

# **IVW - Schriftenreihe Band 83**

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

**Birgit A. Bittmann**

**Ultraschall dispergierung von  
anorganischen Nanopartikeln  
in Epoxidharz und Charakterisierung  
der resultierenden Werkstoffe**

### 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 2009

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 978-3-934930-79-7

ISBN 3-934930-79-4

# **Ultraschalldispersion von anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz und Charakterisierung der resultierenden Werkstoffe**

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

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Phys. Birgit Andrea Bittmann**

aus Kirn

Tag der mündlichen Prüfung : 09. Dezember 2008

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb

2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. C. Ziegler







## **Vorwort**

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern. Sie wurde im Rahmen der BMBF-Nachwuchsforschergruppe „Nanopartikelverstärkte polymere Hochleistungskunststoffe: Technische Leistungsfähigkeit und wirtschaftliche Herstellverfahren“ (Förderkennzeichen 03X5500) durchgeführt. Als industrielle Partner nahmen Sachtleben Chemie GmbH und Evonik Degussa GmbH an dem Projekt teil.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb für die Aufnahme am Institut für Verbundwerkstoffe und die wissenschaftliche Betreuung meiner Dissertation danken.

Des Weiteren danke ich meinen Hiwis, Praktikanten und Diplomanden Anja Keim, Karsten Keiser, Gaoping Wang, Yan Li, Bo Wu, Francisco Montojo Villasanta, Pilar Alfonso Martínez, Manuel Casañé Riera, Luis Juan Sánchez Reche, Francisco Alberto Martínez Tortosa, Jiying Tan und María Fernández Vega, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Außerdem gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Verbundwerkstoffe für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre, insbesondere Herrn Markus Englert, Herrn Pablo Carballeira, Frau Nicole Knör und Herrn Dr.-Ing. Bernd Wetzel. Des Weiteren danke ich Herrn Dr.-Ing. Frank Hauptert für die Diskussionen und Anregungen. Für die Durchführung der REM-Aufnahmen möchte ich Herrn Herrmann Giertzsch und für die Instandhaltung der Laborräume und ihre Hilfsbereitschaft Frau Heidrun Plocharzik danken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Ignacio Martín Gullón und seiner Arbeitsgruppe für die herzliche Aufnahme in seinem Labor an der Universität von Alicante (Spanien) und dem DAAD für das gewährte Stipendium, welches mir diesen Forschungsaufenthalt ermöglicht hat.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Hans-Jochen Foth und Herrn Bernd Stabel für die Möglichkeit im Anfänger-Praktikum des Fachbereichs Physik Schallgeschwindigkeitsmessungen durchzuführen.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz bedanken, insbesondere bei Herrn Prof. W. Knoll und bei Frau Sandra Hess, für die Durchführung der GPC-Untersuchungen.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie und meinem Freund Folkert Jung, die mich während meines Studiums und meiner Promotionszeit unterstützt haben.



Savoir s'étonner à propos  
est le premier pas fait sur la route de la découverte

Louis Pasteur

Meinen Eltern  
Sigrid und Günter Bittmann



# Inhalt

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Forschung</b> .....	<b>5</b>
2.1 Nanopartikel .....	5
2.1.1 Herstellung von Nanopartikeln .....	5
2.1.2 Kräfte zwischen Nanopartikeln.....	7
2.2 Dispergiervverfahren .....	9
2.3 Ultraschall dispergierung .....	11
2.4 Beeinflussung der Vernetzung des Polymers durch Nanopartikel.....	20
2.5 Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen durch nanoskalige Verstärkungsstoffe .....	23
2.6 Schlussfolgerung.....	27
<b>3 Experimentelles</b> .....	<b>29</b>
3.1 Werkstoffe .....	29
3.1.1 Harz-Härter-Systeme .....	29
3.1.2 Nanopartikel .....	30
3.2 Dispergiertechnologie.....	31
3.3 Charakterisierung der Werkstoffe .....	34
3.3.1 Verarbeitungstechnik.....	34
3.3.1.1 Dynamische Lichtstreuung .....	34
3.3.1.2 Rheologische Untersuchungen.....	37
3.3.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	38

---

3.3.2	Mechanische Eigenschaften .....	38
3.3.2.1	Herstellung der Werkstoffproben .....	39
3.3.2.2	Zugversuch.....	39
3.3.2.3	Schlagzähigkeitsprüfung.....	40
3.3.2.4	Bruchzähigkeitsprüfung .....	40
3.3.2.5	Drei-Punkt-Biege-Versuch .....	40
3.3.2.6	Fehlerbetrachtungen .....	41
3.3.3	Morphologie und Mikrostruktur .....	41
3.3.3.1	FT-IR-Spektroskopie .....	41
3.3.3.2	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).....	43
3.3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie .....	44
3.3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	44
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>47</b>
4.1	Herstellungsprozess der Nanoverbundwerkstoffe .....	47
4.1.1	Ultraschalldispersion.....	47
4.1.1.1	Verfahrenstechnik.....	47
4.1.1.2	Prozessparameter .....	52
4.1.2	Einflussfaktoren auf die Endpartikelgröße .....	60
4.1.3	Rheologie .....	68
4.1.4	Morphologie des unvernetzten Epoxidharzes .....	70
4.1.4.1	FT-IR-Spektroskopie .....	71
4.1.4.2	Gel-Permeations-Chromatographie .....	72
4.1.4.3	Mechanische Untersuchungen an Reinharz .....	72
4.1.5	Aushärteverhalten .....	75
4.2	Mechanische Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe.....	82
4.2.1	Beeinflussung der Eigenschaften durch die Dispersion .....	82

---

4.2.2 Vergleich der Verstärkungswirkung verschiedener Nanopartikel und Einfluss des Verstärkungsstoffgehalts.....	89
4.2.3 Verifikation der verstärkenden Wirkung von Nanopartikeln in einem zweiten Epoxidharzsystem.....	97
4.3 Morphologie.....	100
<b>5 Schlussfolgerungen aus den experimentellen Untersuchungen und Modellentwicklung für die Beschreibung der Ultraschalldispersierung..</b>	<b>103</b>
5.1 Dispersiermodell auf der Grundlage des Wahrscheinlichkeitsansatzes von Winkler für die Perlmühlendispersierung.....	104
5.2 Vergleich mit dem Modell der volumenbezogenen Energie.....	118
5.3 Schlußfolgerungen aus der Modellentwicklung .....	124
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>125</b>
<b>7 Literatur .....</b>	<b>127</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen .....</b>	<b>137</b>
<b>Studien- und Diplomarbeiten.....</b>	<b>139</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>141</b>



## Kurzfassung

Durch die Einarbeitung von Nanopartikeln in eine Polymermatrix lässt sich eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe erzielen. Dazu ist allerdings eine Separierung und homogene Verteilung der Verstärkungsstoffe in der Matrix notwendig, um die spezifische Oberfläche der Nanopartikel ausnutzen zu können, die dann als Grenzfläche mit der Matrix in Wechselwirkung treten kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dispergierung von anorganischen Nanopartikeln am Beispiel von Titandioxid und Bariumsulfat in Epoxidharz mithilfe von Ultraschallwellen systematisch untersucht. Dazu wurden die Prozessparameter, wie z.B. die Amplitude und das beschallte Volumen, variiert, um die optimalen Dispergierparameter zu ermitteln, die zu einer guten Dispergierung der Nanopartikel führen, ohne dabei jedoch die Molekülstruktur des Epoxidharzes zu verändern. Eine Veränderung der Molekülstruktur der Matrix kann die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs negativ beeinflussen. Deshalb wurden für das unbehandelte und das beschallte Harz Morphologieuntersuchungen mittels FourierTransform-Infrarotspektroskopie und Gel-Permeations-Chromatographie durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Nanopartikel im Harz mit der maximalen Amplitude von 100% und einer Beschallungszeit von 15 Minuten optimal dispergiert werden können, ohne die Morphologie des Harzes merklich zu verändern.

Für den Ultraschalldispergierprozess wurde ein Dispergiermodell erarbeitet, das die Entwicklung der Partikelgröße in Abhängigkeit von den Prozessparametern beschreibt. Dieses Modell ist auf andere Partikelsysteme übertragbar und soll Vorhersagen für zukünftige Dispergierexperimente ermöglichen.

Das Ziel der Fertigung der Nanoverbundwerkstoffe ist die Steigerung der mechanischen Eigenschaften im Zug-, Bruchzähigkeits-, Kerbschlagzähigkeits- und Biegeversuch. Hierbei wurde sowohl die Wirkung der Dispergierung als auch der Einfluss des Verstärkungstoffgehaltes auf das Eigenschaftsprofil untersucht. Des Weiteren wurde die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf ein weiteres Epoxidharz überprüft.

Um die Verstärkungsmechanismen der Nanopartikel in der Polymermatrix, die zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führen, zu verstehen, wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchflächen ausgeführt. Diese zeigten,

dass Nanoverbundwerkstoffe eine rauere Bruchoberfläche als reines Epoxidharz besitzen, was auf eine Änderung der Bruchmechanismen hindeutet.

Insgesamt konnten mithilfe der Ultraschalldispersion Nanoverbundwerkstoffe mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden und ihre Dispersion durch ein Modell beschrieben werden, das auch Vorhersagen für weitere Partikel-Harz-Systeme erlaubt.



## **Abstract**

By the insertion of nanoparticles into a polymer matrix, a considerable improvement of mechanical properties can be achieved. Therefore, a separation and homogeneous distribution of the fillers within the matrix is required in order that the high specific surface of the nanoparticles can interact with the polymer matrix.

In the present work the dispersion of inorganic nanoparticles, i.e. titanium dioxide and barium sulphate particles, in epoxy resin by means of ultrasonic waves was studied systematically. The process parameters, like amplitude, volume of the sonicated mixture, etc. were varied in order to determine the optimum processing window, which leads to a good dispersion result without changing the molecular structure of the epoxy resin. A change of the molecular structure of the matrix could possibly compromise the mechanical properties of the composites. Therefore, the untreated and the sonicated epoxy resin were examined by means of Fourier transform-infrared spectroscopy and gel permeation chromatography. Hereby, it revealed that an optimum dispersion of the nanoparticles in the resin without changing the morphology of the epoxy resin can be achieved with maximum amplitude 100% and 15 minutes dispersion time.

A dispersion model for the ultrasonic dispersion process was compiled to describe the development of the particle size in dependence on the process parameters. This model is transferable to other particle systems and shall facilitate predictions of the particle sizes for future dispersion experiments.

The aim of the manufacturing of the nanocomposites is the improvement of the mechanical properties, i.e. the tensile properties, the fracture toughness, the Charpy toughness and the three point bending properties. For this purpose the influence of the dispersion process as well as the effect of the filler content on the properties was analysed. Additionally, the transferability of the results to another epoxy resin was verified.

In order to understand the reinforcing mechanisms of nanoparticles in the polymer matrix providing improved mechanical properties, SEM-pictures of the fracture surfaces of the samples were carried out, which revealed that nanocomposites show a

significantly rougher surface than the neat epoxy resin. This indicates a change in the fracture mechanisms.

In total it can be said, that nanocomposites with improved mechanical properties were achieved by means of ultrasonic dispersion and their dispersion process was described by a model enabling predictions for further particle resin systems.

## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

a.u.	arbitrary units (unbestimmte Einheiten)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	FourierTransform-Infrarot (Spektroskopie)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
k.A.	keine Angabe
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTM	Resin Transfer Moulding
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

### Lateinische Formelzeichen

$a, a^*$	Übertragungskonstanten
$A$	Hamaker-Konstante
$b, b_1, b_2$	charakteristische Exponenten (Konzept der volumenbezogenen Energie)
$c$	Schallgeschwindigkeit
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck
$c_1, c_2$	Konstanten (Konzept der volumenbezogenen Energie)
$d$	Abstand zwischen Partikeln
$e_0$	Effizienzfaktor für Orientierung der Kurzfasern (mod. Mischungsregel)
$e_1$	Effizienzfaktor für Faser-Matrix-Anhaftung (mod. Mischungsregel)
$E$	eingetragene Energie
$E_a$	Elastizitätsmodul der Verstärkungsstoffe
$E_c$	Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs
$E_m$	Elastizitätsmodul des Matrixmaterials

$E_{\text{pot}}$	potentielle Energie
$E_V$	Energieeintrag pro dispergiertem Volumen
$\Delta E$	Aktivierungsenergie
$f$	Frequenz
$F$	Kraft
$h$	Heizrate
$k$	Durchmischungskonstante
$k'$	Wellenzahl
$L$	Schmelzwärme
$m$	Masse
$N(t)$	Anzahl der Agglomerate zur Zeit $t$
$N_0$	Anzahl ursprünglich vorhandener Agglomerate
$N_d$	Anzahl dispergierter Agglomerate
$p$	Druck
$p_a$	periodische Druckschwankung aufgrund der akustischen Welle
$p_A$	Druckamplitude
$p_{\text{ein}}$	Leistungsdichte der eingetragenen Leistung
$p_{\text{el}}$	elektrische Leistungsdichte
$p_E$	Bruchwahrscheinlichkeit der Agglomerate
$p_h$	hydrostatischer Druck
$p_t$	Trefferwahrscheinlichkeit für Agglomerate
$p_{\text{th}}$	thermische Leistungsdichte
$O$	Oberfläche
$P$	Leistung
$P_{\text{diss}}$	dissipierte Leistung
$P_{\text{el}}$	elektrische Leistung

---

$P_V$	Leistungseintrag pro dispergiertem Volumen
$P_{WS}$	Leistungsverlust durch Wärmestrahlung
$P_{WL}$	Leistungsverlust durch Wärmeleitung
$q_3$	Verteilungsdichte der Partikelgrößenvolumenverteilung
$Q_3$	Verteilungssumme der Partikelgrößenvolumenverteilung
$r$	Partikelradius
$R$	allgemeine Gaskonstante
$s$	Standardabweichung
$s^*$	Stefan-Boltzmann-Konstante
$S_{fcc}$	Abstand der Partikeloberflächen in fcc-Anordnung
$S'_{ran}$	Abstand der Partikeloberflächen in zufälliger Anordnung
$t$	Zeit
$t_m$	Messzeit
$t_E$	Zeit ausreichender Dispergierung (Dispergierfortschritt von 95%)
$t_v$	mittlere Verweilzeit in der Dispergierzone
$\Delta t_B$	Dauer der Beschleunigungszeit durch die Schallwellen
$T$	Temperatur
$T_b$	Temperatur der zu dispergierenden Mischung
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_P$	Peak-Temperatur
$v$	Geschwindigkeit
$v_c$	kritische Partikelgeschwindigkeit für Aggregation durch Ultraschall
$V_a$	Volumenanteil der Verstärkungsstoffe
$V_{eff}$	effektives Volumen, in dem Dispergierung stattfindet
$V_{ges}$	Gesamtvolumen des Partikelpulvers
$V_H$	Hohlraumvolumen

$V_m$	Volumenanteil des Matrixmaterials
$V_P$	Volumengehalt der Partikel
$V_T$	Gesamtvolumen der zu dispergierenden Mischung
$W$	Wärmeenergie
$X$	Partikelgröße
$X_A$	Anfangspartikelgröße
$X_E$	Endpartikelgröße
$X_P$	Primärpartikelgröße
$y$	$=d/X$

### Griechische Formelzeichen

$\Delta$	Differenz / Fehler
$\varepsilon$	Porosität
$\eta$	Viskosität
$\eta^*$	Wirkungsgrad
$\kappa$	empirische Konstante des Lennard-Jones Potentials
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Mittelwert
$\nu$	Frequenzfaktor
$\xi$	Amplitude
$\rho$	Dichte
$\rho_{ges}$	Schüttgutdichte
$\rho_s$	Feststoffdichte
$\sigma$	Agglomeratfestigkeit
$\varphi$	empirische Konstante des Lennard-Jones Potentials
$\omega$	Kreisfrequenz

# 1 Einleitung

Heutzutage sind Verbundwerkstoffe aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Windräder, Flugzeuge, Autos, Fahrräder und Tennisschläger sind nur einige Beispiele für die Vielfalt ihrer Einsatzmöglichkeiten. Dabei werden Fasern, Partikel oder Matten zur Verstärkung in ein Matrixmaterial eingebettet, um bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit, Widerstand gegen Verschleiß oder auch die elektrische Leitfähigkeit, zu steigern. So können zum Teil neue Bereiche erst durch den Einsatz von Verbundwerkstoffen erschlossen werden, wie beispielsweise beim Projekt des Wasserstoffantriebs von Automobilen, wozu leichtgewichtige Drucktanks notwendig sind [1].

Seit einigen Jahren befinden sich Nanoverbundwerkstoffe auf dem Vormarsch. Dies sind Materialien, bei denen mindestens eine Dimension der Verstärkungsstoffe im Nanometerbereich ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) liegt, wie beispielsweise Schichtsilikate, Nanotubes und Nanofasern oder sphärische Nanopartikel. Durch solche Verstärkungsstoffe lassen sich völlig neue Eigenschaften erzielen [2, 3]. So ist es zum Beispiel möglich simultan die Steifigkeit und die Zähigkeit zu steigern, was bei konventionellen Verstärkungsstoffen in diesem Maße und bei vergleichbaren Partikelgehalten nicht möglich ist [4, 5, 6, 7]. Bei der Entwicklung von kostengünstigen Leichtbaustrukturen mit definierten Eigenschaften nimmt die Nanotechnologie daher eine Schlüsselrolle ein [8].

Die Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln sind vielfältig. So erlaubt die Nanotechnologie beispielsweise die Herstellung von kratzfesten, selbstreinigenden und entspiegelten Kunststoffoberflächen [9]. In Elastomeren, z.B. in Dichtungen, werden Nanopartikel eingesetzt, um die Eigenschaften der Werkstoffe einzustellen [10]. Und oberflächenmodifizierte  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel können Klebstoff für die Luftfahrt noch leistungsfähiger machen [11]. Dieser Verstärkungsstoff eignet sich ebenfalls zur Verbesserung der Kratzfestigkeit von Klarlacken, die beispielsweise in der Automobilindustrie zum Einsatz kommen [12]. Auch in Kombination mit konventionellen Verstärkungskomponenten wie Glasfasern werden Nanopartikel zur Steigerung der Eigenschaften eingesetzt und z.B. im Automobilbau verwendet [13]. Dabei steigt der Anteil von Nanopartikeln in Strukturteilen der Automobile, weil sie neben einer Gewichtsreduktion und den verbesserten mechanischen Eigenschaften auch die Oberflächen-

eigenschaften wie Kratzfestigkeit und Glanz verbessern können [14]. Ein weiteres Anwendungsgebiet von Nanopartikeln in Polymeren ist der Flammenschutz [15]. Duroplastische Nanoverbundwerkstoffe sind vor allem auch für die Luft- und Raumfahrt sehr interessant, da hier Eigenschaftssteigerungen ohne Beeinflussung der Dichte der Werkstoffe wichtig sind [16]. Dabei kann der Mensch auf diesem Gebiet viel von der Natur lernen, da hier Nanoverbundwerkstoffe schon seit vielen Millionen Jahren vorkommen, z.B. in der Knochenstruktur von Mensch und Tier [17].

Trotzdem sind sowohl der Einfluss der Parameter auf den Herstellungsprozess als auch die Verstärkungswirkung der Nanopartikel im Werkstoff noch nicht vollständig verstanden. Deswegen sind die Dispersion der Verstärkungsstoffe in der Polymermatrix, ihr Einfluss auf den Vernetzungsprozess (bei duroplastischen Werkstoffen) und die Mechanismen, die zu einer Steigerung der Eigenschaften führen, Gegenstand der aktuellen Forschung.

In dieser Arbeit werden duroplastische Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxidharz und anorganischen Nanopartikeln hergestellt und charakterisiert. Epoxidharze kommen in der Automobilindustrie, in der Luft- und Raumfahrt und im Schiffsbau zum Einsatz, wo sie als Gießharze, Klebstoffe und Beschichtungen für tribologische Anwendungen fungieren [18, 19]. Nanopartikel als Verstärkungsstoffe in Polymeren können bereits bei geringen Partikelgehalten zu einer simultanen Steigerung mehrerer mechanischer Eigenschaften führen, was sie gegenüber konventionellen Verstärkungsstoffen auszeichnet [20, 21]. So können Titandioxid-Nanopartikel, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, z.B. den Zugelastizitätsmodul [22] und die Druckfestigkeit [23] einer Polymermatrix steigern. Nanoskaliges Bariumsulfat in Epoxidharz kann beispielsweise zu einem Anstieg der Kerbschlagzähigkeit und des Zugelastizitätsmoduls führen [13].

In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine systematische Untersuchung des Dispergierprozesses der Nanopartikel in der Epoxidharz-Matrix mithilfe von Ultraschallwellen, da vollständige Studien auf diesem Forschungsgebiet nur für wässrige Dispersionen, nicht jedoch für die deutlich höherviskosen Polymere vorliegen. Hierbei sollen die optimalen Parameter bestimmt werden, bei denen eine bestmögliche Dispergierung der Partikel erzielt wird, ohne dabei jedoch die Polymermatrix zu beeinträchtigen. Dabei ist sowohl die erreichbare Endpartikelgröße und gleichmäßige



Verteilung in der Matrix als auch die dazu notwendige Dispergierzeit von Interesse, da kurze Dispergierzeiten auch aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil sind. Ziel ist es die Prozessparameter der Ultraschall dispergierung mit den Partikelgrößen zu korrelieren und diese Ergebnisse mithilfe eines geeigneten Dispergiermodells zu beschreiben.

Anschließend erfolgt eine Evaluierung des Eigenschaftsprofils der resultierenden Materialien. Dabei interessieren sowohl der Vernetzungsprozess des polymeren Werkstoffs als auch die mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit.

Eine Beeinflussung der Aushärtereaktion der Werkstoffe durch die Verstärkungstoffe kann Auswirkungen auf die Topfzeit haben und somit die Verarbeitbarkeit in hohem Maße beeinflussen, was eine wichtige Rolle bei der Auswahl von potentiellen Werkstoffen für eine mögliche Anwendung spielt. Deshalb soll der Einfluss der zur Verstärkung eingesetzten Nanopartikel auf die Vernetzungsreaktion untersucht und bewertet werden.

Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften wie Zähigkeit, Steifigkeit und Festigkeit der hergestellten Werkstoffe evaluiert, wobei die gemessenen Werte mit Parametern wie Partikelgehalt und Dispergierzeit korreliert werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen sollen dabei Aufschluss über die Verstärkungsmechanismen der Nanopartikel in der Polymermatrix geben. Dies ermöglicht einen Einblick in den Zusammenhang zwischen den Prozessparametern, der Struktur der Werkstoffe und ihrem mechanischen Eigenschaftsprofil.



## **2 Grundlagen und Stand der Forschung**

### **2.1 Nanopartikel**

Der Begriff Nanopartikel umfasst Feststoffe verschiedenster Zusammensetzung und Struktur, deren Dimension zwischen 10 und 100 Nanometern liegt. Ein besonderes Merkmal dieser kleinen Partikel ist ihre große spezifische Oberfläche, d.h. das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Daher gehen Altstädt et al. davon aus, dass der Dispergierung von nanoskaligen Verstärkungsstoffen eine deutlich größere Bedeutung zukommt als dies bei mikroskaligen der Fall ist [24]. Vorausgesetzt die Nanopartikel liegen dispergiert, d.h. separiert und homogen verteilt im Werkstoff vor, bieten sie eine enorme Grenzfläche zur Matrix, an der Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten stattfinden kann. Eine gute Partikel-Matrix-Anhaftung kann somit bei dieser Werkstoffgruppe zu vollständig neuen Eigenschaften führen [23, 4].

Eine Oberflächenmodifizierung der Verstärkungsstoffe kann sowohl auf den Verarbeitungsprozess als auch auf die mechanischen Eigenschaften einen positiven Effekt haben. So kann beispielsweise durch vorherige Hydrophobierung der Partikeloberfläche eine Stabilisierung der flüssigen Mischung aus SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und n-Butylacrylat erzielt werden [25]. Außerdem kann eine Behandlung der Partikeloberfläche zu einer besseren Partikel-Matrix-Anhaftung führen, was sich positiv auf die werkstofflichen Eigenschaften auswirkt [26, 27, 28].

#### **2.1.1 Herstellung von Nanopartikeln**

In dieser Arbeit wurden verschiedene Nanopartikelsysteme eingesetzt. Zum einen wurden Titandioxidpartikel ausgewählt, die als Pigment weit verbreitet sind. Als Vergleich kamen zusätzlich Bariumsulfatpartikel zum Einsatz, deren Brechungsindex mit  $n=1,64$  [29] dem der Polymermatrix sehr ähnlich ist, was sich auf die optischen Eigenschaften auswirkt.

Zur Herstellung von Titandioxid existieren zwei industriell angewandte Verfahren, das Chloridverfahren und das Sulfatverfahren. Die in dieser Arbeit verwendeten Titandioxid-Nanopartikel wurden mithilfe des Sulfatverfahrens hergestellt. Als Ausgangsstoff dafür dient das Titan-Eisenerz Ilmenit, das wie in Bild 2.1 dargestellt verarbeitet wurde. Im Anschluss an die Herstellung durch das Sulfatverfahren werden die Titandi-

oxidpartikel im Allgemeinen anorganisch oberflächenbehandelt, um die optischen oder physikalischen Eigenschaften zu verbessern [30, 31]. Bei Nanopartikeln ist auch das Aufbringen einer zusätzlichen organischen Beschichtung üblich [31].

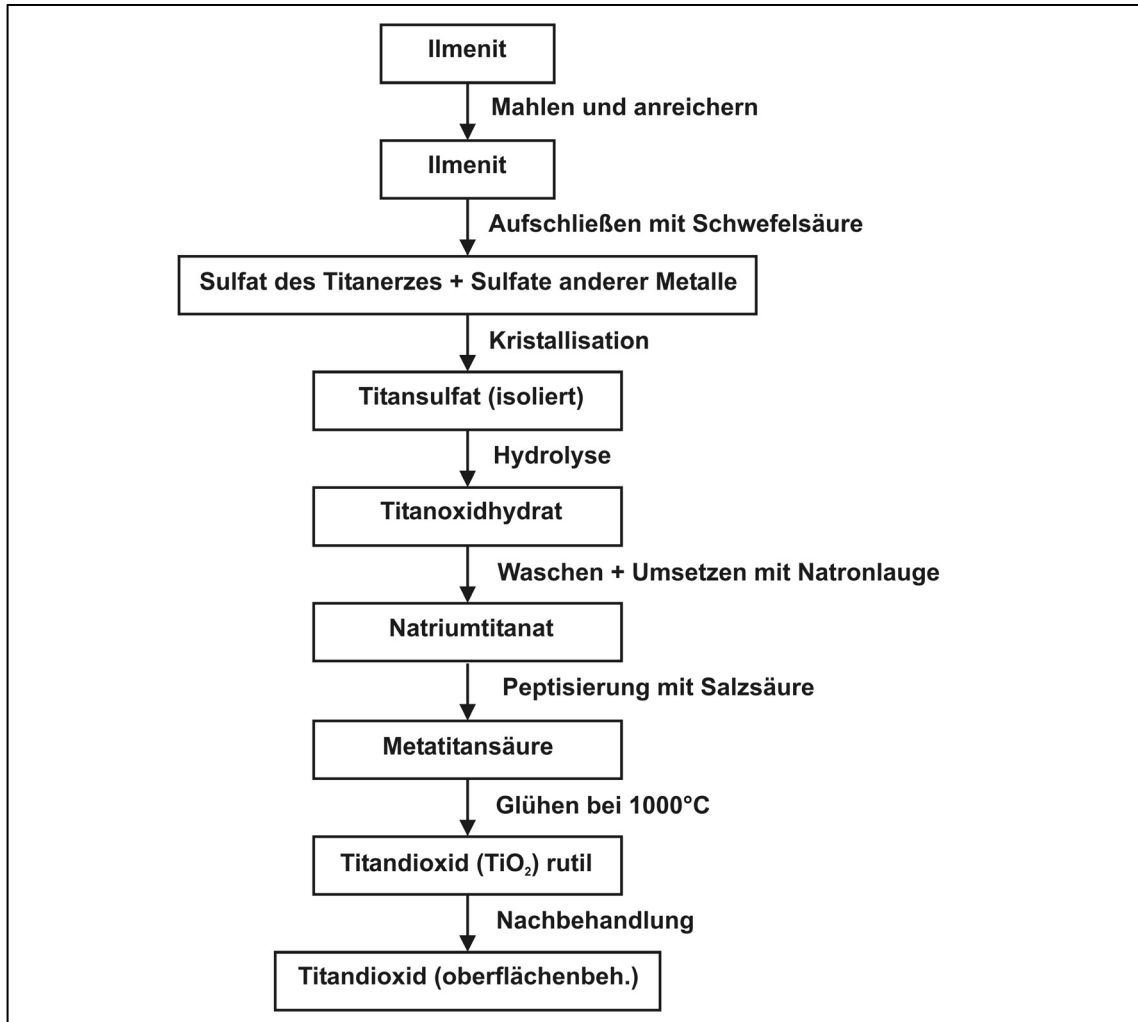


Bild 2.1: Herstellung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel mithilfe des Sulfatverfahrens [30, 31]

Als Ausgangsstoffe für nanoskaliges Bariumsulfat dienen Bariumsalze und Sulfate oder Schwefelsäuren, welche gelöst werden. Durch Fällung wird daraus das Pulver hergestellt, wie in Bild 2.2 verdeutlicht.

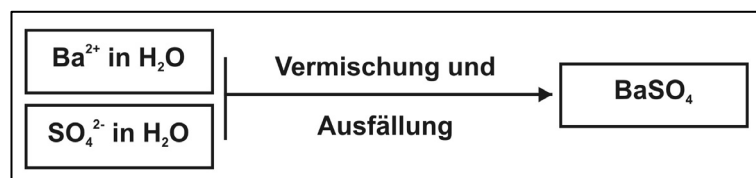


Bild 2.2: Herstellung der  $\text{BaSO}_4$ -Partikel durch Fällung [33]

Durch die Steuerung der Fällungsbedingungen kann die Korngröße des Pulvers eingestellt werden [32, 33]. In diesem Fall entstanden  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle mit Abmessun-

gen im Nanometerbereich. Anschließend erfolgt je nach gewünschten Eigenschaften eine Waschung oder Aufkonzentrierung der wässrigen Bariumsulfat-Suspension. Bei der späteren Trocknung der Suspension kann noch eine Restfeuchte bestehen bleiben.

### 2.1.2 Kräfte zwischen Nanopartikeln

Die nanoskaligen Verstärkungstoffe liegen im Allgemeinen nicht vereinzelt vor, sondern sind aufgrund physikalischer Kräfte agglomeriert. Diese schwachen zwischenmolekularen Kräfte werden zusammenfassend als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet. Im allgemeinen Fall von unpolaren Molekülen, d.h. Molekülen ohne elektrisches Dipolmoment, spricht man auch von London-Van-der-Waals-Kräften (oder Dispersionskräften), da London diese Wechselwirkung als erster auf quantenmechanischer Grundlage gedeutet hat. Die unpolaren Moleküle oder Teilchen besitzen im Zeitmittel kein elektrisches Dipolmoment. Da sich ihre Elektronen jedoch bewegen, fluktuiert die Elektronenverteilung und es entstehen momentane Dipole. Diese Dipole wechselwirken mit den anderen Molekülen und Teilchen und induzieren dort eine Ladungsverschiebung, d.h. es entsteht in den Nachbarteilchen auch ein Dipol. Es ergibt sich eine anziehende Wechselwirkung, da die Gruppe der Teilchen oder Moleküle die Position einnimmt, bei der die Gesamtenergie minimal wird [34, 35].

Auf Teilchen oder Moleküle mit polaren Bindungsanteilen wirken zusätzlich zu der London-Van-der-Waals-Wechselwirkung noch die Dipolkräfte. Der Beitrag permanenter Dipolmomente zu den gesamten zwischenmolekularen Kräften ist allerdings relativ gering [34].

Nähern sich die Teilchen einander so sehr an, dass ihre Elektronenverteilungen überlappen, so kommt es zu einer Abstoßung aufgrund des Pauli-Prinzips, das besagt, dass zwei Elektronen nicht in all ihren Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Diese Abstoßung ist allerdings von sehr kurzer Reichweite. Für zwei einzelne Atome lässt sich die gesamte potentielle Energie dann durch das Lennard-Jones-Potential ausdrücken [35]:

$$E_{\text{pot}} = 4 \cdot \varphi \cdot \left[ \left( \frac{\kappa}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\kappa}{d} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Mit  $d$ : Abstand zwischen den Atomen

$\kappa, \varphi$ : empirische Konstanten

Dabei beschreibt der erste Term die kurzreichweitige Abstoßung und der zweite die anziehende Wechselwirkung.

Hamaker hat 1937 konkrete Formeln für die London-van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen sphärischen Partikeln hergeleitet. Für Partikel gleicher Größe lässt sich die Dispersionskraft durch Gleichung (2.2) beschreiben [36].

$$F = -\frac{A}{6 \cdot X} \cdot \left( \frac{2(y+1)}{y^2 + 2y} - \frac{y+1}{(y^2 + 2y)^2} - \frac{2}{y+1} - \frac{1}{(y+1)^3} \right) \quad (2.2)$$

Mit  $y = d/X$

$d$ : Abstand zwischen Partikeloberflächen

$X$ : Partikeldurchmesser

$A$ : Hamaker-Konstante

Für sehr kleine Partikelabstände  $y \ll 1$  kann dieser Ausdruck wie folgt angenähert werden:

$$F = \frac{A}{24 \cdot X} \cdot \frac{1}{y^2} \quad (2.3)$$

Die Hamaker-Konstante hängt von der Anzahl der Atome, aus denen die sphärischen Partikel bestehen, von deren Polarisierbarkeit und bestimmten charakteristischen Potentialen dieser Atome ab. Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Titandioxid zum Beispiel beträgt sie unter Vakuum bei 298 K (Raumtemperatur)

$$A_{\text{TiO}_2} = 15,3 \cdot 10^{-20} \text{ J [37, 38].}$$

In Agglomeraten gibt es zahlreiche Kontaktpunkte zwischen Partikeln, an denen Kräfte übertragen werden. Die mittlere Anzahl dieser Kontaktpunkte für ein bestimmtes Partikelpulver hängt von seiner Porosität und dem Durchmesser der Partikel ab, aus denen es besteht. Die Agglomeratfestigkeit lässt sich daher abschätzen durch [39]:

$$\sigma = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F}{X^2} \quad (2.4)$$

Mit  $\sigma$ : Zugfestigkeit der Agglomerate

- F: Kräfte zwischen den Partikeln  
X: Partikeldurchmesser  
 $\varepsilon$ : Porosität des Partikelpulvers

Die Porosität ist dabei das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen [40]:

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_{\text{ges}}} \quad (2.5)$$

- Mit  $V_H$ : Hohlraumvolumen  
 $V_{\text{ges}}$ : Gesamtvolumen des Partikelpulvers

Sie kann aus der Schüttgutedichte und der Feststoffdichte bestimmt werden [40]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{ges}}}{\rho_s} \quad (2.6)$$

- Mit  $\rho_{\text{ges}}$ : Schüttgutedichte  
 $\rho_s$ : Feststoffdichte

Um die zwischenmolekularen Kräfte zu überwinden und die Partikel zu separieren, damit die große spezifische Oberfläche der Nanopartikel im Werkstoff zur Wirkung kommen kann, ist eine Dispergierung der Agglomerate in der Polymermatrix notwendig, bei der große Kräfte aufgewendet werden müssen.

## 2.2 Dispergiervverfahren

Die erfolgreiche Dispergierung von Verstärkungsstoffen in einer flüssigen Matrix wie beispielsweise einem noch nicht vernetzten duroplastischen Polymer umfasst folgende Punkte:

- a) Aufspaltung der Partikelagglomerate und Separierung der Partikel
- b) Benetzung der Oberfläche der Verstärkungsstoffe durch das Matrixmaterial
- c) Homogene Verteilung der Partikel in der Matrix

Zur Durchführung einer Dispergierung von Partikelagglomeraten in einem flüssigen Medium gibt es mehrere Verfahren. Am häufigsten angewendet wird die mechanische Dispergierung mit einem Dissolver oder einer Perlmühle oder einer Kombination aus beiden (Torus Mill) [5, 4, 39, 41, 42, 43]. Die hierbei durch die Zahnscheibe

oder die Scherung zweier Mahlperlen (oder einer Mahlperle mit der Behälterwand) erzeugten Scherkräfte sind für die Dispergierung verantwortlich. Bei Perlmühlen findet zusätzlich noch ein Mahlen der Agglomerate statt. Auch bei Dreiwalzwerken werden Nanopartikel durch Scherkräfte in der Matrix dispergiert [44, 27]. Eine weitere Möglichkeit bietet die Dispergierung mit Ultraschallwellen [39, 45]. Diese erzeugen in der Mischung Kavitationsblasen, die bei ihrem Kollaps zu einer Aufspaltung der Partikelagglomerate führen. Die zur Dispergierung notwendigen Kavitationsblasen können alternativ auch durch hydrodynamische Kavitation erzeugt werden [46]. Auf einem ähnlichen Prinzip beruht die Methode des Aufschäumens der zu dispergierenden Mischung [47]. Hier sind es das Anwachsen und die Oszillation solcher Blasen, die zu hohen Zug-, Scher- und Kompressionskräften führen und eine Dispergierung der Agglomerate zur Folge haben.

Zur allgemeinen Beschreibung eines Dispergierergebnisses kann die Partikelgröße  $X$  zum Beispiel als Funktion der Energiedichte angegeben werden, wie beim Konzept der volumenbezogenen Energie [48, 39].

$$X \propto P_V^{-b_1} \cdot t_V^{-b_2} \approx (P_V \cdot t_V)^{-b} \quad (2.7)$$

Mit  $P_V \cdot t_V = E_V$ : Energieeintrag pro dispergiertem Volumen

$P_V$ : Leistungseintrag pro dispergiertem Volumen

$t_V$ : mittlere Verweilzeit in der Dispergierzone

$b_1, b_2, b$ : charakteristische Exponenten

Dieses Modell stößt jedoch an seine Grenzen, wenn absatzweise betriebene Prozesse oder kontinuierliche Prozesse mit langer Verweilzeit in der Dispergierzone beschrieben werden sollen. Hier können die Verweilzeit und die Leistungsdichte für turbulente Strömungen nicht mehr in der Energiedichte zusammengefasst werden [39]. Ein weiterer entscheidender Nachteil dieses Modells ist, dass die charakteristischen Exponenten empirisch bestimmt werden müssen und nicht direkt mit einer physikalischen Größe des Prozesses verknüpft werden können.

Einen etwas anderen Ansatz liefert Winkler [49, 41]. Er beschreibt die Dispergierung von Pigmenten mithilfe von Rührwerkskugelmühlen durch eine Wahrscheinlichkeit, die sich aus zwei Einzelwahrscheinlichkeiten zusammensetzt, der Trefferwahrschein-



lichkeit und der Bruchwahrscheinlichkeit. Die Gesamtwahrscheinlichkeit  $P_T$  für Dispergierung kann dann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$P_T = \frac{N_d}{N_0} = p_t \cdot p_E = \left(1 - e^{-k \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_T} \cdot t}\right) \cdot \left(1 - e^{-a \cdot \frac{E}{\sigma \cdot V_T}}\right) \quad (2.8)$$

- mit
- $N_d$ : Anzahl der dispergierten Agglomerate
  - $N_0$ : Anzahl der ursprünglich vorhandenen Agglomerate
  - $p_t$ : Trefferwahrscheinlichkeit
  - $p_E$ : Bruchwahrscheinlichkeit
  - $V_{\text{eff}}$ : effektives Volumenelement
  - $V_T$ : gesamtes Volumen
  - $k \cdot V_{\text{eff}}$ : effektives Volumen pro Zeiteinheit
  - $a$ : Übertragungskonstante
  - $\sigma$ : Agglomeratfestigkeit

Eine gute Dispergierung wird diesem Modell zufolge erreicht, wenn hinreichend lange dispergiert wird, so dass alle Agglomerate getroffen werden und wenn die eingetragene Energie ausreichend ist, um die Agglomerate aufzubrechen. Dabei lassen sich alle Größen des Modells in der Gleichung (2.8) mit realen physikalischen Größen des Prozesses verknüpfen.

### 2.3 Ultraschalldispergierung

Als Ultraschall werden akustische Wellen mit Frequenzen von 20 kHz und größer bezeichnet. Ultraschallwellen hoher Intensität können chemische Reaktionen induzieren und zu zahlreichen physikalischen Prozessen führen. Einige Beispiele sind das kontrollierte Agglomerieren von Partikeln [50, 51], das Emulgieren mehrerer ineinander unlöslicher Flüssigkeiten [48], die gezielte Polymerisation von Monomeren [52, 53, 25], sowie die Oberflächenmodifizierung von Festkörpern [54]. In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit durch Ultraschall Partikelagglomerate zu dispergieren [45, 23, 55] näher untersucht. Dazu werden die Schallwellen in das zu dispergierende Gemisch aus Partikeln und Harz eingekoppelt. Dort breiten sie sich vorwiegend als Longitudinalwellen aus, da der Schubmodul in idealen Flüssigkeiten null

und selbst in viskoelastischen Gelen, wie z.B. Dispersionen, mit 50 bis 5000 Pa sehr gering ist und daher Transversalbewegungen kaum weitergeleitet werden [56, 57]. Die Longitudinalwellen manifestieren sich in Druckschwankungen. Der Druck  $p$  an einer bestimmten Stelle im flüssigen Medium ist die Summe aus dem hydrostatischen Druck  $p_h$  der Flüssigkeit und der durch die Schallwellen erzeugten periodischen Druckschwankung  $p_a$ :

$$p = p_h + p_a \quad (2.9)$$

Die periodische Druckschwankung  $p_a$  (mit der Amplitude  $p_A$ ) aufgrund der akustischen Welle ist dabei (wie in Bild 2.3 oben dargestellt) eine Funktion der Zeit  $t$  und der Frequenz  $f$  der Welle [58]:

$$p_a = p_A \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (2.10)$$

Es wechseln sich also Phasen mit Über- und Unterdruck periodisch ab. Die Amplitude dieses Schallwechseldrucks  $p_A$  lässt sich durch folgende Gleichung berechnen [71]:

$$p_A = \omega \cdot \rho \cdot c \cdot \xi \quad (2.11)$$

- Mit  $\omega$ : Kreisfrequenz der Ultraschallwellen, ( $\omega=2\cdot\pi\cdot f$ )  
 $\xi$ : räumliche Amplitude der Wellen  
 $\rho$ : Dichte des Mediums, in dem sich die Wellen ausbreiten  
 $c$ : Schallgeschwindigkeit im Ausbreitungsmedium

In der Überdruckphase kommt es zur Kompression der Flüssigkeit, in der Unterdruckphase des Schallfeldes kann es durch ein Absinken des lokalen Druckes unter den Dampfdruck des Fluids zur Bildung von Kavitationsblasen kommen [59]. Für chemische Effekte durch Ultraschall betonen Suslick und Price [54], dass diese nicht durch eine Wechselwirkung der akustischen Welle mit Atomen oder Molekülen des beschallten Mediums und damit verbundenen Resonanzphänomenen hervorgerufen werden, sondern dass ihre alleinige Ursache die Kavitation ist. Die Wirkung der Kavitation beruht dabei auf der Entstehung hoher Temperaturen und Drücke und den durch die Schockwellen hervorgerufenen hohen Partikelgeschwindigkeiten. Sind die beim Kollabieren der Kavitationsblasen entstehenden Kräfte groß genug, so können dabei im Harz befindliche Partikelagglomerate aufgebrochen werden. Dieser Zu-

sammenhang zwischen Druckschwankungen durch die Schallwelle, Kavitationsblasenbildung und Wirkung auf Agglomerate ist in Bild 2.3 schematisch dargestellt.

Man unterscheidet drei Typen von Kavitationsblasen [58]:

- echte Kavitäten (Hohlräume)
- mit Dampf der Flüssigkeit gefüllte Blasen
- mit einem in der Flüssigkeit vorhandenen Gas gefüllte Kavitationsblasen
- Kombinationen aus b) und c)

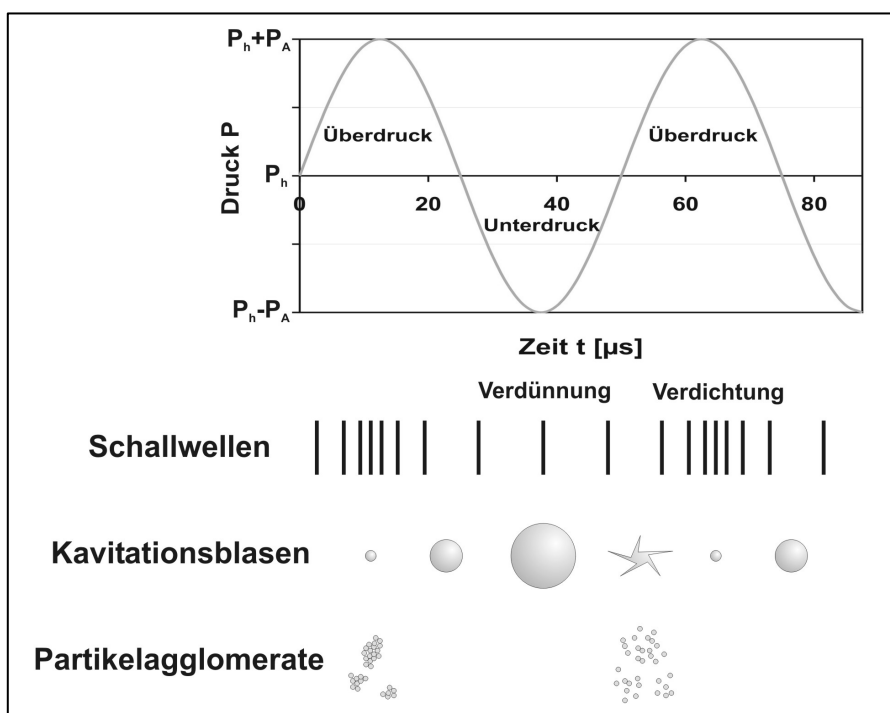


Bild 2.3: Schematische Darstellung der Dispergierwirkung von Ultraschall

Durch Trägheitseffekte können kleine Kavitationsblasen im Ultraschallfeld schnell anwachsen, wenn ihre Expansionsrate groß genug ist, so dass sie in der Überdruckphase nicht mehr ausreichend Zeit zum Schrumpfen haben. Ab einer kritischen Größe, die bei Schallwellen von 20 kHz bei ca. 170 µm liegt, befindet sich die Kavitationsblase in Resonanz mit dem Schallfeld und kann so effizient Schallenergie absorbieren. Dadurch wächst die Kavität in einem einzigen Ultraschallzyklus sehr schnell an, bis der Druck der umgebenden Flüssigkeit zu groß wird und die Blase implodiert [60]. Bei diesem Kollaps kommt es zu einem sog. Hot-spot, d.h. es entstehen kurzfristig sehr große Drücke und Temperaturgradienten in unmittelbarer Nähe der kollabierenden Kavität. Flint und Suslick bestimmten die Temperatur der Kavita-

tion beim Kollaps mithilfe von Sonolumineszenz in Silikonöl zu  $T=5000\text{K}$  [61]. Bei Messungen in Wasser fanden Didenko et al. heraus, dass die Temperatur in diesem Medium während des Hot-spots  $T=(4300\pm 200)\text{K}$  beträgt [62]. Als Folge dieser extremen Bedingungen konnten Liu et al. eine Änderung der Oberflächenspannung, Viskosität und des Benetzungsverhaltens von Aramid-Fasern in Epoxidharz beobachten [63].

Durch diesen Hot-spot lässt sich die Zerkleinerung von in der Flüssigkeit befindlichen Partikelagglomeraten wie in Bild 2.4 dargestellt erklären. Beim Kollaps der Kavitationsblasen breiten sich Druckwellen im Medium aus. Die Partikelagglomerate sind aufgrund der daraus resultierenden Druckunterschiede einem Druckgradienten ausgesetzt, der zu Zug-, Druck- sowie Scherkräften auf das Agglomerat führen kann. Sind diese Kräfte hinreichend groß, kommt es zu einer Aufspaltung der Agglomerate. Außerdem werden durch die Druckwellen Kollisionen zwischen Agglomeraten, Partikeln und Behälterwänden induziert, die ebenfalls eine Separierung der einzelnen Partikel der Agglomerate zur Folge haben können.

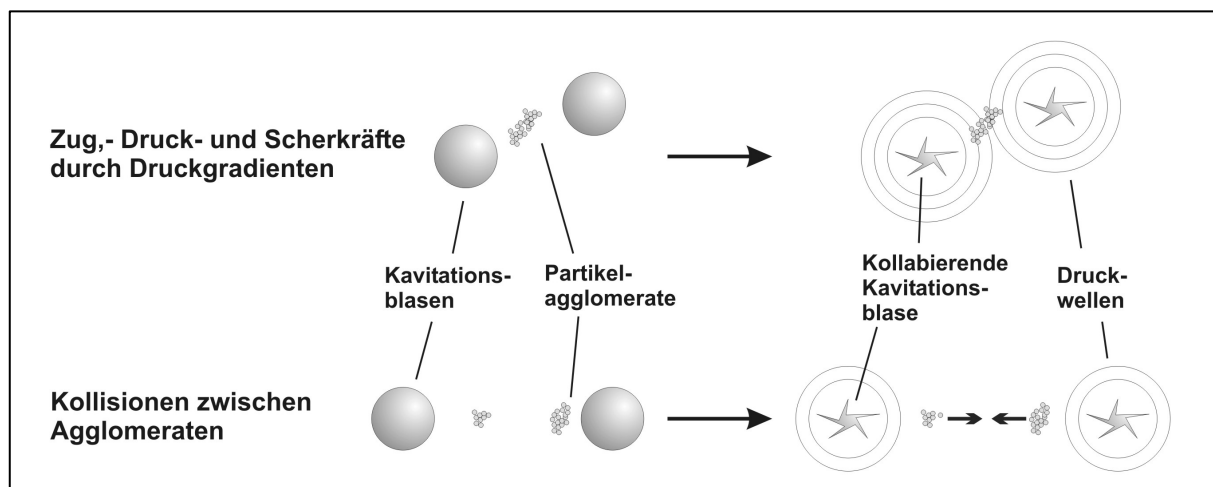


Bild 2.4: Mechanismen der Zerkleinerung von Agglomeraten durch Ultraschall

Neben der anerkannten Theorie des Hot-spots existiert noch ein weiteres Modell, das von einigen Wissenschaftlern zur Erklärung der ultraschallbedingten Phänomene postuliert wird. Margulis [64] und Lepoint und Mullie [65] behaupten, dass ein wirklicher Kollaps der Blasen meistens nicht stattfindet, sondern dass die Kavitäten beim Anwachsen asymmetrisch und damit instabil werden und dann in mehrere kleinere Blasen aufspalten. Die dabei beobachteten physikalischen und chemischen Effekte führen sie auf elektrische Ladungen zurück. Dieses elektrische Modell geht davon

aus, dass sich auf den Kavitäten unkompensierte elektrische Ladungen (durch Ionen und Dipole) befinden. Diese elektrischen Ladungen führen zu einer Ein-Elektroden-Entladung und dieser Ungleichgewichtsprozess hat die Anregung und Ionisation der angrenzenden Moleküle zur Folge. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Theorien besteht darin, dass bei der Hot-spot-Theorie eine Wechselwirkung zwischen Molekülen stattfindet, während bei der elektrischen Theorie Elektronen mit Molekülen interagieren [64].

Die Schwelle, oberhalb der in einem flüssigen Medium Kavitation auftritt, hängt von verschiedenen Faktoren ab [58]:

- Temperatur
- Viskosität
- Dampfdruck
- Oberflächenspannung

Dabei kann die Temperatur der Flüssigkeit die drei anderen Faktoren beeinflussen. Eine Temperaturerhöhung kann zu einem erhöhten Dampfdruck, einer geringeren Viskosität und einer geringeren Oberflächenspannung führen. Alle diese Faktoren setzen die Kavitationsschwelle herab [66, 58]. Gleichzeitig hat eine Temperaturerhöhung die Konsequenz, dass mehr Dampf in die Kavitationsblasen eintritt und so den Kollaps dämpft, d.h. es kommt zwar zu mehr Kavitationsphänomenen, ihre Intensität wird jedoch durch den gedämpften Kollaps verringert [54]. Aufgrund dieser gegenläufigen Effekte berichten Raman und Abbas von der Existenz einer optimalen Temperatur für die Aufspaltung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln in Wasser [66]. Löning et al. konnten sogar einen Abfall der kalorimetrisch bestimmten eingebrachten Ultraschalleistung mit steigender Temperatur bei Wasser beobachten [67].

