

**Anhydrid-gehärtete Epoxidharz-Nanokomposite
auf der Basis von organophilen Schichtsilikaten
und Blends von isotropen mit anisotropen
Füllstoffen**



INAUGURALDISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Vorgelegt von
Meik Wissert
aus Weil am Rhein

2011

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Rolf Schubert

Referent: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Korreferent: Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

Datum der Promotion: 03.11.2011

**„Ich bin immer noch verwirrt,
aber auf einem höheren Niveau.“**

Enrico Fermi

Meiner Familie und Linda

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2007 bis August 2011 am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und am Freiburger Materialforschungszentrum im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt angefertigt. An dieser Arbeit haben viele Menschen mitgewirkt, bei denen ich mich im Folgenden herzlichst bedanken möchte.

Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit am Forschungsverbundprojekt *NanoIso* mitgewirkt zu haben. Durch das von ihm entgegengesetzte Vertrauen in die Projektbearbeitung und dem Freiraum zur selbstständigen Arbeit habe ich viel für mein Leben gelernt.

Herrn Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Die Arbeit im Projekt war sehr anspruchsvoll und ich hatte so einige Tiefpunkte durchlebt. Daher bin ich froh, dass ich einen Verbündeten aus Freiburg hatte, auf den ich mich immer verlassen konnte. Dr. Michael Nedelcu war ein großartiger Partner und ist ein noch größerer Freund. Ich danke Dir von tiefsten Herzen und wünsche Dir alles Gute auf Deinem weiteren Weg.

Damien Fourcade und Katrin Tschoppe danke ich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit im Henkel-Projekt.

Meinen ehemaligen Mitarbeiterpraktikanten Moritz Welschehold und Karen-Alessa Wartig danke ich für ihr Engagement und Unterstützung. Ich freue mich, dass ihr mittlerweile ein Teil des Arbeitskreises seid und wünsche Euch alles Gute für Eure Zukunft.

Meiner Diplomandin Katrin „Lämmchen“ Tschoppe danke ich besonders. Durch Dein Engagement, Deinem selbstständigen Arbeiten und Deinem Mitdenken hast Du mir in dem Zeitraum des Zusammenschreibens den Rücken freigehalten. Dafür danke ich Dir herzlich und wünsche Dir für die Promotion alles Gute.

Dr. Ralf Thomann danke ich für die unzähligen TEM-Aufnahmen, Ulrich Matthes, Beate Gloderer und Wolfgang Schemionek bei der Unterstützung im Laboralltag und im Umgang mit den Verarbeitungs- und Analytikgeräten.

Wenn Geräte benutzt werden, fallen unweigerlich Wartungs- und Reparaturarbeiten an. Hierfür will ich der Werkstatt danken, insbesondere Alexander Rossel. Ohne Deine Tatkraft wäre das Arbeiten hier im FMF und im Institut um einiges schwerer.

Bei Frau Dr. Stefanie Meisen, Carmen Hermann, Steffi Kuhl, Nicola Weis, Kurt Ruf, Elena König und Annika Erfurt möchte ich mich für die administrative Unterstützung in den Projektarbeiten und sonstigen organisatorischen Belangen bedanken.

Ein großer Dank gilt auch meinen (ehemaligen) Bürokollegen Dr. Rouven Streller, Dr. Rainer Wissert, Dr. Michael Nedelcu, Dr. Timo Herrlich, Daniel Rotta, Stephanie Schopp, Katrin Tschoppe und Daniel Hofmann. Es hat mir stets sehr viel Spaß mit Euch gemacht.

Meine Promotion war Teil einer Forschungs Kooperation. Herrn Dr. Peter Gröppel von der Siemens CT danke ich für die gute Projektkoordination des wissenschaftlich und organisatorisch herausfordernden Projektes.

André Grübel danke ich besonders für die hervorragende Zusammenarbeit, das Verständnis für unsere Freiburger Seite und für die Unterstützung innerhalb des Projektes.

Johannes Georg Leib von der Universität Bayreuth möchte ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit und die gegenseitige moralische Unterstützung danken.

Ein Dankeschön gilt auch den weiteren Projektmitwirkenden für die gute Zusammenarbeit.

Ohne Geld wäre die Promotion nicht möglich gewesen. Daher danke ich dem BMBF, vertreten durch den Projektträger Jülich und Dr. Manfred Thöneßen, für die Finanzierung.

Meinen vielen Korrekturlesern namentlich Katrin Tschoppe, Stefanie Schopp, Dr. Rainer Wissert (Race Aussenstelle Freiburg), Dr. Rouven Streller, Dr. Michael Nedelcu, Moritz Welschehold, Markus Stürzel, Melanie Anselm danke ich besonders für das Durchhaltevermögen und die kritische Durchsicht.

Dr. Rouven Streller und Dr. Rainer Wissert danke ich für die Lehrjahre in denen ich mir das Know-How der Polymerverarbeitung und der Charakterisierung dank Ihrer Unterstützung aneignen konnte.

Meinen Schützlingen aus dem Scale-Up-Labor Stephanie Schopp und Katrin Tschoppe danke ich für die tolle Zusammenarbeit im Labor und für die Unterstützung bei der Organisation und beim Aufrechterhalten des Laborbetriebes. Ich weiß, das Labor ist in Euren Händen gut aufgehoben.

Dem Arbeitskreis danke ich für die gute Atmosphäre und das angenehme Arbeitsklima. Ein besonderer Dank gilt Dr. Rouven Streller, Dr. Rainer Wissert, Dr. Michael Nedelcu, Dr. Timo Herrlich, Dr. Anne Halbach, Dr. Tobias Halbach, Dr. Barbara Gall, Dr. Jochen Ring, Dr. Matthias Gurr, Moritz Welschehold, Melanie Anselm, Katharina Oelker, Robert Vogt & Dr.

Dominic Greiffenberg (ich befördere Euch mal kurz zum AK-Mitglied) und Markus Stürzel für die Freundschaften, den lustigen Abenden und den vielen Diskussionen über ganz alltägliche Belange dieser Welt.

Außerdem möchte ich mich bei Crazy Achmet, Haseknoedel, PapaRazzi, LittleRofl, Cassandra, Rumpelstilzchen, Karl, BigAl, WhinOr, Private Schneewitchen, funkstar, MaxPayne und BigRofl bedanken. Denkt daran...man trifft sich mindestens zweimal im Leben...

Dem Ehemaligen-und-alle-die-es-mal-werden-wollen-Stammtisch (Dr. Rainer Wissert, Dr. Rouven Streller, Dr. Michael Nedelcu, Dr. Matthias Gurr, Dr. Gil Scheuermann, Dr. Axel Pfahler, Dr. Dominic Greiffenberg, Moritz Welschehold, Melanie Anselm, Katharina Oelker) danke ich dafür, dass wir weiterhin in Kontakt geblieben sind und hoffentlich lange sein werden.

