfangsgeschwindigkeit am Außendurchmesser  $D$  der mit der Schneckendrehzahl  $n$  rotierenden Schnecke.

$$v_0 = D \cdot \pi \cdot n \quad (5-4)$$

Diese Geschwindigkeit kann in eine Komponente in Schneckenkanalrichtung

$$v_{0z} = v_0 \cdot \cos \varphi_s \quad (5-5)$$

$\varphi_s$  = Gangsteigungswinkel am Schneckenaußendurchmesser

und in eine Komponente orthogonal zu den Stegen

$$v_{0x} = v_0 \cdot \sin \varphi_s \quad (5-6)$$

zerlegt werden.

Knetblöcke können analog zu Förderelementen behandelt werden, wenn ein entsprechendes Ersatzmodell (Abb. 5.2) zugrunde gelegt wird.

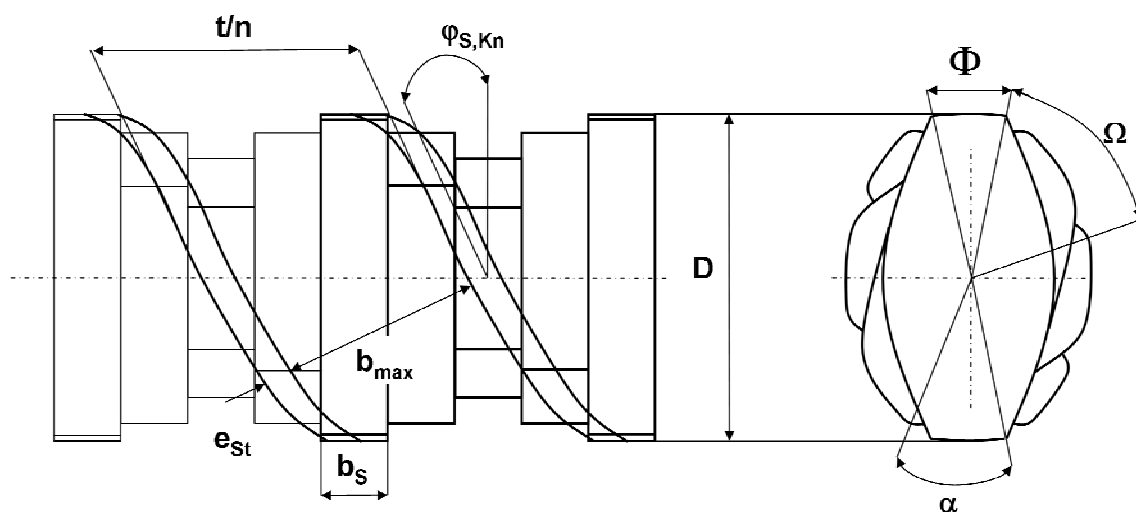


Abb. 5.2: Ersatzmodell für förderaktive Knetelemente [80]

Hierbei wird die diskontinuierliche Geometrie in Axialrichtung durch eine kontinuierliche ersetzt. Dies ist zulässig da, bei gleicher Gangzahl, Fördererlemente und Knetblöcke das gleiche Schneckenprofil im Stirnschnitt besitzen.

Der Gangsteigungswinkel des Ersatzkanals  $\varphi_{S,Kn}$  kann mit

$$\varphi_{S,Kn} = \arctan\left(\frac{2b_s}{\alpha D}\right) \quad (5-7)$$

bestimmt werden.  $b_s$  ist die Breite der Knetscheibe und  $\alpha$  der Versatzwinkel benachbarter Knetscheiben.

Die planare Abwicklung erfolgt analog der des Fördererlementes am Schneckenaußendurchmesser (siehe Abb. 5.3).

Werden die Knetscheiben unter einem Versatzwinkel von  $\alpha = \pi/n$  angeordnet, wobei  $n$  die Gangzahl ist, so bildet sich keine bevorzugte Förderrichtung des Knetblocks aus.

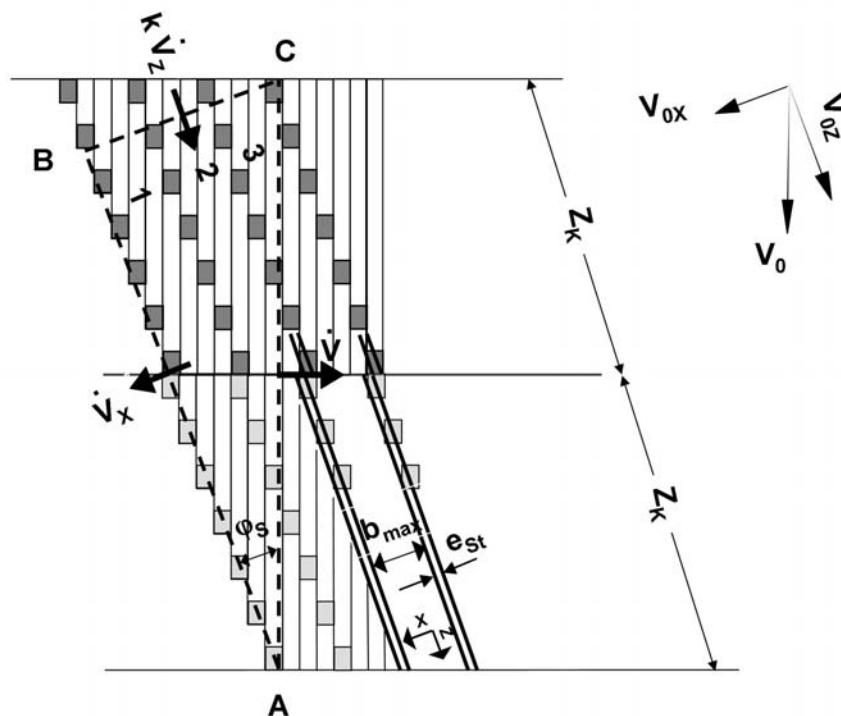


Abb. 5.3: Rinnenmodell für förderaktive Knetelemente [80]

Zur Simulation ist es wichtig, den Doppelschneckenextruder als Plastifizieraggregat zu betrachten. Wichtige Faktoren sind hierbei der Schneckenfüllgrad, das Aufschmelzprofil des Polymers sowie die aufgebrauchte Leistung und der spezifische Scherenergieeintrag.

### Schneckenfüllgrade

Ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder wird typischerweise unterdosiert gefahren und somit sind die Schneckenkanäle in weiten Bereichen teilgefüllt. Zur Charakterisierung der Teilbefüllung wird der Füllgrad  $f$  als Verhältnis von tatsächlich gefüllter Kanalquerschnittsfläche  $A_f$  zur Gesamtkanalquerschnittsfläche  $A$  gesetzt.

$$f = \frac{A_f}{A} \quad (5-8)$$

Ergibt sich ein Füllgrad  $f = 1$ , so sind die Schneckenkanäle vollständig gefüllt, ein Füllgrad  $f = 0$  zeichnet leere Schneckenkanäle auf. Wird der Füllgrad variiert, ändern sich die Verfahrenscharakteristika der Extrusion, wie beispielsweise die Verweilzeit, die Schubspannungen und die Temperaturen, welchen die Schmelze ausgesetzt sind.

Bei Betrachtung des Rinnenmodells kann der Füllgrad als Verhältnis vom dimensionslosen Durchsatz  $\pi_v$  zu dem Faktor  $\phi_1$  berechnet werden.

$$\pi_v = f \cdot \phi_1 \quad (5-9)$$

Durch den Faktor  $\phi_1$  wird berücksichtigt, dass es durch die Zirkulationsströmungen zu einer geringeren Förderkapazität des Elementes kommt als bei einer reinen eindimensionalen Strömung. Für eine reine eindimensionale Strömung gilt  $\phi_1 = 1$  [81].

### Aufschmelzprofil

Der Aufschmelzvorgang ist ausschlaggebend für den Extrusionsprozess. Er beeinflusst die Temperaturerhöhung entlang der Schneckenkonfiguration sowie das Homogenisierungsverhalten. Zur Berechnung ist es notwendig, zwischen zwei Modellkonzepten zu unterscheiden. Differenzierungskriterium ist zum einen der Durchmesser der Feststoffpartikel (Granulate), welche es aufzuschmelzen gilt, sowie die Randbedingungen, die in der Feststoffförderzone vorliegen. Der eigentliche Schmelzvorgang beginnt in einem vollständig gefüllten Schneckenabschnitt, in dem das Fließen beispielsweise durch rückfördernde Elemente behindert ist. Das Fördern der Feststoffe resultiert in einer Temperaturerhöhung derselben und in einem beginnenden Schmelzen der Oberfläche der Partikel, bedingt durch den Kontakt mit der Zylinderwand. Zu Beginn des Aufschmelzprozesses liegen die Feststoffpartikel in der kontinuierlichen Schmelzephase eingebettet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass

in diesem aufgestauten Schneckenabschnitt die Geschwindigkeit in Fließrichtung langsamer ist als die der Feststoffförderzone. Somit werden die Partikel in die Schmelzphase transportiert. Dieser Aufschmelzverlauf ist nur gültig für bestimmte Feststoffdimensionen, wie beispielsweise herkömmliches Kunststoffgranulat, und wird als Aufschmelzmodell für dispers verteilte Feststoffe bezeichnet. Zur Berechnung dieses Modells findet das von Anshul [82] vorgestellte modifizierte Tadmor-Modell seine Anwendung.

Wird der aufzuschmelzende Kunststoff pulver- oder griesförmig dem Extruder zugeführt, ist der zu beobachtende Aufschmelzvorgang vergleichbar mit einem Einschneckenextruder. An den in der Feststoffförderzone bestehenden partiellen Feststoffansammlungen kommt es zu Reibungskräften, welche in einer Kompaktierung des pulver- bzw. griesförmigen Feststoffes resultieren. Dieses Konzept wird als Aufschmelzmodell für kompaktierte Feststoffe bezeichnet. Die Schmelze sammelt sich in einem zunehmenden Schmelzpool, welcher das Feststoffbett an die passive Flanke drückt. Das Feststoffbett bleibt jedoch nicht wie beim Einschneckenextruder bis zum völligen Aufschmelzen bestehen, sondern zerteilt sich auf Grund von Dehn- und Scherströmungen in Knetelementen.

Zur mathematischen Beschreibung des Aufschmelzprofils von gleichläufigen Doppelschneckenextrudern sind die Ermittlung des Ortes des Aufschmelzbeginnes und die Aufschmelzverlaufsberechnung notwendig. Der Ort des Aufschmelzbeginnes wird vereinfachend mit dem Ort der ersten Vollenfüllung der Schnecken gleichgesetzt. Die ausführlichen Berechnungen sind einschlägiger Literatur [41,80,81,83] zu entnehmen und werden in Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt.

### **Leistung**

Die gesamte aufzubringende Leistung ist zusammengesetzt aus den Anteilen der Feststoff- und Mischreibung im Einzug, der Leistung im Eingriffsbereich beider Schnecken, der Leistung im Radialspalt, der Leistung im Schmelzefilm zwischen Feststoff und Zylinderwand, der Leistung im Schmelzewirbel und im Schmelzebereich.

Die Leistung kann allgemein mit der Gleichung

$$L = \int_0^z \int_{-\frac{\bar{b}}{2}}^{+\frac{\bar{b}}{2}} (\tau_{0x} \cdot v_{0x} + \tau_{0z} v_{0z}) dx dz \quad (5-10)$$

beschrieben werden, wobei  $z$  die Zonenlänge,  $\bar{b}$  die Kanalbreite,  $\tau_{0x}$  die Wandschubspannung in  $x$ -Richtung,  $\tau_{0z}$  die Wandschubspannung in  $z$ -Richtung,  $v_{0x}$  die  $x$ -Komponente der Umfangsgeschwindigkeit und  $v_{0z}$  die  $z$ -Komponente der Umfangsgeschwindigkeit darstellt [41,81].

### Datenbasis zur Simulation mittels SIGMA Software [41,80]

Als Input-Parameter zur Simulationsberechnung des Prozessverhaltens werden Materialkenndaten, Verfahrensparameter und Geometriegrößen benötigt. Neben den beschriebenen Modellen existiert eine Vielzahl von Berechnungsmodellen, die für eine sinnvolle Abbildung des Prozesses notwendig sind. Diese geben Aussage über beispielsweise die Verweilzeit bzw. die Verweilzeitverteilung oder über die Misch- und Dispergiereistung der Schneckenanordnung. Für alle Größen gibt es heutzutage Berechnungsmodelle. Eine sinnvolle mathematische Beschreibung des Prozessverhaltens mit Hilfe von unabhängigen Prozessmodellen kann nur erfolgen, wenn auch Wechselwirkungen zwischen ihnen berücksichtigt werden (siehe Abb. 5.4).

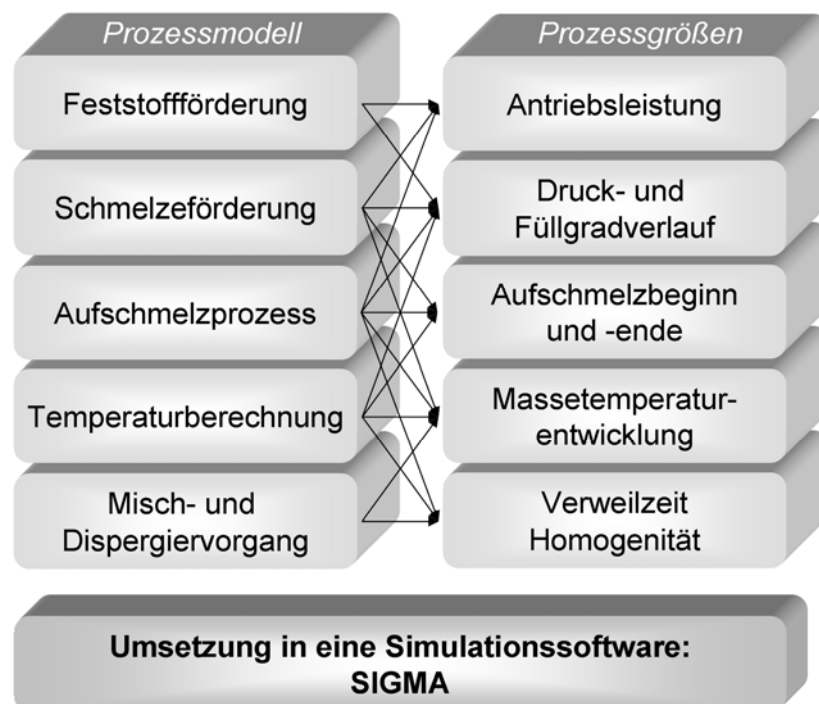


Abb. 5.4: Zusammenspiel zwischen Prozessmodellen und Prozessgrößen [83]

Das modulare Design eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders kann bei den Simulationen berücksichtigt werden, da Fördererelemente, Knetblöcke, unterschiedliche Zylinderbauweisen, Entgasungen etc., im Programm zur Verfügung stehen. Für die Simulation von Verfahrensaufgaben im Split-Feed-Verfahren (d.h. die Zugabe von Granulaten oder Füllstoffen erfolgt an unterschiedlichen Stellen der Verfahrenszone) können darüber hinaus Materialstufen definiert werden.

Die Materialkenndaten werden eingeteilt in rheologische Eigenschaften, thermodynamische Einheiten und Dichten. Die Rheologie der Schmelze kann entweder über das Carreau-WLF-Gesetz beschrieben werden oder über den Potenzansatz von Ostwald und de Waele [1].

Die Verfahrensparameter geben die Schneckengeschwindigkeit, den Durchsatz, die Zylindertemperaturen, etc. wieder.

Zu beachten ist, dass die während der Simulation verwendeten Modelle konstante Geometriegrößen und Randbedingungen voraussetzen. Diese sind aber entlang der Schnecken- und Zylinderkonfiguration auf Grund von Überlagerungen verschiedener Funktions- und Temperaturzonen nicht für den Extruder als Ganzes gegeben. Aus diesem Grund wird das Verfahrensteil zur Simulation in Bereiche gleicher Geometriegrößen und Randbedingungen unterteilt.

Bis eine Anzahl von insgesamt 100 Teilzonen erreicht ist, wird eine weitere Halbierung der jeweils längsten Zonen durchgeführt. Es entsteht eine feine Diskretisierung mit nicht konstanten Zonenlängen. Zur Erhaltung einer vertretbaren Berechnungszeit werden die Modelle entkoppelt von einander berechnet. Um dennoch die Wechselwirkungen zwischen den rheologischen und thermodynamischen Größen zu ermöglichen werden Iterationsschleifen eingeführt (siehe Abbildung 5.5).

Zu einer ersten Bestimmung von Druckverlauf und Füllgrad wird ein Starttemperaturprofil eingegeben. Hieraus lassen sich alle weiteren Berechnungen, wie beispielsweise auch die Temperaturverlaufsberechnung, durchführen. Nach dieser ersten Simulation wird eine weitere Iterationsschleife durchgeführt, die in einer konvergenten Lösung resultiert.

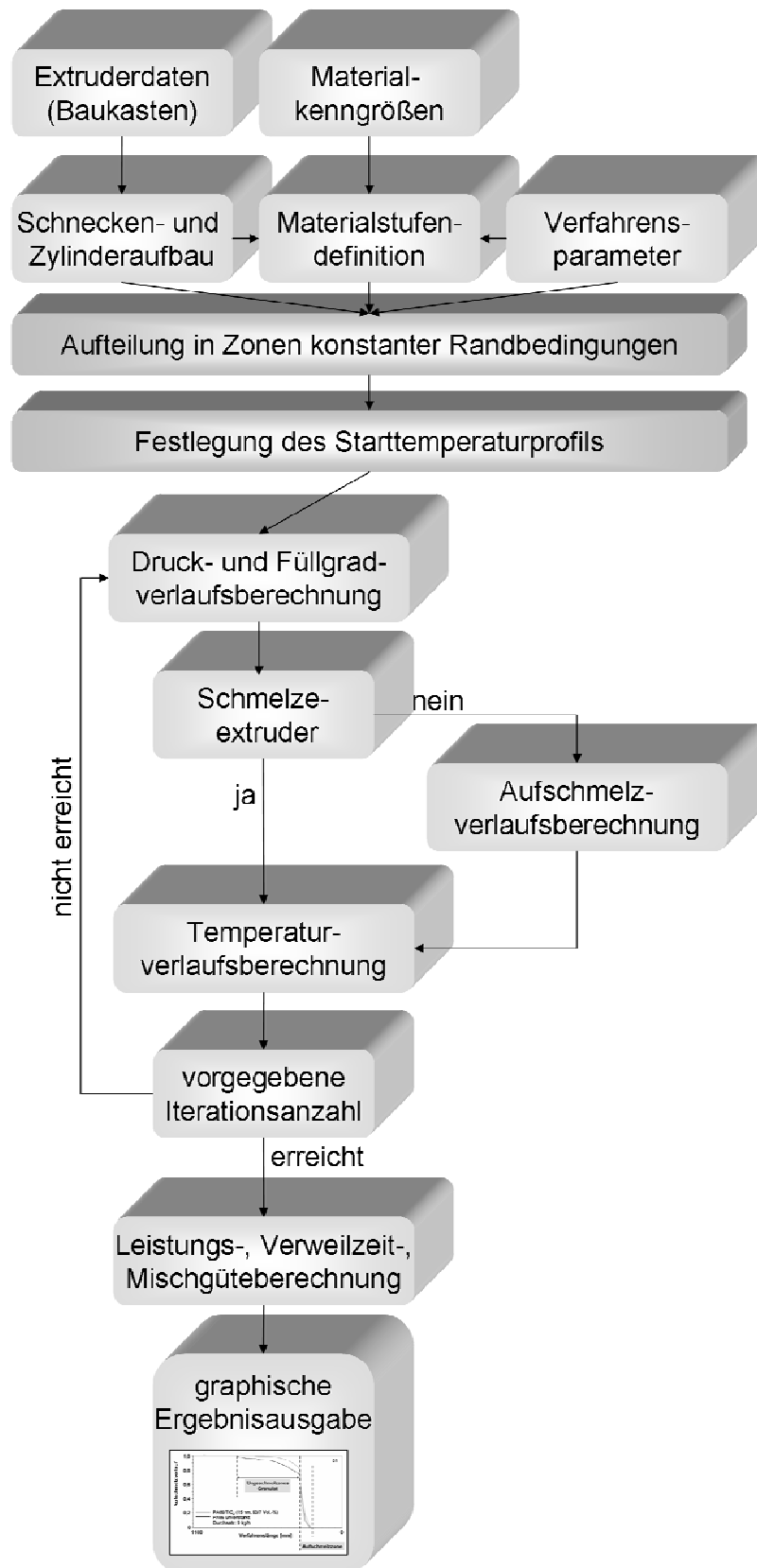


Abb. 5.5: Programmablauf in SIGMA [80]

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Einfluss der Verarbeitungstechnologie auf die Füllstoffverteilung von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen

#### 6.1.1 Vorgehen

Abbildung 6.1 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Bestimmung des Einflusses der Verarbeitungstechnologie auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen.

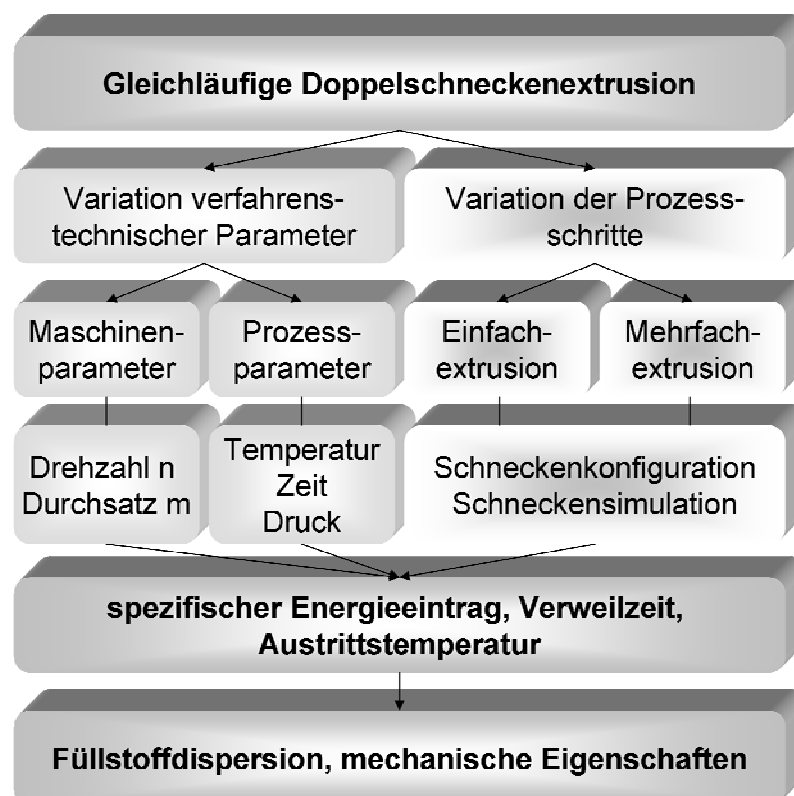


Abb. 6.1: Vorgehen zur Bestimmung des Einflusses der Verarbeitungstechnologie auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen

In einem ersten Schritt werden die verfahrenstechnischen Parameter, also die Maschinen und Prozessparameter, wie Drehzahl, Durchsatz und Temperatur sowie ihre Auswirkungen auf das entstehende Compound untersucht. Hierzu werden Nanopartikel und Polymergranulat über den Haupttrichter dem Verfahrensteil der Maschine zugegeben und die entsprechenden Parameter variiert. Verfahrenstechnische Größen, wie Leistung, Verweilzeit und Ausstoßtemperatur können direkt online während der Versuchsreihen detektiert werden. Die entstehenden Compounds wer-



den anschließend mikroskopisch auf Restagglomerationen<sup>5</sup> untersucht und die mechanischen Eigenschaften getestet. Es können Zusammenhänge zwischen den erzielten Resultaten und den verfahrenstechnischen Parametern erstellt werden.

In einem zweiten Schritt kommt es zu einer gezielten Variation der Prozessschritte. Entscheidend ist hierbei, immer das Augenmerk auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu legen. Die Herstellung von Nanocompositen über ein Masterbatchverfahren, also eine Mehrfachextrusion, garantiert erhöhte Verweilzeiten und einen erhöhten Leistungseintrag, welches sich beides in einer gesteigerten Deagglomeration widerspiegeln sollte. Um mit einer Einfachextrusion vergleichbare Ergebnisse erzielen zu können, werden unterschiedliche Schnecken- und Maschinenkonfigurationen geprüft. Die Erzeugung von gesteigerten Verweilzeiten und Scherenergieeinträgen liegt im Vordergrund. Unterstützend wird ein Schwerpunkt auf die Simulation des Scherenergieeintrages über der gesamten Verfahrenzone gelegt. Mit Hilfe dieser Simulation sollen prozesstechnische Vorgänge zur Aufspaltung der Agglomerationen untersucht und aufgeklärt werden.

Der Einfluss der Verarbeitungstechnologie auf die Füllstoffverteilung wird in diesem Kapitel aus wirtschaftlichen Gründen ausschließlich an unverstärktem Polyamid 66 und an mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> (15 nm) gefülltem Polyamid 66 untersucht.

### **6.1.2 Verfahrenstechnische Parameter und Extrudateigenschaften**

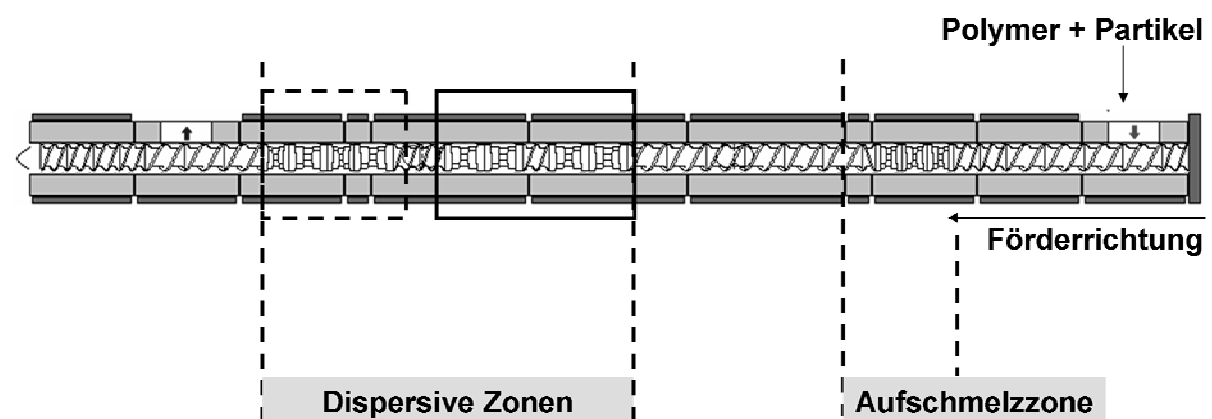
Bei der kontinuierlichen Mischungsherstellung auf einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder werden die Verarbeitungsbedingungen und die zu erreichenden Eigenschaften des Verbundwerkstoffes neben der geeigneten Auswahl einer Schneckenengeometrie stark von weiteren Verfahrensparametern beeinflusst. Hierbei haben die Schneckendrehzahl und der Massedurchsatz den wichtigsten Stellenwert. Prozessparameter, wie Zeit und Druck, sind eine sich ergebende Folge nach

---

<sup>5</sup> In diesem Kapitel wird ausschließlich von Restagglomeraten gesprochen. Nach der Einarbeitung liegen die meisten Partikel singulär aufgespalten oder als kleine Agglomerate in der Größenordnung von 50-150 nm vor. Dennoch bleiben Restagglomerate größer als 1 µm bestehen. Diese beeinflussen das mechanische Eigenschaftsprofil der Nanoverbundwerkstoffe erheblich. Je weniger dieser Restagglomerate vorhanden sind, desto besser sind die Materialeigenschaften. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Anzahl an Restagglomeraten essentiell. Um diese sichtbar zu machen, wurde eine niedrige Vergrößerung gewählt. Durch diese sind die aufgespaltenen Agglomerate kleiner als 1 µm jedoch nicht sichtbar (siehe auch Kapitel 4.3.3). In Kapitel 6.2.6 wird mittels REM und TEM der Beweis erbracht, dass eine Vielzahl an Partikeln aufgespalten vorliegen, und es sich bei den großen Partikelanhäufungen wirklich nur um Restagglomerationen handelt.

Einstellung von Schneckendrehzahl, Massedurchsatz und Temperatur. Wie bereits in Kapitel 2.2 (Formel 2-4) beschrieben, steigt der spezifische Scherenergieeintrag mit Erhöhung der Schmelzeviskosität.

Daher wurden alle Versuche bei möglichst niedriger Temperatur, nämlich der Schmelztemperatur des Polyamid 66 bei  $T_m = 260^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Im Folgenden wird das Betriebsverhalten von Schnecke S1 (siehe Abbildung 6.2) unter einer Variation der Maschinenparameter dargestellt. Die Messung der minimalen Verweilzeit erfolgt durch Zugabe eines Indikators (Graphitpartikel, 9039, Superior Graphite Europe, Ltd., Grenzhausen) mittels Bestimmung der Zeitdifferenz zwischen Zugabe in den Extruder und Ausgang aus dem Extruder. Der spezifische Scherenergieeintrag ergibt sich aus dem Verhältnis von Leistung  $L$  zu Massedurchsatz  $\dot{m}$  (siehe auch Kapitel 2.2, Formel 2-4). Die Leistung ist ein Kennwert, welcher direkt vom Extruder ermittelt und ausgegeben wird.



□ Zwei fördernde Knetblöcke (KB37,5/5/45L); sie sind teilgefüllt

□-□-□ Nach einem fördernden Knetblock (KB37,5/5/45L) befindet sich ein rückfördernder Knetblock (KB25/5/45R); die Elemente sind somit vollgefüllt

Abb. 6.2: Schneckenkonfiguration S1 zur Einarbeitung von Nanopartikeln; die Schnecke besteht aus fördernden Knetblöcken in der Aufschmelzzone sowie fördernden und rückfördernden Knetblöcken in der dispersiven Zone

#### 6.1.2.1 Einfluss der Schneckendrehzahl

In Abbildung 6.3 ist der Einfluss der Schneckendrehzahl auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einem konstanten Durchsatz von 9 kg/h

bei der Verarbeitung von unverstärktem Polyamid 66 und mit 7 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm) gefülltem Polyamid 66 dargestellt.

Mit zunehmender Drehzahl ist ein Anstieg des spezifischen Energieeintrages für beide Materialien messbar. Somit besteht also bei konstantem Massedurchsatz eine Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrages von der Schneckendrehzahl. Der spezifische Energieeintrag des verstärkten Polyamids 66 ist bei hohen Drehzahlen nur leicht gegenüber dem des reinen Materials erhöht.

Auch die Temperatur des Extrudates nach Verlassen der Düse steigt mit ansteigender Drehzahl an. Man kann diesen Effekt durch den mit steigender Drehzahl sinkenden Füllgrad der Polymerschmelze im Zylinderangang erklären. Dadurch entsteht eine geringere Kontaktfläche zwischen dem Extrudat und der Zylinderinnenwand, so dass die Wärmeübertragung verkleinert wird und das Extrudat weniger abkühlen kann. Zusätzlich wird mit zunehmender Drehzahl bei konstantem Durchsatz die Schmelzeförderkapazität der Schnecken erhöht, wodurch die mittlere Verweilzeit der Mischung und damit auch die Kontaktzeit in den teilgefüllten Bereichen reduziert sind.

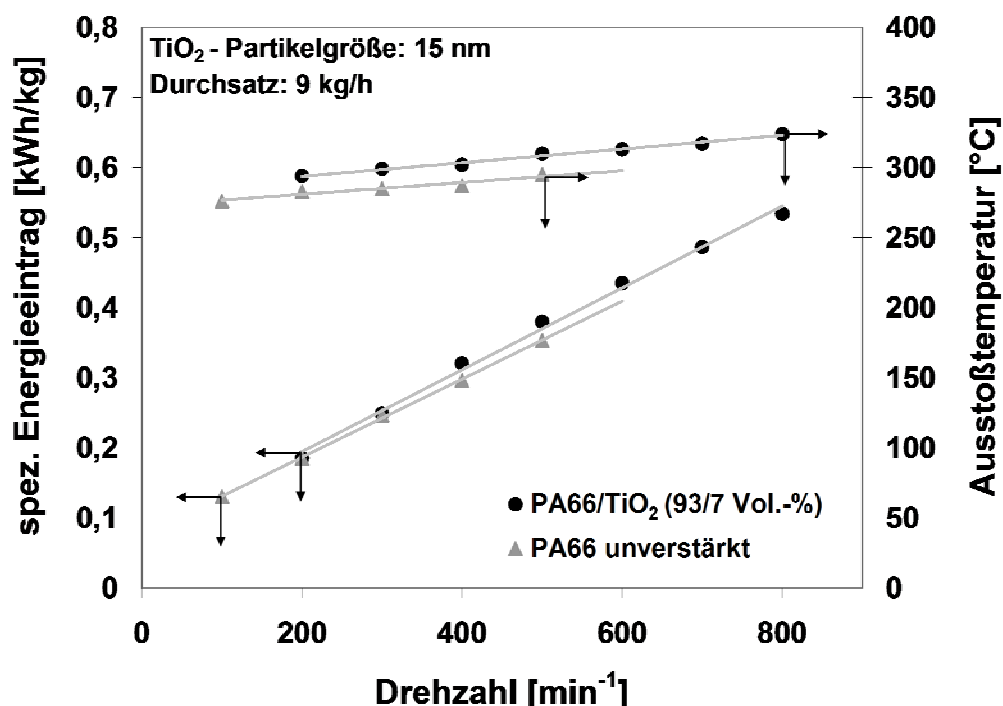


Abb. 6.3: Darstellung des spezifischen Energieeintrages und der Ausstoßtemperatur über einer Drehzahlvariation für unverstärktes PA66 und PA66/ $\text{TiO}_2$  (15 nm, 93/7 Vol.-%)

Die Zusammenhänge werden durch die ermittelten Verweilzeiten bestätigt (siehe Abbildung 6.4). Dieses Ergebnis gilt auch für das reine Matrixmaterial, welches jedoch bei vergleichbaren Drehzahlen niedrigere Ausstoßtemperaturen aufweist als der Nanocompound. Erhöhte innere Reibung auf Grund der Nanopartikelzugabe bewirkt einen zusätzlichen Temperaturanstieg.

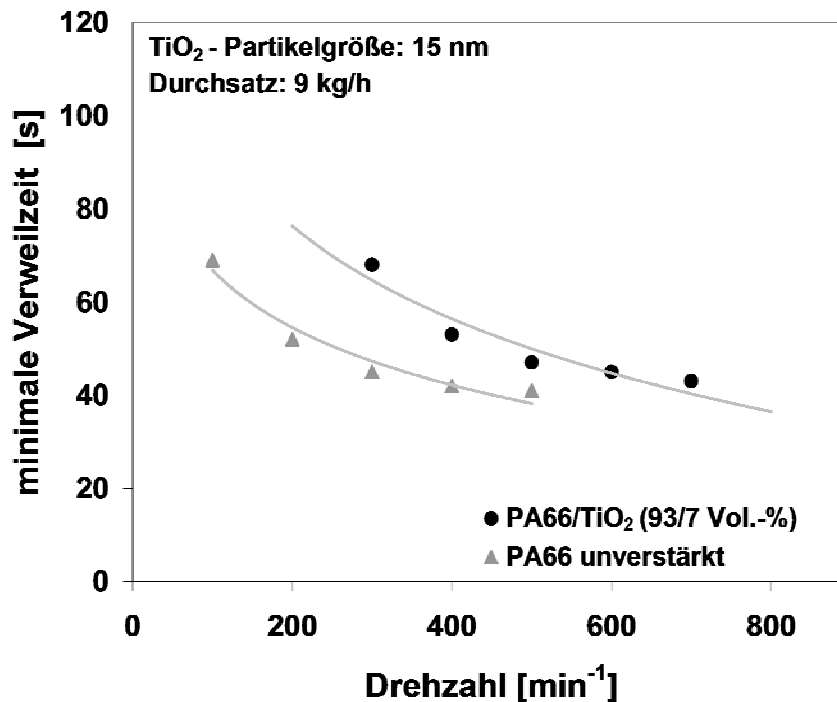


Abb. 6.4: Darstellung der minimalen Verweilzeit über der Drehzahl für unverstärktes PA66 und PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%)

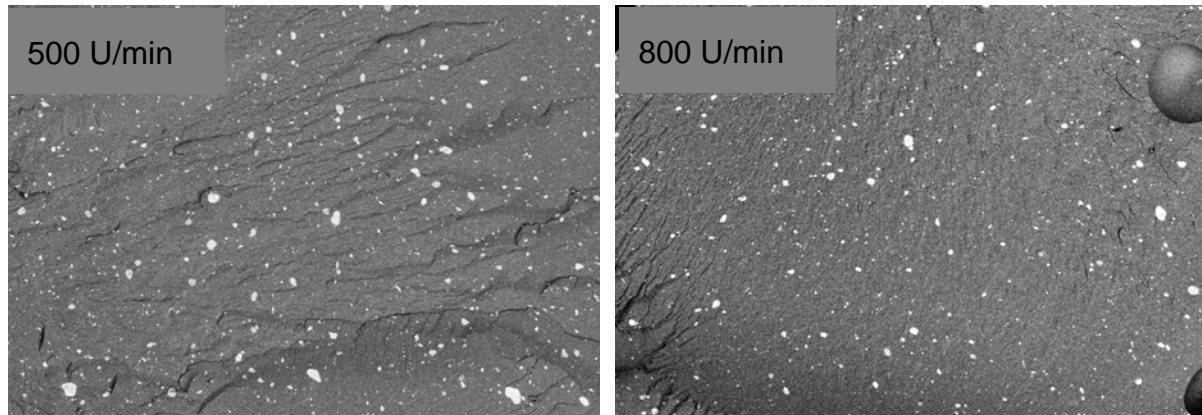
Die beschriebenen Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Bogun [41], welcher an Hand von Kautschukmischungen den Einfluss der Schneckendrehzahl auf den spezifischen Energieeintrag, Ausstoßtemperatur sowie mittlere Verweilzeit untersucht hat.

Zhang et al. [84] sowie weitere Autoren [85,86] zeigten ebenfalls auf, dass mit steigender Drehzahl eine Reduktion der Verweilzeit erfolgt.

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Abb. 6.5) spiegeln die dargestellten Ergebnisse wieder. Bei höherer Drehzahl ist eine leicht verbesserte Aufspaltung der Agglomerate erkennbar, d.h. die detektierten Restagglomerate sind in Anzahl und Größe geringer.

Die Verweilzeit nimmt zwar ab, verläuft jedoch stark degressiv, so dass der vermehrte Energieeintrag bei hohen Drehzahlen zum Tragen kommt. Zusätzlich wird die

Deagglomeration bei erhöhten Drehzahlen während der Einarbeitung der Partikel auf Grund des schnelleren Verteilens und Transportes dieser im Verfahrensteil begünstigt.



100 µm

100 µm

Abb. 6.5: Bruchflächen von PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%) zur Untersuchung des Grades der Agglomerataufspaltung bedingt durch unterschiedliche Drehzahlen

Bories et al., welcher CaCO<sub>3</sub> mittels Doppelschneckenextrusion in Polypropylen einbrachte, stellten mit zunehmender Drehzahl ebenfalls einen verbesserten Dispergiergrad der Partikel dar [53]. Die Verbesserungen für die in dieser Arbeit erzeugten Materialien sind aber nur marginal.

#### 6.1.2.2 Einfluss des Massedurchsatzes

In Abbildung 6.6 ist der Einfluss des Massedurchsatzes auf den spezifischen Energieeintrag und die Ausstoßtemperatur bei einer konstanten Schneckendrehzahl von 300 U/min bei Extrusion des reinen Materials und des mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln gefülltem Polyamids 66 mit Schnecke S1 dargestellt.

Mit zunehmendem Massedurchsatz ist ein Abfall des spezifischen Energieeintrages feststellbar.

Die Ausstoßtemperatur ist in etwa gleich bleibend. Für das mit 7 Vol.-% nano-Titandioxid gefüllte Polyamid konnten nur Durchsätze von 5 kg/h und 9 kg/h realisiert werden. Bei höheren Durchsätzen konnte das Füllgut von der Schnecke nicht mehr ausreichend eingezogen werden, wodurch ein Aufstau im Haupttrichter resultierte.

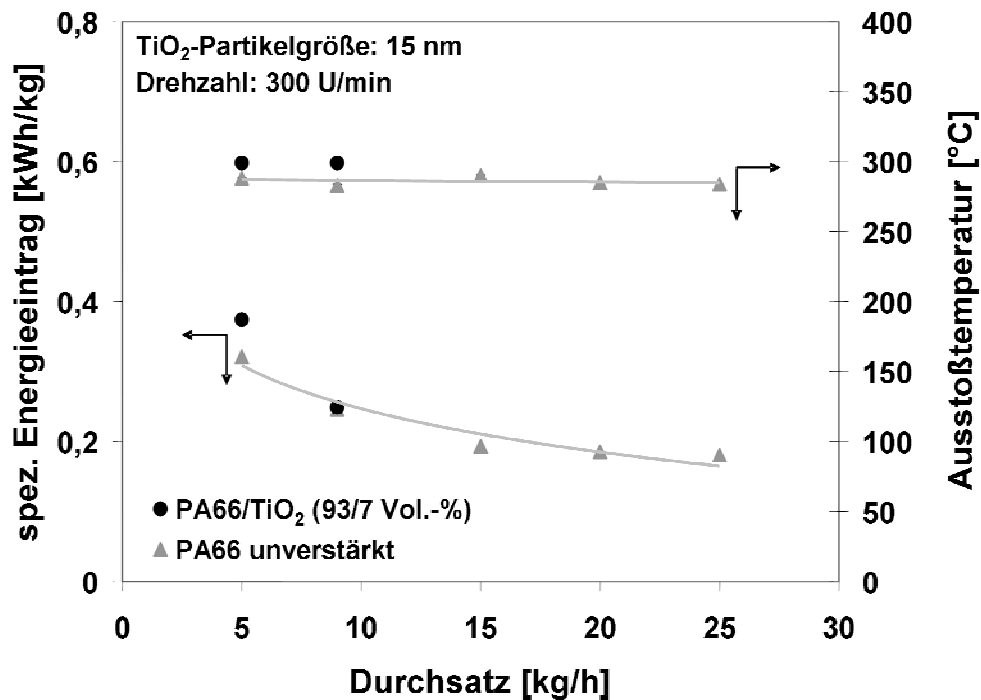


Abb. 6.6: Darstellung des spezifischen Energieeintrages und der Ausstoßtemperatur über unterschiedliche Durchsätze für unverstärktes PA66 und PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%)

Die minimale Verweilzeit (Abbildung 6.7) des Nanoverbundwerkstoffes ist deutlich erhöht im Vergleich zur unverstärkten Matrix. Sie nimmt mit steigendem Durchsatz klar ab und verhält sich somit vergleichbar zu den Ergebnissen, welche in der Literatur präsentiert werden [41,84,86].

Der Durchsatz hat einen deutlich größeren Einfluss als die Schneckendrehzahl auf die minimale Verweilzeit. Dies wird auch von Schuler beschrieben [38].

Betrachtet man die REM-Aufnahmen, wird eine verbesserte Aufspaltung der Agglomerate bei geringeren Durchsätzen, bedingt durch die höhere Verweilzeit und den erhöhten Energieeintrag, ersichtlich (Abb. 6.8).

Dies geht konform mit den Ergebnissen von Bories et al. [53]. Sie stellten eine Verbesserung der Dispergierung von CaCO<sub>3</sub> in Polypropylen durch Reduzierung des Durchsatzes fest.

Abschließend ist zu bemerken, dass sich keine Unterschiede bzw. Tendenzen in den mechanischen Eigenschaften, Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit, für die Nanoverbundwerkstoffe bedingt durch Drehzahl- oder Massedurchsatzvariation ergaben. Trotz erhöhten Scherenergieeintrages bei niedrigem Durchsatz und hohen Drehzah-

len und somit leicht verbesserter Deagglomeration, wirken die noch bestehenden Restagglomerate weiterhin als Störstellen und führen zu einem verfrühten Versagen bei mechanischer Beanspruchung.

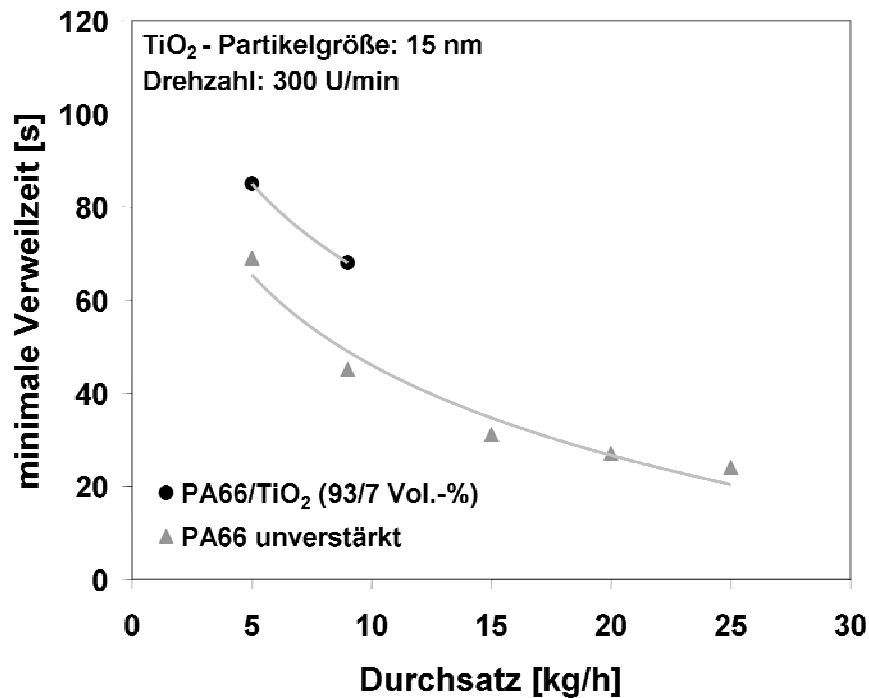


Abb. 6.7: Darstellung der mittleren Verweilzeit über dem Durchsatz für unverstärktes PA66 und PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%);

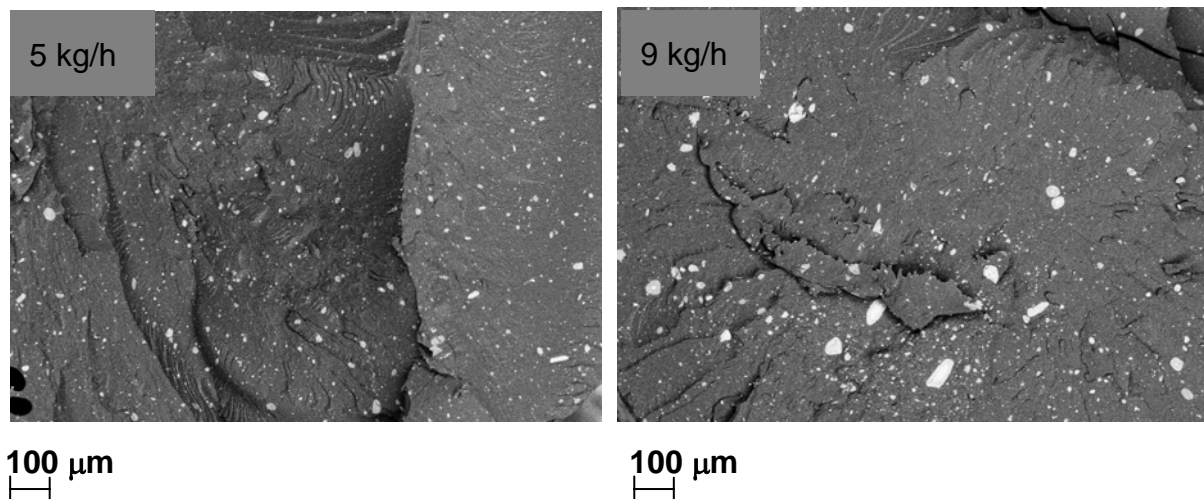


Abb. 6.8: Bruchflächen von PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%) zur Untersuchung des Grades der Agglomerataufspaltung bedingt durch unterschiedliche Durchsätze

### 6.1.3 Variation und Simulation des Extrusionsprozesses

#### 6.1.3.1 Mehrfachextrusionsprozess

Die Herstellung von Nanocompositen erfordert, auf Grund der starken Agglomerationen der Partikel, hohe Verweilzeiten und einen großen Scherenergieeintrag. Das Prinzip der Mehrfachextrusion, oder auch Masterbatchverfahren genannt, hat sich bereits etabliert und gute Ergebnisse zur Dispergierung von Partikeln in Polymeren gezeigt [49].