Auch die Ultraschallfrequenz hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kavitation. So haben die Kavitationsblasen bei einer niedrigeren Schallfrequenz mehr Zeit zur Expansion und können daher größere Durchmesser erreichen. Bei hohen Schallfrequenzen und einer hohen Viskosität der beschallten Flüssigkeit hingegen können die Trägheitskräfte so groß sein, dass sich nur eine resonante (oder auch stabile Kavitation genannt), jedoch keine transiente Kavitation ausbildet. Das bedeutet, dass die Größe der Kavitäten periodisch schwingt, es kommt jedoch nicht zum Kollaps. Trotz-

dem haben Entezari und Kruus herausgefunden, dass die Rate ihrer sonochemisch induzierten Reaktion bei 900 kHz höher ist als bei 20 kHz. Der Prozess scheint bei der höheren Frequenz effizienter zu sein, obwohl die resonante Kavitation vorherrscht [68]. Auch Renaudin et al. beobachteten, dass die Zersetzungsrates von aromatischen Verbindungen von der Ultraschallfrequenz abhängt und dass bei einer Frequenz von 500 kHz die Rate höher ist als bei 20 kHz [69]. Im Gegensatz dazu konnten Löning et al. bei Leistungsmessungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln bei einer geringen Frequenzänderung von 20 auf 30 kHz keinen Einfluss der Ultraschallfrequenz auf die kalorimetrische Leistung feststellen [67]. Pohl et al. beobachteten ebenfalls, dass das Dispergierergebnis der Nanopartikel in wässriger Lösung nicht von der Frequenz abhängt [70]. Bei der Dispergierung in hochviskosen Flüssigkeiten ist daher davon auszugehen, dass eine Erhöhung der Frequenz keine Effizienzsteigerung mit sich bringt, sondern sich aufgrund der großen Trägheitseffekte eher negativ auswirkt.

Anhand all dieser Beispiele erkennt man, wie komplex der Ultraschalldispergierprozess ist, da viele verschiedene Parameter, die gleichzeitig auch untereinander wechselwirken, den Vorgang beeinflussen. Daher ist es notwendig den Prozess für jedes zu dispergierende System neu zu optimieren.

Um die Dispergierung mit Ultraschallwellen zu quantifizieren, lässt sich der Energie- oder der Leistungseintrag kalorimetrisch bestimmen. Durch Messung der Temperaturerhöhung  $\Delta T$  bei Beschallung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge der Masse  $m$  erhält man über die Beziehung in Gleichung (2.12) die eingetragene Wärmenergie  $W$  [70, 71, 66, 69].

$$W = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (2.12)$$

Dabei ist  $c_p$  die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck. Mithilfe der Gleichung

$$P = \frac{W}{t} \quad (2.13)$$

lässt sich die in das flüssige Gemisch eingetragene Leistung bestimmen.

$$P = \frac{c_p \cdot m \cdot \Delta T}{t} \quad (2.14)$$

Bezieht man die eingebrachte Leistung  $P$  auf die beschallte Masse  $m$ , so erhält man die Leistungsdichte.

$$p_{\text{th}} = \frac{P}{m} = \frac{c_p \cdot \Delta T}{t} \quad (2.15)$$

Schließlich lässt sich mithilfe der elektrischen Eingangsleistungsdichte der Wirkungsgrad des Ultraschalldispergierprozesses bestimmen. Die Effizienz des Ultraschallsystems ist dann [67]:

$$\eta^* = \frac{p_{\text{ein}}}{p_{\text{el}}} \quad (2.16)$$

Mit  $\eta^*$ : Wirkungsgrad

$p_{\text{ein}}$ : Leistungsdichte der eingetragenen Leistung

$p_{\text{el}}$ : elektrische Eingangsleistungsdichte

Bisher liegen nur wenige Studien über die Effizienz von Ultraschallverfahren vor, weil es schwierig ist die komplexe Wechselwirkung zwischen Ultraschallquelle und beschalltem Medium zu beschreiben und die wahre sonochemische Leistung zu messen [67]. Systematische Studien über den Einfluss verschiedener Parameter wie Zeit, Temperatur und Leistung auf die Dispergierung von Nanopartikeln liegen bislang nur für die Verarbeitung in wässriger Lösung vor [70, 66], jedoch nicht für hochviskose Flüssigkeiten wie Epoxidharz.

Die Literaturangaben über die verwendeten Beschallungszeiten, die zu einem Dispergiererfolg in Polymeren geführt haben, sind sehr unterschiedlich. Burnside und Giannelis dispergierten ihre Schichtsilikate nur zwei Minuten lang in Polydimethylsiloxan [72] und Wang et al. beschallten ihre  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel 10 Minuten in n-Butylacrylat und Cetyl-Trimethylammonium-Bromid [52]. Park et al. fanden heraus, dass die optimale Dispergierzeit für Eisenoxid-Nanopartikel in Epoxy-Vinylester zwischen 8 und 15 Minuten liegt [73]. Andere Wissenschaftler dispergierten jedoch deutlich länger mit Ultraschall bei der Herstellung ihrer polymeren Nanoverbundwerkstoffe. So waren es bei Mahfuz et al. 30 Minuten [23] und bei Xia und Wang ca. eine Stunde [53], wobei hier allerdings schon die Polymerisation induziert wurde. Auch Xia et al. wendeten bis zu 60 Minuten Ultraschall zur Dispergierung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelagglomeraten in n-Butyl-Acrylat (BA) und Methyl-

Methacrylat (MMA) und nachfolgender Polymerisation an [25]. Yong und Hahn beschallten ihre SiC/Vinylester-Mischung ebenfalls eine Stunde lang [74]. Auch wenn man die Dispergierung von Nanoverstärkungsstoffen in der gleichen Polymermatrix, z.B. in dem in dieser Arbeit verwendeten Epoxidharz, recherchiert, findet man sehr unterschiedliche Zeitangaben über die Beschallung. So kamen Rodgers et al. zu dem Ergebnis, dass 30 Minuten die optimale Beschallungszeit für die Dispergierung von SiC-Nanopartikeln in Epoxidharz ist [75]. Xu et al. konnten hingegen eine Beeinträchtigung des mechanischen Eigenschaftsprofils der Werkstoffe durch zu lange Ultraschalldispergierung feststellen. Nach fünfminütiger Beschallung zeigte sich eine Steigerung der Werkstoffkennwerte von Graphit-Nanofasern in Epoxidharz, während die Eigenschaften nach zwanzigminütiger Dispergierung wieder schlechter wurden [45]. Auch West und Malhotra beobachteten eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nach 5 Minuten Ultraschallanwendung und eine Verschlechterung nach bereits 10 Minuten, die vermutlich auf eine Degradation des Harzes zurückzuführen ist, trotz einer verbesserten Dispergierung gegenüber 5 Minuten [55]. Im Gegensatz dazu haben Yasmin et al. Nano-Schicht-Graphit mehrere Stunden in Epoxidharz dispergiert [76]. Einen etwas anderen Ansatz verfolgten Sandler et al., die Carbon-Nanotubes in Ethanol eine Stunde mit einem Ultraschallbad dispergierten und erst im Anschluss das Epoxidharz hinzufügten und das Lösungsmittel bei 80°C verdampften [77].

Eine systematische Variation der Ultraschalldispergierzeit bei der Herstellung von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen ist notwendig, um die optimale Dispergierzeit zu bestimmen, die zu einer ausreichenden Aufspaltung der Agglomerate, jedoch noch zu keiner messbaren chemischen Degradation der Harzmoleküle führt. Bei der Beschallung von ungefüllten Polymeren wurden nämlich sowohl positive als auch negative Effekte beobachtet. So haben Rodgers et al. gezeigt, dass sich die mechanischen Eigenschaften von reinem Epoxidharz durch Ultraschallbehandlung verbessern lassen [75]. Huang et al. beobachteten eine Änderung der Viskosität und der Oberflächenspannung von Epoxidharz durch Ultraschall [78]. Durch die extremen Bedingungen, die beim Kollaps der Kavitäten herrschen, kann es allerdings auch zu einer Morphologieänderung des Polymers und damit zu einer Degradation kommen. Suslick und Price berichten von der Degradation von Polymermolekülen in Lösungsmitteln oder wässriger Lösung durch Ultraschall. Hierbei wurde die Bildung von freien



Radikalen beobachtet. Aus diesem Grund kann Ultraschall auch zum Recycling von Gummiabfällen, z.B. von alten Autoreifen, eingesetzt werden, da die Kombination von Druck und Hitze zu einem Aufbrechen der Polymerketten führt [54]. Generell wurde die Bildung von freien Radikalen in organischen Flüssigkeiten bei der ultraschallinduzierten Kavitation beobachtet [60]. Liu et al. untersuchten jedoch mithilfe von FT-IR-Spektroskopie den Einfluss der Ultraschallbehandlung mit einer Amplitude von 30  $\mu\text{m}$  und konnten keine chemische Veränderung der Molekülstruktur des Epoxidharzes beobachten [63]. Neben der Vermeidung von chemischen Veränderungen der Polymermatrix sind kurze Dispergierzeiten auch aus wirtschaftlichen Gründen erstrebenswert.

Ein weiterer in dieser Arbeit unerwünschter Effekt der Ultraschallwellen ist die Aggregation von Partikeln durch die Druckwellen, die beim Hot-spot entstehen. Partikel, die sich in der Nähe einer kollabierenden Kavitationsblase befinden, erfahren eine Beschleunigung und können in der Folge mit anderen Partikeln kollidieren. Ist die Partikelgeschwindigkeit ausreichend groß und wird die gesamte kinetische Energie beim Stoß in Wärme umgewandelt, so schmelzen die Partikel auf und aggregieren beim Erstarren. Prozorov et al. schätzten die durch die Kavitation induzierten Partikelgeschwindigkeiten durch folgende Gleichung ab, indem sie annahmen, dass in dem Partikel-Flüssigkeits-Gemisch eine laminare Strömung vorherrscht [50]:

$$v \approx \frac{p \cdot r}{6 \cdot \eta} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{9 \cdot \eta \cdot \Delta t}{2 \cdot \rho \cdot r^2}} \right] \quad (2.17)$$

Mit  $r=X/2$ : Partikelradius

$p$ : mittlerer Druck der Schallwelle

$\rho$ : Dichte der Partikel

$\eta$ : Viskosität der Partikel-Flüssigkeits-Mischung

$\Delta t$ : Dauer der Beschleunigungszeit durch die Schallwellen

Aus Gleichung (2.17) erkennt man, dass die Partikelgeschwindigkeit vom Partikelradius, der Partikeldichte und der Viskosität der Partikel-Flüssigkeits-Mischung abhängt. Dabei ist die Geschwindigkeit der Partikel umso größer, je größer ihr Radius ist. Sind die Partikel kleiner als 100 nm, so kommt es im Allgemeinen nicht zu einer Aggregation. Zudem ist eine geringe Viskosität für das Erreichen hoher Partikelge-

schwindigkeiten notwendig. Ab einer kritischen Partikelgeschwindigkeit  $v_c$ , die sich durch Gleichung (2.18) berechnen lässt und die Prozorov et al. für Zink-Partikel mit ca. 728,5 m/s angeben, aggregieren die Partikel [50].

$$v_c = \sqrt{2 \cdot \sqrt{c_p \cdot (T_m - T_b) + L}} \quad (2.18)$$

Mit  $c_p$ : spezifische Wärme bei konstantem Druck der Partikel

$T_m$ : Schmelztemperatur der Partikel

$T_b$ : Temperatur der Mischung

L: Schmelzwärme

## 2.4 Beeinflussung der Vernetzung des Polymers durch Nanopartikel

Der Vernetzungsprozess von Epoxidharz und Polyaminhärter ist eine exotherme Polyaddition, bei der die funktionellen Gruppen von Harz und Härter eine chemische Bindung eingehen, wie in Bild 2.5 dargestellt. Die dabei entstehenden OH-Gruppen wirken als Katalysatoren und beschleunigen die Reaktion weiter, d.h. die Vernetzung ist autokatalytisch. Dabei bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus, welches sich nicht mehr aufschmelzen lässt. Im Idealfall besteht ein vernetzter duroplastischer Werkstoff aus einem einzigen Molekül. Die Aushärtungsreaktion wird oft thermisch induziert und erfolgt in zwei Schritten: zunächst gelieren die Werkstoffe, bevor anschließend die „Verglasung“ beginnt. Beim Gelieren bildet sich ein dreidimensionales Molekülnetzwerk im Werkstoff aus, wobei sich während dieser Reaktion die Glasübergangstemperatur  $T_G$  und die Aushärtetemperatur annähern. Sind  $T_G$  und Reaktionstemperatur ungefähr gleich groß, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering, da die Molekülketten kaum noch mobil sind [79]. Beim ausgehärteten Werkstoff ist die Glasübergangstemperatur, bei dem das Polymer vom hartelastischen in den gummielastischen Zustand übergeht, ein Maß für den Vernetzungsgrad. Je höher der Aushärtegrad des Werkstoffs, desto höher ist auch die Glasübergangstemperatur [80].

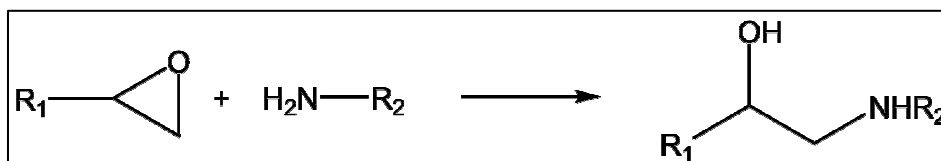


Bild 2.5: Vernetzungsreaktion von Epoxidharz mit Aminhärter

Nanopartikel können den Vernetzungsprozess von Duroplasten beeinflussen. So haben Park et al. eine zunehmende Verzögerung der Aushärtereaktion mit steigendem Partikelgehalt von Eisenoxid-Nanopartikeln festgestellt. Dies manifestierte sich in einer Verschiebung der Peak-Temperatur bei der DSC-Messung des Aushärteprozesses hin zu höheren Werten [73]. Yong und Hahn berichten bei Vinylester von einer Verzögerung der chemischen Reaktion durch SiC-Nanopartikel, die sie auf eine Behinderung der Mobilität der Polymermoleküle durch die Verstärkungsstoffe zurückführen [74]. Im Gegensatz dazu wurde bei Nanoverbundwerkstoffen mit Schichtsilikaten und Epoxidharz eine Beschleunigung des Vernetzungsprozesses beobachtet [81, 16]. Seo und Kim führen dies auf die OH-Gruppen zurück, die sich auf der Oberfläche ihrer Partikel befinden, und als Katalysator wirken [81]. Roman et al. erklären ihre Beobachtungen dadurch, dass Schichtsilikate die Homopolymerisation des Epoxidharzes begünstigen. Sie beobachten gleichzeitig ein Absinken der Glasübergangstemperatur, hervorgerufen durch den Aminüberschuss aufgrund der Homopolymerisation der Epoxy-Gruppen. Das bedeutet, dass die durch die Schichtsilikate induzierte Homopolymerisation des Harzes die Reaktion zwischen Harz und Härter behindert und deshalb auch die spätere Struktur des Werkstoffs verändert [16]. Hutchinson et al. berichten sogar von einem Härtingsprozess von Epoxidharz mit Schichtsilikaten ohne Zugabe von Härter aufgrund der durch die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe induzierten Homopolymerisation [82]. Auch sphärische Silica-Nanopartikel können die Homopolymerisation von Epoxidharz induzieren. Durch den damit verbundenen Amin-Überschuss bildet sich zwischen Nanopartikeln und Matrix eine aminreiche Zwischenschicht, die mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops beobachtet werden kann [83]. Solch ein Aminüberschuss in der Nähe der Oberfläche der Verstärkungsstoffe kann zu einer Beschleunigung der Reaktionsrate bei der Aushärtung führen [84]. Zhang et al. härteten ihre Epoxy-SiO<sub>2</sub>-Nanoverbundwerkstoffe zwar mit einem Anhydridhärter aus, stellten aber dennoch fest, dass sich eine Interphase um die Silica-Nanopartikel ausbildet und die Glasübergangstemperatur mit steigendem Partikelgehalt absinkt [20]. Im Gegensatz dazu beobachteten Johnson et al. bei derselben Partikelart (Silica-Nanopartikel, Nanopox F400) in Epoxidharz keinen Einfluss der Partikel auf die Glasübergangstemperatur und konnten auch keinen Hinweis auf die Ausbildung einer Interphase finden [85]. Die Wechselwirkung zwischen Verstärkungsstoffen und Polymer scheint demnach sehr komplex

zu sein und hängt mit Sicherheit in starkem Maße von der Oberflächenbehandlung der Partikel und deren Wechselwirkung mit der Matrix ab. Wetzel et al. beobachteten einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von Epoxidharz durch die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw. von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln, was auf eine höhere Vernetzungsdichte hinweist. Da der Anstieg der Glasübergangstemperatur für die kleineren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (13 nm) höher war als für die 200 bis 500 nm großen  $\text{TiO}_2$ -Partikel, schließen sie auf einen Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche der Verstärkungsstoffe [18]. Auch Vassileva und Friedrich beobachten einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Epoxy-Nanoverbundwerkstoffen mit steigendem Partikelgehalt, die sie auf eine Behinderung der Beweglichkeit der Polymerketten durch die steifen Nanopartikel zurückführen. Mithilfe der Messung der Dämpfung bei der dynamisch mechanischen Thermoanalyse schließen sie auf die Existenz einer Interphase zwischen Polymer und Matrix, deren Durchmesser vom Partikelgehalt abhängt und in der die Epoxidharzketten immobilisiert sind [86].

Um den Einfluss der Verstärkungsstoffe auf den Aushärtungsprozess zu untersuchen, können DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt werden. Diese Kurven lassen sich mithilfe der Kissinger-Gleichung [87, 88, 89] (2.19) auswerten, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen.

$$\ln \frac{h}{T_p^2} = -\frac{\Delta E}{R \cdot T_p} + \ln \frac{v \cdot R}{\Delta E} \quad (2.19)$$

- Mit
- h: Heizrate
  - $T_p$ : Peak-Temperatur
  - R: allgemeine Gaskonstante
  - $\Delta E$ : Aktivierungsenergie
  - v: Frequenz-Faktor

Dazu wird  $\ln(h/T_p^2)$  gegen  $1/(R \cdot T_p)$  aufgetragen und  $\Delta E$  aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt. Die Aktivierungsenergie gibt an, welche Energie dem System zugeführt werden muss, um einen reaktionsfähigen Zustand zu erreichen [90].

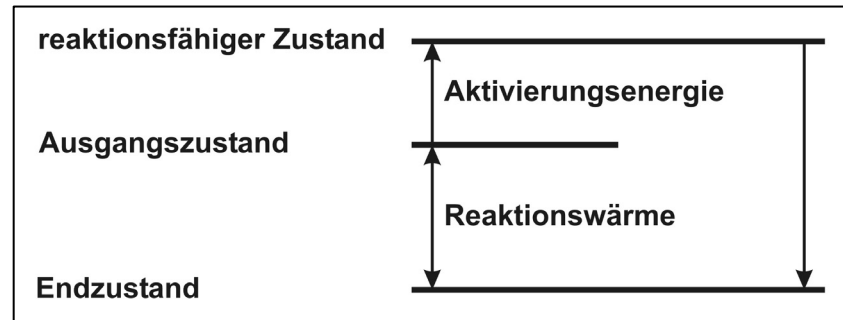


Bild 2.6: Schema zur Erklärung der Aktivierungsenergie bei einer exothermen Reaktion

Die Bedeutung dieser Energie für die exotherme Reaktion ist schematisch in Bild 2.6 dargestellt. Die bei der Reaktion frei werdende Reaktionswärme ist ein Maß für die Anzahl der chemischen Bindungen, die während der Reaktion geknüpft werden [89], d.h. je größer die Reaktionswärme, umso höher ist der Vernetzungsgrad des Werkstoffs.

## 2.5 Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen durch nanoskalige Verstärkungsstoffe

Durch die Einarbeitung von nanoskaligen Verstärkungsstoffen in polymere Matrices lassen sich gegenüber konventionellen Verbundwerkstoffen mit Füllstoffen im Mikrometerbereich zum Teil vollständig neue Eigenschaften erzielen [2, 3]. So konnte beispielsweise eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit abnehmender Partikelgröße beobachtet werden [91, 22, 6, 92]. Es ist insbesondere möglich simultan die Steifigkeit und die Zähigkeit zu steigern, was bei konventionellen Verstärkungsstoffen in diesem Maße und bei vergleichbaren Partikelgehalten nicht möglich ist [21, 4, 5, 6]. Auch wenn für eine exaktere Beschreibung der Wirkungsweise der Nanopartikel die Quantenmechanik unerlässlich ist, da diese Verstärkungsstoffe nur wenig größer sind als die Atome, aus denen sie bestehen, gibt es doch einige anschauliche Erklärungen für die besonderen Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen.

Eine wichtige Rolle für die Wirkung der Nanopartikel spielt mit Sicherheit ihre im Vergleich zu konventionellen Verstärkungsstoffen enorme spezifische Oberfläche [4, 23, 18]. Einige Mechanismen, die bei Mikropartikeln bekanntermaßen zu einer Zähigkeitssteigerung führen, wie z.B. Partikelablösung, hängen von der Größe der Oberfläche ab [27]. Für nicht oberflächenmodifizierte Carbon-Nanotubes konnten Fiedler

et al. den gleichen Zähigkeitsanstieg wie für sphärisches Carbon Black beobachten, woraus sie schlossen, dass die Verstärkung durch die große Oberfläche im Allgemeinen und nicht durch das Aspektverhältnis verursacht wird [27]. Aufgrund der geringen Größe von Nanopartikeln sind die Mehrzahl der Atome bzw. Moleküle Oberflächenatome (*/-moleküle*). Eine gute Separierung und homogene Verteilung der Verstärkungsstoffe im Polymer vorausgesetzt, bildet sich dadurch eine große Zwischenschicht zwischen Partikeln und Matrix, an der Wechselwirkung stattfinden kann. Eine gute Partikel-Matrix-Anhaftung kann somit die Eigenschaften des Werkstoffs entscheidend beeinflussen. Diese lässt sich durch eine Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel, die zusätzlich auch die Dispergierung erleichtern kann, positiv beeinflussen [27, 26]. Eine Partikel-Matrix-Wechselwirkung kann sich beispielsweise in der Ausbildung einer aminreichen Interphase zwischen Verstärkungsstoffen und Matrix manifestieren, wie von Rosso und Ye bei der Einarbeitung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Epoxidharz beobachtet wurde [83]. Die beobachteten Eigenschaftssteigerungen führen sie auf diese Morphologieänderung durch die Nanopartikel zurück.

Rodgers et al. erklären die besseren Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen dadurch, dass die Größenordnung der Nanopartikel der der Ketten und Verschlaufungen der Polymermoleküle entspricht, weshalb sie sich dort platzieren und, im Gegensatz zu Mikropartikeln, besser mit dem Polymer wechselwirken können [75]. Aufgrund ihrer geringen Größe behindern sie die Matrixdeformation beim Werkstoffversagen nicht. Außerdem induzieren die nanoskaligen Verstärkungsstoffe nur geringe Spannungskonzentrationen, was nur zur Bildung von subkritischen Rissen und Hohlräumen führt, die die Vereinigung zu kritischen Rissen hinauszögern [18].

Die Verstärkungswirkung von Nanopartikeln in polymeren Matrices konnte bereits durch viele Versuche bestätigt werden. So konnten beispielsweise Mahfuz et al. eine Steigerung der Druckfestigkeit um 45% gegenüber dem Reinpolymer bei der Einarbeitung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Polyurethan-Schaum erreichen [23]. Und Wu et al. berichten von einer simultanen Verbesserung von Zugelastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit durch SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Polypropylen [93].

Insbesondere für das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Epoxidharz wird in der Literatur von Eigenschaftssteigerungen durch das Einarbeiten von nanoskaligen Ver-

stärkungstoffen berichtet. Zunjarrao et al. erzielten mit einem Nanoverbundwerkstoff aus Epoxidharz und Schichtsilikaten eine Steigerung der Bruchzähigkeit um 35% gegenüber dem Reinharz [94]. Yasmin et al. berichten von einer Steigerung des Zugmoduls von Epoxidharz-Verbundwerkstoffen mit den gleichen Verstärkungstoffen mit steigendem Partikelgehalt. Allerdings nehmen Bruchspannung und Bruchdehnung gleichzeitig ab. Der Anstieg des Moduls ist bei diesen Werkstoffen von der Dispergierung abhängig und ist umso größer, je besser die Verstärkungstoffe separiert und verteilt sind [44]. Dies weicht jedoch von den Beobachtungen von Wetzal et al. ab, die konstatieren, dass der Elastizitätsmodul im allgemeinen unabhängig von der Partikelgröße ist [18]. Liu et al. gelang mit den Schichtsilikaten eine gleichzeitige Verbesserung von Kompressionsmodul und Bruchzähigkeit in Epoxidharz-Proben. Hierbei ließ sich durch die Oberflächenmodifizierung der Verstärkungstoffe eine weitere Steigerung erzielen [95]. Auch durch die Einarbeitung von Carbon-Nanotubes (CNT) lassen sich die mechanischen Eigenschaften von Epoxidharz verbessern. Insbesondere führen CNTs zu einer Steigerung der Bruchzähigkeit, wie Fiedler et al. gezeigt haben [27]. Als sphärische Verstärkungstoffe im Nanometermaßstab kommen sehr häufig Silica-Partikel ( $\text{SiO}_2$ ) zum Einsatz. Sie ermöglichen eine simultane Steigerung der Steifigkeit (Elastizitätsmodul) und der Zähigkeit des Epoxidharzwerkstoffs [85, 20, 92]. Insbesondere haben Ragosta et al. gezeigt, dass die Bruchzähigkeit durch  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel in Epoxidharz in höherem Maße gesteigert werden kann als durch Silica-Mikropartikel [92]. Auch durch Alumina- ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und die in dieser Arbeit eingesetzten Titandioxid-Nanopartikel ( $\text{TiO}_2$ ) können Steigerungen der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. So berichten Wetzal et al. von einer simultanen Erhöhung des Biege-Elastizitätsmoduls, der Biegefestigkeit und der Bruchzähigkeit sowohl durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - als auch durch  $\text{TiO}_2$ -Partikel [18]. Auch Englert et al. konnten eine gleichzeitige Verbesserung von Biege-Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit und spezifischer Verschleißrate durch  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel nachweisen [96]. Das in der vorliegenden Arbeit ebenfalls im Nanometermaßstab eingesetzte Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) kann als Verstärkungstoff in Epoxidharz sowohl die Schlagzähigkeit, die Zugfestigkeit, den Zug-Elastizitätsmodul als auch den Biege-Elastizitätsmodul steigern, wie Riedel et al. und Mahrholz et al. gezeigt haben [97, 98]. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass der Elastizitätsmodul, die Festigkeit und die Bruchzähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen mit steigendem Partikelgehalt an-

steigen. Allerdings stellten Rodgers et al. fest, dass dies zumindest für Siliciumcarbid (SiC) nur bis zu einem gewissen Verstärkungsstoffgehalt gilt. Darüber wird die Dispergierung immer schwieriger und es treten negative Effekte durch die Agglomerate auf [75].

Die oben genannten Beispiele für die Verstärkung von Epoxidharz durch Partikel zeigen, dass eine Änderung der Bruchmechanismen von Verbundwerkstoffen gegenüber dem reinen Polymer stattfindet. Für konventionelle Verbundwerkstoffe mit mikroskaligen Verstärkungsstoffen sind die Verstärkungsmechanismen, nämlich inelastische Matrixdeformation und Rissbildung, Partikelablösung, Rissablenkung, crack pinning, Faserauszug, Abstumpfung der Risspitze und Partikeldeformation, bereits seit einigen Jahrzehnten bekannt [27, 99]. Da z.B. die Zugfestigkeit von Verbundwerkstoffen stark vom Durchmesser der Verstärkungsstoffe abhängig ist [6], wäre es möglich, dass bei Nanoverbundwerkstoffen andere Verstärkungsmechanismen relevant sind oder die Anteile der bekannten Mechanismen an der Verstärkungswirkung anders verteilt sind. Johnsen et al. [85] haben die Verstärkungsmechanismen von Silica-Nanopartikeln in Epoxidharz systematisch untersucht und kamen zu dem Ergebnis, dass die Partikelablösung, die mit Rissbildung und einer plastischen Deformation im angrenzenden Material einhergeht, den Hauptanteil zur Zähigkeitssteigerung liefert. Es konnten keine Hinweise gefunden werden, dass die Nanopartikel zu crack-pinning führen und Rissablenkung scheint nur einen kleinen Beitrag zur Verstärkung zu leisten. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Wetzel et al. [18] bei der Analyse der Bruchmechanismen von  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln in Epoxidharz. Sie stellten fest, dass bei größeren Partikeln im Bereich von 300 nm crack-pinning eindeutig als Verstärkungsmechanismus auftritt, während bei kleineren Partikeln, deren Durchmesser unter 50 nm liegt, nicht klar ist, ob crack-pinning stattfindet. Als Verstärkungsmechanismen der Nanopartikel scheinen vor allem Rissablenkung und Partikelablösung relevant zu sein. Im Gegensatz zu Johnsen et al. berichten Wetzel et al. jedoch, dass die Rissablenkung durch die Nanopartikel die Hauptursache der Zähigkeitssteigerung ist, was sie durch Messungen der Oberflächenrauigkeit bestätigen. Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, berichten einige Autoren von der Bildung einer Interphase um die Nanopartikel [83, 86], in der die Epoxidharzmoleküle immobilisiert sein können. Bei Untersuchung des Partikelabstandes in Abhängigkeit vom Partikelgehalt stellten Zhang et al. fest, dass ab einem



kritischen Verhältnis von Abstand zu Größe drastische Änderungen der mechanischen Eigenschaften, in diesem Falle des Elastizitätsmoduls und der Bruchzähigkeit, auftraten, woraus sie folgerten, dass bei hohen Partikelgehalten die Partikelabstände so gering sind, dass die Interphase die Bruchmechanismen dominiert [20]. Im Gegensatz dazu konnten Johnsen et al. jedoch keinen Hinweis auf die Bildung einer Interphase, in der das Polymer immobilisiert ist, bei SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Epoxidharz finden [85].

## **2.6 Schlussfolgerung**

Insgesamt wurde bereits von zahlreichen Autoren gezeigt, dass durch den Einsatz von Nanopartikeln in Epoxidharz eine simultane Steigerung mehrerer mechanischer Eigenschaften erzielt werden kann. Die Ultraschalldispersion als alternative, zeitökonomische Herstellungsmethode solcher Werkstoffe wurde bis jetzt jedoch nicht systematisch untersucht. Insbesondere der Einfluss verschiedener Parameter wie z.B. der Amplitude oder der Dispergierzeit auf das Dispergierergebnis sowie die Übertragbarkeit solcher Werte auf andere Partikel-Harz-Systeme ist nicht geklärt und es fehlt ein Modell zur Verknüpfung der physikalischen Prozessgrößen mit dem Dispergierergebnis (Partikelgröße), das Vorhersagen für weitere Versuche erlaubt.



### 3 Experimentelles

#### 3.1 Werkstoffe

##### 3.1.1 Harz-Härter-Systeme

Diese Arbeit befasst sich mit der Ultraschalldispergierung von nanoskaligen Verstärkungsstoffen in Epoxidharz und dem resultierenden werkstofflichen Eigenschaftsprofil. Für die Dispergierversuche, deren Ziel die Optimierung der Ultraschallprozessparameter ist, wurde ein bifunktionales Epoxidharz (Diglycidyl Ether of Bisphenol A, DGEBA, Typ: Epilox A 19-03, Hersteller: Leuna-Harze GmbH [100]), das in der Elektronik häufig Anwendung findet, eingesetzt.

Tabelle 3.1: Übersicht über die eingesetzten Epoxidharze und den Aminhärter

Name	Inhaltsstoffe	Strukturformel	Verhältn.
Epilox A 19-03	Diglycidyl Ether of Bisphenol A		314 g
Renlam LY 5210	70-82% N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 18-30% 1,4-Butandiol-diglycidylether		189 g
Aradur HY 2954	Cycloaliphatischer Aminhärter		100 g

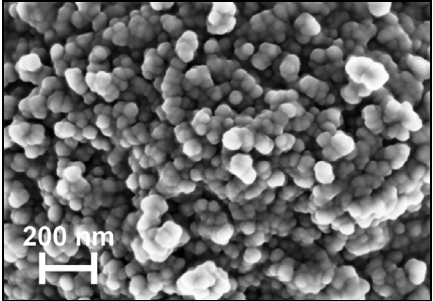
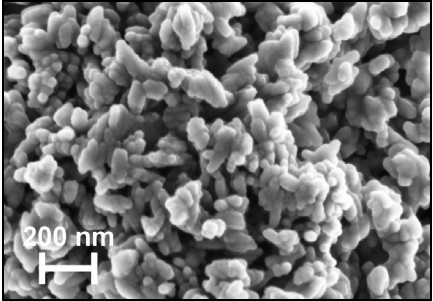
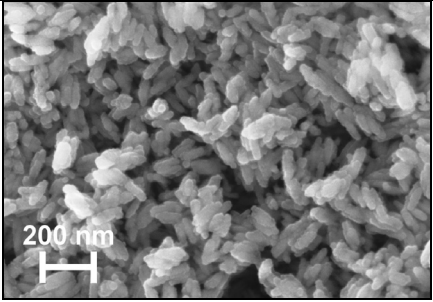
Mit den optimalen Parametern wurden anschließend Nanoverbundwerkstoffe mit einem niedrigviskosen multifunktionalen Epoxidharz (70-82% N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und 18-30% 1,4-Butandiol-diglycidylether, Typ: Renlam LY 5210, Hersteller: Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA [101]) für RTM-Anwendungen hergestellt und die Eigenschaften mit denen der Werkstoffe auf Basis des bifunktionalen Harzes verglichen. Für beide Epoxidharze wurde zum Vernetzen der Polymere der gleiche Aminhärter (cycloaliphatischer Aminhärter, Typ: Aradur HY 2954, Hersteller: Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA [102]) eingesetzt. Die chemischen Strukturformeln und Mischungsverhältnisse für die untersuchten Harze und den Härter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

### 3.1.2 Nanopartikel

In dieser Arbeit wurden Bariumsulfat- ( $\text{BaSO}_4$ ) und Titandioxid-Nanopartikel ( $\text{TiO}_2$ ) zur Verstärkung der duroplastischen Matrix eingesetzt. Die  $\text{BaSO}_4$ -Partikel (Typ: Sachtoperse N20, Hersteller: Sachtleben Chemie GmbH [103]) sind sphärisch und besitzen eine Primärpartikelgröße von 20 nm (Herstellerangabe). Die Form der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel (Typen: Hombitec RM300 und Hombitec RM400, Hersteller: Sachtleben Chemie GmbH [104]) wird vom Hersteller zwar mit sphärisch angegeben mit den beiden Primärpartikeldurchmessern von 10 und 15 nm für die beiden eingesetzten Nanopartikeln mit rutiler Kristallstruktur. Auf den REM-Aufnahmen zeigen diese Partikel jedoch eine leicht längliche Form mit einem Aspektverhältnis von ca. 1:2 (RM300) bzw. 1:3 (RM400). Aufgrund des relativ geringen Aspektverhältnisses und wegen der zufälligen Orientierung der Verstärkungsstoffe im Werkstoff werden die  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Folgenden wegen der besseren Beschreibbarkeit im späteren Dispergiermodell wie spärliche Partikel behandelt.

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Verstärkungsstoffe.

Tabelle 3.2: Übersicht über die eingesetzten Nanopartikel

Chem. Bezeichnung	Name	Primärpartikelgrösse	Oberflächenbehandlung	REM-Aufnahme des Partikelpulvers
BaSO <sub>4</sub>	Sachtoperse N20	20 nm	keine	
TiO <sub>2</sub>	Hombitec RM300	15 nm	Polyalkohol	
TiO <sub>2</sub>	Hombitec RM400	10 nm	Polyalkohol	

### 3.2 Dispergiertechnologie

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Dispergierung mit Ultraschallwellen mit dem Ziel die Nanopartikelagglomerate aufzubrechen und eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Matrix zu erreichen. Hierzu wurden systematische Parameterstudien durchgeführt, die zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise dieses Prozesses führen sollen.

Die Dispergierung der Nanopartikel in Epoxidharz wurde mit zwei Ultraschallverfahren durchgeführt und die Leistungsfähigkeit beider Verfahren wurde miteinander ver-

glichen. Zum einen stand ein Ultraschallreinigungsbad (Typ: RK 103H, Hersteller: Bandelin electronic) mit einer Frequenz von 35 kHz, einer maximalen elektrischen Leistung von 320 W und den möglichen Amplitudeneinstellungen 50 und 100% zur Verfügung. Des Weiteren wurde eine Ultraschallsonde (Typ: PGB 210A, Hersteller: Branson) mit einer Schallfrequenz von 20 kHz und einer maximalen Leistung von 1000 W, sowie einer zwischen 50 und 100% frei wählbaren Amplitude eingesetzt. Dieses Gerät besitzt eine Sonotrode (Arbeitsspitze) mit einem Durchmesser von  $\frac{3}{4}$ " und einer maximalen Spitze-zu-Spitze-Amplitude von 130  $\mu\text{m}$  [105]. Ein derartiges Ultraschallgerät besteht aus einem Generator, der zunächst die Frequenz der 50 Hz-Wechselspannung in eine Frequenz von 20 kHz umwandelt. Anschließend wird diese Spannung durch einen Piezokristall in akustische Schwingungen transformiert.

Um die Amplitudenangabe des Herstellers zu überprüfen, wurde die Schwingung der Sonotrode in einem mit Wasser gefüllten Glasbehälter mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera (Typ: Motion Pro HS3, Hersteller: Redlake) mit einer Bildrate von 40 kHz aufgenommen. Zur Bestimmung der Amplitude wurde das Bildmaterial mit der Methode der optischen Punktverfolgung ausgewertet, indem die Position eines Punktes auf der Sonotrodenspitze in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wurde. Mit diesem Verfahren konnten die in Tabelle 3.3 dargestellten Amplituden ermittelt werden, die die Herstellerangabe weitgehend bestätigen. Nur bei der Amplitude von 70% zeigt sich eine relativ große Abweichung, da die gemessene Amplitude 12% über dem Wert des Herstellers liegt.

Tabelle 3.3: Vergleich der vom Hersteller angegebenen und gemessenen einfachen Amplitude für die Ultraschallsonde

Amplitudeneinstellung	50%	70%	100%
Amplitudenangabe des Herstellers [ $\mu\text{m}$ ]	65	91	130
Gemessene Amplitude [ $\mu\text{m}$ ]	64	102	126

Für die Ultraschalldispersion der Nanopartikel im Epoxidharz musste der Masterbatch vor der Ultraschallbehandlung im Trockenschrank auf ca. 80°C geheizt werden, um die Viskosität abzusenken, da sonst die Dämpfung der Vibration der Sonotrode zu hoch ist und die Resonanzfrequenz außerhalb des Kontrollbereichs des Generators verschoben wird [67].

Zur Dispergierung mit dem Ultraschallbad wurde der Masterbatch in einem Edelstahlbehälter in das mit Wasser gefüllte Bad eingetaucht, wie in Bild 3.1 links dargestellt. Die Kavitationsblasen, die für die Dispergierung der Agglomerate verantwortlich sind, bilden sich dabei im gesamten Masterbatch. Bei diesem Prozess konnte nur die Amplitude variiert werden. Für die Dispergierung mit der Ultraschallsonde wird die Sonotrode des Ultraschallgeräts ca. 1 bis 2 cm tief in den Masterbatch eingetaucht, wie in Bild 3.1 rechts dargestellt.

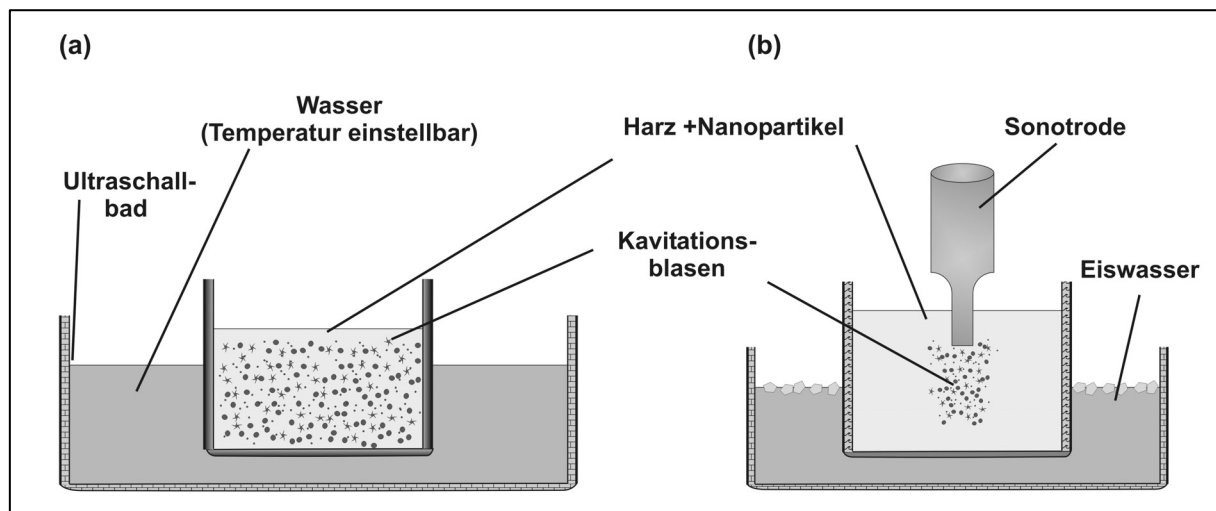


Bild 3.1: Versuchsaufbau für die Dispergierversuche mit (a) dem Ultraschallbad und (b) der Ultraschallsonde

In einem kleinen Volumen unterhalb der Sonotrode kommt es dann zur Bildung von Kavitationsblasen, welche bei ihrem Kollabieren zur Aufspaltung der Nanopartikelagglomerate führen. Da sich der Masterbatch bei diesem Prozess stark aufheizt, ist eine Kühlung notwendig, die durch ein Wasserbad mit Eiswasser realisiert wurde. Zur Probenentnahme (für die Partikelgrößenmessung) wurde der Dispergierprozess unterbrochen; diese Pausen dauerten ca. 1 bis 2 Minuten, um den Masterbatch wieder auf ca. 70°C abzukühlen, da die gewählte Kühlmethode nicht leistungsfähig genug war, um den Masterbatch bei Dauerbeschallung unterhalb der Zersetzungstemperatur des Harzes zu halten. Zur Optimierung des Dispergierprozesses wurden verschiedene Parameter variiert. Zum einen wurde eine Variation der Amplitude der Sonotrode durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss des Rührens mit einem Laborrührer auf die Dispergierwirkung untersucht.

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Epoxidharz wurde ein Ultraschallgenerator (Typ: 11744.93; Hersteller: Phywe) mit einer Frequenz von 800 kHz und ein Zweistrahloszilloskop (Typ: TDS 210; Hersteller: Tektronix), auf dem Ultraschall-

Sender- und Empfängersignal überlagert wurden, verwendet. Durch den fest installierten Sender wurden die Schallwellen in das Epoxidharz eingekoppelt. Der bewegliche Empfänger konnte in dem Bad mit flüssigem Epoxidharz frei verschoben werden, wodurch der Abstand zwischen Sender und Empfänger variiert werden konnte. Zur Bestimmung der Wellenlänge der Schallwellen im Epoxidharz wurde die 45°-Lissajous-Figur bei Überlagerung der beiden Signale auf dem Oszilloskop verwendet. Durch Reproduzieren identischer Lissajous-Figuren beim Verschieben des Empfängers konnte durch Messen des Weges, um den der Empfänger verschoben wurde, die Wellenlänge der Ultraschallwellen im Epoxidharz bestimmt werden. Über Gleichung (3.1) lässt sich daraus die Schallgeschwindigkeit  $c$  in dem Medium berechnen.

$$c = \lambda \cdot f \quad (3.1)$$

Mit  $\lambda$ : Wellenlänge

$f$ : Frequenz

### 3.3 Charakterisierung der Werkstoffe

#### 3.3.1 Verarbeitungstechnik

Um die Dispergierparameter hinsichtlich der Dispergiertüte zu optimieren, wurden die Partikelgrößen im flüssigen Masterbatch mittels der Methode der dynamischen Lichtstreuung gemessen. Des Weiteren wurden rheologische Untersuchungen (Viskosität) sowie dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt, wodurch man Aufschluss über die Verarbeitbarkeit der Werkstoffe erhält. Dabei liefern die Viskositätsmessungen Informationen über die Verarbeitbarkeit des flüssigen bzw. hochviskosen Masterbatches, was zum Beispiel für den Dispergierprozess wichtig ist, aber auch für mögliche spätere Anwendungen des Werkstoffs, z.B. als Matrixwerkstoff im RTM-Verfahren. Die Untersuchung des Aushärteprozesses mittels DSC zeigt, wie die Zugabe von Nanopartikeln den Vernetzungsprozess verändert, was einen Einfluss auf die Werkstoffherstellung haben kann.

##### 3.3.1.1 Dynamische Lichtstreuung

Mithilfe eines Rückstreu-Teilchengrößenanalysators (Typ: Nanotracc 250, Hersteller: Microtrac) können bereits für das noch nicht vernetzte Harz-Partikel-Gemisch Rück-



schlüsse auf die Agglomeratgrößen gezogen werden. Dazu wird ein Tropfen der Mischung in ein Lösungsmittel – hier wurde Dichlormethan verwendet – eingerührt, so dass das Harz sich löst und die Partikelagglomerate in dem Lösungsmittel schweben. Die Flüssigkeit ist aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung in Bewegung und durch die Diffusion besitzen auch die Partikel eine Geschwindigkeit. Ihre Geschwindigkeit hängt von ihrer Größe und von der Temperatur  $T$  ab, bei der gemessen wird. Die Temperatur wurde hier konstant bei  $23^{\circ}\text{C}$  gehalten (Raumtemperatur), so dass die Geschwindigkeit der Partikel ein Maß für ihre Größe ist. Mithilfe einer Lichtleitfaser wird Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda=780\text{ nm}$  in das Lösungsmittel mit den Partikeln eingeleitet. Das Licht wird an den Partikeln gestreut, wobei das gestreute Licht aufgrund der Bewegung der Partikel Doppler-verschoben ist. Das rückgestreute Laserlicht wird mit dem Ausgangsstrahl überlagert und zum Detektor geleitet. Auf diese Weise sind Rückschlüsse auf die Partikel- bzw. Agglomeratgröße möglich. In Bild 3.2 ist das Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung schematisch dargestellt [106].

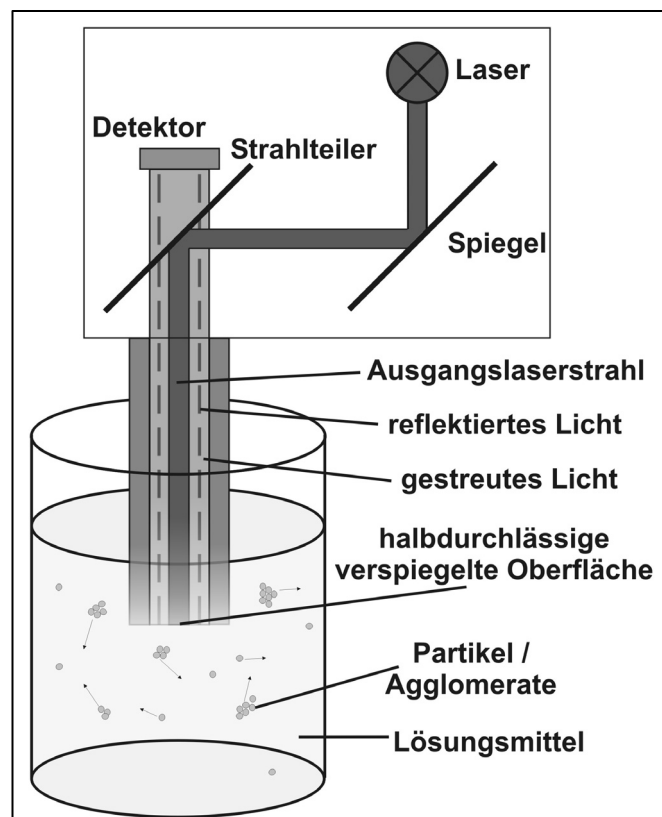


Bild 3.2: Funktionsprinzip der Partikelgrößenmessung

Diese Teilchengrößenanalyse liefert eine Verteilungsdichte  $q_3$  sowie die Verteilungssumme  $Q_3$  der Partikel in der Lösung. Dazu wird die Partikelgröße in Intervalle, deren Breite mit abnehmender Partikelgröße exponentiell abnimmt, unterteilt und die Häufigkeit je Intervall bestimmt. Der Index 3 bedeutet dabei, dass es sich um eine Volumenverteilung (Dimension 3) handelt. Die Volumenverteilung hat dabei den Vorteil, dass sie die Verhältnisse im Werkstoff realistischer wiedergibt. Befinden sich beispielsweise wenige, jedoch relativ große Agglomerate in der Mischung, die die mechanischen Eigenschaften des späteren Werkstoffs beeinträchtigen können, so würden diese in der Darstellung der Anzahlverteilung neben der weitaus größeren Anzahl gut dispergierter Nanopartikel nicht mehr ausgemacht. Aufgrund ihres großen Volumens leisten sie bei der Volumenverteilung jedoch einen erheblichen Beitrag bei der Berechnung des Medianwertes.

Ein Beispiel für eine so gewonnene Verteilungsdichtekurve ist in Bild 3.3 dargestellt. Es gilt dabei die Normierungsbedingung [107]:

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} q_3(x) \cdot dx = 1 \quad (3.2)$$

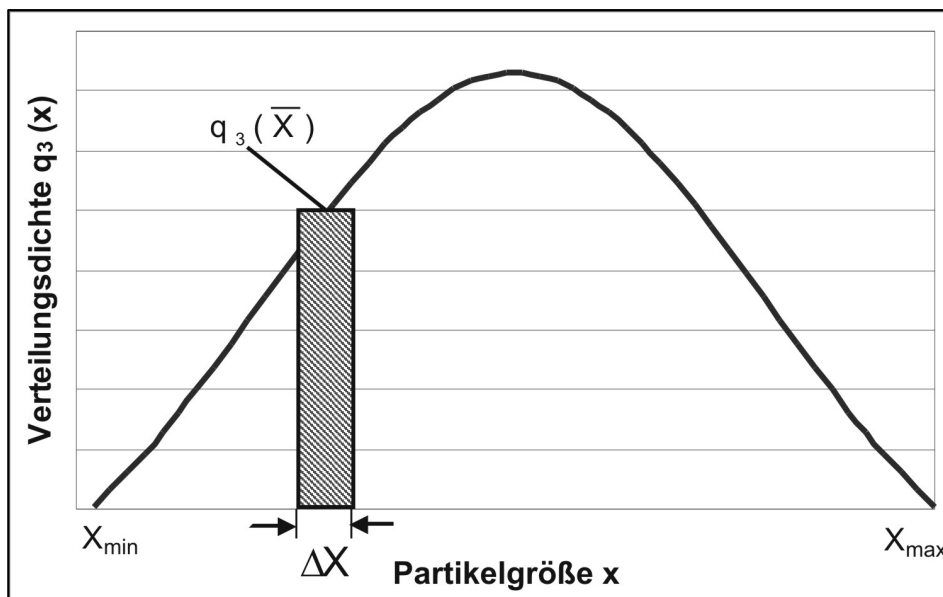


Bild 3.3: Verteilungsdichtekurve für die Volumenverteilung

Alternativ kann die Verteilung der Partikelgrößen als Summenkurve, wie in Bild 3.4, dargestellt werden. Die Verteilungssumme  $Q_3(x)$  zeigt die Menge aller Partikel mit einem Durchmesser kleiner gleich  $x$  bezogen auf die normierte Gesamtmenge. Der

Wert  $x_{50,3}$  in der Summenverteilung gibt somit die Partikelgröße an, für die gilt, dass 50% der Partikel kleiner oder gleich dieser Größe sind. Daher wird  $x_{50,3}$  auch als Medianwert bezeichnet [39]. Ist die Summenkurve eine stetig differenzierbare Funktion, so erhält man die Verteilungsdichte daraus über folgende Beziehung [108, 107]:

$$q_3(x) = \frac{dQ_3(x)}{dx} \quad (3.3)$$

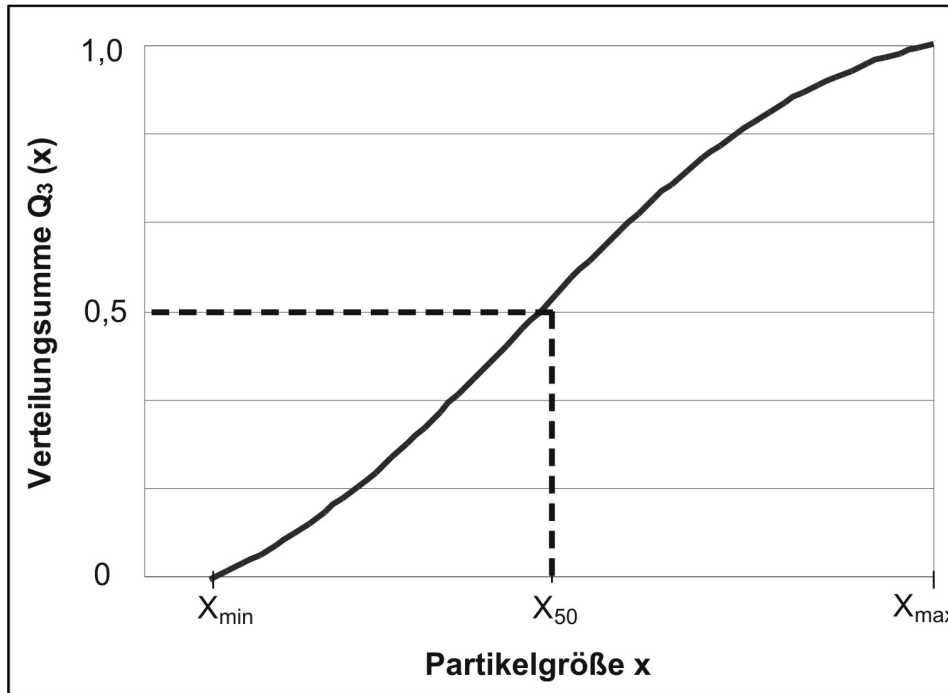


Bild 3.4: Verteilungssumme für die Volumenverteilung

In der vorliegenden Arbeit wird immer der Medianwert  $x_{50,3}$  der Volumenverteilung für die Partikelgröße angegeben. Der Übersichtlichkeit wegen wird dabei der Index 3 weggelassen. Zur statistischen Absicherung wurden an jeder Probe drei Messungen durchgeführt und für gleiche Versuchsbedingungen jeweils zwei Proben untersucht, was insgesamt sechs Messwerte pro festem Parametersatz ergibt.