Neben den vielen Leuten, die mir an der Uni zur Seite standen, haben viele Freunde mich immer wieder aufgebaut, mir als Überdruckventil gedient, Verständnis entgegengebracht und sind somit ein Teil dieser Arbeit geworden. Namentlich dafür danken möchte ich Stephan Roßhart, Stefan Ebener, Patrick Henneberg, Matthais Thiel, Martin Löw, Steffen Götz, Carsten Witte, Florian Thielicke, Annelie Thielicke-Menkenhagen, Karsten Ziegler und Maria Kieferle. Ein riesiges DANKESCHÖN! Ich wüsste nicht, ob diese Arbeit ohne Euch ihren Abschluss gefunden hätte.

Der größte Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder Rainer. Ich konnte immer auf Euch bauen. Ihr habt mir immer die Kraft im Leben gegeben, die ich benötigte um meinen Weg zu gehen. Ein ebenso großer Dank gilt meiner Lebensgefährtin Sieglinde Eckert. Du hast mir immer wieder Mut und Kraft gegeben und sehr viel Verständnis entgegengebracht. Vielen Dank für Deine Geduld mit mir.

Vorträge:

- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: „NanoIso – Freiburger Materialforschungszentrum“, Kick-Off-Meeting; Erlangen, **15. Februar 2007**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Epoxid-Nanokomposite: anisotrope/isotrope Nanofüllstoff-blends“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Bayreuth; **17. Juli 2007**
- M. Wissert; C. Oelze, R. Mülhaupt: „Böhmit als Nanofüllstoff für Epoxidharze“, Sasol Werk Brunsbüttel, **13. Dezember 2007**
- M. Nedelcu, M. Wissert, R. Mülhaupt: „Nanotechnologie für elektrische Isoliersysteme (NanoIso)“, 15. FMF-Kolloquium, Rust, **16. Oktober 2007**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Epoxid-Nanokomposite: Neue thermostabile organophile Schichtsilikate und EP-OSS-Kompatibilisierung durch BFDGE-ODA-Adduktierung“, Treffen mit der Siemens AG, Freiburg, **24. Januar 2008**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Epoxid-Nanokomposite: Neue organophile Schichtsilikate und BFDGE-ODA-Adduktierung“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Dortmund, **14. Februar 2008**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Epoxid-Nanokomposite: Harz-Adduktierung und Organophiles Schichtsilikat – Epoxidiertes Sojabohnenöl – Dryblend“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Freiburg, **17./18. Juli 2008**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Epoxid-Nanokomposite: Kompatibilisierte Epoxidharzsysteme und deren Blends isotroper/anisotroper Füllstoffe“, Treffen mit der Siemens AG, Freiburg, **21. Januar 2009**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Compounds kompatibilisierter Epoxidharzsysteme mit Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Roth, **11./12. Februar 2009**

- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Compounds kompatibilisierter Epoxidharzsysteme mit Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Warstein, **28./29. Juli 2009**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Compounds kompatibilisierter Epoxidharzsysteme mit Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe“, Treffen mit der Siemens AG, Freiburg, **14. Januar 2010**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Compounds kompatibilisierter Epoxidharzsysteme mit Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe“, Projekttreffen des BMBF-Projekts NanoIso, Erlangen, **27./28. Januar 2010**
- M. Wissert, R. Mülhaupt: „Henkel-FMF-Kooperation“, Treffen mit der Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, **17. August 2010**
- V. Cecen, P. Steurer, M. Wissert, K.-A. Wartig, R. Vogt, R. Thomann, C. Friedrich, „Functionalized graphenes and ethylene-vinyl acetate nanocomposites based upon expanded graphite oxide, carbon nanotubes and expanded graphite“, X International Conference on “Nanostructured Materials” (NANO 2010), Rom, **13. – 17. September 2010**
- V. Cecen, P. Steurer, M. Wissert, K.-A. Wartig, R. Vogt, R. Thomann, C. Friedrich, „Functionalized graphenes and ethylene-vinyl acetate nanocomposites based upon expanded graphite oxide, carbon nanotubes and expanded graphite“, Polymer Processing Society (PPS) 2010 Regional Meeting, Istanbul, **20. – 23. Oktober**
- M. Wissert, K. Tschoppe, R. Mülhaupt: “Epoxidharz-TRGO-Compounds, Zähmodifizierung von Epoxidharzen und thermoplastische IPNs in Epoxidharzen”, Projekttreffen der FMF-Henkel-Kooperation, **28. Januar 2011**

Patente:

- P. Gröppel, A. Grübel, M. Nedelcu, M. Wissert, R. Mülhaupt, Erfindungsmeldung eingegangen am **20.02.2009** bei Siemens CT IP CT 1, Referenz: 2009E03846 DE

- P. Gröppel, A. Grübel, V. Altstädt, J.-G. Leib M. Nedelcu, M. Wissert, R. Mülhaupt, Erfindungsmeldung eingegangen am **31.02.2009** bei Siemens CT IP CT 1, Referenz: 2009E05834 DE

Berichte:

- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: NanoIso – Nanotechnologie im Isoliersystem für innovative elektrische Anwendungen, *FMF Projektbericht*, **2007**
- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: „NanoIso“ *BMBF-Rahmenprogramm WING – Das Jahrbuch*, **2007**
- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: „NanoIso“ *BMBF-Rahmenprogramm WING – Das Jahrbuch*, **2008**
- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: „NanoIso“ *BMBF-Rahmenprogramm WING – Das Jahrbuch*, **2009**
- M. Nedelcu , M. Wissert, R. Mülhaupt: Multiphasenpolymere für Isoliersysteme; *FMF Jahresbericht*, **2010**
- M. Wissert, M. Nedelcu, R. Mülhaupt: Nanotechnologie im Isoliersystem für innovative elektrische Anwendungen, *Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt NanoIso (FKZ 03X4505)*, *TiB Hannover*, **2010**

Publikationen:

- M. Wissert, P. Steurer, R. Mülhaupt: Epoxy resin nanocomposites of thermal expanded graphite oxide, Manuskript liegt vor

Poster:

- T. Herrlich, M. Nedelcu, M. Welschehold, M. Wissert: „Polymerverarbeitung AK-Mülhaupt“, im Rahmen des 20 jährigen FMF-Jubiläums, **2010**
- M. Wissert, M. Nedelcu, S. Schopp, M. Bähr, B. Gloderer: „Scale-Up-Labor AK-Mülhaupt“, im Rahmen des 20 jährigen FMF-Jubiläums, **2010**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
1.1 Epoxidharze	3
1.1.1 Härtung	5
1.2 Polymer-Nanokomposite	10
1.2.1 Silikate	15
1.2.2 Dryblends aus epoxidiertem Sojabohnenöl und organophilem Montmorillonit	27
1.2.3 Böhmit	35
2 Aufgabenstellung	39
2.1 Chemische Exfolierung organophiler Schichtsilikate in Epoxidharz	39
2.2 Isotrop / anisotrope Füllstoffblends	42
3 Epoxid – ESO-Dryblend – Nanokomposite	44
3.1.1 Charakterisierung Dryblend	44
3.1.2 Katalysierte ESO-Dryblend-Anhydrid-Reaktion	49
3.1.3 Epoxidharz-Dryblendcompounds	52
3.1.3.1 Morphologische Untersuchungen	54
3.1.3.2 Thermische Charakterisierung	55
3.1.3.3 Mechanische Eigenschaften	59
3.1.4 Zusammenfassung	60
4 oMMT-Nanokomposite auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze	62
4.1 Epoxidharz-ODA-Adduktierung	63
4.2 ODA-Addukt-oMMT-Komposite	64
4.2.1 Morphologische Untersuchungen	67
4.2.2 Thermische Charakterisierung	72
4.2.3 Mechanische Eigenschaften	77
4.2.4 Elektrische Festigkeit (Toepler-Test)	81