Von besonderem Interesse sind eine gezielte Untersuchung des Aufschmelzvorganges innerhalb des Verfahrensteils und die daraus entstehenden Deagglomerationsgrade. Variiert wird zwischen einem Aufschmelzzonendesign mit fördernden Knetblöcken, welches ein langsames Aufschmelzen der Polymergranulate bedingt, sowie einer Aufschmelzzonenkonfiguration mit neutralen Knetblöcken, welche den Kunststoff sofort vollständig plastifiziert. Es gilt zu untersuchen, ob das Vorhandensein von Feststoff bzw. eines Schmelze/Nanopartikel/Feststoff-Gemisches auf Grund von erhöhter innerer Reibung ein Aufspalten von Agglomerationen begünstigt. Weiter ist von Interesse, ob in ein reines Schmelze/Nanopartikel-Gemisch ein erhöhter spezifischer Energieeintrag zur gesteigerten Deagglomeration eingebracht werden kann.

Beginnend wird ein Masterbatch hohen Füllgrades (7 Vol.-%  $\text{TiO}_2$ ) erzeugt. Zur Einarbeitung wird eine Schneckenkonfiguration S1 (siehe Kapitel 6.1.2, Abbildung 6.2, dargestellt ist die Schneckenkonfiguration mit fördernden Knetblöcken in der Aufschmelzzone) mit verstärkten Anteilen an dispersiven Zonen verwendet, um hohe Verweilzeiten und Scherenergieeinträge zu gewährleisten.

In einem zweiten Extrusionsschritt wird der Masterbatch über eine mit dispersiven und distributiven Elementen ausgestattete Schnecke (Schnecke S2, Abb. 6.9) dispergiert.

Der so dispergierte Masterbatch wird daraufhin in einem dritten Extrusionsschritt mit gleicher Schneckenkonfiguration S2 auf die gewünschten Volumengehalte an Partikeln verdünnt. Der gesamte Prozessablauf ist in Abbildung 6.10 dargestellt.



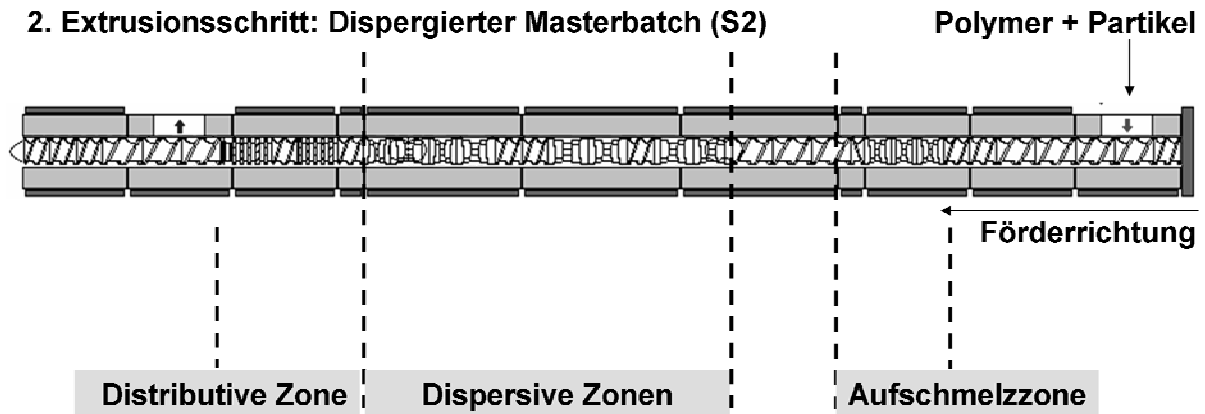


Abb. 6.9: Schneckenkonfiguration S2 zur Herstellung des dispergierten Masterbatches; die Schnecke besteht aus abgestauten fördernden Knetblöcken in der Aufschmelzzone, fördernden und rückfördernden Knetblöcken in dispersiven Zonen und Zahnmischelementen in der distributiven Zone

Die Aufschmelzzone wird, wie bereits beschrieben, zum einen während des gesamten Prozesses (1. Extrusionsschritt bis 3. Extrusionsschritt) in der Ausführung mit fördernden Knetblöcken und zum anderen mit neutralen Knetblöcken bestückt.

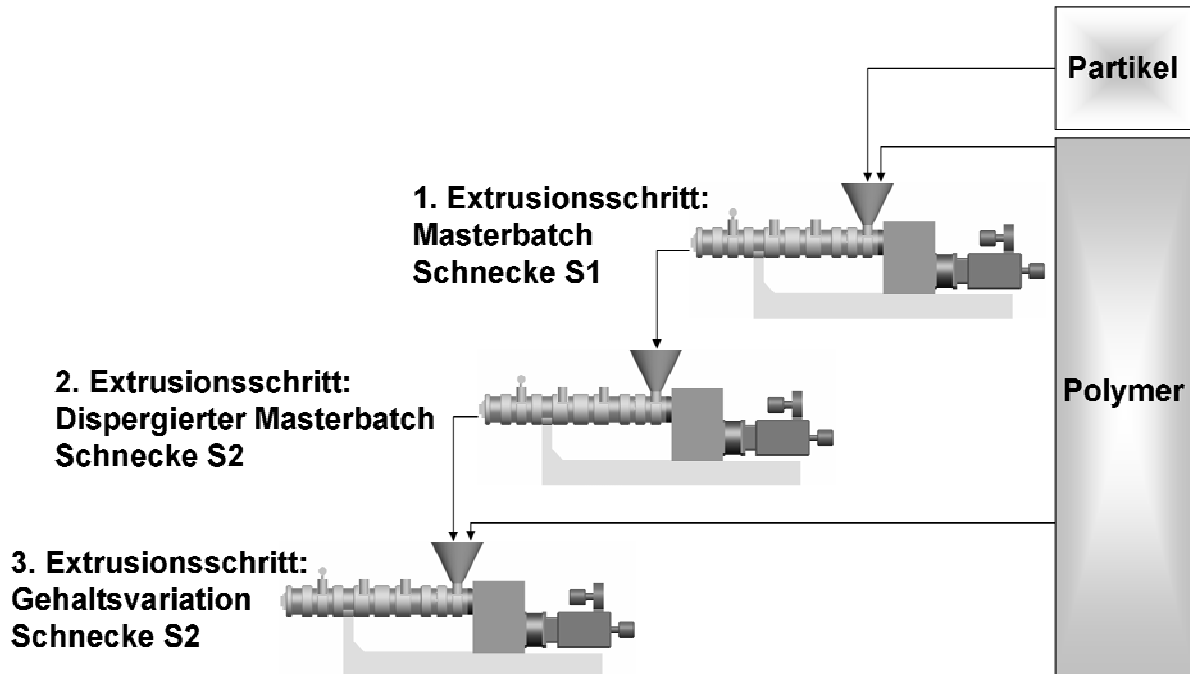


Abb. 6.10: Schemaskizze zur Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen über das Masterbatchverfahren

### 6.1.3.1.1 Mehrfachextrusion mit fördernder Aufschmelzzone

Masterbatches sind meistens granulatformige Konzentrate von Pigmenten oder Additiven, welche in einer Polymermatrix eingebunden sind. Gängigerweise dienen sie zur staubfreien, rezepturgetreuen und einfachen Zugabe von Pigmenten und Additiven in Polymere oder Compounds [79]. Wesentliche Vorteile, welche man sich für die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen zu Nutze macht, sind zum einen die extrem erhöhten Scherwirkungen auf die Agglomerate aufgrund von verdoppelten Verweilzeiten im Verfahrensteil; zum anderen kann es zusätzlich durch die hochgefüllten Compounds verstärkt zu innerer Reibung kommen und somit ebenso zu einer gesteigerten Deagglomeration.

Die beiden nachfolgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, wie sich die Deagglomerationsgrade der Nanopartikel ausgehend von dem 1. Extrusionsschritt (siehe Abb. 6.11 links) durch einen dispersiven zweiten Extrusionsschritt (Abb. 6.11 rechts) verändern. Es ist deutlich erkennbar, dass ein zweiter Extrusionsschritt eine extreme Aufspaltung der Restagglomerate bewirkt. Die Ursache liegt in einem deutlich erhöhten spez. Energieeintrag sowie der längeren Verweilzeit.

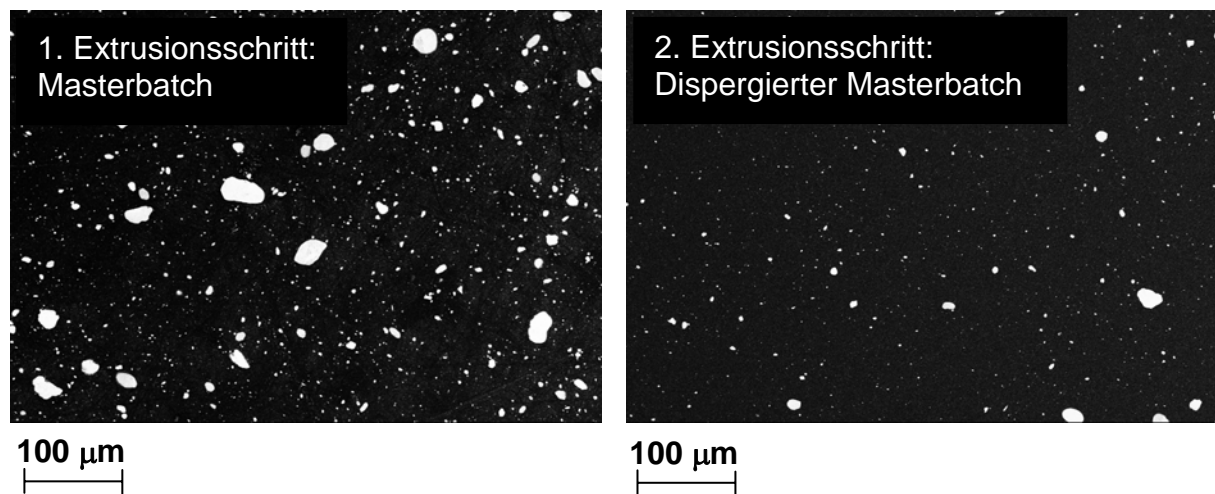


Abb. 6.11: Schliffe von PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%) zur Untersuchung des Deagglomerationsgrades: links: 1. Extrusionsschritt (S1, Masterbatch); rechts: 2. Extrusionsschritt (S2, dispergierter Masterbatch)

Die optische Erkenntnis wird mittels Bildanalyse bestätigt (siehe Abb. 6.12). Es ist klar ersichtlich, dass es bedingt durch die Mehrfachextrusion zu einer erhöhten Aufspaltung der Agglomerate kommt.

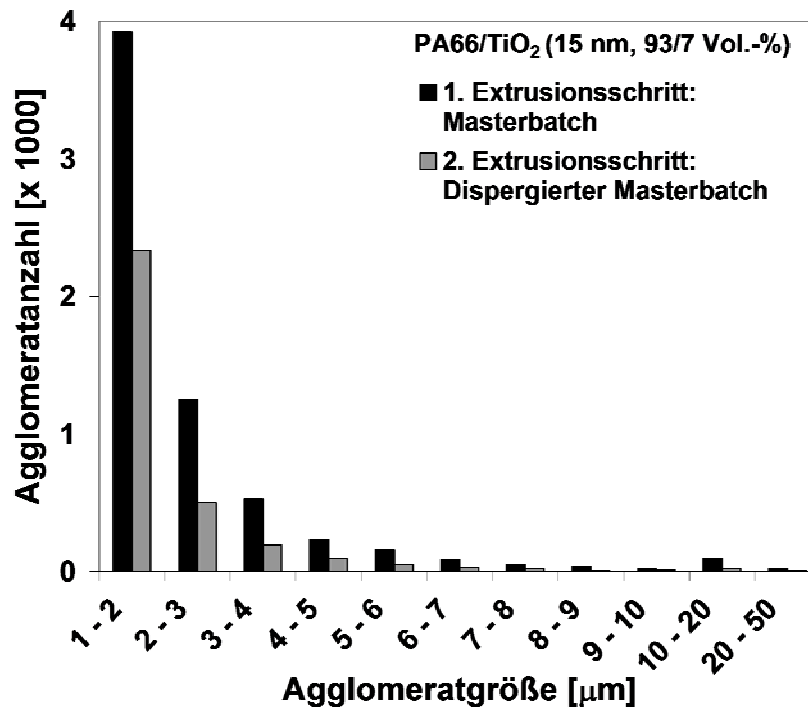


Abb. 6.12: Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgrößen für Masterbatchverfahren

Wird der eingebrachte Volumengehalt von 7 Vol.-% mit denen mittels der Bildanalyse ermittelten Partikelgehalte (siehe Kapitel 4.3.3.1) verglichen, so wird deutlich, dass sich für den Masterbatch (1. Extrusionsschritt: Einarbeitung der Partikel) ein Volumengehalt von 6,05 Vol.-% und für den dispergierten Masterbatch (2. Extrusionsschritt) ein Volumengehalt von 2,07 Vol.-% berechnet. Dies bestätigt die hohe Effektivität der Mehrfachextrusion zur Deagglomeration und zusätzlich die Annahme, dass eine bestimmte Anzahl an Partikeln bereits deagglomeriert vorliegen und auf diesen Bildern nicht ersichtlich ist (siehe auch Kapitel 6.2.6.1).<sup>6</sup>

Zum besseren Verständnis der im Verfahrensteil ablaufenden Prozesse, wie Dispersion und Distribution, ist eine Betrachtung des eingebrachten spez. Energieeintrages von großem Vorteil. Der Leistungseintrag, welcher bei konstanter Drehzahl direkt mit dem spez. Energieeintrag korreliert ( $\text{Leistung } L/\text{Durchsatz } \dot{m} = \text{spez. Energieeintrag } e$ ), ist ein Wert, der direkt vom Extruder wiedergegeben wird. Hierbei handelt es sich

<sup>6</sup> Es ist zu beachten, dass der mit Hilfe der Bildanalyse berechnete Volumengehalt erhöht sein kann. Dies begründet sich auf der Tatsache, dass die Agglomerate mit Polymer durchtränkt sein können und somit die sichtbare Oberfläche der Agglomerate erhöht ist. Weiterhin ist zu vermerken, dass der Elektronenstrahl eine gewisse Eindringtiefe in das Polymer hat und somit nicht nur Agglomerate auf der Oberfläche sichtbar gemacht werden, sondern auch welche, die sich nahe unterhalb der Oberfläche befinden.

jedoch um den Gesamtenergieeintrag im Verfahrensteil, d.h. er spiegelt nicht die einzelnen Elementleistungen der einzelnen Zonen wieder. Die Elementleistung schlüsselt die Zonen auf, welche für die Deagglomeration ausschlaggebend sind. Aus diesem Grund wird der Leistungseintrag über der gesamten Verfahrenslänge mittels SIGMA Simulation berechnet (siehe Abb. 6.13).

Die simulierte Gesamtleistung  $L_{\text{Simuliert}} = 2,22 \text{ kW}$ , welche der kumulierte Betrag der Elementleistung ist, entspricht der gemessenen Gesamtleistung von  $L_{\text{Gemessen}} = 2,24 \text{ kW}$  in sehr guter Näherung. Bei Betrachtung der Leistung der einzelnen Elemente wird deutlich, dass der Hauptscherenergieeintrag in der Aufschmelzzone in das System eingebracht wird, während die extra zur Dispersion designten Zonen – die dispersiven Zonen – nur einen marginalen Beitrag an spez. Scherenergie leisten.

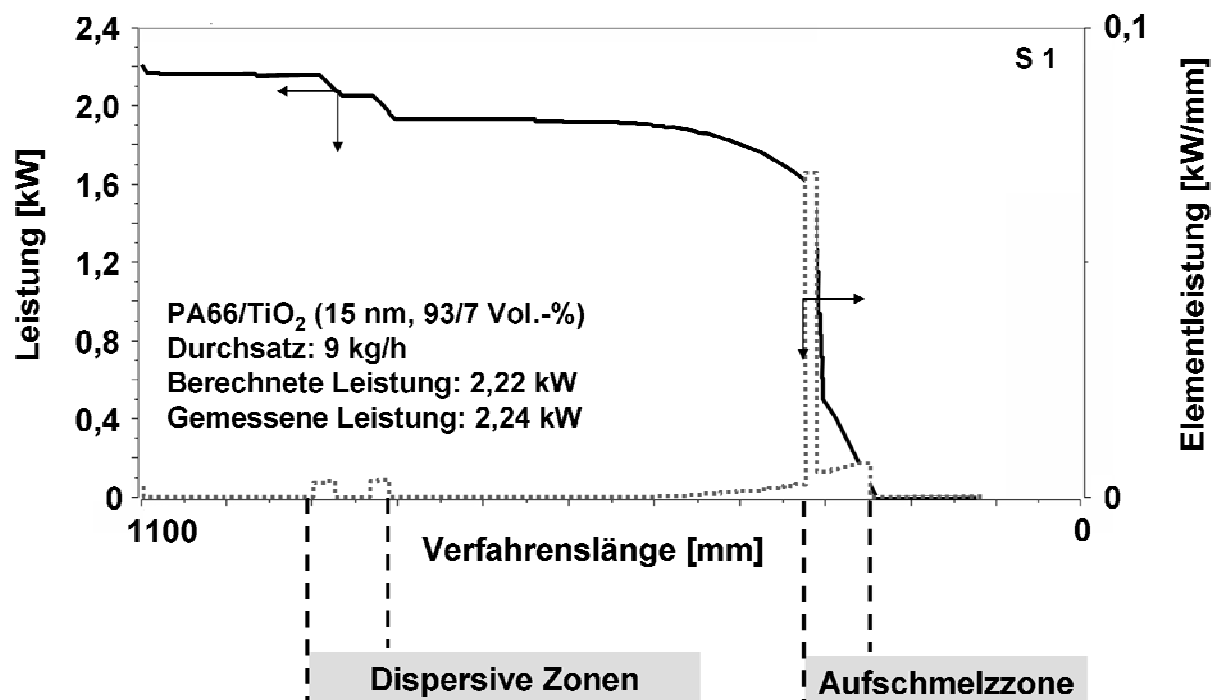


Abb. 6.13: Simulation des Verlaufes der Elementleistung und der kumulierten Leistung über der Verfahrenslänge des Extruders mit Schneckenkonfiguration S1 für ein mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 66

Laut Literatur wird der Aufbereitungsprozess von thermoplastischen Kunststoffen wesentlich durch den Plastifiziervorgang im Verfahrensteil beeinflusst. Hierbei wird auch die Güte der Dispergierung durch die Aufschmelzzone, in der hohe Schubspannungen wirken, entscheidend bestimmt [83]. Bis zu 80 % des gesamten mecha-

nischen Energieeintrages im Doppelschneckenextruder erfolgt in der Plastifizierungszone [79]. Diese Aussagen bestätigen sehr gut die Erkenntnisse aus der durchgeführten Simulation, bei der etwa 81 % der Gesamtleistung innerhalb der Plastifizierungszone eingebracht werden. Es kann daher vermutet werden, dass der hohe spez. Energieeintrag in der Plastifizierungszone bei Mehrfachextrusion der entscheidende Faktor zum Aufbrechen der Agglomerationen ist.

Neben der Simulation des Leistungseintrages spielt der Aufschmelzgrad<sup>7</sup> (siehe Abb. 6.14 und Kapitel 5) des Polymers eine entscheidende Rolle zur Aufspaltung von Agglomeraten.

Der Aufschmelzverlauf ist für beide Polymere nach der Plastifizierungszone nicht abgeschlossen. Das unverstärkte Polyamid 66 zeigt bis zu 2/3 der Verfahrenslänge das Vorhandensein von ungeschmolzenem Granulat auf. Das verstärkte Polyamid 66 ist zeitlich eher aufgeschmolzen. Dies kann durch eine verstärkte innere Reibung des Systems, bedingt durch die starren Nanopartikel erklärt werden.

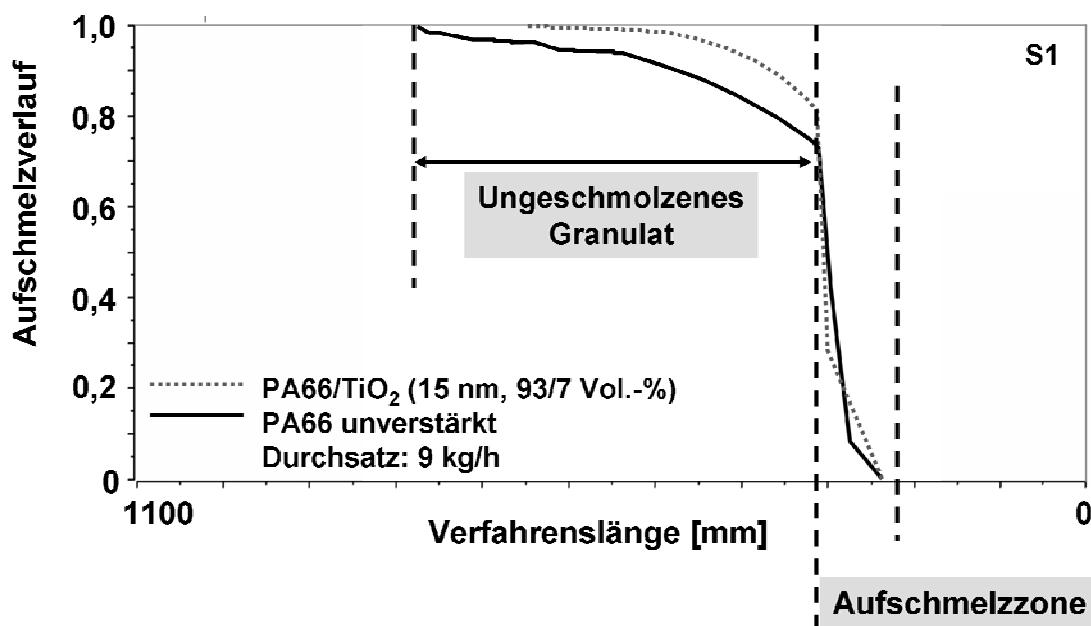


Abb. 6.14: Simulation des Aufschmelzverlaufes über der Verfahrenslänge des Extruders für unverstärktes Polyamid 66 und ein mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 66

<sup>7</sup> Der Aufschmelzgrad beschreibt das Schmelzverhalten des eingebrachten Granulates über der gesamten Verfahrenszone. Bei einem Aufschmelzgrad von 0 ist das Polymer noch vollständig im Festzustand, während bei einem Aufschmelzgrad von 1 das Polymer vollständig geschmolzen vorliegt.

### 6.1.3.1.2 Mehrfachextrusion mit neutraler Aufschmelzzone

Die Literatur beschreibt in vielen Fällen die Problematik der Deagglomeration [87,88]. Experten gehen davon aus, dass die Partikel nur in völliger Schmelze eingebettet, durch Scherenergieeintrag und einer gewissen maximalen Zeit der Scherbeanspruchung, die auf die Agglomerate wirken muss, zu trennen sind [83]. Außer Acht gelassen wird hierbei ein weiterer Punkt, nämlich dass innere Reibung entsteht, wenn neben der Schmelze noch Polymergranulat vorhanden ist. Aus diesem Grund wird das Masterbatchverfahren, welches im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde, nun anstelle mit fördernder Aufschmelzzone mit neutraler Plastifizierzone untersucht.

Die neutrale Aufschmelzzone soll ein sofortiges Aufschmelzen des Granulates bewirken und somit den Faktor der inneren Reibung, bedingt durch noch nicht geschmolzenes Granulat eliminieren.

Abbildung 6.15 zeigt den rasterelektronenmikroskopischen Vergleich zwischen fördernder und neutraler Aufschmelzzone nach dem zweiten Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch). Es wird deutlich, dass eine neutrale Plastifizierzone eine deutlich geringere Deagglomeration bewirkt als die fördernde Aufschmelzzone. Insbesondere sind wesentlich größere Restagglomerate sichtbar.

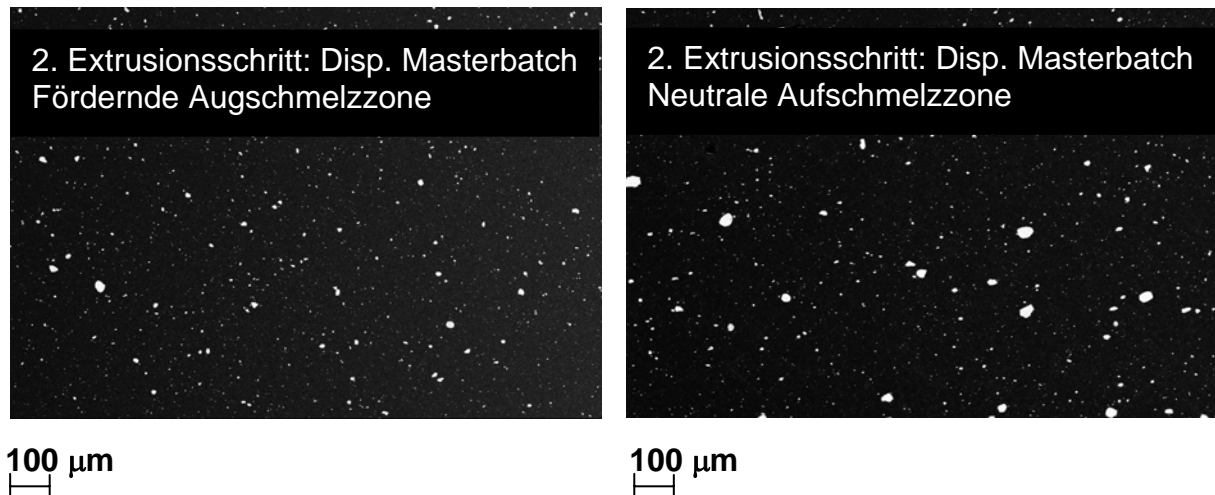


Abb. 6.15: Schliffe von PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm) zur Untersuchung des Deagglomerationsgrades: links: 2. Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch, 93/7 Vol.-%) mit fördernder Aufschmelzzone; rechts: 2. Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch, 93/7 Vol.-%) mit neutraler Aufschmelzzone

Dieses Ergebnis wird durch die quantitative Bildanalyse bestätigt (siehe Abb. 6.16).

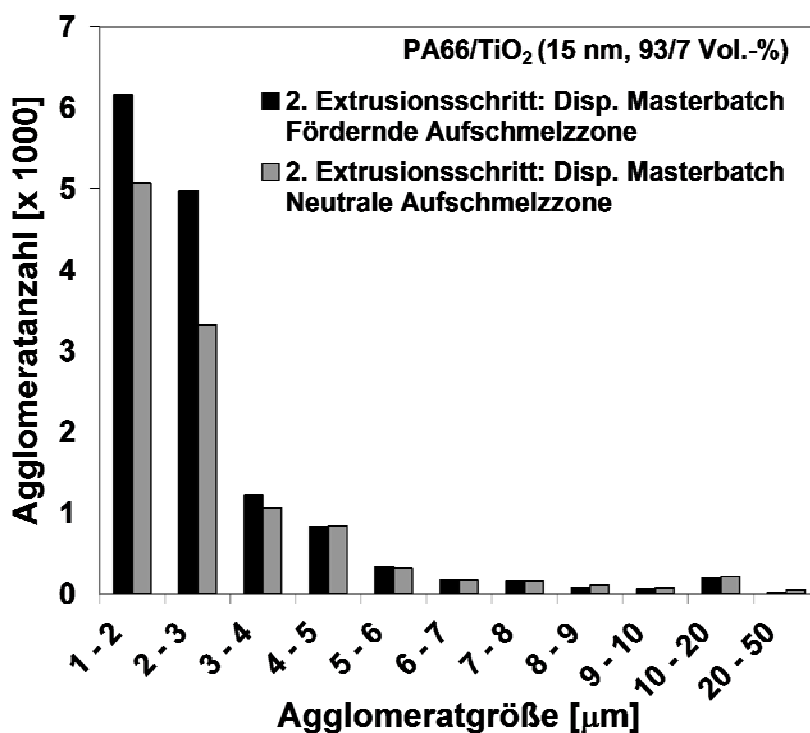


Abb. 6.16: Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgrößen für dispergierte Masterbatche (2. Extrusionsschritt) mit unterschiedlicher Aufschmelzzone

Die Anzahl an Agglomerationen größer 7 µm ist höher für den Nanoverbundwerkstoff, welcher durch die Schneckenkonfiguration mit der neutralen Aufschmelzzone hergestellt wurde.

Der mittels Bildanalyse ermittelte Volumengehalt an auf den REM-Bildern sichtbaren Restagglomeraten beläuft sich für den dispergierten Masterbatch, welcher mittels fördernder Aufschmelzzone hergestellt wurde, auf 2,05 Vol.-% und für das Material, welches mittels neutraler Aufschmelzzone produziert wurde, auf 2,32 Vol.-%. Im Vergleich zur tatsächlich eingebrachten Menge von 7 Vol.-% scheinen somit bei beiden Materialien eine Vielzahl von Partikeln aufgespalten vorliegen. Die fördernde Aufschmelzzone ist effektiver als die neutrale Aufschmelzzone.

Bestätigt werden die durchgeführten Überlegungen durch die Ergebnisse der Simulation des Aufschmelzverlaufes. Dieser ist für beide Schneckenkonfigurationen in Abbildung 6.17 dargestellt. Es wird klar, dass die neutrale Plastifizierungszone ein sofortiges Aufschmelzen des Polymergranulates bewirkt und somit in den weiteren Verfahrenszonen kein Granulat vorhanden ist. Ungeschmolzenes Granulat kann, bedingt durch innere Reibung, eine höhere Deagglomeration verursachen.

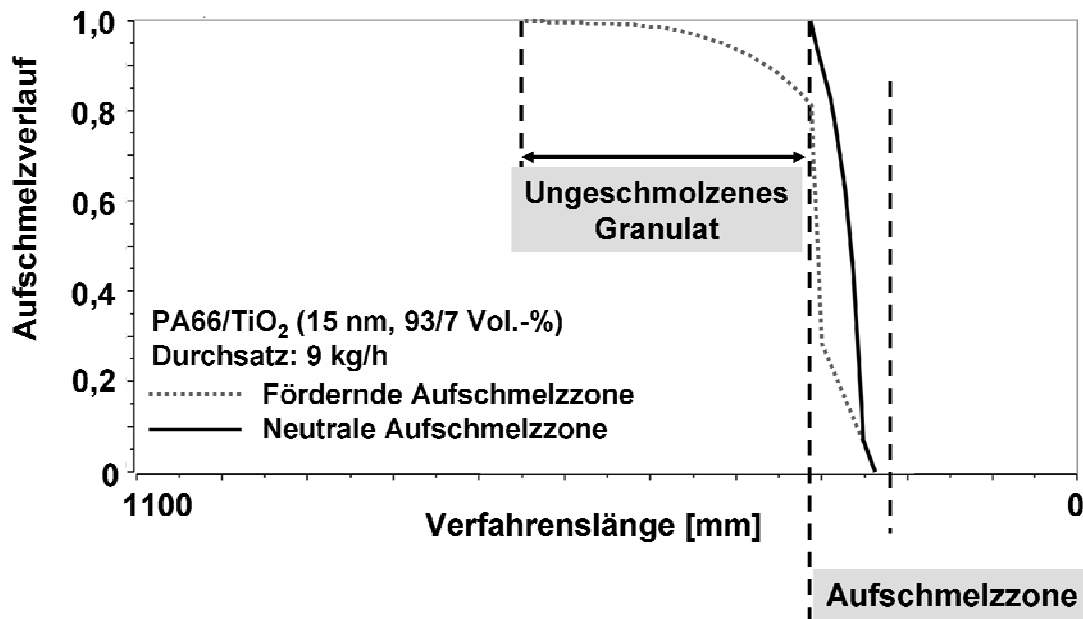


Abb. 6.17: Simulation des Aufschmelzverlaufes über der Verfahrenslänge des Extruders für ein mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 66 für Schneckenbauten mit unterschiedlicher Aufschmelzzone

#### 6.1.3.1.3 Resümee Mehrfachextrusion

##### Mehrfachextrusion mit fördernder Aufschmelzzone

Die Mehrfachextrusion, bei der eine Plastifizierzone mit fördernden Knetblöcken integriert war, führte ab dem 2. Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch), bedingt durch den hohen spez. Energieeintrag und die langen Verweilzeiten, zu einer sehr guten Dispersion und Distribution der Nanopartikelagglomerate.

Der spez. Energieeintrag erfolgt nicht, wie vermutet, über die dispersive Zone, sondern über die Aufschmelzzone. Die extrem hohen Verweilzeiten des Extrudats im Verfahrensteil (2 x 68 s) begünstigen den Abbau von Agglomeraten.

Die Simulation des Aufschmelzverlaufes zeigte, dass bis zu 2/3 der Verfahrenslänge mit einem Schmelze/Nanopartikel/Feststoff-Gemisch gefüllt sind, d.h. es findet kein vollständiges Aufschmelzen des Polymergranulates in der Plastifizierzone statt. Das ungeschmolzene Granulat bewirkt innere Reibung im Gemisch.

##### Mehrfachextrusion mit neutraler Aufschmelzzone

Es findet ein sofortiges Aufschmelzen des gesamten Polymergranulates in der Plastifizierzone auf Grund der Ausführung mit neutralen Knetblöcken statt. Somit befindet



sich kein Schmelze/Nanopartikel/Feststoff-Gemisch in der weiteren Verfahrenslänge und es findet keine innere Reibung bedingt durch das unaufgeschmolzene Granulat statt. Auch nach einem zweiten Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch) ist durch die fehlende innere Reibung eine schlechte Deagglomeration der Partikel gegeben.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass das Vorhandensein von Granulatfeststoff über fast die gesamte Länge des Verfahrensteils das Aufspalten der Restagglomerate stark begünstigt. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Charpy-Kerbschlagzähigkeit, welche sehr sensitiv auf Agglomerationen reagiert, wider: Die Kerbschlagzähigkeit beläuft sich für den zweiten Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch) für die Schneckenkonfiguration mit der fördernden Plastifizierzone auf 5,65 kJ/mm<sup>2</sup> und für den Schnecken Aufbau mit neutraler Aufschmelzzone auf 3,93 kJ/mm<sup>2</sup>. Dies ergibt im ersten Fall eine Steigerung von 86 % gegenüber dem unverstärkten Polyamid 66 (3,03 kJ/mm<sup>2</sup>), während im zweiten Fall nur eine Erhöhung von 30 % eintritt.

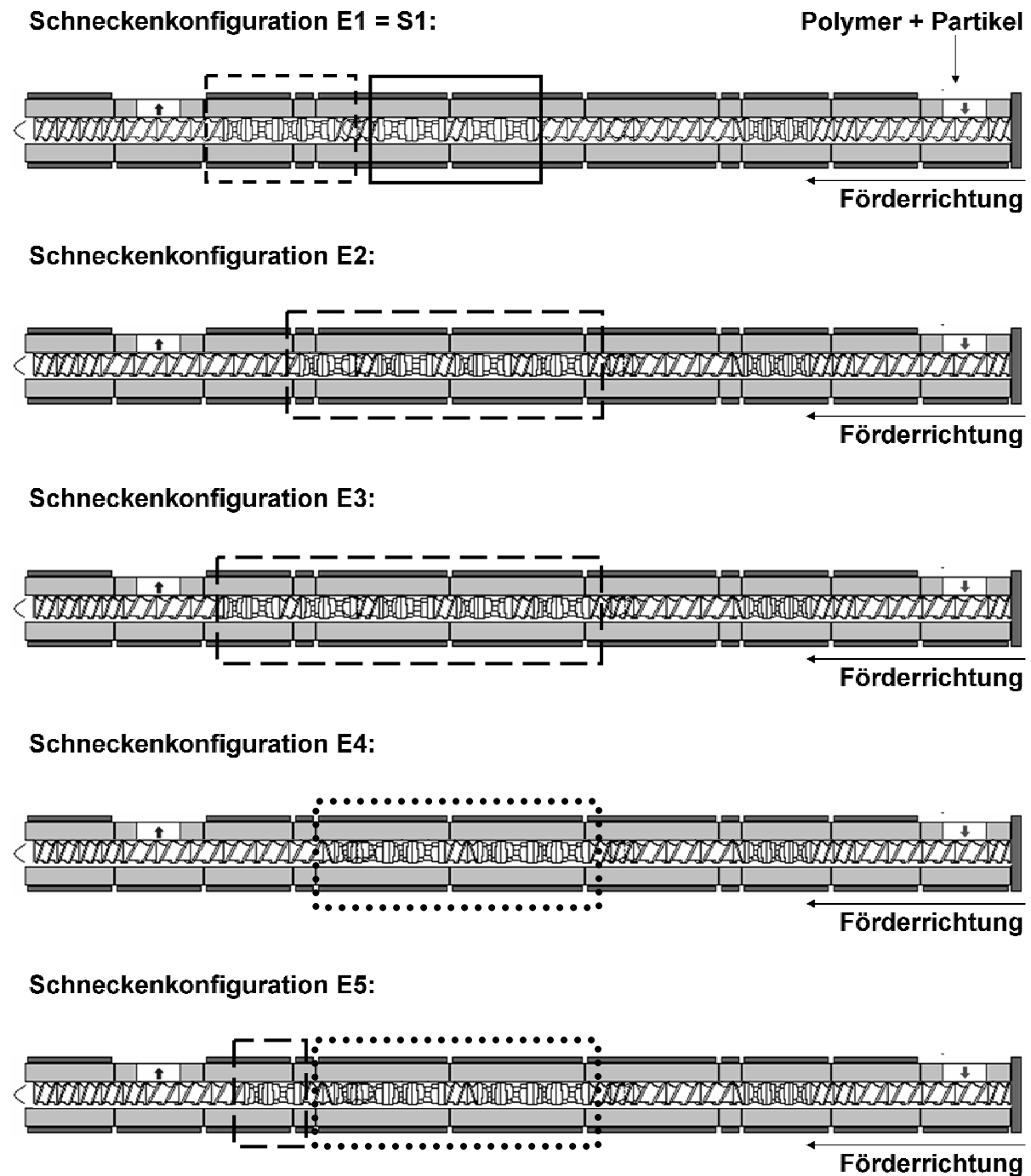
Das Mehrfachextrusionsverfahren bleibt trotz der sehr guten Eigenschaften dennoch ein wirtschaftlich ungünstiger Prozess. Die Reduzierung dieser Vorgehensweise auf einen Einfachextrusionsprozess ist daher eine logische Schlussfolgerung.

### 6.1.3.2 Einfachextrusionsprozess

#### 6.1.3.2.1 Variation der dispersiven Zone

Kapitel 6.1.3.1 zeigte auf, dass die eigentliche Verfahrenszone zur Aufspaltung von Agglomeraten, die dispersive Zone, in der benutzten Ausführung nur in einem geringen Eintrag an spez. Energie in das Polymer/Nanopartikel-System resultierte. Eine definierte Anordnung von Elementen soll nun zu einem verbesserten Ergebnis führen. Ausgehend von der Schneckenkonfiguration S1 (siehe Kapitel 6.1.2, Abbildung 6.2), werden vier weitere Schneckenbauten untersucht. Sie unterscheiden sich in der Anzahl und Anordnung an vorwärts und rückwärts fördernden Knetelementen. Zusätzlich wird bewusst der Füllgrad und somit die Schubspannungen durch Einbringen von weiteren Staulementen erhöht.

In Abbildung 6.18 sind alle Schneckenkonfigurationen (E1 bis E5) dargestellt.






-  Zwei fördernde Knetblöcke (KB37,5/5/45L); sie sind teilgefüllt
-  Nach einem fördernden Knetblock (KB37,5/5/45L) befindet sich ein rückfördernder Knetblock (KB25/5/45R); die Elemente sind somit vollgefüllt
-  Förderndes (KB37,5/5/45L)/rückförderndes (KB25/5/45R)/förderndes (KB37,5/5/45L)/rückförderndes (KB25/5/45R) Element gefolgt von einem rückfördernden Staulement (E-25/0,5/2R)

Abb. 6.18: Aufbau der untersuchten Schneckenkonfigurationen

Untersucht werden die entstehenden Austrittstemperaturen, die Verweilzeit eines Indikators (Graphitpartikel, 9039, Superior Graphite Europe, Ltd., Grenzhausen) innerhalb der Schnecke (bei Messung der Zeitdifferenz zwischen Zugabe in den Extruder und Ausgang aus dem Extruder) sowie die Füllstoffdispersion mittels REM.

Bei allen Versuchen ist der Durchsatz der Polyamid/Titandioxid-Mischung (93/7 Vol.-%, 15 nm) gleich 9 kg/h. Die Schneckendrehzahl liegt für alle Versuche bei 300 U/min, um diese miteinander vergleichbar zu machen. Partikel und Matrix werden über den Haupttrichter zugeführt. Nach dem Einzug wird die erste atmosphärische Entgasung genutzt, die in Förderrichtung zweite Entgasung bleibt geschlossen. Vor Aufbau des Druckes vor der Düse wird zusätzlich eine Vakuumentgasung eingesetzt. Die 10 Heiz-/Kühlzylinder sind bis auf den ersten Zylinder an der Einzugszone (20°C) auf konstante 260°C temperiert. Vorversuche zeigen, dass bei diesen Temperaturen die besten Ergebnisse in den mechanischen Eigenschaften für nano-Titandioxid gefülltes Polyamid erzielt werden. Je höher der Füllgrad der Schneckenelemente und je größer die Rückströmungen sind, desto größer sind die eingeleiteten Scherkräfte und Verweilzeiten der Schmelze in den Elementen.

Abbildung 6.19 beschreibt die Ausstoßtemperaturen der unterschiedlichen Schnecken für das reine Polyamid 66 sowie das mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefüllte PA66-Compound. Es wird deutlich ersichtlich, dass die Temperaturen der Polymermassen mit Füllstoffen bei allen Schneckenkonfigurationen deutlich erhöht sind, im Vergleich zum reinen Matrixmaterial. Die eingebrachten Partikel verursachen vermehrte Reibung innerhalb der Schmelze und steigern somit die Schmelzetemperatur. Mit zunehmendem Scheranteil (also von Schneckenkonfiguration E1 bis E5) steigt die Austrittstemperatur der Polymerschmelze des Ausgangsmaterials, wie vermutet, an. Bei den gefüllten Materialien ist mit zunehmendem Scheranteil die Temperatur weitgehend konstant, bzw. es wird keine Abhängigkeit ersichtlich.

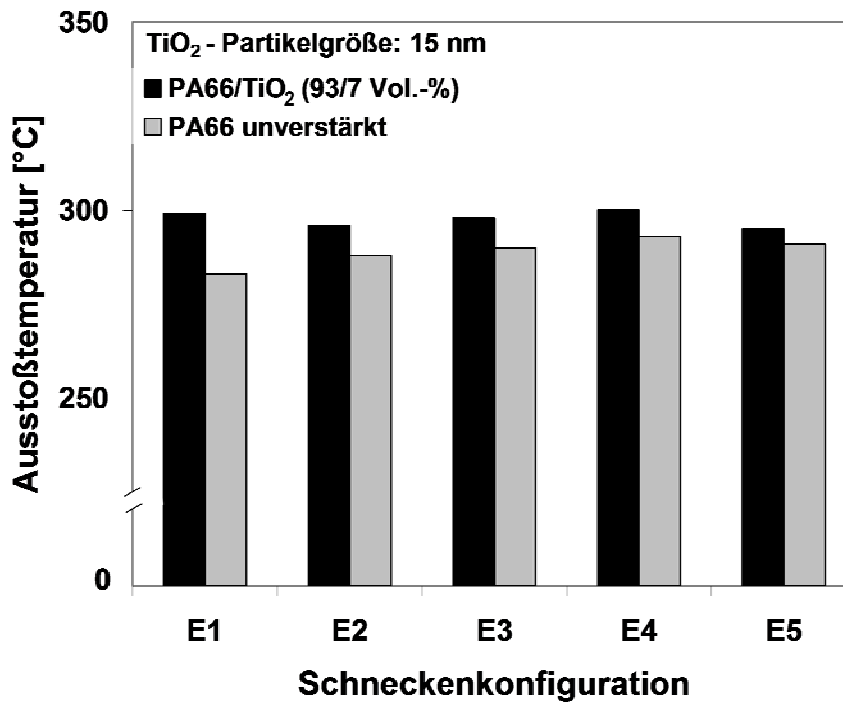


Abb. 6.19: Darstellung der Ausstoßtemperatur über den unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen; von E1 bis E5 steigt die Anzahl an rückfördernden Elementen

Abbildung 6.20 zeigt die minimale Verweilzeit des mit 15 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln gefüllten Polyamids. Zwischen Schneckenkonfiguration E1 und E4 besteht keine große Abhängigkeit der Verweilzeit von der Schneckenkonfiguration. Lediglich E5 weist eine erhöhte minimale Verweilzeit im Vergleich zu den anderen Aufbauten auf.

Die zur Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe eingetragenen spezifischen Energien sind vergleichend zum Ausgangsmaterial in Abbildung 6.21 als Funktion der Schneckenkonfigurationen dargestellt.

Der gefüllte Werkstoff zeigt erhöhte Werte im Vergleich zum ungefüllten Polymer auf, und es ist eine starke Abhängigkeit vom konstruktiven Aufbau der Schnecken ersichtlich. Je höher der Anteil an vollgefüllten Knetblöcken und je höher der Druck in diesen ist, desto höher ist der spezifische Energieeintrag. Dies gilt, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, ebenfalls für das polymere Ausgangsmaterial. Grundsätzlich ist jedoch anzumerken, dass eine Steigerung von 0,24 kWh/kg auf 0,28 kWh/kg, trotz der gezielten Wahl von dispersiven Elementen, nur sehr gering ist.

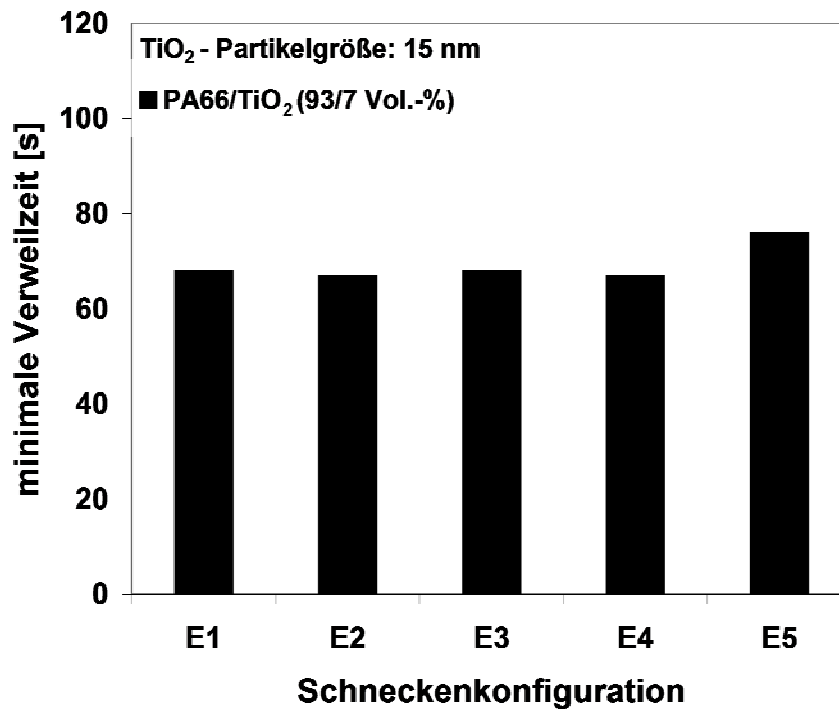


Abb. 6.20: Darstellung der minimalen Verweilzeit über den unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen; von E1 bis E5 steigt die Anzahl an rückfördernden Elementen

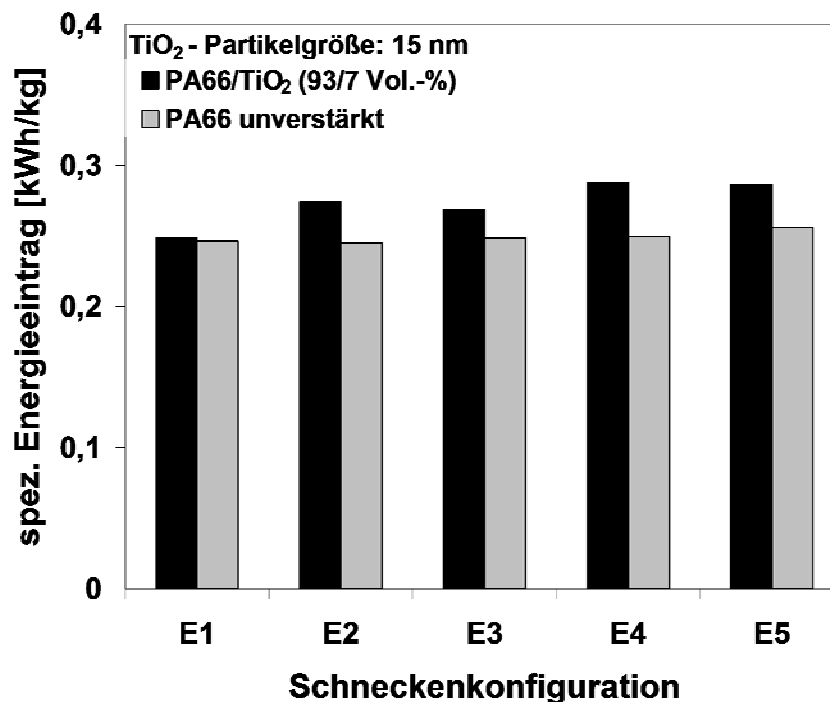


Abb. 6.21: Darstellung des spezifischen Energieeintrages über den unterschiedlichen Schneckenkonfigurationen; von E1 bis E5 steigt die Anzahl an rückfördernden Elementen

Die Ergebnisse des spezifischen Energieeintrages werden durch die Betrachtung der Füllstoffdispersion mittels Rasterelektronenmikroskopie bestätigt. Abb. 6.22 zeigt vergleichend rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schliffen für Schneckenkonfiguration E1 und E5. Zwischen diesen Schneckenkonfigurationen liegen die größten konstruktiven und resultierenden Unterschiede vor. Es ist deutlich ersichtlich, dass durch den gesteigerten Einsatz von rückfördernden Elementen und somit eines erhöhten Füllgrades, Druckes und Scherenergieeintrags kein verbessertes Aufspalten der Agglomerate erzielt werden kann.