### 3.3.1.2 Rheologische Untersuchungen

Ein entscheidender Parameter bei der Verarbeitung von flüssigen Werkstoffen ist die Viskosität. Um ein geeignetes Verarbeitungsfenster festlegen zu können, wurde die Viskosität der Masterbatches in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dazu wurde ein Plattenrheometer (Typ: Ares, Hersteller: Rheometric Scientific Inc.) mit einem Plattendurchmesser von 45 mm eingesetzt. Die Probe zwischen den Platten wurde mit einer Frequenz von 10 rad/s um 20% geschert und gleichzeitig wurde die

Temperatur beginnend bei 27°C mit einer Rate von 5 K/min bis zu einer Temperatur von 120°C erhöht. Hierbei wurde alle 10 s ein Messwert aufgenommen. Zur statistischen Absicherung wurden jeweils drei Proben des gleichen Materials untersucht.

Da sich die Viskosität durch die Einarbeitung der Nanopartikel in das Epoxidharz deutlich erhöht, wurden die Viskositätsverläufe der Masterbatches in Abhängigkeit von der Temperatur mit den jeweiligen Verläufen des Reinharzes verglichen.

### 3.3.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Bestimmung des Einflusses der Zugabe von Nanopartikeln in das Epoxidharz auf die Vernetzungsreaktion wurden dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC) durchgeführt. Das verwendete Gerät (Typ: Mettler DSC 30, Hersteller: Mettler) beruht auf der Methode der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie, d.h. Probe und Referenz werden zusammen in einer Temperatorkammer mit einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt und es wird die Differenz der Wärmeströme der Kammer in die beiden Proben gemessen. Eine Änderung dieser Differenz kennzeichnet einen Phasenübergang, eine chemische Reaktion (wie z.B. den hier untersuchten Vernetzungsprozess) oder eine Relaxation [109].

Für diese Messung wurde jeweils ein mit Ultraschall dispergierter Masterbatch aus Epoxidharz (DGEBA) und Bariumsulfat- oder Titandioxid-Nanopartikeln auf den gewünschten Partikelgehalt verdünnt und unmittelbar vor der DSC-Messung mit dem Härter gemischt. Es wurden Partikelgehalte von 0, 2, 5 und 10 Vol.-% untersucht. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 250°C mit Heizraten von 1, 5, 10 und 20 K/min durchgeführt. Zur statistischen Absicherung wurden jeweils zwei Experimente mit identischen Parametern durchgeführt.

Zusätzlich wurden Messungen an ausgehärteten Proben zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ausgeführt. Dazu wurden die Werkstoffe mit einer Heizrate von 5 K/min von 25 auf 250°C geheizt.

### 3.3.2 Mechanische Eigenschaften

Verschiedene mechanische Prüfungen, wie Zugversuche, Schlagzähigkeitsprüfungen, Bruchzähigkeitsuntersuchungen und Drei-Punkt-Biege-Prüfungen wurden durchgeführt und somit das mechanische Eigenschaftsprofil der Nanoverbundwerkstoffe charakterisiert.

### 3.3.2.1 Herstellung der Werkstoffproben

Zur Fertigung von Prüfkörpern wurde der Masterbatch nach der Ultraschalldispersion zunächst mit reinem Epoxidharz auf den gewünschten Partikelgehalt verdünnt, mithilfe eines Dissolvers entgast und anschließend mit dem Polyaminhärter in dem in Tabelle 3.1 angegebenen Verhältnis gemischt. Diese Mischung wurde in Formen gegossen und thermisch mit dem in Bild 3.5 dargestellten Temperaturprogramm ausgehärtet. Mithilfe einer Präzisionssäge wurden die Werkstoffplatten aus den Aushärteformen danach auf die entsprechenden genormten Maße gesägt. Um eine gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit und -rauigkeit zu gewährleisten, wurden die Prüfkörper schließlich geschliffen. Zur statistischen Absicherung wurden jeweils mindestens fünf Proben getestet.

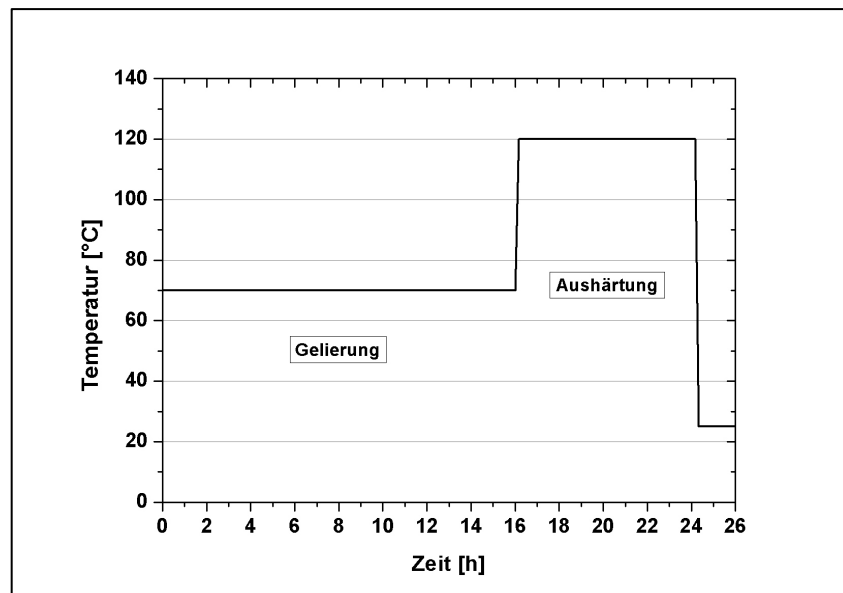


Bild 3.5: Temperaturprogramm zur Aushärtung der Nanoverbundwerkstoffe

### 3.3.2.2 Zugversuch

Für den Zugversuch wurden entsprechend der Norm DIN EN ISO 0527 Schulterstäbe gefräst, die mit einer Universalprüfmaschine (Typ: Zwick 1474, Hersteller: Zwick) gemäß der genannten Norm mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft wurden. Dabei betrug der Abstand zwischen den Einspannungen 40 mm. Aus den aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurde aus der Steigung der Kurve zwischen 0,05 und 0,25% der Zug-Elastizitätsmodul ermittelt. Die Zugfestigkeit ist durch die maximale vom Werkstoff ertragbare Spannung gegeben.

### 3.3.2.3 Schlagzähigkeitsprüfung

Die Schlagzähigkeit wurde an gekerbten Proben mithilfe eines Schlagpendels (Typ: CEAST 6545, Hersteller: CEAST) gemäß der Methode nach Charpy bestimmt. Entsprechend der Norm DIN EN ISO 179-1 wurde dazu ein 4J-Hammer bei einem Auflagerabstand von 62 mm verwendet. Die Proben besaßen die Maße  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . Die für den Bruch der Proben benötigte Energie wurde aus der Differenz der potentiellen Energie des Schlagpendels im Zustand vor dem Schlag und im Endzustand ermittelt, wobei die Reibungsverluste des Pendels von ca. 0,008 J subtrahiert wurden.

### 3.3.2.4 Bruchzähigkeitsprüfung

Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  der Werkstoffe, d.h. des kritischen Spannungs-Intensitätsfaktors bei Mode-I-Belastung (Rissöffnung senkrecht zur Bruchebene), mit der Universalprüfmaschine (Typ: Zwick 1474, Hersteller: Zwick) wurde die Prüfnorm ASTM E 399 herangezogen und die Proben mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/min geprüft. In die Probe wurde mithilfe einer Säge eine Kerbe eingebracht, an deren Ende durch „Tapping“ mit einer Rasierklinge ein scharfer Anfangsriss erzeugt wurde. Im Anschluss an die Prüfung wurde diese Anfangsrisslinie mit einem Lichtmikroskop ausgemessen, indem aus mindestens fünf Messpunkten der Mittelwert gebildet wurde. Während der Werkstoffprüfung wird die Entwicklung der Kraft auf die Probe in Abhängigkeit vom Weg (Verschiebung der Traverse) aufgezeichnet. Hieraus kann später die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  berechnet werden.

### 3.3.2.5 Drei-Punkt-Biege-Versuch

Die Drei-Punkt-Biege-Prüfung wurde entsprechend der Norm DIN EN ISO 178 an Proben der Abmessungen  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min ermittelt. Die Messungen wurden ebenfalls an der Universalprüfmaschine (Typ: Zwick 1474, Hersteller Zwick) bei einem Stützweitenabstand von 64 mm durchgeführt. Wie beim Zugversuch (Kapitel 3.3.2.1) wurde aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen der Biege-Elastizitätsmodul sowie die Biegefestigkeit ermittelt.

### 3.3.2.6 Fehlerbetrachtungen

Sind alle systematischen Fehler ausgeschlossen und liegen bei der Messung einer Größe nur statistische Fehler vor, so erhält man für die Fehlerverteilung der Messwerte eine Normalverteilung, d.h. sie wird durch eine normierte Gaußfunktion beschrieben. Dies ist der Fall, weil alle beobachteten Abweichungen vom theoretisch erwarteten Wert voneinander unabhängig sind [110]. (Nur bei Messgrößen, die selbst statistisch schwanken, wie z.B. bei radioaktiven Zerfällen, ergibt die Verteilung der Messwerte eine Poisson-Verteilung.) Die Gauß-verteilten Messwerte können durch Angabe des arithmetischen Mittels  $\mu$  und der einfachen Standardabweichung  $s$  dargestellt werden. Dabei beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der wahre Wert  $\mu_w$  der gemessenen Größe im Intervall  $\mu \pm s$  liegt, 68% [71].

Bei den Zugversuchen, Bruchzähigkeitsmessungen und Drei-Punkt-Biege-Versuchen wurden jeweils mindestens fünf, bei den Schlagzähigkeitsprüfungen zehn Werkstoffproben getestet und aus den Ergebnissen die Mittelwerte sowie die einfachen Standardabweichungen berechnet. Aufgrund der Dispergierung der Proben, kann man davon ausgehen, dass selbst durch Partikelagglomerate verursachte Schwankungen der mechanischen Eigenschaften einer Probe nur auf mikroskopischem Niveau von Bedeutung sind. Deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, dass die jeweilige mechanische Messgröße selbst statistisch nicht schwankt. Die Messwerte sind daher Gaußverteilt und das Messergebnis lässt sich durch Angabe des Mittelwertes und der Standardabweichung beschreiben.

## 3.3.3 Morphologie und Mikrostruktur

### 3.3.3.1 FT-IR-Spektroskopie

Um eine mögliche Beeinträchtigung des Epoxidharzes durch die Beschallung mit Ultraschallwellen und die mit der Kavitation verbundenen hohen Drücke und Temperaturen zu erkennen, wurde die Morphologie des Harzes vor und nach der Behandlung mit Ultraschall mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer) untersucht.

Dabei nutzt man aus, dass die meisten Molekül-Schwingungen und –Rotationen im infraroten Spektralbereich liegen. Wenn man das zu untersuchende Material mit Infrarotlicht (IR) bestrahlt, werden bestimmte Wellenlängen absorbiert. Die dabei

aufgenommene Energie dient zur Anregung von Molekülschwingungen; das Molekül geht in einen höheren Schwingungszustand über [33]. Bei größeren Molekülen gibt es zahlreiche Schwingungsmöglichkeiten, bei denen meistens das ganze Molekül mitschwingt. Es gibt aber auch einige Schwingungen, die näherungsweise als auf eine Einzelbindung oder eine funktionelle Gruppe des Moleküls beschränkt angesehen werden können, sog. lokalisierte Schwingungen. Daher unterscheidet man im infraroten Spektrum zwei Bereiche: Oberhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  liegen die lokalisierten Schwingungen, die zur Identifizierung von funktionellen Gruppen herangezogen werden können. Unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  befinden sich viele Banden, die von Schwingungen des ganzen Moleküls herrühren. Diesen Bereich bezeichnet man auch als „fingerprint“-Region, da die Lage der Banden in diesem Bereich charakteristisch für das Molekül ist [111].

Der Aufbau des eingesetzten FT-IR-Spektrometers (Typ: Nicolet 510 FT-IR Spectrometer, Hersteller: Nicolet) ist in Bild 3.6 dargestellt.

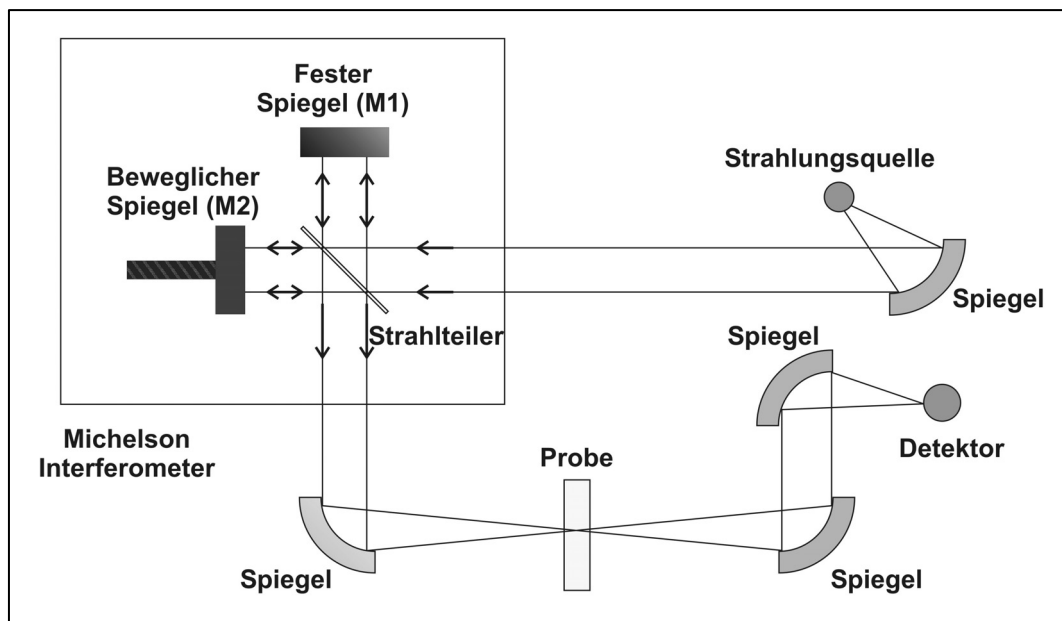


Bild 3.6: Schematischer Aufbau der FT-IR-Versuchsanordnung

Die Strahlungsquelle sendet ein kontinuierliches Spektrum im infraroten Wellenlängenbereich aus, dessen Licht durch Spiegel in ein Michelson-Interferometer geleitet wird. Das Spektrum der Probe wird in zwei Schritten aufgenommen. Zunächst wird das Interferenzmuster des infraroten Lichtes ohne Probe vom Detektor aufgenommen, indem die Intensität in Abhängigkeit vom Gangunterschied gemessen und mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum (d.h. Intensität in Abhängigkeit von der



Frequenz, Wellenzahl oder Wellenlänge) umgerechnet wird. Der Gangunterschied wird dabei durch die Bewegung des Spiegels  $M_2$  realisiert. Im zweiten Schritt wird das Interferogramm der Probe nach dem gleichen Prinzip aufgenommen und Fourier-transformiert. Das Spektrum der Probe wird dann durch das erste sog. Untergrundspektrum dividiert, so dass man die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenzahl erhält [112]. Um das flüssige Epoxidharz im Strahlengang des FT-IR-Spektrometers platzieren zu können, wurde ein Tropfen des Materials zwischen zwei Kochsalzplatten (NaCl) gelagert und in der Probenhalterung fixiert. NaCl ist im Spektralbereich zwischen 5000 und  $652\text{ cm}^{-1}$  transparent und eignet sich deshalb als Probenhalter für die IR-Spektrometrie [113]. Es wurden undispergiertes Epoxidharz und mit der Ultraschallsonde behandelte Proben nach 10 und 20 Minuten Beschallung gemessen. Dabei wurde von dem für das Epoxidharz ungünstigsten Fall ausgegangen und das Harz bei maximaler Leistung (Amplitude 100%) behandelt. Die Transmission des infraroten Lichtes durch die Probe wurde in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $k'=1/\lambda$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] bestimmt. Der Vergleich der Spektren, insbesondere in der sog. „fingerprint“-Region, ermöglichte es nach einer Veränderung des Harzes durch die Ultraschallanwendung zu suchen.

### 3.3.3.2 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Zur Verifikation der FT-IR-Ergebnisse bezüglich einer möglichen Veränderung der Molekülstruktur des Epoxidharzes durch den Ultraschallprozess wurden zusätzlich GPC-Messungen (Typ: Eigenbau, UV-Detektor 254 nm) durchgeführt. Dadurch lässt sich die Verteilung der Molekülmassen des Polymers bestimmen, was Rückschlüsse darauf zulässt, ob die Ketten durch die Beschallung mit den akustischen Wellen aufgebrochen wurden. Hierzu wird die Epoxidharz-Probe in einem Lösungsmittel, in diesem Fall in Tetrahydrofuran, gelöst und durchläuft anschließend mehrere Trennsäulen (Porosität: 106, 104, 500 Å, Partikelgröße: 10  $\mu\text{m}$ , Dimension: 0,8-30 cm) mit einer Durchflussrate von 1 ml/min. Das Gel in diesen Säulen besitzt Poren verschiedener Größe, in denen die Makromoleküle, die ungefähr die gleiche Größe wie die Poren besitzen, länger zurückgehalten werden. Größere Moleküle werden schneller durch die Säulen gespült und an deren Ende zuerst eluiert. Danach folgen die kürzeren Molekülketten. Die Polymerkonzentration in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen wird mithilfe eines Differentialrefraktometers über den Brechungsindex bestimmt. Durch Eichung mit Substanzen bekannter Molekularmasse kann jedem Elutionsvo-

lumen eine Masse zugewiesen werden. Damit lässt sich im sog. Chromatogramm die Stoffkonzentration in Abhängigkeit von der Molekularmasse darstellen [114, 115]. Um eine Aussage über eine Morphologieänderung des Epoxidharzes durch die Beschallung zu erhalten, reicht es jedoch aus die Elugramme miteinander zu vergleichen.

### 3.3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Elektronenmikroskope nutzen die im Vergleich zu sichtbarem Licht deutlich kleinere de Broglie-Wellenlänge von Elektronen aus, um sehr feine Strukturen, wie z.B. Nanopartikel aufzulösen. Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird hierzu ein Elektronenstrahl durch Magnetlinsen auf die zu untersuchende Probe fokussiert, wo er sog. Sekundärelektronen auslöst, die mit einem Detektor aufgefangen werden können [116]. Zudem werden durch das Auftreffen der hochenergetischen Elektronen auf die Materie Röntgenstrahlen erzeugt. Die Rasterelektronenmikroskopie kann Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche und der oberflächennahen Schichten liefern. In dieser Arbeit wurde ein REM (Typ: Supra 40VP, Hersteller: Zeiss) zur Untersuchung der Bruchflächen der geprüften Werkstoffe benutzt, um Hinweise auf die Dispergiertüte und den Einfluss der Nanopartikel auf die Bruchmechanismen zu erhalten. Um eine Aufladung der Proben durch die Elektronen zu verhindern, was die Bildqualität beeinflussen würde, wird die Oberfläche der zu untersuchenden Materialien mit einer leitenden Schicht überzogen. Konventionell wird dazu eine Gold-Palladium-Besputterung verwendet, bei der es jedoch zur Inselbildung der Sputterschicht kommen kann. Bei den großen Vergrößerungen, die zur Auflösung von Nanopartikeln notwendig sind, werden diese Gold-Palladium-Inseln sichtbar und verdecken zum Teil die Strukturen, die man untersuchen möchte [117]. Deswegen wurde hier zum Teil eine Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff durchgeführt. Bei Besputterung mit Gold-Palladium wurde ein großer Arbeitsabstand und eine kurze Sputterzeit von ca. 60 Sekunden gewählt. Hierdurch konnte die Inselbildung weitestgehend verhindert werden und die Proben konnten auch mit großen Vergrößerungen abgebildet werden.

### 3.3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Da mit dem Rasterelektronenmikroskop lediglich Informationen über die Oberfläche und oberflächennahe Schichten einer Probe gewonnen werden können, wurden zu-

sätzlich auch Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Typ: Tecnai 12, Hersteller: Philips) angefertigt. Auch hier kommen Elektronen zum Einsatz, die durch magnetische Linsen fokussiert werden. Allerdings werden hier die durch eine Probe transmittierten Elektronen detektiert. Da die Eindringtiefe von Elektronen in Materie sehr gering ist, müssen dazu dünne Schnitte präpariert werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden mit einem Mikrotom (Typ: MT X2, Hersteller: RMC) bei Raumtemperatur Schnitte zwischen 90 und 150 nm Dicke hergestellt. Beim Durchdringen des Werkstoffs werden die Elektronen durch elastische Stöße abgelenkt oder verlieren durch inelastische Stöße Energie [116]. Das so entstandene Bild liefert Informationen über die Dispergiertüte des Werkstoffs, die interpartikulären Abstände und über die Dimension einer eventuell vorhandenen Grenzschicht zwischen Verstärkungstoffen und Matrix. Zusätzlich können möglicherweise vorhandene Aggregatbrücken detektiert werden, an denen die Kristallstruktur der einzelnen Nanopartikel miteinander verbunden ist und somit eine Aufspaltung durch Ultraschall oder etablierte mechanische Dispergierverfahren unmöglich macht.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Herstellungsprozess der Nanoverbundwerkstoffe

#### 4.1.1 Ultraschalldispersion

##### 4.1.1.1 Verfahrenstechnik

Die Leistungsfähigkeit der beiden zur Verfügung stehenden Ultraschallgeräte, nämlich die des Ultraschallbades und der Ultraschallsonde, wurden miteinander verglichen, indem die Partikelgröße in Abhängigkeit von der Beschallungszeit der Masterbatches mithilfe dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurde. Bild 4.1 zeigt die Dispergiererergebnisse der beiden Geräte für einen mit 14 Vol.-% gefüllten Masterbatch mit TiO<sub>2</sub> RM300-Nanopartikeln. Während die Partikelgröße mit der Ultraschallsonde bereits nach 10 Minuten auf ca. 100 nm reduziert werden konnte, wurden mit dem Ultraschallbad nach 30-minütiger Beschallung nur Endpartikelgrößen von ca. 110 bis 120 nm erreicht. Die Amplitudeneinstellung 100% führt nur zu einer geringfügigen Verbesserung des Dispergiererergebnisses gegenüber der Amplitude 50%. Zur Verifikation dieser Ergebnisse wurde das gleiche Experiment auch mit einem Masterbatch mit TiO<sub>2</sub> RM400-Partikeln durchgeführt. In Bild 4.2 kann man einen ähnlichen Verlauf der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Dispergierzeit beobachten wie für RM300. Mit der Ultraschallsonde konnte nach 10 Minuten eine Endpartikelgröße zwischen 65 und 75 nm erreicht werden. Die Dispergierwirkung des Ultraschallbades ist deutlich geringer. Es ließen sich damit Partikelgrößen zwischen 95 und 110 nm erzielen. Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Patil und Pandit [46]. Sie stellten fest, dass sie durch die Beschallung von Styrol-Butadien-Kautschuk in Wasser mit einem Ultraschallbad keine Größenreduktion der Partikel erreichen konnten. Mit den beiden von ihnen eingesetzten Ultraschallsonden ließ sich jedoch eine deutliche Reduktion der Partikelgröße erzielen. Allerdings lässt sich dies nicht verallgemeinern und hängt vermutlich entscheidend vom eingesetzten Ultraschallbad, seiner akustischen Leistung und dem beschallten Volumen ab, da Ng et al. gute Dispergiererergebnisse für TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Epoxidharz in einem Ultraschallbad erzielten [22].

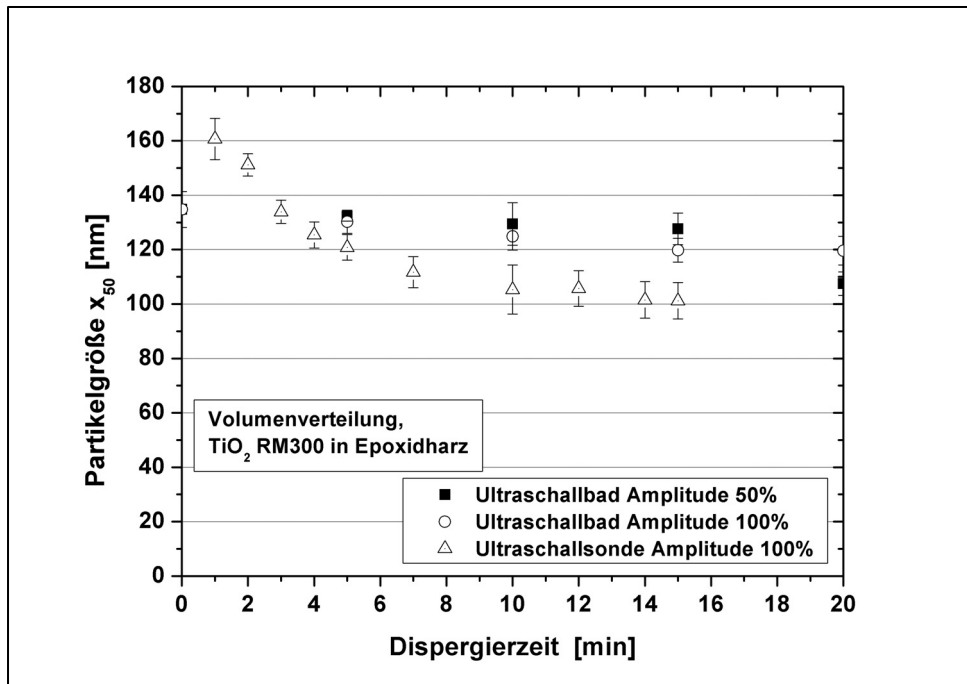


Bild 4.1: Vergleich der Dispergierwirkung von Ultraschallsonde und –bad

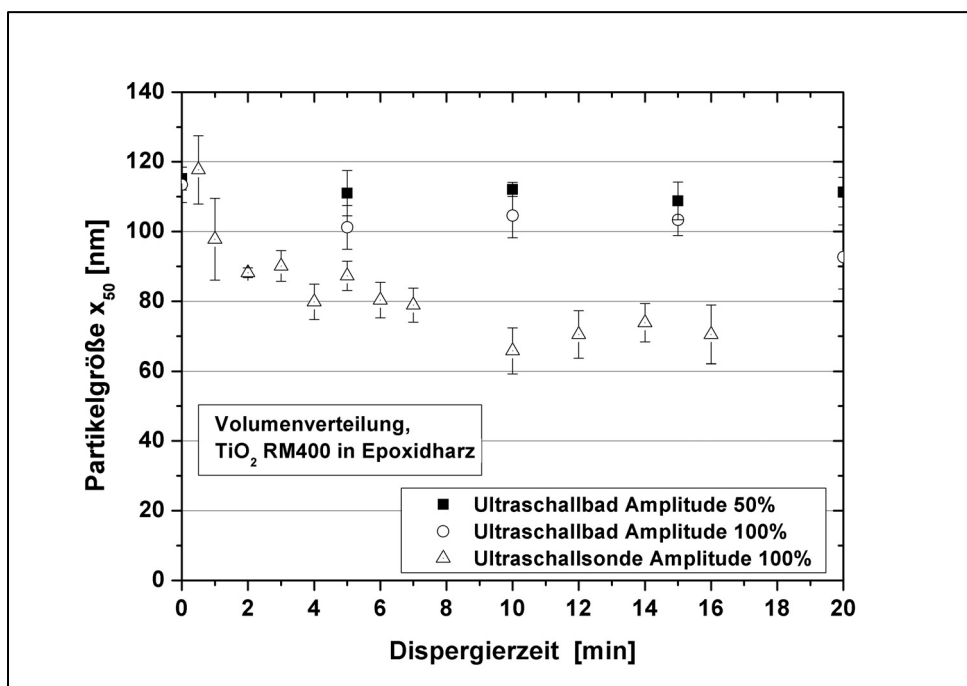


Bild 4.2: Vergleich der Dispergierwirkung von Ultraschallsonde und –bad

Um diese Ergebnisse erklären zu können, wurde der Leistungseintrag während des Ultraschallprozesses für die beiden Verfahren abgeschätzt. Hierzu wurde reines Epoxidharz verwendet, um die Leistung kalorimetrisch zu bestimmen. Es wird angenommen, dass die von der Sonotrode an das Reinharz abgegebene Energie fast

ausschließlich in Wärmeenergie umgewandelt wird, solange die Temperatur unter der Zersetzungstemperatur des Harzes (ca. 100°C) bleibt. Der Energieeintrag  $W$  wurde wie in Kapitel 2.3 beschrieben berechnet:

$$W = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (4.1)$$

Mit  $c_p$ : spezifische Wärmekapazität des Harzes bei konstantem Druck

$m$ : Masse des Epoxidharzes

$\Delta T$ : Temperaturerhöhung

Die spezifische Wärmekapazität wurde für das verwendete Epoxidharz mithilfe eines Tauchsieders mit bekanntem Leistungseintrag bestimmt. Es ergab sich ein Wert von  $c_{p, \text{Epoxidharz}} = (1,93 \pm 0,12) \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ .

Über die Beziehung

$$P = \frac{W}{t} \quad (4.2)$$

erhält man den Leistungseintrag:

$$P = \frac{c_p \cdot m \cdot \Delta T}{t} \quad (4.3)$$

Die für die unterschiedlichen Amplituden bestimmten Leistungseinträge für Ultraschallbad und -sonde sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass der Leistungseintrag beim Ultraschallbad relativ gering ist, was auch die in Bild 4.1 dargestellten Dispergiererergebnisse erklärt. Die eingebrachte Energie scheint nur zur Aufspaltung einiger leicht gebundener Agglomerate auszureichen, die Mehrheit der Partikel kann aber mit diesem Gerät nicht dispergiert werden. Da die gemessenen Leistungen für beide Amplituden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, ist der Einfluss der Amplitude auf das Dispergiererergebnis nur gering. Die für die Ultraschallsonde bestimmten Leistungen sind mit 73, 175 und 219 W deutlich höher und in Übereinstimmung damit kann in Bild 4.1 und Bild 4.2 eine deutliche Dispergierwirkung durch die Sonde beobachtet werden. Das hier beobachtete Erreichen eines stationären Zustandes, bei dem bei konstanter Leistung eine gewisse Endpartikelgröße nicht unterschritten werden kann, wurde auch von Pohl beim Beschallen von wässrigen Dispersionen beobachtet [39].

Tabelle 4.1: Leistungseinträge in Reinharz für Ultraschallbad und Ultraschallsonde

Relative Amplitude	50%	70%	100%
Ultraschallbad P [W]	13 ± 4	-	16 ± 4
Ultraschallsonde P [W]	73 ± 8	175 ± 18	219 ± 23

Für die Ultraschallsonde mit der deutlich höheren Leistung wurden die Verluste durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung abgeschätzt. Dazu wurden die Verluste durch Wärmestrahlung  $P_{WS}$  mithilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes für den ungünstigsten Fall eines schwarzen Strahlers berechnet [71]:

$$P_{WS} = s^* \cdot O \cdot T^4 \quad (4.4)$$

Mit  $s^*$ : Stefan-Boltzmann-Konstante ( $=5,77 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ , schwarzer Strahler)

$O$ : Oberfläche des Bechers

$T$ : Temperatur (in Kelvin)

Des Weiteren wurde durch Wärmeleitung der Metallbecher, in dem sich die Mischung befand, aufgeheizt [71]:

$$P_{WL} = \frac{c_{P,B} \cdot m_B \cdot \Delta T}{t_m} \quad (4.5)$$

Mit  $P_{WL}$ : Verlust durch Wärmeleitung

$c_{P,B}$ : spez. Wärmekapazität des Bechers bei konstantem Druck

$m_B$ : Masse des Bechers

$\Delta T$ : Temperaturdifferenz

$t_m$ : Messzeit

Die abgeschätzten Verluste sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.



Tabelle 4.2: Verluste durch Wärmestrahlung und -leitung bei der Ultraschallsonde

Relative Amplitude	50%	70%	100%
$P_{WS}$ [W]	33	33	31
$P_{WL}$ [W]	21	38	45

Mithilfe der kalorimetrisch gemessenen Leistungseinträge für die maximale Amplitude lässt sich der Wirkungsgrad  $\eta^*$  von Ultraschallbad und -sonde abschätzen:

$$\eta^* = \frac{P_{diss}}{P_{el}} \quad (4.6)$$

Mit  $P_{diss}$ : kalorimetrisch bestimmter Leistungseintrag

$P_{el}$ : elektrische Eingangsleistung

Die bestimmten Wirkungsgrade sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es kann sich hierbei allerdings nur um eine Untergrenze handeln, da Wärmeverluste bei der Bestimmung der dissipierten Leistung vernachlässigt wurden.

Tabelle 4.3: Wirkungsgrad von Ultraschallbad und Ultraschallsonde

	Ultraschallbad	Ultraschallsonde
Wirkungsgrad	$0,05 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,02$

Der Wirkungsgrad des Ultraschallbades ist mit 0,05 sehr gering, was an einer schlechten Einkopplung der Energie in das zu dispergierende Gemisch liegen könnte. Die Ultraschallsonde mit einem Wirkungsgrad von 0,22 scheint deutlich wirtschaftlicher zu sein.

Ratoarinoro et al. bestimmten die im flüssigen Medium dissipierte Leistung ebenfalls kalorimetrisch und fanden heraus, dass der Wirkungsgrad ihrer Ultraschallsonde

$$\eta^* = 0,3 \quad (4.7)$$

beträgt [118], was größenordnungsmäßig mit dem hier bestimmten Wert übereinstimmt. Renaudin et al. liegen mit ihrem angegebenen Wirkungsgrad von 0,4 sogar noch etwas darüber [69].

#### 4.1.1.2 Prozessparameter

Da sich das Ultraschallbad aufgrund seiner geringen Dispergierwirkung nicht zur Dispergierung von Nanopartikeln in Epoxidharz eignet, wurde zur weiteren Untersuchung der Dispergierwirkung von Ultraschallwellen ausschließlich die Ultraschallsonde eingesetzt. Für dieses Verfahren wurde mithilfe weiterer Experimente versucht, den Dispergierprozess zu optimieren.

Zunächst wurde der Einfluss der Amplitudeneinstellung der Ultraschallsonde auf das Dispergierergebnis untersucht. Dazu wurden die Amplituden 50, 70 und 100% gewählt. In Bild 4.3 ist der Medianwert der Partikelgröße für einen Masterbatch aus TiO<sub>2</sub> RM400-Partikeln und Epoxidharz in Abhängigkeit von der Dispergierzeit für die drei Amplituden dargestellt. Während bei der geringsten Amplitude von 50% nur eine geringe Dispergierwirkung erkennbar ist, kann für die beiden anderen Amplituden 70 und 100% eine deutliche Abnahme der Partikelgröße beobachtet werden. Diese Beobachtungen sind konsistent mit den in Kapitel 4.1.1.1 in Tabelle 4.1 bestimmten Leistungen. Dabei ist der Leistungseintrag für eine Amplitude von 50% noch relativ gering im Vergleich zu dem bei 70 und 100%, welche fast gleich sind. Deshalb ist für die Amplitude 50% die Dispergierwirkung noch verhältnismäßig gering, während für die Amplituden 70 und 100% ein deutlicher Dispergiereffekt beobachtbar ist. Hierbei findet von 70 nach 100% Amplitude nur noch eine geringe Abnahme der Partikelgrößen statt. Eine ähnliche Beobachtung machten Entezari und Kruus ebenfalls bei einer Ultraschallfrequenz von 20 kHz. Sie stellten fest, dass die Rate ihrer sonochemisch induzierten Reaktion bei hohen Leistungen nicht mehr proportional zur Leistung steigt sondern langsamer, was sie auf eine Wechselwirkung der Kavitationsblasen nahe der Sonotrode mit den emittierten Ultraschallwellen zurückführen [68]. Hierbei muss allerdings daran erinnert werden, dass die bei der Einstellung 70% gemessene Amplitude etwas über dem vom Hersteller angegebenen Wert liegt und damit ca. 81% der Maximalamplitude beträgt.

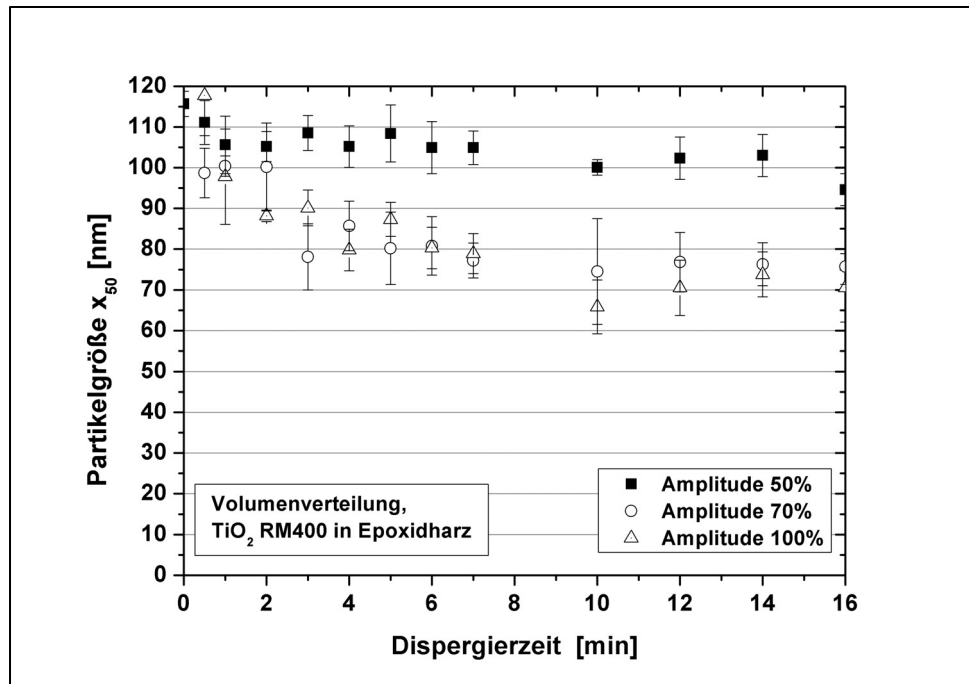


Bild 4.3: Einfluss der Amplitude auf die Partikelgrößenentwicklung

Wie in Kapitel 2.3 bereits beschrieben, können die entstehenden Kavitationsblasen entweder echte Hohlräume sein, oder mit dem Dampf einer Flüssigkeit (entweder Harz oder auch Wasser, falls sich Reste davon in der Mischung befinden) oder auch mit einem Gas (z.B. Luft) gefüllt sein [58]. Auch Kombinationen aus diesen drei Fällen sind möglich. Befindet sich also Luft in dem zu dispergierenden Gemisch, die z.B. beim Einarbeiten der Partikel eingerührt wurde, so könnte dies zu einer vermehrten Bildung von Kavitationsblasen führen. Gleichzeitig verschlechtert Luft in einer Partikel-Harz-Mischung aber auch die Fließfähigkeit. Daher wird der Einfluss einer vorherigen Entgasung der Mischung auf die Dispergierung in Bild 4.4 untersucht, indem die Entwicklung der Partikelgröße  $x_{50}$  für  $\text{TiO}_2$  RM400 für die Dispergierung eines entgasten und eines nicht vorher entgasten Masterbatches dargestellt wird. Aus dem Diagramm kann man schlussfolgern, dass die Entgasung des Masterbatches einen positiven Effekt auf die Dispergierung hat. Ist der Masterbatch fließfähiger, weil weniger Luftblasen darin enthalten sind, so scheint dies die Effektivität der Dispergierung zu steigern. Es ist jedoch auch denkbar, dass trotz der möglicherweise kleineren Zahl gebildeter Kavitäten bei dem entgasten Masterbatch der Kollaps einer Kavität eine höhere Effektivität besitzt. Ist mehr Gas in dem Gemisch enthalten, so können sich zwar mehr Blasen bilden und sie können stärker anwachsen, aber dadurch kann gleichzeitig auch der Kollaps der Kavitäten gedämpft werden, was sich negativ auf

die Dispergierung auswirkt. Da die Entgasung somit das bessere Dispergierergebnis liefert, wurden die Nanopartikel-Harz-Mischungen in allen weiteren Experimenten vor der Ultraschallbehandlung entgast.

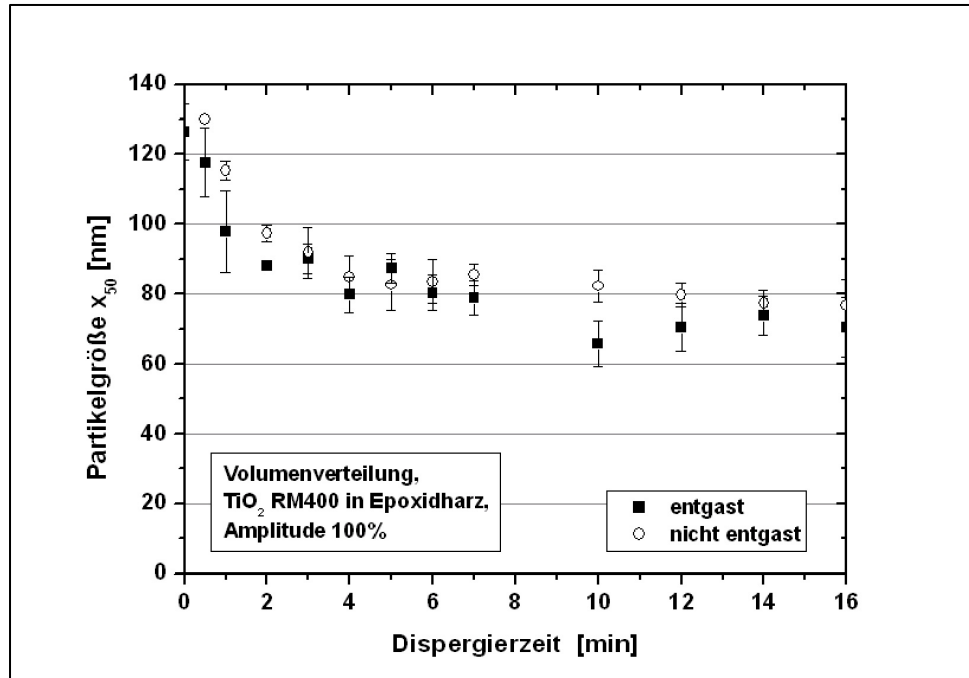


Bild 4.4: Einfluss der vorherigen Entgasung auf die Entwicklung der Partikelgröße während der Ultraschall dispergierung

Damit die Nanopartikel im gesamten Masterbatch dispergiert und gleichmäßig verteilt werden, ist eine Durchmischung der Probe notwendig, also eine Strömung, die dafür sorgt, dass jedes Volumenelement der Mischung annähernd die gleiche Verweilzeit im effektiven Volumen vor der Sonotrode hat, in dem Kavitation stattfindet. Wird die Mischung während der Beschallung jedoch gleichzeitig gerührt, so könnte das die Ausbildung der Kavitationsblasen stören. Um dies zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, in denen der Einfluss des Rührens während der Beschallung oder in kurzen Pausen dazwischen auf die Entwicklung der Partikelgröße mit der Dispergierzeit beobachtet wurde. Bild 4.5 zeigt schematisch die Durchführung dieses Versuchs, bei dem die erste Mischung in kurzen Dispergierpausen mit einem elektrischen Laborrührer gerührt wurde, um die Kavitation nicht zu stören. Hierzu wurden nach jeweils zwei Minuten Beschallung Pausen von ca. zwei Minuten eingelegt, um den Masterbatch zu rühren. Die zweite Mischung wurde während der gesamten Beschallung mit dem elektrischen Rührer durchgemischt, während der dritte Masterbatch über-

haupt nicht gerührt wurde. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Pausen zur Probenentnahme und Abkühlung nicht eingezeichnet.

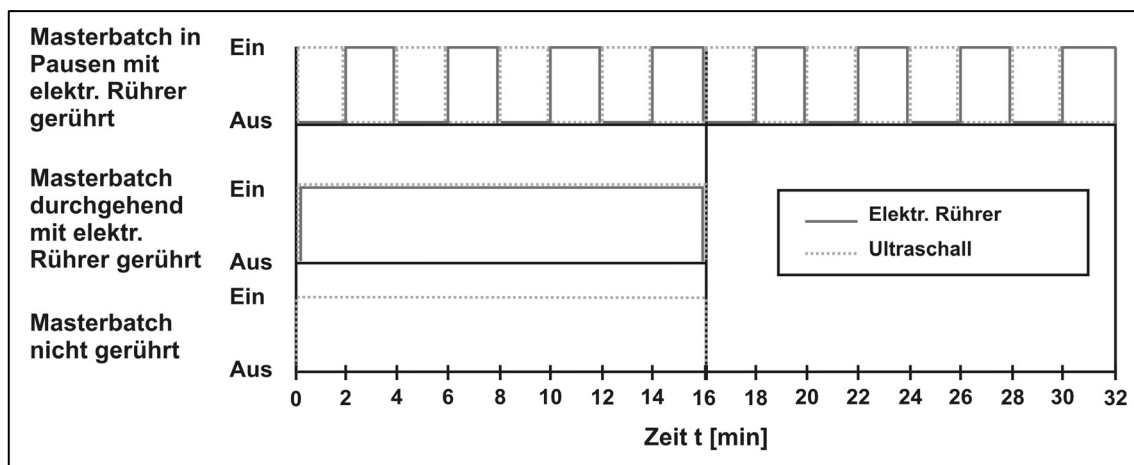


Bild 4.5: Schematische Darstellung zur Versuchsdurchführung zur Untersuchung des Einflusses der Mischmethode auf die Partikelgrößenentwicklung

Die Entwicklung der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Dispergierzeit für die drei oben beschriebenen Mischversuche ist in Bild 4.6 dargestellt. Alle drei Mischungen zeigen die gleiche Abnahme der Partikelgröße mit der Zeit und die gleiche Endpartikelgröße wird erreicht. Das gilt insbesondere für die Mischung, die überhaupt nicht mechanisch gerührt wurde. Durch den Ultraschallprozess muss demnach eine ausreichende Durchmischung gegeben sein, so dass alle Agglomerate den effektiven Dispergierbereich vor der Sonotroden spitze, in dem Kavitation stattfindet, passieren müssen. Dies bedeutet, dass sich während der Ultraschall dispergierung eine Strömung in dem Masterbatch ausbilden muss. Um dies zu überprüfen, wurde eine kleine Menge des hochkonzentrierten Masterbatches in reines Epoxidharz gegeben und das Verhalten beim Einschalten der Ultraschallsonde beobachtet. In Bild 4.7 sind drei Fotos zu verschiedenen Zeiten dargestellt, die zeigen, wie sich das Harz und der Masterbatch während der Beschallung vermischen bis sie nach ca. fünf Minuten ein homogenes Gemisch bilden. Folglich ist ein zusätzliches mechanisches Rühren des Gemischs während der Ultraschall dispergierung nicht notwendig.

Auch Löning et al. kamen bei ihrer Studie über sonochemische Prozesse zu dem Ergebnis, dass durch die Ultraschallwellen eine Strömung induziert wird und deshalb ein Rühren der Probe nicht notwendig ist [67]. Raman und Abbas zerkleinerten ihre Partikel mithilfe einer Ultraschalldurchflusssonde und stellten dabei fest, dass für geringe Durchflussmengen der Pumpe die Abnahme der Partikelgröße größer ist [66].

Demnach wird bei zu hohem Durchfluss der Dispergierprozess gestört, was wahrscheinlich auf zu starkes mechanisches Rühren der Mischung mit einem Laborrührer auch zutreffen kann.

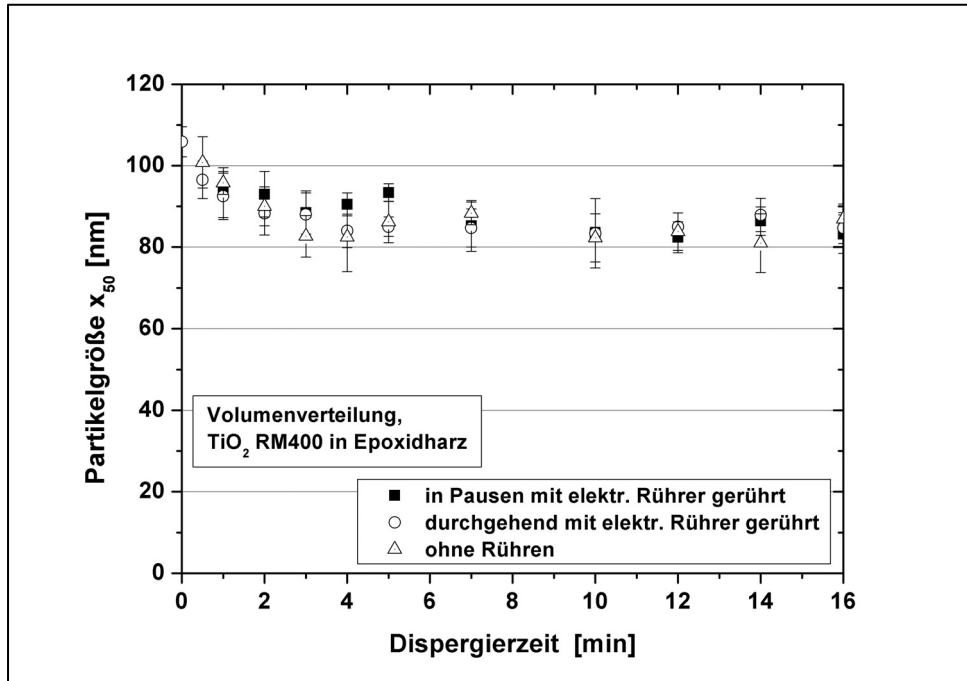


Bild 4.6: Einfluss der Durchmischung auf die Entwicklung der Partikelgröße

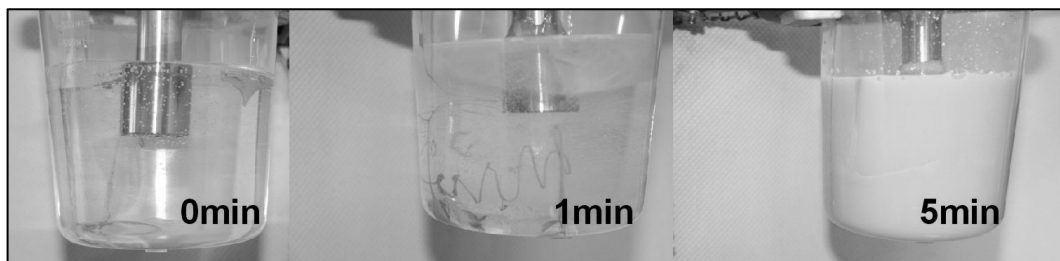


Bild 4.7: Durchmischung während der Beschallung mit der Ultraschallsonde

Bei Vergleich des Diagramms in Bild 4.6 mit den anderen Diagrammen, die die Entwicklung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Dispergierzeit zeigen, stellt man fest, dass die erzielte Endpartikelgröße in Bild 4.6 größer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Sonotrode nicht mittig im Gefäß platziert werden konnte, um noch ausreichend Platz für den Rührer zur Verfügung zu haben. Um die drei auf verschiedene Weise durchmischten Masterbatches miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils die gleiche Position des Rührers gewählt. Im Folgenden wurde der Einfluss der Position der Sonotrode auf die Entwicklung der Partikelgrößen untersucht. Dazu wurden zwei Masterbatches beschallt, bei denen die Sonotrode einmal mittig

und einmal am Rand (ohne jedoch die Behälterwand zu berühren) platziert wurde. Die Partikelgröße in Abhängigkeit von der Dispergierzeit für die Masterbatches aus  $\text{TiO}_2$  RM400 und Epoxidharz ist in Bild 4.8 dargestellt.