4.2.5	Zusammenfassung.....	82
5	Blend mit isotropen und anisotropen Füllstoffen.....	86
5.1	Füllstoffblends auf Basis von Epoxid – ESO-Dryblend – Nanokompositen.....	87
5.1.1	Böhmit OS1.....	88
5.1.1.1	Morphologische Untersuchungen.....	90
5.1.1.2	Thermische Charakterisierung.....	94
5.1.1.3	Mechanische Eigenschaften.....	97
5.1.1.4	Kurzzusammenfassung.....	99
5.1.2	SiO ₂ (Nanopol XP 20/0319).....	101
5.1.2.1	Morphologische Untersuchungen.....	103
5.1.2.2	Thermische Charakterisierung.....	107
5.1.2.3	Mechanische Eigenschaften.....	109
5.1.2.4	Kurzzusammenfassung.....	112
5.1.3	Zusammenfassung.....	113
5.2	Füllstoffblends auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze.....	117
5.2.1	Böhmit OS1.....	118
5.2.1.1	Morphologische Untersuchungen.....	120
5.2.1.2	Thermische Charakterisierung.....	131
5.2.1.3	Mechanische Eigenschaften.....	136
5.2.1.4	Elektrische Festigkeit (Toepler-Test).....	141
5.2.1.5	Kurzzusammenfassung.....	144
5.2.2	Böhmit OS2.....	147
5.2.2.1	Morphologische Untersuchungen.....	149
5.2.2.2	Thermische Charakterisierung.....	152
5.2.2.3	Mechanische Eigenschaften.....	154
5.2.2.4	Kurzzusammenfassung.....	156

5.2.3	SiO ₂ (Nanopol XP 20/0319).....	157
5.2.3.1	Morphologische Untersuchungen	160
5.2.3.2	Thermische Charakterisierung	166
5.2.3.3	Mechanische Eigenschaften.....	169
5.2.3.4	Kurzzusammenfassung	173
5.2.4	Zusammenfassung.....	176
6	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....	181
6.1	Chemische Exfolierung organophiler Schichtsilikate in Epoxidharzen.....	181
6.1.1	Epoxid-ESO-Dryblend-Nanokomposite	183
6.1.2	oMMT-Nanokomposite auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze.....	186
6.2	Isotrop / anisotrope Füllstoffblends	192
6.2.1	Füllstoffblends auf Basis von Epoxid-ESO-Dryblend-Nanokompositen	193
6.2.2	Füllstoffblends auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharzen.....	196
6.3	Fazit & Ausblick	203
7	Experimentelles.....	207
7.1	Verwendete Matrixmaterialien.....	207
7.2	Verwendete Füllstoffe.....	207
7.2.1	Organophiles Schichtsilikat.....	209
7.2.2	Schichtsilikat-Epoxidiertes Sojabohnenöl-Dryblend (oMMT-ESO-DB)	212
7.3	Epoxidharz-Compounds-Darstellung.....	213
7.3.1	EP-Füllstoff-Compounds	214
7.3.1.1	OSS-ESO-Dryblend – Compounds.....	217
7.3.1.2	ODA-Matrix-Modifizierung	219
7.3.1.3	Compounds isotroper/anisotroper Füllstoffblends.....	221
8	Charakterisierungsmethoden.....	229
8.1	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	229
8.2	Gelierzzeitmessungen	229

8.3	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	230
8.4	Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)	230
8.5	Dynamische-Mechanische-Thermische Analyse	231
8.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	231
8.7	Zug-Dehnungs-Experimente	231
8.8	Erosionstest / Toepler-Anordnung	232
9	Kurzzusammenfassung	233
10	Literatur	234

Abkürzungen

θ	Heizrate
ΔT	Temperaturerhöhung
\bar{M}	Mittleres Molekulargewicht pro Formeleinheit
$\bar{\xi}$	Mittlere Schichtladung pro Formeleinheit
μm	Mikrometer
acac	Acetylacetonat
Add.	Adduktierung
AHEW	(engl.: amine hydrogen equivalent weight) Amin-Wasserstoff-Äquivalentgewicht; Molekulargewicht pro Mol N-H-Gruppe
BADGE	Bisphenol-A-diglycidylether
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BFDGE	Bisphenol-F-diglycidylether
CAD	Computer Aided Design
CH_2COOH	Ameisensäure
Cl	Chlor-Substituent
DB	Dryblend
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
E'	Speichermodul
E_a	Aktivierungsenergie
EEW	(engl.: epoxy equivalent weight) Epoxidäquivalentgewicht; Molekulargewicht pro Mol Epoxidgruppe
EP	Epoxidharz
E_q	Äquivalent
ESEM	Environmental scanning electron microscope
ESO	Epoxidiertes Sojabohnenöl
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2SO_4	Schwefelsäure
Hz	Hertz
ID	“Interparticular distance”; Partikel-Partikel-Abstand

Abkürzungen

<i>i</i> -PrOH	2-Propanol
IR	Infrarot
K	Kelvin
K/min	Kelvin pro Minute
KAK	Kationenaustauschkapazität
kJ / mol	Kilojoule pro Mol
kV	Kilovolt
L	Liter
L/D-Verhältnis	Längen-Durchmesser-Verhältnis (Aspekt-Verhältnis)
meq	Milliäquivalent
meq/100g	Milliäquivalent pro 100g
mg	Milligramm
MHHPA	Methylhexahydrophthalsäureanhydrid
mL	Milliliter
mL/min	Milliliter pro Minute
mm	Millimeter
mm/min	Millimeter pro Minute
MMT	Montmorillonit
MT	Mengenteile
MTHPA	Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid
n.b.	Nicht bestimmt
nm	Nanometer
NOGE	Novolak-Glycidylether
OEt	Ethoxy-Substituent (OC ₂ H ₅)
OMe	Methoxy-Substituent (OCH ₃)
oMMT	Organophiler Montmorillonit (hier: Octadecylammonium-Modifikator)
oMMT-ESO-DB	Organophiler Montmorillonit - Epoxidiertes Sojabohnenöl-Dryblend
OS1	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure modifizierter Böhmit
OS2	<i>p</i> -Alkylbenzolsulfonsäure modifizierter Böhmit
OSS	Organophiles Schichtsilikat
PBT	Polybutylenterephthalat
PCN	Polymer clay nanocomposites
PI	Polyimid