Vergleicht man die sichtbaren Partikelflächen auf den erzeugten Schliffoberflächen von Schneckenkonfiguration E1 und E5, so können optisch keine erniedrigten Häufigkeiten an Restagglomeraten mit zunehmendem Scherenergieeintrag beobachtet werden.

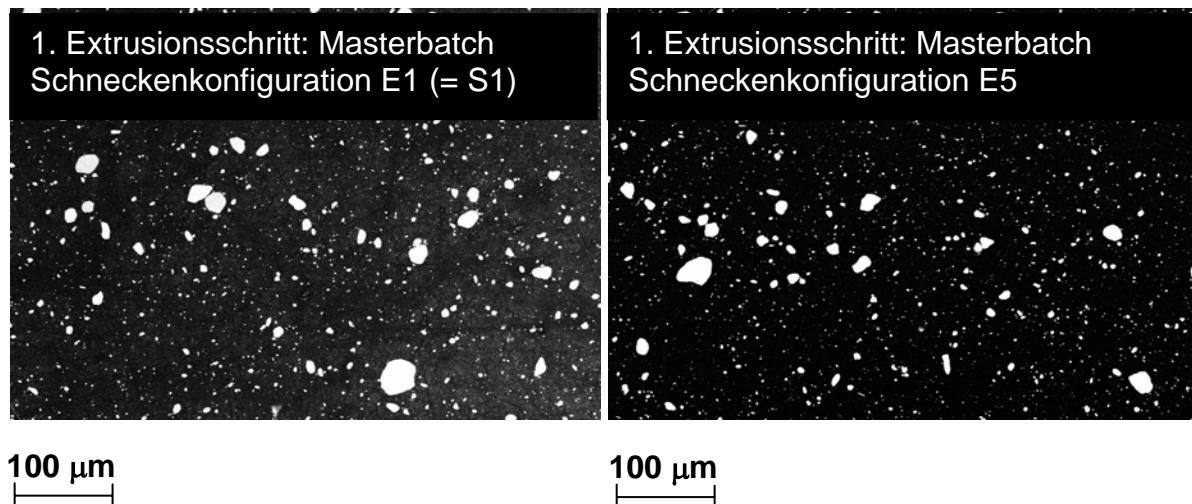


Abb. 6.22: Schliffe zur Untersuchung des Grades der Agglomerataufspaltung (PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%)) bedingt durch unterschiedliche Schneckenkonfigurationen (E1 und E5)

Dies wird von den Untersuchungen mittels Bildanalyse (Abb. 6.23) bestätigt. Es wird deutlich ersichtlich, dass Schnecke E1 eine fast identische Anzahl an Partikelzusammenschlüsse im Bereich von 4-50  $\mu\text{m}$  aufweist. Es liegt jedoch eine wesentlich höhere Anzahl an Partikeln in der Größe von 1-4  $\mu\text{m}$  vor. Dies lässt darauf schließen, dass Schneckenkonfiguration E5, bedingt durch einen leicht erhöhten Scherenergieeintrag, die Agglomerate marginal besser aufgespalten hat. Dies ist gegensätzlich zu den Beobachtungen von Bories et al. (siehe auch Kapitel 2.3), die beschrieben, dass rückfördernde Knetelemente die Bildung von Agglomeraten begünstigen [53].

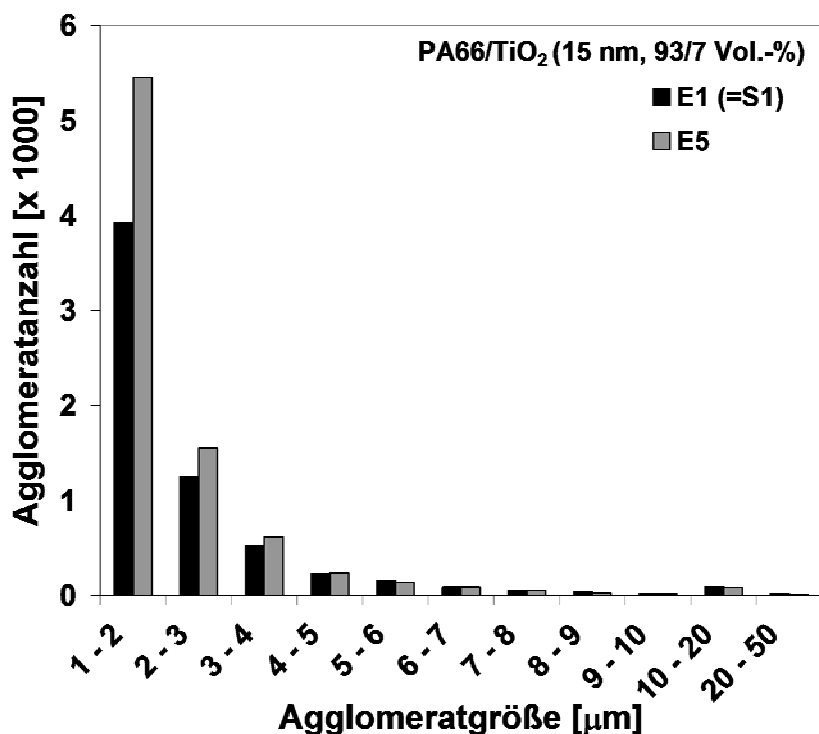


Abb. 6.23: Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgrößen für Schneckenkonfiguration E1 und E5

Der mittels Bildanalyse ermittelte Volumengehalt an Restagglomeraten liegt für Schneckenkonfiguration E1 bei 6,05 Vol.-% und für E5 bei 5,45 Vol.-%. Somit scheint eine erhöhte Anzahl an besser dispergierten Partikeln, bedingt durch die Herstellung mit Schneckenkonfiguration E5 und eine verminderte Anzahl an Restagglomeraten, zu bestehen.

Die Simulation des spezifischen Energieeintrages für Schneckenkonfiguration E5 ist in nachfolgender Abbildung 6.24 dargestellt. Die berechnete Leistung entspricht in guter Näherung der gemessenen Leistung. Während der Leistungseintrag in der Plastifizierungszone identisch ist mit Schneckenkonfiguration E1 (= S1, siehe Kapitel 6.1.3.1.1), steigt er für die dispersive Zone geringfügig an. Dennoch ist die Gesamtleistung nur marginal erhöht, und somit findet keine ausreichende Deagglomeration der Partikel statt.

Die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy spiegelt die gewonnenen Resultate aus der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung und der Simulation des Leistungseintrages genau wider. Die Zähigkeit, welche ein sensibler Indikator in Bezug auf Agglomerate ist, liegt für Schneckenkonfiguration E1 nach Einarbeitung von 7 Vol.-%

TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bei 1,59 kJ/mm<sup>2</sup> und ändert sich für Schneckenkonfiguration E5 mit 1,42 kJ/mm<sup>2</sup> quasi nicht.

Eine gezielte Auslegung der dispersiven Zone scheint für Nanopartikel-verstärkte Polymere nicht Ziel führend zu sein. Bei einem Einfachextrusionsprozess können weder die spezifischen Energieeinträge noch die Verweilzeiten ausreichend erhöht werden, um die starken Haftfestigkeiten der Partikel zu überwinden.

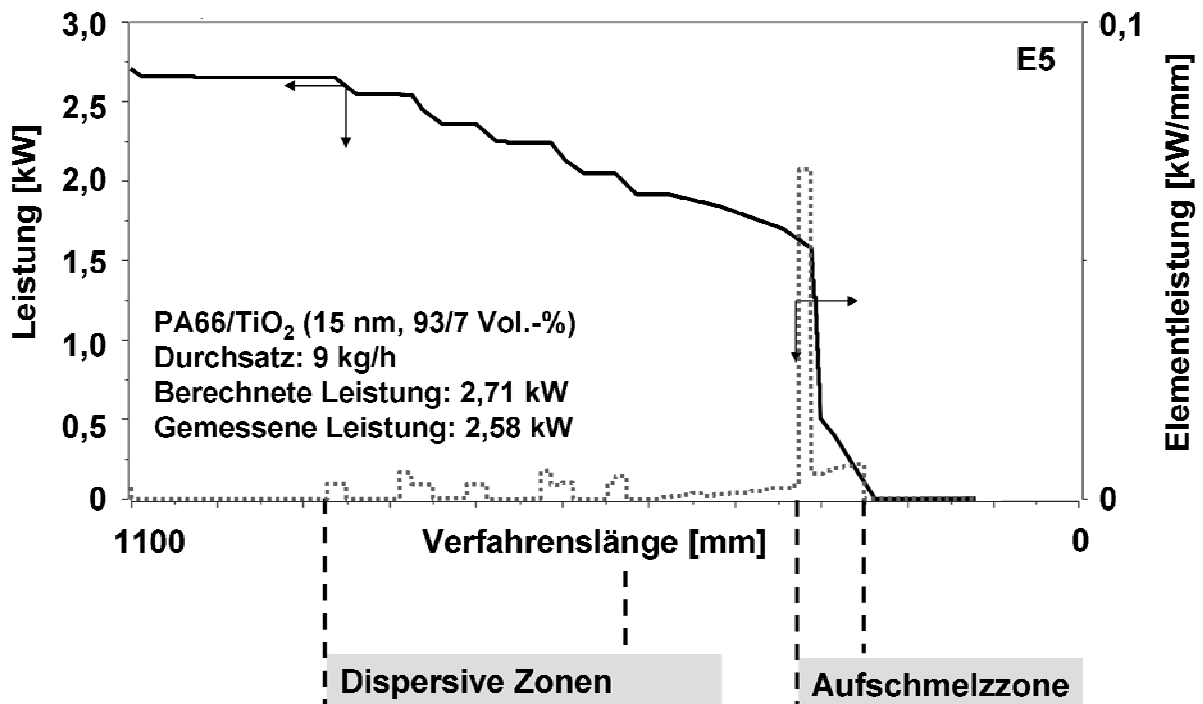


Abb. 6.24: Simulation des Verlaufes der Elementleistung und der kumulierten Leistung über der Verfahrenslänge des Extruders der Schneckenkonfiguration E5 für ein mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 66

#### 6.1.3.2.2 Variation der Granulatzuführung

Bislang konnte aufgezeigt werden, dass ein Mehrfachextrusionsprozess mit fördernder Aufschmelzzone die besten Resultate bezüglich Deagglomeration und Eigenschaftsprofil erzielt. Eine Reduktion zu einer Einfachextrusion mittels gezielter Auslegung der dispersiven Zone zur Steigerung des Leistungseintrages und der Verweilzeiten führte zu keinem verbesserten Ergebnis. Die Simulation des Leistungseintrages für Schneckenkonfiguration E1 (= S1, siehe Kapitel 6.1.3.1.1) konnte jedoch eindeutig aufzeigen, dass etwa 80 % des Gesamtleistungseintrages innerhalb der Plastifizierzone in das System eingebracht werden. Es liegt die Überlegung nahe, ob eine mehrfache Reproduktion der Aufschmelzzone im Verfahrensteil



einen hohen spezifischen Energieeintrag und somit eine ausreichende Deagglomeration erzeugt.

Zur Einbringung von Granulat über den Haupttrichter (HT) sowie über die Seitenzufuhranlagen (SF) muss eine neue Schneckenkonfiguration G1 erzeugt werden. Hierzu wird die Plastifizierzone der Schneckenkonfiguration E1 (= S1, siehe Kapitel 6.1.2) zweimal im Verlauf der Verfahrenszone wiederholt (siehe Abbildung 6.25).

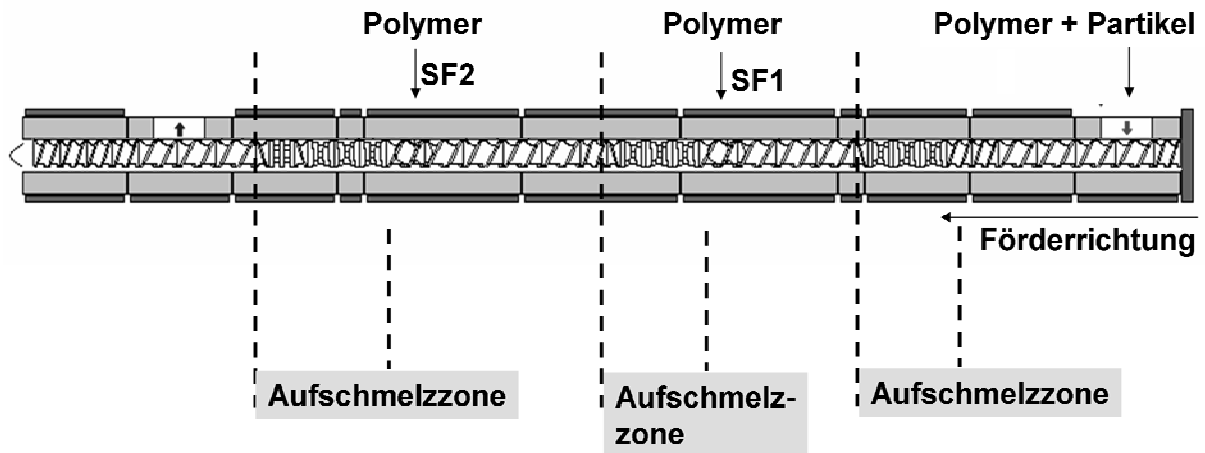


Abb. 6.25: Schneckenkonfiguration G1 zur Einarbeitung von Granulat an unterschiedlichen Stellen der Verfahrenszone; die Plastifizierzone ist hierbei mehrfach reproduziert worden

Verschiedenste Kombinationen sind von Interesse:

- Zugabe von Polymer über HT und SF1 im Verhältnis 70/30
- Zugabe von Polymer über HT, SF1 und SF2 (70/15/15)
- Zugabe von Polymer über HT und SF1 (70/30) bei erniedrigter Zylindertemperatur

Führt man dem Doppelschneckenextruder Granulat über den Haupttrichter und gleichzeitig über die erste Seitenzufuhranlage (SF1) im Verhältnis 70/30 zu, wirkt sich diese Prozessführung in einer deutlichen Steigerung des Elementleistungseintrages in der zweiten und dritten Plastifizierzone aus. Die Simulation dieses Vorganges zeigt deutlich dieses Ergebnis auf und bestätigt somit die Überlegung, dass das Vorhandensein von ungeschmolzenem Granulat im Verfahrensteil erheblich für die Steigerung des Leistungseintrages verantwortlich ist (siehe Abb. 6.26).

Betrachtet man den Gesamtleistungseintrag, kann festgestellt werden, dass der simulierte Wert von  $L_{\text{Simuliert}} = 2,91 \text{ kW}$  dem der gemessenen Leistung von  $L_{\text{Gemessen}} = 2,80 \text{ kW}$  gut entspricht. Es wird auffällig, dass eine leichte Steigerung erfolgt ist. Der Gesamtleistungseintrag von Schneckenkonfiguration E1 (= S1, siehe Kapitel 6.1.3.1.1) liegt bei  $L_{\text{Gemessen}} = 2,24 \text{ kW}$ , während der Leistungseintrag von Schneckenkonfiguration G1 (Zuführung von Granulat an HT und SF1) bei  $L_{\text{Gemessen}} = 2,80 \text{ kW}$  liegt.

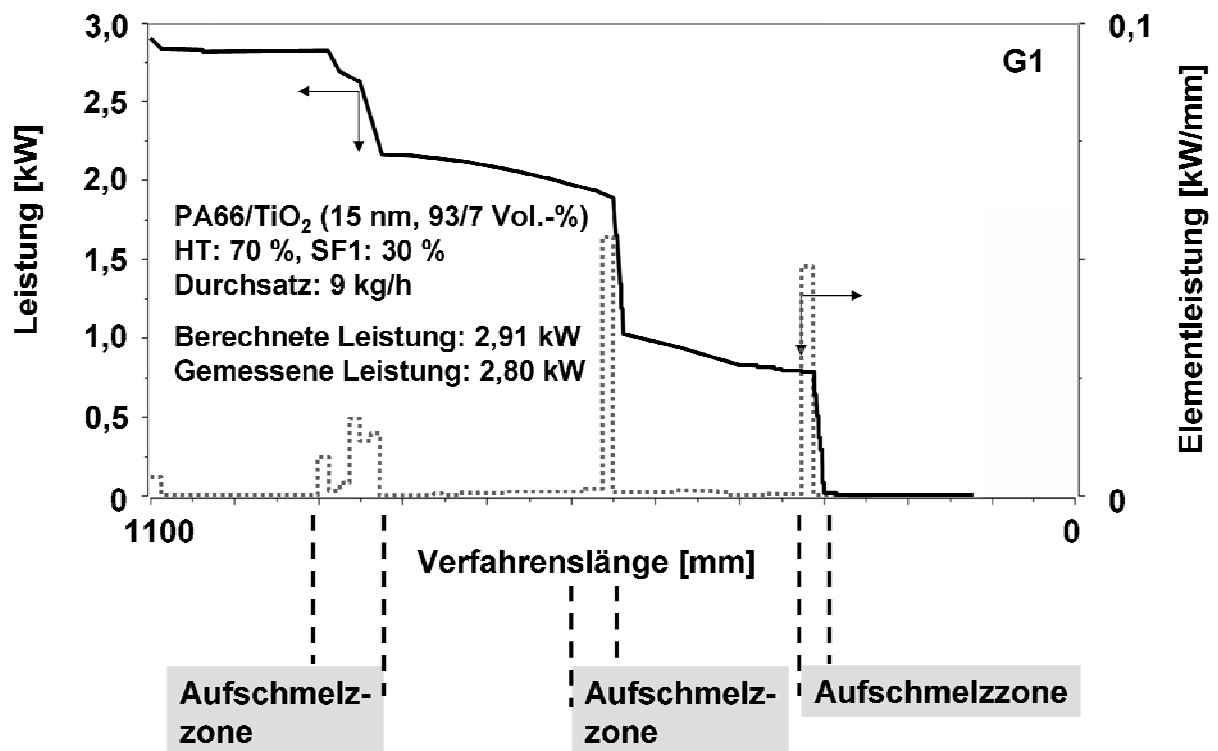


Abb. 6.26: Simulation des Verlaufes der Elementleistung und der kumulierten Leistung über der Verfahrenslänge des Extruders der Schneckenkonfiguration G1 für ein mit 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 66

Der hohe Leistungseintrag in der dritten Aufschmelzzone wird durch das noch nicht geschmolzene Granulat, welches durch die erste Seitenzufuhranlage implementiert wurde, verursacht, und diese Aussage wird durch die Simulation des Aufschmelzverlaufes bestätigt (siehe Abb. 6.27). Die Verfahrenszone ist bis nach der dritten Aufschmelzzone mit Feststoff gefüllt. Der erhöhte Leistungseintrag äußert sich auch in der Zähigkeit des erzeugten Nanocompounds. Während die Kerbschlagzähigkeit für Schneckenkonfiguration E1 nach Einarbeitung von 7 Vol.-% TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel bei 1,59 kJ/mm<sup>2</sup> liegt, kann nun eine Steigerung auf 2,4 kJ/mm<sup>2</sup> verzeichnet werden.

Dennoch liegt dieser Wert immer noch unterhalb des unverstärkten Polyamid 66 mit  $3,03 \text{ kJ/mm}^2$ .

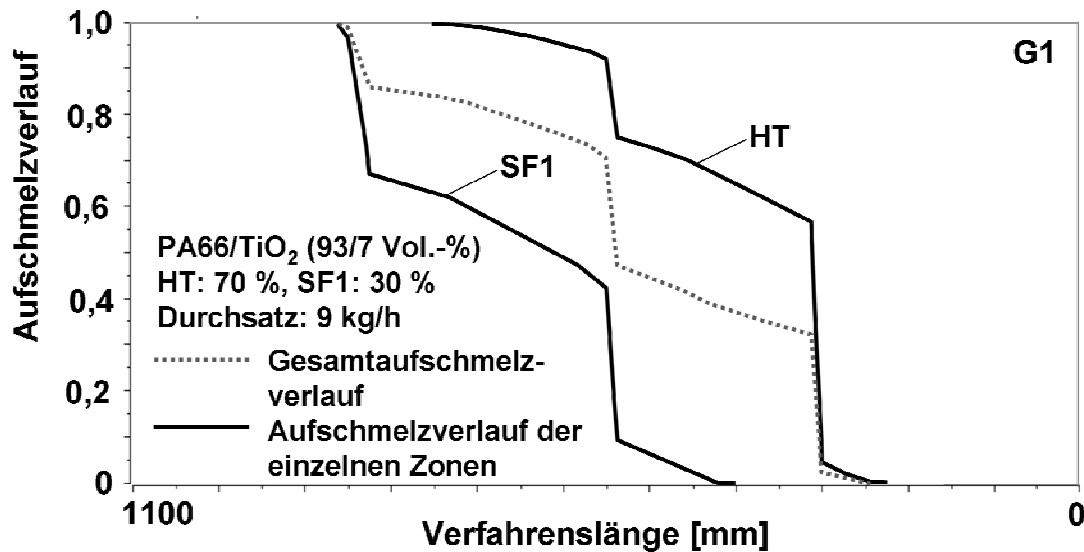


Abb. 6.27: Aufschmelzverlauf der Schneckenkonfiguration G1 über der Verfahrenslänge des Extruders für ein mit 7 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm) gefülltes Polyamid 66

Die Beurteilung der Restagglomeratgrößen an Hand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abhängigkeit der Granulatführung ist in Abbildung 6.28 dargestellt.

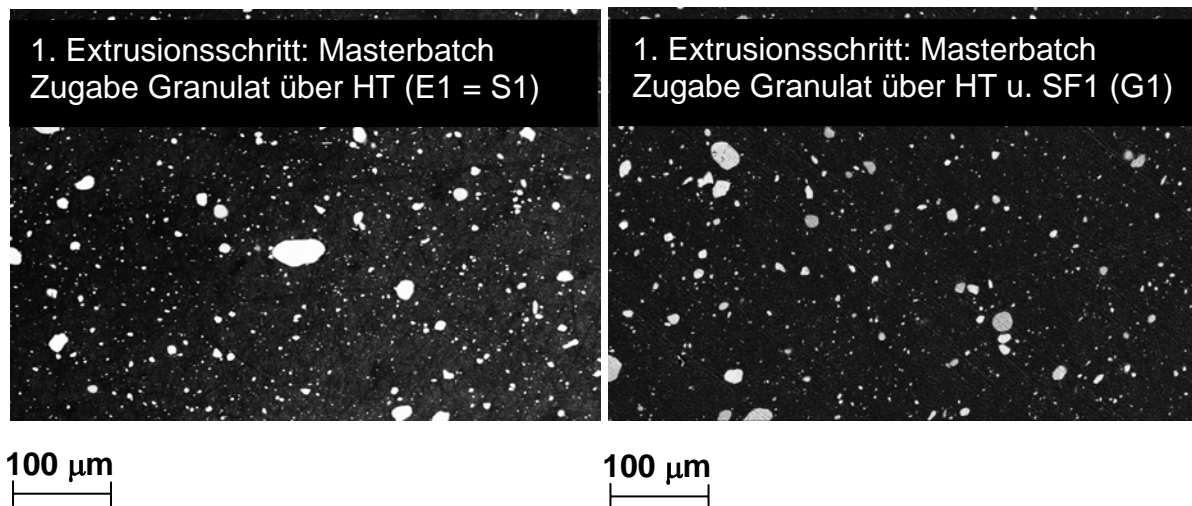


Abb. 6.28: Schliffe zur Untersuchung des Grades der Agglomerataufspaltung ( $\text{PA66/TiO}_2$  (93/7 Vol.-%)) bedingt durch unterschiedliche Granulatzuführung

Optisch sind keine wesentlichen Unterschiede im Deagglomerationsgrad ersichtlich. Die Auswertung mittels Software-unterstützter Bildanalyse (siehe Abbildung 6.29) zeigt ebenso keine Unterschiede in der Reduktion der Restagglomerate auf, wenn

das Granulat nicht nur über den Haupttrichter sondern gleichzeitig auch über die Seitenzuführanlage eingeführt wird. Lediglich die Anzahl an Agglomeraten in der Größenordnung von 1-2  $\mu\text{m}$  ist erhöht. Vergleicht man die berechneten Volumengehalte an Restagglomeraten für E1 (6,05 Vol.-%) und G1 (6,18 Vol.-%), so ist der Unterschied ebenso marginal.

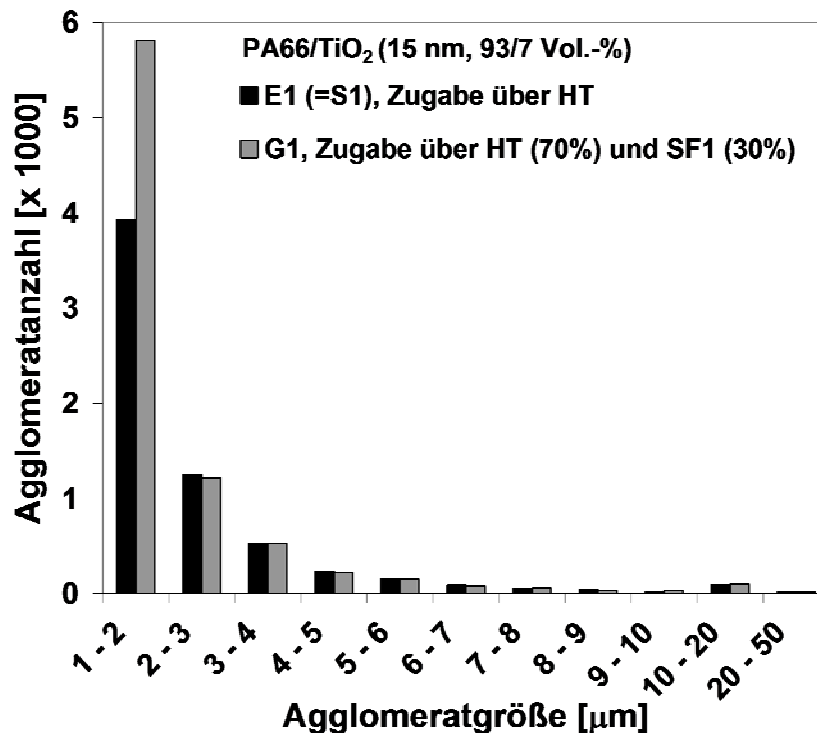


Abb. 6.29: Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgrößen für Schneckenkonfiguration E1 und G1 bei unterschiedlich positionierter Granulatzugabe

Findet die Zugabe von Granulat neben dem Haupttrichter (HT) sowie Seitenzuführanlage 1 (SF1) auch an der zweiten Seitenbeschickung (SF2) im Verhältnis 70/15/15 statt, ist ebenso keine Steigerung der Gesamtleistung ersichtlich. Der Gesamtenergieeintrag beläuft sich wie bei der Zuführung über HT und SF1 auf  $L_{\text{Gemessen}} = 2,8 \text{ kW}$ .

Als dritte Variation findet die Granulatzugabe über den Haupttrichter (HT) sowie die erste Seitenbeschickung (SF1) bei einer extremen Reduktion der Zylindertemperaturen nach SF1 und SF2 von  $260^\circ\text{C}$  auf  $180^\circ\text{C}$  statt. Dies bedeutet, dass die zweite und dritte Aufschmelzzone Temperaturen aufweist, welche erheblich unterhalb der Schmelztemperatur des Polyamides liegen. Durch diese Vorgehensweise findet eine extreme Erhöhung der Schmelzeviskosität statt, welche sich positiv auf den Gesamtenergieeintrag auswirkt. Vergleichend zur Schneckenkonfiguration E1

(=S1, siehe Kapitel 6.1.3.1.1) mit  $L_{\text{Gemessen}} = 2,24 \text{ kW}$  ist der Scherenergieeintrag von G1 mit Granulatzugabe über HT (70 %) und SF1 (30 %) bei Temperatursenkung auf  $L_{\text{Gemessen}} = 4 \text{ kW}$  erhöht.

Abbildung 6.30 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Schliifoberflächen für den mehrfachextrudierten dispergierten Masterbatch (siehe Kapitel 6.1.3.1.1) im Vergleich zum einfachextrudierten Masterbatch durch Zugabe des Granulates über HT (70 %) und SF1 (30 %) mit Temperaturniedrigung. Die Kombination aus vorhandenem ungeschmolzenem Granulat und einer Erhöhung der Schmelzeviskosität auf Grund der Temperatursenkung, führt bei der Einfachextrusion zu einer sehr guten Deagglomeration der Partikel. Die Größe der Agglomerate ist vergleichbar mit denen aus dem Mehrfachextrusionsverfahren (fördernde Aufschmelzzone) im zweiten Extrusionsschritt (dispergierter Masterbatch). Lediglich die Anzahl scheint leicht erhöht.

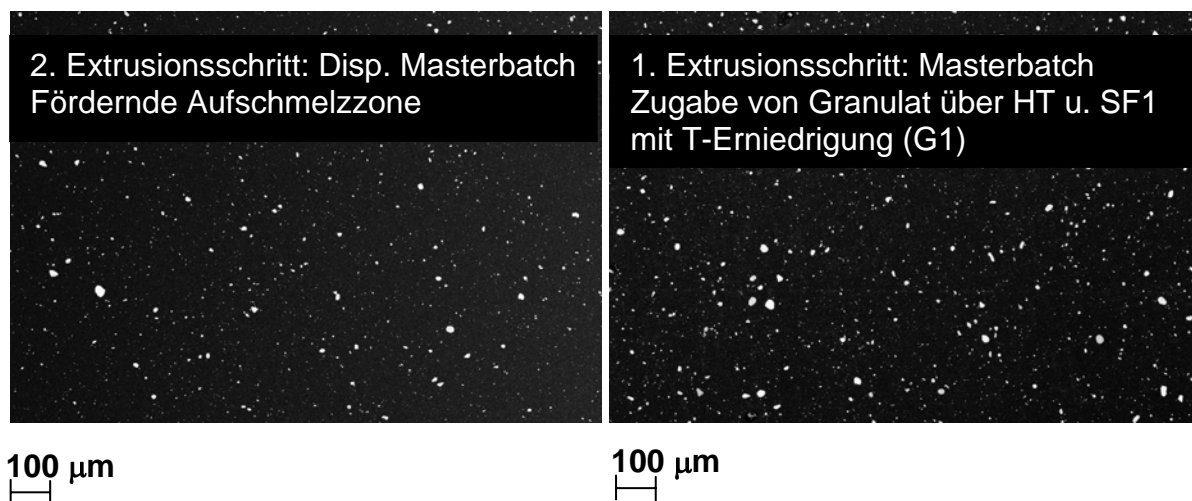


Abb. 6.30: Schliife zum Vergleich des Grades der Agglomerataufspaltung (PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm, 93/7 Vol.-%) bedingt durch Mehrfachextrusionsverfahren und Einfachextrusionsverfahren; die Zugabe des Granulates erfolgte bei der Einfachextrusion über HT und SF1 mit einhergehender Temperatursenkung der zweiten und dritten Plastifizierzone

Dieses Ergebnis ist konform zu der statistischen Bestimmung der Agglomeratgrößenverteilung (siehe Abb. 6.31). Die Anzahl der Partikel ist für den Nanoverbundwerkstoff hergestellt durch Einfachextrusion leicht erhöht. Der mittels Bildanalyse bestimmte Volumengehalt liegt für den dispergierten Masterbatch der Mehrfachextrusion bei 2,05 Vol.-% und für den Masterbatch (Einfachextrusion), hergestellt

durch Granulatzugabe über Haupttrichter und Seitenzuführanlage sowie Temperaturreduktion, bei 3,15 Vol.-%.

Die Einfachextrusion erreicht somit annähernd das beste Ergebnis der Mehrfachextrusion.

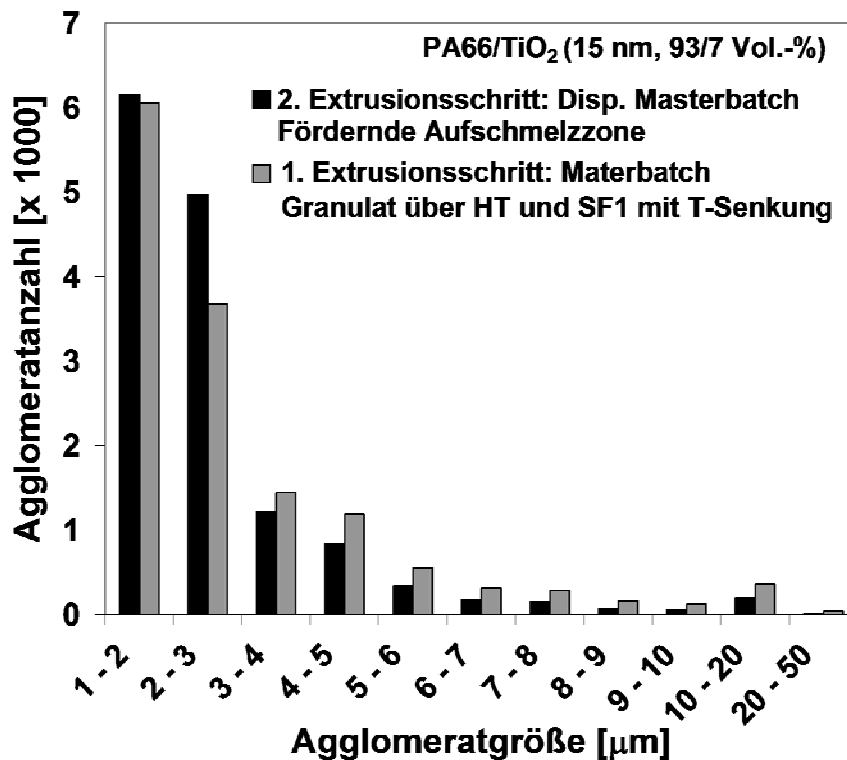


Abb. 6.31: Häufigkeitsverteilung der Agglomeratgröße im Vergleich Einfachextrusion zu Mehrfachextrusion

Es ist jedoch zu bemerken, dass die Kerbschlagzähigkeit der Mehrfachextrusion immer noch die besten Ergebnisse zeigt. Während die Einfachextrusion mit Schneckenkonfiguration G1 und Granulatzuführung über HT (70 %) und SF1 (30 %) bei Temperatursenkung der Zuführzonen eine Kerbschlagzähigkeit von 3,22 kJ/mm<sup>2</sup> hat, liegt der Wert des Mehrfachextrudierten bei 5,65 kJ/mm<sup>2</sup> und somit deutlich höher als das unverstärkte Ausgangsmaterial mit 3,03 kJ/mm<sup>2</sup>.

#### 6.1.3.2.3 Resümee Einfachextrusion

##### Variation der dispersiven Zone

Der Mehrfachextrusionsprozess zeichnet sich durch eine sehr gute Deagglomeration der in die Matrix implementierten Partikel sowie der Erzielung von gesteigerten mechanischen Eigenschaften aus. Problematisch ist jedoch seine Unwirtschaftlichkeit.

Aus diesem Grund wurde versucht, mittels gezielter Auslegung bzw. Verstärkung der dispersiven Zone bei Einfachextrusion ein ähnlich gutes Ergebnis, wie bei der Mehrfachextrusion, zu erzielen. Hierzu wurden fünf verschiedene Schneckenbauten variiert und untersucht. Es zeigte sich, dass nur bei stark abgestauten rückföndern- den Elementen (Schneckenkonfiguration E5) eine erhöhte Verweilzeit und ein vermehrter Scherenergieeintrag resultieren. Dies kommt folglich in einer erhöhten Agglomerataufspaltung und Kerbschlagzähigkeit, welche jedoch nicht mit den Ergebnissen der Mehrfachextrusion vergleichbar sind, zum Tragen. Eine gezielte Auslegung der dispersiven Zone scheint somit für Nanopartikel verstärkte Polymere nicht Ziel föhrend zu sein, da keine genügend hohen Scherkräfte zur Trennung der Agglomerate erzeugt werden.

#### Variation der Granulatzuföhrung

In Kapitel 6.1.3.1 wurde aufgezeigt, dass die Plastifizierzone die höchsten Leistungen in das Partikel/Matrix-System einbringt. Aus diesem Grund wurde versucht die Aufschmelzzone mehrfach zu reproduzieren. Eine Granulatzuföhrung über Haupttrichter und Seitenzuföhranlage (SF1) hatte eine deutliche Erhöhung der Elementleistungen zur Folge, jedoch blieb die Gesamtleistung unverändert, und somit kam es zu keiner Verbesserung des Eigenschaftsprofils. Eine zusätzliche Temperatursenkung an den Plastifizierzonen verursachte einen Viskositätsanstieg und dadurch einen hohen spezifischen Scherenergieeintrag ( $L_{\text{Gemessen}} = 4 \text{ kW}$ ). Der Grad der Deagglomeration ist annähernd gleichzusetzen mit dem aus der Mehrfachextrusion, lediglich die Häufigkeit an sichtbaren Restagglomerationen ist leicht erhöht. Die Kombination aus Viskositäts-erhöhung und innerer Reibung, bedingt durch das Vorhandensein von ungeschmolzenem Granulat, scheint ausschlaggebend für das sehr gute Resultat zu sein. Dieses Ergebnis wird auch durch den Vergleich des Scherenergieeintrages mittels dieses Verfahrens (Granulatzugabe über HT und SF1 mit Temperaturreduktion) und des dargestellten Scherenergieeintrages bei Variation der Schneckendrehzahl (siehe Kapitel 6.1.2.1) bestätigt. Dort wurde ersichtlich, dass bei Einarbeitung von 7 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  in die polymere Matrix mit einer Drehzahl von 800 U/min, ein noch höherer Scherenergieeintrag von  $L_{\text{Gemessen}} = 4,7 \text{ kW}$  erzielt wurde. Daraus lässt sich eindeutig folgern, dass nicht nur ein erhöhter Scherenergieeintrag notwendig ist, sondern auch das Erzeugen einer Schmelze/Partikel/Feststoffreibung.

Abschließend ist jedoch zu bemerken, dass eine Mehrfachextrusion weiterhin die besseren Schlagfähigkeitswerte liefert.

Es stellt sich die Frage, ob die erhöhte Anzahl an Restagglomeraten für das schlechtere Abschneiden der Einfachextrusion bei Charpy-Kerbschlagfähigkeiten verantwortlich ist, oder ob es aufgrund der extremen Extrusionsbedingungen eventuell zu einer Degradation der Makromoleküle kommt. Aus diesem Grund wurde die Molmasse und Molmassenverteilung der Materialien aus der Einfachextrusion und der Mehrfachextrusion im Vergleich zur reinen Matrix mittels Gelpermeationschromatographie untersucht. Die Ergebnisse sind in Anhang A dargestellt.

Es konnte kein Molmassenabbau festgestellt werden und somit scheint die erhöhte Anzahl an Agglomeraten für das Ergebnis ausschlaggebend zu sein.



## **6.2 Einfluss der Materialzusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen**

### **6.2.1 Vorgehen**

Eine ausgewählte Zusammensetzung bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen spielt eine entscheidende Rolle zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils der Grundwerkstoffe. Die wichtigsten Füllstoffparameter, die die Struktur und Eigenschaften von Matrices beeinflussen sind [89]:

- Partikelzusammensetzung (chemisch und mineralogisch)
- Volumengehalt, Größe, Größenverteilung und durchschnittlicher interpartikulärer Abstand
- Form und Aspektverhältnis (sphärisch, faserig oder plattenförmig)
- Oberflächeneigenschaften (spezifische Oberfläche, Art der Anbindung, die mit der Matrix interferieren kann, Affinität zu Feuchtigkeit oder Stabilisatoren, nukleierende oder katalytische Wirkung)
- Härte und Abrasion während der Herstellung von Compositen, Dispersionsverhalten und Einfluss auf den Prozess

Die Zuführung von (partikulären) Füllstoffen beeinflusst alle Bereiche des Herstellungsprozesses sowie den Gebrauch des resultierenden Verbundwerkstoffes [89]:

- Herstellung (Viskosität, Sedimentation, Veränderungen der Reaktivität und der Wärmekapazität sowie die Dimensionsstabilität)
- Strukturanordnung (Morphologieeffekte, Dichte sowie optische und elektrische Eigenschaften)
- Verhalten bei kleinen Deformationen (Elastizitätsmodul und Spannungskonzentration)
- Deformation und Bruch (Kriechverhalten, Grenzflächenablösung, Scherfließen im Mikrobereich und Reißstop-Effekte)
- Physikalisches und umweltbedingtes Altern (Feuchtigkeitseffekte und chemische Degradation)

Diese Aspekte sind auch für Nanocomposite zu beachten. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf den Einfluss von Nanopartikelgröße sowie -gehalt auf unterschiedliche Matrixsysteme eingegangen. Polyamid 66 (PA66), als technischer Kunststoff, ist vor allem auf Grund seiner guten Eigenschaften bei niedrigen Preisen in industriellen Anwendungen von großem Interesse. Polyetheretherketon (PEEK) hingegen ist ein Hochleistungskunststoff, und diesen unter wirtschaftlich günstigen Bedingungen weiter zu verbessern, stößt auf großen Zuspruch.

Abbildung 6.32 zeigt detailliert die Vorgehensweise zur Untersuchung der Materialzusammensetzung bezüglich des Eigenschaftsprofils von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen auf.

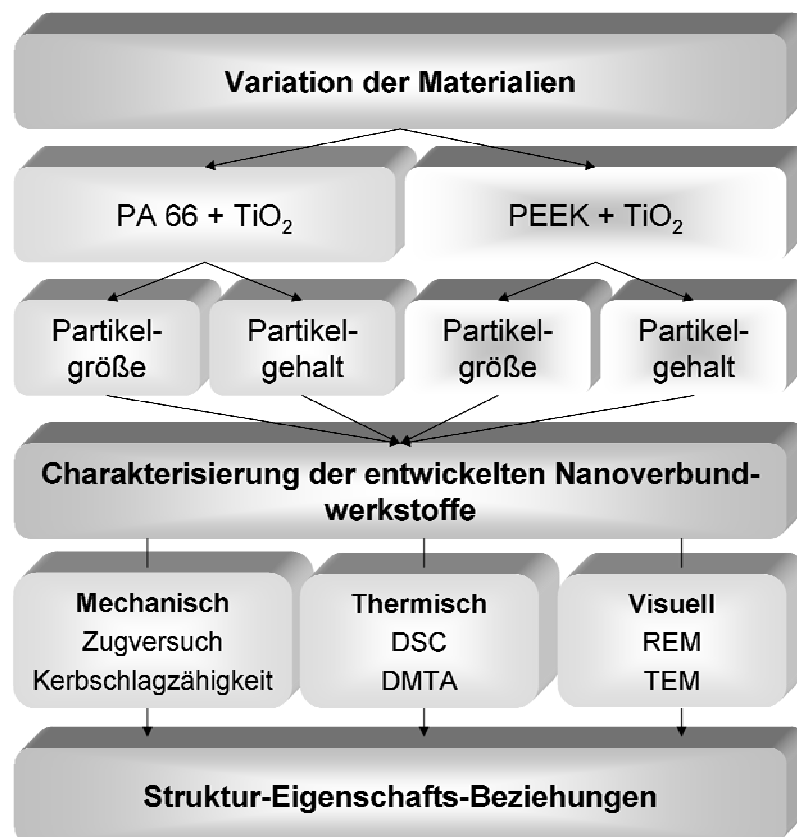


Abb. 6.32: Vorgehen zur Bestimmung des Einflusses der Materialzusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen

Im Rahmen dieser Arbeit wird Polyamid 66 sowie Polyetheretherketon mit Titan-dioxid-Nanopartikel versetzt. Hierbei wird Titandioxid unterschiedlicher Größe, 15 nm und 300 nm, in die jeweilige Matrix implementiert. Bei den 300 nm großen Partikeln ist eine Einfachextrusion zur Aufspaltung der Agglomerate ausreichend. Die 15 nm großen Partikel werden, wie in Kapitel 6.1.3.1 beschrieben, mittels Mehrfach-

extrusionsverfahren hergestellt. Nach Einarbeitung der Partikel in einem ersten Extrusionsschritt (1. Extrusionsschritt: Masterbatch) wird der Masterbatch in einem zweiten Schritt dispergiert (2. Extrusionsschritt: dispergierter Masterbatch). Dieser dispergierte Masterbatch wird nun in einem dritten Extrusionsverfahren mittels Zugabe von unverstärktem Polymer auf die entsprechenden Volumengehalte verdünnt. Zur Bestimmung des Einflusses des Partikelgehaltes auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften wird dieser variiert. Ziel ist es, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Nanocomposite zu bestimmen. Dazu werden die mechanischen Eigenschaften mittels statischem Zugversuch und Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy ermittelt. Das Verhalten des dynamischen Moduls oder des Verlustmoduls in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Bestimmung der Kristallinität geben Aufschluss über die thermischen Eigenschaften der verstärkten Polymere. Die Visualisierung der Mikro-/Nanostruktur der entstehenden Verbundwerkstoffe gibt Auskunft über bestehende Agglomerationen, Anbindung der Partikel an die Matrix sowie über die vorherrschenden Bruchmechanismen.

## 6.2.2 Zugeigenschaften

Wachsendes Forschungsinteresse besteht an verstärkten Materialien, welche aus mit Nanopartikeln versetzten Polymeren bestehen, unter anderem zur Erzielung von gesteigerten mechanischen Eigenschaften [90,91].

### 6.2.2.1 Zugeigenschaften gemessen bei Raumtemperatur

Der Zugmodul offenbart für alle erzeugten Nanocomposite einen Anstieg mit steigendem Partikelgehalt (siehe Abbildung 6.33). Für PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm) steigt der Modul kontinuierlich mit steigendem Partikelgehalt an. Ausgehend von 3215 MPa des unverstärkten Materials wird bei 8 Vol.-%iger Verstärkung ein Wert von 4436 MPa erzielt. Die mit 300 nm großen TiO<sub>2</sub>-Partikeln versehene Compounds zeigen bis 4,31 Vol.-% annähernd konstante Werte in Bezug auf die reine Matrix und steigen bei 7,57 Vol.-% Partikelgehalt auf einen Wert von 3607 MPa. Die gleich bleibenden Werte des Zugmoduls könnten durch ein ungehindertes Deformieren der Matrix bedingt durch große Partikelabstände begründet sein. Berechnet man den Partikelabstand von ideal gleichmäßig verteilten Partikeln [92] für 2,54 Vol.-% des

300 nm Partikels und für 7,57 Vol.-% wird ersichtlich, dass extrem große Unterschiede vorliegen.<sup>8</sup> Der Partikelabstand bei 2,54 Vol.-% ergibt sich zu 522 nm und für 7,57 Vol.-% zu 271 nm. Bei großen Partikelabständen scheint im Falle von Polyamid 66 die Deformation unbehindert vonstatten zu gehen, während ab einem hohen Volumengehalt die Partikelabstände so gering sind, dass das Matrixfließen bei Belastung beschränkt wird und somit ein Anstieg in der Steifigkeit resultiert. Die Zugergebnisse für PA66-Nanoverbundwerkstoffe zeigen somit eine starke Abhängigkeit des Zugmoduls vom Partikelgehalt, aber auch von der Partikelgröße.

Der Zugmodul der PEEK/TiO<sub>2</sub>-Systeme (Abbildung 6.34) steigt ebenso mit Erhöhung des Partikelgehaltes an. Der Unterschied zwischen dem 15 nm und dem 300 nm Partikel ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei Polyamid 66. Im Vergleich zur reinen Matrix weist das mit 8,42 Vol.-% TiO<sub>2</sub> (15 nm)-haltige Nanocompound eine Steigerung von 3877 MPa zu 5404 MPa auf. Die 300 nm Partikel bewirken einen Anstieg auf 5040 MPa für 8,94 Vol.-% TiO<sub>2</sub>-Gehalt.