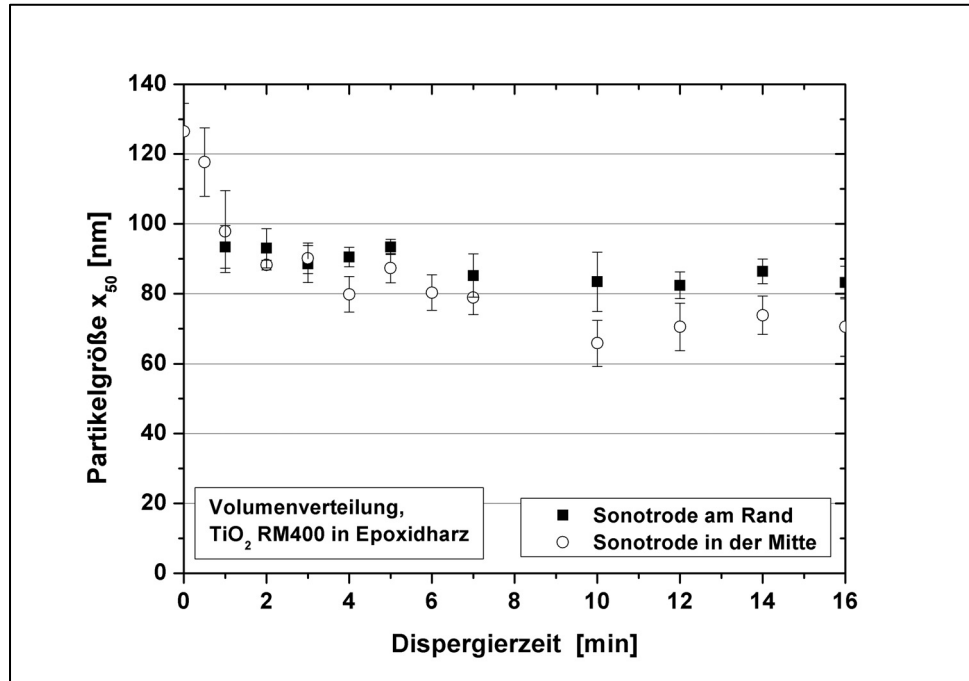


Bild 4.8: Einfluss der Position der Sonotrode auf die Entwicklung der Partikelgröße

Wird die Sonotrode zentriert in der zu beschallenden Mischung platziert, so kann ein besseres Dispergierergebnis erzielt werden. Dies lässt sich vermutlich ebenfalls auf die Strömung zurückführen, die sich durch die Beschallung in dem flüssigen Masterbatch ausbildet. Befindet sich die Sonotrode mittig in dem Gefäß mit dem Masterbatch, so kann sich eine symmetrische Strömung ausbilden, die die Partikelagglomerate nach und nach alle in das effektive Volumen vor der Sonotrodenspitze, in dem Dispergierung stattfindet, transportiert.

Da eine kleinere Menge Masterbatch besser durchmischt werden kann und die Verweilzeit der einzelnen Agglomerate in der effektiven Zone vor der Sonotrodenspitze länger ist als bei einer großen Menge, liegt die Vermutung nahe, dass die erreichbare Endpartikelgröße für ein kleines Volumen Masterbatch schneller erreicht werden kann. Um den Einfluss des Volumens der beschallten Mischung auf das Dispergierergebnis zu untersuchen, wurden vier Masterbatches verschiedenen Volumens mit Ultraschall behandelt und der Partikelgrößenverlauf in Abhängigkeit von der Dispergierzeit bestimmt, wie in Bild 4.9 dargestellt. Dabei stellt sich heraus, dass bei der

Beschallung von 100 ml Masterbatch die Endpartikelgröße bereits nach wenigen Minuten erreicht wird, während es bei einem Volumen von 400 ml ca. 10 Minuten dauert. Da das effektive Volumen, in dem Dispergierung stattfindet und die Leistung hauptsächlich eingetragen wird, jeweils dasselbe war, weil es sich um dasselbe Ultraschallgerät handelt, nimmt die Dispergierung eines größeren Volumens des Masterbatches auch entsprechend mehr Zeit in Anspruch. Die jeweils erzielte Endpartikelgröße ist, wie zu erwarten war, innerhalb der Fehlergrenzen gleich, da die eingetragene Leistung für alle Masterbatches konstant war.

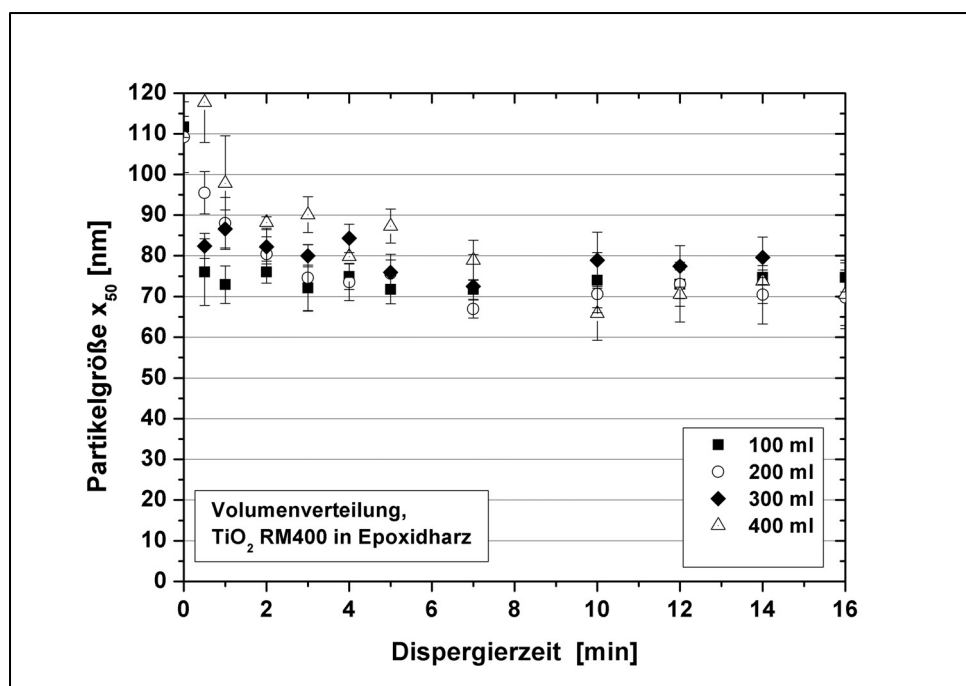


Bild 4.9: Einfluss des Volumens der Mischung auf die Entwicklung der Partikelgröße

Auch Yong und Hahn kamen zu einem ähnlichen Ergebnis. Eine gute Ultraschall-dispergierung von 1 Vol.-% SiC-Nanopartikeln in Vinylester konnte für 20 ml Mischung nach 20 bis 30 Minuten und für 120 ml erst nach 120 Minuten erreicht werden [74].

Ist das Volumen der Mischung und damit auch die Anzahl der Agglomerate bei konstantem Verstärkungsstoffgehalt geringer, so vergeht weniger Zeit, bis alle Agglomerate in die effektive Zone vor der Sonotroden spitze, in der Dispergierung stattfindet, transportiert und aufgespalten werden. Da jedoch die eingebrachte Leistung, die vor allem in dieser effektiven Zone eingetragen wird, konstant bleibt, bleibt auch die



Dispergierwirkung auf die einzelnen Agglomerate dieselbe und es wird jeweils die gleiche Endpartikelgröße erreicht.

Allerdings kann die beschallte Menge aus wirtschaftlichen Gründen nicht beliebig gering gewählt werden. Besonders im Hinblick auf ein Up-scaling des Prozesses für mögliche spätere industrielle Anwendungen muss ein Mittelweg gefunden werden, bei dem das beschallte Volumen ausreichend groß ist bei gleichzeitiger akzeptabler Dispergierzeit. Zur Herstellung von Werkstoffproben wurden deshalb jeweils 400 ml Masterbatch 15 Minuten lang beschallt, um sicher zu sein, dass die Endpartikelgröße erreicht wurde und um genügend Prüfkörper anfertigen zu können.

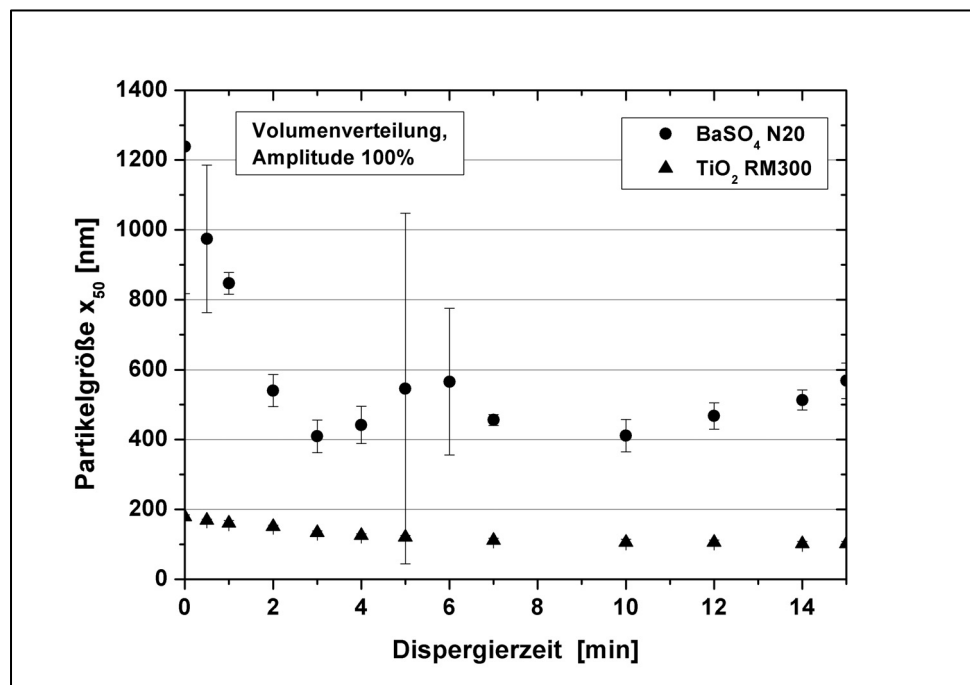


Bild 4.10: Entwicklung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Dispergierzeit bei Beschallung von TiO<sub>2</sub> RM300 bzw. BaSO<sub>4</sub> N20 in Epilox A 19-03

Schließlich wurden die ermittelten optimalen Dispergierparameter auf andere Partikelsysteme angewandt. Bild 4.10 zeigt die Entwicklung der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Dispergierzeit für TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz. Während bei den Nanopartikeln TiO<sub>2</sub> RM300 eine Endpartikelgröße von ca. 100 nm erreicht werden kann, gestaltet sich die Ultraschalldispergierung von BaSO<sub>4</sub> N20 schwierig. Es bleiben undispergierbare Agglomerate mit einer mittleren Größe von über 400 nm zurück. Hierauf soll in Kapitel 4.1.2 noch näher eingegangen werden.

### 4.1.2 Einflussfaktoren auf die Endpartikelgröße

In Kapitel 4.1.1.2 wurden die Parameter des Ultraschalldispersionprozesses optimiert, um eine bestmögliche Separierung und homogene Verteilung der Nanopartikel in der Polymermatrix zu erreichen. Allerdings konnte auch mit optimalen Dispergierparametern die vom Hersteller angegebene Primärpartikelgröße für keines der eingesetzten Partikelsysteme erreicht werden. Dies kann verschiedene Gründe haben:

- a) Der Partikelgehalt von 14 Vol.-% im Masterbatch ist zu hoch, um die Nanopartikel separieren zu können.
- b) Beim Ultraschallprozess kommt es nicht nur zu einer Dispergierung der Partikel sondern es aggregieren gleichzeitig auch Partikel.
- c) Die Leistung des Ultraschallprozesses reicht nicht aus, um alle Partikelagglomerate aufzubrechen.
- d) Im Nanopartikelpulver sind Aggregate vorhanden, die nicht über Van-der-Waals-Kräfte, sondern kristallin gebunden sind und deshalb nicht mit den üblichen Dispergiertechnologien aufgespalten werden können.

Zur Überprüfung von Punkt a) kann der theoretische Abstand der Nanopartikel in einer Mischung in Abhängigkeit vom Volumengehalt und von der Partikelgröße berechnet werden. Nimmt man dabei an, dass sich die Partikel entsprechend der dichtesten Kugelpackung in einem Festkörper im fcc-Gitter (face centered cubic) anordnen, so ist der Abstand zwischen ihren Oberflächen gegeben durch [27]:

$$S_{\text{fcc}} = \sqrt[3]{\frac{32 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi}{3 \cdot V_P} \cdot \frac{X}{4} - X} \quad (4.8)$$

Mit  $S_{\text{fcc}}$ : Partikelabstand in fcc-Anordnung

$V_P$ : Volumengehalt der Partikel in der Mischung

$X$ : Partikeldurchmesser.

Sind die Partikel zufällig verteilt, so kann ihr Abstand durch Gleichung (4.9) berechnet werden [99, 27].

$$S'_{\text{ran}} = \frac{2 \cdot X \cdot (1 - V_P)}{3 \cdot V_P} \quad (4.9)$$

Mit  $S'_{\text{ran}}$ : Partikelabstand zufällig verteilter Partikel

In Bild 4.11 sind die Partikelabstände für beide Anordnungen in Abhängigkeit vom Partikelvolumengehalt für die drei eingesetzten Nanopartikel Hombitec RM400 ( $\text{TiO}_2$ ), Hombitec RM300 ( $\text{TiO}_2$ ) und Sachtoperse N20 ( $\text{BaSO}_4$ ) aufgetragen.

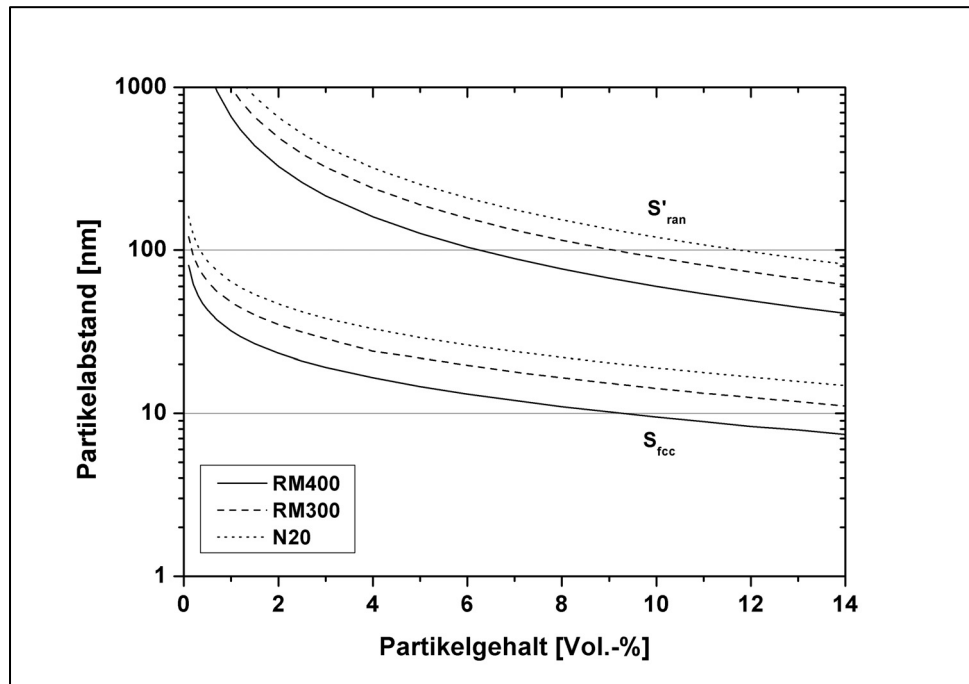


Bild 4.11: Berechnete Partikelabstände in Abhängigkeit vom Volumenanteil

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Masterbatches, die mit 14 Volumenprozent Nanopartikeln gefüllt waren, gearbeitet. Um zu einer Aussage über die Realisierbarkeit einer optimalen, homogenen Dispergierung, bei der alle Primärpartikel vereinzelt vorliegen, zu gelangen, muss die Berechnung der Partikelabstände für diesen Volumenanteil durchgeführt werden. Die theoretischen Partikelabstände für die optimal dispergierten Masterbatches mit den drei Partikeln für die beiden betrachteten Anordnungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Theoretische Partikelabstände für die beiden Anordnungen für den Masterbatch mit 14 Vol.-% Nanopartikeln

	RM400	RM300	N20
$S'_{\text{ran}}$ [nm]	41	61	82
$S_{\text{fcc}}$ [nm]	7	11	15

Bei der kubisch raumzentrierten Anordnung können die Partikelabstände theoretisch geringer werden als der Durchmesser der Partikel. Wollte man hier erreichen, dass sich die Nanopartikel berühren, d.h. den Abstand 0 nm haben, so müsste man einen Partikelgehalt von 74 Vol.-% realisieren. In der Realität werden die Nanopartikel allerdings eher zufällig in der Matrix verteilt sein, wobei sich für den eingesetzten Masterbatch mit 14 Vol.-% interpartikuläre Abstände zwischen 41 und 82 Nanometern ergeben. Es wurde bei dieser Berechnung jedoch von idealen sphärischen Partikeln ausgegangen. Zumindest für die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel gilt diese Annahme nur sehr eingeschränkt, da sie ein Aspektverhältnis besitzen. Trotzdem kann man aufgrund der berechneten Partikelabstände davon ausgehen, dass eine Separierung der Partikel theoretisch möglich sein sollte. Die geschätzten interpartikulären Abstände bei optimaler Dispergierung sind hinreichend groß, um eine Benetzung der Partikeloberflächen durch Epoxidharz zu ermöglichen, da die Dicke von Makromolekülen im allgemeinen mit 0,3 nm angenommen wird [114]. Tatsächlich liegen jedoch Agglomerate im Werkstoff vor, so dass die Partikelabstände im Masterbatch Werte zwischen 52 und 2330 nm annehmen, wie in Tabelle 4.5 angegeben.

Tabelle 4.5: Theoretische Partikelabstände für die beiden Anordnungen für den Masterbatch mit 14 Vol.-% und Agglomeraten

	RM400	RM300	N20
$S'_{\text{ran}}$ [nm]	287	414	2330
$S_{\text{fcc}}$ [nm]	52	75	422

Damit kann Möglichkeit a) als Erklärung für die beobachteten relativ großen Endpartikelgrößen ausgeschlossen werden. Um Möglichkeit b), d.h. eine kavitationsinduzierte Aggregation der Partikel, wie sie z.B. von Patil und Pandit bei der hydrodynamischen Kavitation beobachtet wurde [46], zu überprüfen, kann mithilfe von Gleichung (2.17) die durch die Kavitation induzierte Partikelgeschwindigkeit für die eingesetzten Nanopartikel in dem Partikel-Harz-Gemisch abgeschätzt werden [50]:

$$v \approx \frac{p \cdot r}{6 \cdot \eta} \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{9 \cdot \eta \cdot \Delta t_B}{2 \cdot \rho \cdot r^2}} \right] \quad (4.10)$$

Mit  $r=X/2$ : Partikelradius

- p: mittlerer Druck der Schallwelle
- $\rho$ : Dichte der Partikel
- $\eta$ : Viskosität der Partikel-Flüssigkeits-Mischung
- $\Delta t_B$ : Dauer der Beschleunigungszeit durch die Schallwellen

Der mittlere Druck der Schockwellen wurde dabei, um einen oberen Grenzwert zu berechnen, durch die Schallwechseldruckamplitude  $p_A$  ersetzt, die sich durch Gleichung (2.11) berechnen lässt:

$$p_A = \omega \cdot \rho \cdot c \cdot \xi \quad (4.11)$$

- Mit  $\omega$ : Kreisfrequenz der Welle ( $\omega=2 \cdot \pi \cdot f=125664$  Hz)
- $\rho$ : Dichte des Ausbreitungsmediums ( $\rho=1160$  kg/m<sup>3</sup> für Epoxidharz)
- c: Schallgeschwindigkeit im Ausbreitungsmedium
- $\xi$ : Amplitude ( $\xi=65$  nm, siehe Kapitel 3.2)

Aus technischen Gründen konnte die Schallgeschwindigkeit nicht für den Masterbatch sondern nur für das reine Epoxidharz bestimmt werden, weshalb hier der Schallwechseldruck  $p_A$  des Reinharzes zur Berechnung der Geschwindigkeit herangezogen wurde. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, ist die Viskosität des Masterbatches bei der mittleren Dispergiertemperatur von 80°C jedoch kaum höher als die des reinen Epoxidharzes, was die Annahme rechtfertigt, dass auch die Schallwechseldruckamplitude bei beiden Materialien in der gleichen Größenordnung liegt. Mit der entsprechend der in Kapitel 3.2 beschriebenen Versuchsanordnung bestimmten Schallgeschwindigkeit von Reinharz  $c = (1624 \pm 26)$  m/s ergibt sich die Druckamplitude zu  $p_A = 15$  MPa.

Des Weiteren wurde angenommen, dass die Beschleunigung der Partikel nur im jeweils ersten Viertel der Periode der Schallwelle stattfindet, in welchem der Druck vom hydrostatischen Druck der Flüssigkeit auf seinen Maximalwert anwächst, womit  $\Delta t_B = 1,25 \cdot 10^{-5}$  s ist. Außerdem wurde der Mittelwert der Temperatur des Masterbatches während der Beschallung mit 80°C abgeschätzt und die Viskosität der Mischungen (siehe auch Kapitel 4.1.3) bei dieser Temperatur für die Rechnung herangezogen. Die übrigen Zahlenwerte, die zur Berechnung der Geschwindigkeit herangezogen wurden, sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Damit ergeben sich die Partikelgeschwindigkeiten für die eingesetzten Partikel zu:

$$v_{RM400} = 0,009 \text{ m/s}$$

$$v_{RM300} = 0,018 \text{ m/s}$$

$$v_{N20} = 0,190 \text{ m/s}$$

Hierbei wurde als Partikelradius jeweils der Radius der Primärpartikel eingesetzt. In der Mischung liegen jedoch viele Agglomerate und Aggregate vor, deren Radius deutlich größer ist als der der primären Nanopartikel. Insbesondere liegen zu Beginn der Dispergierung keine Primärpartikel, sondern ausschließlich Agglomerate vor, weshalb die Geschwindigkeit vermutlich zu gering geschätzt wurde. Setzt man in Gleichung (4.10) stattdessen die über dynamische Lichtstreuung gemessenen Mittelwerte der Partikelgrößen zu Beginn des Dispergierexperiments ein (bzw. deren Hälften, da hier die Radien benötigt werden, d.h.  $r_{RM400}=57\text{nm}$ ,  $r_{RM300}=89,5\text{nm}$  und  $r_{N20}=619,5\text{nm}$ ), so erhält man für die Geschwindigkeiten:

$$v_{RM400} = 0,10 \text{ m/s}$$

$$v_{RM300} = 0,21 \text{ m/s}$$

$$v_{N20} = 11,77 \text{ m/s}$$

Tabelle 4.6: Zur Abschätzung der durch Ultraschall induzierten Partikelgeschwindigkeit herangezogene Zahlenwerte

	r [m]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\eta$ (80°C) [Pa·s]	$c_p$ [J/mol·K]	Mol- masse [g]	$c_p$ [J/kg·K]	$T_m$ [°C]	L [kJ/mol]
TiO <sub>2</sub> RM400	$5 \cdot 10^{-9}$	4,0	1,40			1788 [125]	1870 [125]	k.A.
TiO <sub>2</sub> RM300	$7,5 \cdot 10^{-9}$	4,0	1,08			1788 [125]	1870 [125]	k.A.
BaSO <sub>4</sub> N20	$1 \cdot 10^{-8}$	4,4	0,14	101,8 [29]	233,39 [29]	436	1350 [29]	40,60 [29]

Auch diese Partikelgeschwindigkeiten sind noch relativ gering, was teilweise auf die relativ hohe Viskosität der Masterbatches zurückzuführen ist.

Zur ultraschallbedingten Aggregation sollte bei einem Stoß zwischen zwei Partikeln im Idealfall die gesamte kinetische Energie in Wärme umgewandelt werden, durch die die Partikel dann aufgeschmolzen werden und beim Erstarren ein Aggregat bilden. Die hierfür notwendige kritische Geschwindigkeit  $v_c$  lässt sich gemäß Gleichung (2.18) berechnen [50]:

$$v_c = \sqrt{2 \cdot \sqrt{c_p \cdot (T_m - T_b) + L}} \quad (4.12)$$

Mit  $c_p$ : spezifische Wärme bei konstantem Druck

$T_m$ : Schmelztemperatur der Partikel

$T_b$ : Temperatur der zu dispergierenden Mischung ( $T_b=80^\circ\text{C}$ , s.o.)

L: Schmelzwärme der Partikel

Die stoffspezifischen Parameter für die Berechnung der kritischen Geschwindigkeit sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Da keine Angaben zur Schmelzwärme von Titandioxid vorliegen, kann für diese Partikel nur eine untere Grenze für die Aggregationsgeschwindigkeit angegeben werden. Somit ergibt sich für  $\text{TiO}_2$  und  $\text{BaSO}_4$ :

$$v_{c,\text{BaSO}_4} = 1207 \text{ m/s}$$

$$v_{c,\text{TiO}_2} > 2537 \text{ m/s}$$

Da die oben berechneten tatsächlichen Partikelgeschwindigkeiten deutlich geringer sind als diese kritischen Geschwindigkeiten, kann eine Aggregation der Partikel durch Ultraschall in der vorliegenden Studie ausgeschlossen werden. Somit scheidet auch diese Möglichkeit zur Erklärung der relativ großen gemessenen Endpartikelgrößen aus.

Mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen sollen die beiden anderen Möglichkeiten c) und d) untersucht werden. Die Fotos in Bild 4.12, Bild 4.13 und Bild 4.14 zeigen Übersichtsaufnahmen von Nanoverbundwerkstoffen mit jeweils 5 Vol.-% RM400-, RM300- und N20-Nanopartikeln. Dabei handelt es sich bei den hellgrauen Bereichen um das Polymernetz, das als Probenhalter für die Dünnschnitte der Nanoverbundwerkstoffe diente. Auf allen drei Bildern sind Partikelagglomerate von einigen Mikrometern erkennbar, wobei die beiden Titandioxidpartikel trotzdem relativ gut separiert werden konnten, so dass zwischen den Agglomeraten eine homogene Verteilung von nanoskaligen Verstärkungstoffen vorliegt. Die  $\text{BaSO}_4$ -

Partikel hingegen konnten kaum vereinzelt werden. Dies bestätigt die vorherigen Beobachtungen, dass die Bariumsulfatagglomerate teilweise so groß sind, dass sie sich bei der Teilchengrößenanalyse am Boden des Gefäßes absetzen. Es sind also bei allen drei untersuchten Nanopartikelarten Agglomerate im Werkstoff vorhanden, die nicht weiter aufgespalten werden konnten. Deshalb liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Dispergierleistung nicht ausreichend war, um alle Partikel zu vereinzeln.

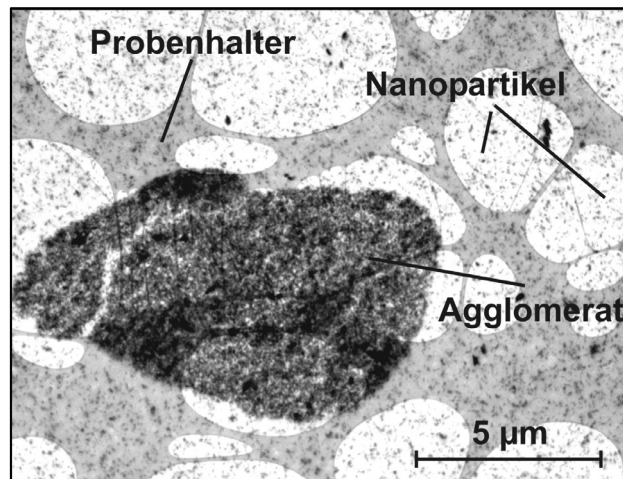


Bild 4.12: TEM-Aufnahme eines mit Ultraschall dispergierten Nanoverbundwerkstoffs mit 5 Vol.-% TiO<sub>2</sub> Hombitec RM400

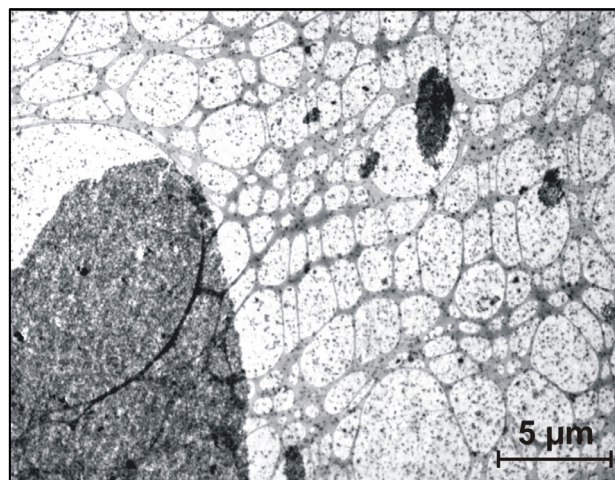


Bild 4.13: TEM-Aufnahme eines mit Ultraschall dispergierten Nanoverbundwerkstoffs mit 5 Vol.-% TiO<sub>2</sub> Hombitec RM300



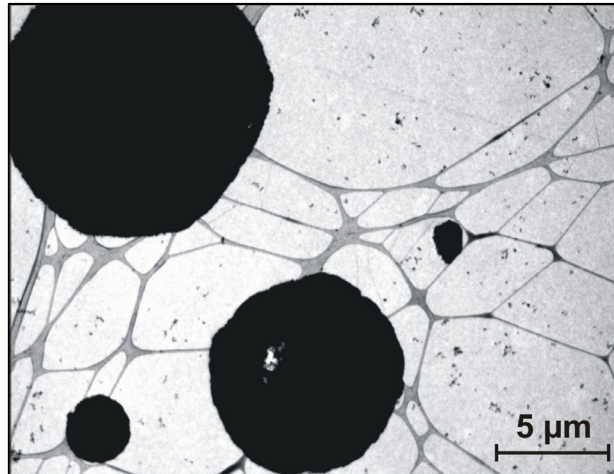


Bild 4.14 TEM-Aufnahme eines mit Ultraschall dispergierten Nanoverbundwerkstoffs mit 5 Vol.-% BaSO<sub>4</sub> N20

Bild 4.15 zeigt eine TEM-Aufnahme der TiO<sub>2</sub> RM400 Partikel mit sehr hoher Vergrößerung, auf der die kristalline Struktur des Titandioxids erkennbar ist. Es scheinen hier Aggregate von mehreren Nanopartikeln vorzuliegen, die kristallin gebunden sind. Dies ist an den Kristallebenen des Aggregats in Bild 4.15 erkennbar, die parallel zueinander liegen.

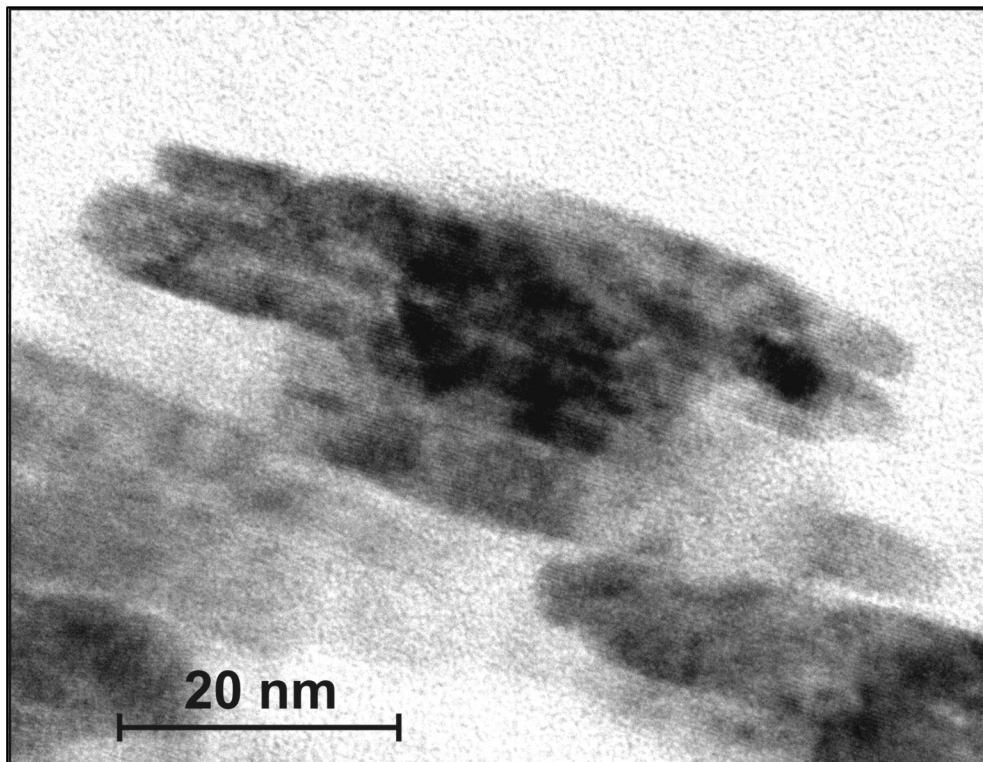


Bild 4.15: TEM-Aufnahme eines kristallin gebundenen Aggregats aus TiO<sub>2</sub> Hombitec RM400-Nanopartikeln

Da Kristalle ionisch gebunden sind und diese Bindungen deutlich stärker sind als die Van-der-Waals-Kräfte in den Agglomeraten, können sie durch konventionelle Dispergiermethoden vermutlich nicht aufgebrochen werden. Dispergiergeräte sind üblicherweise darauf ausgelegt einzelne Partikel, die in Van-der-Waals-gebundenen Agglomeraten vorliegen, zu separieren und homogen zu verteilen. Die Aufspaltung von ionisch gebundenen Aggregaten kommt der Mahlung von Kristallen gleich, wozu sich das eingesetzte Ultraschallgerät nicht eignet. Die beobachteten Kristallaggregate haben Abmessungen zwischen 40 und 100 nm, was deutlich größer ist als die vom Hersteller mit 10 nm angegebene Primärpartikelgröße. Die Präsenz dieser Aggregate ist somit eine weitere Erklärung für die gemessene Endpartikelgröße von 70 nm bei TiO<sub>2</sub> RM400. Hinzu kommt, dass die Titandioxidpartikel nicht sphärisch sind sondern ein Aspektverhältnis besitzen, weshalb sie in einer Dimension ein Ausmaß aufweisen, das größer ist als die angegebene Primärpartikelgröße. Auch bei dem Verstärkungsstoff TiO<sub>2</sub> RM300 konnten Kristallaggregate sowie ein Aspektverhältnis der Nanopartikel beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine vollständige Vereinzelung der Nanopartikel theoretisch zwar möglich ist, die vom Hersteller angegebene Primärpartikelgröße mit der Ultraschallsonde aber dennoch nicht erreicht werden kann, da kristallin gebundene Aggregate vorliegen. Außerdem liegen vereinzelt Agglomerate vor, die nicht separiert werden konnten. Dazwischen ist jedoch eine gute Dispergierung und homogene Verteilung der nanoskaligen Verstärkungsstoffe erkennbar.

### 4.1.3 Rheologie

Durch die Einarbeitung von Nanopartikeln in Epoxidharz kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität, was die Verarbeitung der flüssigen Werkstoffe erschwert. Um ein geeignetes Verarbeitungsfenster festzulegen, wurde die Viskosität der mit 14 Vol.-%, bzw. 8,5 Vol.-% (für das Vergleichsepoxydharz LY5210) hochgefüllten Masterbatches und die des Reinharzes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Bild 4.16 zeigt die Viskositäten für die Werkstoffe mit dem bifunktionalen Harz Epilox A 19-03 und Bild 4.17 die Viskositäten der Masterbatches mit dem mehrfunktionalen LY5210. Man erkennt, dass die Viskositäten der mit TiO<sub>2</sub> RM300 und RM400 gefüllten Masterbatches deutlich höher sind als die Viskosität des Reinharzes. Auch in der Literatur wird solch ein Viskositätsanstieg für Kolloidsuspensionen

mit hohen Partikelgehalten beschrieben [37]. Durch die Zugabe von BaSO<sub>4</sub> N20 kann allerdings nur ein leichter Anstieg der Viskosität beobachtet werden. Dies ist auf die Partikelgrößen zurückzuführen, da sich die Partikel RM300 und RM400 sehr gut dispergieren lassen und tatsächlich im Nanometermaßstab vorliegen. Die Partikel N20 hingegen sind schwer dispergierbar und die nach der Dispergierung vorliegenden Agglomerate sind mit ca. 400 nm sehr groß. Auch Yong und Hahn machten die Beobachtung, dass die Einarbeitung von SiC-Nanopartikeln in Vinylester zu einem deutlichen Viskositätsanstieg führt, während Mikropartikel nur einen geringen Einfluss auf die Viskosität haben [74]. Die Viskositäten aller Masterbatches sind stark temperaturabhängig. Ab einer Temperatur von 60 bis 70°C lassen sich die Proben gut verarbeiten. Da bei ca. 100°C laut Hersteller die thermische Zersetzung des Epoxidharzes beginnt, wurde als Prozessfenster der Bereich zwischen 65 und 100°C festgelegt.

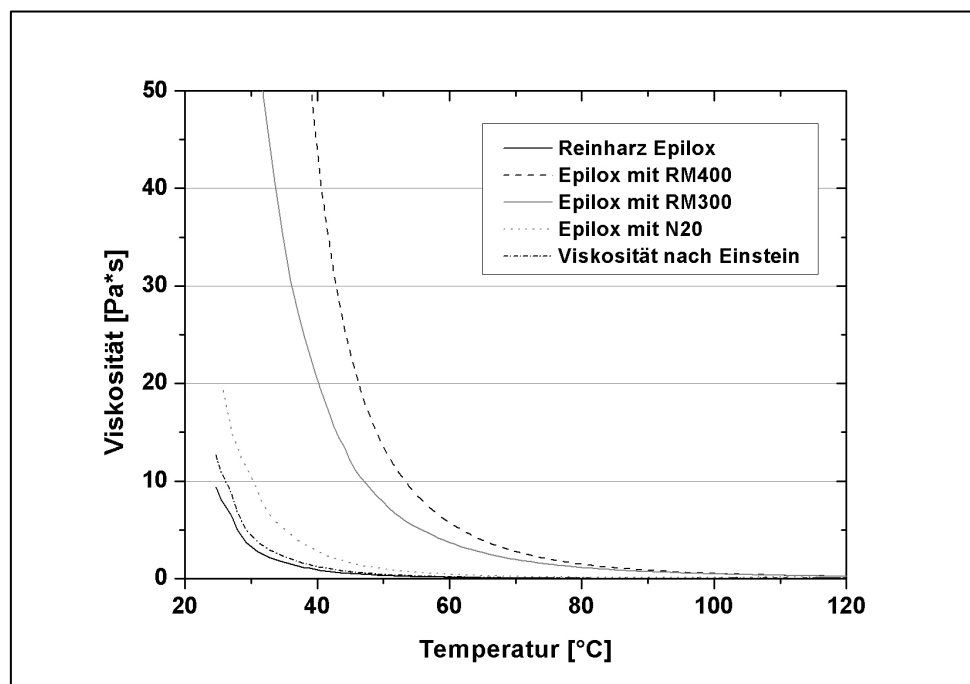


Bild 4.16: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Masterbatches auf Basis des Epoxidharzes Epilox A 19-03

Außerdem fällt beim Vergleich von Bild 4.16 mit Bild 4.17 auf, dass die Viskosität des Reinharzes LY5210 zwar deutlich geringer ist als die von Epilox, aber die Masterbatches auf der Basis von LY5210 besitzen eine deutlich höhere Viskosität als die mit Epilox, obwohl ihr Verstärkungsstoffgehalt mit 8,5 Vol.-% geringer ist. Höhere Partikelgehalte konnten für dieses Harz aufgrund des signifikanten Viskositätsanstiegs

nicht realisiert werden. Deshalb konnte für die resultierenden ausgehärteten Werkstoffe ein maximaler Partikelgehalt von 5 Vol.-% erzielt werden.

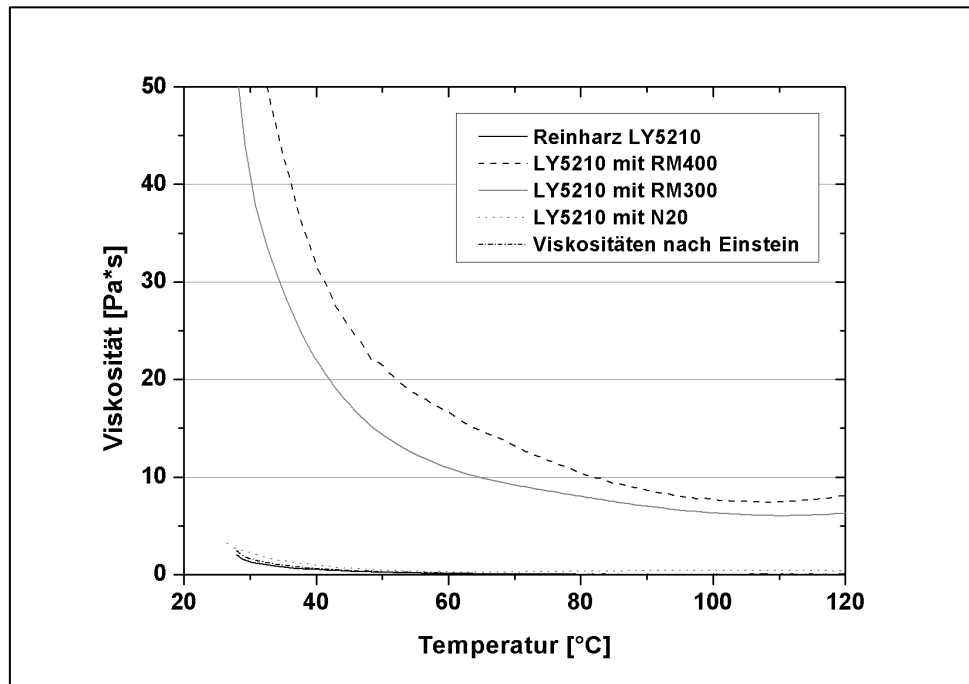


Bild 4.17: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Masterbatches auf Basis des Epoxidharzes LY5210

Um den Verlauf der Viskositäten der verschiedenen Masterbatches zu beschreiben, wurde die Viskositätsgleichung für Suspensionen mit sphärischen Partikeln ohne Wechselwirkung von Einstein herangezogen und in den Bildern mit dargestellt [56]:

$$\eta = \eta_m (1 + 2,5 \cdot V_a) \quad (4.13)$$

Mit  $\eta$ : Viskosität des Masterbatches

$\eta_m$ : Viskosität des Matrixmaterials

$V_a$ : Volumenanteil der Partikel

Es zeigt sich, dass dieses Modell auf Mischungen mit Nanopartikeln nicht anwendbar ist, da die Viskositäten hier deutlich stärker ansteigen und stark von der Partikelgröße abhängig sind.

#### 4.1.4 Morphologie des unvernetzten Epoxidharzes

Um zu überprüfen, ob es durch die Anwendung von Ultraschall zu einer Veränderung der Molekülstruktur des Epoxidharzes, beispielsweise durch Kettenbrüche oder chemische Reaktionen wie eine Oxidation, kommt, wurden sowohl FT-IR-spektros-

kopische Untersuchungen, Gel-Permeations-Chromatographie als auch mechanische Prüfungen am Reinharz für unbeschalltes Harz und mit verschiedenen Ultraschalldispersionzeiten behandeltes Harz durchgeführt.

#### 4.1.4.1 FT-IR-Spektroskopie

Da das Transmissions- bzw Absorptionsspektrum im infraroten Bereich charakteristisch für ein Molekül ist, lässt sich eine eventuelle Veränderung der Molekülstruktur des Harzes mithilfe der FourierTransform-Infrarot-Spektroskopie beobachten. In Bild 4.18 ist das Infrarot-Spektrum des eingesetzten Epoxidharzes Epilox A 19-03 nach den Ultraschalldispersionzeiten 0, 10 und 20 Minuten dargestellt. Bis auf eine Invertierung des Peaks bei ca.  $2350\text{cm}^{-1}$  sind alle drei Spektren identisch. Insbesondere im für das Molekül charakteristischen „fingerprint“-Bereich unterhalb von  $1500\text{cm}^{-1}$  ist keine Veränderung durch die Beschallung beobachtbar. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Ultraschallbehandlung bis 20 Minuten Beschallungszeit noch keinen signifikanten Einfluss auf die Molekülstruktur hat. Auch Liu et al. beobachteten mithilfe von FT-IR-Spektroskopie, dass ihr Epoxidharz durch die Behandlung mit Ultraschallwellen nicht chemisch verändert wurde [63].

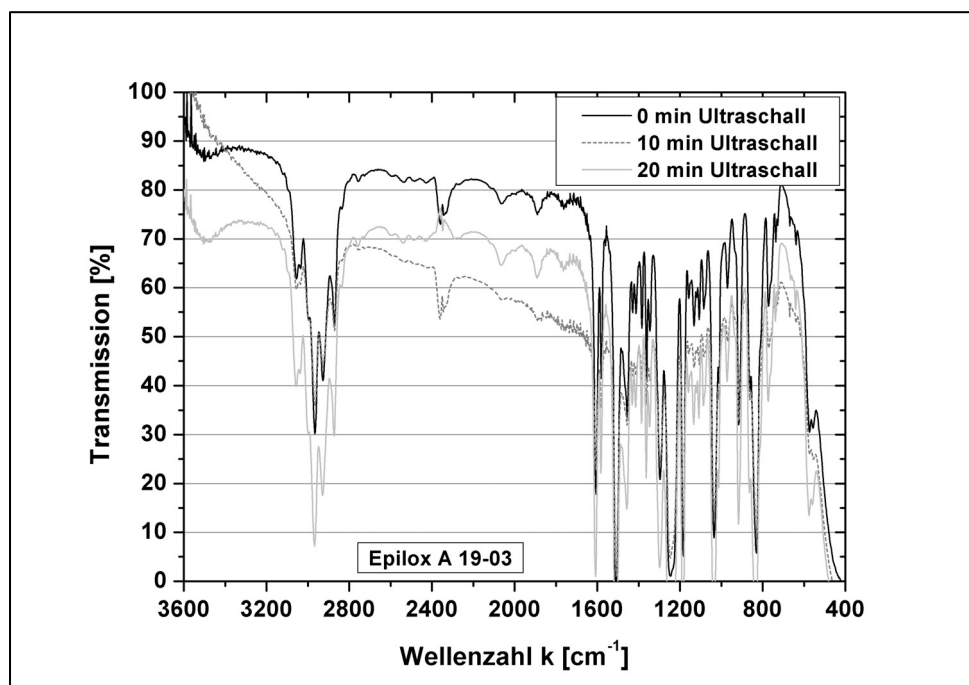


Bild 4.18: FT-IR-Transmissionsspektrum des Reinharzes für verschiedene Ultraschalldispersionzeiten

#### 4.1.4.2 Gel-Permeations-Chromatographie

Um die Ergebnisse aus der FT-IR-Spektroskopie zu überprüfen, wurden zusätzlich GPC-Messungen an den gleichen Proben durchgeführt.

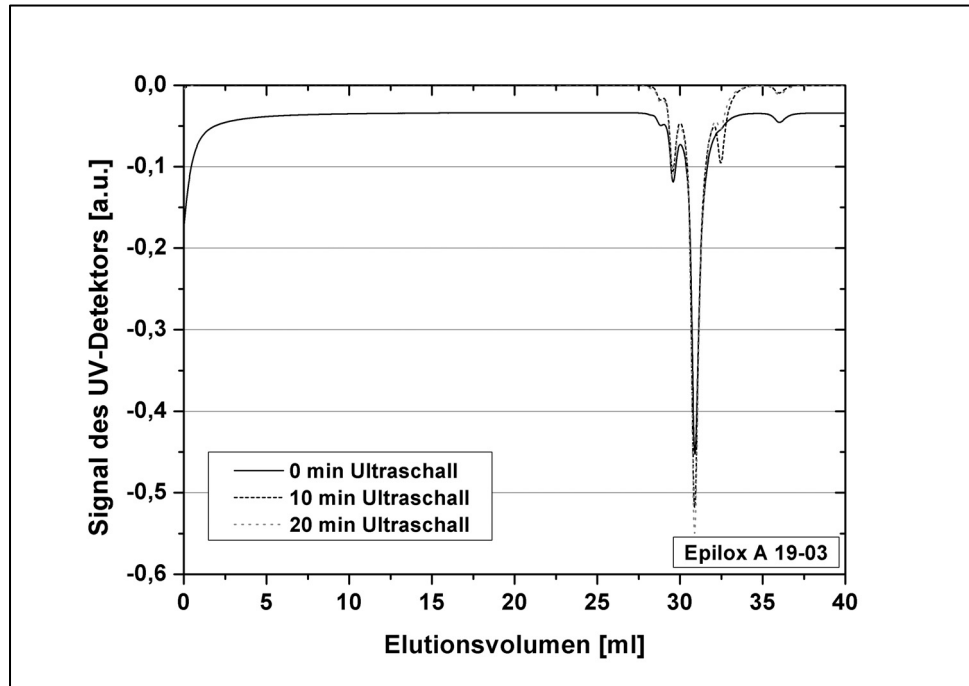


Bild 4.19: Eluogramm für das beschallte und das unbeschallte Epoxidharz Epilox A 19-03

Bild 4.19 zeigt die Elugramme des Epoxidharzes Epilox A 19-03 für die verschiedenen Ultraschallbeanspruchungszeiten 0, 10 und 20 Minuten. Für alle drei Proben liegen die Haupt-Peaks der Elugramme genau übereinander. Das Profil der drei Messkurven unterscheidet sich lediglich in einem Neben-Peak beim beschallten Epoxidharz bei ca. 32,5 ml, der beim unbehandelten Harz nicht auftritt. Allerdings könnte dieser Peak auch von niedermolekularen Substanzen herrühren, die sich von früheren Messungen noch im Säulenmaterial befanden oder er wurde eventuell durch die Verwendung von etwas älterem Lösungsmittel verursacht. Eine Änderung der Molekularmassenverteilung des Epoxidharzes durch die akustischen Wellen erscheint unwahrscheinlich.

#### 4.1.4.3 Mechanische Untersuchungen an Reinharz

Schließlich wurde eine Morphologieänderung des Epoxidharzes durch Ultraschallwellen noch durch eine dritte Methode untersucht. Das mechanische Eigenschaftsprofil des Polymers wurde ermittelt, da eine starke Degradation des Epoxidharzes

zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften führen würde. Deshalb wurden Zug-, Schlagzähigkeits-, Bruchzähigkeits- und Biegeversuche am unbeschallten und am mit Ultraschall behandelten Reinharz durchgeführt.