PLLA	Poly-(L)-Lactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
prim	primär
PVC	Polyvinylchlorid
quat	quatenär
R	Allgemeine Gaskonstante
s	Sekunden
sek	sekundär
T	Temperatur
tan δ	Verlustfaktor
T _d	Zersetzungstemperatur
TEM	Transmission electron microscope
tert	tertiär
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
t _{gel}	Gelierzeit
T _p	Peaktemperatur
U/min	Umdrehung pro Minute
vgl.	vergleiche
vs.	versus; gegenüber
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung
ΔG	Änderung der Freien Enthalpie
ΔH	Enthalpieänderung
ΔS	Entropieänderung
ε	Dehnung
$\varepsilon_{\text{Bruch}}$	Bruchdehnung
Θ	Reflexionswinkel
σ_{Max}	Zugfestigkeit

Probencodes

Die Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden besitzen Probencodes, um diese kurz und präzise bezeichnen zu können. Der generelle Aufbau der Probencodes ist hierbei wie folgt:

[Epoxidharz] _ [% Additiv] [Additiv] _ [Gew.-% Füllstoff #] [Füllstoff #] _ t_{gel}:

Beispiel: **BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1_t_{gel}** bedeutet:

BADGE als Epoxidharz mit 5 Gew.-% Octadecylamin + 3 Gew.-% organophiler Montmorillonit + 9 Gew.-% Böhmit OS1, hergestellt über die Gelierzeit-Route

In den Probencodes werden hierzu folgende Abkürzungen verwendet:

BADGE:	Bisphenol-A-Diglycidylether
BFDGE:	Bisphenol-F-Diglycidylether
ODA:	Octadecylamin
oMMT:	octadecylammonium-modifizierter Montmorillonit
DB (13,5%):	oMMT-epoxidiertes Sojabohnenöl-Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Anteil)
DB (25%):	oMMT-epoxidiertes Sojabohnen-Dryblend (25 Gew.-% ESO-Anteil)
OS1:	Böhmit mit p-Toluolsulfonsäure modifiziert
OS2:	Böhmit mit p-Alkylbenzolsulfonsäure modifiziert
SiO ₂ :	amorphes Siliziumdioxid
t _{gel} :	Gelierzeit-Route

1 Einleitung

Die chemisch-pharmazeutische Industrie gehörte im Jahr 2007 mit ca. 10,3 % nach den Wirtschaftsmotoren Fahrzeug- und Maschinenbau sowie der Metall- und Elektroindustrie zu den Top 5 der deutschen Industriezweige, die insgesamt einen Beitrag von rund 510 Mrd. Euro zum Bruttoinlandsprodukt beitrugen. Der Umsatz der chemisch-pharmazeutischen Industrie betrug 180 Mrd. Euro, wobei der größte Anteil im Export begründet ist. Die Polymerchemie leistete 2007, wie Abbildung 1.1 zu entnehmen ist, einen Produktionsbeitrag von ca. 20 % innerhalb der Chemiesparte, wobei der größte Anteil auf die thermoplastischen Standardkunststoffe fiel. Weltweit waren 1998 ca. 68 % der produzierten Kunststoffe (~ 160 Mio. Tonnen) Standardthermoplaste, 10 % technische Thermoplaste und Blends und nur 22 % duroplastische Materialien.^[1, 2] Innerhalb der Duroplaste spielen Epoxidharze von der Produktionsmenge her gesehen, eine eher untergeordnete Rolle ein. 2005 wurden weltweit ca. 1,6 Mio. Tonnen Epoxidharze produziert, woraus sich ein Marktanteil von < 1 % errechnen lässt.^[2-4]

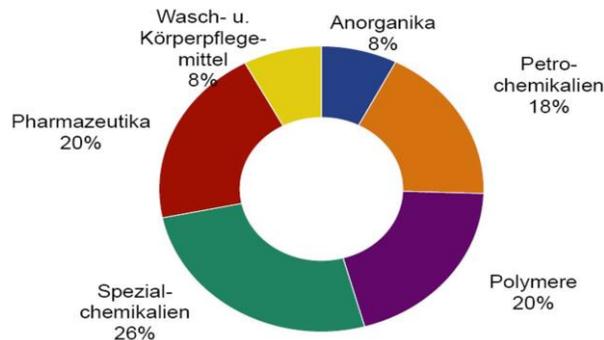


Abbildung 1.1: Branchenanteile in der deutschen chemischen Industrie.^[1]

Der Umsatz der kunststofferzeugenden Industrie betrug 2007 23,1 Mrd. Euro und beschäftigte etwas mehr als 48000 Personen.^[5] Das als „Krisenjahr“ bezeichnete Jahr 2009 ging auch an der chemischen Industrie nicht spurlos vorüber. Der Jahresumsatz fiel im Vergleich zum Vorjahr um -14,2 % auf 145 Mrd. Euro. Aus den verschiedenen Chemiesparten traf es die kunststofferzeugende Industrie am Härtesten. Die Produktion fiel von 20 Mio. Tonnen im Jahr 2008 auf 17 Mio. Tonnen, was einer Umsatzeinbuße von 23,2 % (22,8 Mrd. Euro im Jahr 2008 auf 17,5 Mrd. Euro 2009) entspricht.^[6, 7] Trotz dieser schwierigen Zeit wird dem Kunststoff-Pro-Kopf-Verbrauch in den nächsten Jahren ein signifikanter Zuwachs prognostiziert. So soll dieser in West-Europa von anfänglichen 40 kg/Kopf im Jahr 1980, über 99 kg/Kopf im Jahr 2005 auf 139 kg/Kopf im Jahr 2015 steigen.^[5]