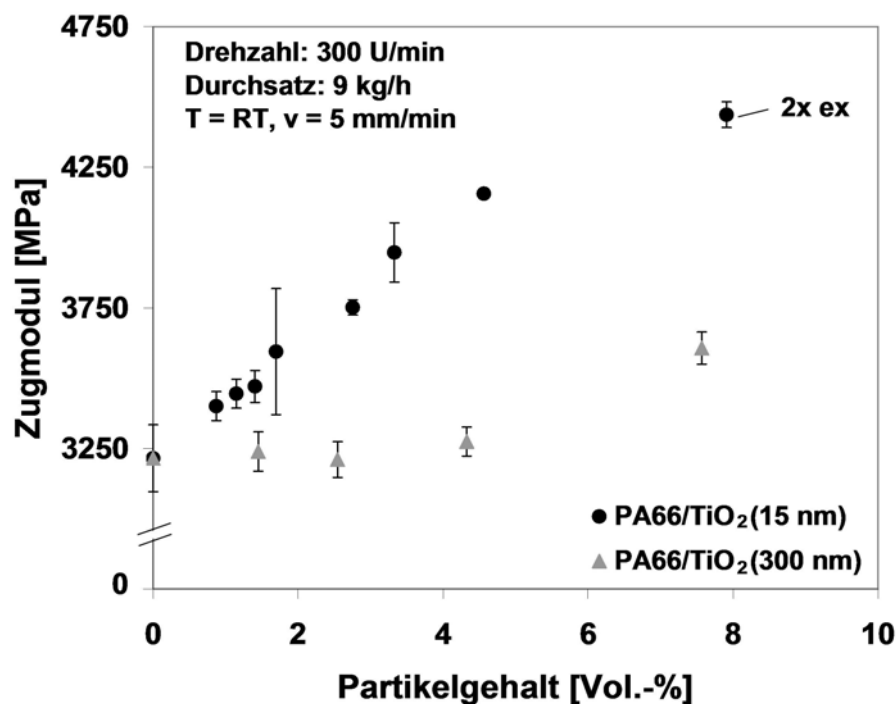


Abb. 6.33: Zugmodul von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

<sup>8</sup> Der Partikelabstand  $a$  berechnet sich nach folgender Formel:  $a = d \cdot (\pi / ((6 \cdot v_{NM}))^{1/3} - 1)$

Grundsätzlich liegt der Zugmodul des reinen Polyetheretherketons deutlich oberhalb dessen des Polyamids 66. Die Steigerung des Zugmoduls bei den höchsten Gehalten, bedingt durch die Zugabe des kleineren Partikels, beläuft sich bei beiden Matrices auf ungefähr 39 %. Der 300 nm Partikel erhöht den Zugmodul von Polyamid um 12 % und den von PEEK um 30 %.

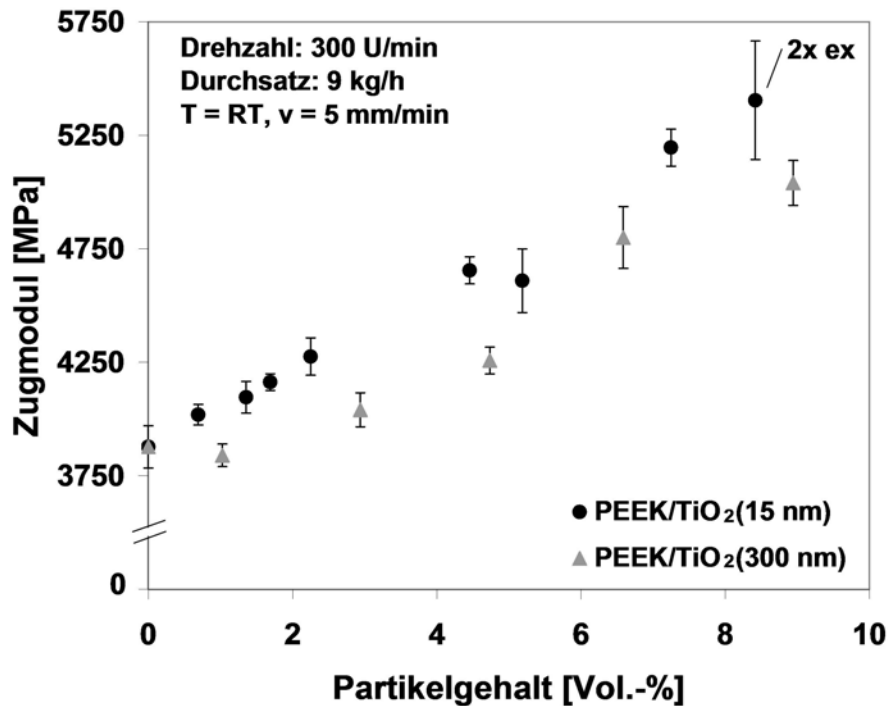


Abb. 6.34: Zugmodul von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

In der Literatur werden vergleichbare Untersuchungen angestellt und auch mögliche Gründe beschrieben:

Li et al. [93] beschrieben die Wirkungsweise von unterschiedlichen Calciumcarbonat-Partikeln (CaCO<sub>3</sub>) auf Polypropylencarbonat. CaCO<sub>3</sub>-Partikel von 38 μm Größe zeigten deutlich erhöhte Modulwerte gegenüber den 65 nm Partikeln auf. Dieses Verhalten führten sie auf bestehende Agglomerationen der Nanopartikel zurück.

Kausch et al. [89] gingen ebenso in einer ausführlichen Untersuchung auf den Einfluss der Partikelgröße und des Partikelgehalts ein. Die Verstärkung von Styrol/Acrylnitril-Copolymer (SAN) mit Glaspartikeln unterschiedlicher Größe (4, 30 und 100 μm) und unterschiedlichem Adhäsionsverhalten indiziert eine anscheinende Unabhängigkeit des Zugmoduls von der Partikelgröße sowie von der Qualität der Partikel-Matrix-Anhaftung. Dieses Ergebnis wurde auch von Moczo et al. bestätigt [94].

Die letzte Behauptung bedeutet nach Meinung von Kausch [89], dass die geringen Deformationsamplituden, welche auf die Interphase zwischen SAN und den Glaspartikel während der Messung wirken, von den van der Waalschen Kräften getragen werden (oder möglicherweise durch Grenzflächenreibung).

Kausch et al. gaben weiter an, dass das oben beschriebene Modell nicht verallgemeinbar ist. Abweichungen treten bei Füllstoffen auf, die miteinander oder der Matrix interferieren. Werden die gleichen Glaskugeln (35, 400 nm; 4, 30 und 100  $\mu\text{m}$ ) in Polystyrol (PS) hinzugeführt, steigt mit geringerer Partikelgröße der Zugmodul an. Anscheinend verursacht die Zugabe von Füllstoffen größere Veränderungen in der Strukturorganisation von PS als von SAN. Es wurde behauptet, dass die Effekte der Partikelgröße auf den Zugmodul bei amorphen Polymeren einer Segmentorientierung sowie einer erhöhten Packungsdichte der Molekülketten in der Nähe der Füllstoffoberfläche zuzuschreiben sind. Eine Steigerung der Matrixdichte (um etwa 10 %) hat exponentielle Auswirkungen auf die Steifigkeit der Matrix and somit auch des Verbundwerkstoffes. Für teilkristalline Polymere wurden ebenso unterschiedliche Resultate des Partikelgrößeneinflusses auf den Zugmodul erörtert. Bei der Untersuchung von mit Glaskugeln gefülltem Polypropylen unterschiedlicherer Größenordnung zeigte die Verstärkung, welche sehr gute Anbindung an die Matrix aufwies, keinen Einfluss auf die Steifigkeit auf. Bei schlecht anbindenden Glaspartikeln kam jedoch der Größenunterschied deutlich zum Tragen. Die kleineren Partikel erhöhten deutlich den Zugmodul. Eine häufige Erklärung ist die, dass feinere Partikel nukleierende Wirkung besitzen können und somit die Sphärolithe wesentlich verfeinern [89,95].

Der Einfluss von unterschiedlich oberflächenmodifizierten Partikeln auf den Zugmodul von Polypropylen wurde von Avella et al. und Wu et al. [96,97,98] beschrieben. Generell sind die Steigerungen der mechanischen Eigenschaften stark von der Polymer/Füllstoff-Grenzflächenadhäsion und der Steifigkeit der Interphase abhängig, da über diese die implementierten mechanischen Spannungen von der Matrix auf die Partikel transferiert werden. Daher steigert eine starke Polymerketten/Oberflächenmolekülketten-Interaktion den Zugmodul. Wu et al. zeigten auf, dass die Induktion von oberflächenunmodifizierten Partikeln in einen höheren Zugmodul resultiert als oberflächenbeschichtete Nanopartikel. Aufgepropfte Molekülketten auf den Partikeln erzeugen zusammen mit den Polymerketten eine nach-

giebige Interphase, welche die hohe Steifigkeit der Partikel bei kleiner Deformationsbelastung verdeckt. Mit steigendem Füllstoffgehalt wird die Fehlanpassung der Moduln verstärkt. Bei modifizierten Partikeln zeigte der Nanoverbundwerkstoff die höchste Steifigkeit, welcher starke Interphasen erzeugt.

Abbildung 6.35 stellt den Einfluss der Partikelgröße und des -gehaltes auf die Zugfestigkeit, gemessen mittels der Streckspannung, von Polyamid 66 dar. Auch hier wird klar der Vorteil des 15 nm Partikels ersichtlich. Die Streckspannung wird durch diesen im Vergleich zur Ausgangsmatrix gesteigert, während die 300 nm Partikel eine Reduktion ergeben. Berücksichtigt man den Referenzwert des reinen Polyamids 66 so steigert sich die Streckspannung von 82 MPa auf 87 MPa (7 %) für das mit 0,87 Vol.-% (15 nm Partikel) gefüllte Nanocompound. Bis zu einem Volumengehalt von 4,56 Vol.-% bleibt dieser Wert konstant. Bei 8 Vol.-% Partikelgehalt (15 nm) ist die Streckspannung vergleichbar mit dem Wert der reinen Matrix. Die 300 nm großen Partikel nehmen mit steigendem Partikelgehalt im Vergleich zur Referenz auf 78 MPa (7,57 Vol.-%) ab.

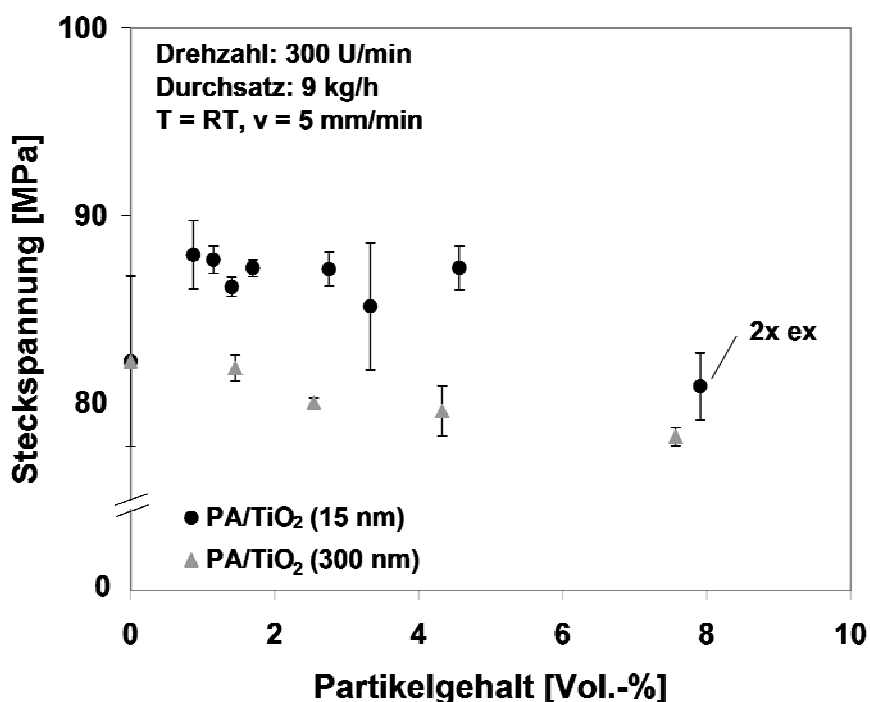


Abb. 6.35: Streckspannung von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Polyetheretherketon-Composite zeigen den Unterschied zwischen dem 15 und 300 nm Partikel noch deutlich verstärkt auf (Abbildung 6.36). Ausgehend vom

Referenzmaterial (86 MPa) sinkt mit steigendem Gehalt des 300 nm Partikels die Streckspannung und weist bei einem Partikelgehalt von 8,94 Vol.-% einen Wert von 80 MPa auf.

Bei Implementierung des 15 nm Partikels steigt die Streckspannung mit Erhöhung des Nanopartikelgehaltes an. Der höchste Wert wird bei 8,42 Vol.-% mit 115 MPa erreicht. Im Vergleich zur Referenz (86 MPa) bedeutet dies eine Verbesserung um 33 %.

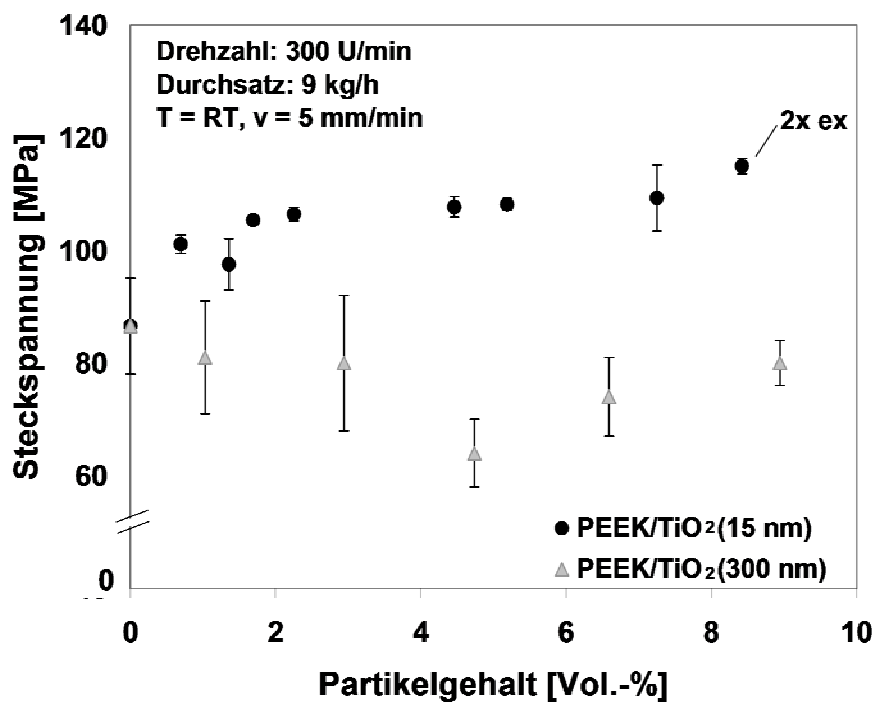


Abb. 6.36: Streckspannung von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Der Effekt von unterschiedlichen Partikelgrößen auf die Zugfestigkeit wurde von verschiedensten Forschern untersucht.

Leidner und Woodhams [99] demonstrierten, dass die Zugfestigkeit von Glasperlen in Polyester mit zunehmendem Partikelgehalt zunimmt.

Ng et al. [100] untersuchten die Zugeigenschaften von mit TiO<sub>2</sub>-verstärktem Epoxidharz und verglichen die Ergebnisse mit denen von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in Mikrometergröße. Im Vergleich wurden höhere Zugfestigkeiten bei den Nanoverbundwerkstoffen ermittelt.



Cho et al. [101] arbeiteten unterschiedlich große Aluminiumoxidpartikel (von Partikeln in  $\mu\text{m}$ -Größe bis 15 nm) in Vinylester ein und bewiesen ebenso eine starke Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Partikelgröße. Je kleiner der Partikel desto größer war die Steigerung der Festigkeit bei einem Füllgrad von 1 Vol.-%. Bei einem Volumengehalt von 3 Vol.-% zeigten Partikel kleiner als 50 nm einen leichten Abfall in der Festigkeit auf. Cho et al. führten diese Schwächung auf eine schlechte Deagglomeration und Verteilung der Partikel zurück. Diese Aussage wurde durch transelektronmikroskopische Aufnahmen bestätigt.

Mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen der Versagensmechanismen versuchten Cho et al. die detektierten Phänomene der Festigkeitssteigerung zu verstehen. Sie untersuchten die transparenten Proben unter Aufbringung von Zugspannung mittels Mikroskop. Hierbei konnten „on-Line“ die Deformationsmechanismen um die Partikel in der Matrix beobachtet werden. Alle Verbundwerkstoffe zeigten eine Initiierung des Versagens durch Ablösen der Matrix von den Partikeln. Die Ablösung trat meistens nur an einem Pol der Seite der Partikel in Zugrichtung auf. Die Anzahl der gelösten Partikel sowie die dadurch entstehende Fläche nahmen mit ansteigender Spannung zu.

Friedrich und Karsch [102] beschrieben an mit  $\text{SiO}_2$  (Partikelgröße lag zwischen 2 und 25  $\mu\text{m}$ ) gefülltem Polypropylen ebenfalls, dass bei schlechter Anbindung und unter Belastung es zu einem Ablösen der Partikel von der Matrix kommt und somit zur Ausbildung von Kavitäten.

Cho et al. [101] beschrieben weiterhin, dass bei Partikeln, welche kleiner 70 nm im Durchmesser waren, die abgelöste Fläche bis zu einer gewissen Größe wuchs und schließlich stoppte. Anschließend trat eine Ablösung am gegenüberliegenden Pol auf. Die Ablösung der Partikel von der Matrix begann ab etwa 70 % der Bruchspannung. Bei Betrachtung der Spannungs-Dehnungsdiagramme fällt auf, dass genau ab diesem Zeitpunkt eine Nichtlinearität der Spannungs-Dehnungskurve auftritt. Offensichtlich benötigen kleinere Partikel höhere Spannungen, um ein deutliches Ablösen zu erzielen.

Vollenberg und Heikens [95] haben das gleiche Phänomen beschrieben. Bei der Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  unterschiedlicher Größe (3,5 und 130  $\mu\text{m}$ ) in Polypropylen wurde differenziert zwischen Partikeln mit keinem adhesiven Verhalten zur Matrix und mit

sehr guter Anbindung zu Matrix. Im Falle der Partikel mit schlechter Anbindung wurden drei Prozesse, welche während des Zugversuches auftreten beobachtet: linear-elastisches Verhalten, Ablösen der Füllstoffe von der Matrix und plastische Deformation. Verbundwerkstoffe mit größeren Partikeln zeigten ein verfrühtes Abweichen der Spannungs-Dehnungskurve von der Zugmodul-Sekante auf, während die Materialien mit kleineren Partikeln deutlich länger einen linearen Bereich aufwiesen. Für Füllstoffe mit einer sehr guten Anbindung an die Matrix konnte kein Einfluss der Größe auf das Abweichen der Messkurve von der Zugmodul-Sekante detektiert werden.

Betrachtet man nun die Spannungs-Dehnungsdiagramme der in dieser Arbeit untersuchten Materialien, so lässt sich ein ähnliches Verhalten wie in der Literatur beschrieben darstellen.

Abbildung 6.37 zeigt die Messkurven von Polyamid 66 auf, welches mit 15 und 300 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln (1,4 Vol.-%) verstärkt wurde.

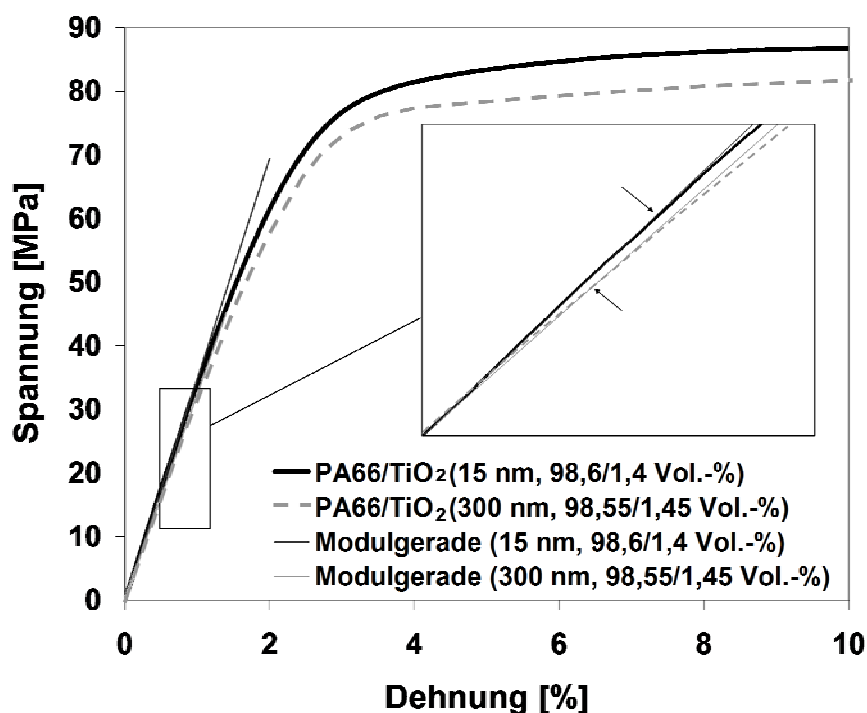


Abb. 6.37: Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Modulsekanten für PA66/ $\text{TiO}_2$ -Nanocomposite in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Die Partikelgröße scheint hierbei Einfluss auf das Materialverhalten während des Zugversuches zu haben. Während das Material, welches mit 15 nm Partikel versetzt ist, länger im linearen Bereich liegt und sich bei etwa 20 MPa von der Modulsekante unterscheidet, findet dieser Prozess für den 300 nm Partikel bereits bei 12 MPa statt.

Laut Wetzel [103] kommt es nur dann zu einer Festigkeitssteigerung gegenüber dem Ausgangsmaterial, wenn eine hinreichende Anbindung der Füllstoffe an die Matrix gegeben ist. Er spricht auch davon, dass größere Partikel höhere Spannungsspitzen implementieren und somit ein vorzeitiges Versagen verursachen. Geht man von den Aussagen der Literatur aus, kann vermutet werden, dass bei dem 15 nm Partikel eine bessere Anbindung vorhanden zu sein scheint, während der 300 nm Partikel eine schlechtere Haftung und somit einen Abfall der Festigkeit im Vergleich zur reinen Matrix bewirkt. Die 300 nm Partikel verursachen vermutlich höhere Spannungskonzentrationen, und es kommt daher zu einem verfrühten Ablösen der Partikel von der Matrix und somit auch zu einem frühen Versagen.

Werden die Festigkeiten (Streckspannungen) von mit 15 nm Partikeln verstärktem Polyamid 66 mit Füllgrad 1,4 und 7,91 Vol.-% verglichen, so ist auffällig, dass ersterer Füllgrad eine Steigerung um 7 % im Vergleich zur Matrix erzielt, während der Wert bei 7,91 Vol.-% mit dem der reinen Matrix vergleichbar und somit niedriger ist.

Betrachtet man nun die Spannungs-Dehnungskurven (Abbildung 6.38) dieser Materialien, wird klar, dass der hochgefüllte Nanoverbundwerkstoff eine verfrühte Ablösung der Messkurve von der Modul-Sekante zeigt.

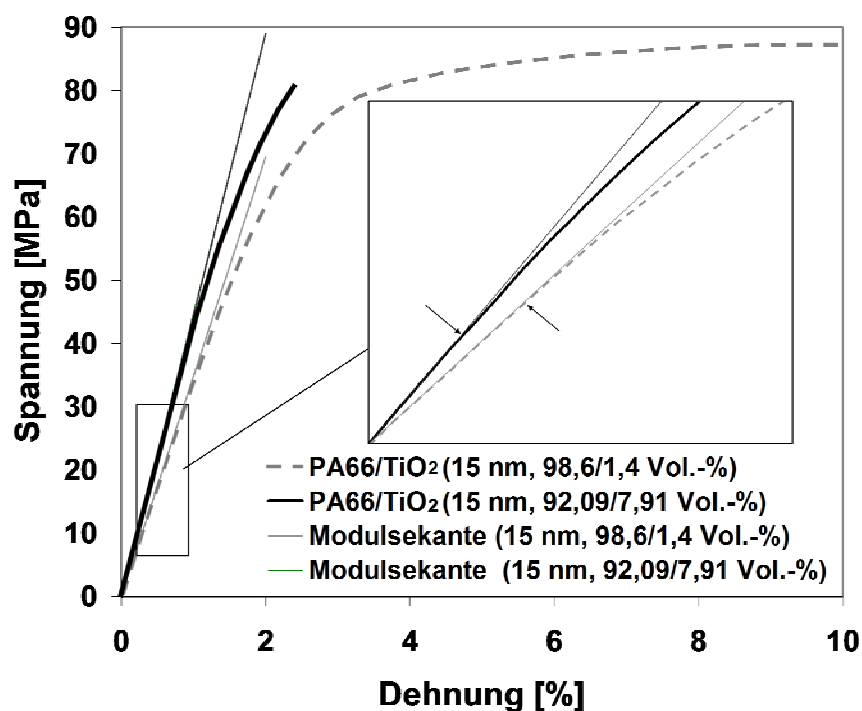


Abb. 6.38: Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Modulsekanten für PA66/TiO<sub>2</sub>-Nanocomposite des 15 nm Partikels in Abhängigkeit des Volumengehaltes

Während sich das Material mit 1,4 Vol.-% Füllstoffgehalt bei 20 MPa von der Modul-Sekante ablöst, geschieht dies für 7,91 Vol.-% bereits bei 17 MPa. Ausschlaggebend für diese Entwicklung können vermehrt auftretende größere Agglomerationen bei höheren Füllstoffgehalten sein. Das 7,91 Vol.-%  $\text{TiO}_2$ -haltige Nanocompound wurde hierbei nur zweimal extrudiert, während das 1,4 Vol.-% füllstoffhaltige Material den Extruder dreimal durchfahren und so eine weitere Aufspaltung der Agglomerate erfahren hat. Zusätzlich ist die Häufigkeit an auftretenden Agglomeraten bei niedrigen Füllstoffgehalten wesentlich geringer als bei hohen Füllstoffgehalten. Die vermehrten und größeren Agglomerationen implementieren höhere Spannungsspitzen in das Material unter Belastung und somit kommt es zu einem vorzeitigen Ablösen der Partikel/Agglomerate von der Matrix. Es scheint also eine Größenabhängigkeit vorhanden zu sein.

Abbildung 6.39 zeigt die Auswertung der Spannungs-Dehnungsdiagramme der PEEK-Nanoverbundwerkstoffe für unterschiedliche Partikelgrößen bei hohen Füllstoffgehalten. Der Nanoverbundwerkstoff, welcher mit 300 nm Partikeln gefüllt ist, löst sich bei etwa 17 MPa von der Modulsekante.

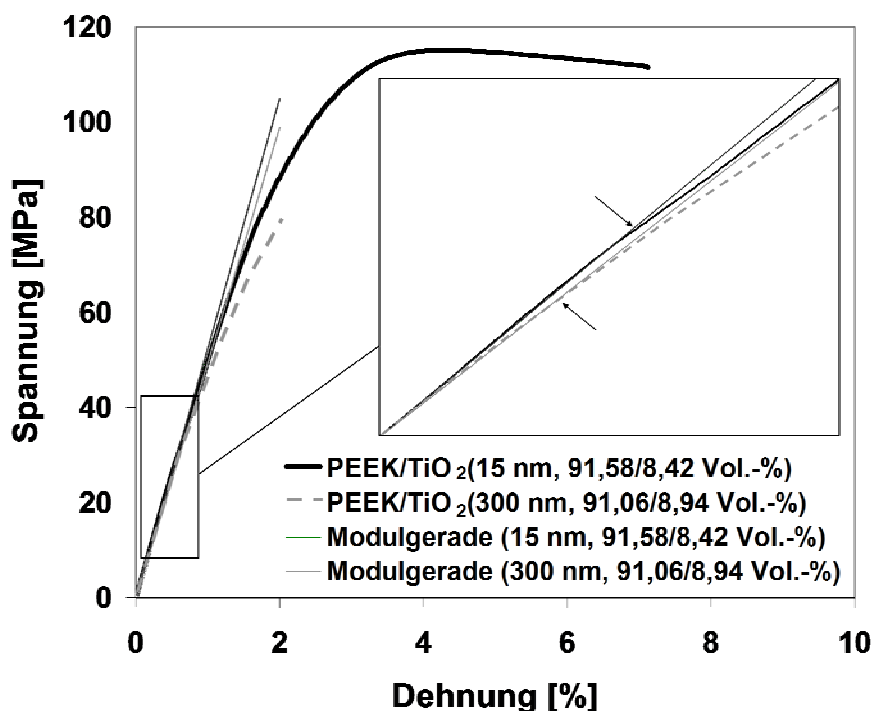


Abb. 6.39: Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Modulsekanten für PEEK/ $\text{TiO}_2$ -Nanocomposite in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Betrachtet man nun den mit 15 nm Partikeln gefüllten Compound, ist festzustellen, dass selbst bei einem hohen Füllgrad von 8,42 Vol.-% eine Ablösung erst bei 27 MPa erfolgt. Dies ist im Gegensatz zu dem Verhalten von hochgefülltem Polyamid 66. Eine mögliche Schlussfolgerung kann sein, dass zum einen eine höhere Deagglomeration vorliegt und/oder zum anderen die Partikelanbindung des 15 nm Partikels bei PEEK deutlich erhöht ist und somit weniger Spannungskonzentrationen in die Matrix implementiert werden. Das Ergebnis liegt in sehr guter Übereinstimmung mit der Zugfestigkeit. Selbst ein hoher Füllstoffgehalt resultiert für das mit 15 nm Partikel verstärkte PEEK in einer weiteren Steigerung der Streckspannung und lässt somit auf geringe Spannungsspitzen, welche bedingt durch gute Anhaftung oder einen niedrigen Agglomerationsgrad erklärt werden können, schließen.

Abbildung 6.40 stellt die Ergebnisse der Dehnung bei der Streckspannung für die Polyamid 66-Materialien dar. Unverstärktes Polyamid 66 weist eine Dehnung von 8,6 % auf.

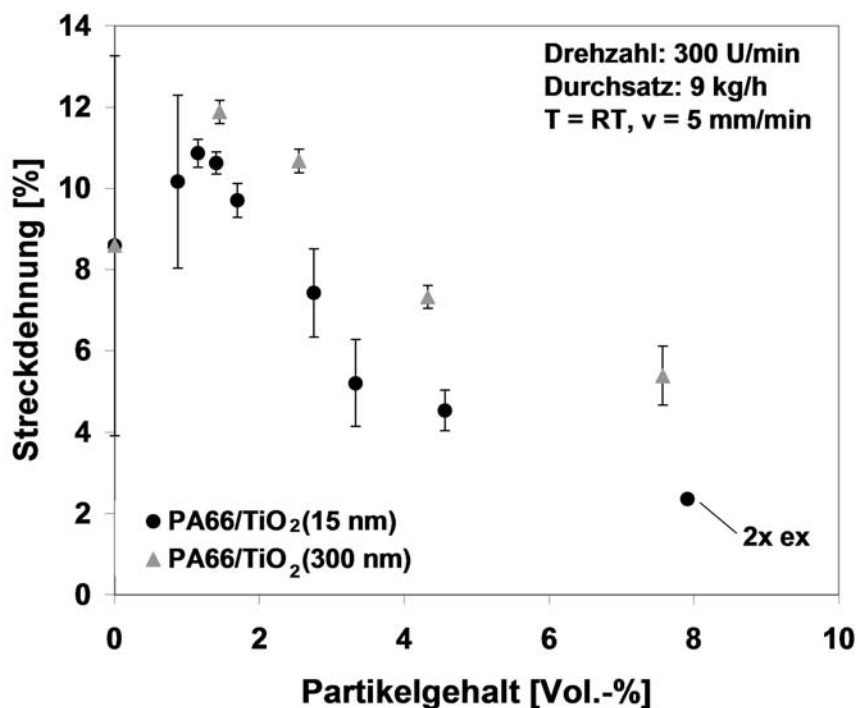


Abb. 6.40: Streckdehnung von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Sowohl die Nanoverbundwerkstoffe, welche mit 15 nm als auch mit 300 nm TiO<sub>2</sub> gefüllt sind, erreichen ein Maximum bei einem Füllstoffgehalt von circa 1,4 Vol.-% und eine verbesserte Dehnung um 25 % für den 15 nm Partikel sowie

38 % für den 300 nm Partikel im Vergleich zum ungefüllten Polyamid 66. Mit steigendem Füllstoffgehalt sinkt die Dehnung. Es wird ersichtlich, dass die insertierten 15 nm Partikel die plastische Deformation mehr behindern als die 300 nm Partikel. Dies bedeutet, dass sich die Matrix leichter um größere Partikel bewegen kann. Weiter wird deutlich, dass je höher das Material gefüllt ist, desto schwieriger kann ein Fließen der Matrix stattfinden. Zusätzlich steigt die Häufigkeit an großen Agglomerationen, was zum Versagen des Materials führen kann.

Die Literatur beschreibt, dass die Zugabe von Füllstoffen in einer automatischen Reduktion der Dehnung endet.

Beispielsweise führte das Einbringen von Zinkoxid mit durchschnittlicher Partikelgröße von 53 nm in Polycarbonat zu einer deutlichen Reduktion der Zugdehnung beim Bruch. Eine Begründung für dieses Phänomen wurde von Carrion et al. nicht gegeben [104]. Böhmit (AlO(OH)) unterschiedlicher Partikelgröße (10, 20, 40, 53 und 60 nm), eingebracht in isotaktisches Polypropylen, verursachte ebenso eine drastische Reduktion der Bruchdehnung [105]. Bikiaris et al. [106] beschrieben die Bruchdehnung für mit 12 nm SiO<sub>2</sub> gefülltes isotaktisches Polypropylen. Bei der Zusetzung von nicht oberflächenmodifizierten Partikeln konnte die Bruchdehnung bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% konstant gehalten werden. Dagegen resultierte die Einmischung von oberflächenmodifizierten Partikeln, zur besseren Anbindung dieser an die Matrix, mit steigendem Gehalt in einer starken Reduktion der Bruchdehnung. Sie führten dieses Ergebnis auf geringe Agglomeratgrößen des unmodifizierten Partikels im Matrixmaterial zurück, verglichen mit sehr großen verbleibenden Agglomeraten bei dem oberflächenmodifizierten Füllstoff.

Bei der Zugabe von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (20-60 nm) in LLDPE/LDPE-Blends berichten Liu et al. [107] von einer Steigerung der Dehnung bis zu 3 Gewichtsprozent und einem danach folgendem Abfall im Vergleich zum unverstärkten Ausgangsmaterial. Der Abfall wird auf große Agglomerationen zurückgeführt.

Burke et al. [108] begründen eine Steigerung der Dehnung für Nanopartikel, welche geringe Anhaftung an die Matrix aufweisen, durch entstehende Kavitäten und Fibrillen um die Partikel bei Belastung. Debonding der Matrix von den Partikeln und Ausbildung von Polymerfibrillen scheinen den Dehnungsprozess zu begünstigen und zu verbessern.

Wu et al. [97] beschreiben für nano-SiO<sub>2</sub> gefülltes PP eine Steigerung der Bruchdehnung. Hier wird zwischen unmodifiziertem SiO<sub>2</sub> und oberflächenbeschichteten Partikeln unterschieden. Die unbeschichteten SiO<sub>2</sub>-Partikel erreichen je nach Abzugsgeschwindigkeit erhöhte Werte im Vergleich zu unverstärktem PP, bevor sie mit steigendem Partikelgehalt eine Reduktion erfahren. Der Abfall wird auf eine Verringerung des Matrixdeformationsverhaltens auf Grund von induzierten mechanischen Hemmnissen zurückgeführt. Das gleich bleibende Dehnungsverhalten bei oberflächenmodifizierten Partikeln wird durch viskoelastische Grenzflächendeformationen und Matrixfließen begründet.

Abbildung 6.41 zeigt die Dehnung bei der Streckgrenze von mit TiO<sub>2</sub> (15 und 300 nm) verstärktem Polyetheretherketon auf. 300 nm Partikel verursachen mit steigendem Volumengehalt einen Rückgang des Deformationsverhaltens im Vergleich zum unverstärkten Ausgangsmaterial.

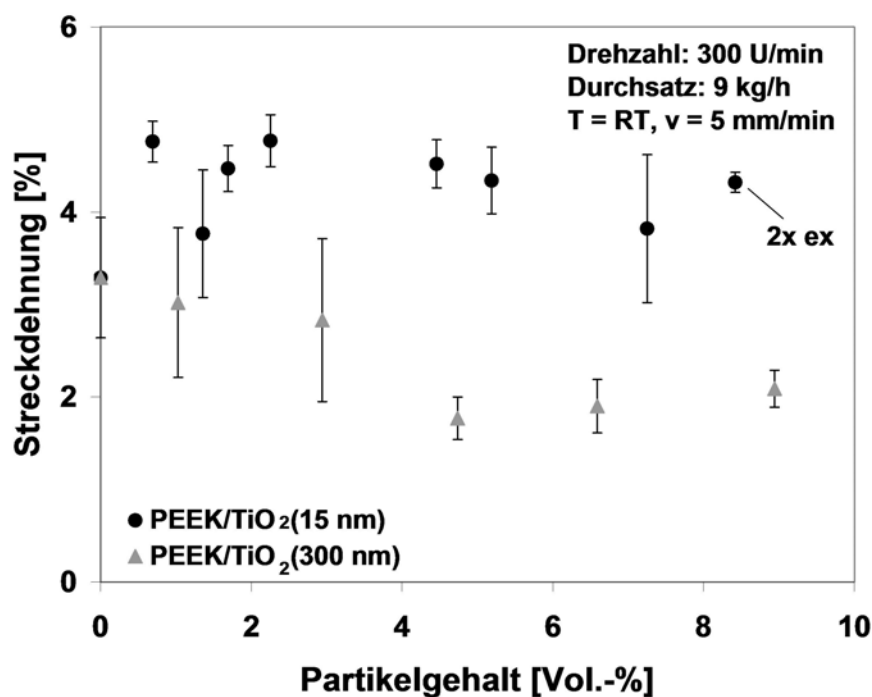


Abb. 6.41: Streckdehnung von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Die 15 nm Partikel hingegen führen bei 0,69 Vol.-% Füllstoffgehalt zu einem direkten Anstieg der Bruchdehnung von 3,29 % (Wert der unverstärkten Matrix) zu 4,76 % und bleibt dort auch bei hohen Partikelgehalten relativ konstant.

### 6.2.2.2 Zugversuche gemessen bei 20-30°C unterhalb der Glasübergangstemperatur

Der Einsatz von Thermoplasten bei höheren Temperaturen, wie beispielsweise Polyamid 66 in Bauteilen, welche im Motorraum eingesetzt werden, ist heutzutage immer von Interesse. Aus diesem Grund werden in einem nächsten Schritt die Zugeigenschaften des Polyamid 66 und des Polyetheretherketons bei Prüftemperaturen jeweils 20°C bis 30°C unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) untersucht. Die Glasübergangstemperatur des Polyamid 66 und der Nanoverbundwerkstoffe liegen zwischen 90°C und 99°C, die der PEEK-Materialien bei 170°C (siehe Kapitel 6.2.5). Die entsprechenden Prüftemperaturen wurden somit bei 80°C und 140°C gewählt.

In Abbildung 6.42 sind die ermittelten Zugmodule für Polyamid 66-Nanocomposite unterschiedlichen Gehaltes im Vergleich zur unverstärkten Matrix bei einer Prüftemperatur von 80°C ersichtlich.

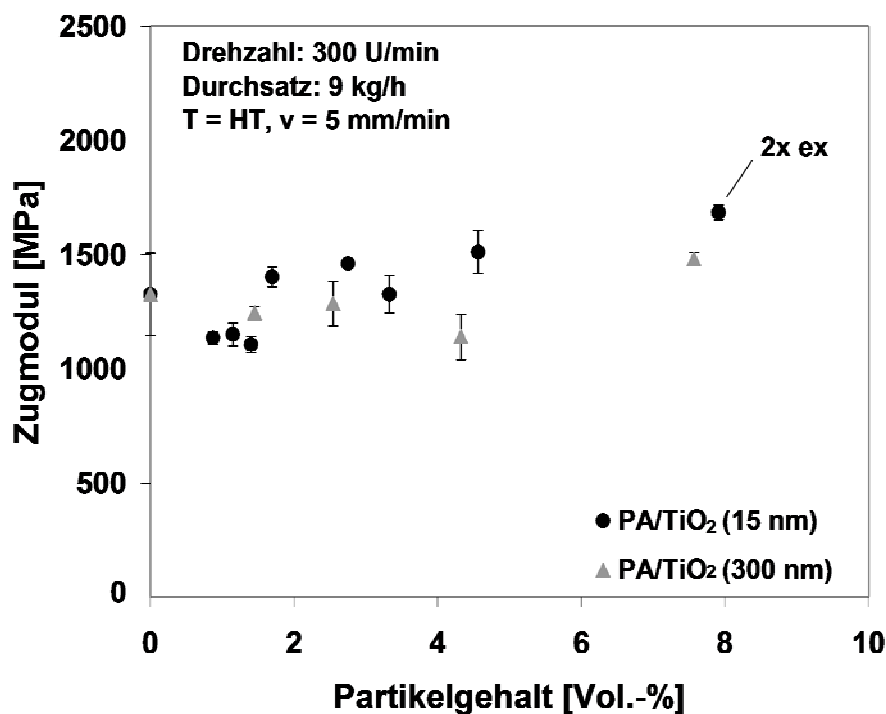


Abb. 6.42: Zugmodul von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 80°C

Der E-Modul der reinen Matrix ist mit 1327 MPa, bedingt durch die erhöhte Prüftemperatur und die mobileren Polymerketten, deutlich niedriger als bei Raumtemperatur (3251 MPa). Für PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm) steigt der Zugmodul mit Erhöhung des Partikelgehaltes an. Bei 7,91 Vol.-% liegt der erzielte Wert von 1685 MPa – eine Steigerung



von 27 % im Vergleich zum unverstärkten Polyamid 66 – deutlich unterhalb der Steigerung von 38 % bei Raumtemperatur.

Der Zugmodul, der mit 300 nm Partikeln hergestellten PA66-Nanoverbundwerkstoffe, ist bis 4,32 Vol.-% Partikelgehalt annähernd konstant, identisch wie bei Prüfung bei Raumtemperatur, und erzielt bei 7,5 Vol.-% einen Wert von 1481 MPa. Dieser Wert entspricht einer Verbesserung um 12 % und ist somit gleich der Eigenschaftssteigerung bei Raumtemperatur.

Aus diesem Ergebnis lässt sich ableiten, dass die 15 nm Partikel deutlich verstärkt mit der Matrix interferieren.

Abbildung 6.43 gibt die Zugmodulergebnisse für PEEK-Nanocomposite bei einer Prüftemperatur von 140°C wieder. Auch hier ist der Ausgangswert der reinen Matrix mit 2680 MPa aufgrund der höheren Polymerkettenbeweglichkeit deutlich niedriger als der Wert, welcher bei Raumtemperatur detektiert wurde (3877 MPa).

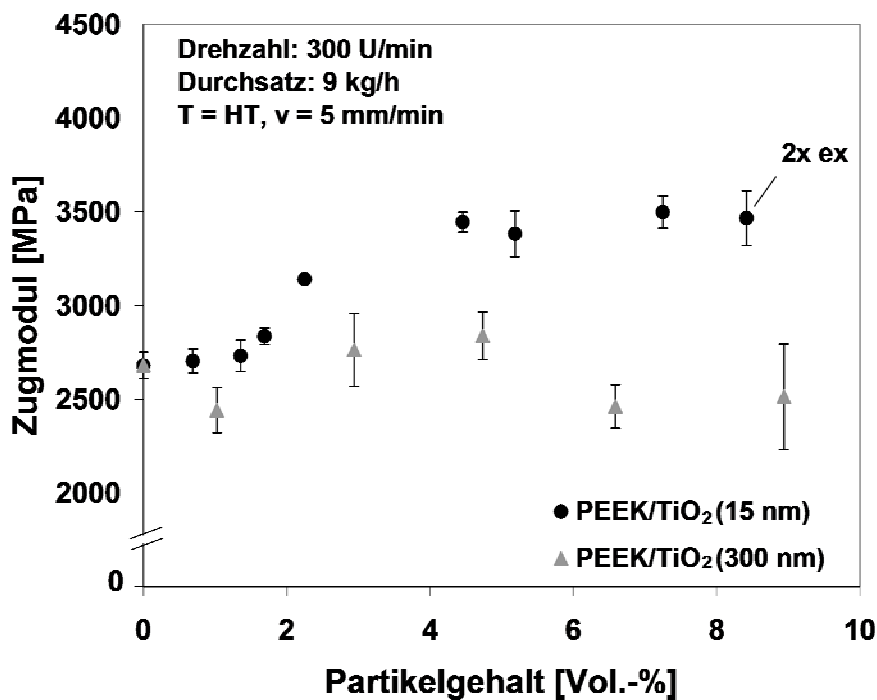


Abb. 6.43: Zugmodul von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 140°C

Das mit 15 nm TiO<sub>2</sub> verstärkte PEEK verbessert die Steifigkeit mit ansteigendem Füllstoffgehalt. Bei 8,42 Vol.-% liegt der Zugmodul bei 3465 MPa und somit liegt eine Erhöhung um 29 % verglichen zur unverstärkten Matrix vor. Bei Raumtemperatur konnte bei gleichem Gehalt eine Steigerung um 39 % erzielt werden. Die Com-

pounds, welche 300 nm TiO<sub>2</sub>-Partikel enthalten, sind im Rahmen der Messungenauigkeit konstant und wirken sich nicht auf die Steifigkeit aus. Es lässt sich schlussfolgern, dass der 15 nm Partikel selbst bei duktilen Matrizes, bedingt durch die hohen Prüftemperaturen, eine Versteifung verursacht, während sich die 300 nm Partikel nicht auf die Steifigkeiten auswirken.

Abbildung 6.44 stellt nun die Ergebnisse der Zugfestigkeit gemessen mittels der Streckspannung für Polyamid 66-Nanoverbundwerkstoffe bei erhöhter Prüftemperatur dar.

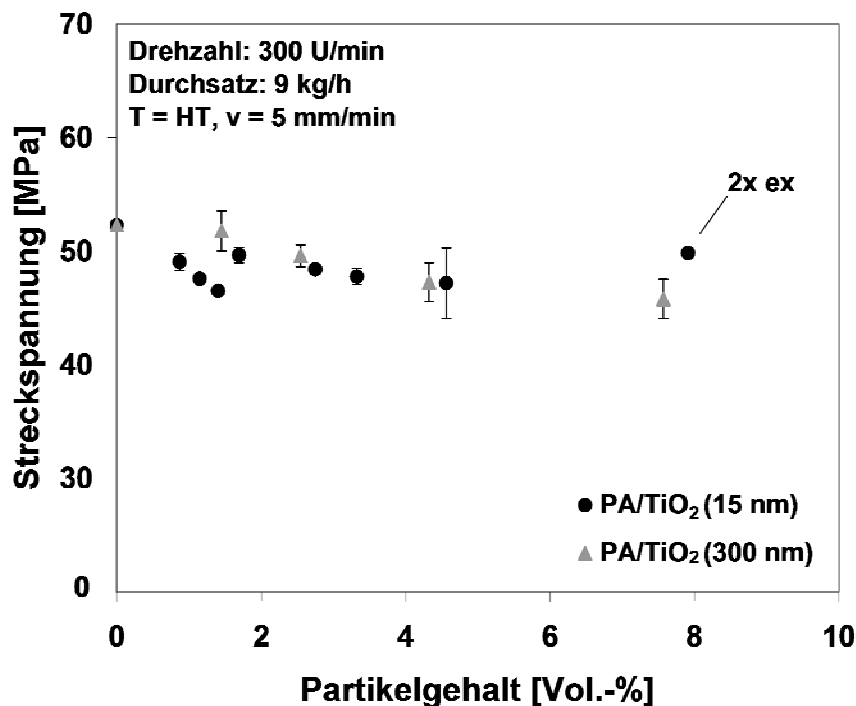


Abb. 6.44: Streckspannung von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 80°C

Sowohl der 15 nm als auch der 300 nm Partikel verursachen einen geringfügigen Abfall der Streckspannung im Vergleich zur unverstärkten Polyamid 66-Matrix. Es sind nur marginale Abhängigkeiten der Streckspannung von den Partikelgehalten ersichtlich. Bei einer Prüfung etwa 20°C unterhalb der Glasübergangstemperatur erzielt somit der 15 nm große Füllstoff im Gegensatz zur Prüfung bei Raumtemperatur keine Erhöhung der Festigkeit. Der 300 nm Partikel weist bei beiden Prüftemperaturen eine ähnliche Reduktion auf.