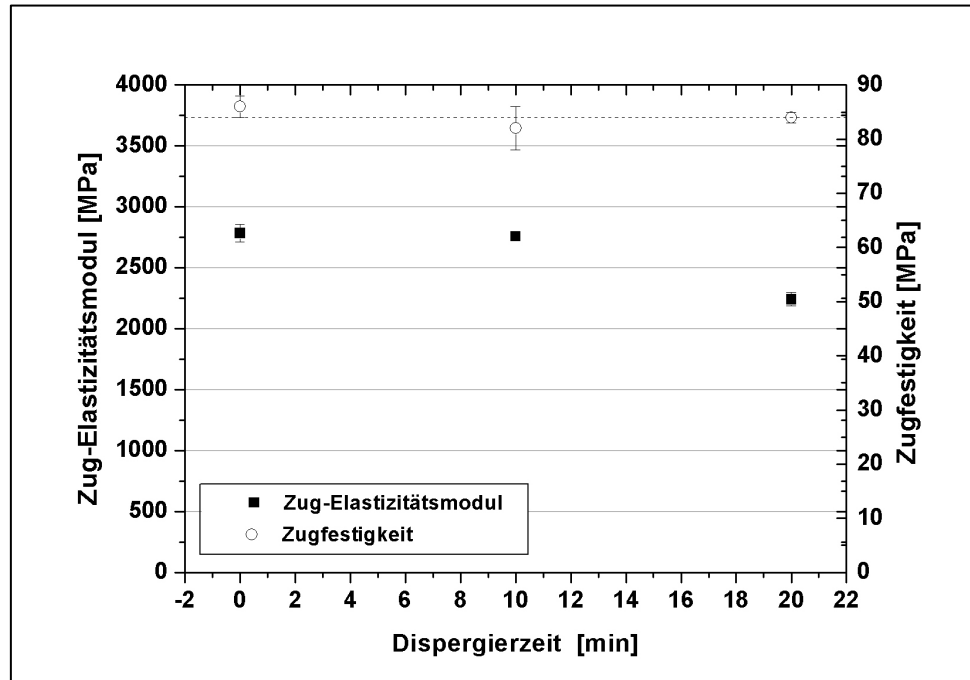


Bild 4.20: Zug-Elastizitätsmodul und –festigkeit in Abhängigkeit von der Beschallungszeit mit Ultraschall

Bild 4.20 zeigt den Zug-Elastizitätsmodul sowie die Zugfestigkeit des Reinharzes in Abhängigkeit von der Ultraschalldispergierzeit. Während die Zugfestigkeit konstant bleibt, ist nach zwanzigminütiger Beschallung eine Abnahme des Moduls erkennbar.

Sowohl die in Bild 4.21 dargestellte Kerbschlagzähigkeit als auch die Bruchzähigkeit lassen innerhalb der Fehlergrenzen nicht auf eine Verschlechterung der jeweiligen Eigenschaft durch die Behandlung mit Ultraschall schließen.

Ebenso verhält es sich mit dem Biege-Elastizitätsmodul und der Biegefestigkeit, die in Bild 4.22 aufgetragen sind. Mit Ausnahme des Zug-Elastizitätsmoduls zeigen alle untersuchten mechanischen Eigenschaften keine Veränderung durch die Behandlung des Epoxidharzes mit Ultraschall, was sich mit den Ergebnissen aus der FT-IR-Spektroskopie und der GPC-Analyse, die oben beschrieben wurden, deckt.

Man kann daher davon ausgehen, dass die Veränderung der Morphologie des Epoxidharzes auch nach 20 Minuten Ultraschalldispergierung so gering sein muss, dass sie nur sehr geringe Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Werk-

stoffs hat. Trotzdem ist eine möglichst kurze Beschallungszeit sinnvoll, weshalb zur Probenherstellung eine Dispergierzeit von 15 Minuten realisiert wurde.

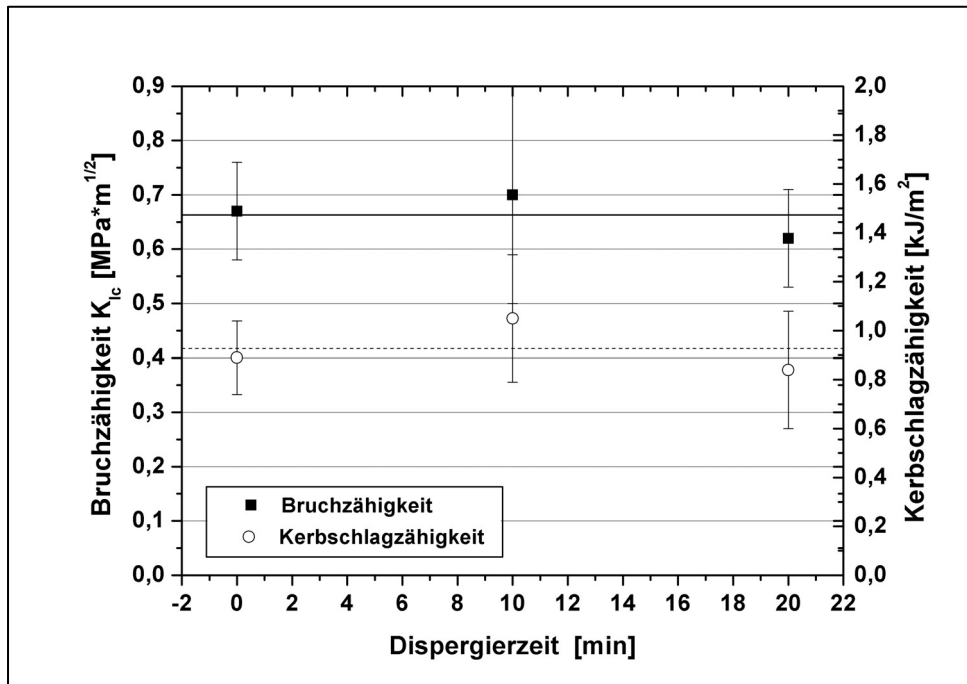


Bild 4.21: Bruch- und Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Beschallungszeit mit Ultraschall

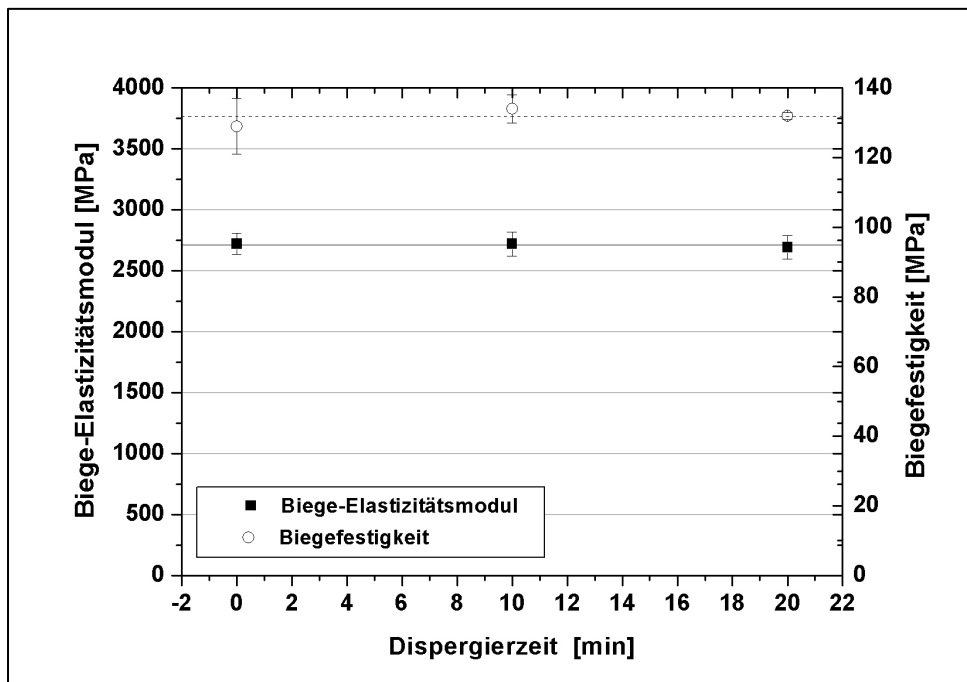


Bild 4.22: Biege-Elastizitätsmodul und –festigkeit in Abhängigkeit von der Beschallungszeit mit Ultraschall



#### 4.1.5 Aushärteverhalten

Bei der Fertigung von Werkstoffproben konnte eine Änderung des Vernetzungsverhaltens der Werkstoffe mit steigendem Verstärkungsstoffgehalt beobachtet werden. Nach Zugabe des Polyaminhärterers zu dem flüssigen Partikel-Harz-Gemisch setzte die Aushärtereaktion umso früher ein, je höher der Partikelgehalt war, d.h. die Topfzeit wurde mit steigendem Partikelgehalt kürzer. Diese Beschleunigung der Vernetzungsreaktion durch die Nanopartikel konnte auch mithilfe von dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) nachgewiesen werden. Bild 4.23 zeigt den Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partikelgehalte  $\text{TiO}_2$  RM300 in Epoxidharz bei der Vernetzung in der DSC.

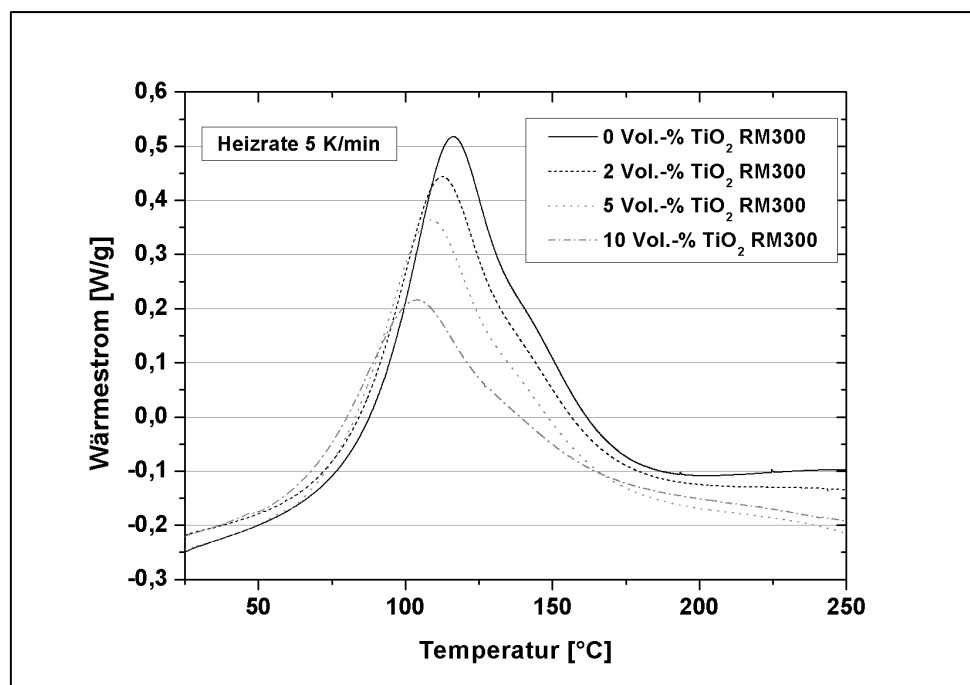


Bild 4.23: Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Vernetzung von Epoxidharz mit  $\text{TiO}_2$  RM300

Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Peak-Temperatur mit steigendem Verstärkungsstoffgehalt immer weiter zu kleineren Temperaturen hin verschiebt. Es findet demnach eine Beschleunigung der Reaktion durch die Verstärkungsstoffe statt. Bignotti et al. [119] und Román et al. [16] haben bei Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und Schichtsilikaten ein ähnliches Verhalten festgestellt. Román et al. erklären dieses Phänomen durch das Onium-Ion auf der Oberfläche der Schichtsilikate, das die Homopolymerisation des Epoxidharzes induziert [16]. Park et al. hinge-

gen berichten von einer Verzögerung der Vernetzungsreaktion durch die Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln in Epoxy-Vinyl-Ester-Harz [73].

Werden mehrere Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt, so kann mithilfe der Kissinger-Gleichung (4.14) (siehe auch Kapitel 2.4) durch Auftragen von  $\ln(h/T_P^2)$  versus  $1/(R \cdot T_P)$  aus der Ausgleichsgeraden die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

$$\ln \frac{h}{T_P^2} = -\frac{\Delta E}{R \cdot T_P} + \ln \frac{v \cdot R}{\Delta E} \quad (4.14)$$

- Mit h: Heizrate  
 $T_P$ : Peak-Temperatur  
 R: allgemeine Gaskonstante  
 v: Frequenz-Faktor

In Bild 4.24 sind die Ausgleichsgeraden für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Aushärtereaktion von Epoxidharz mit verschiedenen Partikelgehalten  $\text{TiO}_2$  RM300 eingezeichnet.

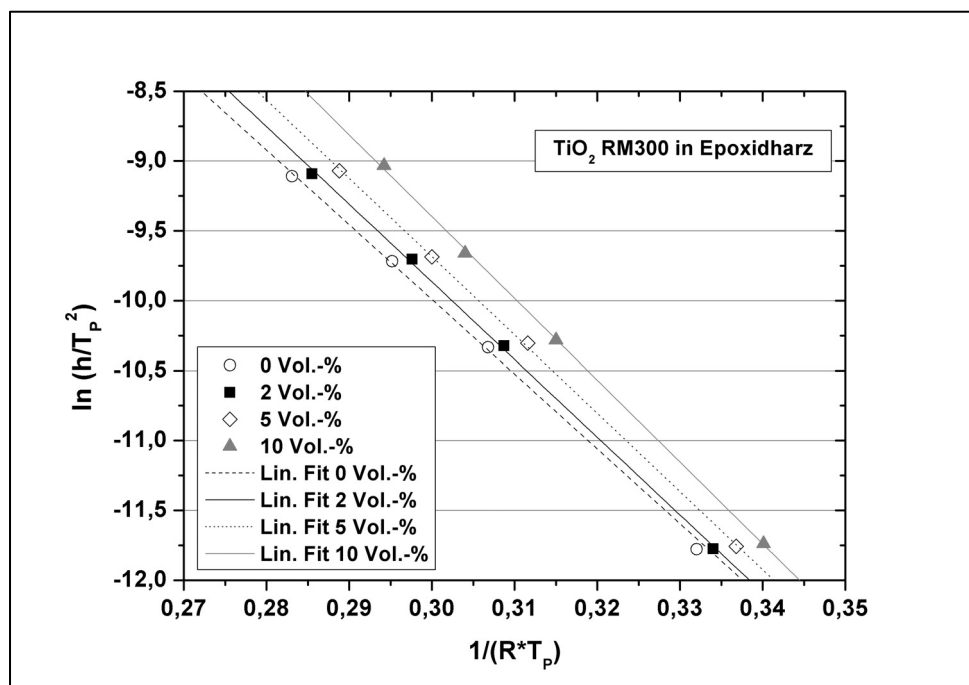


Bild 4.24: Auftragung von  $\ln(h/T_P^2)$  gegen  $1/(R \cdot T_P)$  zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Vernetzung von Epoxidharzwerkstoffen mit variablem Verstärkungsstoffgehalt an  $\text{TiO}_2$  RM300

Mit steigendem Partikelgehalt werden die Ausgleichsgeraden steiler, d.h. die Aktivierungsenergie wird größer. Die nach der Kissinger-Methode bestimmten Aktivierungsenergien für alle Verstärkungsstoffgehalte sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Analog wurden die Aktivierungsenergien für die Aushärtereaktionen von Epoxidharz mit variablem  $\text{TiO}_2$  RM400-Gehalt und in mit variablem  $\text{BaSO}_4$  N20-Gehalt bestimmt und ebenfalls jeweils in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Aktivierungsenergien für die Aushärtereaktion der Nanoverbundwerkstoffproben mit variablen Gehalten an  $\text{TiO}_2$  RM300,  $\text{TiO}_2$  RM400 und  $\text{BaSO}_4$  N20

Partikelgehalt [Vol.-%]	$\Delta E_{\text{RM300}}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{\text{RM400}}$ [kJ/mol]	$\Delta E_{\text{N20}}$ [kJ/mol]
0	53,47	53,47	53,47
2	55,58	56,72	52,62
5	56,51	54,51	53,06
10	58,53	60,03	55,88

Alle untersuchten Werkstoffe zeigen ein ähnliches Verhalten bei der Vernetzung, d.h. sowohl die  $\text{TiO}_2$ - als auch die  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikel beeinflussen die Aushärtereaktion, wobei der Effekt bei den Bariumsulfatpartikeln deutlich geringer ist.

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, ist die bei der Vernetzung frei werdende Reaktionswärme  $\Delta H$  ein weiterer Parameter der Aushärtereaktion. Sie ist ein Maß für die Anzahl der chemischen Bindungen, die geknüpft werden und beschreibt damit den Vernetzungsgrad des Werkstoffs. Sie lässt sich berechnen, indem die Fläche unter dem Vernetzungs-Peak durch Integration bestimmt wird und durch die Masse der an der Reaktion teilnehmenden Matrix dividiert wird. Bild 4.25 zeigt die Reaktionswärme in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für die drei Nanopartikelsysteme  $\text{TiO}_2$  RM300,  $\text{TiO}_2$  RM400 und  $\text{BaSO}_4$  N20 für eine Heizrate von 5 K/min. Dabei ist für 2 und 5 Vol.-% Nanopartikel keine Änderung der Reaktionswärme erkennbar, d.h. diese Verbundwerkstoffe haben vermutlich den gleichen Vernetzungsgrad wie das reine Matrixmaterial. Bei einem Verstärkungsstoffgehalt von 10 Vol.-% scheint die Reaktionswärme für die Partikel  $\text{TiO}_2$  RM400 und  $\text{BaSO}_4$  N20 leicht abzunehmen. Da sie für die Nanopartikel RM300 jedoch konstant bleibt, könnte es sich hierbei allerdings

auch um einen Messfehler handeln. Um die Ergebnisse aus der Messung der Reaktionswärme zu verifizieren, wurde die Glasübergangstemperatur der vernetzten Nanoverbundwerkstoffe mittels DSC ermittelt. Wie die Reaktionswärme ist auch die Glasübergangstemperatur ein Indikator für die Vernetzung des Werkstoffs und ein Abfall bedeutet einen geringeren Vernetzungsgrad.

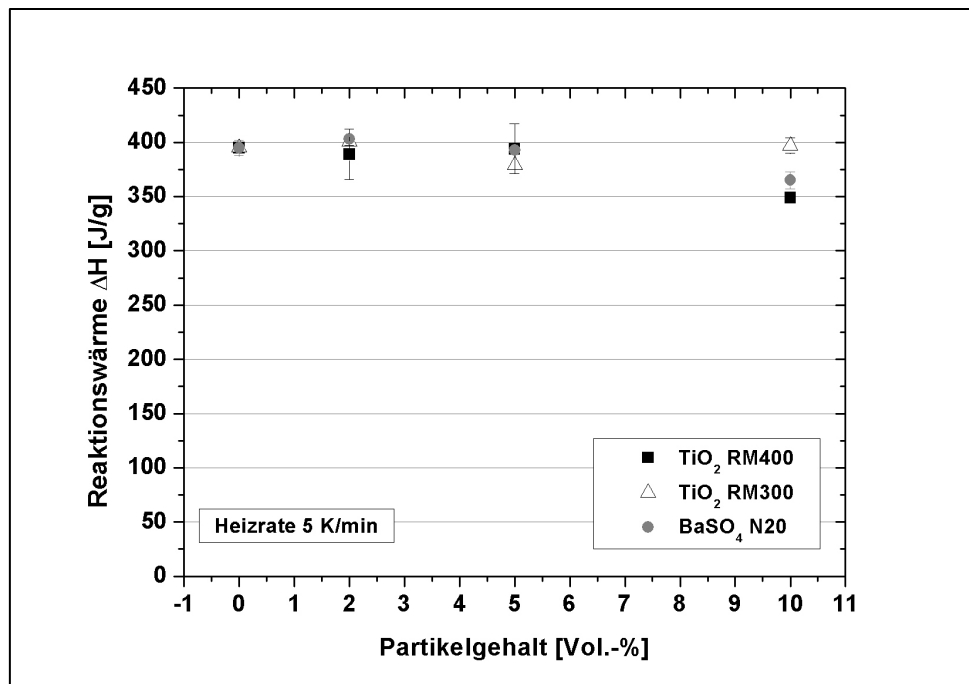


Bild 4.25: Reaktionswärme in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 bei einer Heizrate von 5 K/min

Bild 4.26 zeigt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Nanoverbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Partikelgehalt. Man erkennt, dass  $T_g$  auch bei steigendem Verstärkungsstoffgehalt konstant bleibt. Unter Berücksichtigung der gemessenen Reaktionswärmen kann man daraus schließen, dass alle Werkstoffe unabhängig vom Partikelgehalt den gleichen Vernetzungsgrad haben. Bei den Titandioxid-Nanopartikeln RM300 und RM400 wird die Vernetzungsreaktion höchstwahrscheinlich durch die Oberflächenbehandlung der Partikel beeinflusst. Diese Verstärkungsstoffe tragen eine Oberflächenschicht mit Polyalkoholen, deren funktionelle Gruppe die Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) ist. Wie in Kapitel 2.4 bereits erwähnt, wirken OH-Gruppen als Katalysator für die Vernetzungsreaktion zwischen Epoxidharz und Aminhärter. Dies erklärt die beobachtete Beschleunigung des Vernetzungsprozesses. Seo und Kim führen die Beschleunigung des Vernetzungsprozesses durch Schichtsilikate ebenfalls auf die OH-Gruppen auf der Oberfläche ihrer Verstärkungsstoffe zurück, die als Katalysato-

ren wirken [81]. Darüber hinaus ist bekannt, dass Titandioxid für bestimmte Reaktionen als Katalysator fungiert [120], wobei die Wirkung von mikroskaligen Partikeln stärker zu sein scheint als die von nanoskaligen [121] und Anatas-Strukturen stärker katalysieren als die in dieser Arbeit eingesetzten Rutil-Strukturen [122].

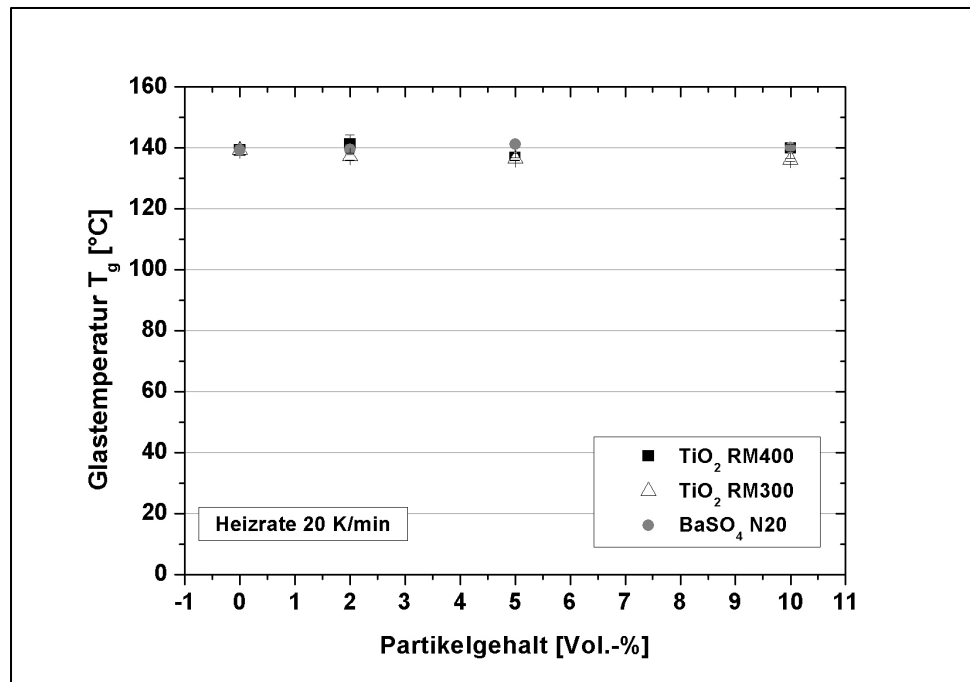


Bild 4.26: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 bei einer Heizrate von 20 K/min

Bei den BaSO<sub>4</sub> N20-Nanopartikeln, welche keine Oberflächenschicht tragen, wird vermutet, dass sich die Beschleunigung der Vernetzungsreaktion durch die durch den Herstellungsprozess bedingte Restfeuchte im Partikelpulver erklären lässt. Obwohl die Partikel am Ende des Fertigungsprozesses einer Trocknung unterzogen werden, verbleibt im Pulver noch ein geringer Wassergehalt. Außerdem nehmen auch Partikel, die vor der Einarbeitung in das Epoxidharz im Trockenschrank gelagert wurden, unmittelbar bei ihrer Entnahme aus diesem Schrank Feuchtigkeit aus der Atmosphäre auf. Da Wasser aus den Elementen Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) besteht und OH-Gruppen die Vernetzung erwiesenermaßen katalysieren [79], wäre es denkbar, dass auch Wasser eine ähnliche Wirkung haben könnte. Um dies zu untersuchen wurde der Einfluss von destilliertem Wasser auf den Vernetzungsprozess des reinen Polymers untersucht. Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde der Wärmestrom während des Vernetzungsprozesses in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Probe aus Epoxidharz und Aminhärter mit der einer

Probe, welche zusätzlich noch 5 Vol.-% H<sub>2</sub>O enthielt, verglichen, wie in Bild 4.27 dargestellt.

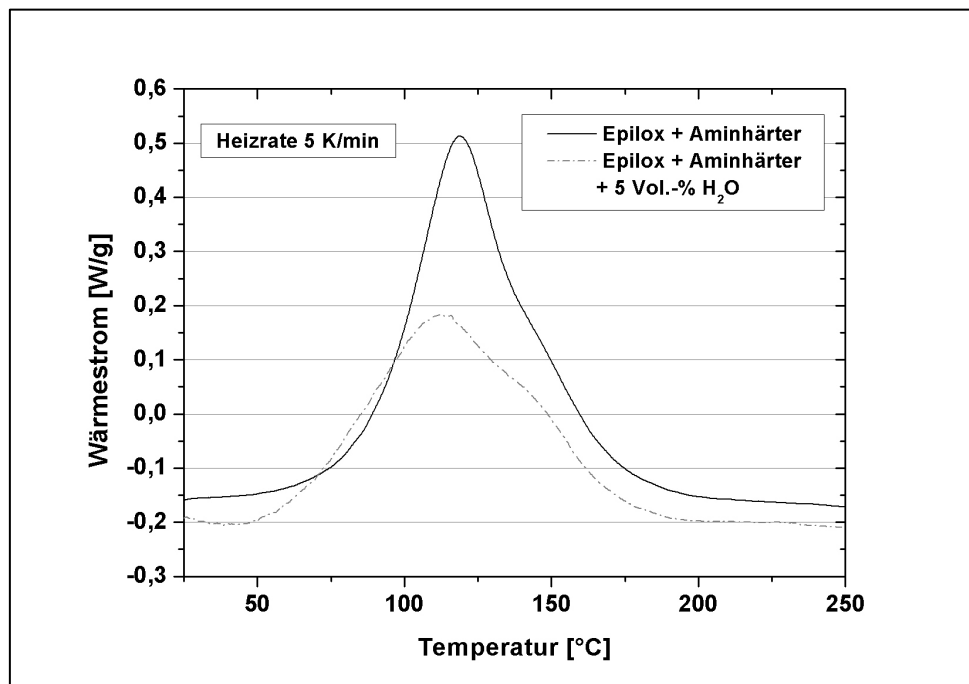


Bild 4.27: Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Vernetzung von Epoxidharz mit Aminhärter mit und ohne Wasser

Hierbei zeigt sich, dass der Peak der Kurve für die Wasser enthaltende Mischung gegenüber dem anderen Peak zu kleineren Temperaturen verschoben ist. Dies bedeutet, dass H<sub>2</sub>O zu einer Beschleunigung des Vernetzungsprozesses führt, was die Vermutung stützt, dass die BaSO<sub>4</sub>-Partikel die Reaktion aufgrund der im Partikelpulver enthaltenen Feuchtigkeit beeinflussen.

Eine andere Erklärung für den Einfluss von Silica-Nanopartikeln auf die Vernetzung von Epoxidharz und Aminhärter liefern Rosso und Ye [83]. Sie beschreiben eine Induzierung der Homopolymerisation von Epoxidharz durch die Partikel, d.h. Epoxidharzmoleküle reagieren untereinander und bilden ein Netzwerk, was einen Aminüberschuss in der Polymermatrix zu Folge hat. Rosso und Ye konnten dies durch TEM-Aufnahmen belegen, auf denen eine vermutlich aminreiche Zwischenschicht zwischen Nanopartikeln und Matrix erkennbar ist. Auch Bactavatchalou postuliert die Ausbildung einer Interphase um die Nanopartikel, falls eine Wechselwirkung zwischen Partikeln und Matrix stattfindet [123]. Untersucht man die in dieser Arbeit angefertigten Werkstoffe mit dem TEM, wie in Bild 4.28 bis Bild 4.30 dargestellt, so findet sich keine derartige Zwischenschicht, wie von Rosso und Ye beschrieben.

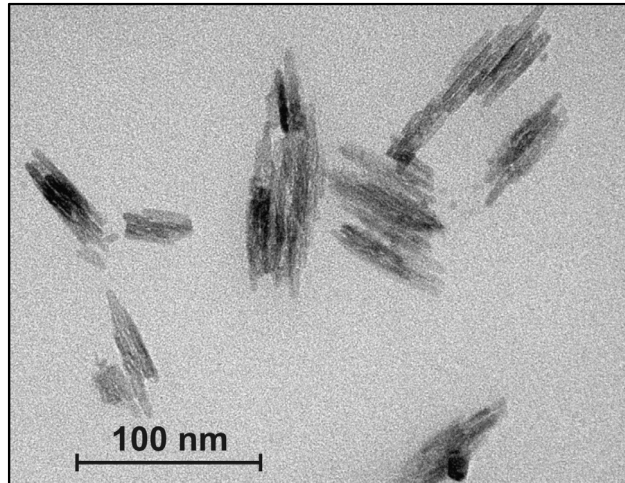


Bild 4.28: TEM-Aufnahme von TiO<sub>2</sub> RM400 in Epoxidharz

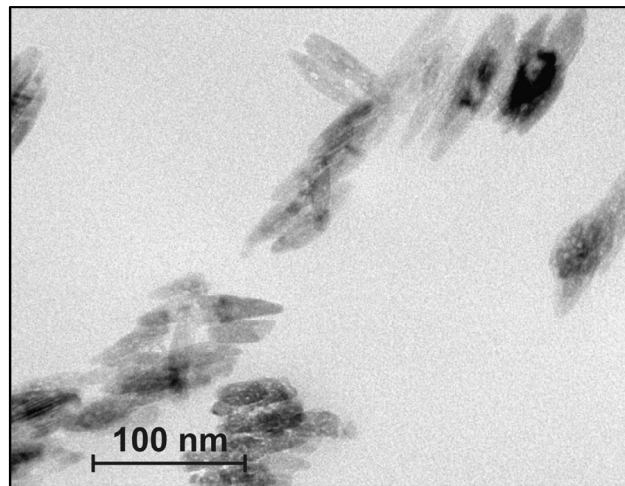


Bild 4.29: TEM-Aufnahme von TiO<sub>2</sub> RM300 in Epoxidharz

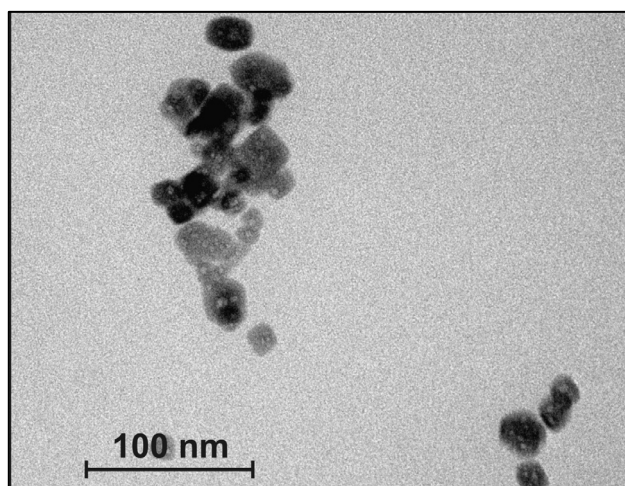


Bild 4.30: TEM-Aufnahme von BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz

Die Polymermatrix ist homogen, was den Schluss nahelegt, dass keine signifikante Homopolymerisation stattfindet. Auch die oben beschriebenen Messungen der Reaktionswärme und der Glasübergangstemperatur, bei denen kein Einfluss des Partikel-

gehalts auf den Vernetzungsgrad des Werkstoffs festgestellt werden konnte, stützen diese These. Die beobachtete Beschleunigung der Vernetzungsreaktion bei den  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln ist somit vermutlich auf die Katalyse der Reaktion von Harz und Härter durch die OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche zurückzuführen und nicht wie bei Rosso und Ye auf eine Homopolymerisation. Bei den  $\text{BaSO}_4$  N20-Partikeln wurde ein geringerer Einfluss auf die Vernetzung beobachtet, der vermutlich mit der Restfeuchte im kommerziell erhältlichen Partikelpulver zusammenhängt. Sollte es dennoch zur Ausbildung einer Interphase gekommen sein, so muss diese von anderer Natur sein.

## **4.2 Mechanische Eigenschaften der Nanoverbundwerkstoffe**

Für zukünftige Anwendungen von Nanopartikeln als Verstärkungsmittel in Polymeren ist vor allem ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Interesse. Um neue Materialien zu entwickeln, ist es wichtig zu wissen, unter welchen Bedingungen eine Verstärkung auftritt und welche Eigenschaftssteigerungen möglich sind. In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss verschiedener Parameter wie Dispergierung, Oberflächenbehandlung der Nanopartikel und Partikelgehalt auf das Eigenschaftsprofil des Nanoverbundwerkstoffs dargestellt werden.

### **4.2.1 Beeinflussung der Eigenschaften durch die Dispergierung**

In Kapitel 4.1.1 wurde zwar bereits der Einfluss der Dispergierzeit auf die Partikelgröße bestimmt und optimale Ultraschall-Dispergierparameter für die Dispergierung der Nanopartikel in Epoxidharz festgelegt, trotzdem soll für die maximale Amplitude von 100% der Einfluss der Dispergierzeit auf die mechanischen Eigenschaften untersucht und die jeweiligen Werkstoffkennwerte mit den Partikelgrößen korreliert werden. Dazu wurden Werkstoffproben aus Epoxidharz und  $\text{TiO}_2$  Hombitec RM400 angefertigt und ihre Drei-Punkt-Biege- und Zug-Eigenschaften sowie ihre Bruch- und Kerbschlagzähigkeiten untersucht.

Bild 4.31 zeigt den Zug-Elastizitätsmodul der Nanoverbundwerkstoffe mit 2, 5 und 10 Vol.-% RM400 in Abhängigkeit von der Dispergierzeit. Wie erwartet, scheint die Beschallungszeit keinen Einfluss auf den Zug-Elastizitätsmodul zu haben, der Modul bleibt über die gesamte Dispergierzeit konstant. Folglich ist der Elastizitätsmodul nur vom Verstärkungsstoffgehalt jedoch nicht von der Partikel- bzw. Agglomeratgröße



abhängig. Diese Beobachtung ist konsistent mit der von Wetzel et al., die ebenfalls beschreiben, dass der Elastizitätsmodul auch im Nanometerbereich im Allgemeinen unabhängig von der Partikelgröße ist [18]. Auch Cho et al. kamen zu dem Ergebnis, dass der E-Modul nur schwach partikelgrößenabhängig ist, während die Zugfestigkeit bereits im Mikrometer-Bereich stark von der Partikelgröße abhängt [6].

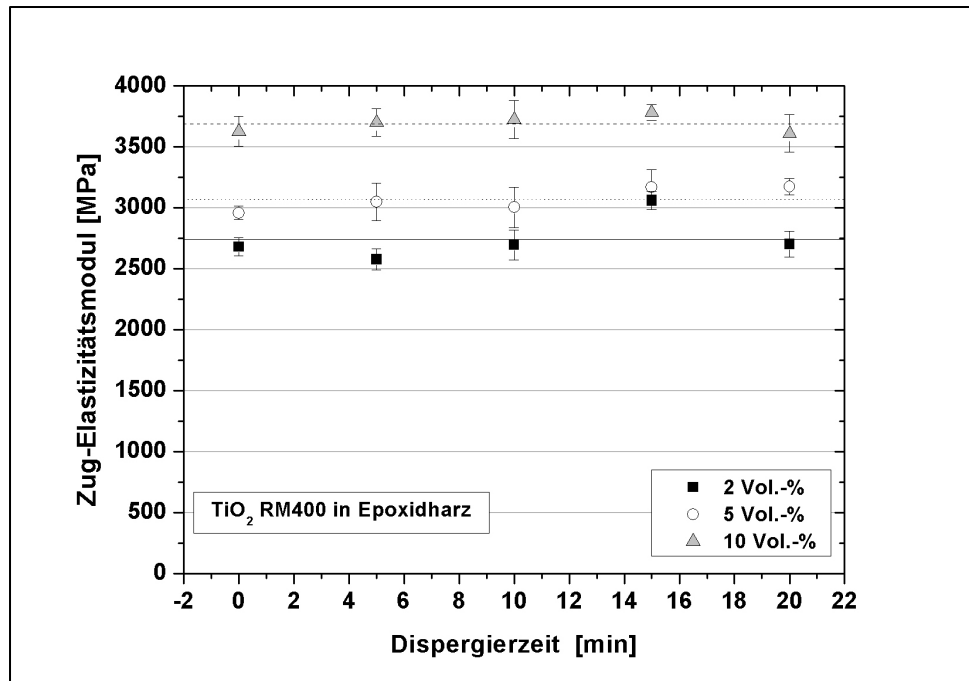


Bild 4.31: Zug-Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

In Bild 4.32 ist die Zugfestigkeit für die Epoxidharz-Nanoverbundwerkstoffe mit RM400 in Abhängigkeit von der Ultraschalldispergierzeit dargestellt. Von 0 auf 5 Minuten Beschallung ist ein Anstieg der Festigkeit erkennbar, danach bleibt sie annähernd konstant. Folglich ist zumindest eine leichte Abhängigkeit der Zugfestigkeit von der Dispergierung und damit von der Agglomerat- bzw. Partikelgröße feststellbar.

Untersucht man die Bruchzähigkeit der Werkstoffe, die in Bild 4.33 über der Ultraschalldispergierzeit aufgetragen ist, so kann man eine noch deutlichere Abhängigkeit des Werkstoffkennwertes von der Dispergierung beobachten.

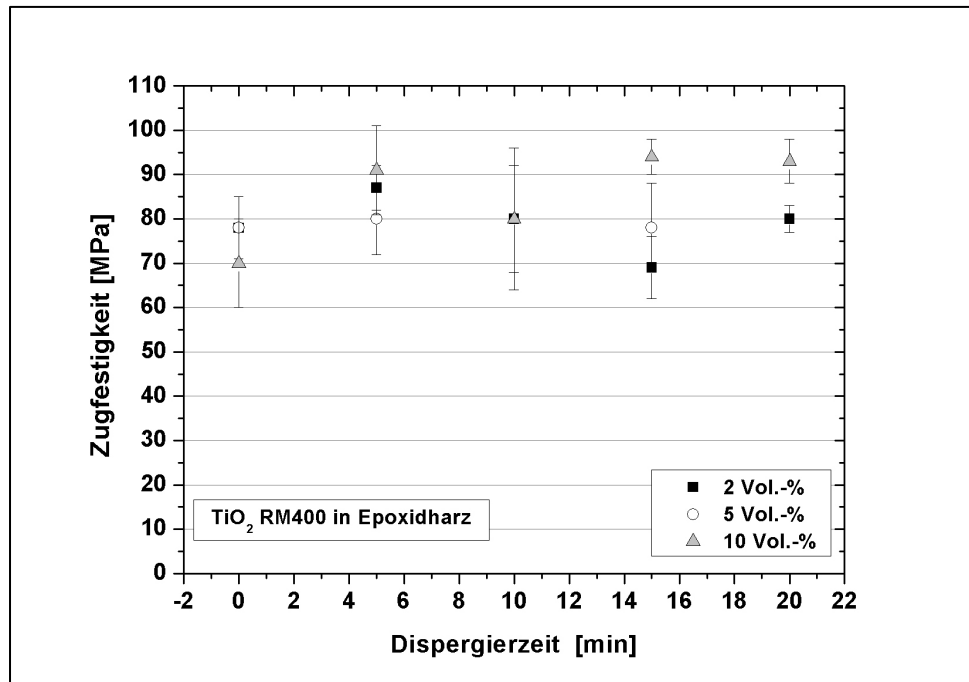


Bild 4.32: Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

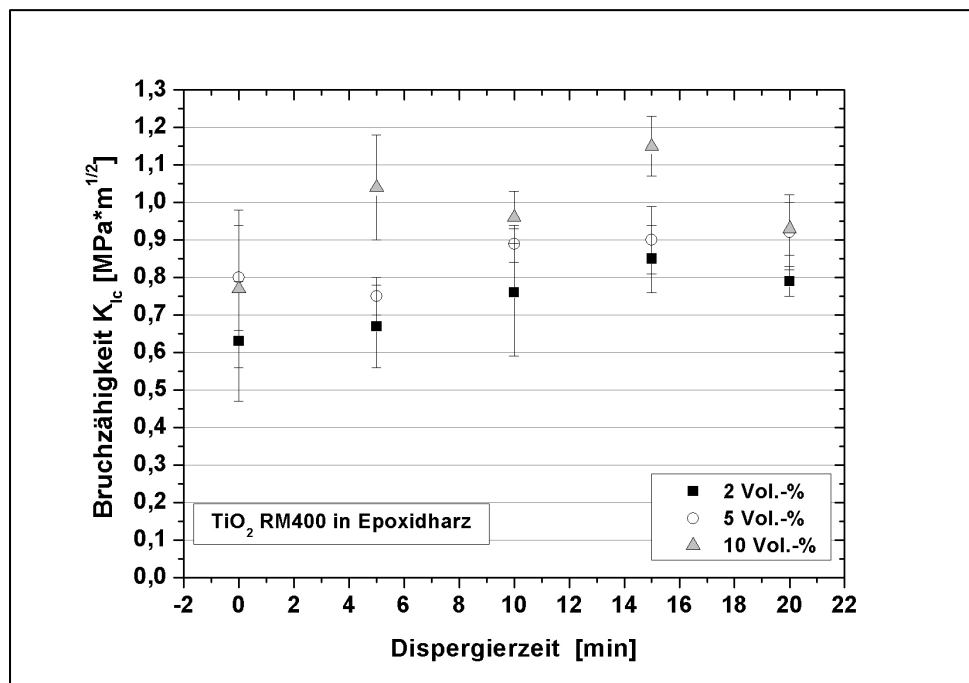


Bild 4.33: Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

Die Bruchzähigkeit nimmt mit fortschreitender Dispergierung zu, bis bei 15 Minuten Beschallung zumindest für die Proben mit 2 und 10 Vol.-%  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln ein Maximum erreicht zu sein scheint. Nach zwanzig Minuten Ultraschallbehandlung fällt der Werkstoffkennwert wieder leicht ab.

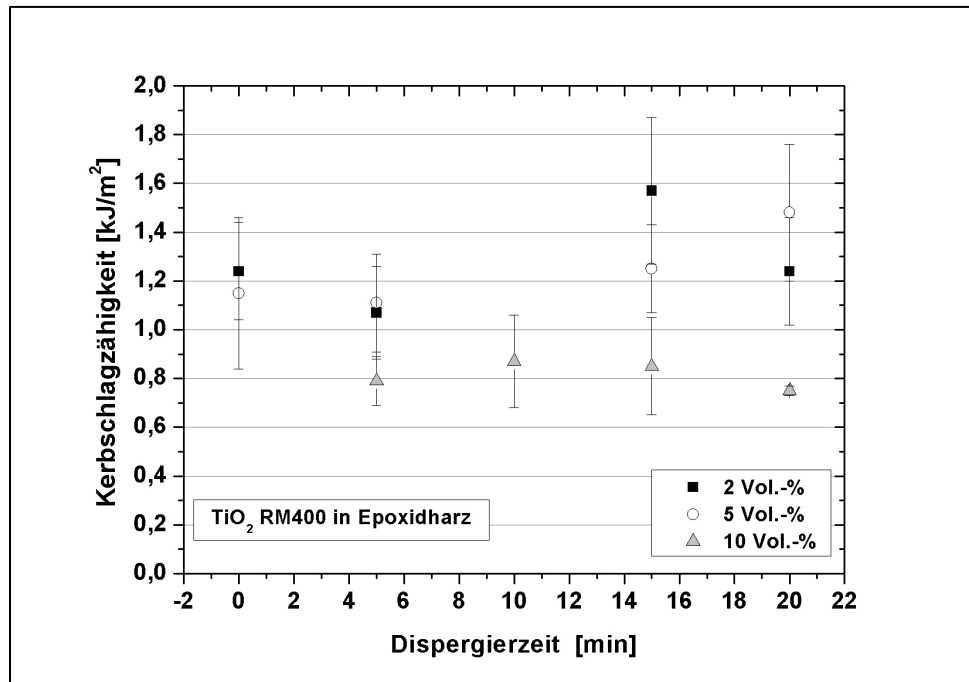


Bild 4.34: Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

Ähnliche Ergebnisse liefert auch die Messung der Kerbschlagzähigkeit, wie im Diagramm in Bild 4.34 erkennbar ist. Die Kerbschlagzähigkeit für den Werkstoff mit 10 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 scheint nicht von der Dispergierzeit abzuhängen und bleibt konstant. Für die Werkstoffe mit 2 und 5 Vol.-% Verstärkungsstoffen erreicht die Kerbschlagzähigkeit jedoch bei 15 bzw. 20 Minuten Ultraschall dispergierzeit ihr Maximum. Eine bessere Dispergierung und somit kleinere Partikelgröße führt somit auch hier zu einem positiven Effekt.

Bild 4.35 und Bild 4.36 zeigen den Biege-Elastizitätsmodul sowie die Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Ultraschall dispergierzeit. Obgleich für die Verstärkungsstoffgehalte 2 und 5 Vol.-% leichte Schwankungen erkennbar sind, handelt es sich dabei wahrscheinlich jedoch um statistische Schwankungen der Messwerte und die beiden Werkstoffeigenschaften scheinen auch bei fortschreitender Dispergierung konstant zu bleiben. Es lässt sich also weder für den Modul noch für die Festigkeit im Drei-Punkt-Biege-Versuch eine Abhängigkeit der Kenngrößen von der Agglomerat- bzw. Partikelgröße ausmachen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Verbesserung einiger mechanischer Eigenschaften mit der Dispergierzeit beobachtbar ist.

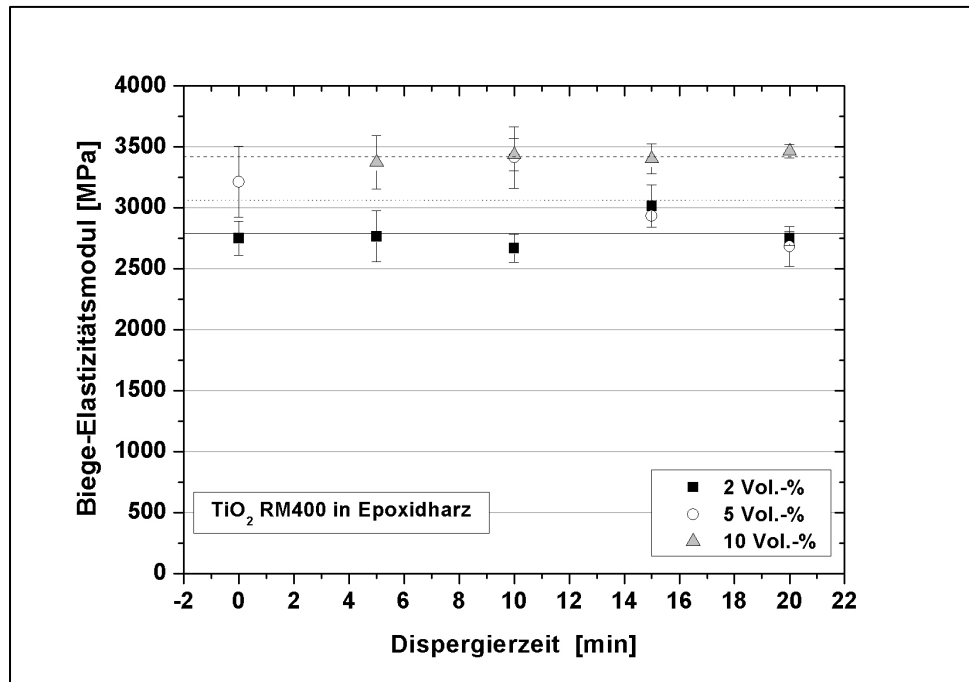


Bild 4.35: Biege-Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

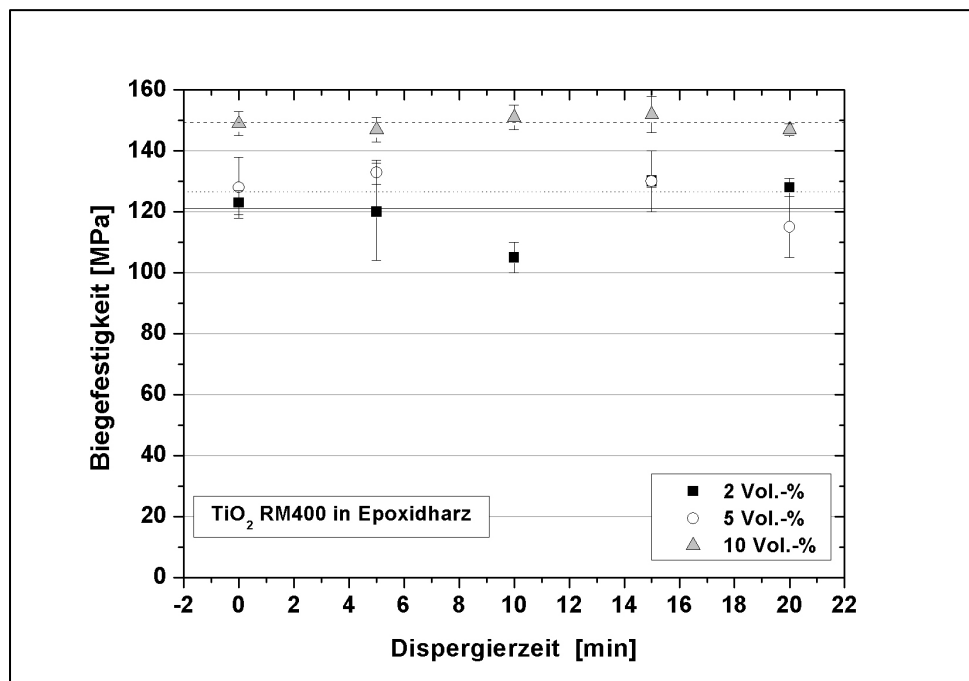


Bild 4.36: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Dispergierzeit

Für den Zug-Elastizitätsmodul, den Biege-Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit lässt sich solch eine Steigerung nicht feststellen. Für die Elastizitätsmoduln deckt sich diese Beobachtung mit der anderer Forscher, die ebenfalls nachgewiesen haben, dass der Modul nahezu unabhängig von der Partikelgröße ist. Bei der Biegefestigkeit wäre jedoch eine Partikelgrößenabhängigkeit zu erwarten gewesen. Bei den

anderen Werkstoffkennwerten tritt die Verbesserung besonders deutlich zwischen undispergierten und dispergierten Proben zutage. Die besten Kennwerte wurden bei der Kerbschlagzähigkeit nach 15 und 20 Minuten Dispergierung gemessen. Bei der Bruchzähigkeit hingegen liegt das Maximum bei 15 Minuten und nach 20 Minuten kann bereits wieder ein leichter Abfall des  $K_{Ic}$ -Wertes abgelesen werden. Die aufgrund der Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse ausgewählte optimale Ultraschall-dispergierzeit von 15 Minuten wurde dadurch bestätigt.

Im Folgenden sollen die oben dargestellten mechanischen Werkstoffkennwerte Zugfestigkeit, Bruchzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit, bei denen sich eine Abhängigkeit von der Dispergierzeit gezeigt hat, mithilfe der durch dynamische Lichtstreuung gemessenen Partikelgrößen mit dem Medianwert  $x_{50}$  ihrer Partikelgrößenverteilung korreliert werden.

Bild 4.37 zeigt die Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße für die untersuchten RM400-Epoxidharz-Proben.