Dieser prognostizierte Anstieg des Pro-Kopf-Verbrauchs liegt darin begründet, dass mit der Kunststofftechnologie maßgeschneiderte Werkstoffe entwickelt werden können. Die Eigenschaften und Anwendbarkeiten werden hierbei maßgeblich von der Natur der Kunststoffmatrix, aber auch von Additiven und Füllstoffen bestimmt. Der verwendete Kunststoff lässt sich strukturell bedingt in verschiedene Kunststoffgattungen klassifizieren.^[8] Die Eigenschaften der Polymermatrix werden hierbei durch die innere Struktur und die Art der Bindungen bestimmt. Während thermoplastische Kunststoffe lange kettenförmige Makromoleküle aufweisen, die nur durch Verschlaufungspunkte oder durch Orientierung von Kettensegmenten (Kristallisation) physikalisch miteinander verbunden sind besitzen Elastomere und Duroplaste chemische Verknüpfung. Dieser Unterschied der Querverbrückung hat enorme Auswirkungen auf die Polymereigenschaften und deren Verarbeitung. Aufgrund der starken Vernetzung der Duromeren, werden die Stoffeigenschaften von den Hauptvalenzbindungen bestimmt und haben zur Folge, dass die Werkstoffe sehr hart (durus = lat. hart), spröde, unlöslich und nicht schmelzbar sind.^[9, 10] Aus diesem Grund müssen Duroplaste vor der Polymerisation in Form gebracht werden, bzw. nach der Aushärtung mechanisch bearbeitet werden („Abspannen“). Technisch relevante Abspan-Methoden sind u.a. Schneiden, Stanzen, Sägen, Fräsen oder Drehen.^[9] Eine Formgebung vor der Aushärtung erfolgt dagegen durch Gießen, Laminieren, Pressen, Spritzpressen oder Spritzgießen thermoplastischer Oligomervorstufen und Präpolymeren. Die letzteren Verarbeitungstechniken entsprechen prinzipiell den gängigen Verfahren für Thermoplastverarbeitung, allerdings wird beim Duroplast-Spritzguss bzw. Spritzpressen das Werkzeug beheizt, um eine vollständige Polymerisation zu erhalten.^[10, 11] Nicht nur die Verarbeitungstechnik wird durch die starke Vernetzung ausgehärteter Duroplaste beeinflusst, sondern auch die Verwertung von duroplastischen Werkstoffen nach Gebrauch. Recycling durch Aufschmelzen, Reinigung und Weiterverwertung zu neuen Formteilen ist hier nicht möglich. Es verbleiben nur die Möglichkeiten zur Weiterverwertung fein gemahlener Duroplastrezyklate als Füllstoffe^[4], oder zum Energie-Recycling, d.h. zum Verbrennen der Duroplast-Abfälle und Nutzung des im Werkstoff gespeicherten Brennwertes und somit der Energie.^[11, 12] Typische Beispiele duroplastischer Materialien stellen z.B. Polyester-, Phenol-Formaldehyd- oder die im folgenden Kapitel 1.1 vorgestellten Epoxidharze dar.^[13]

1.1 Epoxidharze

Epoxidharze sind, wie zu Beginn der Einleitung erwähnt, ein Vertreter duroplastischer Kunststoffe. Anwendung finden sie u.a. in der Elektrotechnik, im Bauwesen, in der Luft- und Fahrzeugindustrie oder als Klebstoffe, wobei sie in Form von Gießharzen, Laminaten oder auch als Formmassen eingesetzt werden.^[11, 14, 15] Sie zeichnen sich dadurch aus, dass meist oligomere Ausgangsverbindungen, die Oxirangruppen enthalten, zusammen mit Härtingsreagenzien durch Vernetzung aushärten.^[14] Je nach Härtingsreagenz besitzt der Werkstoff unterschiedliche Strukturmerkmale, wodurch die oben erwähnten Einsatzgebiete bestimmt werden. So werden z.B. für Klebstoffe Polyetheramine, Polyamine oder Polythiole eingesetzt, während für den Einsatz in der Elektronikindustrie hauptsächlich Dicarbonsäureanhydride verwendet werden.^[16] 1920 setzte *McIntosh* zum ersten Mal Phenole mit Glycerin und seinen Derivaten, darunter Epichlorhydrin um. Allerdings waren diese ersten harzartigen Phenylglycidylether nur schwer durch langes und hohes Erhitzen in ein unlösliches und unschmelzbares Produkt überführbar. Anfang der 30iger Jahre entwickelte *Blumer* diese Umsetzungsprodukte weiter und erhielt durch Reaktion alkalilöslicher Phenolkondensationsprodukte mit Halogenhydrinen hochwertige Harze.^[17] Ein weiterer Meilenstein in der Geschichte des Epoxidharzes, ist eine 1938 beim Eidgenössischen Amt für Geistiges Eigentum eingereichte Patentschrift. In diesem Patent der Firma *Gebrüder de Trey AG*, eine Firma zur Herstellung zahntechnischer Produkte, wurde zum ersten Mal die Aushärtung von Ethylenoxid-Derivaten, v.a. Bisphenolen, die zuvor mit Epichlorhydrin umgesetzt waren, mittels Dicarbonsäure-Anhydriden, vorzugsweise Phthalsäureanhydrid beschrieben.^[18] Eine erfolgreiche Kommerzialisierung erfolgte Mitte der 40iger Jahre seitens *Ciba* in Europa und auf dem amerikanischen Kontinent durch *Shell*.^[19] Wie in diesen frühen Patenten bereits beschrieben, basieren auch heute noch die meisten Epoxidharz-Vertreter auf Bisphenolen, v.a. Bisphenol-A. Diese Bisphenole werden, wie in Abbildung 1.2 in der ersten Zeile zu sehen ist, durch eine Umsetzung von Phenol mit Aceton, im Fall von Bisphenol-A, bzw. mit Formaldehyd für die Herstellung von Bisphenol-F-Harzen in saurem Medium hergestellt. Als nächster Syntheseschritt wird das Bisphenol-Intermediat basenkatalysiert mit überschüssigem Epichlorhydrin unter Ringöffnung zum Bisphenol-Dichlorhydrinether weiter umgesetzt. Durch HCl-Eliminierung aus dem Chlorhydrinether mit NaOH oder Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird mit der Einführung der funktionellen Oxirangruppen schließlich die fertige Harzkomponente, das Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE), erhalten.^[14, 20, 21]

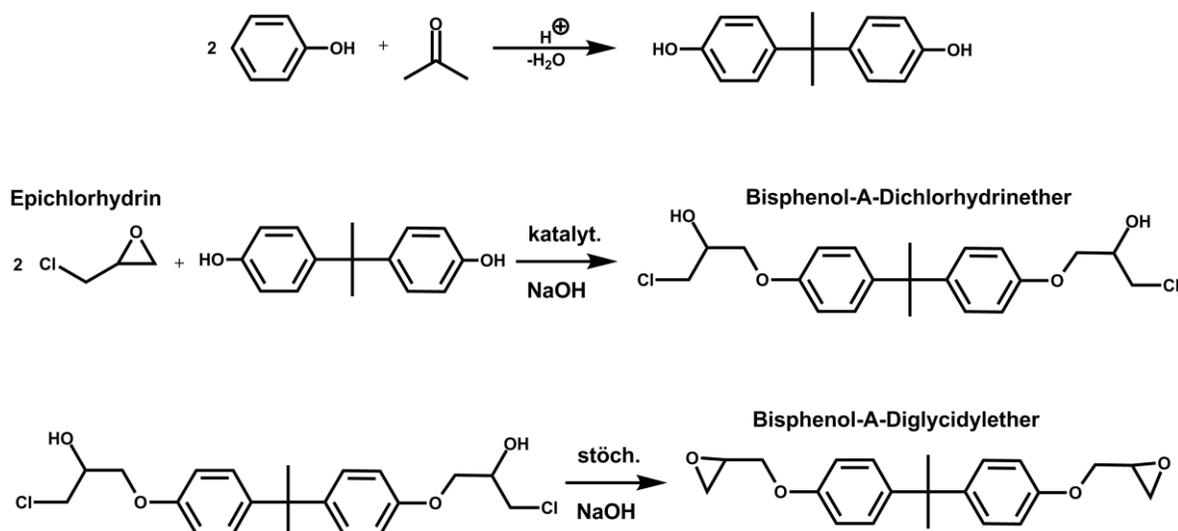


Abbildung 1.2: Industrielle Synthese von Bisphenol-A-diglycidylether aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin.^[22]

Durch weitere Reaktionen des so entstandenen Diepoxids mit noch vorhandenem Bisphenol-A kommt es zur Bildung von Oligomeren. Erst ab einem 5 molaren Epichlorhydrin-Überschuss wird monomeres Bisphenol-A-Diglycidylether ($n = 0$) erhalten.^[20] In der Regel liegen die technischen Bisphenol-A-Diglycidylether-Harze als Oligomeren-Gemisch vor (s. Abbildung 1.3).