Diese Ergebnisse lassen darauf deuten, dass weder die Partikelgröße noch der Partikelgehalt bei duktilem Matrixverhalten, bedingt durch die erhöhte Temperatur, die Festigkeit positiv beeinflussen können.

Dieses Verhalten wird auch durch die Ergebnisse der Streckspannung der PEEK-Nanoverbundwerkstoffe bestätigt (Abbildung 6.45). Der 300 nm Partikel zeigt ein vergleichbares Verhalten bei PEEK sowie bei PA66. Der 15 nm große Partikel hingegen führt zu einer leichten Steigerung des Festigkeitsverhaltens.

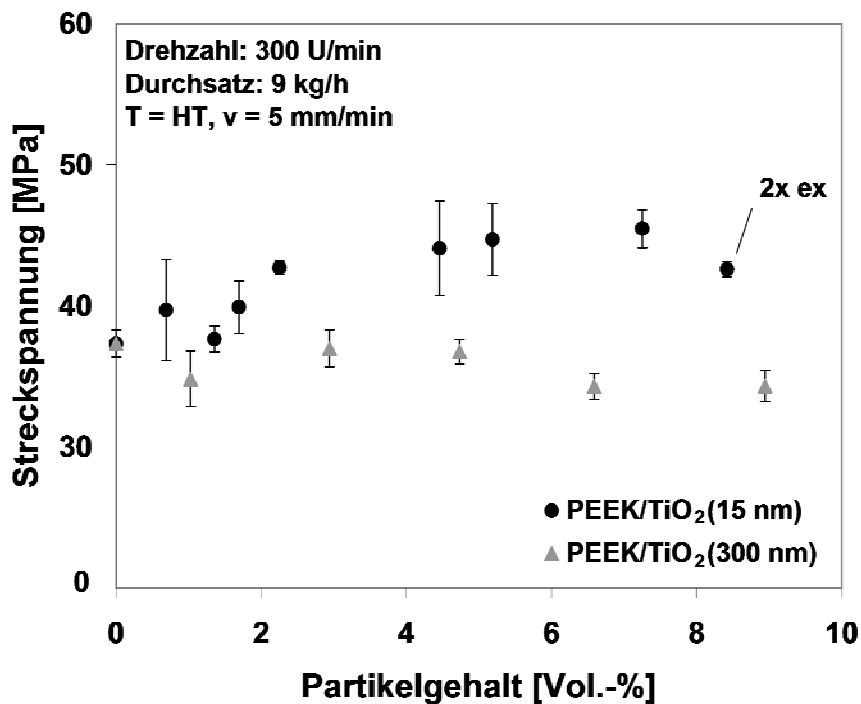


Abb. 6.45: Streckspannung von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 140°C

Ausgehend von 37 MPa Streckspannung der unverstärkten Matrix bei Erzielen der Streckgrenze kann für einen Gehalt von 7,25 Vol.-% TiO<sub>2</sub> eine Streckspannung von 45 MPa erreicht werden. Dies stellt eine Verbesserung um 22 % bei Durchführung der Prüfung bei 140°C dar. Bei Raumtemperatur konnte eine Steigerung um 33 % erzielt werden. Bedingt durch die hohe Prüftemperatur und somit ein „Erweichen“ des Polymers können sich die Partikel nicht so effektiv wie bei Raumtemperatur bemerkbar machen.

Die Streckdehnung des unverstärkten Polyamid 66 weist bei 80°C einen Wert von 24,10 % auf und ist somit um 180 % im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur gestiegen (siehe Abbildung 6.46).

Es bildet sich ein Maximum für die mit 15 nm Partikel verstärkten Nanoverbundwerkstoffe bei 1,15 Vol.-% aus (30,9 %) und somit ergibt sich eine Steigerung um 28 % in Bezug auf die unverstärkte Matrix.

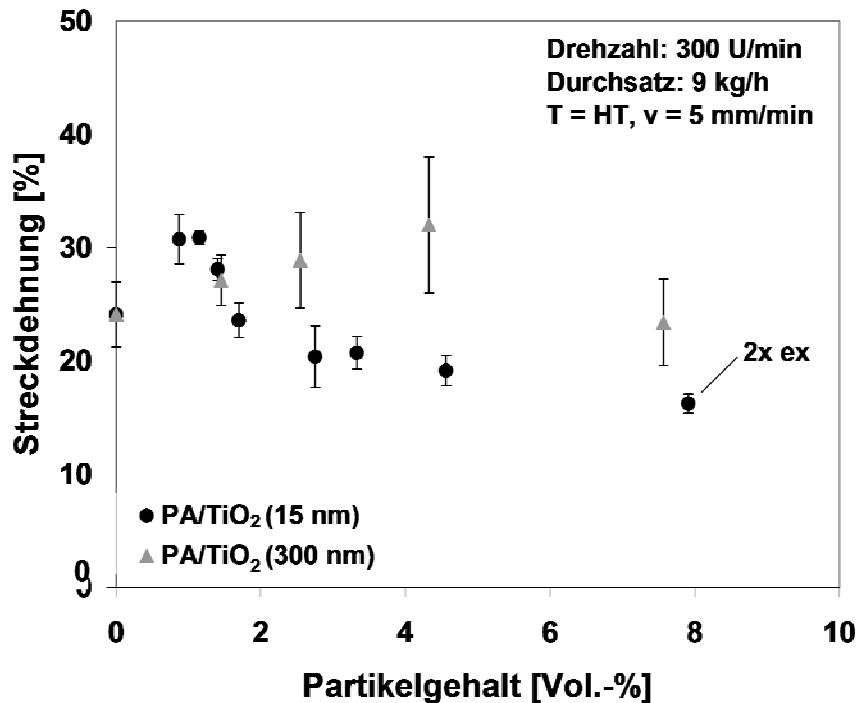


Abb. 6.46: Streckdehnung von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 80°C

Der 300 nm Partikel bewirkt die größte Verbesserung um 32,7 % bei 4,32 Vol.-% TiO<sub>2</sub>-Gehalt. Mit Steigerung des Partikelgehaltes nimmt ab den Maxima die Dehnung der Nanoverbundwerkstoffe wieder ab, ist jedoch für alle Verbundwerkstoffe deutlich höher als bei Messung bei Raumtemperatur. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutungen, dass das duktile Verhalten der Matrix bei erhöhter Temperatur den Einfluss der Partikel sowohl auf den Zugmodul als auch auf die Zugfestigkeit schwächt.

Die Streckdehnung des Polyetheretherketons in Abbildung 6.47 zeigt für beide Partikelgrößen eine leichte Erhöhung bis 2 Vol.-% auf und nimmt dann marginal im Vergleich zur unverstärkten Matrix ab.

Auch hier ist die resultierende Dehnung bei 140°C deutlich höher als bei Raumtemperatur, aber nicht in dem Maße wie bei den Polyamidverbundwerkstoffen. Dies kann auch den geringeren Abfall in den mechanischen Eigenschaften bei den 15 nm TiO<sub>2</sub>-enthaltenen PEEK-Verbundwerkstoffen bei hoher Prüftemperatur erklären, da immer noch eine erhöhte Steifigkeit vorhanden ist.

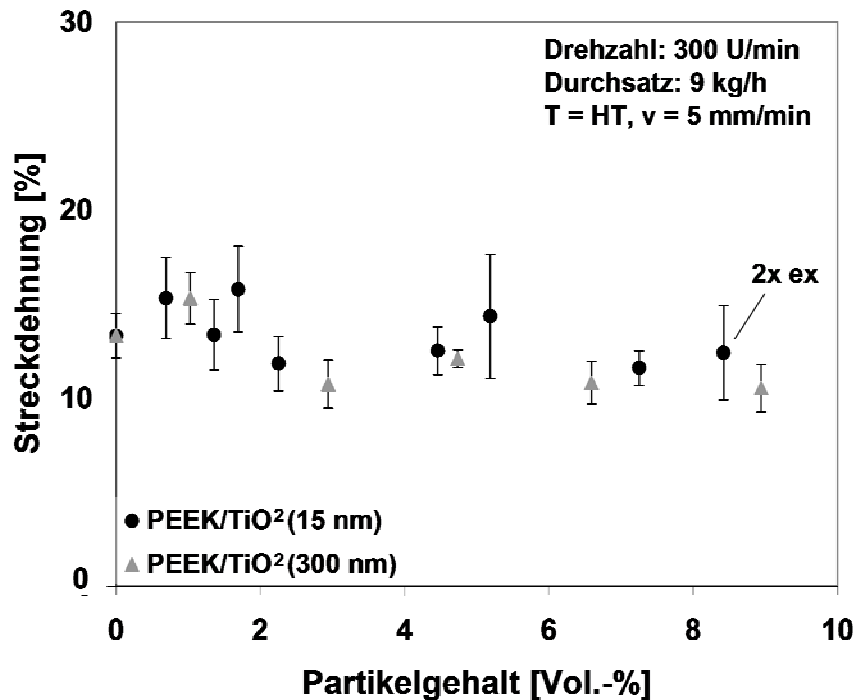


Abb. 6.47: Streckdehnung von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes bei einer Prüftemperatur von 140°C

### 6.2.3 Kerbschlagzähigkeit nach Charpy

Beim Einsatz von Erzeugnissen aus Kunststoffen in der industriellen Praxis treten neben statischen sehr häufig auch schlag- oder stoßartige Beanspruchungen auf. Beispielhaft können hier die Entformung aus dem Werkzeug, Kollisionen im Straßenverkehr, Hagelschlag auf Kunststoffdächern und Fensterprofilen oder Steinschlag genannt werden. Schlagartige Beanspruchungen haben eine erhöhte Dehngeschwindigkeit zur Folge, die das Festigkeits- und Bruchverhalten der meisten Kunststoffe signifikant verändern. Neben der erhöhten Dehngeschwindigkeit wirken als sprödebrüchfördernde Faktoren niedrige Temperaturen und mehrachsige Spannungszustände, einschließlich Eigenspannungen [109].

Abbildung 6.48 gibt die Ergebnisse der auf das unverstärkte Ausgangsmaterial (3,03 kJ/mm<sup>2</sup>) normalisierten Kerbschlagzähigkeit nach Charpy für die mit TiO<sub>2</sub>-Partikel verstärkten Polyamid-Nanoverbundwerkstoffe wieder. Vergleichbar, wie bei der Bruchdehnung an der Streckspannung (siehe Kapitel 6.2.2.1), erzielen sowohl der 15 nm als auch der 300 nm Partikel eine deutliche Verbesserung gegenüber der reinen Matrix.

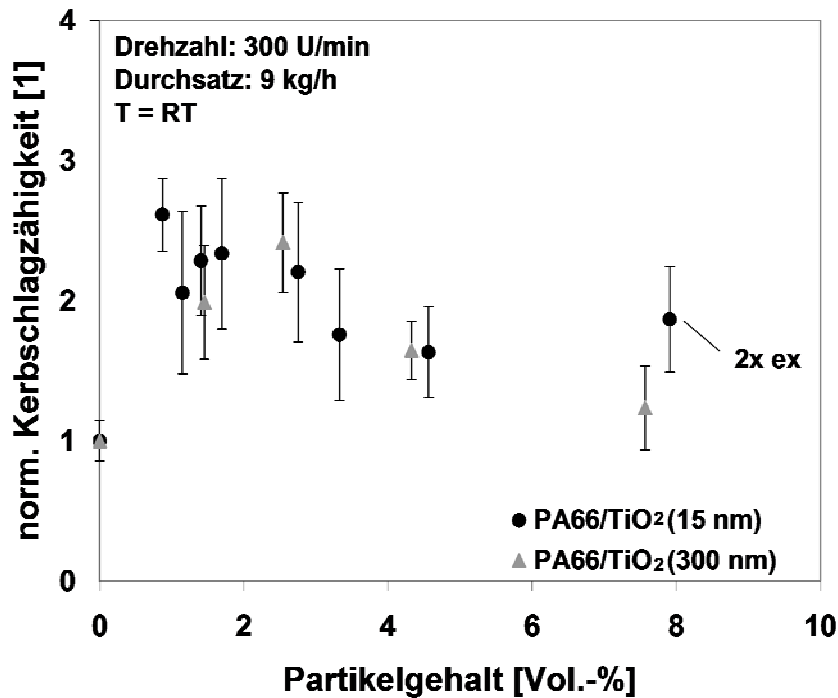


Abb. 6.48: Normierte Kerbschlagzähigkeit in Bezug auf das unverstärkte Ausgangsmaterial (3,03 kJ/mm<sup>2</sup>) von Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Das Material, welches mit dem 300 nm Partikel verstärkt wurde, erreicht eine Steigerung von 141 % bei 2,54 Vol.-% in Bezug auf das unverstärkte Polyamid und nähert sich diesem bei einer Verstärkung von 7,57 Vol.-% an. Der Nanocomposite, welcher 0,87 Vol.-% des 15 nm großen TiO<sub>2</sub> enthält, weist die größte Steigerung von 161 % auf. Das höchstgefüllte Material mit 7,91 % versprödet hierzu leicht, liegt aber mit 86 % Steigerung immer noch deutlich über dem Ausgangsmaterial.

Auch die auf das unverstärkte Ausgangsmaterial (3,35 kJ/mm<sup>2</sup>)<sup>9</sup> normalisierten Kerbschlagzähigkeitswerte der Polyetheretherketon-Verbundwerkstoffe spiegeln die Ergebnisse der Dehnung bei Streckgrenze wieder (siehe Abbildung 6.49). Während der 15 nm Partikel eine Eigenschaftssteigerung hervorbringt, kommt es bei Einbringung des 300 nm Partikels mit steigendem Volumengehalt zu einem leichten Abfall im Vergleich zur Ausgangsmatrix.

<sup>9</sup> Die hohe Diskrepanz zwischen dem gemessen und dem in der Literatur (siehe Kapitel 4.1.1) angegebenen Wert der Kerbschlagzähigkeit lässt sich zum einen auf die thermische Belastung während der Extrusion und zum anderen auf den in dieser Arbeit verwendeten „spitzeren“ Kerbradius zurückzuführen.

2,25 Vol.-% des 15 nm Partikel bewirken eine Steigerung von 148 Vol.-%. Ab diesem Gehalt nimmt die Kerbschlagzähigkeit kontinuierlich ab und liegt bei 8,42 Vol.-% auf gleichem Niveau wie die unverstärkte Matrix.

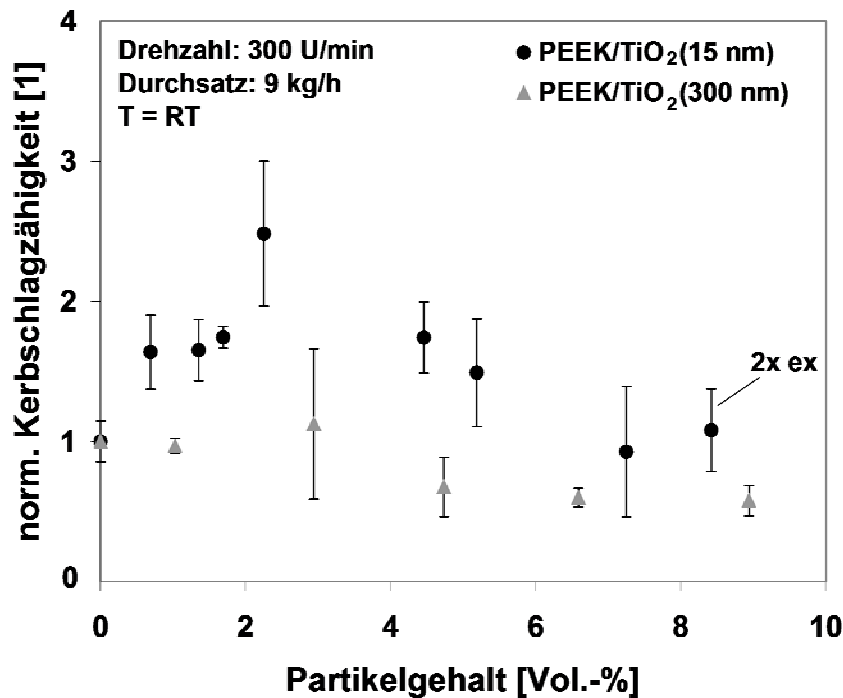


Abb. 6.49: Normierte Kerbschlagzähigkeit in Bezug auf das unverstärkte Ausgangsmaterial (3,35 kJ/mm<sup>2</sup>) von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

In der Literatur ist die Untersuchung der Zähigkeiten von Nanoverbundwerkstoffen ein oft aufgegriffenes Thema.

Xu et al. [110,111] verstärkten Polyamid 66 mit oberflächenmodifizierten Nano-SiO<sub>2</sub>. Sie unterschieden zwischen unmodifizierten (UMS), mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMS) und mit Hexamethyldisilazan (HMS) modifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln. Es wurden die Wichtigkeit der Partikel/Matrix-Interphase sowie der Einfluss der Partikelgröße hervorgehoben. Bei AMS scheint sich eine Region mit erhöhter Dichte um die Partikel auszubilden, die das Material versteift und es somit mit ansteigendem Partikelgehalt zu einer leichten Reduktion der Kerbschlagzähigkeit kam. Dennoch war dieses Material auf Grund der vorhandenen Interphase zäher als das unmodifizierte Polyamid 66. Die Interphase ist laut Xu verantwortlich für die resultierende Zähigkeit des Polymers. Das mit unmodifiziertem SiO<sub>2</sub> verstärkte Polyamid 66 verlor mit steigendem Partikelgehalt stark an Zähigkeit, da sich keine Interphase ausbildet. Das mit

HMS-SiO<sub>2</sub> verstärkte Polymer zeigte eine deutliche Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit auf. Hierbei entstand lediglich eine niedrige Dichte von PA66-Molekülketten um die Partikel und dadurch eine flexible Interphase, welche die Steigerung verursacht.

Bikiaris et al. [106] beschrieben, wie bereits in Kapitel 6.2.2.1 erwähnt, das Verhalten von mit 12 nm SiO<sub>2</sub>-Partikel verstärktem isotaktischen Polypropylen (iPP). Die Izod-Schlagzähigkeit des mit oberflächenunmodifiziertem SiO<sub>2</sub> gefülltem iPP wies eine deutliche Steigerung (+ 20 %) bis 2 Gew.-% Füllstoffgehalt auf. Mit steigendem Füllstoffgehalt nahm die Schlagzähigkeit wieder signifikant ab. Die Nanoverbundwerkstoffe, welche mit oberflächenmodifiziertem SiO<sub>2</sub> verstärkt waren, zeigten lediglich eine Verbesserung um 10 % im Vergleich zur unverstärkten Matrix auf. Dies wurde durch ein verstärktes Agglomerationsverhalten der oberflächenmodifizierten Partikel begründet. Durch die Agglomerate, welche erheblich größer sind als die einzelnen Partikel, kommt es zu einem leichteren Versagen. Je größer der Gehalt an Partikeln ist, desto häufiger treten Großagglomerate auf, die den Verbund schwächen. Somit wird das Zähigkeitsverhalten stark von der Größe der Partikel/Agglomerate beeinflusst.

Burke et al. [108] erklärten eine Steigerung der Zähigkeit von mit nano-TiO<sub>2</sub> gefülltem Polypropylen mit einer Veränderung der Bruchmechanik. Die Bruchoberfläche der Nanoverbundwerkstoffe war, bedingt durch eine Ausbildung von Kavitäten um die Partikel, aufgeraut, während das unverstärkte Material spröde und sehr glatt brach. Debonding der Partikel von der Matrix stellten Burke et al. als Ursache für die Verbesserung in den Zähigkeiten dar.

Den gleichen Effekt beschrieben Zhu et al. [112] für PMMA-modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel in PVC. Auch hier verbesserte sich die Izod-Schlagzähigkeit bis zu einem Gehalt von 3 Gew.-% im Vergleich zur unverstärkten Matrix, nahm jedoch dann wieder stark ab. Zhu erklärte, dass anorganische Partikel bei Belastung Spannungskonzentrationen in die Matrix einbringen, so dass eine triaxiale Spannung um die Partikel entsteht, welche zu einer Ablösung der Partikel von der Matrix führen. Die dadurch entstehenden Kavitäten verändern den Spannungszustand der Matrix, welche die Partikel umgibt, und verursachen Scherfließen derselben. Dieses Verhalten ist die Ursache für einen Anstieg der Zähigkeit bei Einarbeitung von anorganischen Nanopartikeln. Hierfür müssen die Partikel sich jedoch von der Matrix lösen können. Ist die



Anbindung zu stark, kann kein Debonding stattfinden, während bei zu schwacher Interphase keine Spannungen von der Matrix auf den Partikel übertragen werden können. Eine mittelmäßige bis gute Anbindung scheint somit am Besten zu sein. Größere Partikel bzw. Agglomerationen führen auf Grund der Spannungsinduktion zu einem verfrühten Versagen.

Ein Versagen begründet durch Agglomerationen bei hohen Nanopartikel-Füllstoffgehalten wird somit oft in der Literatur (siehe auch [98,113,114]) beschrieben.

Wu et al. [98] beschrieben noch einen weiteren interessanten Aspekt, welcher sich positiv auf die Schlagzähigkeit auswirken kann. Sie verglichen nanopartikelverstärkte Polypropylene (0,5 Vol.-%) unterschiedlicher Matrixduktilität und stellten hierbei fest, dass die identischen Partikel eine höhere Schlagzähigkeit bei duktilerer Matrix bewirken.

Im Gegensatz zeigte Polypropylen gefüllt mit nano-Silikat mit steigendem Füllstoffgehalt eine Reduktion in der Bruchzähigkeit auf [115]. Es wurde beschrieben, dass die Ursache für ein oftmaliges Versagen bei duktilen Matrices in einem Übergang von duktilem zu sprödem Materialverhalten liegt, da die Polymerkettenmobilität durch die Füllstoffe behindert wird. Ähnliches Verhalten wurden von Ganß et al. [116] für mit Carbon-Nanotubes verstärktes Polypropylen aufgezeigt. Ab einem Gehalt von 0,5 Vol.-% kam es zu einem Übergang von duktilem zu sprödem Verhalten und damit zu einer deutlichen Reduktion der Zähigkeit im Vergleich zur unverstärkten Matrix.

Deng et al. [117] beschrieben den Einfluss der Matrixduktilität für mit nano-SiO<sub>2</sub> gefülltes Epoxidharz. Hierzu wurde die Zähigkeit der Nanoverbundwerkstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel bei niedrigeren Temperaturen (RT und 50°C) einen erheblichen positiven Einfluss auf die Zähigkeit haben, während bei einer Prüftemperatur von 70°C, und somit einer erhöhten Matrixduktilität, die Zähigkeit bei steigendem Partikelgehalt vergleichbar zur unverstärkten Matrix blieb.

Somit kann also nicht verallgemeinert werden, dass eine duktilere Matrix höhere Zähigkeitssteigerungen verursacht als ein sprödes Material. Nanopartikel bewirken oftmals bei spröden Matrices eine Erhöhung der Zähigkeiten [118,119].

In dieser Arbeit zeigte der mit Polyalkohol beschichtete 15 nm Partikel sowohl bei Polyamid 66 als auch bei Polyetheretherketon vergleichbare Eigenschaftssteigerungen auf. Der nur mit Aluminium und Silizium stabilisierte 300 nm Partikel zeigt starke Verbesserungen bei PA66 auf, jedoch einen Abfall in der Kerbschlagzähigkeit für PEEK. PEEK weist eine leicht duktilere Matrix auf als PA66. Bezieht man die Aussagen der oben genannten Literatur mit ein, kann es bei Zugabe von Füllstoffen zu einem Übergang von duktilem zu sprödem Materialverhalten kommen und somit zu keinen Steigerungen in der Kerbschlagzähigkeit. Der Abfall der Kerbschlagzähigkeit von PEEK verstärkt mit 300 nm  $\text{TiO}_2$  findet mit dieser Hypothese eine Erklärung.

#### 6.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie können bei teilkristallinen Thermoplasten das Schmelz- sowie das Kristallisationsverhalten bestimmt werden. Das Einbringen von Partikeln kann dieses Verhalten nachhaltig beeinflussen. Oftmals wirken diese Partikel als Nukleierungsmittel und verändern somit die kristalline Struktur und damit das Eigenschaftsprofil des Polymers.

Abbildung 6.50 zeigt den Einfluss unterschiedlicher  $\text{TiO}_2$ -Gehalte und Partikelgrößen auf das Kristallisationsverhalten von Polyamid 66.

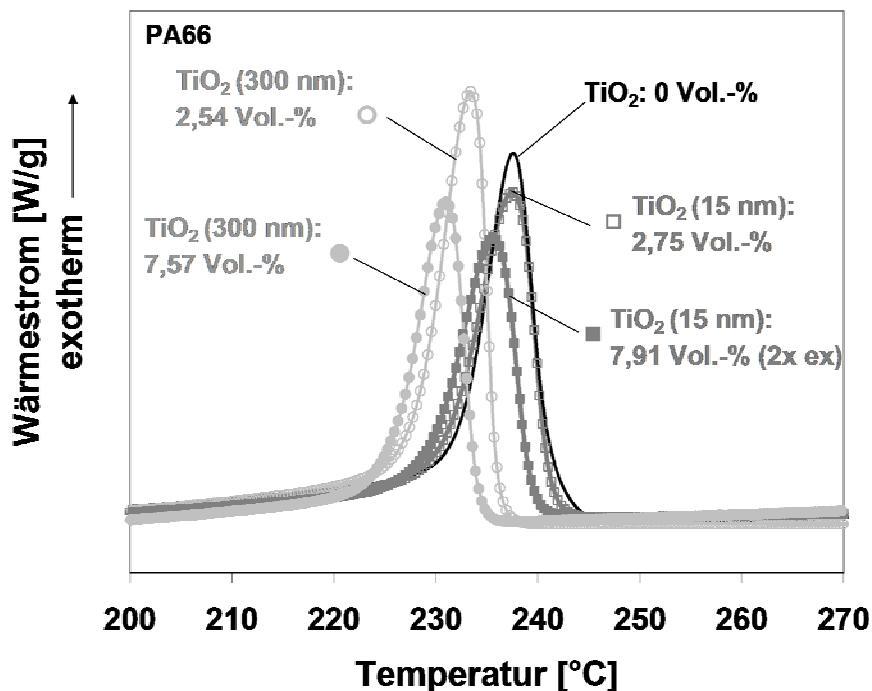


Abb. 6.50: Abkühlkurve von PA66/ $\text{TiO}_2$ -Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Während das mit 15 nm gefüllte Nanocompound erst bei einem Füllgrad von 7,91 Vol.-% eine Verschiebung der Messkurve zu niedrigeren Temperaturen aufzeigt, erniedrigt sich die Peak-Kristallisation-Temperatur  $T_c$  der mit 300 nm  $\text{TiO}_2$  verstärkten Nanoverbundwerkstoffe mit steigendem Gehalt zu niedrigeren Temperaturen. Die Kristallisationstemperaturen sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Peakbreite scheint sich für die Nanoverbundwerkstoffe nicht im Vergleich zum unverstärktem Polyamid 66 zu ändern.

Für Polyetheretherketon erniedrigt sich die Kristallisations-Temperatur mit steigendem Füllstoffgehalt etwa gleichermaßen (siehe Abbildung 6.51 und Tabelle 6.1). Die Exothermen der Composite sind wesentlich enger als die des unverstärkten PEEK.

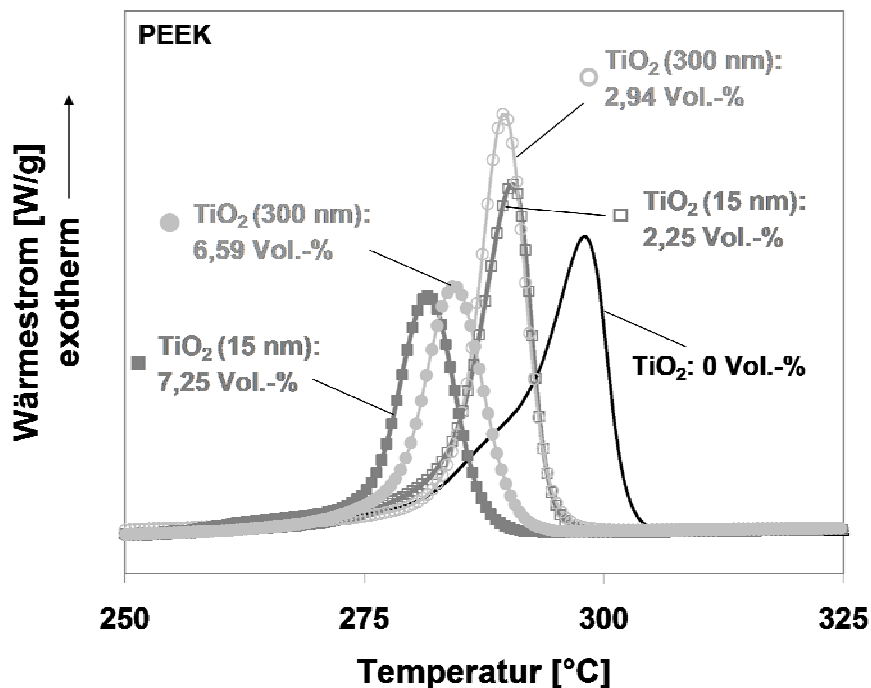


Abb. 6.51: Abkühlkurve von PEEK/ $\text{TiO}_2$ -Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Der entstehende Wärmestrom beim Schmelzvorgang von Polyamid 66 stellt den typischen Verlauf dieser Matrix in Abbildung 6.52 dar [120]. Die Schmelztemperatur  $T_m$  bleibt für alle Polyamid-Nanoverbundwerkstoffe in etwa konstant und ist nur marginal reduziert im Vergleich zur Ausgangsmatrix (siehe Tabelle 6.1).

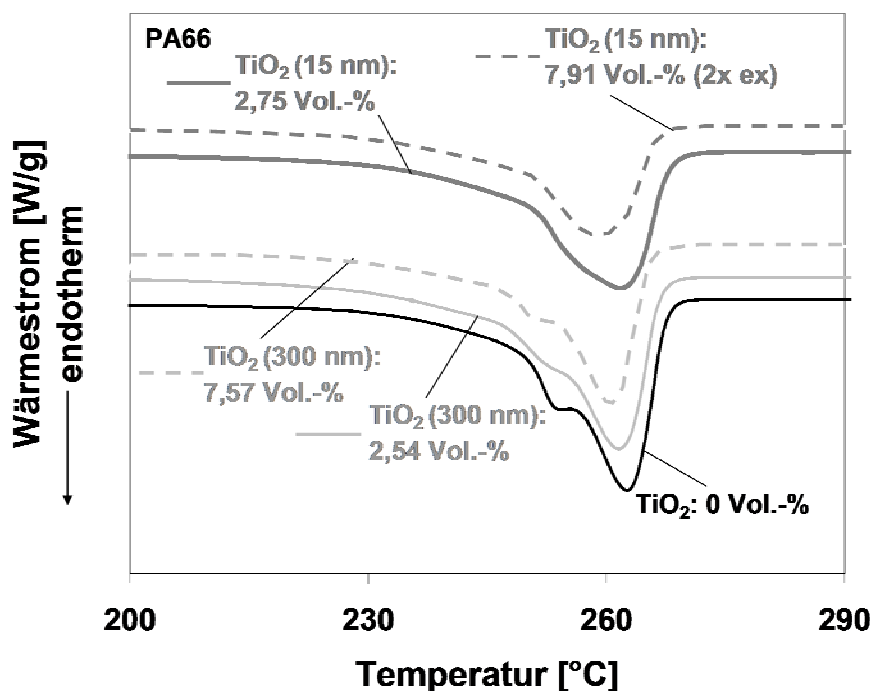


Abb. 6.52: Schmelzkurve von PA66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Die charakteristische Schulter des reinen Polyamids 66 bei etwa 254°C wird durch die Zugabe von Nanopartikeln, insbesondere für die 15 nm Partikel, abgeschwächt.

PEEK-Nanoverbundwerkstoffe zeigen mit steigendem Partikelgehalt ebenfalls eine leichte Reduktion der Schmelztemperatur auf (siehe Abbildung 6.53 und Tabelle 6.1).

Von großem Interesse bei verstärkten Polymeren ist die „Supercooling“-Temperatur  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_m - T_c$ ), welche ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit und ein Indiz bezüglich einer eventuellen nukleierenden Wirkung der Partikel innerhalb der Matrix ist (siehe Tabelle 6.1). Grundsätzlich gilt, dass je geringer  $\Delta T$  ist, desto höher ist der Grad an Nukleierung und desto größer ist die Kristallisationsgeschwindigkeit [121]. Polyamid, welches mit 15 nm TiO<sub>2</sub> verstärkt ist, zeigt mit etwa  $\Delta T = 23^\circ\text{C}$  keinen Unterschied zur unverstärkten Matrix ( $\Delta T = 24,7^\circ\text{C}$ ) auf. Bei Einarbeitung des 300 nm großen Partikels in Polyamid 66 kommt es zu einer Steigerung von  $\Delta T$  auf ca.  $\Delta T = 28^\circ\text{C}$ .

Für die PEEK-Verbundwerkstoffe nimmt  $\Delta T$  bei etwa 2,5 Vol.-% von  $\Delta T = 42,5^\circ\text{C}$  auf ca.  $\Delta T = 49,7^\circ\text{C}$  und bei hochgefüllten Materialien auf  $\Delta T = 54^\circ\text{C}$  zu.

Keiner der Verbundwerkstoffe zeigt Nukleierungseffekte auf. Abgesehen von den 15 nm Partikeln in Polyamid, wirkt die eingebrachte Verstärkung kristallisationsverzögernd.

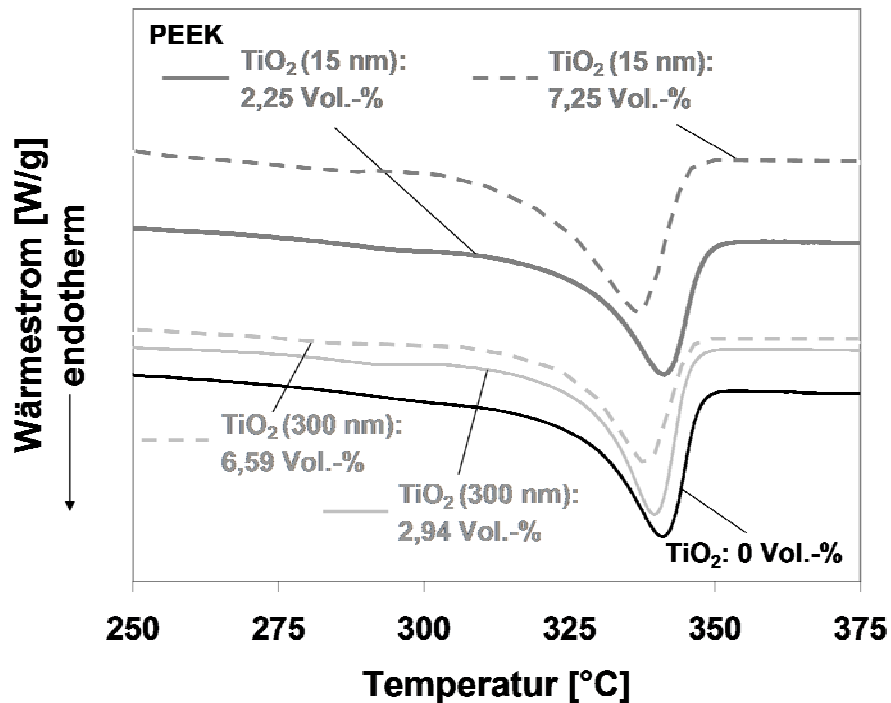


Abb. 6.53: Schmelzkurve von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und des Partikelgehaltes

Der Kristallisationsgrad  $X$  nimmt für Polyamid, verstärkt mit 15 nm TiO<sub>2</sub> sowie für PEEK versetzt mit 15 und 300 nm TiO<sub>2</sub>, mit steigendem Füllstoffgehalt ab (siehe Tabelle 6.1). Es erfolgt somit eine deutliche Behinderung der Molekülketten, sich in einer kristallinen Form anzulagern. Die Ursache kann bei dem 15 nm Partikel in der hohen Anzahl an fein verteilten Partikeln als auch in deren Oberflächenbeschichtung liegen. Die Oberfläche des 15 nm Partikels ist mit Polyalkohol-Gruppen versehen, welche mit den Polymerketten in Wechselwirkung stehen können. Dies kann eine freie Bewegung zur Kristallisation einschränken. Der 300 nm Partikel, welcher lediglich mit Aluminium und Silizium stabilisiert ist und keine weitere Oberflächenbehandlung aufweist, scheint die „sperrigen“ PEEK-Molekülketten ebenfalls in ihrer Ausbildung von Kristalliten zu behindern. Lediglich PA66-Nanoverbundwerkstoffe, verstärkt mit 300 nm TiO<sub>2</sub>, verursachen einen geringfügigen Anstieg des Kristallinitätsgrades unabhängig vom Partikelgehalt. Hier scheinen die 300 nm Partikel ein geordnetes Anlagern der linearen Molekülketten zu Kristalliten zu begünstigen.

Tab. 6.1: DSC-Daten für PA66 und PEEK und deren Nanoverbundwerkstoffe

Material	Gehalt [Vol.-%]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	X [%]
PA66/TiO <sub>2</sub>	100/0	237,8	262,5	24,7	40,9
PA66/TiO <sub>2</sub> (15 nm)	97,25/2,75	237,7	261,6	23,9	38,2
PA66/TiO <sub>2</sub> (15 nm)	92,09/7,91	236,4	259,4	23,0	36,2
PA66/TiO <sub>2</sub> (300 nm)	97,46/2,54	233,0	261,0	28,0	44,5
PA66/TiO <sub>2</sub> (300 nm)	92,43/7,57	231,9	260,8	28,9	45,0
PEEK/TiO <sub>2</sub>	100/0	298,6	341,1	42,5	36,4
PEEK/TiO <sub>2</sub> (15 nm)	97,75/2,25	290,9	340,7	49,8	36,8
PEEK/TiO <sub>2</sub> (15 nm)	92,75/7,25	281,5	337,1	55,6	31,4
PEEK/TiO <sub>2</sub> (300 nm)	97,06/2,94	290,1	339,8	49,7	36,7
PEEK/TiO <sub>2</sub> (300 nm)	93,41/6,59	284,3	337,7	53,4	31,6

Giraldo et al. [122] beschrieben ähnliche Effekte für mit nano-SiO<sub>2</sub> gefülltes Polyamid 6. Sowohl der Kristallisationsgrad als auch die Schmelztemperatur erniedrigten sich. Es wurde beschrieben, dass die SiO<sub>2</sub>-Partikel die Anordnung der Lamellen und das Falten der Molekülketten in eine kristalline Form behindern, so dass es zu einer erniedrigten Diffusion und Anordnung der Polymerketten und damit zu einer Reduktion der Kristallinität kommt.

Der Einfluss von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (20 nm) auf das Schmelzverhalten von Polypropylen wurde von Wang et al. [123] beschrieben. Hierbei wurde bei der Zugabe von 5 Gewichts-% SiO<sub>2</sub> ebenfalls eine Reduktion des Schmelzpeaks zu niedrigeren Temperaturen detektiert. Sie begründen dieses Verhalten mit der Entstehung von kleineren Kristalliten, bedingt durch die Zugabe der Nanopartikel.

Reynauld et al. [25] zeigten auf, dass kein Einfluss von nano-SiO<sub>2</sub> unterschiedlicher Größe und Volumengehalte auf Polyamid 6 besteht. Dies gilt sowohl für die Schmelz- und Kristallisationstemperatur, als auch für den Kristallisationsgrad.

Das System Polyamid 6, gefüllt mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, wurde ebenso auf sein Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Garcia et al. [91] untersucht. Es wurde

festgestellt, dass sich die Schmelztemperatur mit steigendem Partikelgehalt zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, während die untersuchten Nanoverbundwerkstoffe, immer im Vergleich zur unverstärkten Matrix, bei höheren Temperaturen kristallisieren. Somit bewirkt die Zugabe von Nanopartikeln in diesem System eine deutliche nukleierende Wirkung. Der Kristallisationsgrad fällt mit steigendem Partikelgehalt. Es wurde erklärt, dass die Partikel zwar eine nukleierende Wirkung haben, aber dennoch die Bewegung der Molekülketten zur kristallinen Anordnung behindern.

Bikiaris et al. [106] untersuchten isotaktisches Polypropylen, welches mit  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (12 nm) gefüllt wurde. Die Schmelztemperaturen der Verbundwerkstoffe waren im Vergleich zu polymeren Matrix erniedrigt. Sie erklärten, dass die Schmelztemperatur eine Funktion der lamellaren Dicke und des Grades an Kristallitperfektion ist. Daher wurde die Temperaturabsenkung mit einer reduzierten Kristallitgröße und/oder Kristallitdefekten, verursacht durch eine erhöhte Kristallisationsgeschwindigkeit aufgrund der Nukleierung durch Nanopartikel, erklärt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien zeigen keine nukleierende Wirkung. Für Polyamid 66 und seine Nanoverbundwerkstoffe trifft die Erklärung von Bikiaris et al., dass ohne nukleierende Wirkung der Partikel keine Schmelztemperaturerniedrigung erfolgt, zu, da kaum Unterschiede in den Schmelztemperaturen feststellbar sind. Polyetheretherketon zeigt eine leichte Reduktion in  $T_m$  auf. Da auch hier keine Nukleierung bedingt durch die Nanopartikel feststellbar ist, scheinen die Partikel dennoch das Kristallitwachstum zu beeinflussen.

Für PEEK/ $\text{CaCO}_3$ -Nanoverbundwerkstoffe zeigten Ji et al. [124], dass mit zunehmendem Partikelgehalt die Kristallisationstemperatur erniedrigt wurde und dieses Ergebnisse ist somit vergleichbar mit dem aus dieser Arbeit. Eine Behinderung der Molekülkettenbewegung bedingt durch die Zugabe von Partikeln diene als Erklärung.

Kuo et al. [125] zeigten für PEEK/ $\text{SiO}_2$  und PEEK/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoverbundwerkstoffe eine Erhöhung der Kristallinität mit steigendem Füllstoffgehalt im Vergleich zur unverstärkten Matrix. Die vorhandene heterogene Nukleierung bedingt durch die Partikelzugabe diene als Begründung für den Anstieg der Kristallinität in den Verbundwerkstoffen.

### 6.2.5 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Mit Hilfe der dynamisch-mechanische Thermoanalyse kann der statische Modul des Zugversuches nun mit dem aus diesem Test resultierenden dynamischen Modul verglichen werden. Die DMTA gibt die viskoelastischen Eigenschaften in Form des komplexen Moduls  $|E^*|$ , des Speichermoduls  $E'$ , des Verlustmoduls  $E''$  sowie der mechanischen Dämpfung, auch Verlustfaktor  $\tan \delta$  genannt, wieder.

In Abbildung 6.54 ist der Verlauf des Speichermoduls für unverstärktes Polyamid 66 und mit 15 nm sowie 300 nm  $\text{TiO}_2$ -verstärktem Polyamid 66 ersichtlich. Vergleichbar zu der Ermittlung des statischen Moduls, zeigt der 300 nm Partikel bei einer Verstärkung der Matrix mit 2,54 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  keine Steigerung auf. Eine Erhöhung des Partikelgehaltes auf 7,57 Vol.-% verbessert den Speichermodul leicht, jedoch nur innerhalb des Bereiches in dem sich das Polymer im Glaszustand (-140°C – ca. +60°C) befindet.

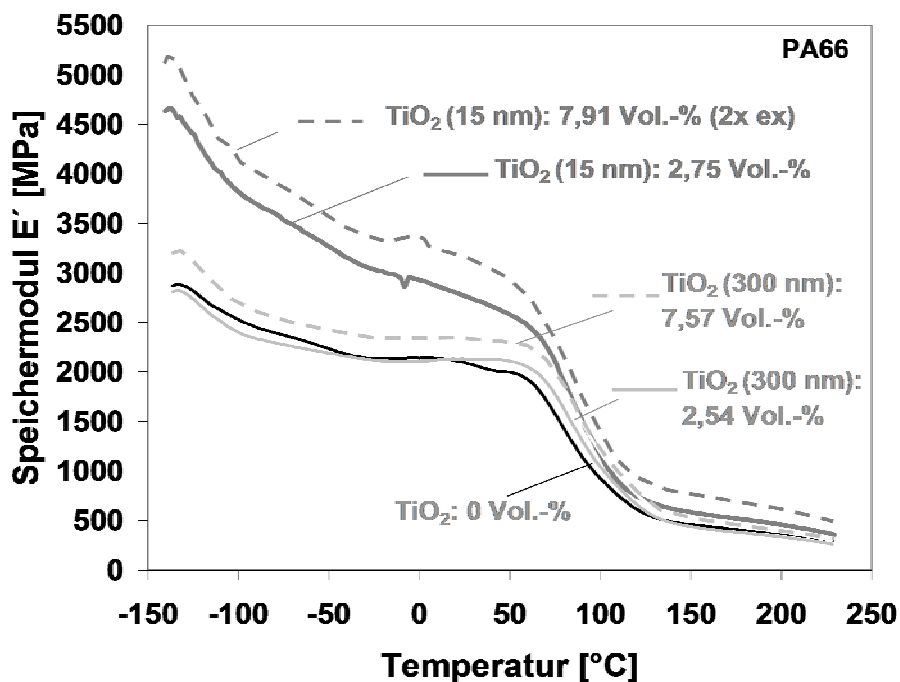


Abb. 6.54: Speichermodul von unverstärktem Polyamid 66 sowie Polyamid 66/ $\text{TiO}_2$ -Nanocompositen in Abhängigkeit von der Temperatur

Ab einer Temperatur von ca. +60°C kommt es zu einem erheblichen Abfall des Speichermoduls. Dieser Bereich wird als Glasübergang bezeichnet und mündet bei teilkristallinen Thermoplasten, die sowohl eine amorphe als auch kristalline Phase besitzen, in einen lederartigen Zustand der Matrix. Ab diesem Zeitpunkt sind die a-



morphen Bereiche in einem gummi-elastischen Zustand, d.h. die Mikrobrownsche Bewegung der Moleküle ist voll ausgebildet, während die Verschlaufungspunkte der Ketten noch wie feste Vernetzungspunkte wirken.

Die Kristallite hingegen sind unbeeinflusst und in fester Form. Befindet sich das mit 300 nm Partikeln verstärkte Polymer oberhalb + 60°C zeigen die Partikel keinen Einfluss auf den Modul. Ist das Polyamid 66 mit 15 nm TiO<sub>2</sub> versetzt, kommt es in Abhängigkeit des Füllgehaltes zu einer deutlichen Steigerung des Speichermoduls. Dieser Unterschied verringert sich bei Durchlaufen des Glasüberganges, ist aber selbst im lederartigen Zustand des Polymers noch ersichtlich. Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass die kleineren Partikel das polymere Verhalten bis hin zu höheren Temperaturen beeinflussen können.

Abbildung 6.55 gibt die Ergebnisse des Speichermoduls für unverstärktes PEEK und dessen Nanocomposite wieder. Hier ist nun auch ein deutlicher Einfluss des 300 nm Partikels ersichtlich.

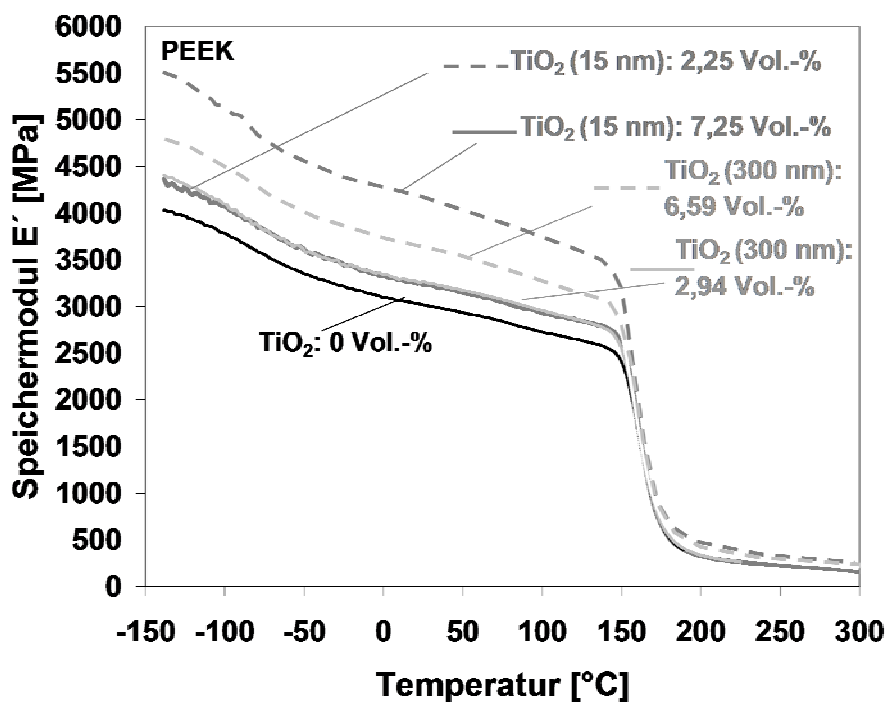


Abb. 6.55: Speichermodul von unverstärktem PEEK sowie PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit steigendem Partikelgehalt erhöht sich der Speichermodul im Bereich bis zum Glasübergang. Ab diesem Zeitpunkt ist keine Abhängigkeit, bedingt durch die Zugabe von 300 nm Partikeln im Vergleich zum unverstärktem PEEK, mehr ersichtlich.