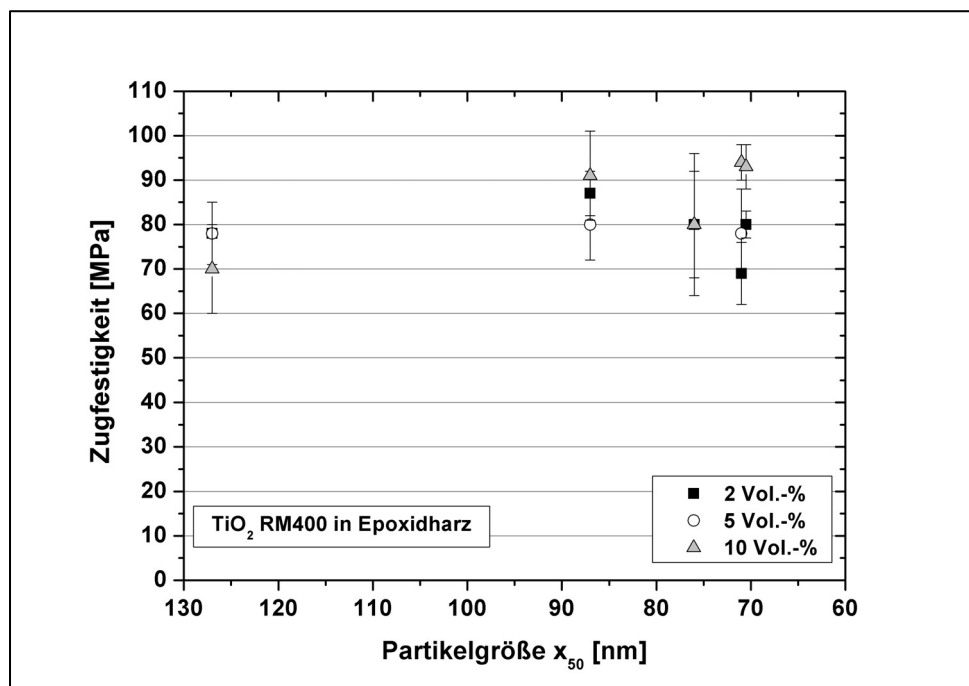


Bild 4.37: Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Bei der Abnahme der Partikelgröße von 127 auf 87 nm ist ein deutlicher Anstieg der Zugfestigkeit erkennbar. Bei weiterer Dispergierung ist die Partikelgrößenabnahme deutlich geringer, was zu keiner weiteren Steigerung führt; die Festigkeit scheint im Gegenteil sogar teilweise abzunehmen. Auch wenn mithilfe der FT-IR- und der GPC-

Analyse keine Änderung des Molekülspektrums des Harzes durch die Ultraschallbeanspruchung festgestellt werden konnte, könnte diese Abnahme womöglich trotzdem auf eine leichte Veränderung des Epoxidharzes zurückzuführen sein, was bereits durch den Zugversuch bei den abgegossenen Reinharzproben angedeutet wurde. Da eine zunehmende Gelbfärbung des Reinharzes mit fortschreitender Beschallung festgestellt wurde, muss zumindest eine geringe Veränderung des Matrixmaterials vorliegen. Unter Umständen wird die Matrix bei Anwesenheit von keramischen Partikeln sogar etwas stärker verändert als die reine Matrix, weil eine Wechselwirkung stattfindet, was den leichten Abfall bei manchen Werkstoffkennwerten erklären könnte.

In Bild 4.38 ist die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt. Hier zeigt sich ein sehr deutlicher Einfluss der Größe der Füllstoffe auf den Werkstoffkennwert.

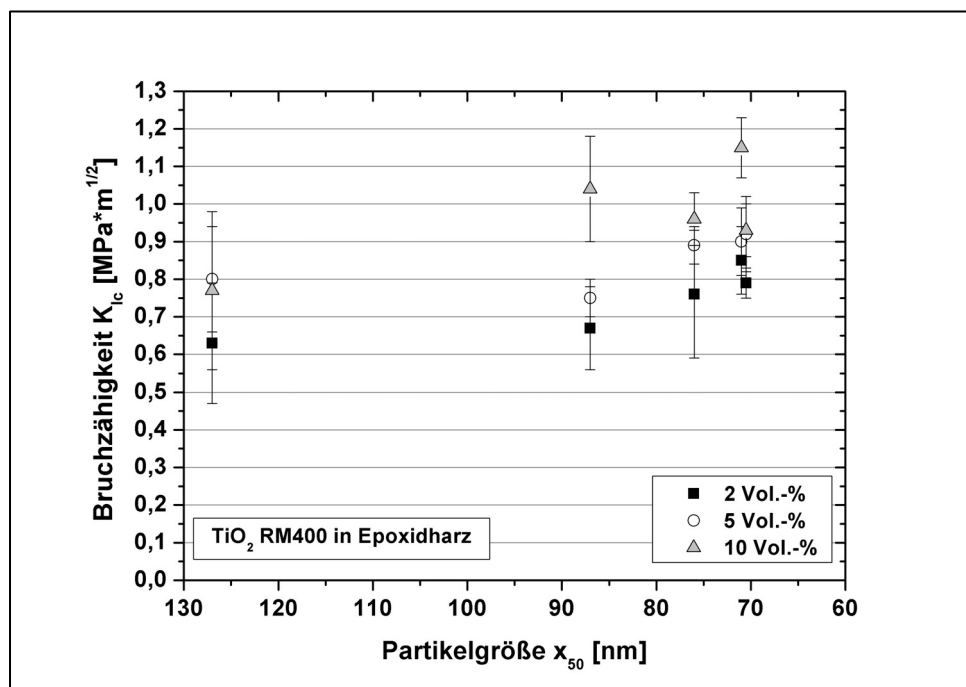


Bild 4.38: Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Je kleiner der Durchmesser der Verstärkungsstoffe wird, desto höher ist die Bruchzähigkeit des Nanoverbundwerkstoffs. Auch bei fortschreitender Dispergierung, die nur noch mit einer geringen Partikelgrößenreduktion einhergeht, ist ein weiterer Anstieg der Bruchzähigkeit zu beobachten. Erst ab dem Punkt, ab dem auch bei weiterer Beschallung keine weitere Aufspaltung von Agglomeraten mehr erreicht werden kann, zeigt sich teilweise eine leichte Abnahme der Bruchzähigkeit bei anhaltender

Ultraschallbeanspruchung. Dieser Werkstoffkennwert scheint deutlich stärker partikelgrößenabhängig zu sein und reagiert sensibler auch auf kleine Änderungen des Partikeldurchmessers. Wie bei der Zugfestigkeit gibt es auch hier einen Hinweis auf eine leichte Morphologieänderung der Polymermatrix durch die lang anhaltende Beschallung.

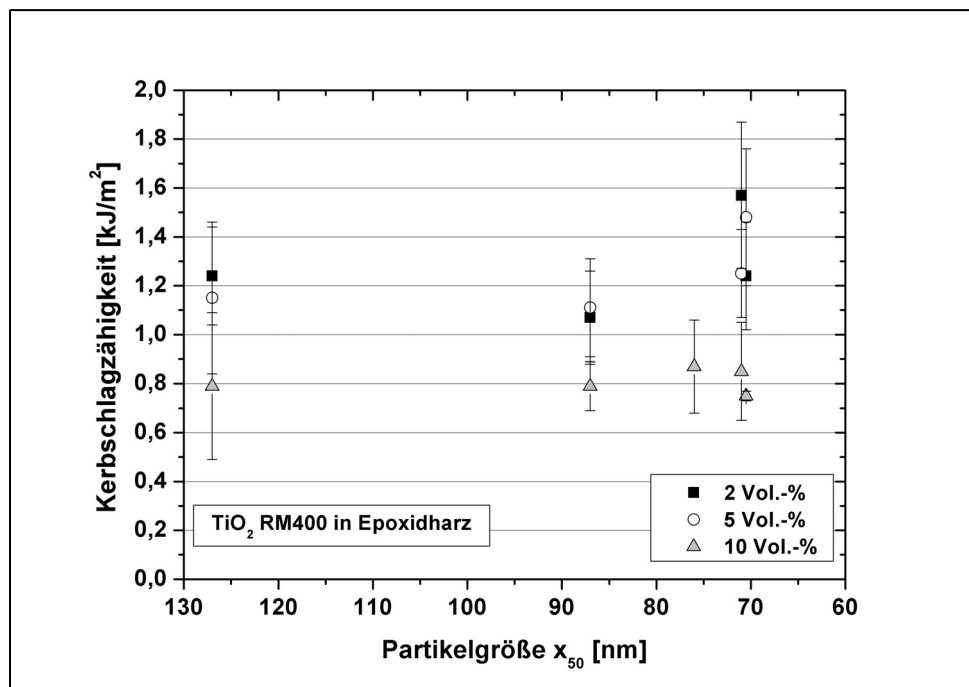


Bild 4.39: Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Bild 4.39 zeigt die Kerbschlagzähigkeiten der Nanoverbundwerkstoffe mit 2, 5 und 10 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Der Werkstoff mit dem maximalen Partikelgehalt von 10 Vol.-% zeigt keine Partikelgrößenabhängigkeit, der Wert bleibt konstant. Bei den Materialien mit 2 und 5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 kann erst bei Erreichen der optimalen Dispergierung, d.h. wenn die Festigkeit der verbleibenden Agglomerate so hoch ist, dass sie durch den Leistungseintrag bei dieser Dispergiertechnik nicht mehr aufgespalten werden können, ein Anstieg der Kerbschlagzähigkeit beobachtet werden.

#### 4.2.2 Vergleich der Verstärkungswirkung verschiedener Nanopartikel und Einfluss des Verstärkungsstoffgehalts

In der vorliegenden Arbeit kamen drei verschiedene Nanopartikel, nämlich zwei Titandioxid- und ein Bariumsulfat-Nanopartikel, zum Einsatz. Ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der duroplastischen Matrix soll in diesem Kapitel vergli-

chen werden. Außerdem wird die Beeinflussung der Eigenschaften durch den Verstärkungsstoffgehalt an dieser Stelle ebenfalls beleuchtet, da die meisten mechanischen Kennwerte entscheidend vom Partikelgehalt abhängen. Alle Werkstoffe wurden dabei mit den optimalen Ultraschalldispergierparametern hergestellt, d.h. sie wurden nach vorheriger Entgasung 15 Minuten lang mit der maximalen Amplitude von 100% beschallt.

In Bild 4.40 ist der Zug-Elastizitätsmodul und in Bild 4.41 die Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Partikelgehalt dargestellt. Für alle drei Nanopartikelsysteme kann ein Anstieg des Elastizitätsmoduls mit steigendem Verstärkungsstoffgehalt beobachtet werden.

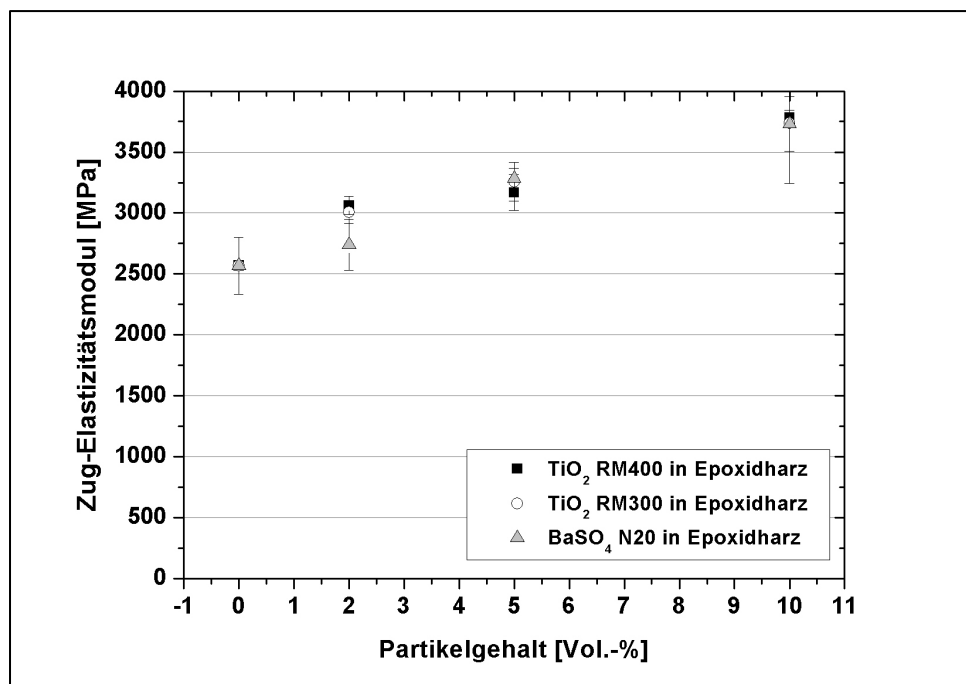


Bild 4.40: Zug-Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxyharz

Zudem sind die Kennwerte bei gleichem Partikelgehalt für alle Verstärkungsstoffe innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Der maximale Zugelastizitätsmodul wurde für einen Nanopartikelgehalt von 10 Vol.-% erreicht und liegt 47% über dem Reinharzwert. Bei der Zugfestigkeit konnten nur geringe Verbesserungen erzielt werden. Die besten Kennwerte wurden für TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 für Partikelgehalte von 2 und 5 Vol.-% erreicht, bei 10 Vol.-% sinkt die Festigkeit unter die des Reinharzes. Bei TiO<sub>2</sub> RM400 hingegen scheint die Zugfestigkeit bei geringen Verstärkungsstoffgehalten zunächst unter den Reinharzwert abzufallen und mit steigendem Partikel-



gehalt wieder anzusteigen. Der Nanoverbundwerkstoff mit 10 Vol.-% Partikeln liefert dabei die höchste Zugfestigkeit, die mit einer Steigerung von 19% gegenüber dem reinen Epoxidharz gleichzeitig auch die höchste erreichte Zugfestigkeit insgesamt darstellt.

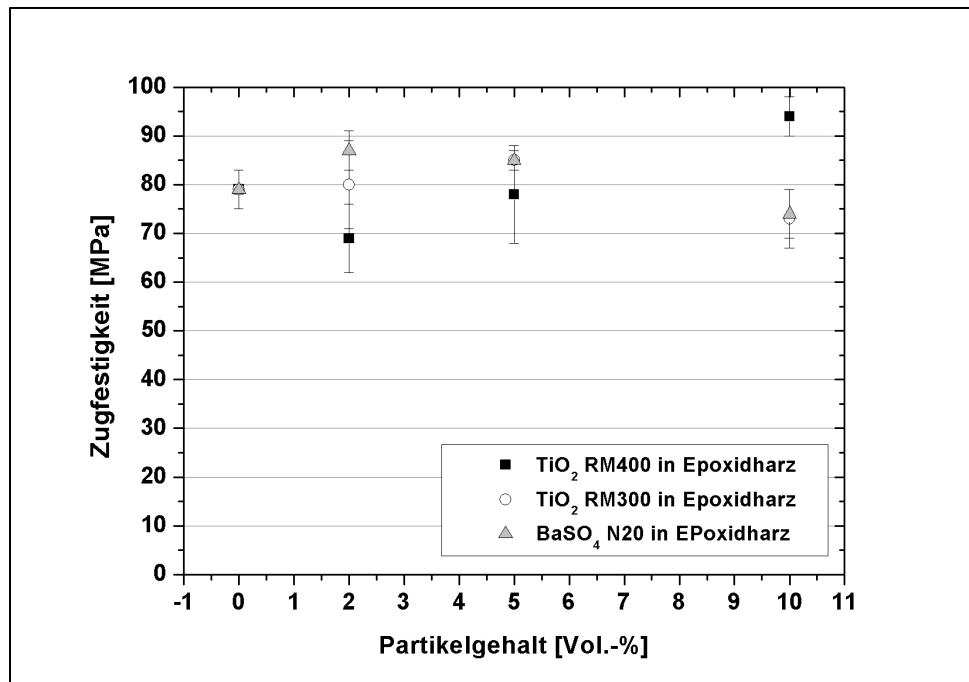


Bild 4.41: Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz

Die Entwicklung des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit vom Partikelgehalt lässt sich gut durch das Modell von Counto beschreiben, welches das in Bild 4.42 dargestellte Schema für die Berechnung des Moduls heranzieht [124]:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \sqrt{V_a}}{E_m} + \frac{1}{\left( \frac{1 - \sqrt{V_a}}{\sqrt{V_a}} \right) \cdot E_m + E_a} \quad (4.15)$$

Mit  $E_c$ : Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs

$E_m$ : Elastizitätsmodul des Matrixmaterials

$E_a$ : Elastizitätsmodul der Verstärkungsstoffe

$V_m$ : Volumenanteil des Matrixmaterials

$V_a$ : Volumenanteil der Verstärkungsstoffe

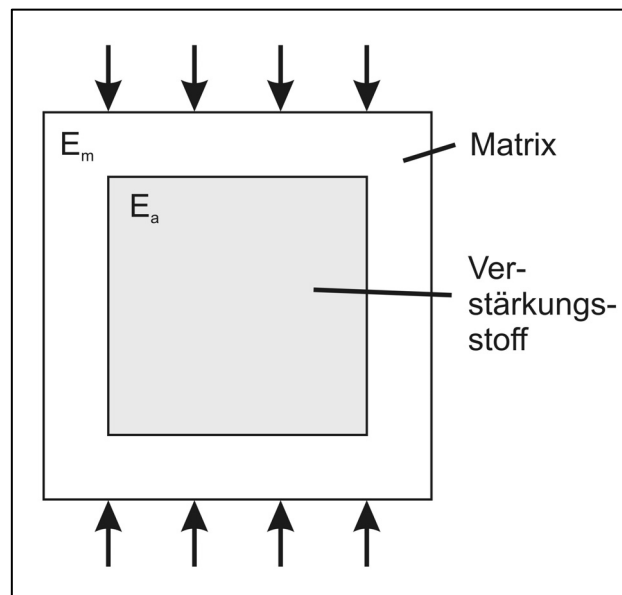


Bild 4.42: Schema zur Erklärung des Counto-Modells zur Berechnung des Elastizitätsmoduls

Dabei wurde für den Elastizitätsmodul von Titandioxid der Wert 244 GPa [125] für die Berechnung herangezogen. Zum Vergleich wurde auch die modifizierte Mischungsregel für den Modul Kurzfaserverstärkter Verbundwerkstoffe [126] angewandt:

$$E_C = E_a \cdot V_a \cdot e_0 \cdot e_1 + E_m \cdot (1 - V_a) \quad (4.13)$$

Mit  $e_1$ : Effizienzfaktor, der die Faser-Matrix-Anhaftung beschreibt

$e_0$ : Effizienzfaktor, der die Orientierung der Kurzfasern angibt ( $e_1 = 0,162$  für zufällige Orientierung im dreidimensionalen Raum)

In Bild 4.43 sind die experimentell ermittelten Werte des Zug-Elastizitätsmoduls sowie die zugehörigen theoretischen Werte, die nach dem Counto-Modell und der modifizierten Mischungsregel berechnet wurden, für das Beispiel  $\text{TiO}_2$  RM400 in Epoxidharz aufgetragen. Obwohl die betrachteten Verstärkungstoffe ein Aspektverhältnis besitzen und damit die Struktur in dem Verbundwerkstoff nicht exakt dieselbe wie in Bild 4.42 ist, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Counto-Modell. Das Modell hat trotzdem Gültigkeit, da die Ausmaße der Verstärkungstoffe in allen Dimensionen sehr klein im Vergleich zum Prüfkörper sind und die Partikel nicht ausgerichtet, sondern zufällig in der Matrix verteilt vorliegen. Auch durch die modifizierte Mischungsregel lässt sich der Elastizitätsmodul der Nanoverbundwerkstoffe gut an-

nähern, wobei der Faktor  $e_1$  für die Partikel-Matrix-Anhaftung zu 0,4 bestimmt wurde, was einer mittelmäßigen Anbindung entspricht.

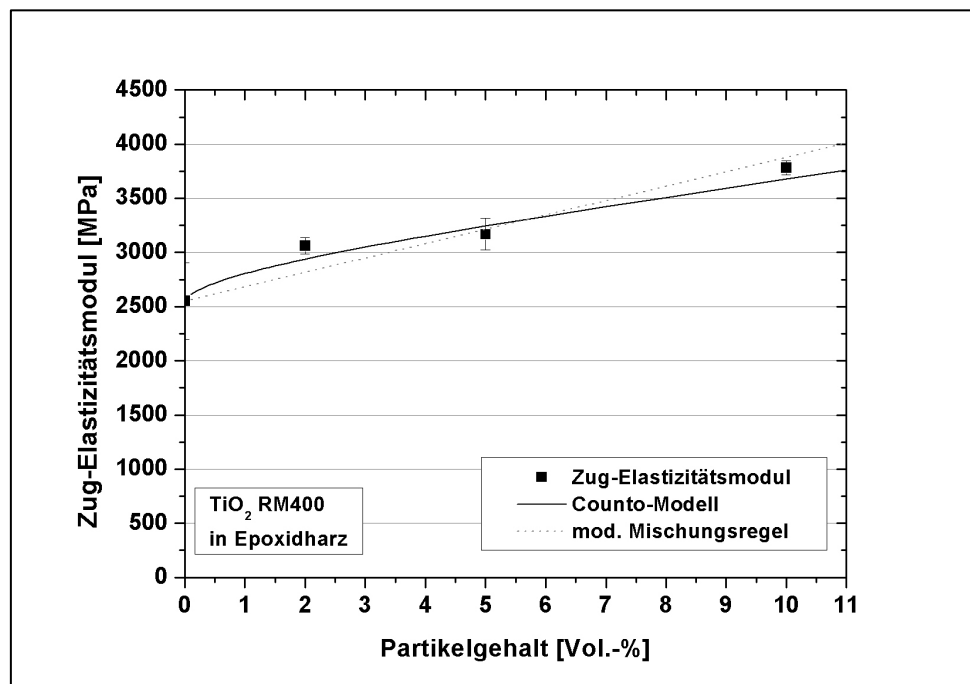


Bild 4.43: Beschreibung des Zug-Elastizitätsmoduls durch das Counto-Modell

Bild 4.44 zeigt die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Verstärkungsstoffgehalt für die Nanoverbundwerkstoffe mit den drei untersuchten Nanopartikeln  $\text{TiO}_2$  RM400,  $\text{TiO}_2$  RM300,  $\text{BaSO}_4$  N20 in Epoxidharz. Für alle drei Nanopartikel ist ein Anstieg der Bruchzähigkeit mit steigendem Partikelgehalt erkennbar, wie auch von Wetzel [42] beobachtet. Dabei scheint die Steigerung zumindest bis zu dem betrachteten maximalen Partikelgehalt von 10 Vol.-% linear zu verlaufen mit einer Steigung von  $0,047 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{Vol.-%}$  für RM400,  $0,025 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{Vol.-%}$  für RM300 und  $0,050 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}/\text{Vol.-%}$  für N20. Insgesamt ist die Steigerung für Bariumsulfat N20 mit einer Verbesserung von 73% gegenüber dem Reinharz bei einem Partikelgehalt von 10 Vol.-% am höchsten. Bei Titandioxid RM300 hingegen kann bei dem gleichen Partikelgehalt nur eine Steigerung von 42% erzielt werden. Dies ist erstaunlich, da die Dispergierung der Nanopartikel N20 im Vergleich zu den beiden anderen Partikelsystemen relativ schlecht war und noch zahlreiche mikroskalige Agglomerate im Werkstoff vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die vollständige Separierung der Nanopartikel nicht der einzige relevante Faktor für eine Verstärkungswirkung der Partikel in der Polymermatrix ist. Vielmehr scheinen die Partikel-Matrix- bzw. die Agglomerat-Matrix-Anhaftung sowie die Eigenschaften der Nanopartikel

ebenfalls eine Rolle zu spielen. Auch die Agglomeratfestigkeit ist mit Sicherheit von Bedeutung, da sie einen Einfluss darauf hat, welchen Widerstand das Agglomerat der Rissfront entgegensetzt.

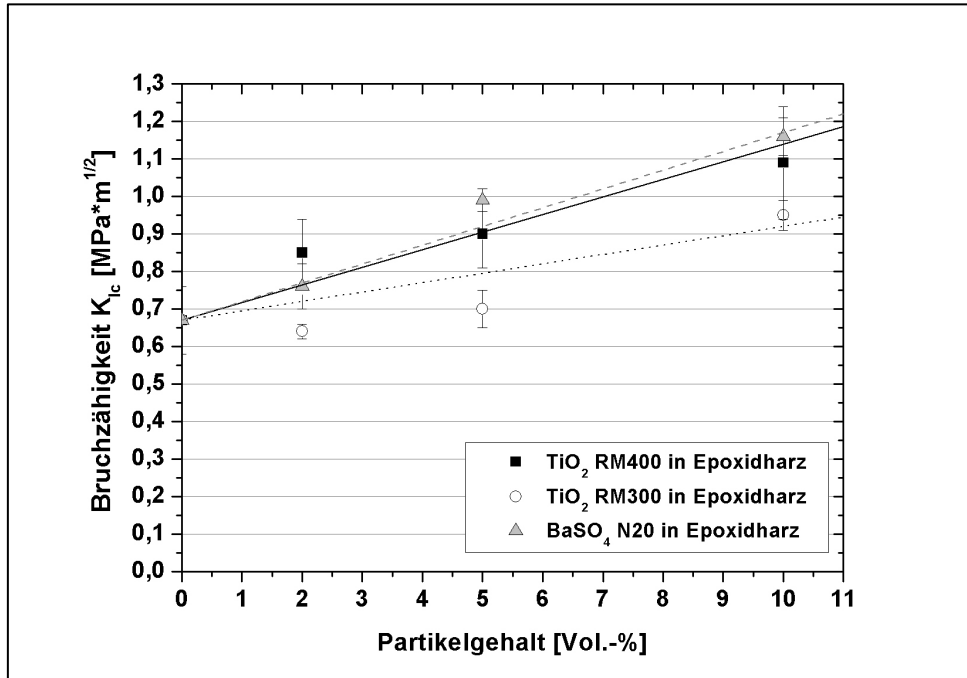


Bild 4.44: Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz

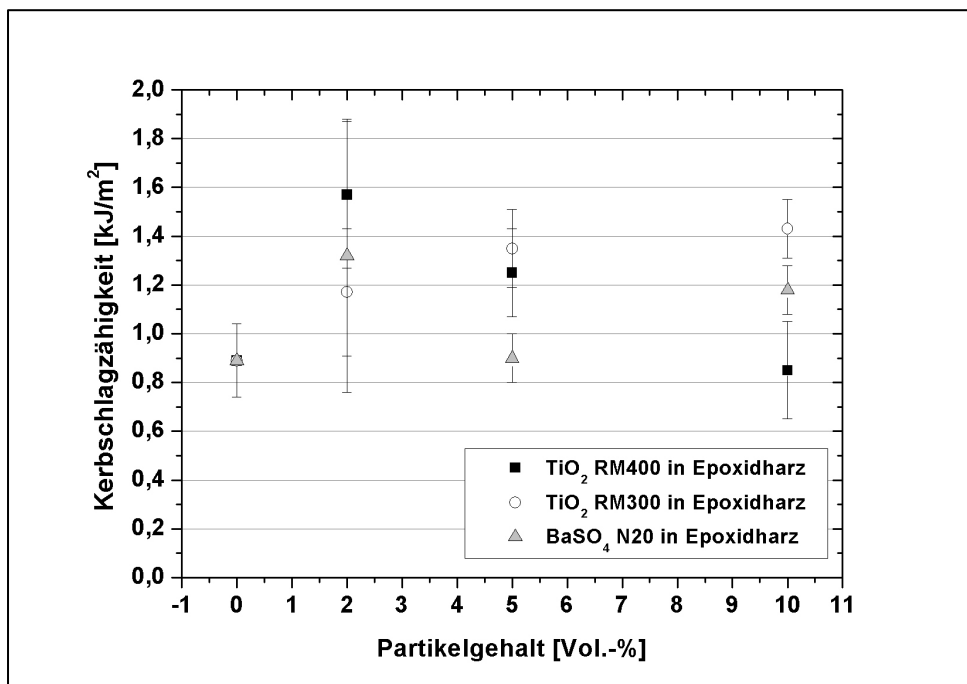


Bild 4.45: Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz

In Bild 4.45 ist die Kerbschlagzähigkeit der Nanoverbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Verstärkungsstoffgehalt dargestellt. Für  $\text{TiO}_2$  RM300 nimmt der Werkstoffkennwert wie auch bei der Bruchzähigkeit mit steigendem Partikelgehalt zu. Bei den beiden anderen Nanopartikeln  $\text{TiO}_2$  RM400 und  $\text{BaSO}_4$  N20 hingegen zeigt sich ein Maximum der Kerbschlagzähigkeit bei 2 Vol.-% mit einer anschließenden Abnahme der Zähigkeit mit wachsendem Partikelgehalt. Ein ähnliches Verhalten von  $\text{SiO}_2$ -Epoxydharz-Nanoverbundwerkstoffen bei der Charpy-Schlagzähigkeit wurde auch von Zhang et al. beobachtet, die von einem Maximum bei 3 Vol.-% Nanopartikeln berichten [20].

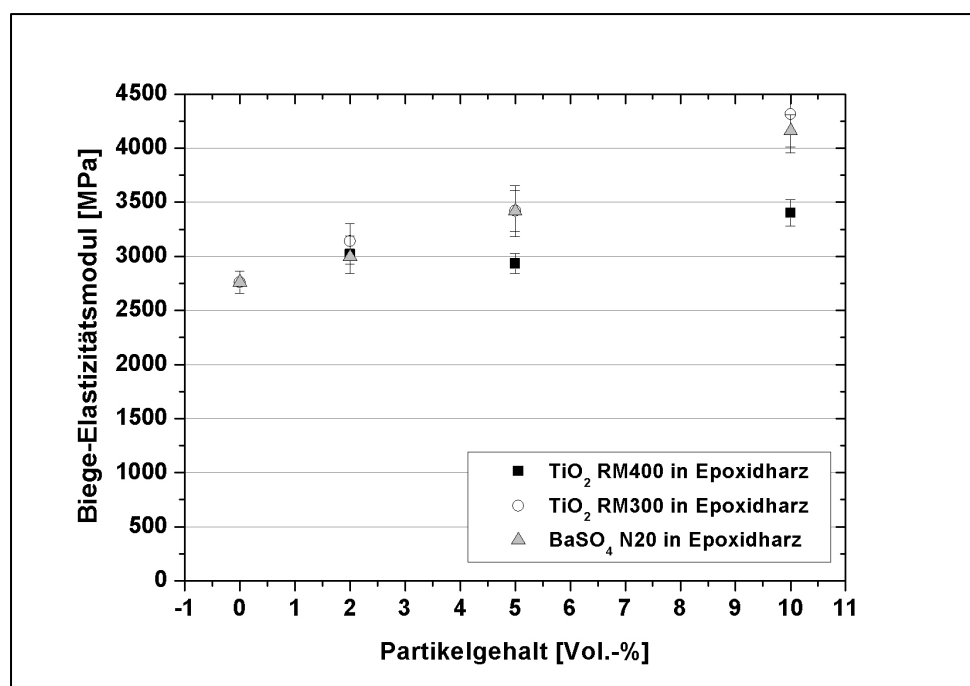


Bild 4.46: Biege-Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für  $\text{TiO}_2$  RM400,  $\text{TiO}_2$  RM300 und  $\text{BaSO}_4$  N20 in Epoxidharz

Abschließend wurden an den Nanoverbundwerkstoffen mit  $\text{TiO}_2$  RM400, RM300 und  $\text{BaSO}_4$  N20 in Epoxidharz Drei-Punkt-Biegeprüfungen durchgeführt. Dabei wurden die Biege-Elastizitätsmoduln, die in Bild 4.46 dargestellt sind, sowie die in Bild 4.47 gezeigten Biegefestigkeiten ermittelt. Wie bei der Zugprüfung nimmt auch bei den Biegeversuchen der Elastizitätsmodul aller untersuchten Nanoverbundwerkstoffe mit steigendem Verstärkungsstoffgehalt zu. Der größte Anstieg wird mit dem maximalen Partikelgehalt von 10 Vol.-% für  $\text{TiO}_2$  RM300 mit einer Steigerung von 56% gegenüber dem reinen Epoxidharz erzielt. Die Biegefestigkeit von Titandioxid in Epoxidharz steigt ebenfalls mit wachsendem Partikelgehalt an und erreicht ein Maximum bei

10 Vol.-% RM400 in Epoxidharz mit einer Steigerung von 15% gegenüber Reinharz. Für die Verbundwerkstoffe mit BaSO<sub>4</sub> N20 dagegen hat die Biegefestigkeit ein Maximum bei einem Partikelgehalt von 2 Vol.-% und sinkt danach wieder ab, bei 10 Vol.-% sogar unter den Wert des reinen Polymers.

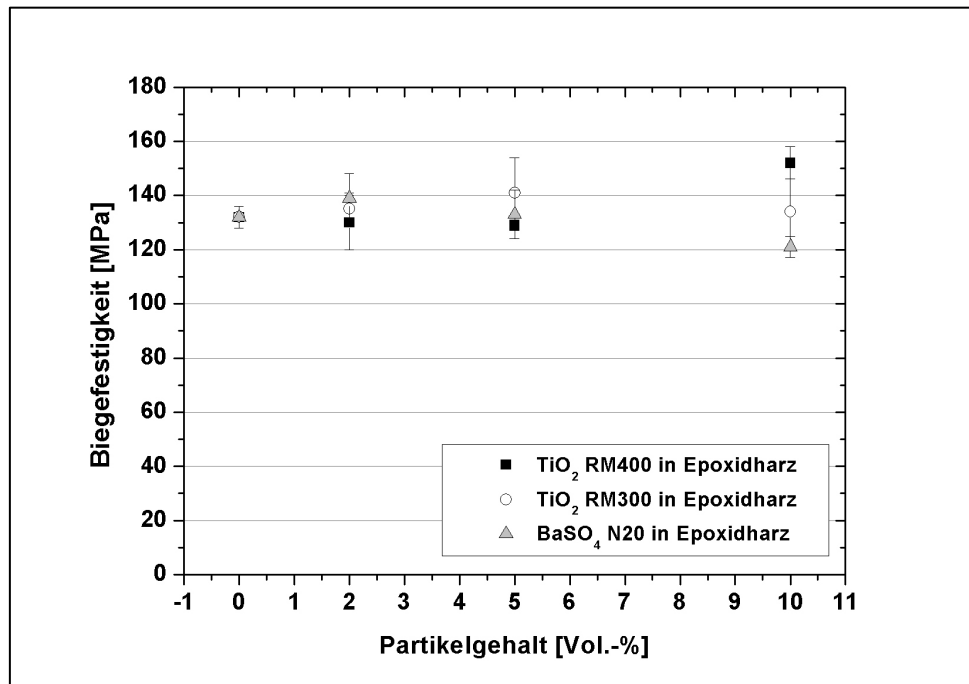


Bild 4.47: Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom Partikelgehalt für TiO<sub>2</sub> RM400, TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz

Bei der Biegeprüfung ist eine homogene Verteilung der Verstärkungsstoffe von besonderer Bedeutung, da die Eigenschaften der äußeren Probenschichten das Messergebnis entscheidend beeinflussen. Deshalb wurde die Verteilung der Verstärkungsstoffe mithilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen beurteilt. Bild 4.48 zeigt drei stichprobenartige Ausschnitte der Drei-Punkt-Biege-Bruchfläche eines Nanoverbundwerkstoffs aus Epoxidharz und 5 Vol.-% TiO<sub>2</sub> RM400, die alle drei eine homogene Partikelverteilung zeigen. Die Partikelverteilung in den Werkstoffen mit TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 wurde entsprechend mithilfe des REM untersucht. Zudem ist anzumerken, dass im Falle eines Partikelverteilungsgradienten im Werkstoff durch ein Absinken der Partikel in den Formen vor dem Einsetzen der Gelierung dieser Gradient nicht mit der Beanspruchungsrichtung zusammenfallen würde sondern senkrecht dazu verlaufen würde.

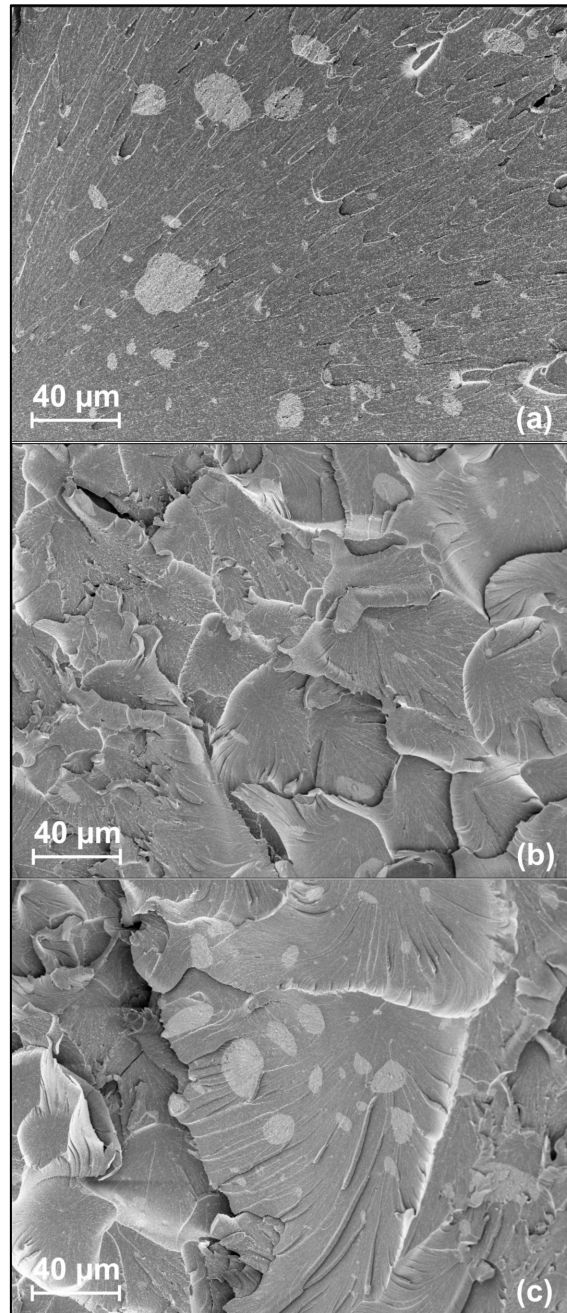


Bild 4.48: REM-Aufnahmen der Drei-Punkt-Biege-Bruchfläche von Epoxidharz mit 5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400: (a) Bruchausgangsbereich, (b) und (c) Randbereiche

#### 4.2.3 Verifikation der verstärkenden Wirkung von Nanopartikeln in einem zweiten Epoxidharzsystem

Zur Überprüfung der Verstärkungswirkung der drei eingesetzten Nanopartikel  $\text{TiO}_2$  RM400,  $\text{TiO}_2$  RM300 und  $\text{BaSO}_4$  N20 wurden Nanoverbundwerkstoffe mit einem Verstärkungsstoffgehalt von jeweils 5 Vol.-% mit dem multifunktionalen Epoxidharz LY5210 als polymere Matrix gefertigt. Der Einfachheit halber wird das Harz LY5210

im Folgenden als Epoxidharz 2 bezeichnet. Die Werkstoffkennwerte aus den Zug-, Bruchzähigkeits-, Schlagzähigkeits- und Drei-Punkt-Biege-Versuchen wurden mit dem Wert für die unverstärkte Matrix verglichen.

In Bild 4.49 sind der Zug-Elastizitätsmodul sowie die Zugfestigkeit der verschiedenen Werkstoffe zusammengefasst. Dabei ist für alle Verbundwerkstoffe sowohl eine Steigerung des Elastizitätsmoduls als auch der Festigkeit erkennbar. Die besten Werte liefert jeweils der Nanoverbundwerkstoff mit 5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 mit einer Steigerung des Zug-Elastizitätsmoduls von 32% und der Zugfestigkeit von 33% gegenüber dem reinen Epoxidharz. Höhere Partikelgehalte, die bei den Zugeigenschaften im Allgemeinen zu einer weiteren Steigerung der Kennwerte führen, konnten wie oben bereits erwähnt aufgrund des großen Viskositätsanstiegs nicht realisiert werden.

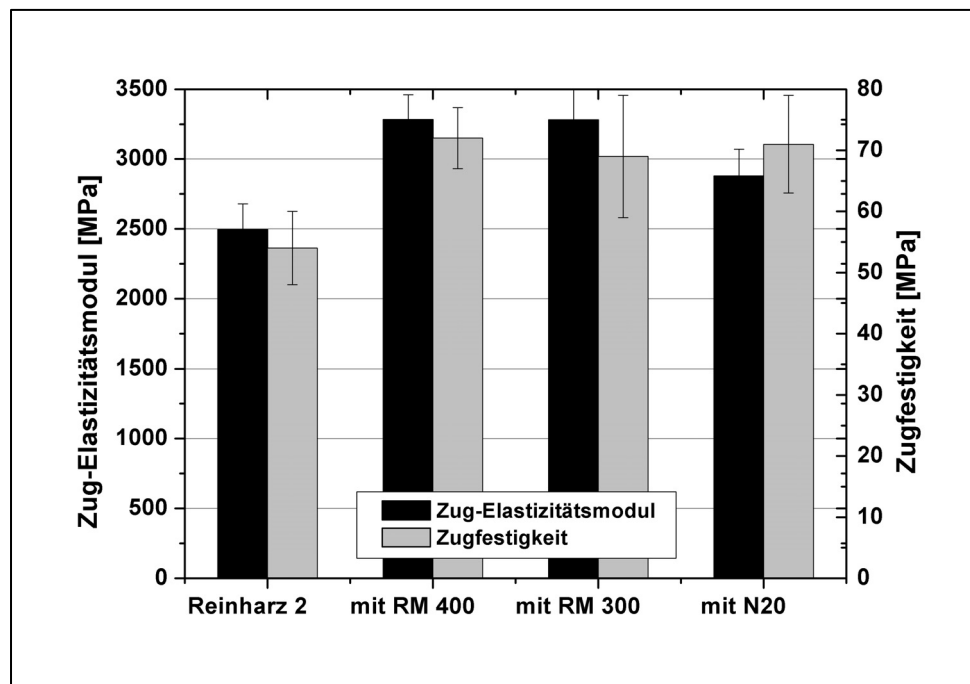


Bild 4.49: Zug-Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit für Epoxidharz 2 und die Nanoverbundwerkstoffe mit 5 Vol.-% RM400, RM300 und N20

In dem Balkendiagramm in Bild 4.50 sind die Bruchzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten der Werkstoffe dargestellt. Während bei allen Nanoverbundwerkstoffen eine Steigerung der Bruchzähigkeit gegenüber dem ungefüllten Epoxidharz erzielt werden konnte, zeigt sich bei der Kerbschlagzähigkeit nur für die Titandioxid-Partikel eine Verbesserung. Allerdings zeigte sich bei der Kerbschlagzähigkeit von  $\text{TiO}_2$  RM400 und  $\text{BaSO}_4$  N20 in dem zuerst eingesetzten Epoxidharz Epilox A 19-03 ein



Maximum bei kleinen Partikelgehalten mit einer anschließenden Abnahme des Kennwertes (siehe Bild 4.45).

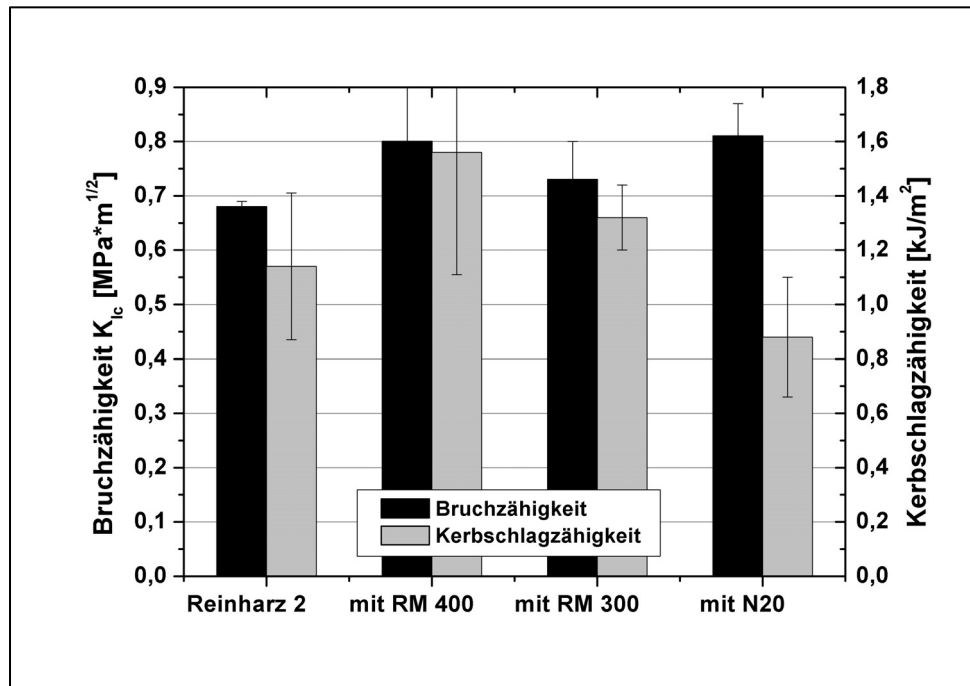


Bild 4.50: Bruch- und Kerbschlagzähigkeit für Epoxidharz 2 und die Nano-verbundwerkstoffe mit 5 Vol.-% RM400, RM300 und N20

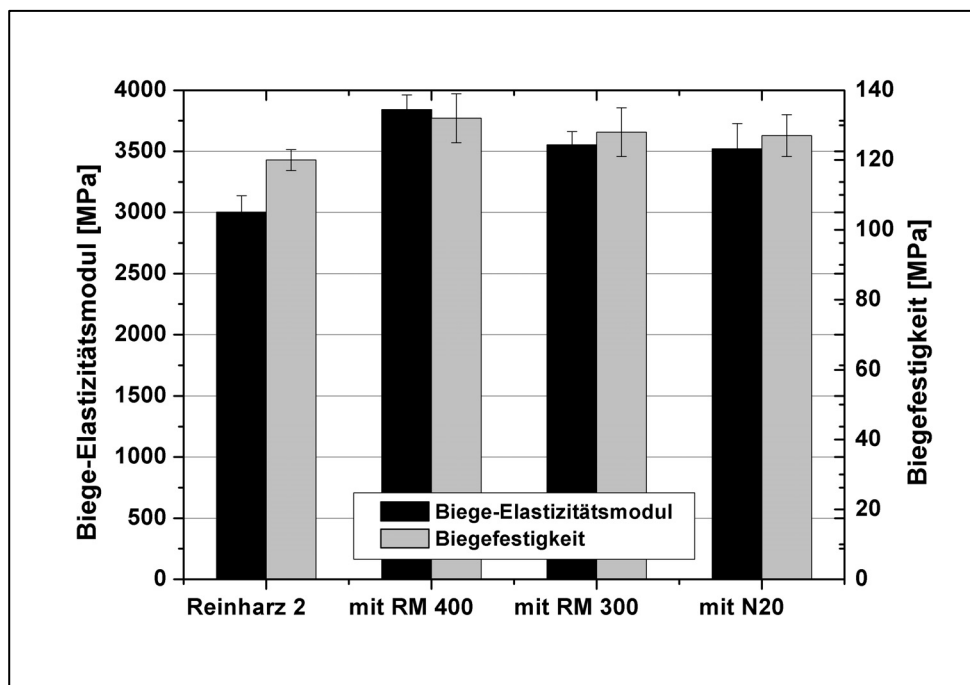


Bild 4.51: Biege-Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit für Epoxidharz 2 und die Nano-verbundwerkstoffe mit 5 Vol.-% RM400, RM300 und N20

Möglicherweise zeigt der Nanoverbundwerkstoff aus N20 mit Epoxidharz 2 ein ähnliches Verhalten und die Kerbschlagzähigkeit hat bei dem verhältnismäßig hohen Partikelgehalt von 5 Vol.-%, der hier betrachtet wird, bereits wieder soweit abgenommen, dass sie unter den Reinharzwert gesunken ist.

Bild 4.51 zeigt den Biege-Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit der Nanoverbundwerkstoffe auf Basis des zweiten Epoxidharzes. Wie bei den Zugeigenschaften ist auch hier sowohl eine Steigerung des Elastizitätsmoduls als auch eine leichte Verbesserung der Festigkeit für alle Nanoverbundwerkstoffe zu erkennen.

### 4.3 Morphologie

Auf den TEM-Aufnahmen in Kapitel 4.1.2 wurde bereits gezeigt, dass bei den Werkstoffen mit  $\text{TiO}_2$ , abgesehen von einigen Agglomeraten, eine gute und homogene Dispergierung vorliegt. Bei  $\text{BaSO}_4$  N20 hingegen liegen deutlich mehr Agglomerate in den Werkstoffproben vor, die mithilfe der Ultraschall-dispergiertechnologie nicht aufgespalten werden konnten.

An dieser Stelle sollen mithilfe von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Werkstoffe ermittelt werden, um so Aufschluss über die Versagensmechanismen zu erhalten. Dazu wurden an den Bruchflächen der  $K_{Ic}$ -Proben REM-Untersuchungen ausgeführt, um zu einem besseren Verständnis der Verstärkungswirkung der Nanopartikel in der duroplastischen Matrix zu gelangen. Bild 4.52 zeigt die REM-Aufnahme des reinen Epoxidharzes Epilox A 19-03 (a) und der Nanoverbundwerkstoffe mit jeweils 5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 (b),  $\text{TiO}_2$  RM300 (c) und  $\text{BaSO}_4$  N20 (d). Die Werkstoffproben wurden mit den optimalen Prozessparametern, d.h. 15 Minuten lang mit einer Amplitude von 100%, beschallt. Die Bilder wurden mit einer 5000-fachen Vergrößerung aufgenommen. Der Rissfortschritt erfolgte jeweils von unten nach oben. Das reine Epoxidharz zeigt eine sehr glatte Oberfläche, was auf spröden Bruch hindeutet. In der Bruchfläche der Nanoverbundwerkstoffe mit Titandioxid sind noch einige wenige Agglomerate vorhanden, dazwischen liegen die Partikel jedoch separiert und homogen verteilt in der Polymermatrix vor. Beim Bruch wirken die Nanopartikel als Hindernisse für die Rissfront und erzwingen somit eine Ablenkung des Risses, was zu einer rauen Bruchfläche führt [85, 127]. Dies bedeutet gleichzeitig auch eine größere Bruchoberfläche, was mit einer höheren Energieabsorption während des Versagens korreliert ist. Die Bruchmechanismen, die zu die-

sem Materialverhalten führen, sind u.a. (1) Agglomeratbruch und (2) Scherlippen, wie in Bild 4.52 (b), (c) und (d) erkennbar.

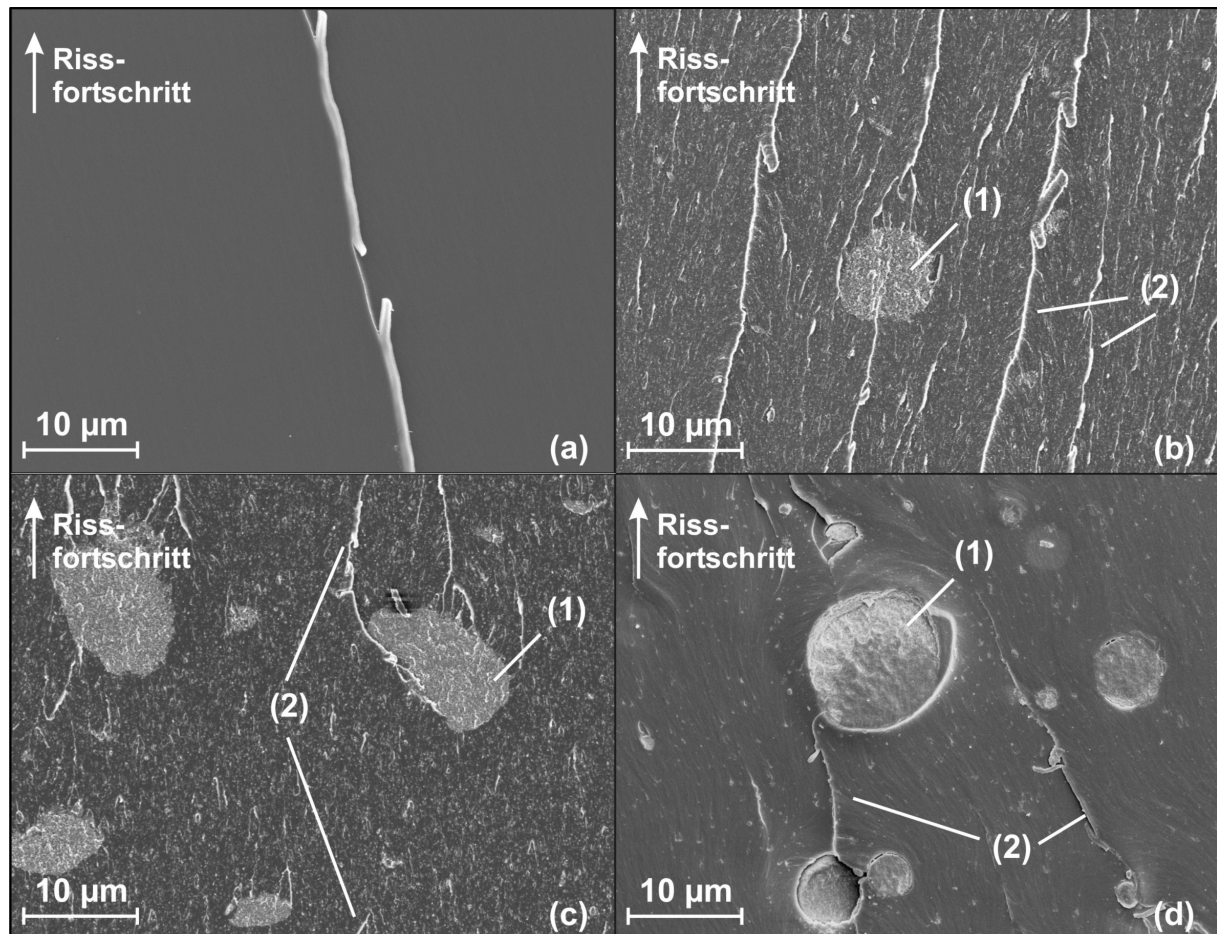


Bild 4.52: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von (a) reinem Epoxidharz und der Nanoverbundwerkstoffe mit jeweils 5 Vol.-% (b)  $\text{TiO}_2$  RM400, (c) RM300 und (d)  $\text{BaSO}_4$  N20, bei denen die Verstärkungsmechanismen (1) Agglomeratbruch und (2) Scherlippen beobachtet werden können

Erstgenannter ist ein Indikator für eine gute Partikel-Matrix-Anhaftung, da sich die Agglomerate im Falle einer schlechten Bindung während des Bruchs von der Polymermatrix lösen würden. Bei den Nanoverbundwerkstoffen mit Bariumsulfat liegen noch deutlich mehr Partikel in Agglomeraten vor und im Vergleich zu den beiden anderen Verbundwerkstoffproben sind nur wenige Nanopartikel separiert und homogen in der Matrix verteilt. Trotzdem sind auch hier Agglomeratbruch und Scherlippen erkennbar, welche die auch bei diesen Werkstoffen beobachteten verbesserten mechanischen Eigenschaften erklären. Um die Versagensmechanismen noch genauer analysieren zu können, wurde für das Beispiel von  $\text{TiO}_2$  RM400 in Epoxidharz eine hochauflösende REM-Aufnahme mit den Details des gut dispergierten Bereiches

zwischen den Agglomeraten aufgenommen und in Bild 4.53 dargestellt. Hierbei kann Scherfließen (3), Partikelablösung (4) und Rissüberbrückung durch die Nanopartikel (5) beobachtet werden. Diese Mechanismen führen zur Bildung einer größeren Bruchoberfläche und teilweise zu einer plastischen Deformation der Polymermatrix, was eine höhere Energieabsorption während des Bruches zur Folge hat. Vor allem die zahlreichen Scherlippen und das beobachtete Scherfließen beweisen eine Zähigkeitssteigerung der Nanoverbundwerkstoffe im Vergleich zum Reinharz. Auch bei den anderen Nanoverbundwerkstoffen konnten diese Versagensmechanismen beobachtet werden.