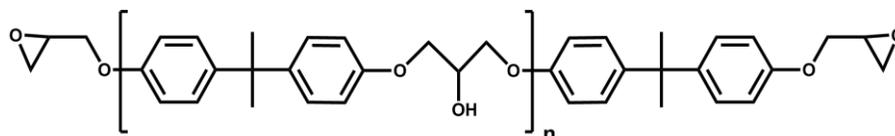


Abbildung 1.3: BADGE-Oligomer; n entspricht der Wiederholungseinheit des Bisphenolbausteins.

Eine Besonderheit ist der Herstellung von Bisphenol-F-Diglycidylethern (BFDGE) vorbehalten. Bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd entstehen Mischungen isomerer Oligomere, die sogenannten Novolake.^[23] Diese können nach dem Schema der Abbildung 1.2 mit Epichlorhydrin zum Novolak-Diglycidylether (NOGE), einem Epoxidharz weiter umgesetzt werden. Dadurch, dass die eingesetzten Novolake als Isomerengemisch vorliegen, besitzt auch das daraus resultierende Epoxidharz verschiedene Isomere, so dass im Gegensatz zum BADGE nicht nur lineare Molekülgeometrien vorliegen. In Abbildung 1.4 ist dies anhand des technisch wichtigen BFDGE, dem kleinsten NOGE, skizziert, wobei aus Übersichtsgründen die einfachste Struktur, d.h. ohne Wiederholungseinheit ($n = 0$) gewählt wurde. Die Strukturvielfalt ergibt sich durch die Möglichkeit der verschiedenen Substitutionsmuster der Glycidoxy-Gruppen in *para*- und/oder *ortho*-Position.

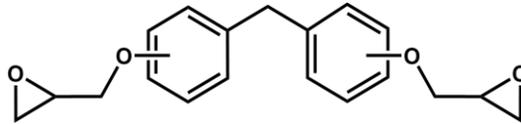


Abbildung 1.4: BFDGE-Isomer ($n = 0$ aus Übersichtsgründen): Die Glycidoxy-Gruppen können jeweils in *ortho* und *para*-Position vorliegen.

Neben den strukturellen Unterschieden differenziert sich BFDGE v.a. durch eine wesentlich geringere Viskosität von BADGE. Des Weiteren besitzen die Novolak-Glycidylether ein höheres Epoxid-Äquivalent als BADGE, wodurch diese formbeständiger und widerstandsfähiger gegenüber Lösungsmittel sind.^[19, 20, 23, 24]

1.1.1 Härtung

Die Härtung von Epoxidharzen durch Vernetzung erfolgt unter Additionsreaktionsschritten. Dies ist für den technischen Gebrauch von Vorteil, da im Gegensatz zu Duroplasten, die unter Kondensationsreaktionen vernetzen, wie z.B. die Phenoplaste, keine niedermolekularen Nebenprodukte frei werden, die kontinuierlich abgeführt werden müssen. Dies ist eine Voraussetzung, um ausgeprägte Vernetzungen zu erhalten, da der Härtungsvorgang ansonsten aus thermodynamischen Gründen (Prinzip von LeChatelier) bei geringen Molekulargewichten stehen bleiben würde. Des Weiteren unterliegen duroplastische Werkstoffe, die durch Polyaddition entstehen, einem geringeren Volumenschwund.^[21]

Unabhängig von der Natur der Härterkomponente und somit vom Vernetzungsmechanismus ist die Abhängigkeit der Härtung von der Temperatur und der Härtungsdauer. Dieser Zusammenhang wird durch TTT-Diagramme („time temperature transformation“), wie exemplarisch in Abbildung 1.5, gezeigt beschrieben. Charakteristische Größen eines TTT-Diagramms sind die Glasübergangstemperatur T_g und die Zeit bis zum Einsetzen der Gelierung, die Gelierzeit t_{gel} . Wird ein Epoxidharzsystem isotherm ausgehärtet, so kann dieser Prozess anhand einer Horizontalen im TTT-Diagramm beschrieben werden. Die Härtungstemperaturen sind im Allgemeinen so zu wählen, dass diese die Glasübergangstemperatur der flüssigen oder aufgeschmolzenen Präpolymeren T_{g0} übersteigt. Ist dies nicht der Fall ist eine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen aufgrund mangelnder Diffusionsvorgänge nicht möglich und das Harz verbleibt im ungeliierten glasartigen Zustand. Bei Temperaturen zwischen T_{g0} und der Glasübergangstemperatur des gelartigen Polymers $T_{g,gel}$ härtet das System nur minimal und mit fortschreitender Reaktionszeit geht der flüssige Zustand des Harzes in einen ungeliierten Glaszustand über. Erst bei Temperaturen oberhalb $T_{g,gel}$ ist die Vernetzung ausreichend stark ausgeprägt

und eine weitergehende Härtung kann erfolgen. Das anfangs flüssige System geht über einen gelierten Zustand in einen gelierten glasartigen Zustand über. Im Gel- bzw. gelartigen Glaszustand ist die Vernetzung soweit fortgeschritten, dass das System in Lösungsmitteln unlöslich wird.