Die mit 15 nm TiO<sub>2</sub> verstärkten Materialien bewirken einen noch deutlicheren Anstieg. Das mit 7,25 Vol.-% TiO<sub>2</sub> verstärkte Compound zeigt auch oberhalb der Glasübergangstemperatur eine leichte Steigerung des Speichermoduls auf. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus den statischen mechanischen Messungen.

Streller et al. [105] beschrieben einen Anstieg um 26 % (Messpunkt bei 23°C) des Speichermoduls von isotaktischem Polypropylen durch die Verstärkung mit Nanopartikeln.

Vergleichbares resultierte aus den Beobachtungen von Garcia et al. [91]. Das mit nano-SiO<sub>2</sub> Partikeln verstärkte Polyamid 6 wies mit steigendem Partikelgehalt eine Erhöhung des Speichermoduls auf. Das gleiche gilt für mit nano-CaCO<sub>3</sub> versetztes Polystyrol [126].

Der Verlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  ist für unverstärktes PA66 und dessen mit TiO<sub>2</sub> verstärkte Nanocomposite in Abbildung 6.56 dargestellt.

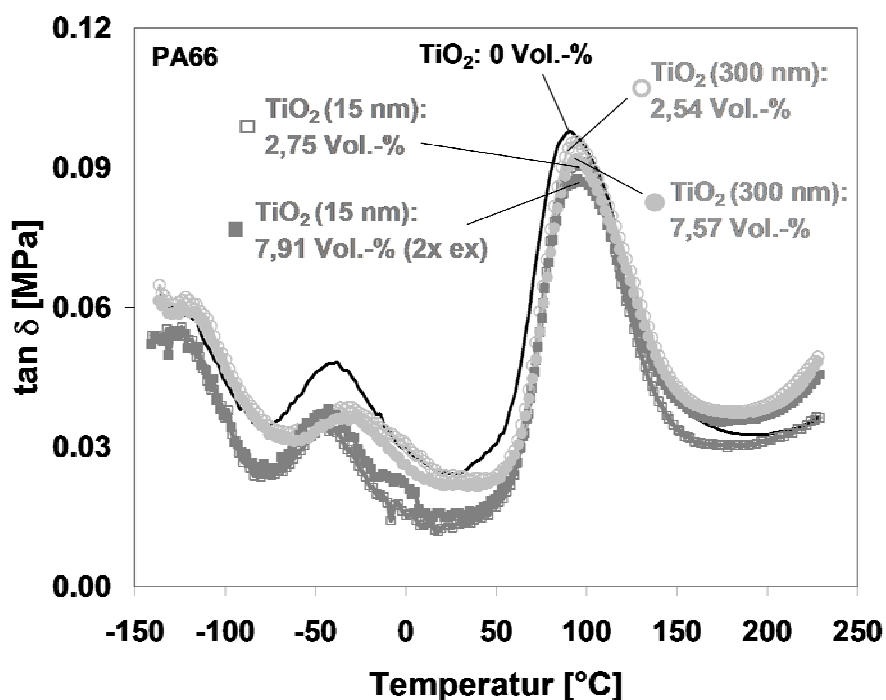


Abb. 6.56: Verlustfaktor  $\tan \delta$  von unverstärktem Polyamid 66 sowie Polyamid 66/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Temperatur

Zunächst kann der Verlauf des Verlustfaktors, bzw. dessen Maxima, in drei Relaxationsgebiete eingeteilt werden. Diese werden beginnend von den hohen Temperatu-

ren als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Relaxation bezeichnet. Die  $\alpha$ -Relaxation (hier zwischen 90 und 100°C) entspricht dem Glasübergangsbereich.

Die Prozesse, welche innerhalb der Relaxationsgebiete ablaufen, sind sehr stark von der Molekülgestalt des Polyamides bestimmt. In den einzelnen Bereichen erhalten bestimmte Molekülabschnitte einen Teil ihrer Beweglichkeit zurück, die so genannte Mikrobrownsche Bewegung setzt ein. Der Bereich unter - 80°C lässt lediglich Bewegungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen innerhalb der Molekülketten zu und wird als  $\gamma$ -Relaxation bezeichnet. Zwischen - 80°C und 0°C kommt es zu Bewegungen von Kettensegmenten und Amidgruppen, was die  $\beta$ -Relaxation darstellt. Alle drei Bereiche sind in Abbildung 6.56 sehr schön ersichtlich, und die Kurven zeigen sowohl für das unverstärkte Polyamid als auch für die Nanoverbundwerkstoffe den typischen Verlauf auf.

Abweichend von dem Kurvenverlauf des unverstärkten Polyamides 66 ist der Bereich der  $\beta$ -Relaxation der mit 300 nm TiO<sub>2</sub> verstärkten Composite. Diese Peaks sind zu höheren Temperaturen verschoben und scheinen leicht reduziert zu sein. Beides lässt auf eine Behinderung der Amidgruppen bedingt durch die großen Nanopartikel schließen. Die Maxima der  $\alpha$ -Relaxation bzw. des Glasüberganges liegen für alle Nanocomposite (15 sowie 300 nm Partikel) zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von unverstärktem Polyamid liegt bei 91,3°C. Eine Verstärkung mit 300 nm Partikeln verschiebt  $T_g$  sowohl bei 2,54 Vol.-% als auch bei 7,57 Vol.-% zu ca. 94,3°C. Das 15 nm große TiO<sub>2</sub> steigert die Glasübergangstemperatur für niedrige und gleichzeitig hohe Partikelgehalte auf ca. 99°C.

Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  erniedrigt sich mit steigendem Partikelgehalt und sinkender Partikelgröße. Das unverstärkte Polyamid 66 weist eine Dämpfung von 0,097 auf, während die Nanoverbundwerkstoffe mit 300 nm TiO<sub>2</sub> bei einem Füllstoffgehalt von 2,54 Vol.-% 0,095 und bei einem Gehalt von 7,57 Vol.-% das Maximum bei 0,092 aufzeigt. Composite, welche mit 15 nm Partikel verstärkt wurden, besitzen das Maximum bei 0,091 (2,75 Vol.-%) und 0,087 (7,91 Vol.-%).

Eine Erniedrigung der Dämpfung und eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Werten werden durch eine Einschränkung der Molekülkettenmobilität, bedingt durch das Vorhandensein der Partikel, begründet.

Al-Kandary et al. [127] verglichen Polyimid-Nanoverbundwerkstoffe, welche aus oberflächenun- und oberflächenmodifiziertem  $\text{SiO}_2$  bestehen und zeigten hierfür die Ergebnisse des Speichermoduls sowie des Verlustfaktors  $\tan \delta$  auf. Beide Partikel führten mit zunehmendem Partikelgehalt zu einer Steigerung des Speichermoduls und das über den gesamten Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  ( $T_{g,\text{Polyimid}} = 380^\circ\text{C}$ ). Bei der Glasübergangstemperatur bildeten sich deutliche Unterschiede heraus. Die oberflächenunmodifizierten Partikel, welche keine Anbindung an die polymere Matrix zeigten, führten zu keiner Veränderung von  $T_g$ , während die oberflächenmodifizierten Partikel mit steigendem Partikelgehalt eine erhebliche Verschiebung von  $T_g$  zu höheren Temperaturen verursachten. Es wurde davon ausgegangen, dass die Verschiebung zu höheren Temperaturen durch Messung von Interaktionen zwischen den zwei Phasen erzeugt wird. Die Wechselwirkung zwischen den anorganischen Partikeln und den Polymerketten hindert dabei die Bewegung von Molekülkettensegmenten.

Siengchin et al. [128] bestätigten die Ergebnisse. Die Zugabe von Aluminiumoxid-Nanopartikeln in Polystyrol resultierte in einer Erhöhung des Speichermoduls unterhalb der Glasübergangstemperatur mit steigendem Füllstoffgehalt. Dieser Verstärkungseffekt war einhergehend mit einer  $T_g$ -Verschiebung zu höheren Temperaturen. Begründet wurde dieses Verhalten durch die Entstehung einer Interphase, welche reduzierte Molekülkettenbewegung aufweist.

Yao et al. [129] zeigte vergleichbare Resultate für mit nano- $\text{SiO}_2$  verstärktes Poly(butylenterephthalat) und Ge et al. [130] für mit Bariumsulfat-modifiziertes Poly(ethylenterephthalat). Immer wurde eine sehr gute Anbindung der Partikel an die Molekülketten des Polymers als Begründung für eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur aufgezeigt.

Dies findet sich auch in weiteren Literaturstellen wieder [131,132,133,134]:

Sie beschreiben, dass die Induktion von Nanopartikeln zu einer Steigerung des Speichermoduls, der Glasübergangstemperatur sowie zu einer Reduktion der Dämpfung auf Grund von Kettenbehinderungen führen. Je stärker eine Anbindung der Partikel erfolgt, desto größer sind eine Temperaturverschiebung und eine Abnahme der Dämpfung.

Abbildung 6.57 zeigt die Ergebnisse des Verlustfaktors  $\tan \delta$  für unverstärktes Polyetheretherketon (PEEK) und seine Nanoverbundwerkstoffe.

Die Glasübergangstemperatur liegt für alle dargestellten Materialien gleich bei  $T_g = 170^\circ\text{C}$ . Es sind keine Unterschiede in der Dämpfung ersichtlich.

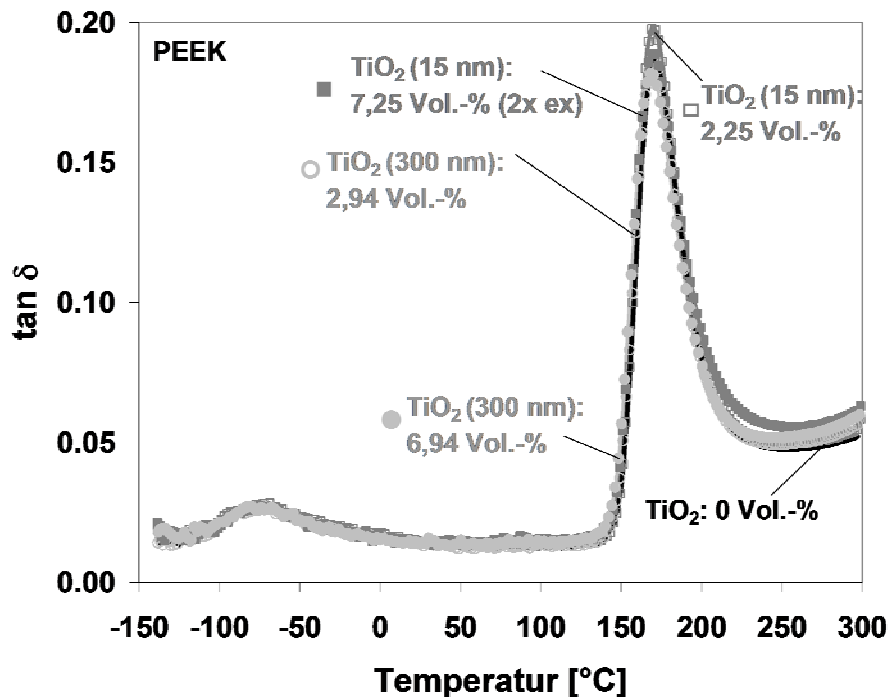


Abb. 6.57: Verlustfaktor  $\tan \delta$  von unverstärktem PEEK sowie PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanocompositen in Abhängigkeit von der Temperatur

## 6.2.6 Raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (REM und TEM)

Zur Herstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, also zur Verknüpfung der erzielten mechanischen Eigenschaften mit der Struktur und dem Bruchverhalten der Materialien, sind raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen unabdingbar. Von besonderem Interesse sind hierbei folgende Punkte: Deagglomeration der Nanopartikel in der Matrix, Anbindung der Nanopartikel an die Matrix und Bruchverhalten der Nanoverbundwerkstoffe.

### 6.2.6.1 Deagglomeration der Nanopartikel

Agglomerationen können nachhaltig das mechanische Eigenschaftsprofil von Nanoverbundwerkstoffen beeinflussen. Gerade die Kerbschlagzähigkeit ist sehr sensitiv auf große Partikelanhäufungen, und diese können die Ursache für ein verfrühtes Ver-

sagen sein. Abbildung 6.58 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PA66-Nanoverbundwerkstoffen, welche mit Hilfe des Rückstreudetektors aufgenommen wurden.

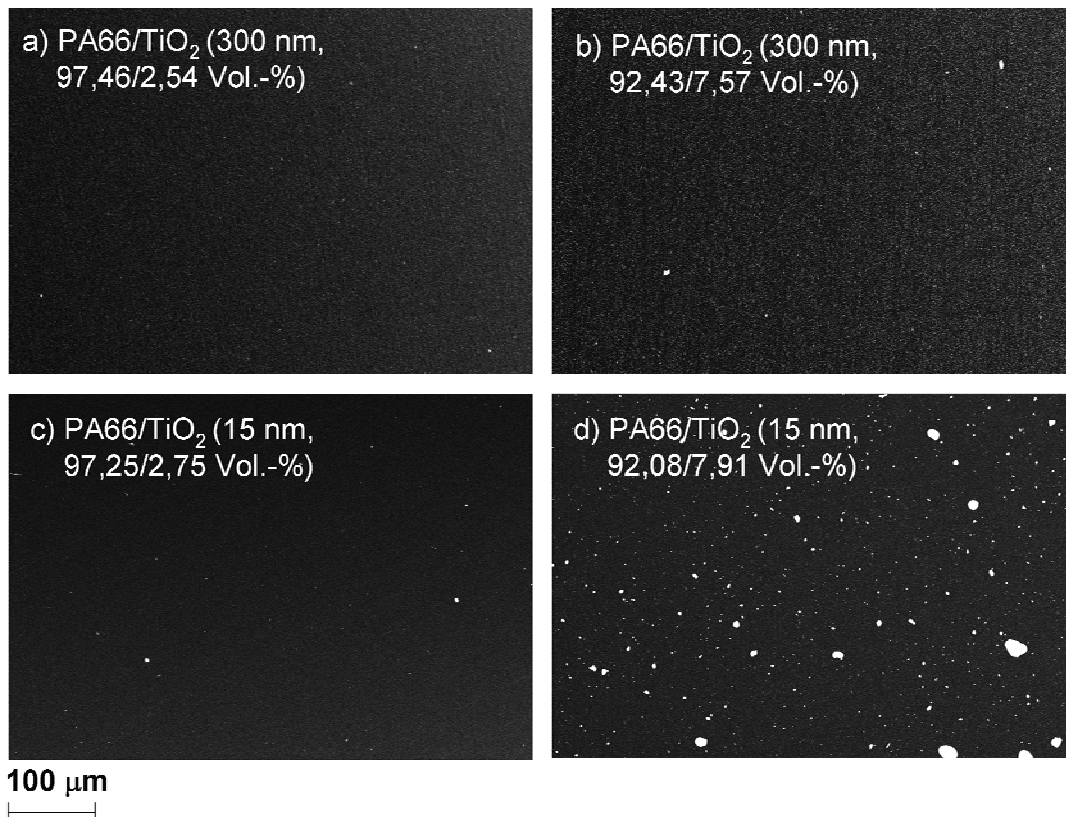


Abb. 6.58: Schiffe von PA/TiO<sub>2</sub>-Nanoverbundwerkstoffen zur Untersuchung des Deagglomerationsgrades

Mit dieser Methode können Kontraste sehr gut sichtbar gemacht werden und somit leicht Restagglomerationen detektiert werden. Es wird klar ersichtlich, dass bei niedrig gefüllten Compositen unabhängig von der Partikelgröße kaum Agglomerationen sichtbar sind (Abbildung 6.58a und c). Dies gilt auch für den 300 nm Partikel bei einem Füllgrad von 7,57 Vol.-% (Abbildung 6.58b). Je höher der Gehalt an 15 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln, desto mehr steigt die Häufigkeit an Restagglomerationen im Bereich von 1-20 µm (Abbildung 6.58d).

PEEK-Nanoverbundwerkstoffe des 300 nm Partikels zeigen ähnliche Strukturen wie Polyamid 66 auf. Es sind kaum Agglomerationen in Abbildung 6.59a und b erkennbar. Die Verbundwerkstoffe, welche mit 15 nm Partikeln versetzt sind, weisen bereits bei einem Gehalt von 2,25 Vol.-% Restagglomerationen auf (Abbildung 6.59c), wel-



che sich in ihrer Häufigkeit und Größe bei hohem Füllgrad (in Abbildung 6.59d dargestellt: 7,25 Vol.-%) deutlich verstärken.

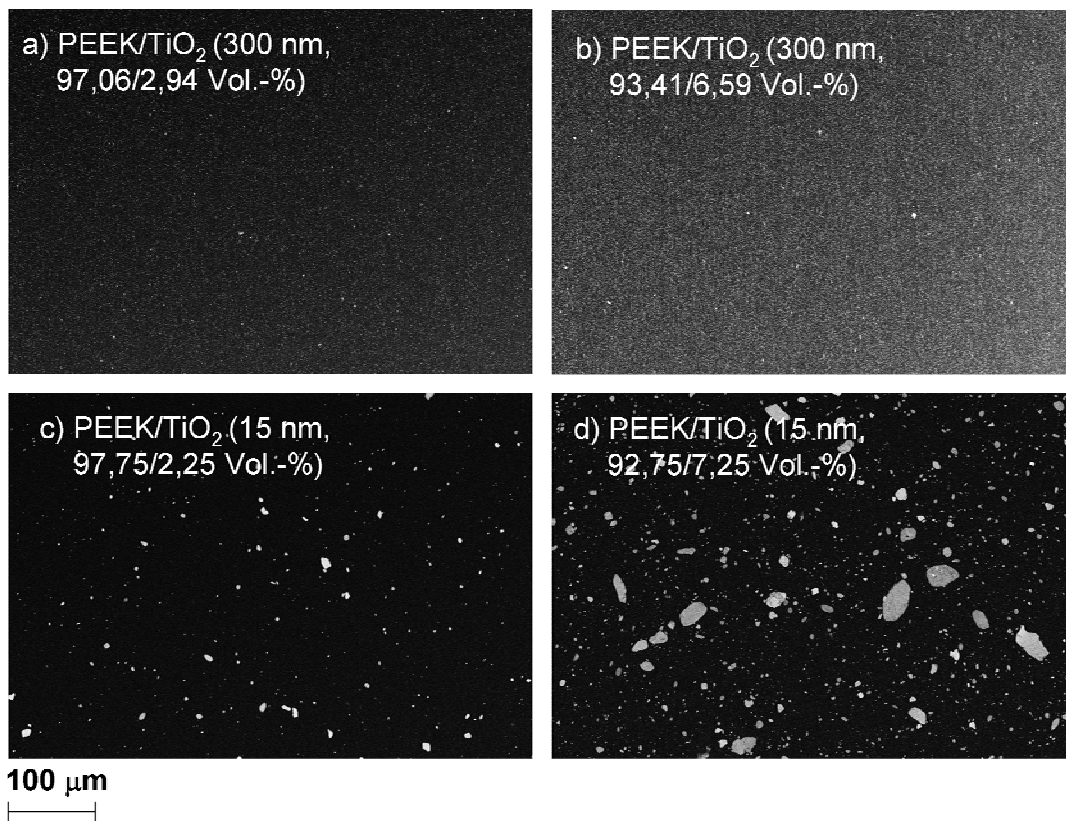


Abb. 6.59: Schiffe von PEEK/TiO<sub>2</sub>-Nanoverbundwerkstoffen zur Untersuchung des Deagglomerationsgrades

Um den Beweis anzutreten, dass trotz dieser bestehenden Restagglomerationen die Werkstoffe nicht aus reinen µm-Partikeln bestehen, werden in folgender Abbildung 6.60 die Materialien aus dieser Arbeit näher untersucht, welche den höchsten Restagglomerationsgrad aufzeigen.

Für Polyamid ist dies der Masterbatch mit 7 Vol.-%, welcher mittels Einfachextrusion (d.h. Einarbeitung der Partikel im ersten Extrusionsschritt (Schnecke S1 oder E1), siehe Kapitel 6.1.3) hergestellt wurde. Abbildung 6.60a zeigt die große Anzahl an Restagglomeraten in der Größenordnung von 1-20 µm. Die Bildanalyse gibt einen Restagglomeratgehalt von 6,05 Vol.-% wieder. Wählt man eine hohe Vergrößerung, ist klar erkennbar, dass trotz der verbleibenden Restagglomerate eine prägnante Anzahl von singulären Partikeln bzw. Agglomerationen in der Größe von 50 nm sichtbar sind. Bei den sichtbaren Partikelanhäufungen in µm-Größe handelt es sich somit wirklich nur um Restagglomerationen, während eine große Anzahl an Partikeln auf-

gespalten vorliegt und somit im Nanometerbereich angesiedelt ist. Dies gilt auch für PEEK-Nanoverbundwerkstoffe (Beispiel: 7,25 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm) gefüllter Verbundwerkstoff) und ist in Abbildung 6.60d erkennbar.

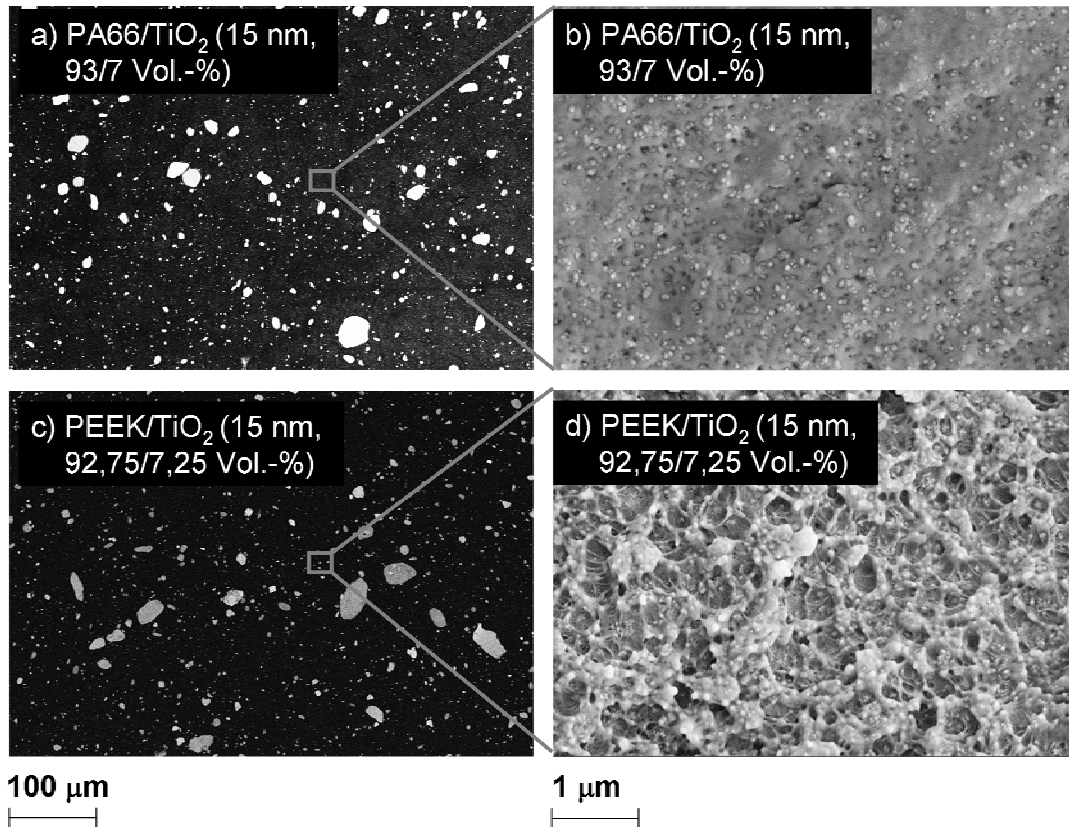


Abb. 6.60: Schlichte (a und c) sowie Charpy-Bruchflächen (b und d) von  $\text{TiO}_2$ -Nanoverbundwerkstoffen zur Untersuchung des Deagglomerationsgrades

Die Bildanalyse ergibt einen Restagglomeratgehalt von 6,5 Vol.-%. Trotz der hohen Anzahl an Restagglomeraten liegt ein großer Anteil aufgespalten vor und verursacht, wie in Abbildung 6.60d dargestellt, unter schlagartiger Beanspruchung extreme plastische Deformationen der PEEK-Matrix um die Nanopartikel (Größenbereich von 50 nm und kleiner). Die Ergebnisse sind übertragbar auf alle vorgestellten Materialien.

Nachfolgend sind in Abbildung 6.61 transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von PA66 und PEEK gefüllt mit jeweils höchstem Gehalt (ca. 7 Vol.-%) an 15 und 300 nm Partikeln dargestellt. Es wird deutlich, dass bei allen Materialien singuläre Partikel oder kleine Agglomerationen in der Größenordnung von 50-100 nm vorhanden sind.



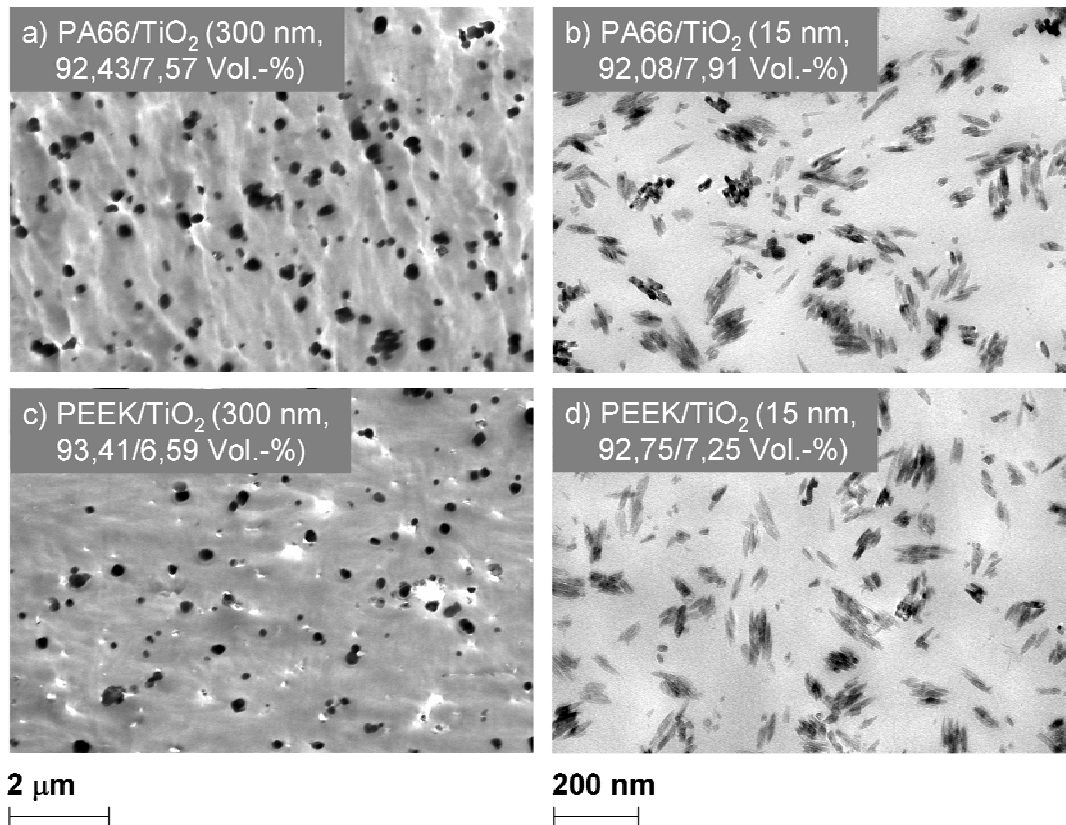


Abb. 6.61: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Polyamid 66 und PEEK gefüllt mit ca. 7 Vol.-% der 15 oder 300 nm Partikel

Niedrigere Vergrößerungen der Materialien mit 15 nm großen Partikeln zeigen, dass diese homogen verteilt sind und eine Vielzahl deagglomeriert (50-100 nm) vorliegt. Dies wird in Abbildung 6.62 bewiesen.

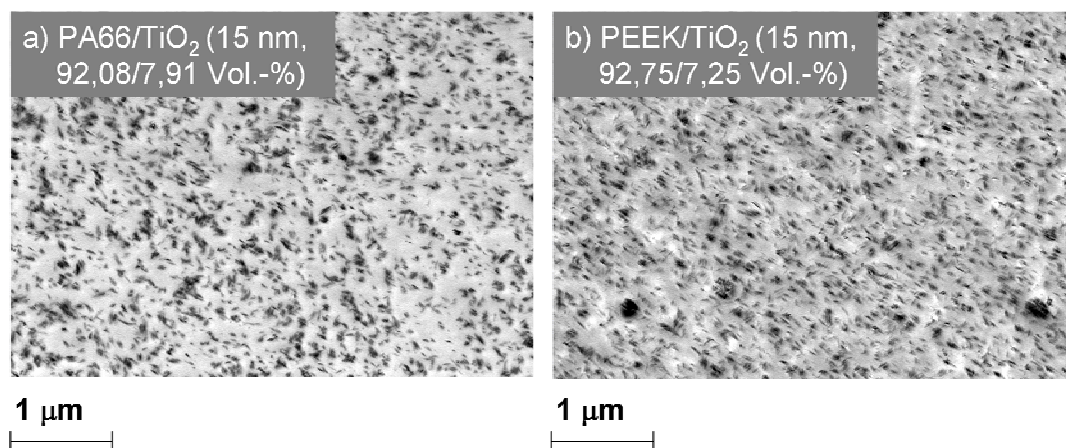


Abb. 6.62: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Polyamid 66 und PEEK verstärkt mit 15 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln

## 6.2.6.2 Anbindung der Nanopartikel an die Matrix

Die Anbindung der Partikel an die polymere Matrix spielt eine ausschlaggebende Rolle zur Erzielung von Eigenschaftssteigerungen.

Abbildung 6.63a zeigt Polyamid 66 gefüllt mit 7,91 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm) nach Durchführung des Charpy-Kerbschlagbiegeversuches. Die dargestellte Bruchfläche zeigt kaum plastische Deformationen der polymeren Matrix (siehe auch Abbildung 6.60b).

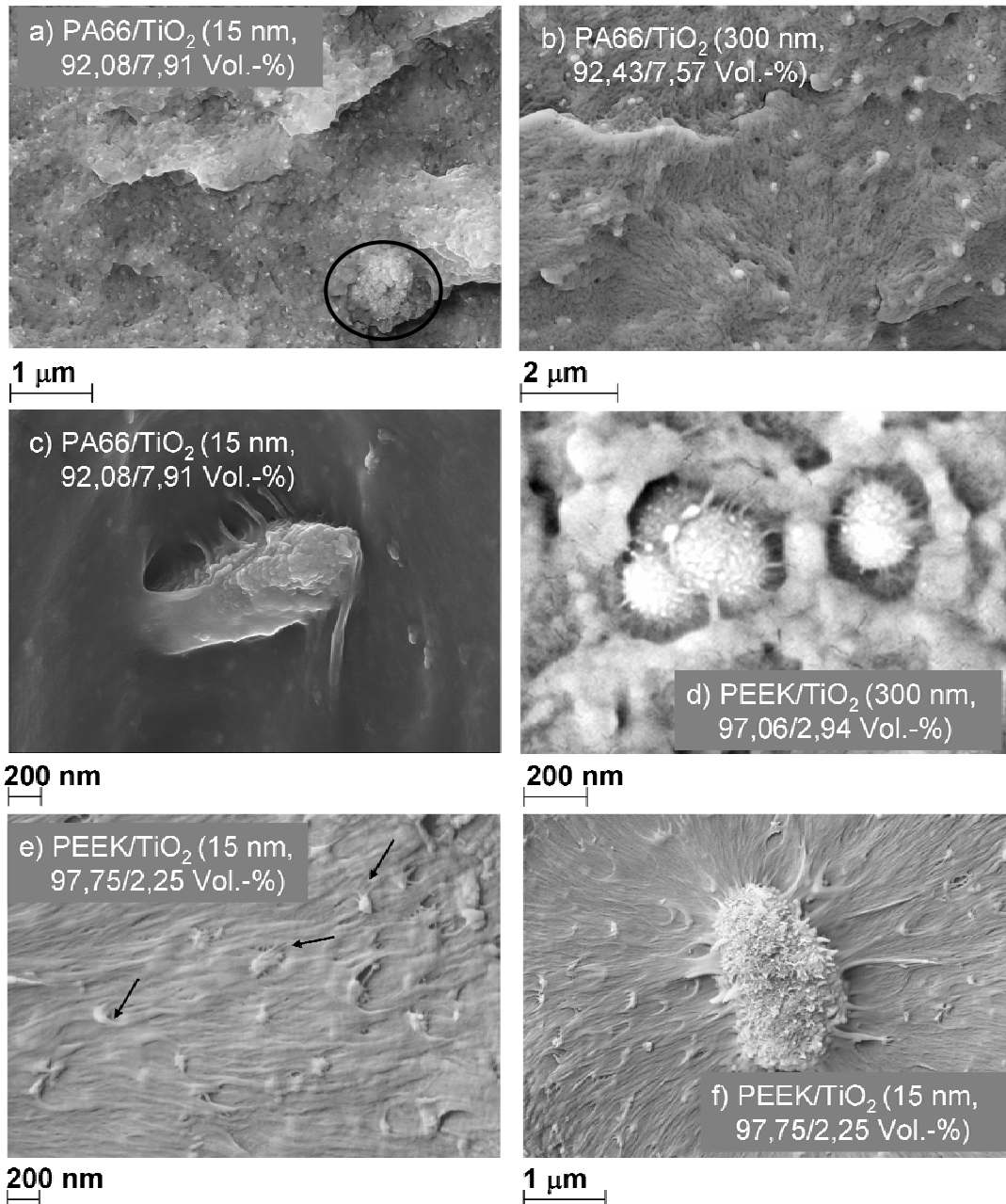


Abb. 6.63: Charpy-Bruchflächen von PA66- und PEEK/ $\text{TiO}_2$ -Nanoverbundwerkstoffen zur Untersuchung der Partikel/Matrix-Anbindung

Die Partikel sind zu einem Teil mit Matrix bedeckt, zum anderen Teil kommt es während des Versagens zu einer vollständigen Ablösung der Matrix von der Partikeloberfläche, so dass die Partikel freiliegend sind. Vereinzelt sind Kavitätsbildungen um die Partikel ersichtlich. Schwarz markiert in 6.63a ist ein Agglomerat ersichtlich, welches partiell von der Matrix umgeben ist. Zusammen mit Abbildung 6.63c, auf der ein weiteres Agglomerat ersichtlich ist, welches nach Deformation der Probe Kavitätsbildung und Polymerstränge zeigt, kann vermutet werden, dass eine mittelmäßige bis gute Anhaftung des 15 nm Partikels, welcher mit Polyalkoholen oberflächenbeschichtet ist, an die Polyamid 66-Matrix besteht.

300 nm Partikel scheinen eine geringere Anbindung an die Polyamid 66-Matrix zu besitzen (Abbildung 6.63b). Die Partikel sind nach Belastung nicht mit Polymer bedeckt und somit scheint es zu einem Versagen zwischen Matrix und Partikeloberfläche zu kommen. Weiterhin sind Kavitäten ersichtlich, in denen keine Partikel vorhanden sind, die folglich unter Belastung aus dem Material heraus gebrochen sind.

Dies kann auf die mangelnde Oberflächenbeschichtung der Partikel zurückgeführt werden, da der 300 nm Partikel lediglich mit Aluminium und Silizium stabilisiert ist, und keine weitere Oberflächenbehandlung erfahren hat.

Für PEEK, versetzt mit 300 nm Partikeln, sind in Abbildung 6.63d deutliche Deformationen der Matrix mit Kavitätsbildungen ersichtlich. Vereinzelt liegen fibrillenartige Verbindungen zwischen der Matrix und dem Polymer vor. Hier kann auch, mangels der unzureichenden Oberflächenbeschichtung, von einer mittelmäßigen Anbindung ausgegangen werden. Der 15 nm große Partikel, welcher mit Polyalkoholen beschichtet ist, ändert das Erscheinungsbild der Bruchfläche völlig. Wie in Abbildung 6.60d aufgezeigt wird, kommt es zu hohem plastischen Fließen, d.h. Deformation der Matrix um die Partikel. Abbildung 6.63e zeigt ein völliges Benetzen der Partikel, welche in der Größenordnung von 100 nm vorliegen, und feine Fibrillen, ausgehend vom Partikel zur Matrix, nach Deformation (siehe schwarze Pfeile und auch 6.63f). Auch das Agglomerat in Abbildung 6.63f ist sehr gut an die Matrix angebunden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der 15 nm Partikel eine sehr gute Anbindung an PEEK besitzt.

### 6.2.6.3 Bruchverhalten der Nanoverbundwerkstoffe bei Kerbschlagbiegeversuchen nach Charpy

Plastische Deformation, Kavitäts- und Rissbildungen verursachen, bedingt durch die Zugabe von Partikeln, die Entstehung von makroskopisch „rauen“ Oberflächen, im Vergleich zur unverstärkten Matrix, und können hohe Mengen an Energie dissipieren. Aus diesem Grund betrachten Forscher die Bruchoberflächen von Proben aus Kerbschlagzähigkeitsversuchen, um diese miteinander zu vergleichen.

Tjong et al. [135] nutzten diese Methode und zeigten, dass  $\text{CaCO}_3$ -Partikel unterschiedliche Wirkungsweisen auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Polypropylen haben. Der Füllstoff war schlecht an das  $\alpha$ -Polypropylen gebunden und die Oberfläche sehr glatt. Es waren keine plastischen Deformationen ersichtlich, und wenig Energie konnte dissipiert werden. Aus diesem Grund war keine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit detektierbar. Die Oberfläche von mit  $\text{CaCO}_3$  versetztem  $\beta$ -Polypropylen war sehr zerklüftet und rau. Tjong et al. erklärten, dass dies durch plastische Deformationen verursacht wurde. Es konnte eine starke Anbindung der Matrix an die Partikel, verbunden mit einer Erhöhung der Kerbschlagzähigkeiten beobachtet werden.

Yuan et al. [136] untersuchten einen HDPE/ $\text{CaCO}_3$ -Nanoverbundwerkstoff (70 nm, 5 Gewichts-%) hinsichtlich seines Verhaltens bei schlagartiger Beanspruchung. Die Izod-Schlagzähigkeit war im Vergleich zur reinen Matrix deutlich für den Compound erhöht. Die Oberfläche der reinen Matrix erschien bei Tests, durchgeführt in einem Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , glatt-spröde, während die des Nanoverbundwerkstoffes rau-spröde aussah. Diese kleine, aber wichtige makroskopische Unstimmigkeit wurde auf eine erniedrigte Rissgeschwindigkeit, bedingt durch die Zugabe der Partikel, zurückgeführt. Der Unterschied und damit die Erhöhung der Schlagzähigkeit wurden mittels einer Ausbildung von polymeren Fibrillen und Kavitäten um die Partikel begründet. Abschließend bemerkten sie, dass Crazes, Kavitäten, Debonding, Deformationsbänder und Fibrillen die Ursache für eine erhöhte Energiedissipation sind und untermauern diese Aussage mit einer Vielzahl von weiteren Literaturstellen, in denen gleiche Ergebnisse dokumentiert wurden.

Die dargestellten Ergebnisse der beschriebenen Literaturstellen spiegeln sich in den in dieser Arbeit untersuchten Materialien wider. Abbildungen 6.64 und 6.65 zeigen die Kerbschlagzähigkeit-Bruchflächen von unverstärktem Polyamid 66 und ausge-



wählten Nanoverbundwerkstoffen. Hierbei wird in unterschiedliche Bereiche eingeteilt: makroskopisches (Makro), mikroskopisches (Mikro) und nanoskopisches (Nano) Bruchverhalten. Die polymere Matrix (Abbildung 6.64a, c und e) zeigt im Makro- und Mikrobereiche und eine ebene, fast glatte Oberfläche auf, welche spröde gebrochen ist.

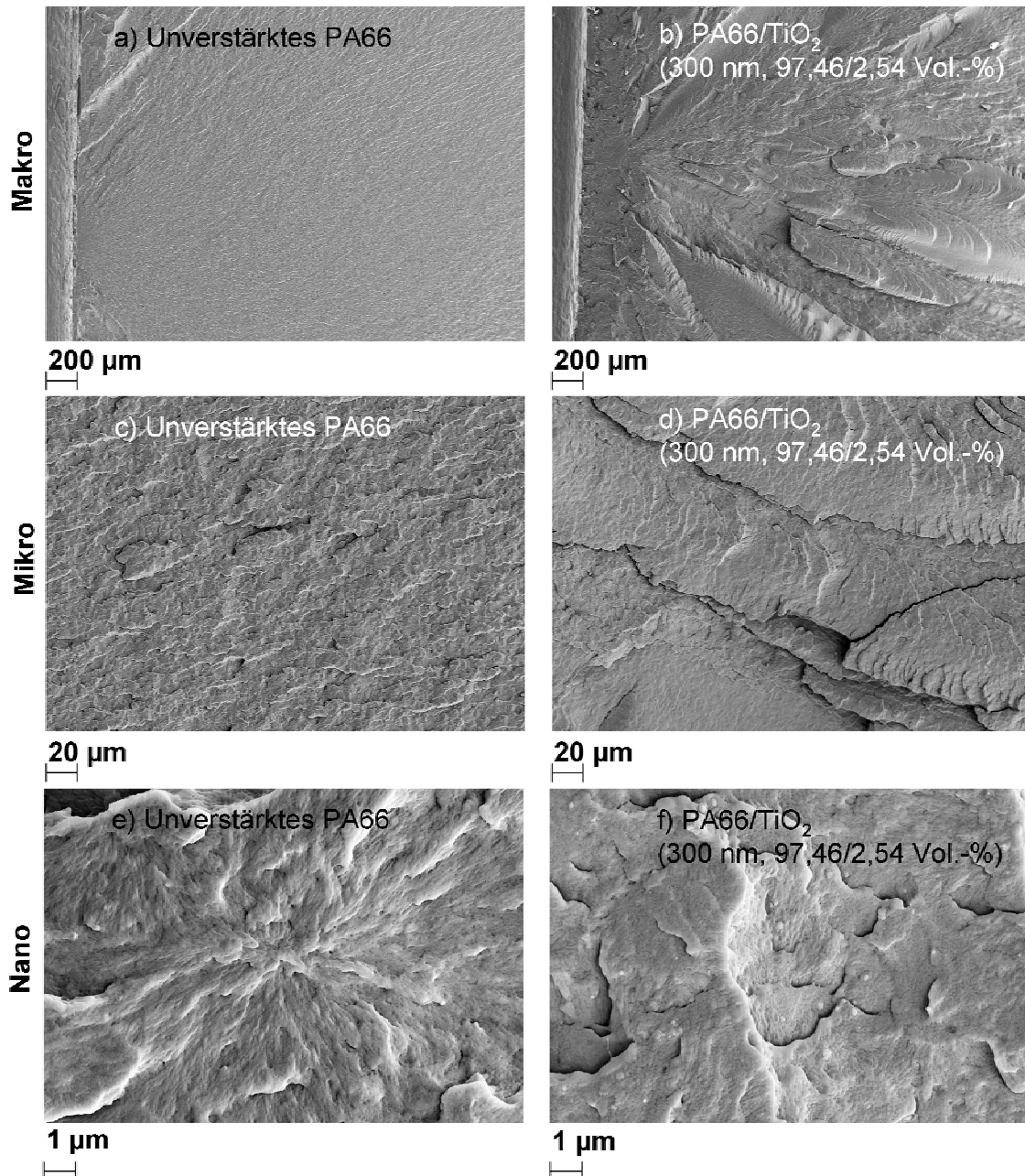


Abb. 6.64: Untersuchung des Bruchverhaltens an Charpy-Bruchflächen von unverstärktem PA66 und PA66/TiO<sub>2</sub> (300 nm, 2,54 Vol.-%)-Nanoverbundwerkstoffen

Die Nanoverbundwerkstoffe, welche eine erhebliche Steigerung der Kerbschlagzähigkeit zeigen (+ 141 %, siehe Kapitel 6.2.3) – PA66 mit 2,54 bzw. 2,75 Vol.-% des

300 bzw. 15 nm Partikels (siehe Abbildung 6.64b, d und f sowie Abbildung 6.65a, c und e) – bilden eine stark aufgeraute Oberfläche, bei denen sehr große und häufige Ebenenwechsel bei dem Bruch entstanden sind, aus. Für das hochgefüllte 15 nm  $\text{TiO}_2$  verstärkte Polyamid 66 (Eigenschaftssteigerung von + 86 %, siehe Abbildung 6.65b, d und f) finden weniger Ebenenwechsel im Vergleich zu den niedrigen Partikelgehalten des mit 15 oder 300 nm Partikel verstärkten Materials statt.

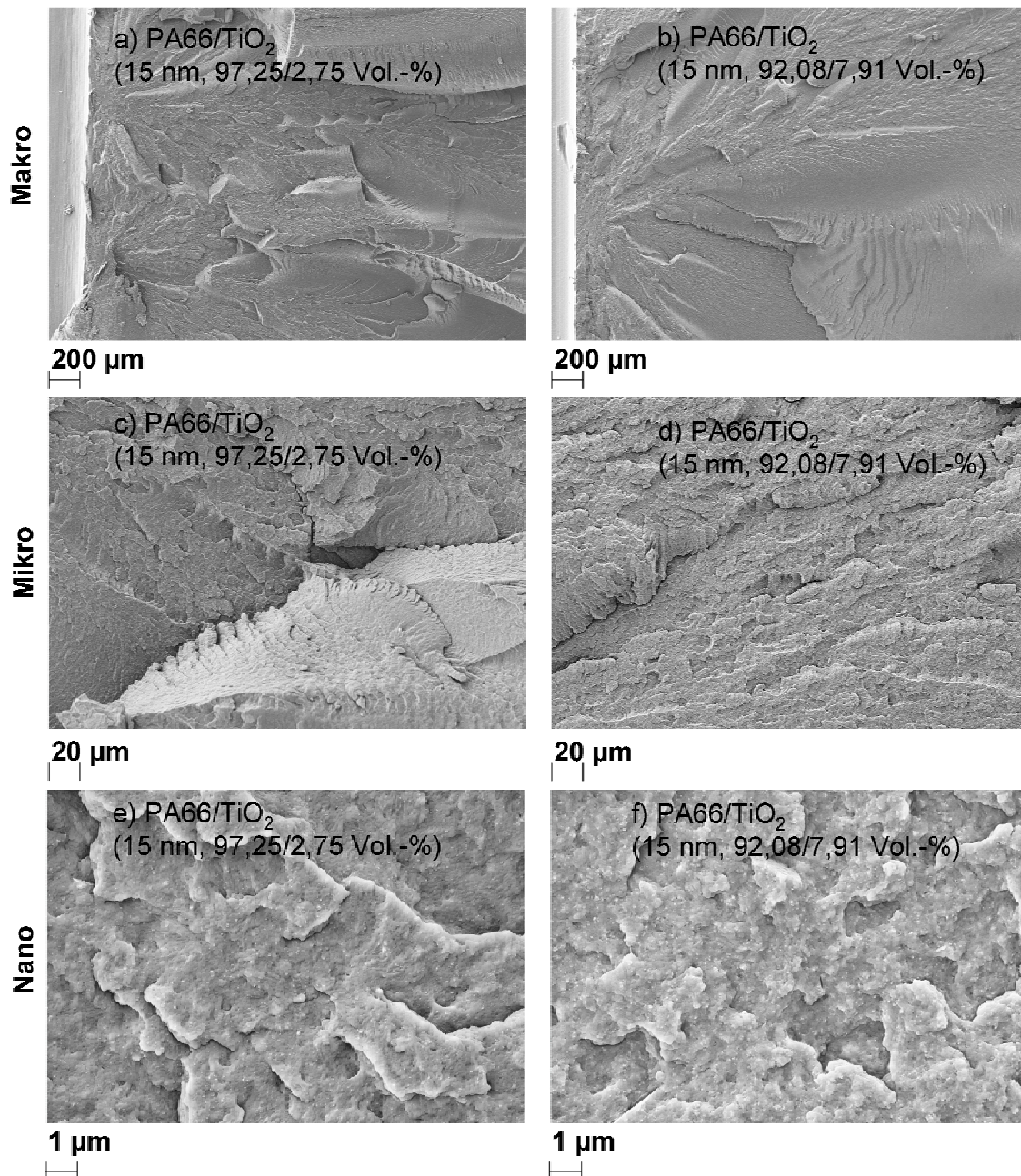


Abb. 6.65: Untersuchung des Bruchverhaltens an Charpy-Bruchflächen von PA66/TiO<sub>2</sub> (15 nm)-Nanoverbundwerkstoffen, welche mit 2,75 und 7,91 Vol.-% Partikeln gefüllt sind



Vergleichend zum unverstärkten Polyamid 66 ist die Oberfläche deutlich „rauer“ mit erhöhter Anzahl an Ebenenwechseln.