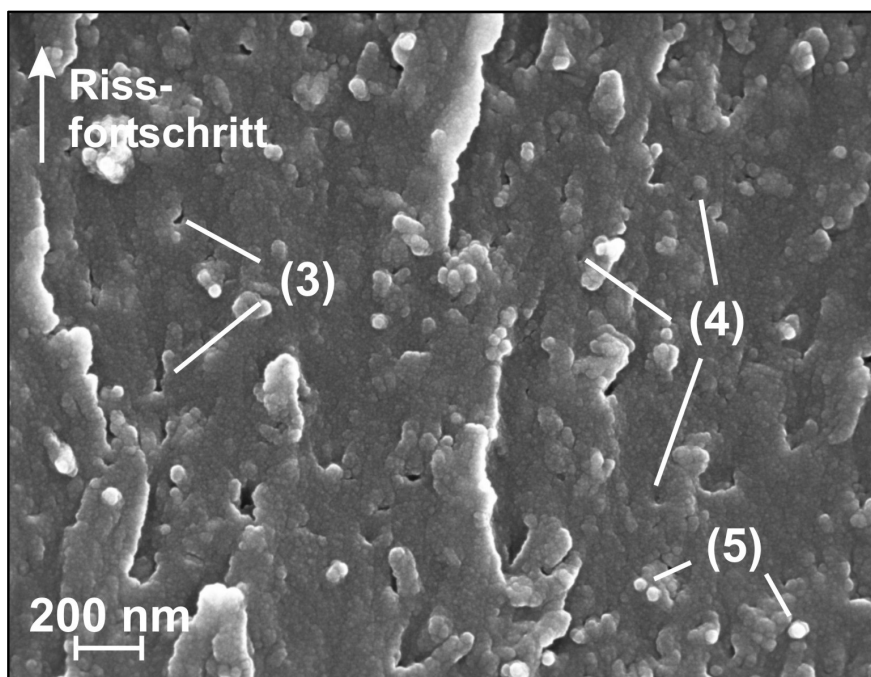


Bild 4.53: REM-Aufnahme der Bruchfläche des Nanoverbundwerkstoffs mit 5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400, wobei (3) Scherfließen, (4) Partikelablösung und (5) Rissüberbrückung durch die Nanopartikel erkennbar ist

## **5 Schlussfolgerungen aus den experimentellen Untersuchungen und Modellentwicklung für die Beschreibung der Ultraschall dispergierung**

Anhand von Masterbatches aus TiO<sub>2</sub> RM400-Nanopartikeln und Epoxidharz wurden die Prozessparameter des Ultraschall dispergierprozesses systematisch variiert und optimiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Dispergierung bei einem entgasten Masterbatch effektiver ist, obwohl die Anzahl der gebildeten Kavitationsblasen bei einem nicht entgasten Masterbatch vermutlich höher ist. Wie zu erwarten war, konnte die beste Zerkleinerung der Partikel bei der höchsten möglichen Amplitude, die auch gleichzeitig den höchsten Leistungseintrag bedeutet, erreicht werden. Des Weiteren wurde der Einfluss des Rührens der Mischung auf die Dispergiertüte untersucht, da die Durchmischung des Masterbatches Voraussetzung für die gleichmäßige Dispergierung ist. Es stellte sich heraus, dass das Rühren des Masterbatches die Entwicklung der Partikelgrößen nicht beeinflusst, da sich durch die Beschallung eine Strömung in der Mischung ausbildet. Da auch kein negativer Einfluss mäßigen Rührens des Masterbatches auf die Partikelgröße beobachtet werden konnte, bedeutet dies aber auch, dass dadurch die Kavitationsblasenbildung nicht gestört wird. Bei allen Dispergierexperimenten zeigte sich, dass nach ca. 10 min eine konstante Endpartikelgröße erreicht war, d.h. die verbleibenden Restagglomerate konnten mit dieser Technologie nicht weiter aufgespalten werden.

Vergleicht man den Medianwert  $x_{50}$  der durch die Ultraschall dispergierung erhaltenen Partikelgrößen mit den Angaben des Herstellers für die Primärpartikelgröße, so beobachtet man, dass die im Experiment erreichte Endpartikelgröße deutlich größer ist. Verschiedene mögliche Ursachen wurden in Betracht gezogen, wobei sich herausstellte, dass zwei Faktoren von Bedeutung sind. Zum einen liegen in dem Nanopartikelpulver ionisch gebundene Aggregate vor, deren Abmessungen größer als die vom Hersteller angegebene Primärpartikelgröße sind. Des Weiteren weisen die Nanoverbundwerkstoffe neben den gut separierten und homogen verteilten Nanopartikeln auch Agglomerate auf, die sich selbst bei optimaler Prozessführung mit der Ultraschallsonde nicht weiter aufspalten lassen.

Anhand von Reinharzproben wurde mithilfe von FT-IR-, GPC- und bruchmechanischen Untersuchungen gezeigt, dass auch bei zwanzigminütiger Beschallung keine Schädigung der Matrix auftritt. Allerdings gab es bei den Verbundwerkstoffproben Hinweise darauf, dass die Verstärkungsstoffe die Degradation beeinflussen. Während die meisten mechanischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Dispergierzeit bis zu einer Beschallungszeit von 15 Minuten ansteigen, ist nach 20 Minuten teilweise wieder ein leichter Abfall erkennbar. Eine Dispergierzeit von 15 Minuten erweist sich somit als optimale Beschallungsdauer. Bei allen im Folgenden mit dieser Ultraschall dispergierzeit hergestellten Werkstoffproben mit dem bifunktionalen und dem multifunktionalen Epoxidharz sowie mit den Nanopartikeln TiO<sub>2</sub> RM400, RM300 oder BaSO<sub>4</sub> N20 konnte eine Steigerung des Eigenschaftsprofils beobachtet werden. Neben Scherlippen, Partikelablösung und Rissüberbrückung konnte auf den REM-Aufnahmen der Werkstoffbruchflächen Agglomeratbruch beobachtet werden, was auf eine gute Partikel-Matrix-Anhaftung hindeutet.

Die Dispergierung von Nanopartikeln in hochviskosem Epoxidharz mittels Ultraschallwellen eignet sich somit zur Herstellung von leistungsfähigen Nanoverbundwerkstoffen. Um anhand weniger Vorversuche Vorhersagen über den Dispergierverschluss für den Ultraschallprozess treffen zu können, soll ein Dispergiermodell entwickelt werden. Dieses Modell soll die physikalischen Prozessparameter wie Dispergierzeit, Leistungseintrag und beschalltes Volumen mit den erzielten Partikelgrößen verknüpfen.

### 5.1 Dispergiermodell auf der Grundlage des Wahrscheinlichkeitsansatzes von Winkler für die Perlmühlendispergierung

Zur Beschreibung der Dispergierung von Partikeln mit einer Rührwerkskugelmühle macht Winkler den Ansatz, dass die Abnahme der Zahl der nicht dispergierten Agglomerate pro Zeiteinheit proportional zur Anzahl der Agglomerate im effektiven Volumenelement  $N(t) \cdot V_{\text{eff}}/V_T$  ist [41, 49]:

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N(t) \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_T} \quad (5.1)$$

Mit  $N(t)$ : Anzahl der Agglomerate zur Zeit  $t$

$k \cdot V_{\text{eff}}$ : effektives Volumen pro Zeiteinheit

$V_T$ : Gesamtvolumen der Mischung

Die Funktion

$$N(t) = e^{-k \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_T} \cdot t} \quad (5.2)$$

löst diese Gleichung und man kann daraus eine Wahrscheinlichkeit  $p_t$  dafür herleiten, dass die Agglomerate von den Mahlperlen getroffen werden [41, 49]:

$$p_t = 1 - e^{-k \cdot \frac{V_{\text{eff}}}{V_T} \cdot t} \quad (5.3)$$

Ein analoger Ansatz führt zur Bruchwahrscheinlichkeit eines Partikelagglomerats. Durch Multiplikation der beiden Wahrscheinlichkeiten erhält man die Wahrscheinlichkeit für Dispergierung für eine Perlenmühle, die in Kapitel 2.2 bereits erklärt wurde [41, 49].

Dieser Ansatz von Winkler wurde auf die Ultraschalldispergierung übertragen. Dabei soll die Modellkurve den exponentiellen Abfall der Partikelgröße, ausgehend von der Anfangsgröße der in das Epoxidharz eingebrachten Partikel bzw. Agglomerate bis hin zur möglichen Endpartikelgröße nach der Beschallung, beschreiben. Analog zu (5.2) wurde folgender Ansatz für die Beschreibung der Partikelgröße  $X(t)$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit  $t$  gemacht:

$$X(t) = (X_A - X_E) \cdot e^{-\frac{k \cdot V_{\text{eff}} \cdot t}{V_T}} + X_E \quad (5.4)$$

Mit  $X_A$ : Anfangspartikelgröße

$X_E$ : Endpartikelgröße

$V_{\text{eff}}$ : effektives Volumen, in dem Kavitation und damit Dispergierung stattfindet

$k \cdot V_{\text{eff}}$ : effektives Volumen pro Zeiteinheit

$V_T$ : beschalltes Gesamtvolumen

$k$ : (reziproke) Zeitkonstante, die die Durchmischung angibt [128]

Die Größen der Gleichung (5.4) wurden mit den physikalischen Parametern des Ultraschalldispergierprozesses verknüpft und mithilfe der experimentellen Werte be-

stimmt. Dabei kann die Anfangspartikelgröße über dynamische Lichtstreuung gemessen werden. Die für die verschiedenen Nanopartikel bestimmten Mittelwerte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1 Gemessene Anfangspartikelgrößen der Nanopartikel, die für das Modell herangezogen wurden

	TiO <sub>2</sub> RM400	TiO <sub>2</sub> RM300	BaSO <sub>4</sub> N20
Anfangspartikelgröße $X_E$ [nm]	114	179	1239

Zur Abschätzung des effektiven Volumens  $V_{\text{eff}}$  wurde die Sonotroden spitze bei der Beschallung von Reinharz in einem transparenten Gefäß fotografiert (Bild 5.1). Durch Ausmessen der Zone auf dem Foto, in der Kavitation stattfindet, kann das effektive Volumen abgeschätzt werden. Dazu wurde angenommen, dass die Dispergierung nur in dem Bereich stattfindet, in dem Kavitation beobachtet werden kann, da die Aufspaltung der Agglomerate vermutlich allein durch diesen Effekt und nicht durch eventuelle Resonanzphänomene hervorgerufen wird [54].

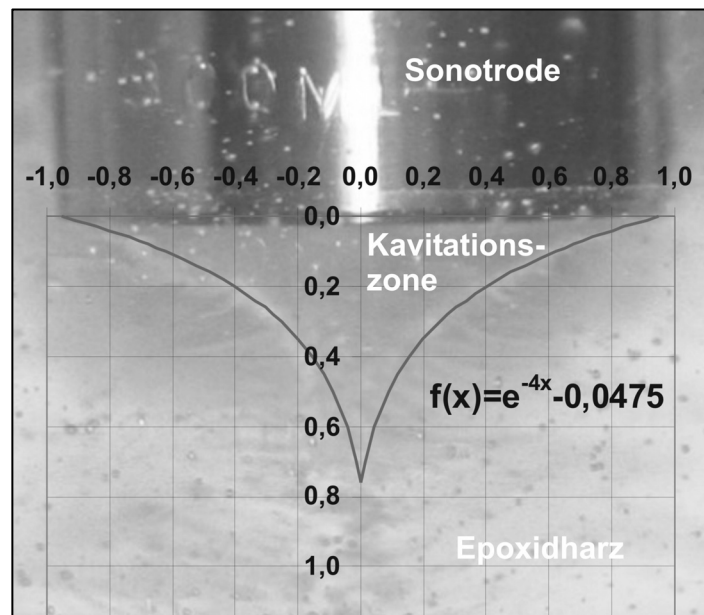


Bild 5.1: Bestimmung des effektiven Volumens der Kavitationszone durch den Rotationskörper einer Exponentialfunktion

Dieses effektive Volumen wurde mithilfe des Rotationskörpers einer Exponentialfunktion (Gleichung (5.5)), wie in dem Bildausschnitt in Bild 5.1 dargestellt, angenä-



hert. Als Maßstab diene der Durchmesser der Sonotrode, der  $\frac{3}{4}$ " = 0,01905 m beträgt.

$$V = \pi \cdot \int_0^{x_0} f(x)^2 dx \quad (5.5)$$

Mit  $f(x)$ : Exponentialfunktion, mit der der Verlauf der effektiven Zone angenähert wird

$x_0$ : Nullstelle der Funktion  $f(x)$

Zur statistischen Absicherung wurden fünf Fotos vermessen. Das effektive Volumen  $V_{\text{eff}}$  wurde somit abgeschätzt zu:

$$V_{\text{eff}} = (5,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

Kanthale et al. [129] haben durch Druckmessungen in Wasser ein vergleichbares Profil der Wirkungszone einer Ultraschallsonde gefunden. Auch Renaudin et al. bestimmten durch Temperaturmessungen ein ähnliches Intensitätsprofil ihrer Ultraschallquelle. Allerdings zeigten sie mittels Sonolumineszenz, dass die Zone der höchsten sonochemischen Aktivität nicht zwangsläufig mit diesem Intensitätsprofil übereinstimmen muss [69], weshalb es sich bei dem hier bestimmten effektiven Volumen nur um eine Abschätzung handeln kann.

Die Endpartikelgröße  $X_E$  muss von der Agglomeratfestigkeit sowie der dissipierten Energie abhängen. Um jedoch die Konstante  $k$ , die ein Maß für den Durchfluss der Flüssigkeit durch das effektive Volumen darstellt, zu bestimmen, wurde  $X_E$  zunächst aus den gemessenen Partikelgrößenkurven entnommen. Für einen Masterbatch, der mit einer Amplitude von 70% dispergiert wurde, ist in Bild 5.2 die Partikelgröße  $x_{50}$  in Abhängigkeit von der Dispergierzeit aufgetragen. Die theoretische Kurve wurde bestmöglich an die Messwerte angefitet und daraus  $k$  bestimmt. Da die verschiedenen Endpartikelgrößen  $X_E$  dabei jeweils nach der gleichen Dispergierzeit erreicht wurden, kann angenommen werden, dass nur  $X_E$ , nicht jedoch  $k$ , von der Amplitude abhängt. Deshalb spielt es keine Rolle, welche Amplitude für die Bestimmung der Zeitkonstanten herangezogen wird. Für die Konstante  $k$  ergab sich ein Wert von

$$k = (220 \pm 30) \text{ min}^{-1}.$$

Da die Endpartikelgröße  $X_E$ , wie oben bereits erwähnt, von der eingetragenen Energie, die wiederum von der Amplitude abhängt, und der Agglomeratfestigkeit abhän-

gen muss, wurde hierfür wieder ein Ansatz analog zu dem von Winkler für die Bruchwahrscheinlichkeit der Agglomerate gemacht. Die Abnahme der Anzahl der undispergierten Agglomerate kann wie folgt geschrieben werden [41, 49]:

$$-\frac{dN}{d\left(\frac{E}{V_T}\right)} = a \cdot N \cdot \frac{1}{\sigma} \quad (5.6)$$

Mit N: Anzahl der noch nicht dispergierten Agglomerate

E: eingetragene Energie

$V_T$ : Gesamtvolumen

a: Übertragungskonstante, die beschreibt wie gut die Energie zur Aufspaltung der Agglomerate genutzt werden kann

$\sigma$ : Agglomeratfestigkeit

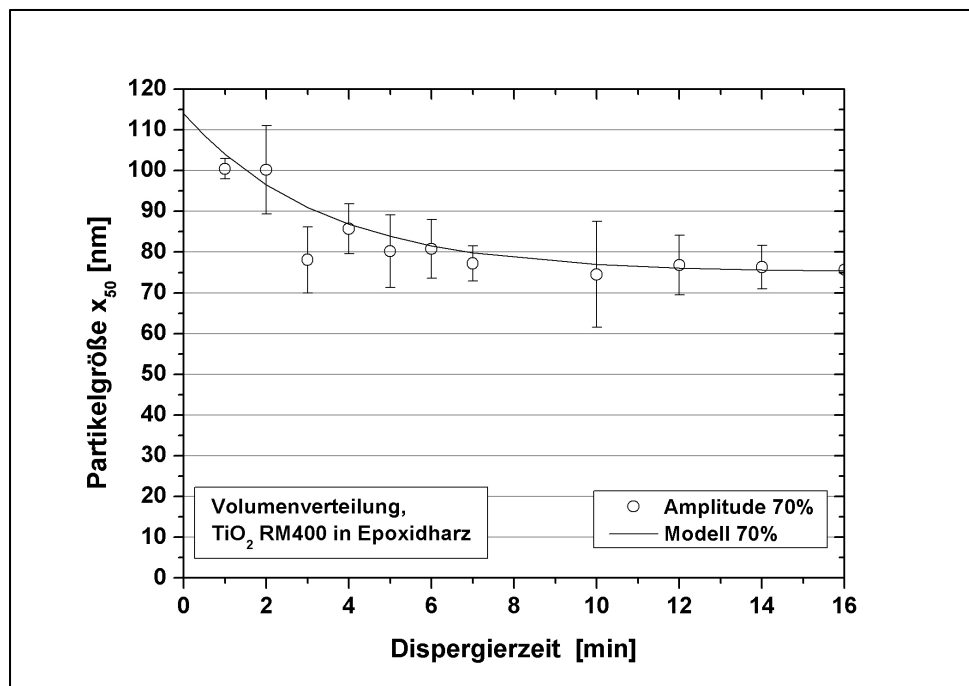


Bild 5.2: Anpassen der theoretischen Kurve an die Messkurve für die Amplitude 70% zur Bestimmung der Zeitkonstanten  $k$

Gleichung (5.6) wird durch folgende Funktion gelöst:

$$N\left(\frac{E}{V_T}\right) = e^{-\frac{a \cdot E}{\sigma \cdot V_T}} \quad (5.7)$$

Daraus ergibt sich die Bruchwahrscheinlichkeit der Agglomerate [41, 49]:

$$p_E = 1 - e^{-\frac{a \cdot E}{\sigma \cdot V_T}} \quad (5.8)$$

Analog zu Gleichung (5.7) wurde für die Endpartikelgröße der folgende Ansatz gemacht:

$$X_E = e^{-\frac{a \cdot E}{\sigma \cdot V_T}} + X_P \quad (5.9)$$

mit:  $X_E$ : Endpartikelgröße

$X_P$ : Primärpartikelgröße

Dieser Ansatz hat den Nachteil, dass die erreichbare Endpartikelgröße in Abhängigkeit von der eingebrachten Energie berechnet wird. Für die Aufspaltung von Agglomeraten ist allerdings nicht nur die gesamte eingebrachte Energie von Bedeutung, sondern auch die Zeit, in der sie eingebracht wird. Deshalb ist es sinnvoll den Ansatz so zu verändern, dass die Endpartikelgröße in Abhängigkeit von der Leistung  $P$  angegeben wird. Dazu wird eine zweite Übertragungskonstante  $a^*$  eingeführt, um die Einheitenbilanz aufrecht zu erhalten. Die leicht variierte Gleichung für die Endpartikelgröße lautet somit:

$$X_E = e^{-\frac{a^* \cdot P}{\sigma \cdot V_T}} + X_P \quad (5.10)$$

Zusammen mit Gleichung (5.4) erhält man daraus folgenden Ausdruck für den Verlauf der Partikelgrößenentwicklung in Abhängigkeit von den physikalischen Parametern des Ultraschalldispergierprozesses:

$$X(t) = \left[ X_A - e^{-\frac{a^* \cdot P}{\sigma \cdot V_T}} - X_P \right] \cdot e^{-\frac{k \cdot V_{\text{eff}} \cdot t}{V_T}} + e^{-\frac{a^* \cdot P}{\sigma \cdot V_T}} + X_P \quad (5.11)$$

Aus den für die verschiedenen Amplituden gemessenen Leistungseinträgen kann mithilfe von Gleichung (5.11) das Verhältnis von Übertragungskonstante  $a^*$  zu Agglomeratfestigkeit  $\sigma$  bestimmt werden. Dazu wird  $a^*/\sigma$  in Gleichung (5.11) so angepasst, dass die berechnete Endpartikelgröße mit der experimentell bestimmten übereinstimmt. In Tabelle 5.2 sind die experimentell ermittelten Endpartikelgrößen für die drei Amplituden 50, 70 und 100% und die zugehörigen bestimmten Werte für  $a^*/\sigma$  zusammengefasst. Da für die Leistungsmessungen jeweils derselbe Partikel, nämlich  $\text{TiO}_2$  RM400, verwendet wurde, muss die Agglomeratfestigkeit konstant sein. Den-

noch sind die für die unterschiedlichen Amplituden ermittelten Werte für  $a^*/\sigma$  voneinander verschieden. Die Übertragungskonstante  $a^*$  scheint demnach von der Amplitude bzw. von der eingetragenen Leistung abzuhängen.

Tabelle 5.2: Gemessene Endpartikelgrößen und zugehöriger Wert für  $a^*/\sigma$

Amplitude	$X_{E,\text{experimentell}}$ [nm]	$a^*/\sigma$ [ $10^{-5} \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{N}$ ]
50%	100	$8,89 \pm 0,05$
70%	75	$3,78 \pm 0,02$
100%	70	$3,04 \pm 0,02$

Zur Abschätzung der Festigkeit  $\sigma$  der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelagglomerate von Hombitec RM400 wurde Gleichung (2.4) herangezogen:

$$\sigma = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F}{X^2} \quad (5.12)$$

Mit  $\varepsilon$ : Porosität des Nanopartikelpulvers  
 $F$ : Kräfte zwischen den Nanopartikeln  
 $X$ : Partikeldurchmesser

Dazu wurde zunächst die Porosität  $\varepsilon$  des Nanopartikelpulvers mithilfe von Gleichung (2.6) bestimmt, wobei sich ein Wert von

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{ges}}}{\rho_{\text{s}}} = (0,899 \pm 0,005) \quad (5.13)$$

ergab.

Mit  $\rho_{\text{ges}}$ :  $=m_{\text{ges}}/V_{\text{ges}}$ , Schüttgutedichte  
 $\rho_{\text{s}}$ : Feststoffdichte

Zur Abschätzung der Kräfte zwischen den RM400-Nanopartikeln wurde angenommen, dass hierbei die London-van-der-Waals-Kräfte den wesentlichen Beitrag liefern (siehe Kapitel 2.1.2). Mithilfe der Gleichung von Hamaker (2.3) für die Kräfte  $F$  zwischen sphärischen Partikeln gleicher Größe bei geringem Abstand konnten die interpartikulären Kräfte in Abhängigkeit vom Partikelabstand  $d$  berechnet werden:

$$F = \frac{A}{24 \cdot X} \cdot \frac{1}{y^2} \quad (5.14)$$

Mit A: Hamaker-Konstante

X: Partikeldurchmesser

y= d/X

d: Abstand zwischen Partikeloberflächen

Mithilfe der Hamaker-Konstante von  $\text{TiO}_2$  [38] wurde die Kraft zwischen zwei Partikeln in Abhängigkeit vom Partikelabstand berechnet und in Bild 5.3 dargestellt. Dabei kann vorausgesetzt werden, dass der Partikelabstand im Agglomerat zwischen dem Atomdurchmesser, der mit ca. 0,1 nm angenommen werden kann, und der Primärpartikelgröße der Nanopartikel, die 10 nm beträgt, liegt. Um die Agglomeratfestigkeit nach Gleichung (5.12) berechnen zu können, wurde daher angenommen, dass der interpartikuläre Abstand ca. 0,5 nm beträgt, da man größere Abstände auf den REM-Aufnahmen in Kapitel 3.1.2 erkennen müsste. Somit ergibt sich die Agglomeratfestigkeit zu

$$\sigma_{\text{RM400}} = 287615 \text{ N/m}^2 = 28,7615 \text{ N/cm}^2.$$

Bei diesen Betrachtungen wurde die Agglomeratfestigkeit allerdings als konstant angenommen und es wurde nicht berücksichtigt, dass sie sich bei Infiltration von flüssigem Epoxidharz in das Agglomerat ändert [130]. Außerdem kann man davon ausgehen, dass die Festigkeit der Agglomerate im Allgemeinen nicht durch einen einzigen Wert beschrieben werden kann, sondern dass es sich aufgrund verschiedener Größen der Partikel und unterschiedlicher Packungsdichten um eine Verteilung handelt [128]. Deshalb und aufgrund aller anderen Annahmen und Vereinfachungen, stellt die angegebene Festigkeit nur eine Abschätzung dar. Trotzdem liegen die hier ermittelten Werte nur eine Größenordnung über der von Winkler mit  $1,0 \text{ N/cm}^2$  für ein Pigment angegebenen Festigkeit [49], wobei Winkler nicht präzisiert, um welches Material es sich handelt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass dieses Pigment mikroskalig ist und deshalb eine geringere Agglomeratfestigkeit aufweisen muss als die hier eingesetzten Nanopartikel.

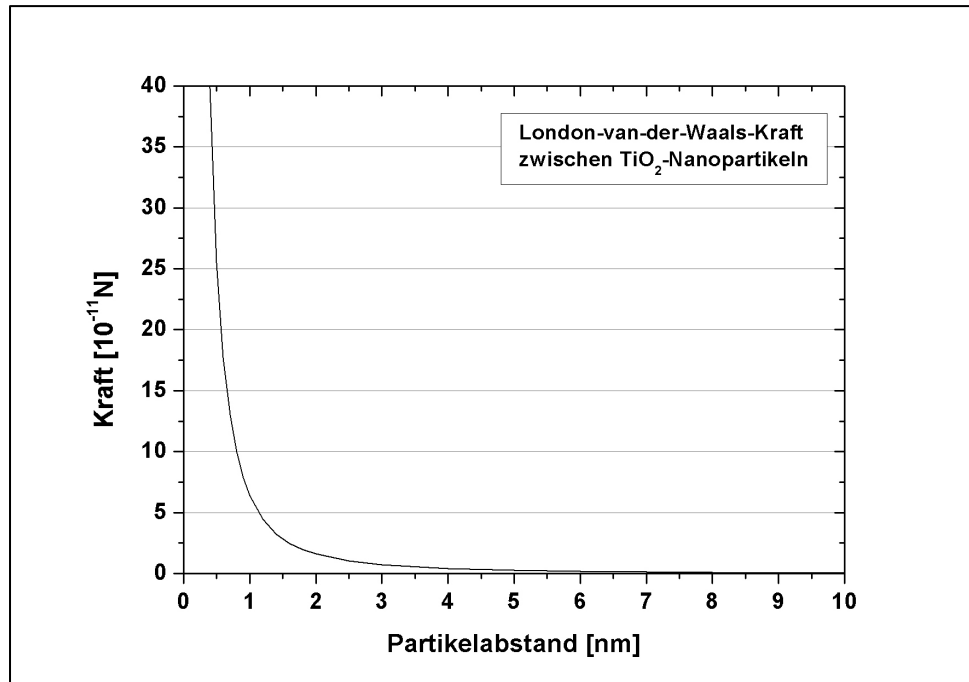


Bild 5.3: Kraft zwischen  $\text{TiO}_2$ -RM400-Nanopartikeln, berechnet nach Hamaker Mithilfe der abgeschätzten Agglomeratfestigkeit für  $\text{TiO}_2$  RM400 lässt sich nun die Übertragungskonstante  $a^*$  bestimmen, die in Tabelle 5.3 für die drei untersuchten Amplitudeneinstellungen zusammen mit den kalorimetrisch bestimmten Leistungseinträgen aufgeführt ist.

Tabelle 5.3: Ermittelte Übertragungskonstanten mit zugehöriger Amplitude und Leistungseintrag

Amplitude	Leistungseintrag [W]	Übertragungskonstante $a^*$ [s]
50%	$73 \pm 8$	25,6
70%	$175 \pm 18$	10,9
100%	$219 \pm 23$	8,7

Es zeigt sich dabei eine eindeutige Abhängigkeit der Übertragungskonstante von der Amplitude bzw. von der damit zusammenhängenden eingetragenen Leistung. Das oben entwickelte Dispergiermodell wurde anhand der Messkurven für 50 und 100% Amplitude verifiziert, wie in Bild 5.4 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass das Dispergiermodell die experimentell ermittelten Partikelgrößenentwicklungen in Abhängigkeit von der Dispergierzeit gut beschreibt.

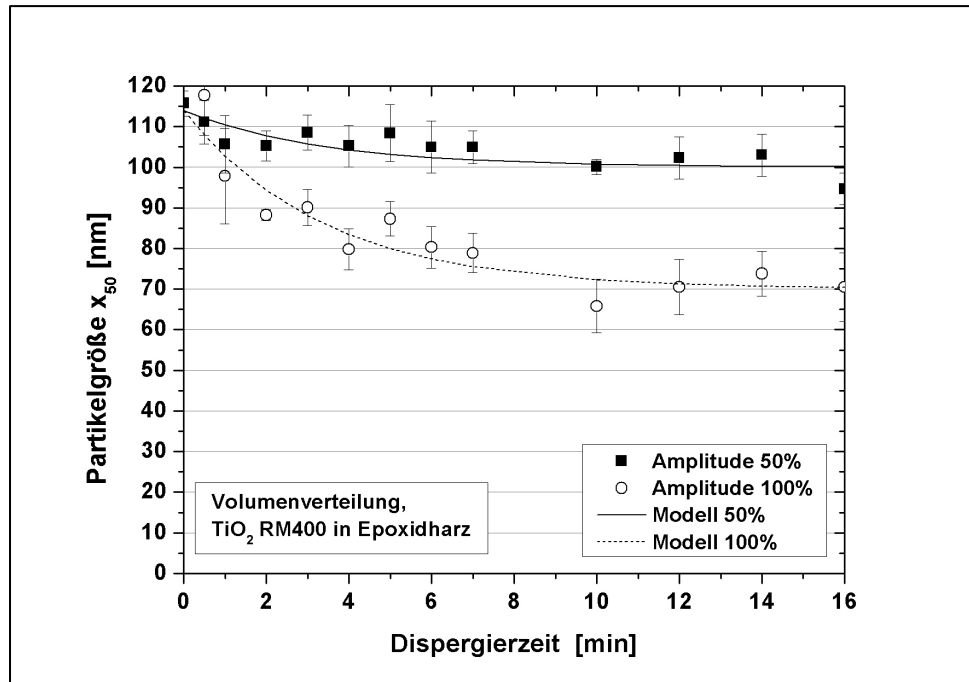


Bild 5.4: Verifikation des Dispergiermodells anhand der Messkurven für 50 und 100% Amplitude

Zur weiteren Verifikation wurde das Dispergiermodell auf die Messkurven mit verschiedenen Volumina Masterbatch (siehe Bild 4.9) übertragen und Modell und experimentell ermittelte Werte in Bild 5.5 zum Vergleich zusammengestellt. Insgesamt scheint das Dispergiermodell die Entwicklung der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Zeit richtig wiederzugeben. Nur bei der Messkurve für die Beschallung von 300 ml Masterbatch fällt die gemessene Partikelgröße über der Dispergierzeit etwas schneller ab als durch das Modell beschrieben, was aber durchaus noch im Bereich der üblichen Schwankungen der Messwerte liegt. Zur besseren Handhabbarkeit des Modells wird die Zeit  $t_E$ , nach der sich die Endpartikelgröße auch bei weiterer Beschallung praktisch nicht mehr ändert, definiert über:

$$X(t_E) - X_E \leq 0,05 \cdot (X_A - X_E) \quad (5.15)$$

D.h. zur definierten Zeit  $t_E$  soll die Dispergierung soweit fortgeschritten sein, dass eine Reduktion der Partikelgröße von 95% gemessen an der erreichbaren Endpartikelgröße erreicht sein soll. Die Zeit ausreichender Dispergierung  $t_E$  lässt sich dann schreiben als:

$$t_E = -\ln(0,05) \cdot \frac{V_T}{k \cdot V_{\text{eff}}} \quad (5.16)$$

Durch die in Gleichung (5.15) gewählte Definition ist  $t_E$  unabhängig von der Anfangs- und Endpartikelgröße und wächst linear mit dem beschallten Volumen an. Für die Partikelgrößenentwicklungen der beschallten Masterbatches verschiedener Volumina (siehe Bild 5.5) ergeben sich die Zeiten  $t_E$  wie in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

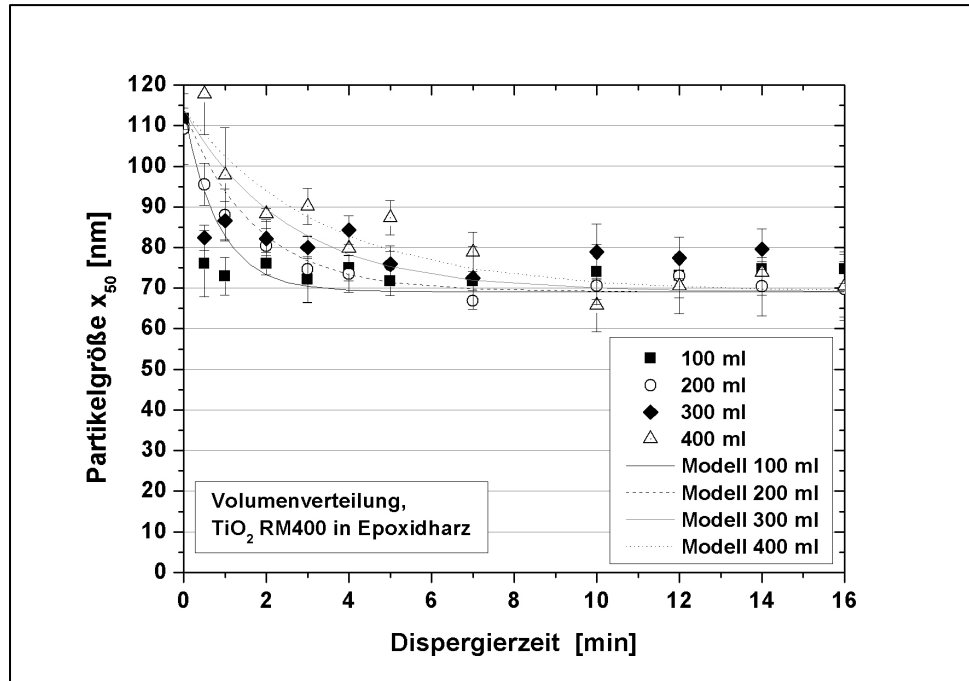


Bild 5.5: Verifikation des Dispergiermodells anhand der Messkurven für Masterbatches verschiedener Volumina

Tabelle 5.4: Notwendige Dispergierzeit  $t_E$  zum Erreichen der Endpartikelgröße für verschiedene Volumina

$V_T$ [ml]	100	200	300	400
$t_E$ [min]	2,5	5,0	7,6	10,1

Anhand der obigen Diagramme konnte gezeigt werden, dass das Dispergiermodell die Entwicklung der Partikelgrößen in Abhängigkeit von den Ultraschallparametern für dieses Partikelsystem ( $\text{TiO}_2$  RM 400) richtig beschreibt. Im Folgenden soll das Modell daher zur Verifikation auf andere Partikelsysteme übertragen werden.

Zur weiteren Überprüfung des Modells wurden die Nanopartikel  $\text{TiO}_2$  RM300 und  $\text{BaSO}_4$  N20 jeweils in einem 14 Vol.-%igen Masterbatch in Epoxidharz herangezogen. Dabei wurde das Verhältnis von Übertragungskonstante zu Agglomeratfestigkeit  $a^*/\sigma$  so bestimmt, dass der gemessene und der berechnete Endpartikelwert überein-



stimmen. Dann kann der Verlauf der Partikelgrößenentwicklung zwischen Anfangs- und Endpartikelgröße durch das Dispergiermodell mit den anhand des Partikels RM400 bestimmten Parametern auch für andere Partikelsysteme sehr gut beschrieben werden. In Bild 5.6 ist der Vergleich von Modell und experimentell ermittelten Werten für die Systeme TiO<sub>2</sub> RM300 und BaSO<sub>4</sub> N20 in Epoxidharz dargestellt. Für TiO<sub>2</sub> RM300 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Partikelgrößen.

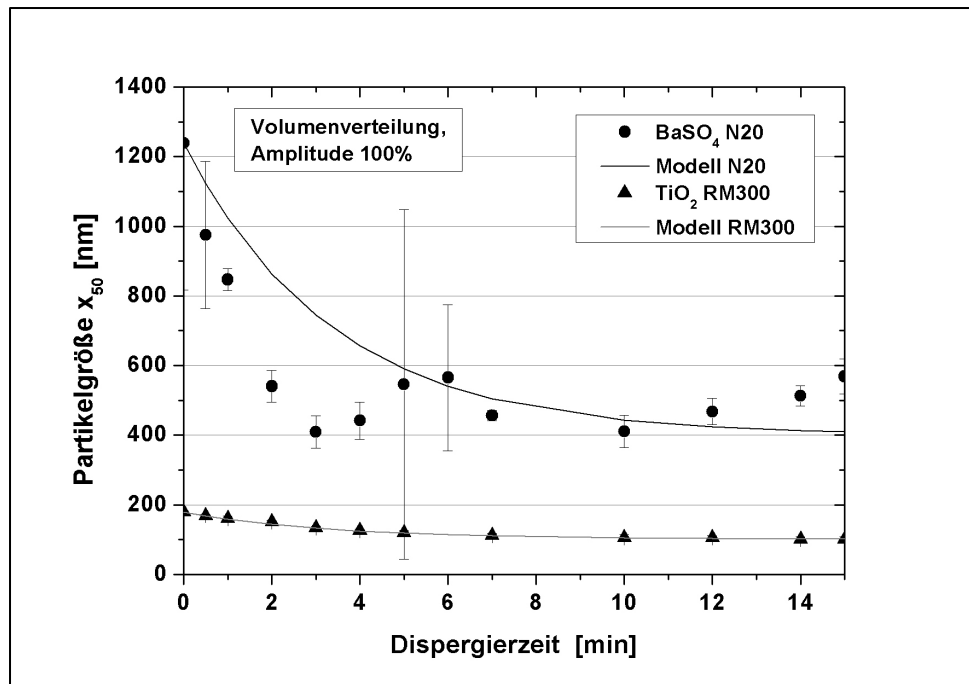


Bild 5.6: Verifikation des Dispergiermodells anhand von Masterbatches mit TiO<sub>2</sub> RM300 bzw. BaSO<sub>4</sub> N20 und Epoxidharz

Es fällt jedoch auf, dass die erreichbare Endpartikelgröße mit ca. 100 nm größer ist als für die Nanopartikel RM400. Der Grund, weshalb dabei in keinem Fall die vom Hersteller angegebene Primärpartikelgröße erreicht werden konnte, wurde bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert. Geht man davon aus, dass die Übertragungskonstante  $a^*$  für beide Masterbatches gleich groß ist, so kann man daraus und mithilfe des bestimmten Verhältnisses  $a^*/\sigma$  die Agglomeratfestigkeit der Partikel RM300 zu

$$\sigma_{\text{RM300}} = 292929 \text{ N/m}^2 = 29,2929 \text{ N/cm}^2$$

berechnen. Somit sind die Festigkeiten für beide Nanopartikel, die sich laut Hersteller nur in ihrer Größe und dem Aspektverhältnis unterscheiden, annähernd gleich.

Auch für BaSO<sub>4</sub> N20 liefert das Modell eine relativ gute Beschreibung der experimentell ermittelten Werte. Allerdings ist hier anzumerken, dass nicht nur die Anfangspartikelgröße mit 1239 nm, sondern auch die erreichbare Endpartikelgröße mit ca. 400 nm sehr groß ist. Es muss dabei auch erwähnt werden, dass die Partikelgrößenmessung mittels dynamischer Lichtstreuung für diese Nanopartikel schwierig war, da ein schnelles Absinken der großen Agglomerate auf den Gefäßboden noch während der Messung beobachtet wurde. Obwohl dem durch kürzere Messzeiten und dafür häufigere Messungen Rechnung getragen wurde, sind die angegebenen Partikelgrößen für diesen Verstärkungstoff unter Umständen kleiner als die tatsächlichen Werte. Dies bestätigt nochmals, dass die Dispergierung dieser Partikel deutlich schwieriger ist, was in Kapitel 4.1.2 anhand von TEM-Aufnahmen bereits erläutert wurde, und ihre Agglomerate eine höhere Festigkeit besitzen als die der anderen Partikel. Nimmt man auch hier an, dass die Übertragungskonstante  $a^*$  dieselbe ist wie für TiO<sub>2</sub> RM400 (was vermutlich jedoch nicht gegeben ist, da die Viskositäten der Masterbatches verschieden sind), so lässt sich die Agglomeratfestigkeit aus dem ermittelten Verhältnis von Übertragungskonstante zu Agglomeratfestigkeit  $a^*/\sigma$  berechnen:

$$\sigma_{N20} = 322222 \text{ N/m}^2 = 32,2222 \text{ N/cm}^2.$$

Diese abgeschätzte Festigkeit ist bereits etwas höher als die für die beiden anderen Nanopartikel RM400 und RM300. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die wahre Agglomeratfestigkeit von BaSO<sub>4</sub> N20 noch höher ist, da die gemessene Endpartikelgröße, wie oben bereits erläutert, vielleicht zu gering angegeben wurde. Außerdem handelt es sich hierbei nicht nur um Nanopartikel anderen Durchmessers, sondern auch um einen anderen chemischen Stoff als bei TiO<sub>2</sub>, weshalb die Viskosität des Masterbatches, wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt, geringer ist. Infolgedessen ist es möglich, dass die Aufspaltung der Agglomerate, insbesondere die durch Scherung induzierte Zerkleinerung, nicht so effektiv ist wie bei einem höher viskosen Masterbatch.

Da die Durchmischungskonstante für die beiden Masterbatches mit RM300 und N20 jeweils als konstant angenommen und auch das beschallte Volumen konstant gehalten wurde, ändert sich hier die Zeit ausreichender Dispergierung nicht und beträgt  $t_E = 10,1 \text{ min}$ .

Schließlich wurde dieses Dispergiermodell auch auf das zweite verwendete Epoxidharz LY5210, das mit Epoxidharz 2 bezeichnet wurde, angewandt. Hierzu wurde angenommen, dass die Durchmischungskonstante  $k$  der oben betrachteten Masterbatches sich für dieses Harz nicht ändert. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass bereits die oben betrachteten Masterbatches, trotz unterschiedlicher Viskositäten, durch das Modell mit jeweils derselben Konstanten  $k$  gut beschrieben werden konnten. Da die durch Dispergierung erreichbare Endpartikelgröße im Masterbatch mit Epoxidharz 2 jedoch deutlich größer ist als beim ersten Epoxidharz, musste hier die Übertragungskonstante  $a^*$  durch Anpassen der Modellkurve an die experimentellen Werte neu bestimmt werden. Bild 5.7 zeigt die Entwicklung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Ultraschalldispergierzeit für das Epoxidharz 2 mit jeweils 8,5 Vol.-%  $\text{TiO}_2$  RM400 und RM300 und die zugehörigen angepassten Modellkurven.

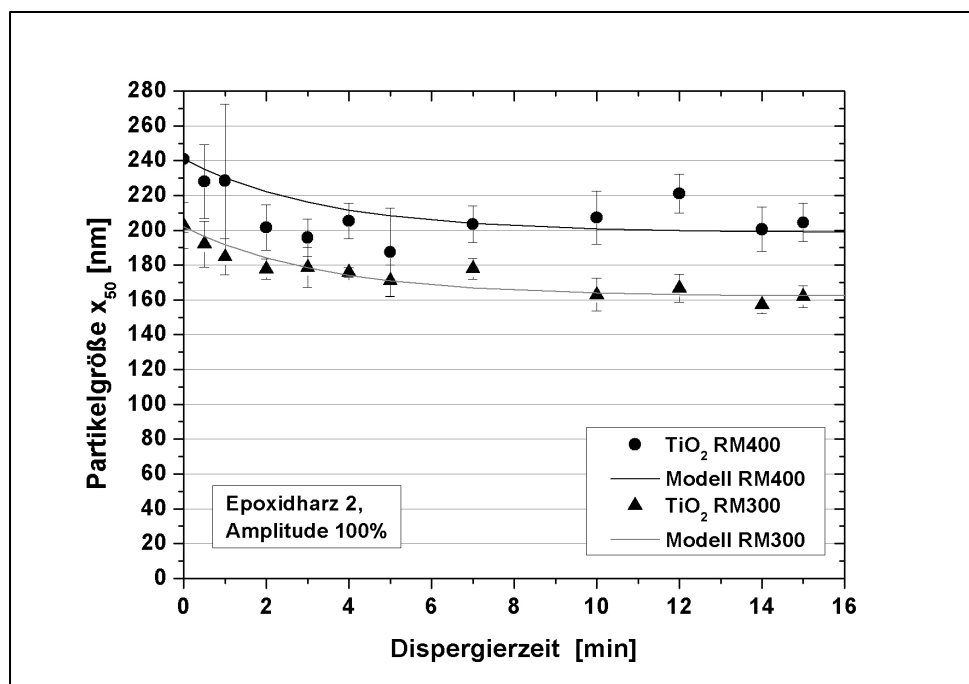


Bild 5.7: Vergleich von experimentell ermitteltem Partikelgrößenverlauf und Modell für  $\text{TiO}_2$  RM300 und RM400 in LY5210

Es fällt hierbei auf, dass die Partikelgrößen für RM400 in diesem Epoxidharz größer sind als die für RM300, obwohl dies in dem zuerst verwendeten Epoxidharz immer umgekehrt war. Ein Grund dafür könnte die deutlich höhere Viskosität des Masterbatches LY5210 / RM400 gegenüber LY5210 / RM300 sein, die für eine schlechtere Dispergierung verantwortlich sein könnte. Bei dem zuerst verwendeten Epoxidharz sind die Viskositäten der Masterbatches mit RM400 und RM300 bei hohen Tempera-

turen dagegen annähernd gleich. Insgesamt scheint die sehr hohe Viskosität der Masterbatches mit Epoxidharz 2 als Matrix zu einer schlechteren Dispergierung zu führen als bei dem ersten Epoxidharz. In Bild 5.8 sind die experimentellen Werte und die Modellkurve für BaSO<sub>4</sub> N20 dargestellt.

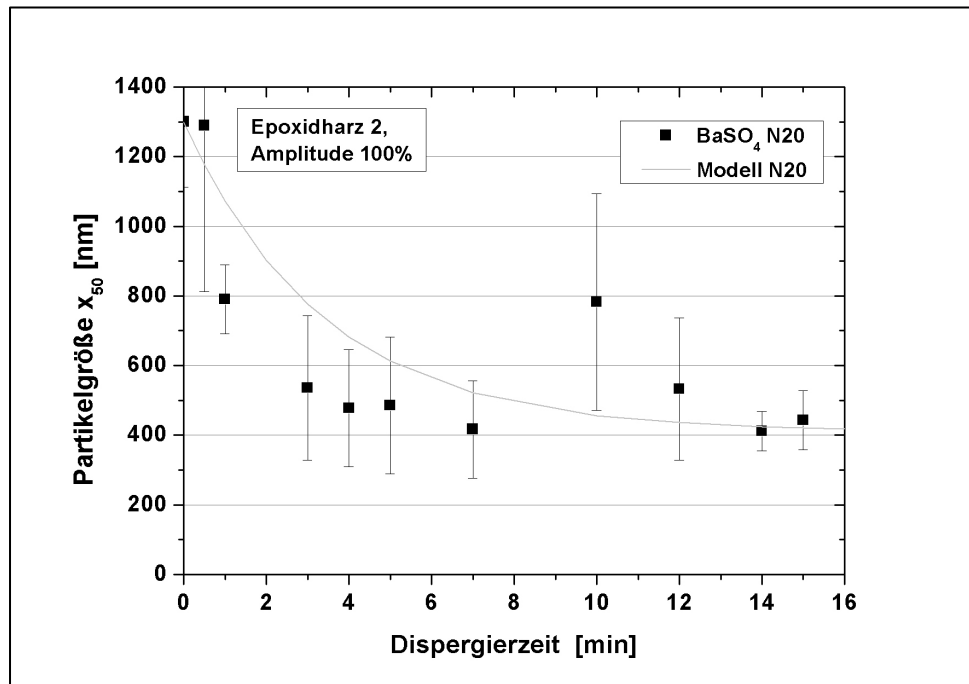


Bild 5.8: Vergleich von experimentell ermitteltem Partikelgrößenverlauf und Modell für BaSO<sub>4</sub> N20 in LY5210

Prinzipiell lässt sich sagen, dass sich die Entwicklung der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Dispergierzeit gut mithilfe des erarbeiteten Dispergiermodells beschreiben lässt und die Partikelgröße so mit den physikalischen Parametern des Ultraschalldispergierprozesses verknüpft werden kann. Auch die Beobachtung von Raman und Abbas, dass die Rate der Partikelzerkleinerung von der Partikelgröße abhängt und somit bei fortschreitendem Experiment kleiner wird [66], wird durch das Modell richtig beschrieben.

## 5.2 Vergleich mit dem Modell der volumenbezogenen Energie

Ein weiteres Dispergiermodell, das die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Leistung und der mittleren Verweilzeit in der Dispergierzone angibt, ist das Modell der volumenbezogenen Energie, welches durch Gleichung (2.7) beschrieben wird. Die Gleichung lässt sich auch wie folgt schreiben [48, 39]:

$$X(P, t_v) = c_1 \cdot \left( \frac{P}{V_{\text{eff}}} \cdot t_v \right)^{-b} \quad (5.17)$$

Mit X: Partikelgröße

P: Leistungseintrag

$V_{\text{eff}}$ : effektives Volumen, in dem Dispergierung stattfindet

$t_v$ : mittlere Verweilzeit in  $V_{\text{eff}}$

b: Exponent

$c_1$ : Konstante

Für den Leistungseintrag kann dabei wieder die oben bestimmte kalorimetrische Leistung eingesetzt werden und für das effektive Volumen wird ebenfalls der oben mithilfe der Fotos bestimmte Wert herangezogen. Da die mittlere Verweilzeit in der effektiven Zone proportional zur gesamten Beschallungszeit sein muss, kann (5.17) auch geschrieben werden als:

$$X(P, t) = c_1 \cdot \left( \frac{P}{V_{\text{eff}}} \cdot c_2 \cdot t \right)^{-b} \quad (5.18)$$

Mit t: Beschallungszeit

$c_2$ : Konstante

Die Konstante  $c_2$  muss mit der Durchmischung des Masterbatches zusammenhängen. Deshalb wurde angenommen, dass die Durchmischungskonstanten aus den beiden Modellen identisch sind, da es sich um das gleiche Dispergierexperiment handelt, und es wurde der oben bestimmte Wert von  $k$  eingesetzt:

$$c_2 = k = 220 \text{ min}^{-1} \quad (5.19)$$

Allerdings lässt sich  $k$  aus diesem Modell nicht bestimmen.