Eine beliebige Erhöhung der Temperatur, um t_{gel} zu verringern, ist allerdings nicht möglich. Bei Temperaturen oberhalb $T_{g\infty}$ tritt mit zunehmender Reaktionszeit Zersetzung ein und eine Verkohlung findet statt.^[25]

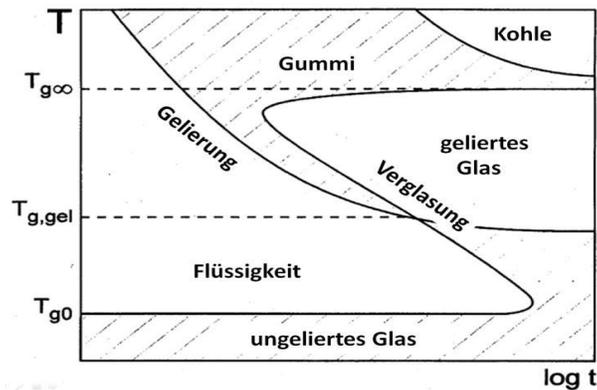


Abbildung 1.5: TTT-Diagramm für die Aushärtung von Epoxidharz.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Kunststoffeigenschaften ist die Wahl der Härter-Komponente, wobei die spätere Anwendung oft maßgebend für dessen Wahl ist. Neben den Anhydrid- und den Aminhärttern, den beiden gängigsten Vernetzungskomponenten, können Epoxidharze z.B. durch Thiole, Isocyanate, Phenole gehärtet werden, aber auch eine katalytische Umsetzung ist möglich.^[23] Aufgrund der strukturellen Vielfalt (aliphatisch vs. aromatisch) und der unterschiedlichen chemischen Naturen der Härter und damit verbundenen unterschiedlichen Verknüpfungen, entstehen Werkstoffe, die verschiedene Produkteigenschaften aufweisen und somit dem geforderten Aufgabenspektrum angepasst werden können. So haben z.B.: anhydridgehärtete Epoxidharze bessere elektrische Eigenschaften als amingehärtete, sind aber aufgrund der Esterverknüpfungen hydrolyseempfindlicher gegenüber Säuren- bzw. Baseneinwirkung.^[19, 21] Durch die hohe Strukturvielfalt der Härter unterliegen die Aushärtungsreaktionen unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und Bedingungen. So gibt es katalytische, ionische aber auch photoinitierte Vernetzungen, die einer Homopolymerisation der Harzkomponente oder einer streng alternierenden Copolymerisation zwischen Härter- und Harz-Komponente unterliegen. Eine bedeutsame Untergliederung der Härtersysteme ist nach der Härtungstemperatur in kalt- und warmhärtende Systeme gegeben. Epoxidharze unterlaufen bereits bei moderaten Temperaturen einer Reaktion, wenn Amine als Vernetzungsreagenz eingesetzt werden, während beim Einsatz von Dicarbonsäure-

anhydriden Temperaturen oberhalb von 80°C notwendig sind.^[14, 26] Dessen unbeachtet besitzen alle Härtungsmechanismen eine Gemeinsamkeit. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Viskosität der Reaktionsmasse laufend zu, wodurch die Reaktionskinetik zunehmend diffusionskontrolliert wird und sich die Vernetzungsgeschwindigkeit verlangsamt.^[27]

- Härtungsmechanismen

Wie eingangs des Kapitels 1.1.1 erläutert, gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungsklassen, die zur Reaktion und somit zur Härtung von Epoxidharzen genutzt werden können. Im Folgenden sollen kurz die verschiedenen Reaktionsmechanismen der in dieser Arbeit beteiligten Reaktionen am Epoxidharz vorgestellt werden.

Amin-Härtung

Zwei wichtige Härter-Komponenten bei der Darstellung von Epoxidharzwerkstoffen sind die kalthärtenden Amin- und die warmhärtenden Anhydrid-Härter. Aliphatische Amine wie z.B. Diethyltriämin oder die häufig eingesetzten Polyether-Amine (Jeffamine) finden Ihre Anwendung im Coating- und Klebstoffbereich. Für die Gießereianwendung werden v.a. aromatische Amine eingesetzt, die dem Epoxidharz eine hohe thermische Resistenz verleihen und deswegen für die Herstellung von hitzebeständigen Formteilen geeignet sind.^[16]

Beim Aushärten der Epoxidharze mit Amin-Härtern reagieren zwei Oxirangruppen unter Ringöffnung mit dem Amin, wobei die Reaktivität desamins mit steigender Nukleophilie (aromatisch < cycloaliphatisch < aliphatisch) zunimmt. Bei diesem Ringöffnungsschritt entstehen fortlaufend sekundäre Alkohole, deren Hydroxylgruppen die Elektrophilie der Oxiranringe erhöhen, so den nukleophilen Angriff seitens desamins begünstigen und es hiermit zu einer Autokatalyse kommt (Abbildung 1.6; Schritt **B**). Dies kann bei nicht ausreichender Menge oder bei zu schlechter Nukleophilie desamins zu einer Konkurrenzreaktion führen, da der entstandene sekundäre Alkohol, zu einer Öffnung der Oxirangruppe unter Bildung eines β -Hydroxy-Ethers befähigt ist. In Abbildung 1.6 sind die am Aushärtungsprozess beteiligten Reaktionen, sowie die angesprochene Konkurrenzreaktion schematisch dargestellt.^[14, 26, 28]

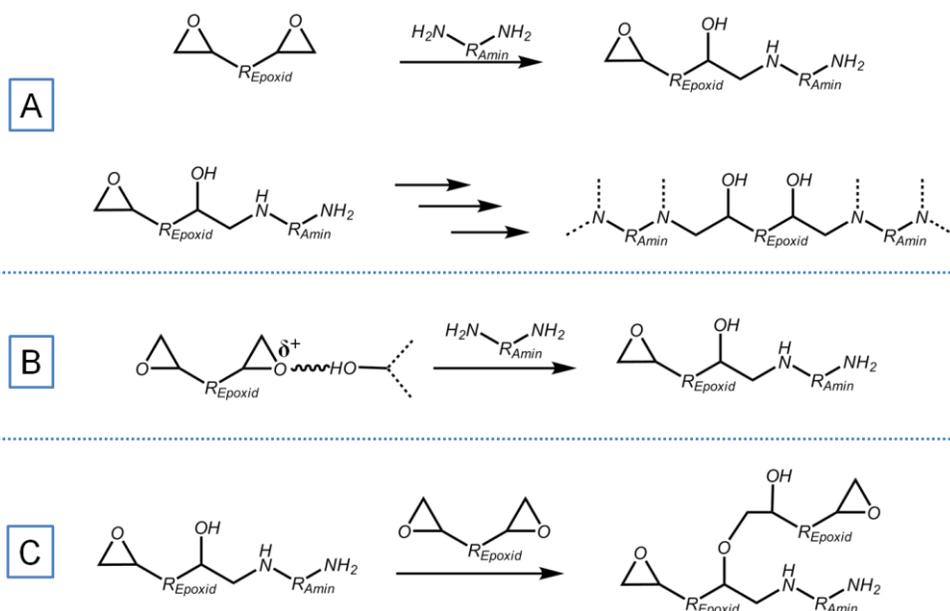


Abbildung 1.6: Härtingsmechanismus eines Epoxidharzes mit einem difunktionellen Amin: A: Vernetzungsreaktion; B: Autokatalyse durch sek. Alkohole; C: Homopolymerisation als Konkurrenzreaktion.