Im Nanobereich sind für alle PA66-Materialien keine Unterschiede im Bruchverhalten erkennbar, es findet keine plastische Deformation um die Partikel statt.

Für PEEK-Nanoverbundwerkstoffe sind diese Resultate ebenso übertragbar.

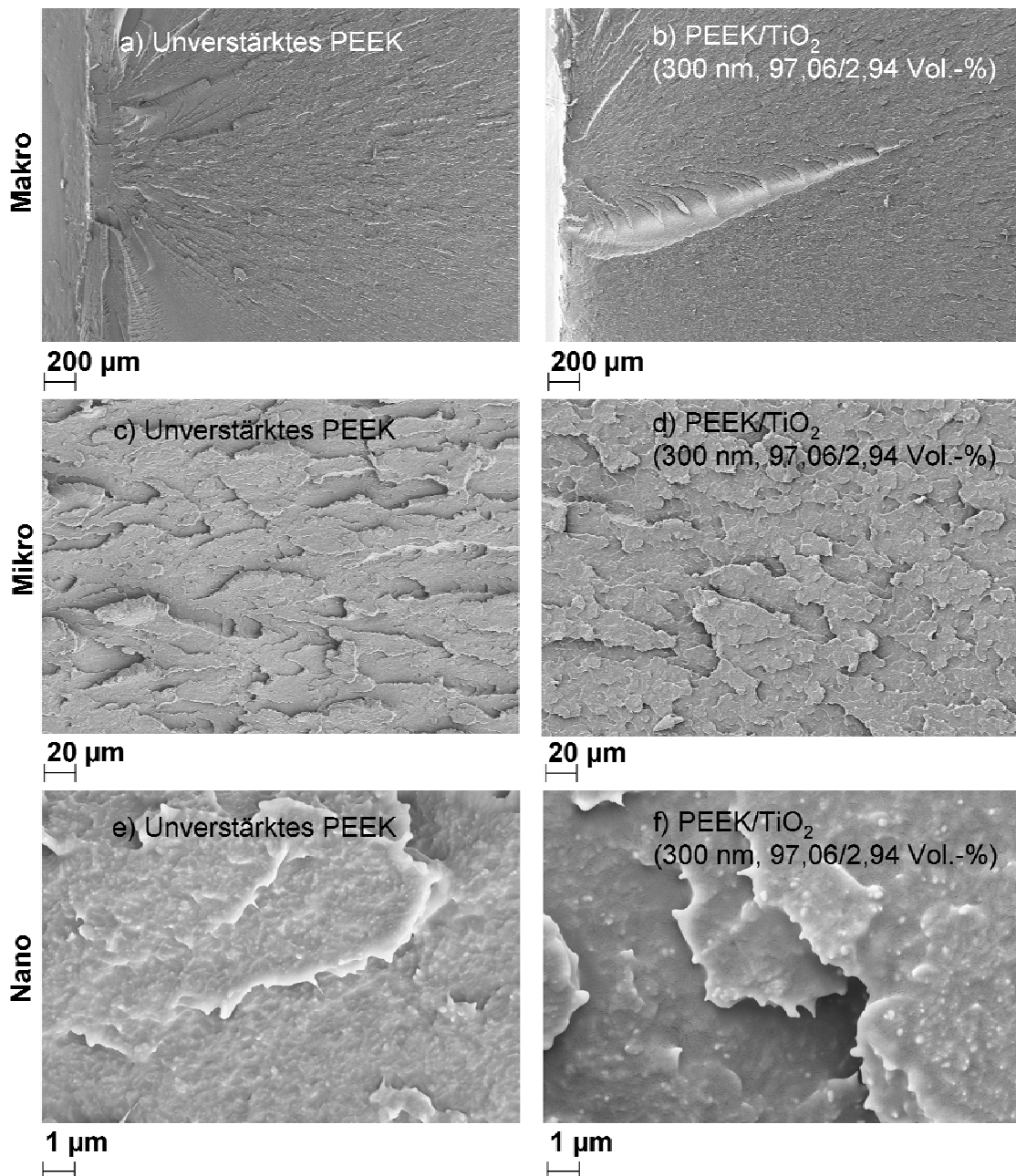


Abb. 6.66: Untersuchung des Bruchverhaltens an Charpy-Bruchflächen von unverstärktem PEEK und PEEK/TiO<sub>2</sub> (300 nm, 2,94 Vol.-%)-Nanoverbundwerkstoffen

Das unverstärkte Material, das mit 2,94 Vol.-% des 300 nm Partikels und das mit 7,25 Vol.-% des 15 nm Partikels versetzte PEEK (siehe Abbildungen 6.66a, c und e,

6.66b, d und f sowie 6.67b, d und f), welche alle die gleichen Kerbschlagzähigkeiten besitzen, zeigen im Makro- und Mikrobereich ähnlich spröde gebrochene Flächen mit geringen Ebenenwechseln auf. Die Oberfläche des PEEK versetzt mit 7,25 Vol.-% zeigt hierbei die geringsten „Rauigkeiten“.

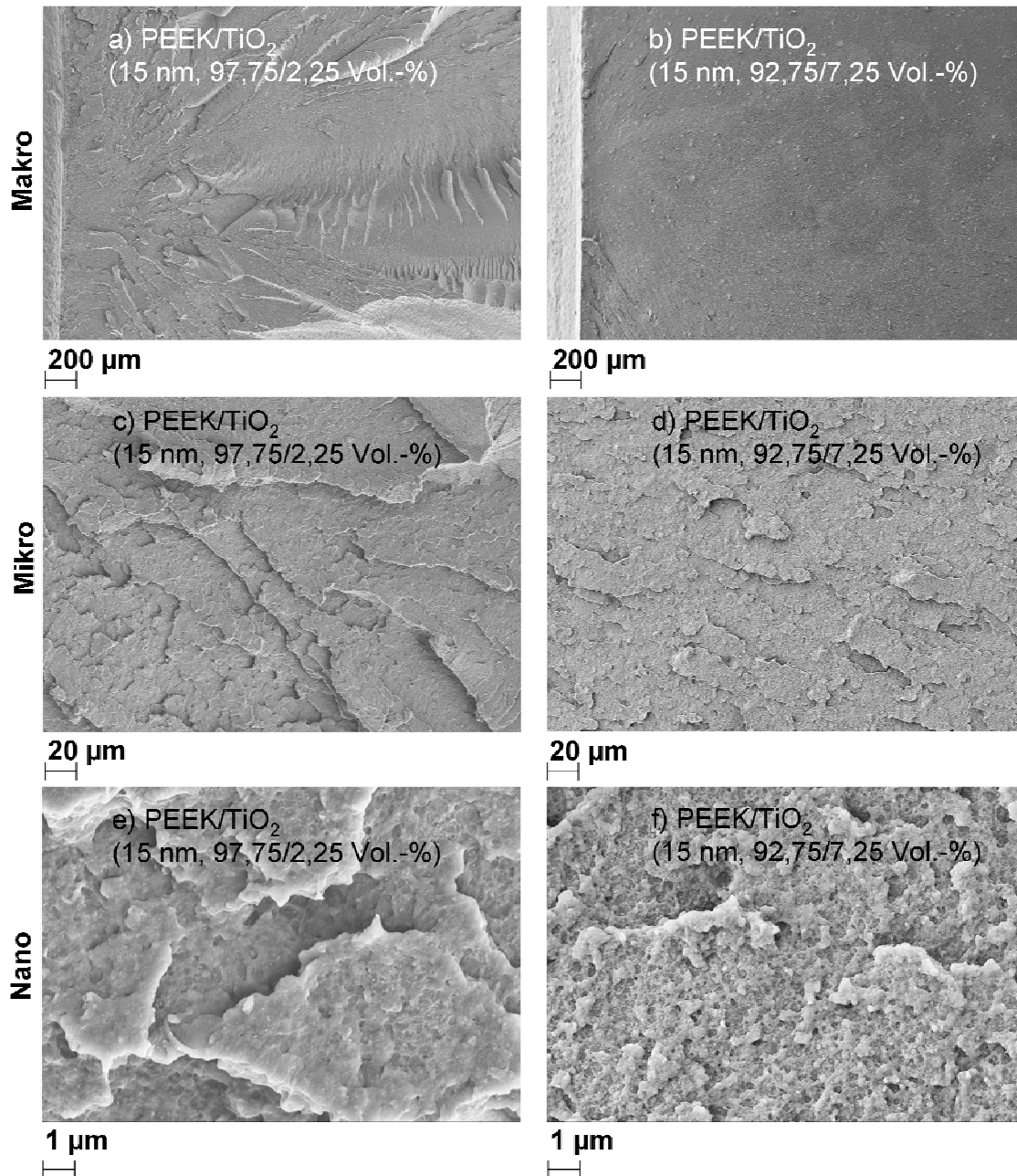


Abb. 6.67: Untersuchung des Bruchverhaltens an Charpy-Bruchflächen von PEEK/TiO<sub>2</sub> (15 nm)-Nanoverbundwerkstoffen, welche mit 2,25 und 7,25 Vol.-% Partikeln verstärkt sind



Nur das mit 2,25 Vol.-% gefüllte PEEK (Abbildung 6.67a, c und e) weist eine aufgeraute Oberfläche mit großen Ebenenwechselln auf und zeigt die höchsten Eigenschaftssteigerungen (+ 148 %).

Im Nanometerbereich sind keine Unterschiede zwischen dem unverstärktem PEEK und der mit 300 nm großen Partikeln gefüllten Matrix ersichtlich. Die Oberfläche weist keine plastische Deformation auf. Beim 15 nm Partikel ist bei beiden Gehalten (siehe Abbildung 6.67) Matrixfließen und Kavitätsbildung um die Partikel ersichtlich, wobei dieses Verhalten bei hohem Füllstoffgehalt noch deutlich ausgeprägter ist.

Somit kann ein guter Zusammenhang zwischen Bruchoberfläche und der Kerbschlagzähigkeit gefunden werden.

### 6.2.7 Resümee

Im Rahmen des Kapitels 6 wurde der Einfluss von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikelgröße und -gehalt auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polyamid 66 und Polyetheretherketon untersucht. Ziel war es, möglichst die Eigenschaften Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit zu verbessern.

Sowohl bei PA66- als auch bei PEEK-Nanoverbundwerkstoffen wurde an Hand von mechanischen Versuchen (Zugversuch und Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy) deutlich, dass die 15 nm Partikel die Eigenschaften weitaus stärker positiv beeinflussen als die 300 nm Partikel. Die Wirkung des 15 nm Partikels auf die PEEK-Matrix ist im Vergleich zur Wirkungsweise auf Polyamid 66 erhöht.

Für Polyamid 66-Composite konnte bei Raumtemperatur kein Optimum bezüglich einer gleichzeitigen Steigerung von Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit festgestellt werden. Höchste Festigkeiten (Streckspannung: + 7 %) und Zähigkeiten (+ 161 %) werden im Bereich von 0,87 Vol.-% erzeugt, während die Steifigkeit bei höchstem Füllgrad die besten Werte (+ 39 %) liefert. In Abbildung 6.68 sind zusammenfassend und vergleichend zur unverstärkten Matrix die Ergebnisse für 0,87 und 7,91 Vol.-% TiO<sub>2</sub>-Gehalt des 15 nm Partikels in Polyamid 66 dargestellt.

PEEK-Verbundwerkstoffe zeigen bei Raumtemperatur Verbesserungen der Steifigkeit (+ 39 %) und Festigkeit (Streckspannung: + 33 %) bei höchstem Füllgrad. Das Maximum der Kerbschlagzähigkeit liegt im Bereich von 2,25 Vol.-% (+ 148) im Vergleich zur unverstärkten Matrix. Abbildung 6.69 gibt zusammenfassend und verglei-

chend zur unverstärkten Matrix die Ergebnisse der mit 2,25 und 8,42 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm)-Gehalt gefüllten PEEK-Matrix wieder.

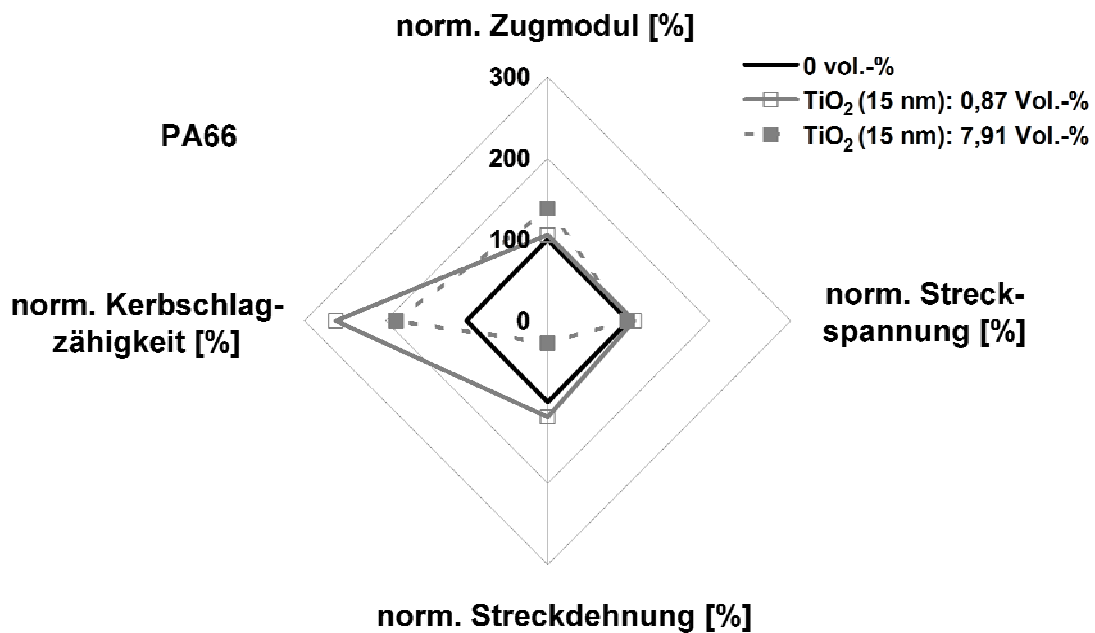


Abb. 6.68: Zugmodul, Streckspannung, -dehnung und Kerbschlagzähigkeit (normiert) für PA66-Nanoverbundwerkstoffe (15 nm  $\text{TiO}_2$ ) im Vergleich zur unverstärkten Matrix

Es konnte ein Zusammenhang zwischen den Festigkeitssteigerungen und dem Ablösen der Modulsekante von der Messkurve hergestellt werden. Für PEEK, welches mit 8,94 Vol.-% der 15 nm Partikeln gefüllt ist und die höchsten Festigkeitssteigerungen aufzeigt, findet das Ablösen der Modulsekante von der Messkurve erst bei hohen Spannungen (27 MPa) statt. Der 300 nm Partikel, welcher einen Abfall in der Festigkeit verursacht, bewirkt ein frühes Ablösen der Sekante von der Messkurve. Dies gilt für Polyamid 66- und PEEK-Nanoverbundwerkstoffe. Polyamid-Composite zeigen die höchste Festigkeitssteigerung (Streckspannung: + 7 %) bei ca. 0,87 bis 1,4 Vol.-% und das Ablösen der Sekante bei 20 MPa. Bei höheren Füllgraden sinken die Festigkeit und auch die Spannung, bei der sich die Sekante von der Messgeraden trennt.

Die Literatur beschreibt, dass je besser die Anbindung und je kleiner der Partikel, desto später löst sich die Modulsekante von der Messkurve [95,101,103]. Somit sollte die beste Anbindung zwischen dem 15 nm Partikel und PEEK und eine gute Anbindung zwischen dem 15 nm Partikel und PA66 bestehen. Die ist auch auf die zusätzliche Oberflächenbehandlung der 15 nm Partikel zurückzuführen, da diese Polyalkohole auf der Oberfläche besitzen. Die 300 nm Partikel haben entweder eine

schlechtere Anbindung, bedingt durch die mangelhafte Oberflächenbehandlung (das Material ist lediglich mit Aluminium und Silizium stabilisiert), oder induzieren vermehrt Spannungsspitzen in das Material, so dass die Festigkeit beeinträchtigt wird.

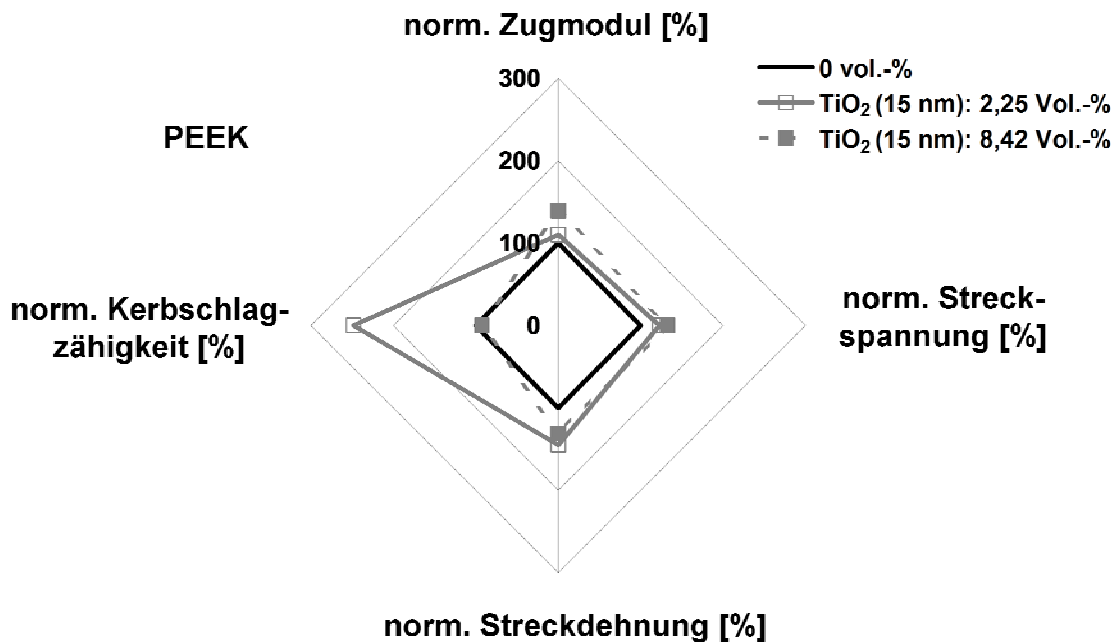


Abb. 6.69: Zugmodul, Streckspannung, -dehnung und Kerbschlagzähigkeit (normiert) für PEEK-Nanoverbundwerkstoffe (15 nm TiO<sub>2</sub>) im Vergleich zur unverstärkten Matrix

Vergleicht man diese Resultate mit den Betrachtungen der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der Anbindung der Partikel an die Matrix und der Agglomeratverteilungen (siehe Kapitel 6.2.6), werden diese Aussagen bestätigt. Die beste Anbindung wird bei PEEK mit 15 nm Partikeln detektiert. Weiterhin wird festgestellt, dass das PEEK-Compound, welches die höchsten Zugfestigkeiten besitzt, eine hohe Anzahl von großen Restagglomeraten aufweist. Es wurde nachgewiesen, dass dennoch die Mehrzahl an Partikeln in einem Größenbereich von 50-100 nm aufgespalten vorliegen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Anbindung der Partikel so groß ist, dass selbst die Großagglomerate eine Steigerung der Festigkeit nicht behindern können. Die Anbindung des 15 nm Partikels in Polyamid 66 scheint gut zu sein und erklärt somit die leichte Steigerung der Festigkeit. Der 300 nm Partikel weist keine Agglomerationen auf und nur mittelmäßige Anbindung an die Matrizes. Die unzureichende Anbindung sowie eine gesteigerte Induktion von Spannungsspitzen auf Grund der Partikelgröße kann hier die Ursache sein.

Die Ergebnisse der Kerbschlagzähigkeiten werden ebenso durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt. Die Nanoverbundwerkstoffe, welche eine deutliche Steigerungen erzielen, besitzen eine unebene, aufgeraute Oberfläche, während die Werkstoffe, welche niedrige und vergleichbare Werte aufweisen, spröde und „glatt“, wie das unverstärkte Material, versagen.

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) können bei teilkristallinen Thermoplasten das Schmelz- sowie das Kristallisationsverhalten bestimmt werden. Für alle Nanoverbundwerkstoffe, bis auf das mit 2,75 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  (15 nm) gefüllte Polyamid 66, verschieben sich die Kristallisationstemperaturen zu niedrigeren Werten hin. Die Schmelztemperatur bleibt für alle Polyamid-Werkstoffe annähernd konstant, für PEEK-Compounds wird diese Temperatur leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die „Supercooling“-Temperatur, welche ein Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit und ein Indiz für eine eventuelle nukleierende Wirkung ist, nimmt für die Nanocompounds höhere Werte an als für die unverstärkten Materialien. Durch dieses Verhalten wird deutlich, dass keine der Partikel als Nukleierungsmittel wirken. Der Kristallisationsgrad nimmt für alle untersuchten Materialien, bis auf die mit 300 nm Partikeln verstärkten Polyamid 66-Nanoverbundwerkstoffe, im Vergleich zur reinen Matrix ab. Dies kann durch eine Behinderung der Molekülkettenbewegung zur Anlagerung in kristalliner Form begründet sein. Für die Polyamid 66-Werkstoffe, welche mit dem 300 nm großen Partikel verstärkt sind, nimmt der Kristallinitätsgrad marginal zu.

Die Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) beschreibt den Verlauf des dynamischen Moduls und des Verlustfaktors der zu untersuchenden Materialien über einem definierten Temperaturbereich. Die Ergebnisse des dynamischen Moduls spiegeln die Ergebnisse des statischen Moduls (Zugversuch) für alle untersuchten Materialien in sehr guter Näherung wider. Das Maximum des Kurvenverlaufes des Verlustfaktors gibt die Glasübergangstemperatur wieder. Für Polyamid-Nanoverbundwerkstoffe wird diese, im Vergleich zur unverstärkten Matrix, zu höheren Temperaturen verschoben, für PEEK-Nanoverbundwerkstoffe ist sie identisch zur Ausgangsmatrix. Dieser Verschiebungseffekt wird in der Literatur mit einer Einschränkung der Molekülkettenmobilität und einer sehr guten Anbindung der Partikel an die Matrix erklärt. Laut rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen scheint die Anbindung jedoch für PEEK mit dem 15 nm Partikel am höchsten zu sein. Die Glasübergangs-

temperatur dieser Materialien bleibt jedoch im Vergleich zur unverstärkten Matrix unverändert. Dies widerspricht den Erklärungen der Literatur und konnte somit im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

### 6.3 Ermittlung der Plan-Selbstkosten und somit der Rentabilität eines PEEK-Nanoverbundwerkstoff

Aufgrund der Globalisierung der Märkte und dem so entstehenden verstärkten Wettbewerb implementiert die Industrie neue Zielsetzungen in die Forschung, wie z.B. die Tendenz zu verbesserten und kostengünstigeren Werkstoffen, meist ohne die aufwendige Entwicklung neuer Materialien, welche nachfolgend ein kostspieliges Zertifizierungsverfahren mit sich bringen. Somit wird angestrebt Verbesserungen an bereits zertifizierten Materialien zu realisieren. Hierbei hat sich gerade in Bezug auf thermoplastische Kunststoffe ein sehr hohes Interesse entwickelt, das Eigenschaftsprofil dieser durch die Zugabe von bereits zertifizierten Nanopartikeln zu verbessern. Dies ist auch Gegenstand dieser Arbeit.

Hierbei weist der globale Markt der Nanotechnologie trotz der Kommerzialisierung des Begriffes „nano“ eine jährliche Wachstumsrate von durchschnittlich 16,3 % auf. Dieser Markt wuchs von 11,6 Milliarden US-\$ im Jahre 2007 auf 12,7 Milliarden US-\$ im Jahre 2008, und es wird erwartet, dass 2013 ein Wert von 27 Milliarden US-\$ erreicht wird (siehe Abbildung 6.70) [137].<sup>10</sup>

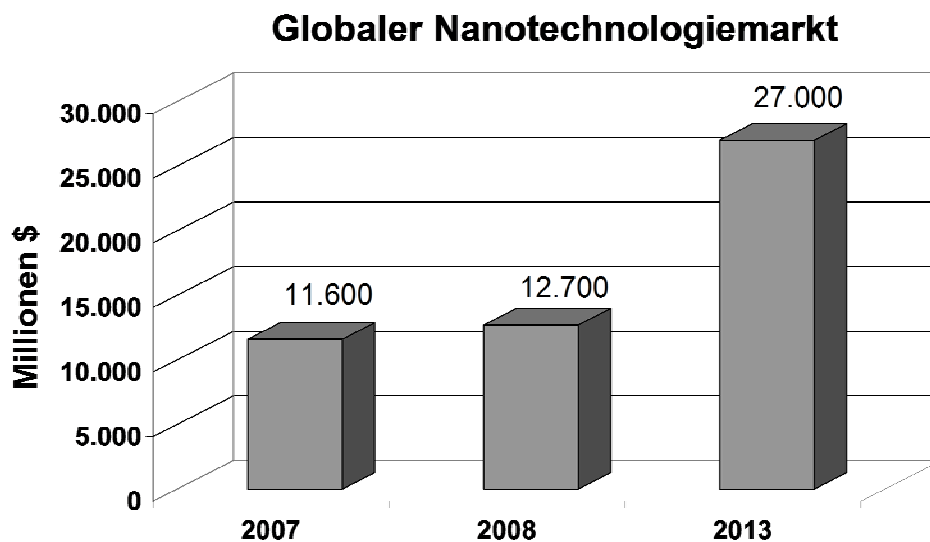


Abb. 6.70: Ist-Zustand und Prognose des Nanotechnologiemarktes ausgehend von 2007 bis 2013 [137]

---

<sup>10</sup> Die dargestellten Marktstudien entsprechen einem Stand von Januar 2009; auf Grund der prekären wirtschaftlichen Lage ist eine solche Prognose natürlich nicht völlig gesichert.

Der Bereich der Nanoverbundwerkstoffe nimmt ebenso kontinuierlich zu (Abb. 6.71). Bis 2011 wird erwartet, dass die Hauptanwendungen der Nanoverbundwerkstoffe die Verpackungsindustrie mit 29 %, der Energiesektor mit 26 %, die Automobilindustrie mit 15 % und die Beschichtungsindustrie mit 14 % Marktanteil sein werden. Im Bereich der polymeren Nanoverbundwerkstoffe besitzen die thermoplastischen Compounds einen deutlich höheren Anteil als die duroplastischen Nanoverbundwerkstoffe. 2008 lag der Anteil bei 77 % [138].

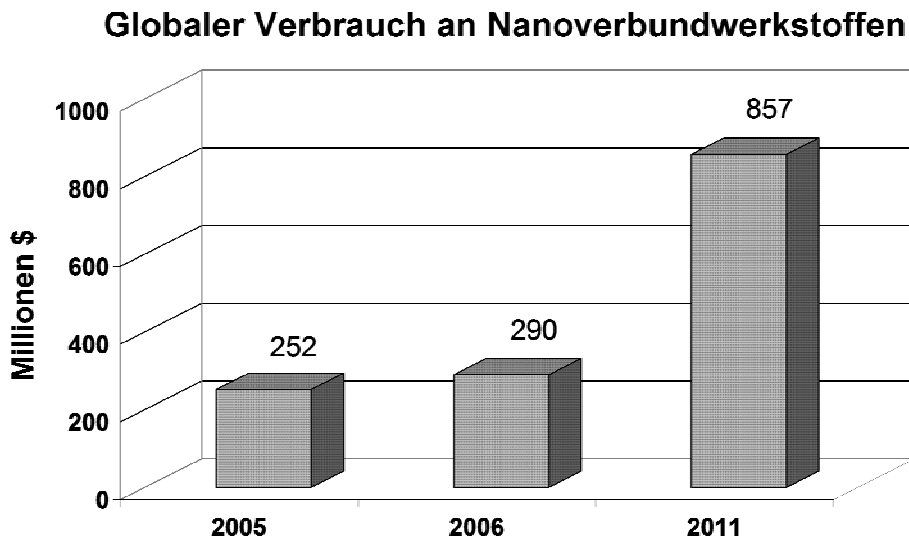


Abb. 6.71: Ist-Zustand und Prognose des Globalen Verbrauchs an Nanoverbundwerkstoffen ausgehend von 2005 bis 2011 [138]

Aufgrund der immer stärker werdenden Nachfrage nach verbesserten Werkstoffen ist jedoch nicht allein die Verbesserung von Polymeren wie hier mittels Einbringen von Nanopartikeln notwendig, sondern auch eine genaue Betrachtung des resultierenden Preises für ein Kilogramm Nanoverbundwerkstoff.

Daher erfolgt nun eine genaue Kostenanalyse des Herstellungsprozesses von Polyetheretherketon-Nanoverbundwerkstoffen. Dieser scheint rentabel zu sein, da der Kilopreis Nanopartikel deutlich unterhalb des Kilopreises von PEEK liegt.

Es wird auf Basis der Kostendaten der internen Finanzbuchhaltung der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH eine Plankalkulation erstellt, mit deren Hilfe schließlich Plan-Selbstkosten für ein Produktionsszenario, Durchsatz und Auslastungsgrad eruiert werden können. Folgendes Produktionsszenario wird angesetzt:

Die Produktion umfasst eine Anlage bestehend aus einem Doppelschneckenextruder, zwei Dosierern, einem Wasserbad, einer Steuerungseinheit, einem Trock-

ner und einem Granulator. Zum Betreiben dieser Fertigungsinsel ist eine Technikerstunde pro Maschinenstunde erforderlich. Es wird also von einer Kleinstproduktion ausgegangen, wie es beispielsweise bei einem Spin-Off-Unternehmen anfangs der Fall ist.

Die Ermittlung der nach derzeitigem Stand der Labor-Fertigung anfallenden Kosten pro Produkteinheit erfolgt in Anlehnung an das Schema der Plankalkulation nach Hoitsch/Lingnau [139], deren grundlegender Aufbau in Abb. 6.72 dargestellt ist.

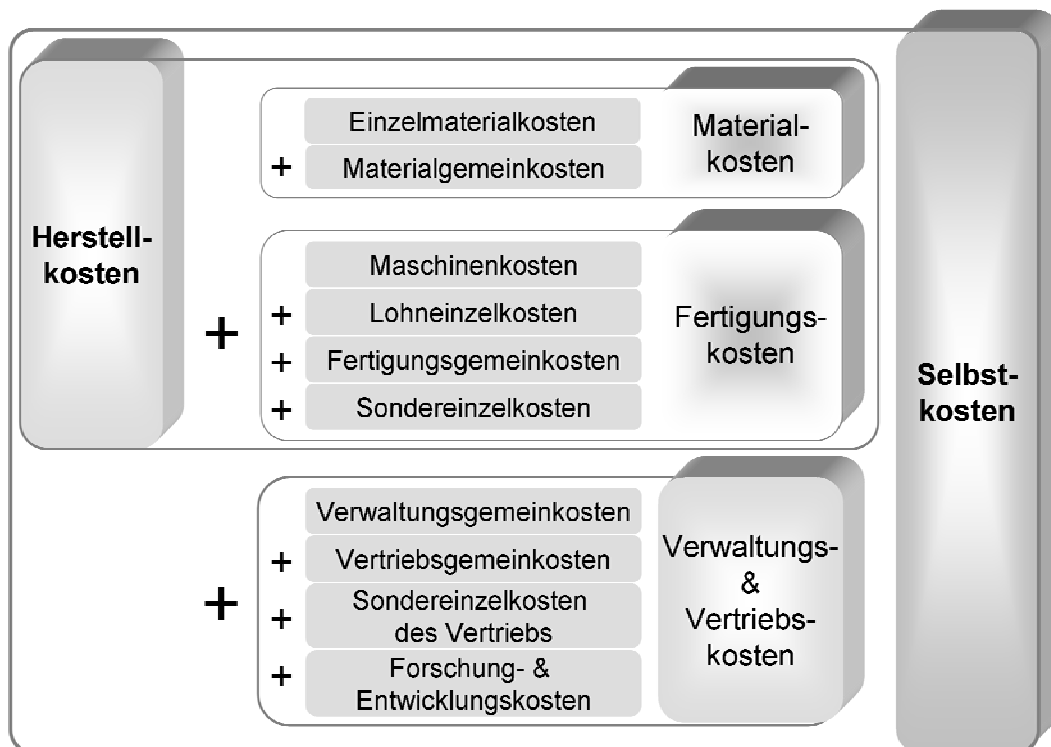


Abb. 6.72: Schema der Plankalkulation [139]

Unter den (Plan)-Selbstkosten versteht man die Summe aller durch den Leistungsprozess des Betriebes entstandenen Kosten für ein Produkt. Sie beinhalten somit zusätzlich zu den Herstellkosten sämtliche Verwaltungs- und Vertriebskosten der Unternehmung. Diese setzen sich aus den Verwaltungs- und Vertriebsgemeinkosten, den Sondereinzelkosten des Vertriebs sowie den Kosten für Forschung und Entwicklung zusammen [139]. Letztere werden bei der Berechnung vernachlässigt, da das Startup-Unternehmen im Falle einer Unternehmensgründung bereits auf das im Rahmen von IVW-Forschungsprojekten erworbene technische Know-how zurückgreifen kann. In der vorliegenden Untersuchung werden pauschale Verwaltungs- und Vertriebskosten in Höhe von 15 % der variablen Plan-Herstellungskosten unterstellt.



Hierbei handelt es sich um einen empirischen Wert, welcher die durchschnittlichen Verwaltungs- und Vertriebskosten eines mittelständigen Unternehmens in der Kunststoffindustrie widerspiegelt<sup>11</sup>. Bei den Herstellkosten handelt es sich um einen Begriff aus der Kosten- und Leistungsrechnung, welcher diejenigen Kosten bezeichnet, die dem Unternehmen durch die Produktion eines Wirtschaftsgutes entstehen. Die Herstellkosten ergeben sich aus der Summe von Material- und Fertigungskosten. Als Materialkosten werden ausschließlich die durch den betriebszweckbezogenen Verbrauch von Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffen entstandenen Kosten bezeichnet. Sie setzen sich aus den Materialeinzelkosten sowie den Materialgemeinkosten zusammen und bewerten so den materialbezogenen Ressourceneinsatz des Herstellungsprozesses. Die bei der Herstellung von PEEK-Nanoverbundwerkstoffen anfallenden Materialkosten resultieren lediglich aus den Materialeinzelkosten für die Beschaffung der beiden Werkstoffkomponenten PEEK und Titandioxid. Materialgemeinkosten (wie beispielsweise Frachtkosten und Lagerkosten) fallen in vernachlässigbarem Maße an. Bei der Kalkulation der Materialkosten wurden die bei den Herstellern Victrex GmbH und Sachtleben Chemie GmbH erfragten Preise und Rabattstufen der beiden Basiskomponenten zugrunde gelegt. Der Preis für PEEK beläuft sich bis 999 kg auf 94 €/kg und ab 1000 kg Abnahme auf 84 €/kg. Der Titandioxid-Partikel kostet bis 999 kg 48 €/kg und ab 1000 kg 30 €/kg. Die Fertigungskosten sind ebenfalls Teil der Herstellkosten und umfassen neben dem direkten, nicht materialbezogenen Ressourceneinsatz des Herstellprozesses (z.B. Lohnkosten) auch die indirekt bei der Produktion anfallenden Gemeinkosten (z.B. Energie und Raumkosten) sowie die Sondereinzelkosten der Fertigung (z.B. für die Spezialwerkzeuge). Um sämtliche Kosten der Fertigung zu erfassen ist eine detaillierte Aufstellung der Personal- und Maschinenkosten erforderlich. Die Fertigungsgemeinkosten sowie die Sondereinzelkosten der Fertigung fallen bei diesem Herstellungsprozess kaum an und finden keine Berücksichtigung. Für die Personalkosten kann vereinfachend angenommen werden, dass diese sich aus den Lohnkosten des für den Betrieb der Anlage zuständigen Technikers ergeben. Da die Höhe der Löhne regional sehr unterschiedlich ist und diese zudem noch von zahlreichen weiteren Faktoren abhängen (z.B. geltende Tarifverträge, Berufserfahrung, etc.), wird für die nachfolgende Kalkulation von

---

<sup>11</sup> Dieser Wert konnte im Rahmen eines Expertengesprächs mit Dr. Andreas Jonen (Lehrstuhl für Rechnungswesen und Controlling, TU Kaiserslautern) eruiert werden.

einem durchschnittlichen Technikerlohn von 94,17 €/h ausgegangen. Dieser Wert orientiert sich am monatlichen Durchschnitts-Bruttolohn eines Kunststofftechniklers in Höhe von 3062,50 € (ohne Zulagen, etc.), der sich aus dem Mittelwert des durchschnittlichen Einstiegsgehalts (2684 €) sowie dem Gehalt eines Technikers mit fünfjähriger Berufserfahrung (3441 €) ergibt [140]. Bei einer regulären Arbeitszeit von 40 Stunden pro Woche und Lohnnebenkosten in Höhe von 23 %<sup>12</sup> des Bruttolohns ergibt sich so ein durchschnittlicher Technikerlohn von 94,17 €/h [141]. Die Kosten, welche durch die zur Produktion erforderlichen Maschinen entstehen, setzen sich aus den Anschaffungskosten, kalkulatorischen Abschreibungen, Zinsen, Miete und Energiekosten sowie den Reparatur/Instandhaltungskosten und Kosten für Verbrauchsmaterial zusammen. Die Höhe der Anschaffungskosten der einzelnen Geräte kann dabei aus den Datensätzen des IVW gewonnen werden. Die Wiederbeschaffungskosten beinhalten eine 2%ige jährliche Preissteigerung, wobei eine Nutzungsdauer von zehn Jahren zugrunde gelegt wird<sup>13</sup>. Auch der Platzbedarf der Maschinen wird in Form von Raumkosten berücksichtigt, die sich auf 5,50 Euro pro Quadratmeter belaufen.<sup>14</sup> Durch Multiplikation von Platzbedarf, Quadratmeterpreis und Mietdauer (hier: 12 Monate) lassen sich so die kalkulatorischen Mieten der einzelnen Maschinen berechnen. Allerdings darf bei der Kalkulation nicht außer Acht gelassen werden, dass neben dem reinen Platzbedarf der Anlagen auch Raum für den zur Produktion erforderlichen Techniker sowie für sonstige Arbeitsschritte (z.B. Transport) vorhanden sein müssen. Aus diesem Grund geht der Netto-Platzbedarf der Anlagen in doppelter Höhe (Pauschalwert) in die Plankalkulation ein. Die kalkulatorischen Abschreibungen ergeben sich aus dem Produkt aus Wiederbeschaffungskosten und Abschreibungszinssatz, während die kalkulatorischen Zinsen fünf Prozent des halben Wiederbeschaffungswertes betragen.<sup>15</sup> Die bei Herstellung anfallenden Energiekosten werden durch den jeweiligen Energiebedarf der einzelnen Ma-

---

<sup>12</sup> Der vom Arbeitgeber zu tragende Gesamtbeitrag liegt gegenwärtig bei etwa 23 % des Bruttolohns des Arbeitnehmers bis zur Höhe von zwei jährlich neu zu bestimmenden Beitragsbemessungsgrenzen.

<sup>13</sup> Die Nutzungsdauer richtet sich nach den AfA-Tabellen „Kunststoff verarbeitende Industrie-Anlagegüter“, gültig seit dem 31.12.1979.

<sup>14</sup> Dies entspricht dem in der internen Unternehmensrechnung des IVW angesetzten Wert.

<sup>15</sup> Der Zinssatz für die kalkulatorischen Abschreibungen in Höhe von 10 % sowie der Zinssatz von 5 % für die kalkulatorischen Zinsen entsprechen jeweils den in der Buchhaltung des IVW zugrunde gelegten Werten.

schinen<sup>16</sup> sowie den vom Energieversorger geforderten Preis pro kWh bestimmt. Demnach belaufen sich die Kosten für Industriestrom auf etwa 0,10 Euro pro kWh.<sup>17</sup> Die Energiekosten pro Maschine errechnen sich somit aus dem Energieverbrauch des Gerätes multipliziert mit dem Preis pro kWh sowie den Maschinenstunden pro Jahr (inkl. Rüstzeiten). Die Maschinenkosten beinhalten ebenfalls Reparatur-/Instandhaltungskosten in Höhe von fünf Prozent<sup>18</sup> der Anschaffungskosten der jeweiligen Maschine. Für den Laborschneckenextruder fallen zusätzlich weitere Kosten in Form von Verbrauchsmaterial an. Die beim Herstellungsprozess eingesetzten Schnecken unterliegen je nach Konfiguration der Maschine relativ starkem Verschleiß und müssen regelmäßig ersetzt werden. Diesem Kostenpunkt wird durch die Annahme Rechnung getragen, dass eine Schnecke durchschnittlich nach 1.000 Maschinenstunden ausgetauscht werden muss und dadurch jeweils Kosten in Höhe von 15.000,00 Euro entstehen. Durch Addition dieser einzelnen Komponenten können die jährlichen Betriebskosten einer Maschine bestimmt werden (vgl. Tabelle 6.2).

Tab. 6.2: Maschinenkosten bei Volllastung (8760 M-h/Jahr) für 1 Fertigungsinsel

Maschine	Jährliche Betriebskosten [€]	Netto-Stundensatz [€/M-h]
Extruder	305.190,71	34,84
Granulator	7.469,88	0,85
Wasserbad	9.912,00	1,13
Dosierer 1	12.888,00	1,47
Dosierer 2	17.133,00	1,96
Steuerung	4.518,00	9,52
Trockner	11.477,04	1,31
<b>Σ MK</b>	<b>368.588,63</b>	<b>42,08</b>

<sup>16</sup> Die Werte für den Energieverbrauch der zur Produktion notwendigen Maschinen beruhen auf den Angaben des jeweiligen Herstellers (Maschinenhandbücher, Direktanfragen per Telefon).

<sup>17</sup> Dieser Wert ist den Preislisten der Technischen Werke Kaiserslautern (TWK) vom 01.01.2007 zu entnehmen. Neben einem Arbeitspreis von 5,49 Cent pro kWh beinhaltet dieser Gesamtpreis bereits Konzessionsabgaben, Umsatzsteuer sowie Mehrkosten, die aus dem Gesetz für die Erhaltung, die Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung resultieren.

<sup>18</sup> Laut IVW Buchhaltung handelt es sich hierbei um einen Erfahrungswert.

Die Kosten für den Betrieb einer kompletten Anlage, bestehend aus einem Extruder, einem Granulator, einem Wasserbad, zwei Dosierern, einer Steuerungseinheit sowie einem Trockner ergeben sich dann aus der Summe der jährlichen Betriebskosten der Einzelgeräte. Mittels Division durch die Anzahl der Maschinenstunden pro Jahr (M-h) kann ebenfalls der Netto-Stundensatz ermittelt werden (Tab. 6.2). Alle im Rahmen des Herstellungsprozesses anfallenden relevanten Material-, Fertigungs- sowie Verwaltungs- und Vertriebskosten werden einzeln in der Plankalkulation erfasst und ermöglichen so letztlich die Ermittlung der Herstell- und Selbstkosten.

Tabelle 6.3 veranschaulicht noch einmal das zugrunde liegende Berechnungsschema und illustriert gleichzeitig wie die Maschinenkosten in die Kalkulation mit einfließen.

Tab. 6.3: Einordnung der Maschinenkosten in das Schema der Plankalkulation

<b>Plankalkulation</b>		
1	Einzelmaterialkosten	PEEK TiO <sub>2</sub> (15nm)
2	Materialgemeinkosten	
<b>3</b>	<b>Summe Plan-Materialkosten (1+2)</b>	
4	Doppelschneckenextruder	Maschinenstunden
5	Granulator	
6	Wasserbad	
7	Dosierer 1 (K-Tron Soder Vibrator Compact)	
8	Dosierer 2 (K-Tron Schneckendosierer)	
9	Steuerungselektronik (K-Tron KSL)	
10	Trockner (Helios Jetbox ST-150)	
11	Lohneinzelkosten	
12	Fertigungsgemeinkosten	
13	SEK der Fertigung	
<b>14</b>	<b>Summe Plan-Fertigungskosten (4 bis 13)</b>	
<b>15</b>	<b>Plan-Herstellkosten (3+14)</b>	
16	Verwaltungs- und Vertriebskosten	
<b>17</b>	<b>Plan-Selbstkosten (15+16)</b>	

Die bei der Herstellung von PEEK-Nanoverbundwerkstoffen mittels einer Fertigungsinsel planmäßig anfallenden Herstell- bzw. Selbstkosten pro Produkteinheit (in diesem Fall wird von einem Compound mit 10 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  und 90 Vol.-% PEEK Gehalt ausgegangen) hängen unmittelbar von den zwei folgenden Parametern ab:

- Durchsatz (produzierte Menge / Output pro Maschinenstunde)
- Auslastungsgrad (Anzahl der Maschinenstunden pro Jahr)

Bei der Durchsatzvariation wird zwischen drei möglichen Outputszenarien unterschieden, um möglichst das gesamte Leistungsspektrum einer Fertigungsinsel abzudecken. Konkret bedeutet dies, dass die Kostenanalyse für einen Minstdurchsatz von zehn, einem durchschnittlichen Output von 30 sowie einem Höchstdurchsatz von 50 Kilogramm pro Stunde erfolgt. Beim Auslastungsgrad hingegen werden sämtliche Ausprägungen bis hin zur Vollauslastung (8760 Maschinenstunden pro Jahr) in Betracht gezogen.

Abbildung 6.73 zeigt den Einfluss der Durchsätze sowie des Auslastungsgrades auf die Kostenentwicklung von mit 10 Vol.-% Nanopartikel-verstärktem Polyetheretherketon. Die Kosten sind hierbei für eine Fertigungsinsel berechnet, und es werden die prozentualen Plan-Selbstkosten auf den aktuellen Kilopreis von PEEK (100 %) bezogen.

Es ist zu erkennen, dass es mit zunehmender Zahl an Maschinenstunden pro Jahr, unabgänglich vom Output, zu einem degressiven Abfall der Plan-Selbstkosten pro Kilogramm kommt. Dabei sinken die Plan-Selbstkosten je nach Durchsatz ab einem bestimmten Auslastungsgrad nur noch um maximal 6 %. Diese Grenze liegt für einen Durchsatz von 10 kg/h bei 1500 M-h/Jahr und für die Durchsätze 30 und 50 kg/h bei 1000 M-h/Jahr. Aus wirtschaftlicher Sicht ist darum ein Betrieb der Anlage unterhalb dieser Schwelle nicht sinnvoll.

Abschließend ist jedoch zu bemerken, dass bereits für eine Fertigungsinsel die Plan-Selbstkosten bei einem Durchsatz von 50 kg/h unterhalb des Marktpreises von einem Kilogramm unverstärktem PEEK liegen (ca. 2 %) und somit rentabel sind. Wird die Zahl der Fertigungsinseln erhöht, senken sich die Plan-Selbstkosten weiter und es kann im Vergleich zum reinen PEEK ein kostengünstiges Produkt – ein Nanoverbundwerkstoff mit gesteigertem Eigenschaftsprofil – vertrieben werden.

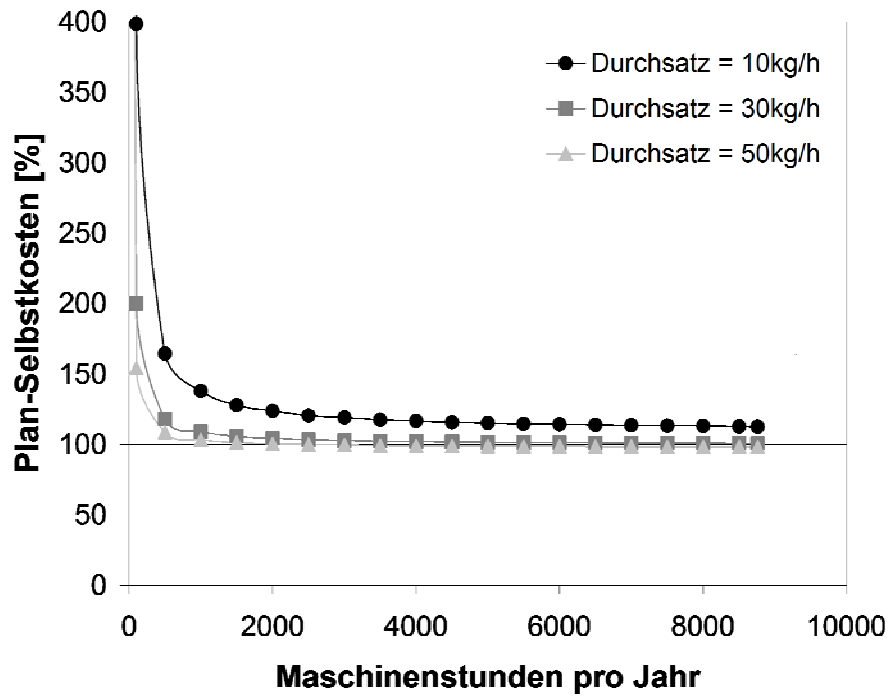


Abb. 6.73: Plan-Selbstkosten pro kg PEEK-Nanoverbundwerkstoff für unterschiedliche Auslastungsgrade und Durchsätze

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Einarbeitung von Nanopartikeln ( $\text{TiO}_2$ , 15 und 300 nm) in polymere Matrices (Polyamid 66 und Polyetheretherketon) mittels eines wirtschaftlichen Extrusionsprozesses – der Doppelschneckenextrusion – zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften, zu realisieren. Die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen durch dieses Verfahren ist bis heute ein noch relativ unerforschtes Thema, da es mittels dieser Technik schwierig ist, die Kräfte, welche zwischen den einzelnen Nanopartikeln wirken, zu überwinden und somit die bestehenden Agglomerationen der Nanopartikel aufzubrechen. Es ist essentiell, die Partikel zu deagglomerieren, da sie sonst wie Störstellen wirken, die hohe Spannungskonzentrationen in die Matrix implementieren und somit eine Eigenschaftssteigerung unmöglich machen. Nur wenn diese aufgespalten vorliegen, können die Nanopartikel das Matrixverhalten positiv beeinflussen.