Betrachtet man die Grenzwerte der Funktion  $X(P, t)$  für  $t \rightarrow 0$  und  $t \rightarrow \infty$ , so stellt man bereits zwei weitere Nachteile dieses Dispergiermodells fest:

$$\lim_{t \rightarrow 0} X(P, t) = \infty \quad (5.20)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} X(P, t) = 0 \quad (5.21)$$

Für  $t \rightarrow 0$  divergiert die Funktion. Da die Partikelgröße im Experiment zur Zeit  $t=0$  jedoch einen endlichen Wert hat, kann das Modell den Sachverhalt in diesem Punkt nicht korrekt wiedergeben. Für  $t \rightarrow \infty$  nähert sich die theoretische Partikelgröße dem Wert  $X=0$ . Aber auch durch langes Dispergieren ist es generell nicht möglich unendlich kleine Partikel zu gewinnen. Insbesondere bleibt die Partikelgröße in diesem Dispergierexperiment ab einer gewissen Zeit konstant und es findet keine weitere Aufspaltung von Agglomeraten mehr statt, da alle Agglomerate das effektive Volumen mindestens einmal passiert haben und die Leistungsdichte zur Aufspaltung der restlichen Agglomerate nicht ausreichend ist. Folglich lässt sich für dieses Modell auch keine Zeit ausreichender Dispergierung  $t_E$  definieren, wie es für das erste Modell möglich war.

Im Folgenden sollen die Konstanten  $c_1$  und  $b$  so angepasst werden, dass das Dispergiermodell möglichst gut auf die experimentell ermittelten Kurven passt. Dabei soll das Modell der volumenbezogenen Energie der Einfachheit wegen als Modell 2 bezeichnet werden. Bild 5.9 zeigt die experimentell ermittelten Partikelgrößen für die Amplituden 50, 70 und 100% bei der Dispergierung von  $\text{TiO}_2$  RM400 in Epoxidharz zusammen mit den nach Modell 2 gefitteten Kurven.

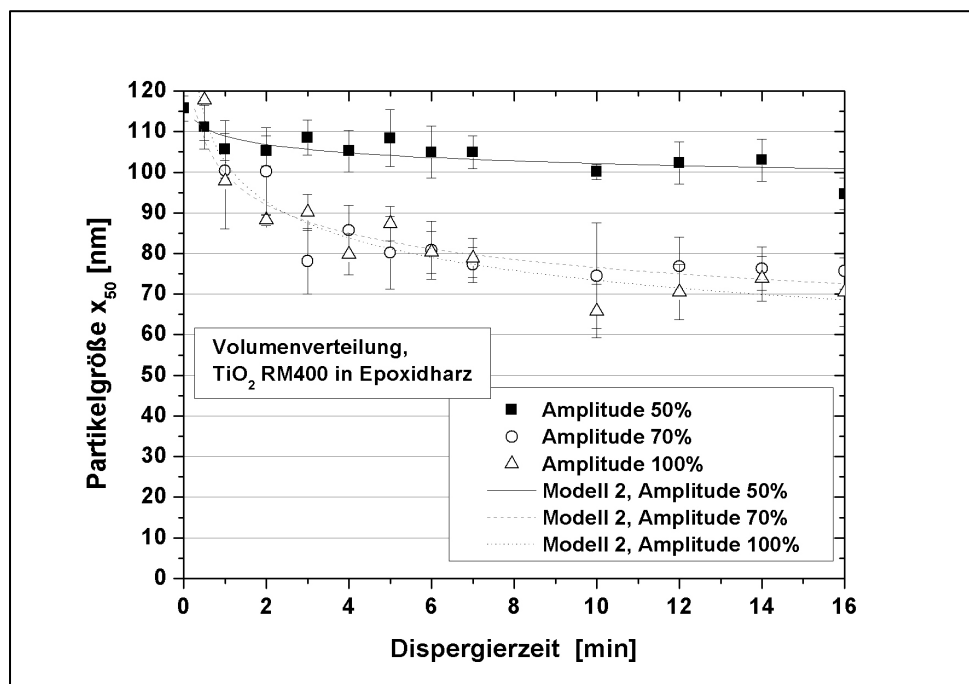


Bild 5.9: Vergleich des Dispergiermodells 2 mit den Messkurven der Amplituden 50, 70 und 100%

Um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den Messkurven und dem Modell zu erhalten, wurden die Konstanten  $c_1$  und  $b$  wie in Tabelle 5.5 dargestellt gewählt.

Tabelle 5.5: Angepasste Parameter für das Modell 2 für  $\text{TiO}_2$  RM400

Amplitude	50%	70%	100%
$c_1$	212,6	1725,3	3898,7
$b$	0,02775	0,11414	0,14486

Das Modell soll nun auch mit den Messkurven für die Dispergierung der Partikel  $\text{TiO}_2$  RM300 (Bild 5.10) und  $\text{BaSO}_4$  N20 (Bild 5.11) in Epoxidharz verglichen werden. Die benutzten Werte für die Parameter  $c_1$  und  $b$  sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

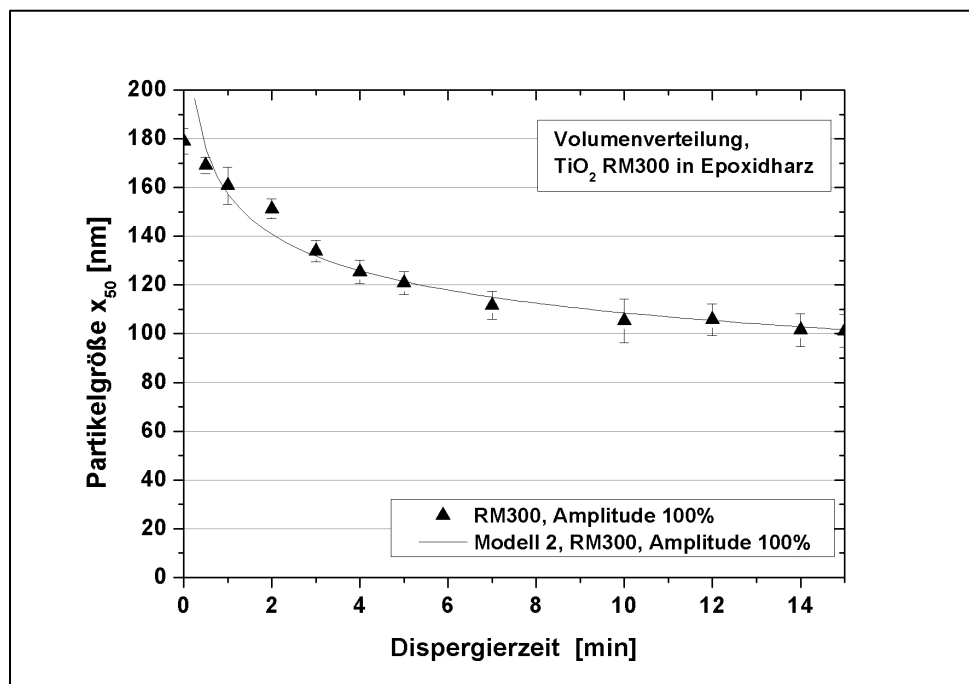


Bild 5.10: Vergleich des Dispergiermodells 2 mit der Messkurve für die Dispergierung von  $\text{TiO}_2$  RM300 in Epoxidharz mit der Amplitude 100%

In den Diagrammen in Bild 5.9 bis Bild 5.11 fällt insbesondere bei hohen Amplituden (70 und 100%) auf, dass das Modell 2 das Erreichen einer konstanten Endpartikelgröße nach ca. 10 Minuten Ultraschalldispergierzeit nicht korrekt wiedergibt, sondern dass die Theoriekurve weiter abfällt. Im Zwischenbereich zwischen ca. 0,5 und 10 Minuten Dispergierzeit schmiegt sich die Modellkurve jedoch gut an die experimen-

tellen Daten an. Allerdings muss hier erwähnt werden, dass die Parameter  $c_1$  und  $b$  für jede Messkurve neu angepasst werden mussten. Obwohl das Modell die Partikelgröße auf die physikalischen Parameter Leistungseintrag und Dispergierzeit des Ultraschallprozesses zurückführt, reicht dies nicht aus, um den Prozess ohne weitere Annahmen und Einführung weiterer Parameter eindeutig zu beschreiben. Infolgedessen sind mit diesem Modell in der vorliegenden Form keine Vorhersagen möglich, was einen entscheidenden Nachteil darstellt.

Tabelle 5.6: Parameter für das Modell 2 für  $\text{TiO}_2$  RM300 und  $\text{BaSO}_4$  N20

Partikel	$\text{TiO}_2$ RM300	$\text{BaSO}_4$ N20
$c_1$	9059,6	249358,3
$b$	0,16134	0,23025

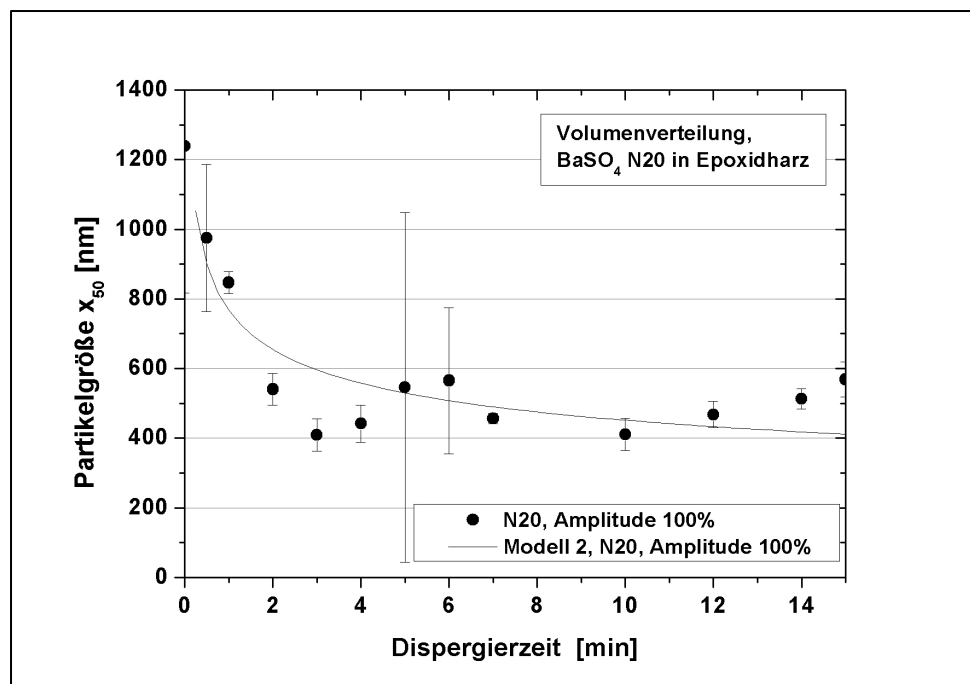


Bild 5.11: Vergleich des Dispergiermodells 2 mit der Messkurve für die Dispergierung von  $\text{BaSO}_4$  N20 in Epoxidharz mit der Amplitude 100%

In Bild 5.12 werden die beiden Modelle für die Dispergierung von  $\text{TiO}_2$  RM300 in Epoxidharz bei einer Ultraschallamplitude von 100% direkt gegenübergestellt. Die beiden Modellkurven liegen relativ eng beisammen. Die Hauptunterschiede im Diagramm sind das Verhalten bei der Dispergierzeit  $t=0$  und bei großen Dispergierzei-



ten. Während in das erarbeitete Dispergiermodell, das auf dem Ansatz von Winkler beruht, die Anfangspartikelgröße eingeht und die Modellkurve deshalb bei dieser Anfangspartikelgröße startet, divergiert das Modell der volumenbezogenen Energie bei  $t=0$ , wie oben bereits erwähnt. Bei großen Dispergierzeiten gibt das komplexere Modell mit dem exponentiellen Ansatz die Endpartikelgröße besser wieder. Insbesondere beschreibt dieses Modell den Sachverhalt richtig, dass ab einer gewissen Dispergierzeit mit dem verwendeten Ultraschallgerät keine weiteren Agglomerate mehr aufgebrochen werden können und die Partikelgröße auch bei Fortführung des Versuchs konstant bleibt. Bei Modell 2 hingegen, das auf einer Potenzfunktion beruht, nähert sich die Partikelgröße für große Dispergierzeiten asymptotisch dem Wert null.

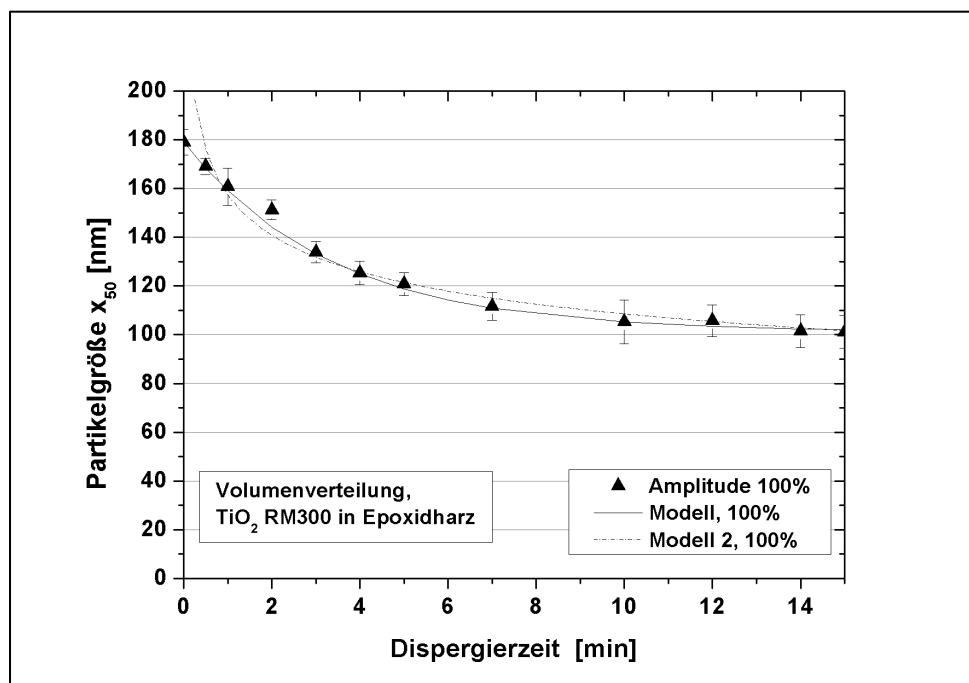


Bild 5.12: Vergleich beider Modelle für die Dispergierung von  $\text{TiO}_2$  RM300 in Epoxidharz, Modell bezeichnet dabei das in Abschnitt 4.4.1 erarbeitete Modell und Modell 2 das Modell der volumenbezogenen Energie

Nicht in den Bildern erkennbar ist, dass Modell 2 nicht zu Vorhersagen herangezogen werden kann, da die Modellparameter  $c_1$  und  $b$  für jede Messwertkurve neu angepasst werden müssen. Um dieses Modell zu verbessern, wäre eine Modifizierung notwendig. Durch einen Summanden könnte die Endpartikelgröße auf einen anderen Wert eingestellt werden und durch die Einführung weiterer prozessrelevanter Parameter (wie im ersten Modell) könnte versucht werden die Partikelgröße auf die physikalischen Parameter des Ultraschalldispergierprozesses zurückzuführen. Das Divergieren bei  $t=0$  ist allerdings durch den Ansatz (Potenzfunktion) bedingt und lässt sich

auch durch Faktoren und Summanden nicht ändern. Somit erweist sich das zuerst betrachtete Modell als deutlich leistungsfähiger und aussagekräftiger.

### **5.3 Schlußfolgerungen aus der Modellentwicklung**

Durch die Weiterentwicklung des Modells von Winkler, konnte ein Instrument zur Verfügung gestellt werden, um die Entwicklung der Partikelgröße bei der Ultraschall-dispergierung in Abhängigkeit der Prozessparameter zu beschreiben. Auf diese Weise lassen sich die Geräteparameter wie das effektive Dispergiervolumen und der Leistungseintrag, die Eigenschaften der Nanopartikel Anfangs- und Primärpartikelgröße sowie die Agglomeratfestigkeit und die Eigenschaften des Masterbatches wie das Volumen, die Durchmischung und die Übertragungskonstante der Leistung direkt mit der Partikelgröße verknüpfen. Dieses Dispergiermodell ist auf verschiedene Partikel-Harz-Systeme anwendbar und kann nach einem Vorversuch zur Bestimmung der Übertragungskonstante  $a^*$  auch zu Vorhersagen für ein neues System herangezogen werden. Danach lässt sich beispielsweise auch der Verlauf der Partikelgrößen für die Beschallung verschiedener Volumina oder die Dispergierung mit verschiedenen Amplituden und Leistungseinträgen vorausberechnen.

Zur weiteren Verbesserung des Modells in einer folgenden Arbeit müsste die Übertragungskonstante  $a^*$  auf Partikel- und Harzeigenschaften zurückgeführt werden und die Partikelgrößenentwicklung mit der Viskosität des Masterbatches und somit auch mit der Temperatur der Mischung verknüpft werden, um Vorhersagen für komplett neue Systeme ohne die Durchführung von Vorversuchen zu ermöglichen. Hierzu ist allerdings eine genaue und zuverlässige Temperierung des Masterbatches während der Beschallung notwendig.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine systematische Variation der Prozessparameter wurden die optimalen Einstellungen für die Ultraschalldispersion von Titandioxid in Epoxidharz ermittelt. Es zeigte sich, dass die beste Dispersion für einen vorher entgasten Masterbatch bei einer Schallamplitude von 100% nach einer Prozesszeit von ca. 15 Minuten erreicht werden konnte. Mit diesen Einstellungen konnten zwei weitere Vergleichspartikelsysteme erfolgreich dispergiert werden.

Anhand von FT-IR- und GPC- Untersuchungen sowie mechanischen Prüfungen an Reinharzproben konnte nachgewiesen werden, dass die Beschallung des Harzes bis 20 Minuten Dispersionszeit keine erkennbare Morphologieänderung der Matrix zur Folge hat.

Die eingesetzten Nanopartikel führen zu einer Beschleunigung der Vernetzungsreaktion von Epoxidharz und Aminhärter, was durch DSC-Analysen belegt wurde. Dabei konnte eine durch die Verstärkungsstoffe induzierte Homopolymerisation des Epoxidharzes ausgeschlossen werden. Die Ursache für die stark katalytische Wirkung der Titandioxid-Nanopartikel ist vermutlich ihre Oberflächenbeschichtung mit Polyalkohol. Die schwächere katalytische Wirkung der Bariumsulfat-Verstärkungsstoffe wird wahrscheinlich durch die im Pulver enthaltene Feuchtigkeit hervorgerufen.

Die aus Epoxidharz und Titandioxid bzw. Bariumsulfat angefertigten Nanoverbundwerkstoffe zeigen ein verbessertes mechanisches Eigenschaftsprofil. So konnte bei allen Materialien ein Anstieg des Zug- und Biege-Elastizitätsmoduls sowie der Bruchzähigkeit und bei den Werkstoffen mit Hombitec RM400 auch der Zug- und Biegefestigkeit mit steigendem Verstärkungsstoffgehalt festgestellt werden. Die anderen eingesetzten Nanopartikel steigern Zug- und Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe nur bei geringen Partikelgehalten. Bei der Kerbschlagzähigkeit wurde die maximale Verstärkung ebenfalls bei geringen Partikelgehalten beobachtet.

Mithilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Werkstoffbruchflächen konnten Agglomeratbruch, Scherlippen und -fließen, Partikelablösung sowie Rissüberbrückung als Versagensmechanismen der Nanoverbundwerkstoffe beobachtet werden.

Schließlich konnte ein Dispersionsmodell entwickelt werden, welches die Entwicklung der Partikelgröße während der Ultraschalldispersion beschreibt. Dieses Modell

erlaubt die Verknüpfung der physikalischen Prozessparameter der Ultraschalldispersion wie Schallamplitude, dispergiertes Volumen, Dispergierzeit, etc. mit der Partikelgröße. Das Modell lässt sich auf andere Partikel-Harz-Systeme übertragen und stellt somit ein Instrument dar, um die Ultraschalldispersion von neuen Werkstoffen nach wenigen Vorversuchen umfassend vorherzusagen.

Zur weiteren Optimierung der Ultraschalldispersion von Nanopartikeln in hochviskosen Flüssigkeiten ist eine Analyse des Einflusses der Temperatur und der mit der Temperatur in Wechselwirkung stehenden Parameter wie Viskosität und Oberflächenspannung auf die Dispergierung von großer Bedeutung. Dazu könnte eine effiziente Kühl- und Heizvorrichtung konzipiert werden, die eine noch gezieltere Temperaturkontrolle und -regelung zulässt.

Im Allgemeinen wird das Ziel nachfolgender Studien die weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit von Nanoverbundwerkstoffen sein. Ein Ansatz wird dabei die Verbesserung der Dispergierung sein. Dazu wäre es denkbar, schwer dispergierbare Agglomerate im noch flüssigen Gemisch mit geeigneten Sieben abzufiltern, da Partikelagglomerate im Allgemeinen die Schwachstellen im Verbundwerkstoff darstellen [131]. Die so gewonnenen Hochleistungspolymere könnten als Matrixmaterial in konventionellen Verbundwerkstoffen eingesetzt werden, um deren Eigenschaftsprofil weiter zu verstärken. So gibt es z.B. für den Einsatz von nanoskaligen Verstärkungsstoffen in Faserverbundwerkstoffen vielversprechende Ansätze [132, 133]. Sprenger et al. haben gezeigt, dass die Kombination von Kautschuk-Verstärkung und oberflächenmodifizierten Silica-Nanopartikeln in Epoxidharz zu einem sehr steifen und zähen Werkstoff führt, der sich gut als Matrixmaterial bei Injektionsmethoden eignet [134, 135]. Neue Anwendungsgebiete für Verbundwerkstoffe resultieren auch aus dem Ausnutzen einer Synergie zwischen Nano- und Mikropartikeln für eine weitere Verbesserung der Eigenschaften [136]. Ein weiterer zukunftsweisender Forschungsbereich sind Nanoverbundwerkstoffe, die keramische Nanopartikel und Kohlenstoffnanofasern (CNF) vereinen. Werkstoffe, die ausschließlich CNF enthalten, zeigen zwar eine bessere Leitfähigkeit, fordern jedoch häufig Abstriche beim mechanischen Eigenschaftsprofil, zumindest falls keine Additive verwendet werden [137]. Durch die Synergie zwischen Nanopartikeln und CNF wird eine simultane Steigerung mechanischer und elektrischer Eigenschaften angestrebt.

## 7 Literatur

- [1] Seifert, Axel; Schledjewski, Ralf: Ring around innovative winding; JEC Composites Magazine, Vol. 35 (2007), S. 52-53
- [2] Vaia, R. A.; Tolle, T. Benson ; Schmitt, G. F.; Imeson, D.; Jones, R. J.: Nanoscience and Nanotechnology: Materials Revolution for the 21st Century; SAMPE Journal, Vol. 37 (2001), No. 6, S.24-31
- [3] Thostenson, Erik T.; Li, Chunyu; Chou, Tsu-Wei: Nanocomposites in context; Composites Science and Technology, Review, Vol. 65 (2005), S. 491-516
- [4] Wetzel, Bernd; Hauptert, Frank; Friedrich, Klaus; Zhang, Ming Qiu; Rong, Min Zhi: Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content; Polymer Engineering and Science, Vol. 42 (2002), No. 9, S. 1919-1927
- [5] Wetzel, Bernd; Hauptert, Frank; Zhang, Ming Qiu: Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance; Composites Science and Technology, Vol. 63 (2003), S. 2055-2067
- [6] Cho, J.; Joshi, M. S.; Sun, C. T.: Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles; Composites Science and Technology, Vol. 66 (2006), S. 1941-1952
- [7] Walter, Hans: Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern; Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 2003
- [8] Ruckdäschel, Holger; Sandler, Jan; Altstädt, Volker: Maßgeschneiderte Lösungen; Plastverarbeiter, Vol. 55 (2004), No. 10, S. 106-108
- [9] Schottner, Gerhard; Rose, Klaus; Amberg-Schwab, Sabine: Hochwertige Kunststoffoberflächen; Kunststoffe, Vol. 10 (2004), S. 306-311
- [10] Holt, David: Feintuning an Dichtungen (Perfektes Design mithilfe von Nanofüllstoffen); cav, Vol. 11 (2005), S. 32-33
- [11] Sprenger, Stephan; Kinloch, Anthony J.; Lee, Jim H.; Taylor, Ambrose C.; Egan, Dave: Für hochfliegende Ziele; Farbe und Lack, Vol. 7 (2006), S. 37-40
- [12] Brinkmann, Andreas; Wilke, Yvonne; Stenzel, Volkmar: Nano-SiO<sub>2</sub> in PUR-Klarlacken; Farbe und Lack, Vol. 7 (2007), S. 40-43
- [13] Riedel, Ulrich; Mahrholz, Thorsten; Mosch, Jürgen; Sinapius, Michael: Nanowerkstoffe für den Automobilbau; 12. Nationales SAMPE-Symposium Faserverbundstrukturen, Braunschweig, 2006

- [14] Pieters, Barbara: Nanocomposites in automotive: research activities and business realities; JEC Composites Magazine, Vol. 34 (2007), S. 30-31
- [15] Steffl, Udo; Reinemann, Stefan: Improving the Flame-Resistance of Extruded Profiles; Kunststoffe international, Vol. 5 (2007), S. 49-52
- [16] Román, F.; Montserrat, S.; Hutchinson, J. M.: On the Effect of Montmorillonite in the Curing Reaction of Epoxy Nanocomposites; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87 (2007), No. 1, S. 113-118
- [17] Ji, Baohua; Gao, Huajian: Elastic properties of nanocomposite structure of bone; Composites Science and Technology, Vol. 66 (2006), S. 1212-1218
- [18] Wetzels, Bernd; Rosso, Patrick; Hauptert, Frank; Friedrich, Klaus: Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms; Engineering Fracture Mechanics, Vol. 73 (2006), S. 2375-2398
- [19] Ellis, B.: Introduction to the chemistry, synthesis, manufacturing and characterization of epoxy resins; in: Ellis, B.: Chemistry and Technology of Epoxy Resins; Chapman and Hall, London, 1993, S. 1-36
- [20] Zhang, Hui; Zhang, Zhong; Friedrich, Klaus; Eger, Christian: Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content; Acta Materialia, Vol. 54 (2006), S. 1833-1842
- [21] Mohan, T. P.; Kumar, M. Ramesh; Velmurugan, R.: Mechanical and barrier properties of epoxy polymer filled with nanolayered silicate clay particles; Journal of Materials Science, Vol. 41 (2006), No. 41, S. 2929-2937
- [22] Ng, C. B.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W.: Synthesis and Mechanical Properties of TiO<sub>2</sub>-Epoxy Nanocomposites; NanoStructured Materials, Vol. 12 (1999), S. 507-510
- [23] Mahfuz, Hassan; Uddin, Mohammed F.; Rangari, Vijaya K.; Saha, Shaik Zainuddin, Mrinal C.; Jeelani, Shaik: High Strain Rate Response of Sandwich Composites with Nanophased Cores; Applied Composite Materials, Vol. 12 (2005), No. 12, S. 193-211
- [24] Altstädt, V.; Sandler, J. K. W.; Dunger, S.; Hedicke, K.: Nanocomposites – Aspects of the deformation and fracture behaviour; Paper zum Vortrag, 10. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Merseburg, 15.-17. Juni 2005
- [25] Xia, Hesheng; Zhang, Chuhong; Wang, Qi: Study on Ultrasonic Induced Encapsulating Emulsion Polymerization in the Presence of Nanoparticles; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80 (2001), S. 1130-1139
- [26] Zhang, Ming Qiu; Rong, Min Zhi; Yu, She Li; Wetzels, Bernd; Friedrich, Klaus: Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites; Wear, Vol. 253 (2002), No. 253, S. 1086-1093

- [27] Fiedler, Bodo; Gojny, Florian H.; Wichmann, Malte H. G; Nolte, Karl; Schulte, Mathias C. M.: Fundamental aspects of nano-reinforced composites; Composites Science and Technology, Vol. 66 (2006), S. 3115-3125
- [28] Balazs, Anna C.; Emrick, Todd; Russell, Thomas P.: Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet; Science, Vol. 314 (2006), No. 314, S. 1107-1110
- [29] Lide, David R.; Frederikse, H. P. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics; 76. Aufl., CRC Press, Boca Raton, 1995
- [30] Seilnacht, T.: Chemielexikon; <http://www.seilnacht.com>, 29.11.2007
- [31] Winkler, Jochen: Titandioxid; Vincentz, Hannover, 2003
- [32] Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred: Römpp Chemie Lexikon; Band 1, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989
- [33] Christen, Hans Rudolf: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie; 4. Aufl., Sauerländer AG, Aarau, 1973
- [34] Weißmantel, C.; Hamann, C.: Grundlagen der Festkörperphysik; Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [35] Kittel, Charles: Einführung in die Festkörperphysik; 7. Aufl., Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1988
- [36] Hamaker: The London-van der Waals attraction between spherical particles; Physica, Vol. 4 (1937), No. 10, S. 1058-1072
- [37] Lewis, Jennifer A.: Colloidal Processing of Ceramics; Journal of the American Ceramic Society, Vol. 83 (1991), No. 10, S. 2341-2359
- [38] Bergström, Lennart: Hamaker-constants of inorganic materials; Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 70 (1997), S. 125-169
- [39] Pohl, Markus: Benetzen und Dispergieren nativer und gezielt agglomerierter pyrogener oxidischer Partikel; Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, 2006
- [40] Polke, Reinhard; Herrmann, Walter; Sommer, Karl: Charakterisierung von Agglomeraten; Chemie Ingenieur Technik, Vol. 51 (1979), No. 4, S. 283-288
- [41] Winkler, Jochen: Nanopigmente dispergieren, Warum die Zerteilung von Nanopartikeln in Rührwerkskugelmühlen feinste Mahlperlen erfordert; Farbe und Lack, Vol. 2 (2006), S. 35-39
- [42] Wetzel, Bernd: Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln; Dissertation, Institut für Verbundwerkstoffe, Technische Universität Kaiserslautern, 2006

- [43] Winkler, Jochen: Dispergieren von Pigmenten in Polymerlösungen und Lacken in einer Stiftscheiben-Rührwerkskugelmühle; Dissertation, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 1983
- [44] Yasmin, A.; Luo, J. J.; Abot, J. L.; Daniel, J. M.: Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites; *Composites Science and Technology*, Vol. 66 (2006), S. 2415-2422
- [45] Xu, L. Roy; Bhamidipati, Vikram; Zhong, Wei-Hong; Li, Jiang; Lukehart, Charles M.; Lara-Curzio, Edgar; Liu, Kenneth C.; Lance, Michael J.: Mechanical Property Characterization of a Polymeric Nanocomposite Reinforced by Graphitic Nanofibers with Reactive Linkers; *Journal of Composite Materials*, Vol. 38 (2004), No. 18, S. 1563-1582
- [46] Patil, Mohan Narayan; Pandit, Aniruddha B.: Cavitation - A novel technique for making stable nano-suspensions; *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 14 (1991), S. 519-530
- [47] Meng, Qingyun; Wu, Daming: A study of bubble inflation in polymers and its applications; *Physics Letters A*, Vol. 327 (2004), S. 61-66
- [48] Schuchmann, Heike; Danner, Thomas: Emulgieren: Mehr als nur Zerkleinern; *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 76 (2004), No. 4, S. 364-375
- [49] Winkler, Jochen: Beschreibung des Dispergierprozesses durch eine Wahrscheinlichkeitsgleichung; XIX. Fatipecc Kongress 1988, Kongressbuch S. 289-306
- [50] Prozorov, Tanya; Prozorov, Ruslan; Suslick, Kenneth G.: High Velocity Interparticle Collisions Driven by Ultrasound; *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126 (2004), No. 43, S. 13890-13891
- [51] Doktycz, S. J.; Suslick, K. S.: Interparticle collisions driven by ultrasound; *Science*, Vol. 247 (1990), No. 4946, S. 1067-1069
- [52] Wang, Qi; Xia, Hesheng; Zhang, Chuhong: Preparation of Polymer/Inorganic Nanoparticles Composites Through Ultrasonic Irradiation; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80 (2000), No. 80, S. 1478-1488
- [53] Xia, Hesheng; Wang; Qi: Preparation of Conductive Polyaniline/Nanosilica Particle Composites through Ultrasonic Irradiation; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87 (2003), No. 87, S. 1811-1817
- [54] Suslick, Kenneth S.; Price, Gareth J.: Applications of Ultrasound to Materials Chemistry; *Annual Reviews Materials Science*, Vol. 29 (1999), S. 295-326
- [55] West, Richard D.; Malhotra Vivak, M.: Rupture of Nanoparticle Agglomerates and Formulation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Epoxy Nanocomposites Using Ultrasonic Cavitation Approach: Effects on the Structural and Mechanical Properties; *Polymer Engineering and Science*, (2006), S. 426-430



- [56] Mezger, Thomas G.: Das Rheologiehandbuch; 2. Auflage, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover 2006
- [57] Gerthsen, C.; Kneser, H. O.: Physik; 10. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1971
- [58] Mason, Timothy J.; Lorimer, John P.: Applied Sonochemistry; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002
- [59] Trevena, D. H.: Cavitation & tension in liquids; Adam Hilger, Bristol, 1987
- [60] Xu, L. Roy; Bhamidipati, Vikram; Zhong, Wie-Hong; Li, Jiang; Lukehart, Charles M: Sonochemistry; Science, Vol. 247 (1990), No. 4949, S. 1439-1445
- [61] Flint, Edward B.; Suslick, Kenneth S.: The Temperature of Cavitation; Science, Vol. 253 (1991), No. 5026, S. 1397-1399
- [62] Didenko, Yuri T.; McNamara III, William B.; Suslick; Kenneth S.: Hot Spot Conditions during Cavitation in Water; Journal of the American Chemical Society, Vol. 121 (1999), S. 5817-5818
- [63] Liu, L.; Huang, Y. D.; Zhang, Z. Q.; Yang, X. B.: Effect of Ultrasound on Wettability Between Aramid Fibers and Epoxy Resin; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99 (1964), S. 3172-3177
- [64] Margulis, M. A.: Fundamental problems of sonochemistry and cavitation; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 1 (1994), No. 2, S. 1130-1139
- [65] Lepoint, T.; Mullie, F.: What exactly is cavitation chemistry?; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 1 (1994), No. 1, S. 13-22
- [66] Raman, Vinay; Abbas, Ali: Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 15 (2008), No. 1, S. 55-64
- [67] Löning, Jan-Martin; Horst, Christian; Hoffmann, Ulrich: Investigation on the energy conversion in sonochemical processes; Science, Vol. 9 (2002), S. 169-179
- [68] Entezari, Mohammad H.; Kruus, Peeter: Effect of frequency on sonochemical reactions. I: Oxidation of iodide; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 1 (1994), No. 2, S. 75-79
- [69] Renaudin, V.; Gondrexon, N.; Boldo, P.; Pétrier, C.; Bernis, A.; Gonthier, Y.: Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 253 (1994), No. 2, S. 81-85
- [70] Pohl, Markus; Hoge Kamp, Stefan; Hoffmann, Norbert; Schuchmann, Heike P.: Dispergieren und Desagglomerieren von Nanopartikeln mit Ultraschall; Chemie Ingenieur Technik, Vol. 76 (2004), No. 4, S. 392-396
- [71] Demtröder, Wolfgang: Experimentalphysik 1 (Mechanik und Wärme); 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1998

- [72] Burnside, Shelly D.; Giannelis, Emmanuel P.: Synthesis and Properties of New Poly (Dimethylsiloxane) Nanocomposites; *Chemistry of Materials*, Vol. 12 (1995), No. 9, S. 1597-1600
- [73] Park, S. S.; Bernet, N.; De La Roche, S.; Hahn, H. T.: Processing of Iron Oxide-epoxy Vinyl Ester Nanocomposites; *Journal of Composite Materials*, Vol. 5 (2003), No. 37, S. 465-476
- [74] Yong, Virginia; Hahn, H. Thomas: Processing and properties of SiC/vinyl ester nanocomposites; *Nanotechnology*, Vol. 15 (2004), S. 1338-1343
- [75] Rodgers, Reneé M; Mahfuz, Hassan; Rangari, Vijaya K.; Chisholm, Nathaniel; Jeelani, Shaik: Infusion of SiC Nanoparticles Into SC-15 Epoxy: An Investigation of Thermal and Mechanical Response; *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 290 (2005), No. 5, S. 423-429
- [76] Yasmin, Asma; Luo, Jyi-Jiin; Daniel, Isaac M.: Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites; *Composites Science and Technology*, Vol. 66 (2005), No. 66, S. 1182-1189
- [77] Sandler, J.; Shaffer, M. S. P.; Prasse, T.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A. H.: Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties; *Polymer*, Vol. 40 (1999), S. 5967-5971
- [78] Huang, Y. D.; Liu, L.; Qiu, J. H.; Shao, L.: Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites; *Composites Science and Technology*, Vol. 62 (2002), No. 62, S. 2153-2159
- [79] Ellis, B.: The kinetics of cure and network formation; in: Ellis, B.: *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; Chapman and Hall, London, 1993, S. 72-116
- [80] Bittmann, Eva; Hoffmann, Leo; Schemm, Michael: *Duroplaste*; Carl Hanser Verlag, München, 1997
- [81] Seo, Kang Sick; Kim, Dae Su: Curing Behavior and Structure of an Epoxy/Clay Nanocomposite System; *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen.20597 (2006), S. 1318-1325
- [82] Hutchinson, John M.; Montserrat, Salvador; Román, Frida; Cortés, Pilar; Campos, Lourdes: Intercalation of Epoxy Resin in Organically Modified Montmorillonite; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102 (2006), S. 3751-3763
- [83] Rosso, Patrick; Ye, Lin: Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure; *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 28 (2007), No. 28, S. 121-126

- [84] Palmese, G. R.; Mccullough, R. L.: Kinetic and Thermodynamic Considerations Regarding Interphase Formation in Thermosetting Composite Systems; *J. Adhesion*, Vol. 44 (1994), No. 44, S. 29-49
- [85] Johnsen, B. B.; Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.; Sprenger, S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers; *Polymer*, Vol. 48 (2007), No. 48, S. 530-541
- [86] Vassileva, E.; Friedrich, K.: Epoxy/Alumina Nanoparticle Composites. I. Dynamic Mechanical Behavior; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89 (2003), S. 3774-3785
- [87] Kissinger, Homer E.: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis; *Analytical Chemistry*, Vol. 29 (1957), No. 11, S. 1702-1706
- [88] Louis, E.; García-Cordovilla, C.: On the Determination of Kinetic Parameters Through the Peak Temperature Method for Differential Scanning Calorimetry; *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 29 (1984), S. 1139-1150
- [89] Amen-Chen, Carlos; Riedl, Bernard; Roy, Christian: Softwood Bark Pyrolysis Oil-PF Resols (Part 2. Thermal Analysis by DSC and TG); *Holzforschung*, Vol. 56 (2002), No. 3, S. 273-280
- [90] Heide, Klaus: Dynamische thermische Analysenmethoden; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979
- [91] Singh, R. P.; Zhang, M.; Chan, D.: Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction; *Journal of Materials Science*, Vol. 37 (2002), No. 37, S. 781-788
- [92] Ragosta, G.; Abbate, M.; Musto, P.; Scarinzi, G.; Mascia, L.: Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness; *Polymer*, Vol. 46 (2005), S. 10506-10516
- [93] Wu, Chun Lei; Zhang, Ming Qui; Rong, Min Zhi; Friedrich, Klaus: Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites; *Composites Science and Technology*, Vol. 65 (2004), No. 65, S. 635-645
- [94] Zunjarrao, S. C.; Sriraman, R.; Singh, R. P.: Effect of processing parameters and clay volume fraction on the mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites; *Journal of Materials Science*, Vol. 41 (2006), No. 41, S. 2219-2228
- [95] Liu, Weiping; Hoa, Suong V.; Pugh, Martin: Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites; *Composites Science and Technology*, (2004), No. 65, S. 307-316
- [96] Englert, Markus; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Mechanische und tribologische Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>-nanopartikelverstärktem Epoxidharz; *GfT Tribologie-Fachtagung*, Göttingen, 25.-27. September 2006

- [97] Riedel, Ulrich; Herbeck, Lars; Mahrholz, Thorsten; Mosch, Jürgen; Röstermundt, Dirk: Faserverstärkte Nanocomposites: Stand der Technik und Perspektiven, 7. Internationale AVK-TV Tagung, Baden-Baden, 2004, S. B10-1 - B10-9
- [98] Mahrholz, Thorsten; Herbeck, Lars; Riedel, Ulrich: New high-performance fibre-reinforced nanocomposites; JEC Composites, Vol. 9 (2004), No. 9, S. 71-75
- [99] Norman, David A; Robertson, Richard E.: Rigid-particle toughening of glassy polymers; Polymer, Vol. 44 (2003), S. 2351-2362
- [100] Leuna-Harze: Sicherheitsdatenblatt Epoxidharz Epilox A 19-03, Juli 2003
- [101] Huntsman: Sicherheitsdatenblatt Epoxidharz RENLAM LY5210, Dezember 2006
- [102] Huntsman: Sicherheitsdatenblatt Härter Aradur HY 2954, Juni 2000
- [103] Sachtleben: Sicherheitsdatenblatt Sachtoperse N20, April 2005
- [104] Sachtleben: Sicherheitsdatenblatt Hombitec RM, Oktober 2006
- [105] Branson: Ultraschall-Desintegrator Sonifier II, W-250/W-450 „Classic“; Bedienungsanleitung, 1998
- [106] Microtrac: Nanotracs: Nanotechnology Particle Size Measurement Solutions; [http://www.microtrac.com/downloads/2006/Nano\(US\)Web.pdf](http://www.microtrac.com/downloads/2006/Nano(US)Web.pdf), 28.08.2006
- [107] Leschonski, K.; Alex, W.; Koglin, B.: Teilchengrößenanalyse (1. Darstellung und Auswertung von Teilchengrößenverteilungen); Chemie Ingenieur Technik, Vol. 46 (1974), No. 1, S. 23-26
- [108] Sommer, Karl: 40 Jahre Darstellung von Partikelgrößenverteilungen - und immer noch falsch?; Chemie Ingenieur Technik, Vol. 8 (2000), No. 5026, S. 809-812
- [109] Ehrenstein, Gottfried W.; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag, München, 1998
- [110] Mosler, Karl; Schmid, Friedrich: Wahrscheinlichkeitsrechnung und schließende Statistik; 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [111] Hesse, Manfred; Meier, Herbert; Zeeh, Bernd: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979
- [112] Banwell, Colin N.; McCash, Elaine M.: Molekülspektroskopie (Ein Grundkurs); Oldenburg Verlag, München, 1999
- [113] Günzler, H.; Böck, H.: IR-Spektroskopie (Eine Einführung); Verlag Chemie, Weinheim, 1975

- [114] Schwarzl, Friedrich Rudolf: Polymermechanik (Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren); Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [115] Arndt, Karl-Friedrich; Müller, Gert: Polymer Charakterisierung; Carl Hanser Verlag, München, 1996
- [116] Demtröder, Wolfgang: Experimentalphysik 3 (Atome, Moleküle und Festkörper); Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [117] Moloney, A. C.; Kausch, H. H.; Kaiser, T.; Beer, H. R.: Parameters determining the strength and toughness of particulate filled epoxide resins; Journal of Materials Science, Vol. 22 (1987), S. 381-393
- [118] Rotoarinoro; Contamine, F.; Wilhelm, A. M.; Berlan, J.; Delmas, H.: Power measurement in sonochemistry; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 2 (1995), No. 1, S. 43-47
- [119] Bignotti, F.; Pandini, S.; Baldi, F.; Riccò, T.: Effect of cure temperature on the properties of epoxy layered silicate nanocomposites; Abstract zum Poster, NanoFun-Poly 2006, Lyon, 29.-31. Mai 2006
- [120] Wang, Jun; Ma, Teng; Zhang, Zhaohong; Zhang, Xiangdong; Jiang, Yuefeng; Zhang, Guan; Zhao, Gang; Zhao, Hongdan; Zhang, Peng: Investigation on transition crystal of ordinary rutile TiO<sub>2</sub> powder and its sonocatalytical activity; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 14 (2007), S. 246-252
- [121] Wang, Jun; Sun, Wei; Zhang, Zhaohong; Zhang, Xiangdong; Li, Ronghe; Ma, Teng; Zhang, Peng; Li, Ying: Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 272 (2007), S. 84-90
- [122] Wang, Jun; Jiang, Yuefeng; Zhang, Zhaohong; Zhang, Xiangdong; Ma, Teng; Zhang, Guan; Zhao, Gang; Zhang, Peng; Li, Ying: Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO<sub>2</sub> catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders; Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 14 (2007), S. 545-551
- [123] Bactavatchalou, Ravindrakumar: Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten; Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007
- [124] Counto, Upendra J.: The effect of the elastic modulus of the aggregate on the elastic modulus, creep and creep recovery of concrete; Magazine of Concrete Research, Vol. 16 (1964), No. 48, S. 129-138
- [125] Diebold, Ulrike: The surface science of titanium dioxide; Surface Science Reports, Vol. 48 (2003), S. 53-229
- [126] Strong, A. Brent: High Performance and Engineering Thermoplastic Composites; Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, 1993

- [127] Wetzel, Bernd; Rosso, Patrick; Hauptert, Frank; Friedrich, Klaus: Epoxy Nanocomposites – Fracture and Toughening Mechanisms; Paper presented at the 4<sup>th</sup> ESIS TC4 Conference, Les Diablerets, Switzerland, 11.-14. September 2005
- [128] Ritter, Ralf: Prüfung einer Dispergiergleichung; Dissertation, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 1988
- [129] Kanthale, Parag M.; Gogate, Parag R.; Pandit, Aniruddha B.; Wilhelm, Anne Marie: Mapping of an ultrasonic horn: link primary and secondary effects of ultrasound; Science, Vol. 10 (2003), Ultrasonics Sonochemistry, S. 331-335
- [130] Gopalkrishnan, P.; Manas-Zloczower, I.; Feke, D. L.: Effect of morphology and extent of infiltration on the cohesivity and dispersion mechanisms of particle agglomerates; Science, Vol. 62 (2007), S. 3740-3747
- [131] Gneuss, Stephan: Ökonomische Aspekte der Schmelzefiltration; Kunststoffe, Vol. 10 (2006), No. 10, S. 164-167
- [132] Riedel, Ulrich; Köhnke, Björn; Mahrholz, Thorsten; Mosch, Jürgen; Röstermundt, Dirk; Herbeck, Lars; Sinapius, Michael: Advanced-fibre-reinforced nanocomposites; JEC Composites Magazine, Vol. 25 (2006), No. 25, S. 57-59
- [133] Shahid, Naureen; Villate, Richard G.; Barron, Andrew R.: Chemically functionalized alumina nanoparticle effect on carbon fiber/epoxy composites; Composites Science and Technology, Vol. 65 (2005), S. 2250-2258
- [134] Sprenger, S.; Kinloch, A. J.; Taylor, A. C.; Mohammed, R. D.: Rubber-Toughened GFRCs optimised by nanoparticles; JEC Composites, Vol. 21 (2005), No. 21, S. 72-75
- [135] Sprenger, S.; Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.: Synergie zwischen Elastomeren und Nanopartikeln in Faser-Kunststoff-Verbunden, IVW-Kolloquium 2006, Kaiserslautern, S. 29-44
- [136] Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.; Eger, C.; Sprenger, S.; Egan, D.: The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers; Journal of Materials Science, Vol. 40 (2005), No. 18, S. 5083-5086
- [137] Vaugien, Thibaud; Schierholz, Kai: Nanotechnology enables high-performance composites; JEC Composites Magazine, Vol. 30 (2007), S. 60-63

## Eigene Veröffentlichungen

1. Bittmann, Birgit; Foth, Hans-Jochen: Laserinduzierte Ablation von Festkörpern am Beispiel Plexiglas; Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. (DPG) 2004, München, 22.-26.03.2004
2. Bittmann, Birgit; Wetzel, Bernd; Hauptert, Frank: Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und Bariumsulfat; Vortrag beim 10. Merseburger Problemseminar; 15.-17. Juni 2005, Merseburg
3. Bittmann, Birgit; Wetzel, Bernd; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Nanoverbundwerkstoffe aus Epoxydharz und keramischen Füllstoffen; Vortrag bei der 8. Internationalen AVK-TV-Tagung; 27.-28. September 2005, Baden-Baden, Tagungsband S. B5-1 – B5-10
4. Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Zähigkeitsverbesserung von Epoxydharz durch keramische Nanopartikel; Vortrag bei Nano.tage (Nanotechnologie: Verstehen und Erleben); 03.-04. Mai 2006, München
5. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Reinforcement of epoxy resin with surface modified TiO<sub>2</sub>-nanoparticles; Vortrag bei der NanoFun-Poly, 29.-31. Mai 2006, Lyon
6. Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Herstellung und mechanische Eigenschaften von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen; Vortrag beim Junior-DGM-Tag, 07. Juni 2006, Berlin
7. Hauptert, Frank; Bittmann, Birgit; Friedrich, Klaus; Schlarb, Alois K.: Verstärkungswirkung von sphärischen Nanopartikeln in polymeren Werkstoffen; Vortrag beim DIK Seminar "Funktionalisierte Füllstoffe - Präparation und Verstärkungsmechanismen-"; 29.-30. Juni 2006, Hannover
8. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Friedrich, Klaus; Schlarb, Alois K.: Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von duroplastischen Nanoverbundwerkstoffen; Vortrag bei der Polymerwerkstoffe, 27.-29. September 2006, Halle; Tagungsband S. 33
9. Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Nanocomposite auf der Basis von Duroplasten; Poster beim IVW-Kolloquium, 14.-15. November 2006, Kaiserslautern; IVW Schriftenreihe Band 68, Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.), S. 160-161
10. Gebhard, Andreas; Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Nano Particle Reinforced Polymeric Composites for Tribological Applications in the Automotive Industry; Viennano '07, 14.-16. März 2007, Wien

11. Englert, Markus; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: TiO<sub>2</sub>- and BaSO<sub>4</sub>-Nanomodified Thermosetting Materials with increased abrasive Wear Resistance; SAMPE Europe, 28th International Conference and Forum, 2.-4. April 2007, Paris; Tagungsband S. 320-325
12. Grothe, Sonja; Fritzen, Petra; Hauptert, Frank; Bittmann, Birgit; Englert, Markus: Using nanoscaled particles to reinforce epoxy resins; JEC Composites Magazine, number 32 (2007), S. 71-74
13. Schutzrecht DE 10 2007 040 658 A1 (13.03.2008); Grothe, Sonja; Fritzen, Petra; Winkler, Jochen; Rohe, Bernd; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Pr.: 10 2006 039 855.6 25.8.2006
14. Schutzrecht DE 10 2007 040 638 A1 (24.04.2008); Grothe, Sonja; Fritzen, Petra; Winkler, Jochen; Rohe, Bernd; Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Knör, Nicole; Pr.: 10 2006 039 856.4 25.08.2006
15. Bittmann, Birgit; Englert, Markus; Hauptert, Frank; Scharb, Alois K.: Influence of the Insertion of TiO<sub>2</sub>-Nanoparticles in Epoxy Resins on the Curing Behavior and the Resulting Mechanical Properties; Journal of Advanced Materials, akzeptiert
16. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: A Model for the Ultrasonic Dispersion of Nanoparticles in Epoxy Resin; Poster bei der TNT2008, 1.-5. September 2008, Oviedo, Spanien
17. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Ein Modell zur Ultraschall dispergierung von Nanopartikeln in Epoxidharz; Poster beim IVW-Kolloquium 2008, 16.-17. September 2008, Kaiserslautern; IVW Schriftenreihe Band 80, Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.), S. 193-194
18. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Ultrasonic Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Epoxy Resin and Mechanical Properties of the Resulting Nanocomposites; Paper zum Plenarvortrag auf der ACCM6, 23.-26. September 2008, Kumamoto, Kyushu, Japan, Vortragsnummer k-001
19. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Ultrasonic Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Epoxy Resin; International Conference on Intelligent Textiles, 6.-7. November 2008, Jeju, Korea, Plenarvortrag
20. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Ultrasonic Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Epoxy Resin; Ultrasonics Sonochemistry, akzeptiert
21. Bittmann, Birgit; Hauptert, Frank; Schlarb, Alois K.: Preparation of TiO<sub>2</sub>/Epoxy Nanocomposites by Ultrasonic Dispersion and their Structure-Property-Relationship; Composites Science and Technology, eingereicht



## **Studien- und Diplomarbeiten**

1. Tan, Jiyong: Mechanische Eigenschaften von Epoxidharz gefüllt mit Bariumsulfat, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2006
2. Fernández Vega, María: Dependence of the Mechanical Properties of Nanocomposites on the Dispersion Quality, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diplomarbeit, 2007