Aus diesem Grund wurde ein Augenmerk auf den Verarbeitungsprozess – gleichläufige Doppelschneckenextrusion – gelegt, um so ein besseres Verständnis für die Wirkungsweise des Prozesses auf die Materialeigenschaften zu generieren.

Beginnend wurden die verfahrenstechnischen Parameter, d.h. Drehzahl und Durchsatz, in Bezug auf den spezifischen Scherenergieeintrag bei Einfachextrusion (Herstellung eines Masterbatches durch Einarbeitung der Partikel) näher beleuchtet. Mit steigender Drehzahl und sinkendem Durchsatz konnte eine leichte Steigerung des spezifischen Scherenergieeintrages festgestellt werden. Diese war jedoch so marginal, dass weiterhin eine große Anzahl an Restagglomeraten vorlag, so dass sich keine wesentlichen Unterschiede bzw. Tendenzen in den mechanischen Eigenschaften – Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit – ergaben.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob ein Masterbatchverfahren, d.h. Mehrfachextrusion zwingend ist, oder ob eine Einfachextrusion ausreichend erscheint, um die Agglomerationen zu trennen. Bei der Mehrfachextrusion konnte gezeigt werden, dass das Vorhandensein von ungeschmolzenem Granulat zu einer Steigerung im Deagglomerationsgrad führt und die Plastifizierungszone und nicht die dispersiven Zonen den Hauptscherenergieanteil in das Polymer/Partikel-System einbringen. Es wurde eine sehr gute Aufspaltung der Partikelanhäufungen durch hohen Scherenergieeintrag

und lange Verweilzeiten erreicht, verbunden mit sehr guten mechanischen Kennwerten.

Zur Erzielung eines wirtschaftlichen Prozesses wurde versucht, die Werkstoffeigenschaften und Deagglomerationsgrade des Mehrfachextrusionsprozesses mittels eines Einfachextrusionsprozesses zu realisieren. Eine Verschärfung der dispersiven Zonen führte hierbei zu keiner Verbesserung. Die Reproduktion der Plastifizierungszone und das Zuführen von Granulat gleichzeitig über den Haupttrichter sowie die Seitenzuführanlage einhergehend mit einer extremen Temperaturreduktion der Zylinderzonen, ergab einen extremen Anstieg des spezifischen Scherenergieeintrages und führte aufgrund eines Viskositätsanstiegs und Schmelze/Partikel/Granulat-Reibung zu einer sehr guten Aufspaltung der Partikelanhäufungen. Diese ist annähernd so gut, wie bei der Mehrfachextrusion. Abschließend ist zu bemerken, dass es mittels Einfachextrusion zu einem Anstieg in der Kerbschlagzähigkeit im Vergleich zur unverstärkten Matrix kam, die sehr guten Werte der Mehrfachextrusion jedoch nicht erreicht wurden.

Nach dieser grundlegenden Betrachtung des Extrusionsprozesses wurde der Einfluss der Materialzusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen untersucht. Hierzu wurden TiO<sub>2</sub>-Partikel unterschiedlicher Größe und Herkunft (15 nm Partikel mit Polyalkohol-Oberflächenmodifizierung von Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, und 300 nm mit Aluminium- und Siliziumstabilisierung ohne weitere Oberflächenbeschichtung der Firma Kronos Worldwide Inc., Leverkusen) und variierender Partikelgehalte in Polyamid 66 und Polyetheretherketon eingearbeitet. Die Ergebnisse der Zug- und Kerbschlagzähigkeitsversuche bei Raumtemperatur von Polyamid 66-Nanoverbundwerkstoffen (15 nm Partikel) zeigten bei einem Füllgrad von 7,91 Vol.-% eine Steigerung der Steifigkeit um + 39 % und eine gleichzeitige Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit um 86 %, im Vergleich zur unverstärkten Matrix auf. Die Festigkeit war gleich bleibend. Beste Ergebnisse in der Festigkeit (Streckspannung: + 7 %) wurden bei Füllgraden zwischen 0,87 bis 4,65 Vol.-% erzielt. Für PEEK-Nanoverbundwerkstoffe war bei Raumtemperatur eine Verbesserung der Steifigkeit (+ 39 %) und der Festigkeit (Streckspannung: + 33 %) bei höchstem Füllgrad ersichtlich. Das Maximum der Kerbschlagzähigkeit lag im Bereich von 2,25 Vol.-% (+ 148 %) im Vergleich zur unverstärkten Matrix. Die 300 nm Partikel beeinflussten die Matrices weitaus weniger positiv.



Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaftsprüfungen und klärten auf, dass der 15 nm Partikel eine sehr gute Anbindung an PEEK und eine gute Anbindung an Polyamid 66 aufweist. Der 300 nm Partikel bindet an beide Matrices nur mäßig an, was offensichtlich insbesondere auf die unterschiedlichen Vorbehandlungen der verschiedenen großen Partikeln zurückzuführen ist.

Die Versuche der Dynamischen Differenzkalorimetrie beschrieben einen Abfall des Kristallinitätsgrades für alle Nanoverbundwerkstoffe, bis auf die mit 300 nm Partikel gefüllten Polyamid 66-Composite. Kein Partikel zeigte nukleierende Effekte.

Für Polyamid 66-Nanoverbundwerkstoffe konnte eine Steigerung der Glasübergangstemperatur mittels Dynamisch-Mechanischer Thermoanalyse im Vergleich zur unverstärkten Matrix detektiert werden, während die PEEK-Materialien keine Änderung hervorbrachten.

Die Ermittlung der Plan-Selbstkosten zur Herstellung von einem Kilogramm PEEK-Nanoverbundwerkstoff (90/10 Vol.-%  $\text{TiO}_2$ , 15 nm) sind rentabel und liegen unterhalb des Kilopreises für ein Kilogramm unverstärkten Materials.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit ein tieferes Verständnis des Extrusionsvorganges zur Herstellung von kostengünstigen und verbesserten Thermoplasten durch das Einbringen von Nanopartikeln gewonnen werden.

Dennoch gibt es Aufgabenstellungen, die noch ausgebaut werden können oder gar unbeleuchtet sind. Zum einen ist eine weitere Verbesserung der Prozesstechnik zur Reduktion der Mehrfachextrusion zu einer wirtschaftlich günstigen Einfachextrusion notwendig. Hierzu zählt eine verbesserte Auslegung der Schneckenkonfiguration, um die Wirkungsweise bei Granulatzugabe über Haupttrichter und Seitenzuführanlagen zu verbessern. Eine gezielte Variation der verfahrenstechnischen Parameter könnte bei diesem Prozess gewinnbringend sein. Ebenfalls denkbar wäre der Einsatz von Schmelzefiltern, welche die zurückbleibenden Restagglomerate aus dem Compound filtern. Zum anderen ist eine genaue Betrachtung der Partikel/Matrix-Interphase bedingt durch eine gezielte Oberflächenmodifizierung wichtig. Mit näheren Informationen in diesem Bereich könnten vermehrt Rückschlüsse auf die Verbundwerkstoffeigenschaften gezogen werden. Hilfreich wäre hierbei eine Simulation der Spannungskonzentrationen, welche in der Matrix, um die Partikel entstehen. Modelle, welche

Schmauder et al. [142,143,144] bei metallischen Matrices anwenden, könnten auf polymere Werkstoffe übertragen werden. Abschließend ist auch eine Applikation der Nanoverbundwerkstoffe in Kurz- und Langfaserverbunden sowohl von akademischem, als auch von industriellem Interesse.

## Literatur

- [1] Schwarzl F.: Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1990
- [2] Gebhard A., Englert M., Bittmann B., Hauptert F., Schlarb, A. K.: Nanoparticle Reinforced Polymeric Composites for Tribological Applications in the Automotive Industry, 2<sup>nd</sup> Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology, Vienna, pp. 41-47, 2007
- [3] Vaia R., Tolle B., Schmitt G., Imenson D., Jones R.: Nanoscience and Nanotechnology: Materials Revolution for the 21<sup>st</sup> Century, SAMPE Journal, 37, pp. 24-32, 2005
- [4] Khrenov V., Schwager F., Klapper M., Koch M., Müllen K.: The formation of hydrophobic inorganic nanoparticles in the presence of amphiphilic copolymers, Colloid Polymer Science, 284, pp. 927-934, 2006
- [5] Ash B., Siegel R., Schadler L.: Mechanical Behavior of Alumina/ Poly(methylmethacrylate) Nanocomposites, Macromolecules, 37, pp. 1358-1369, 2004
- [6] Caseri W.: Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties, Macromolecular Rapid Communications, 21, pp. 705-722, 2000
- [7] Gao F.: Clay/polymer composites: The story, Materials Today, 7, pp. 50-55, 2004
- [8] Li J., Zhao L., Guo S.: Ultrasonic Preparation of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites during Extrusion, Polymer Bulletin 55, pp. 217-223, 2005
- [9] Menges G.: Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Carl Hanser Verlag, München, 1979
- [10] Gächter R., Müller H.: Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, 1979
- [11] Knör N., Schröck W., Hauptert F., Schlarb A.K.: Innovative Nanoparticle Reinforced Thermoplastic Materials for Mechanical Applications, 2<sup>nd</sup> Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology, Vienna, pp. 283-228, 2007

- [12] Zhu M., Xing Q., He H., Zhang Y., Chen Y., Pötschke P., Adler H.: Preparation of PA6/Nano Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Composites and Their Spinnability, *Macromolecular Symposium*, 210, pp. 251-261, 2004
- [13] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun M. V.: *Nanocomposites Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003
- [14] He Y., Ping Y.: Nano-composite TiO<sub>2</sub>-PI via sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics*, 78, pp. 614-619, 2003
- [15] Colon G., Hidalgo M., Navio J.: A novel preparation of high surface area TiO<sub>2</sub> nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive, *Catalysis Today*, 76, pp. 91-101, 2002
- [16] Yang Y., Wang P.: Preparation and characterization of a new PS/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes by sol-gel process, *Polymer*, 47, pp. 2683-2688, 2006
- [17] Sengupta R., Sabharwal S., Bhowmick A., Chaki T.: Thermogravimetric studies on Polyamid-66 modified by electron beam irradiation and by nanofillers, *Polymer Degradation and Stability*, 91, pp. 1311-1319, 2006
- [18] Wang H., Shi T., Yang S., Hang G.: Crystallization behavior of PA6/SiO<sub>2</sub> organic-anorganic hybrid material, *Materials Research Bulletin*, 41, pp. 298-306, 2006
- [19] Sengupta R., Bandyopadhyay A., Sabharwal S., Chaki T., Bhowmick A.: Polyamid-66/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties, *Polymer*, 46, pp. 3343-3354, 2005
- [20] Siouffi A. M.: Silica gel-based monolithes prepared by the sol-gel method: facts and figures, *Journal of Chromatography A*, 1000, pp. 801-818, 2003
- [21] Hu Q., Marand E.: In situ formation of nanosized TiO<sub>2</sub> domains within poly(amide-imide) by a sol-gel process, *Polymer*, 40, pp. 4833-4843, 1999
- [22] Kung H., Ko E.: Preparation of oxide catalysts and catalyst supports – a review of recent advances, *The Chemical Engineering Journal*, 64, pp. 203-214, 1996
- [23] Schmidt H., Scholze H.: Verfahren zur Herstellung von porösen Kieselsäureheteropolykondensaten und deren Verwendung als Membran oder Adsorbentien, *Deutsches Patent DE 2758415 C2*, 1977

- [24] Schmidt H.: Anorganische Synthesemethoden: Das Sol-Gel-Verfahren, Chemie in unserer Zeit, 35, S. 176-184, 2001
- [25] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G. Varlet J.: Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced PA6, Polymer, 42, pp. 8759-8768, 2001
- [26] Van Zyl W., Garcia M., Schrauwen B., Kooi B., De Hosson J., Verwij H.: Hybrid Polyamid/Silica Nanocomposites: Synthesis and Mechanical Testing, Macromolecular Materials and Engineering, 287, pp. 106-110, 2002
- [27] Nakayama N., Hayashi T.: Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> and Polymer Nanocomposite Films with High Refractive Index, Journal of Applied Polymer Science, 105, pp. 3662-3672, 2007
- [28] Avella M., Cosco S., Errico M., Preparation of Isotactic Polypropylene/Organoclay Nanocomposites by Solution Mixing Methodology: Structure and Properties Relationships, Macromolecular Symposium, 228, pp. 147-154, 2005
- [29] Grass J., Poddar P., Almand J., Srinath S., Srikanth H.: Superparamagnetic Polymer Nanocomposites with Uniform Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Dispersions, Advanced Functional Materials, 16, pp. 71-75, 2006
- [30] Rong M., Zhang M., Wang H., Zeng H.: Surface Modification of Magnetic Metal Nanoparticles and its influence on the Performance of Polymer Composites, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 41, pp. 1070-1084, 2003
- [31] Lopez D., Cendoya I., Torres F., Tejada J., Mijangos C.: Preparation and Characterization of Poly(vinyl Alcohol)-Based Magnetic Nanocomposites. 1. Thermal and Mechanical Properties, Journal of Applied Polymer Science, 82, pp. 3215-3222, 2001
- [32] Sharma Y., Patel R., Dhimmair I., Bhardwaj I.: Studies of the Effect of Titanate Coupling Agent on the Performance of Polypropylene-Calcium Carbonate Composite, Journal of Applied Polymer Science, 27, pp. 97-104, 1982
- [33] Huang C., Chen S., Wie W.: Processing and Property Improvement of Polymeric Composites with Added ZnO Nanoparticles through Microinjection Molding, Journal of Applied Polymer Science, 102, pp. 6009-6016, 2006

- [34] Kim D., Lee J., Barry C., Mead J.: Microscopic Measurement of the Degree of Mixing for Nanoparticles in Polymer Nanocomposites by TEM Images, *Microscopy Research and Technique*, 70, pp. 539-546, 2007
- [35] Pahl M.: Mischen in Schneckenmaschinen, Teil 1: Homogenisieren, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 57, S. 421-430, 1985
- [36] Rudolf R.: Compoundieren Gesamtübersicht: Aufgaben und Anwendungsbeispiele, Verfahrenszonen, VDI-Seminar 357504, Leverkusen: Gleichläufer, Compoundieren, 2007
- [37] Wang H., Elkovitch M., Lee L. J., Koelling K. W.: Processing and properties of polymer nano-composites, ANTEC 2000, Proceedings of the Annual Technical Conference Society of Plastic Engineers, 46, pp. 2402-2406, 2000
- [38] Schuler W.: Auslegung und Ausführen der Verfahrenszone, Der Doppelschneckenextruder – Grundlagen- und Anwendungsgebiete, 4. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998
- [39] Ehrenstein G.: Kunststofftechnik – Umdruck zur Vorlesung, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001
- [40] Erdmann M., Bauer T.: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder – Typen von Schneckenelementen für gleichläufige Zwei- und Mehrwellenextruder, VDI-Seminar 357504, Leverkusen: Gleichläufer, Compoundieren, 2007
- [41] Bogun M.: Untersuchungen zur kontinuierlichen Herstellung von Kautschukmischungen basierend auf Rubber/Filler-Composites am Doppelschneckenextruder, Institut für Werkstoffwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, Halle, 2005
- [42] Franzheim O.: Analyse disperser Mischvorgänge in einem Gleichdralldoppelschneckenextruder, Fortschritts-Bericht VDI Reihe 3, 562, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998
- [43] Schönfeld S., Lechner F.: Nanocomposites, *Kunststoffe*, 7, S. 28-29, 2003
- [44] McLaughlin E., Koene B.: Twin Screw Extrusion of Polyurethane Nanocomposites, ANTEC 2002, Proceedings of the Annual Technical Conference Society of Plastic Engineers, 2002

- [45] Wang Y., Chen F., Wu K.: Twin-Screw Extrusion Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites Modified by Meleated Polypropylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp. 100-112, 2004
- [46] Cho J., Paul D.: Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42, pp. 10083-1094, 2001
- [47] Dahman S.: Melt Processed Polymer-Clay nanocomposites: Properties and Applications, ANREC 2000, Proceedings of the Annual Technical Conference Society of Plastic Engineers, 46, pp. 2407-2411, 2000
- [48] Dennis H., Chang D., Cho J.: Nanocomposite: The Importance of Processing, *Plastic Engineering*, pp. 56-60, 2001
- [49] Andersen P. G.: Twin Screw Extrusion Guidelines for Compounding Nanocomposites, ANTEC 2002, Proceedings of the Annual Technical Conference Society of Plastic Engineers, 60, pp. 219-223, 2002
- [50] Lozano T., Lafleur P. G., Grmela M., Thibodeau C.: Effect of Filler Dispersion on Polypropylene Morphology, *Polymer Engineering and Science*, 44, pp. 880-890, 2004
- [51] Fasulo P., Rodgers W., Ottaviani R.: Extrusion Processing of TPO Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 44, pp. 1036-1045, 2004
- [52] Dupuy C., Bussi P.: New dispersion process for submicronic fillers in thermoplastics, *Macromolecular Symposia*, 169, pp. 103-107, 2001
- [53] Bories M., Huneault M., Lafleur P.: Effect of Twin-Screw Extruder Design and Process Conditions on Ultrafine CaCO<sub>3</sub> Dispersion into PP, *International Polymer Processing*, 3, pp. 234-240, 1999
- [54] Wagenknecht U., Kretschmar B., Schramm U.: Compoundqualität – Resultat der Abstimmung zwischen Material, Compoundiersystem und Prozessparametern, *Polymerwerkstoffe*, S. 363-370, 1998
- [55] Lawal A., Kalyon D. M.: Mechanism of Mixing in Single and Co-Rotating Twin Screw Extruders, *Polymer Engineering and Science*, 35, pp. 1325-1338, 1995
- [56] Gaspar-Cunha A., Covas J., Defining the Configuration of Co-Rotating Twin-Screw Extruders With Multiobjective Evolutionary Algorithms, *Polymer Engineering and Science*, pp. 1159-1173, 2005

- [57] Todd D. B.: Improving Incorporation of Fillers in Plastic: A Special Report, Advances in Polymer Technology, 19, pp. 54-64, 2000
- [58] Domininghaus H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 4. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [59] Bledzki A.: Technische Kunststoffe - Polyamid, Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel, Vorlesungsskript, Kassel 1998
- [60] Hellerich W., Harsch G., Haenle S.: Werkstoff-Führer Kunststoffe, 9. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2004
- [61] PlasticEurope: [www.plasticeurope.org](http://www.plasticeurope.org), 2008
- [62] A. Schulmann GmbH, Datenblatt Schulamid MV 14, [www.aschulmann.com](http://www.aschulmann.com)
- [63] Victrex Europe GmbH, Datenblatt Victrex PEEK 450G, [www.victrex.com](http://www.victrex.com)
- [64] Fachhochschule Münster, FB Chemieingenieurwesen, Praktikumsanleitung zum Praktikum Struktur und Funktion von Materialien
- [65] Seilnacht: Chemie-Lexikon, <http://www.seilnacht.com>, 2007
- [66] Kreichbaum G. W., Kleinschmit P.: Superfine Oxide Powders – Flame Hydrolysis and Hydrothermal Synthesis, Advanced Materials, 28, pp. 1416-1423, 1989
- [67] Kronos: Produktinformation, <http://kronosww.com>, 2007
- [68] Stark W. J., Pratsinis S. E.: Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles, Powder Technology, 126, pp. 103-108, 2002
- [69] Diebold U.: The surface of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48, pp. 53-229, 2003
- [70] DIN 53206, Prüfung von Pigmenten – Teilchengrößenanalyse – Grundbegriffe, 1972
- [71] Eber M.: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln, Dissertation, Würzburg, 2004
- [72] Rumpf H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik, 46, S. 1-11, 1974
- [73] Schubert H.: Grundlagen des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik, 51, S. 266-277, 1979



- [74] Victrex Europa GmbH, Verarbeitungshinweise, [www.victrex.com](http://www.victrex.com)
- [75] A. Schulmann GmbH, Verarbeitungshinweise, [www.aschulmann.com](http://www.aschulmann.com)
- [76] Ehrenstein G., Riedel G., Traiwiel P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München, 1998
- [77] Schatt W.: Einführung in die Werkstoffwissenschaft, 7. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991
- [78] Markarian J.: Compounders look to simulation software for savings in time and cost, *Plastics Additives & Compounding*, 7, pp. 34-37, 2005
- [79] Kohlgrüber K.: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder – Grundlagen, Technologie, Anwendung, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [80] Melisch U.: Grundlagen des Förder- und Plastifizierprozesses dichtkämmernder Gleichdrall-Doppelschneckenextruder, Institut für Kunststofftechnik, Universität Paderborn, Dissertation, Paderborn, 1998
- [81] Potente H., Bastian M., Flecke J.: Desing of a Compounding Extruder by means of the SIGMA Simulation Software, *Advances in Polymer Technology*, 18, pp. 147-170, 1999
- [82] Ansahl J.: Grundlagen für die Auslegung dichtkämmernder Gleichdrall-Doppelschneckenextruder, Institut für Kunststofftechnik, Universität Paderborn, Dissertation, Paderborn, 1993
- [83] Flecke J.: Grundlagen zur Simulation des Prozessverhaltens eines Gleichdrall-Doppelschneckenextruders bei der Aufbereitung mineralisch gefüllter polymere, Institut für Kunststofftechnik, Universität Paderborn, Dissertation, Paderborn, 2000
- [84] Zhang X. M., Xu Z. B., Feng L. F. Song X. B.: Assessing local residence time distributions in screw extruders through a new in-line measurement instrument, *Polymer Engineering and Science*, pp. 510-519, 2006
- [85] Kim N., Kim H., Lee J.: Numerical analysis of internal flow and mixing performance in polymer extruder II: twin screw element, *Korea-Australia Rheology Journal*, 18, pp. 153-160, 2006
- [86] Hu G. H., Kadri I.: On-Line Measurement of the Residence Time Distribution in Screw Extruders, 39, pp. 930-939, 1999

- [87] Shearer G., Tzoganakis C.: The Effect of Kneading Block Design and Operating Conditions on Distributive Mixing in Twin Screw Extruders, *Polymer Engineering and Science*, 40, pp. 1095-1106, 2000
- [88] Kota A., Bigio D., Bruck H., Ritter B.: Fabrication of nanocomposites using twin screw extrusion, *ANTEC*, pp. 1906-1910, 2005
- [89] Kausch H.H., Beguelin P., Fischer M.: Failure of particulate reinforced polymers, *Mechanics of Composite Materials*, 36, pp. 177-183, 2000
- [90] Garcia M., Garcia-Turiel J., Norder B., Chavez F., Kooi B. J., van Zyl W. E., Verweij H., Blank D. H. A.: Polyamide-6/Silica Nanocomposites, *Advanced Engineering Materials*, 6, pp. 724-729, 2004
- [91] Garcia M., van Vliet G., ten Cate M. G., 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/SiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Polymers for Advanced Technologies*, 15, pp. 164-172, 2004
- [92] Yang J.: Characterisation, Modeling and Prediction of the Creep Resistance of Polymer Nanocomposites, *Dissertation*, Kaiserslautern, 2007
- [93] Li X. H., Tjong S. C., Meng Y. Z., Zhu Q.: Fabrication and Properties of Poly(propylene carbonate)/Calcium Carbonate Composites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, pp. 1806-1813, 2003
- [94] Moczó J., Fekete E., Laszlo K., Pukanszky B.: Aggregation of Particulate Fillers: Factors, Determination, Properties, *Macromolecular Symposium*, 194, pp. 111-124, 2003
- [95] Vollenberg P., Heikens D.: The mechanical properties of chalk-filled polypropylen: a preliminary investigation, *Journal of Materials Science*, 25, pp. 3089-3095, 1990
- [96] Avella M., Cosco S., Lorenz M. L., Di Pace E., Errico M. E., Gentile G.: iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships, *Macromolecular Symposium*, 234, pp. 56-162, 2006
- [97] Wu C. L., Zhang M. Q., Rong M. Z., Friedrich K.: Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites, *Composite Science and Technology*, 62, pp. 1327-1340, 2002

- [98] Wu C. L., Zhang M. Q., Rong M. Z., Friedrich K.: Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on the mechanical performance of composites, *Composite Science and Technology*, 65, pp. 635-645, 2005
- [99] Leidner J., Woodhams R. T.: The Strength of Polymeric Composites Containing Spherical Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 18, pp. 1639-1654, 1974
- [100] Ng C. B., Schadler L. S., Siegel R. W.: Synthesis and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites, *Nanostructured Materials*, 12, pp. 507-510, 1999
- [101] Cho J., Joshi M. S., Sun C. T.: Effect of inclusion on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Composites Science and Technology*, 66, pp. 1941-1952, 2006
- [102] Friedrich K., Karsch U. A.: Failure processes in particulate filled polypropylene, *Journal of Materials Science*, 16, pp. 2167-2175, 1981
- [103] Wetzel B.: Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln, Institut für Verbundwerkstoffe, TU Kaiserslautern, Dissertation, Band 69, ISBN 3-934930-65-4, Kaiserslautern, 2006
- [104] Carrion F. J., Sanes J., Bermudez M. D.: Influence of ZnO nanoparticles filler on the properties and wear resistance of polycarbonate, *Wear*, 262, pp. 1504-1510, 2007
- [105] Streller R. C., Thomann R., Torno O., Mülhaupt R.: Isotactic Poly(propylen) Nanocomposites Based upon Boehmite Nanofillers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, pp. 218-227, 2008
- [106] Bikiaris D. N., Papageorgiou G. Z., Pavlidou E., Vouroutzis N., Platzoglou P., Karayannidis G. P.: Preparation by Melt Mixing and Characterization of Isotactic Polypropylene/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites Containing Untreated and Surface-Treated Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, pp. 2684-2696, 2006
- [107] Liu G., Li Y., Zhao Z., Zhou L., Xue Q.: Effect of Nanoscale SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as the Fillers on the Mechanical Properties and Aging Behavior of Linear Low-

- Density Polyethylene/Low-Density Polyethylene Blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 13, pp. 339-348, 2005
- [108] Burke M., Young R.J., Stanford J.L.: The relationship between structure and properties in titanium dioxide filled polypropylene, *Polymer Bulletin*, 30, pp. 361-368, 1993
- [109] Grellmann W., Seidler S.: *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München, 2005
- [110] Xu X., Li B., Lu H., Zhang Z. Wang H.: The Effect of the Interface Structure of Different Surface-Modified Nano-SiO<sub>2</sub> on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, pp. 2007-2014, 2008
- [111] Xu X., Li B., Lu H., Zhang Z. Wang H.: The interface structure of nano-SiO<sub>2</sub>/PA66 composites and its influence on material's mechanical and thermal properties, *Applied Surface Science*, 254, pp. 1456-1462, 2007
- [112] Zhu A., Cai A., Zhang J., Jia H., Wang J.: PMMA-grafted-Silica/PVC Nanocomposites: Mechanical Performance and Barrier Properties, *Journal of Applied Science*, 108, pp. 2189-2196, 2008
- [113] Mai Y., Xie X., Zhang Q., Yu H.: Interface Modification, Dispersion of Nanoparticles in Polymer Nanocomposites – Potential Materials in Automotive Applications?, *IVW-Kolloquium 2004*, 48, pp. 13-24, 2004
- [114] Hong R., Zhang Y., Kiu L., Wang J., Li H., Zheng Y.: Surface-Modified Silica Nanoparticles for Reinforcement of PMMA, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, pp. 2176-2184, 2007
- [115] Chen L., Wong, S.C., Pisharath S.: Fracture Properties of Nanoclay-Filled Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, pp. 3298-3305, 2003
- [116] Ganß M., Satapathy B., Thunga M., Weidisch r., Pötschke P., Jehnichen D.: Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/mult-walled carbon nanotube composites, *Acta Materialica*, 58, pp. 2247-2261, 2008
- [117] Deng S., Ye L., Friedrich K.: Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures, *Journal of Materials Science*, 42, pp. 2766-2774, 2007

- [118] Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K., Zhang M.Q., Rong M.: Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content, *Polymer Engineering and Science*, 42, pp. 1919-1927, 2002
- [119] Zheng Y., Chonung K., Wang G., Wie P., Jiang P.: Epoxy/Nano-Silica Composites: Curing Kinetics, Glass Transition Temperatures, Dielectric, and Thermal-Mechanical Performance, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, pp. 917-927, 2009
- [120] Hartikainen J., Lehtonen O., Harmia T., Lindner M., Valkama S., Ruokolainen J., Friedrich K.: Structure and Morphology of Polyamid 66 and Oligomeric Phenolic Resin Blends: Molecular Modeling and Experimental Investigations, *Chemistry of Materials*, 16, pp. 3032-3039, 2004
- [121] Xu Y., Jia H., Piao J., Ye S., Huang J.: Crystallization behaviour of poly(trimethylen terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites, *Journal of Materials Science*, 43, pp. 417-421, 2008
- [122] Giraldo L., Echeverri M., Lopez B.: Reinforcement of Polyamide 6 with Nanoparticles, *Macromolecular Symposia*, 258, pp. 119-128, 2007
- [123] Wang W.Z., Liu T.: Mechanical Properties and Morphologies of Polypropylene Composites Synergistically Filled by Styrene-Butadiene Rubber and Silica Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, pp. 1654-1660, 2008
- [124] Ji X., Zhou B., Jiang Z.: Crystallization Behavior of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Filled PEEK Composites, *Polymer Prints*, 45, pp. 922-923, 2004
- [125] Kuo M.C., Tsai C.M., Huang J.C., Chen C.: PEEK composites reinforced by nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulates, *Materials Chemistry and Physics*, 90, pp. 185-195, 2005
- [126] Li G., Mai K., Feng K.: Plastification of Nano-CaCO<sub>3</sub> in Polystyrene/Nano-CaCO<sub>3</sub> Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, pp. 2138-2143, 2006
- [127] Al-Kandary S., Ali A., Ahmad Z.: Morphology and Thermo-Mechanical Properties of Compatibilized Polyimide-Silica Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, pp. 2521-2531, 2005
- [128] 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, pp. 2963-2972, 2007
- [129] Yao X., Tian X., Zheng K., Zheng J., Qang R., Kang S., Cui P.: Preparation and Characterization of Poly(butylene terephthalate)/Silica Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 49, pp. 799-807, 2009
- [130] Ge C., Ding P., Shi L., Fu J.: Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, pp. 655-668, 2009
- [131] 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, pp. 2189-2196, 2008
- [132] Sarwar M., Zulfiqar S., Ahmad Z.: Properties of Polyamide-Zirconia Nanocomposites Prepared From Sol-Gel-Technique, *Polymer Composites*, 30, pp. 95-100, 2009
- [133] Al-Arbash A., Ahmad Z., Al-Sagheer F., Ali A.: Microstructure and Thermo-mechanical Properties of Polyimide-Silica Nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, 2006, pp. 1-8, 2006
- [134] Cayer-Barrioz J., Ferry L., Frihi D., Cavalier K., Seguela R., Vigier G.: Microstructure and Mechanical Behavior of Polyamide 66-Precipitated Calcium Carbonate Composites: Influence of the Particle Surface Treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, pp. 989-999, 2006
- [135] Tjong S. C., Li R., Cheung T.: Mechanical Behavior of CaCO<sub>3</sub> Particulate-Filled  $\beta$ -Crystalline Phase Polypropylene Composites, *Polymer Engineering and Science*, 37, pp. 166-172, 1997
- [136] Yuan Q., Shah J., Bertrand K., Misra D.: On Processing and Impact Deformation Behavior of High Density Polyethylene (HDPE)-Calcium Carbonate Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, pp. 141-151, 2009
- [137] BBC Research Report, <http://www.bccresearch.com/report/NAN04J.html>, 2009
- [138] BBC Research Report, <http://www.bccresearch.com/report/NAN021C.html>, 2009

- [139] Hoitsch H.J., Lingnau L.: Kosten- und Erlösrechnung – Eine controllingorientierte Einführung, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002
- [140] Süddeutsche Zeitung: Gehaltsspiegel, [http://www.euni.de/FAQ/details/Aktueller-Gehalts-Test-fuer-Akademiker-\(-fuer-Akademiker-Jobs-\),](http://www.euni.de/FAQ/details/Aktueller-Gehalts-Test-fuer-Akademiker-(-fuer-Akademiker-Jobs-),) 2004
- [141] Statistisches Bundesamt: Lohnnebenkosten in Deutschland und Europa, <http://www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/deststis/Internet/DE/Content/Statistiken/VerdiensteArbeitskosten/ThemenkastenLohnnebenkostenEuropa.htm>, 2008
- [142] Soppa E., Schmauder S., Fischer G., Thesing J., Ritter R.: Influence of the microstructure on the deformation behavior of metal-matrix composites, *Computational Materials Science*, 16, pp. 323-332, 1999
- [143] Schmauder S., Weber U., Soppa E.: Computational mechanics of heterogeneous materials – influence of residual stresses, 26, pp. 142-153, 2003
- [144] Romanova V., Balokhonov R., Schmauder S: The influence of the reinforcing particle shape and interface strength on the fracture behavior of metal matrix composite, *Acta Materialia*, 57, pp. 97-107, 2009

### **Eigene Veröffentlichungen**

1. Knör N., Wetzel B., Hauptert F., Friedrich K., Schlarb A.K.: Development of Polymeric High Performance Nanocomposites, Poster, Commercialization of Micro and Nano Systems Conference, Baden-Baden, August, 2005
2. Knör N., Wetzel B., Hauptert F.: Neue Produkteigenschaften durch nanopartikel-verstärkte Polymerwerkstoffe, Karlsruher Arbeitsgespräche, Karlsruhe, März, 2006
3. Knör N., Schröck W., Hauptert F., Schlarb A.K.: Innovative Nanoparticle Reinforced Thermoplastic Materials for Mechanical Applications, 2<sup>nd</sup> Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology, Vienna, pp. 283-288, March, 2007

4. Englert M., Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Nanoparticle Reinforced Polymers for Extreme Mechanical and Tribological Loadings, 1. Thüringer Kunststofftag, Rudolstadt, Mai, 2007
5. Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Zum besseren geändert – Prozessoptimierte Herstellung von thermoplastischen Nanoverbundwerkstoffen, *Plastverarbeiter*, S. 66-67, Juni, 2007
6. Grothe S., Fritzen P., Hauptert F., Hirthe B., Knör N.: Nutzen von Nanomaterialien für die Kunststofftechnik – Chancen und Risiken, *Blasformen 2007- Konzepte für zukünftige Marktanforderungen*, VDI-Bericht 4286, S. 3-15, 2007
7. Knör N., Gebhard A., Walter R., Hauptert F., Schlarb A.K.: Structure – Property – Relationship of Nanoparticle Reinforced Polymer Composites, *International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials, ICSAM*, Patras, September, 2007
8. Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Combinative Twin-Screw-Extrusion Processing to Create Innovative Nanoparticle Reinforced Thermoplastic Materials, 6. DPI Workshop, Combinatorial and High-Throughput Approaches in Polymer Science, Darmstadt, September, 2007
9. Gebhard A., Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Nanopartikelverstärkte Hochleistungsthermoplaste für extreme tribologische Belastungen im Automobilbau, 48. Tribologie-Fachtagung, Göttingen, Band I, S. 22/1-22/11, 2007
10. Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: High Performance thermoplastic nanocomposites for extreme mechanical loads, 10<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-10), Tokyo, November, 2007
11. Gebhard A., Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Nanopartikelverstärkte Hochleistungs-thermoplaste für extreme tribologische Belastungen im Automobilbau, *Tribologie und Schmierungstechnik*, 4, S. 28-32, 2008
12. Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Nanoverbundwerkstoffe – eine neue Materialklasse mit verbesserter Steifigkeits-/Zähigkeitsrelation, *IVW-Kolloquium 2008*, *IVW-Schriftenreihe Band 80*, Kaiserslautern, S. 11-23, 2008
13. Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Polyetheretherketone (PEEK) nanocomposites for extreme mechanical and tribological loads, XV. International conference, *Mechanics of Composite Materials*, Riga, May, 2008



14. Gebhard A., Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Polyetheretherketone (PEEK) nanocomposites for extreme mechanical and tribological loads, TAE Tagung, Esslingen, Januar, 2008
15. Knör N., Walter R., Hauptert F., Schlarb A.K.: Optimization of mechanical and tribological properties of polyetheretherketone (PEEK) and polyphenylene-sulphide (PPS) nanocomposites, 3<sup>rd</sup> Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology, Vienna, March, 2009
16. Walter R., Knör N., Hauptert F., Schlarb A.K.: Manufacturing of nanoparticle reinforced polyetheretherketone (PEEK) for extremely loaded applications processed by optimized twin screw extrusion, 3<sup>rd</sup> Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology, Vienna, March, 2009
17. Noll A., Knör N., Schlarb A.K.: Crystallization Behavior of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Reinforced Polypropylene, V International Materials Symposium, Materials 2009, Lissabon, April, 2009
18. Noll A., Knör N., Schlarb A.K.: Crystallization Behavior of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Reinforced Polypropylene, Materials Science Forum (accepted)
19. Knör N., Gebhard A., Hauptert F., Schlarb A.K.: Polyetheretherketone (PEEK) nanocomposites for extreme mechanical and tribological loads, Journal of Mechanics of Composite Materials, 45, pp. 289-298, 2009
20. Knör N., Hauptert F.: Manufacturing of thermoplastic titanium dioxide reinforced nanocomposites by twin screw extrusion, ICCM-17, Edinburgh, July, 2009
21. 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 (accepted)
22. Knör N., Hauptert F.: Investigation and Simulation of Twin Screw Extrusion for Manufacturing of Titanium Dioxide reinforced Polyamid 66 Nanocomposites, Polymer Engineering and Science (accepted)

## **Studien- und Diplomarbeiten, Projektseminare**

1. Simone Thommes: Innovative Nanocompounds auf Basis thermoplastischer Matrices für die Anwendung in der Medizintechnik, Diplomarbeit, 2006
2. Eva Honickel: Innovative thermoplastische Polyamid 66-Nanokomposite – Einfluss unterschiedlicher Titandioxid-Nanopartikel auf das polymere Eigenschaftsprofil, Studienarbeit, 2007
3. Nikolay Kolev: Einfluss der Dehn- und Scherströmungen auf Morphologie und mechanische Eigenschaften von thermoplastischen Nanocompositen, Studienarbeit, 2008
4. Christian Stauf: Anwendungs- & Marktpotenzial nanopartikelverstärkten Polyamids in der Automobilindustrie unter besonderer Berücksichtigung rechtlicher Aspekte des Innovationsschutzes, Studienarbeit, 2008
5. Sebastian Ohrendorf-Weiss und Ulrich Grumann: Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von nano-partikelverstärktem Polyamid 66 und Polypropylene – Struktur und Kriechverhalten, Projektseminar, 2008

## Anhang

### A Gelpermeationschromatographie

Das Extrusionsverfahren ist eine sehr einfache Methode Additive, wie Stabilisatoren oder Farbpigmente, in polymere Matrices einzubringen. Die Einarbeitung von Nanopartikeln mittels dieses Verfahrens erfordert jedoch hohe Scherenergien und oftmals drei Extrusionsschritte, um gewünschte Eigenschaftssteigerungen zu erzielen. Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie kann die Molmasse der Polymere und damit ein eventueller Molmassenabbau, bedingt durch hohe thermische als auch mechanische Beanspruchung, welche bei der gleichläufigen Doppelschneckenextrusion auftritt, bestimmt werden.

Abbildung A.1 gibt die normierte Molmassenverteilung für unverstärktes Polyamid und dem Masterbatch, welchem Granulat über den Haupttrichter und Seitenzuführanlage 1 bei Absenkung der Zylindertemperatur zugeführt wurde (siehe Kapitel 6.3.2.2) wieder.

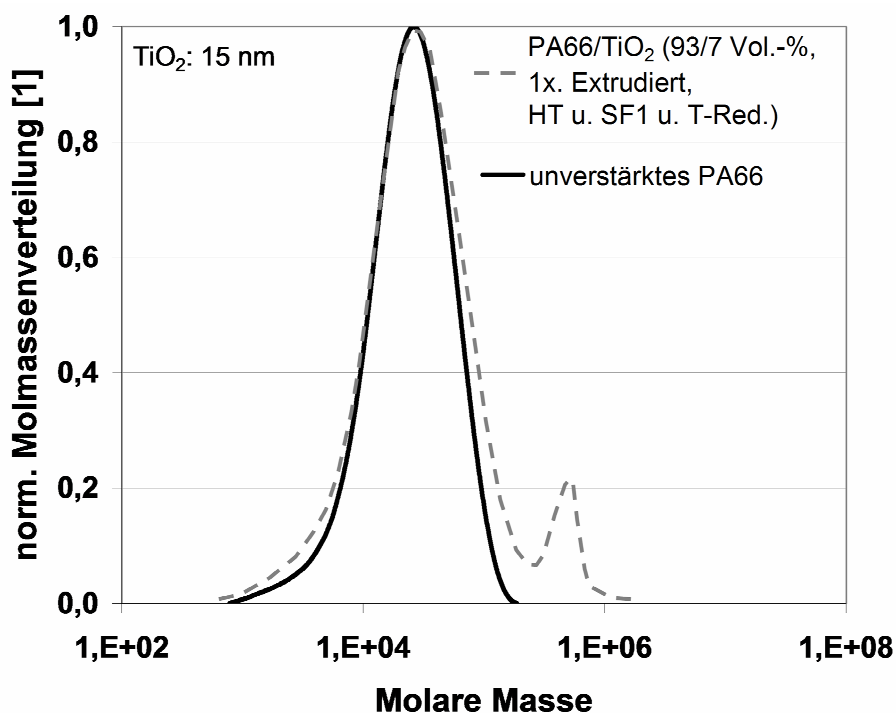


Abb. A.1: Normierte Molmassenverteilung über der molaren Masse für unverstärktes Polyamid 66 im Vergleich zu 1x extrudiertem Masterbatch nach Zugabe des Granulates über HT und SF1 (Verhältnis: 70/30) und Reduzierung der Zylindertemperatur

Dieses Material hat den größten Scherenergieeintrag erfahren und wurde somit stark mechanisch sowie thermisch beansprucht. Es wird klar ersichtlich, dass die Kurvenanfangswerte bis zum Maximum von beiden Materialien identisch sind. Nach dem Maximum ist die mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln verstärkte Probe im Vergleich zum Ausgangsmaterial verbreitert und zeigt keine Verschiebung zu niedrigeren Molmassen auf. Aus diesem Grund ist kein molekularer Abbau erfolgt. Bei hohen Molmassen bildet sich ein ausgeprägter zweiter Peak/Schulter aus. Dieser Peak kann auf Interaktionen der Partikel mit den Molekülketten zurückgeführt werden. Es wird vermutet, dass sich Komplexbindungen zwischen den Partikeln und den Endgruppen der polymeren Molekülketten ausbilden, so dass es den Anschein macht, als ob hochmolekulare Komponenten vorhanden sind.

Werden die Messkurven der gefüllten Materialien nach 1fach, 2fach und 3fach Extrusion miteinander verglichen (siehe Abbildung A.2) so wird deutlich, dass die Kurvenverläufe identisch sind, sich aber mit zunehmendem Extrusionsschritt leicht verengen.

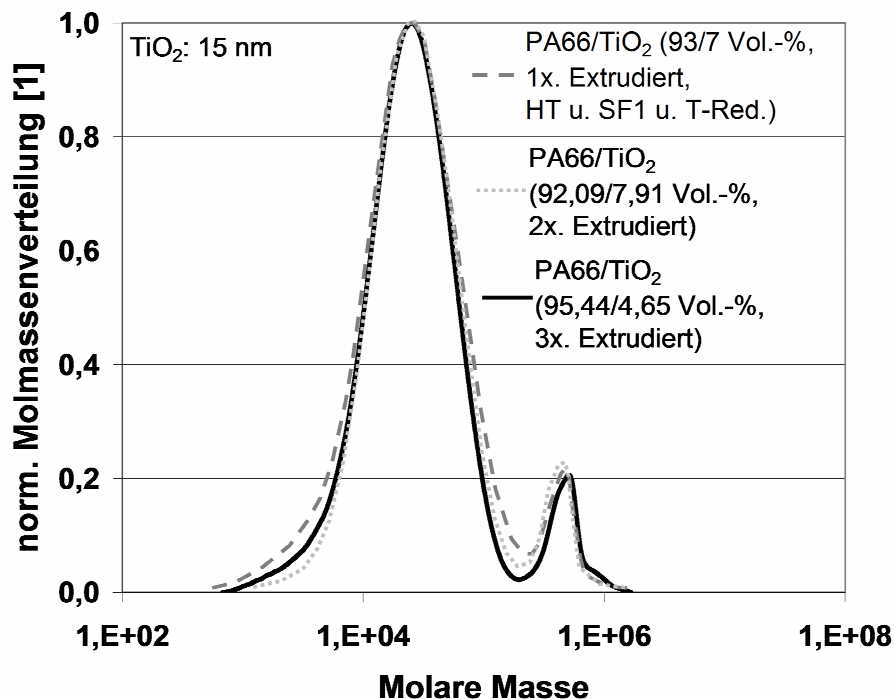


Abb. A.2: Normierte Molmassenverteilung über der molaren Masse für 1x extrudiertes Masterbatch nach Zugabe des Granulates über HT und SF1 (Verhältnis: 70/30) und Reduzierung der Zylindertemperatur, 2x extrudiertes und 3x extrudiertes Nanocompound

Tabelle A.1 gibt die Gewichtsmittelwerte  $M_w$  der untersuchten Materialien wieder. Der Gewichtsmittelwert  $M_w$  kann durch nachfolgende Formel beschrieben werden:

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (\text{A-1})$$

$n_i$ : Anzahl der Moleküle mit Molmasse  $M_i$

Mit Zugabe der Nanopartikel steigt der Gewichtsmittelwert deutlich im Vergleich zur unverstärkten Matrix an. Die Partikel scheinen eine Bindung mit den Molekülketten einzugehen, so dass es zu einer Detektion von hochmolekularen Ketten kommt. Die Werte der 1fach und 2fach Extrusion liegen auf gleichem Niveau; für des 3fach extrudierte Material ist ein leichter Abfall in dem Gewichtsmittelwert im Vergleich zur 1fach und 2fach Extrusion erkennbar und somit eine leichte Degradierung des Polymers feststellbar.

Weiterhin sind die Gewichtsmittelwerte ohne Berücksichtigung des zweiten Peaks (Schulter) ermittelt worden und ebenfalls in Tabelle A.1 unter der Bezeichnung  $M_{w,1.Peak}$  dargestellt. Hier wird klar deutlich, dass es bedingt durch die erste und zweite Extrusion zu einem leichten Molekularmassenaufbau kommt. Nach der dritten Extrusion macht sich die thermische und mechanische Beanspruchung bemerkbar und der Gewichtsmittelwert ist leicht reduziert, aber immer noch vergleichbar zur unverstärkten Ausgangsmatrix.

Tabelle A.1: Gewichtsmittelwert  $M_w$  der Molmasse für unverstärktes PA66, 1x extrudiertes, 2x extrudiertes und 3x extrudiertes Nanocompound

	Reines PA66	PA66/TiO <sub>2</sub> (1x Extrudiert)	PA66/TiO <sub>2</sub> (2x Extrudiert)	PA66/TiO <sub>2</sub> (3x Extrudiert)
$M_w$ [g/mol]	3,20e4	7,51e4	7,57e4	7,13e4
$M_{w,1. Peak}$ [g/mol]	3,20e4	3,90e4	3,77e4	3,11e4

Ein molekularer Abbau bedingt durch das Extrusionsverfahren ist somit ausgeschlossen.