Anhydridhärtung

Anhydride als Härtingsreagenz für Epoxidharze finden v.a. in der Elektronikindustrie bei der Herstellung von Isolationsmaterialien Anwendung. Die Härtingung von Epoxidharzen erfordert eine erhöhte Temperatur (Warmhärtung) und wird meist durch Zugabe von Beschleunigungsreagenzien zusätzlich unterstützt. Als Beschleuniger werden häufig tertiäre Amine eingesetzt, wobei ihre mechanistische Rolle in der Fachliteratur kontrovers diskutiert wird. *Fischer* diskutierte seinerseits eine Ringöffnung des Anhydrids. Das hierbei entstandene Carboxylat-Ion ist an sich ausreichend nukleophil, um die streng alternierende Vernetzung einzuleiten (Weg **A** in Abbildung 1.7). Neben der direkten Öffnung des Anhydrids, wird ein zweiter Reaktionsweg über die Öffnung des unter starker Spannung stehenden Oxirans für die beschleunigende Wirkung durch das Amin angenommen (Abbildung 1.7: **B**). Das hierbei entstandene Ammonium-Alkoholat besitzt eine ausreichend hohe Nukleophilie, um eine Reaktion mit dem Anhydrid unter Bildung eines Carboxylat-Ions einzugehen. Dieses wiederum öffnet erneut ein Epoxid wodurch ein neues Alkoholat entsteht und folglich eine Vernetzung stattfindet. Dieser Mechanismus wurde mittlerweile detailliert untersucht und diskutiert und wird in der Fachliteratur als der plausiblere angenommen.^[29-32]

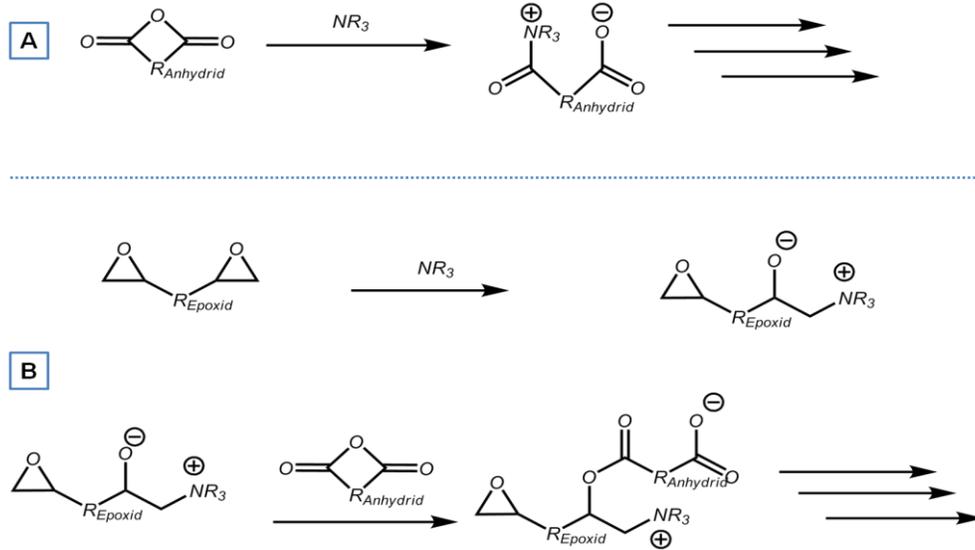


Abbildung 1.7: Beschleunigung der Anhydrid-Vernetzung durch tert. Amine; A: Amin-Anhydridreaktion als Initiierung; B: Initiierung durch Öffnung des Oxiranringes.

Katalytische Anhydridhärtung

Schon seit den 1970er Jahren ist bekannt, dass Übergangsmetall- und Organo-Übergangsmetallkomplexe die Vernetzungsreaktionen zwischen Epoxidharzen und den Härtingsreagenzien katalysieren oder als vollwertiger Ersatz des Härtingsreagenz eingesetzt werden können.^[33, 34] Dabei handelt es sich bei den Metallkomplexen um Salze tautomer reagierender Verbindungen, die das Metall leicht abspalten können. Häufig verwendete Komplexe sind Acetessigester oder β -Diketone, v.a. Acetylacetonate (s. Abbildung 1.8).^[34, 35]

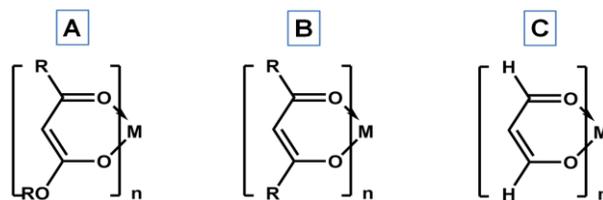


Abbildung 1.8: Metall-Komplexverbindungen als Härtingsreaktionskatalysator bzw. Latenthärter; A: Acetessigester; B: β -Diketon; H: Acetylacetonat.

Durch die Spaltung der Metall-Sauerstoff-Bindung innerhalb dieser Chelat-Verbindungen werden aktive Zentren gebildet, die wie oben erwähnt eine Ringöffnungspolymerisation initiieren oder eine Vernetzungsreaktion zwischen oxiranhaltigen Verbindungen und gängigen Epoxidhärtern, v.a. Anhydridhärtern katalysieren. Auf Basis anhydridgehärteter Epoxidharze und Acetylacetonat-Chelaten polyvalenter Metallionen, wurden bereits erfolgreiche Formmassen erstellt, die ausreichend schnell härten, so dass sie mittels Duroplast-Spritzguss verarbeitet werden kön-

nen.^[36] In Abbildung 1.9 ist ein möglicher Mechanismus der katalytischen Wirkung anhand des in dieser Arbeit eingesetzten Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA) vorgestellt.^[37, 38]

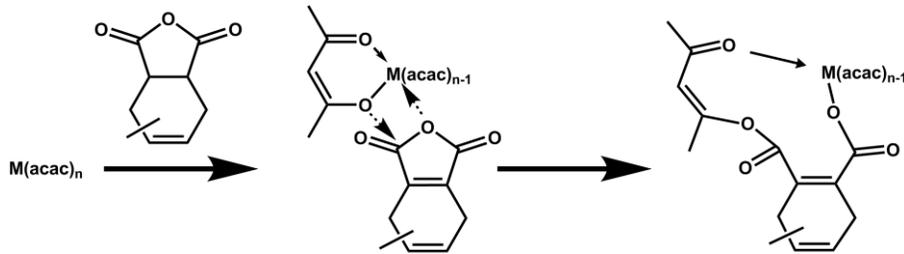


Abbildung 1.9: Katalysierende Reaktion zwischen Acetylacetonat-Chelat und dem Anhydridhärter.

Bei der Reaktion zwischen dem Metall-Chelat und der Anhydridkomponente koordiniert zu allererst das Metall-Ion an ein anhydritisches Carboxylkohlenstoffatom, wodurch es zur Ringöffnung und damit zur Aktivierung des Anhydrids kommt. Dieser Anhydrid-Metallacetylacetonat-Komplex stellt nun die initiiierende Spezies für die Copolymerisation zwischen Anhydrid- und Epoxidkomponente dar, wodurch Vernetzung eintritt. Als wirksame Acetylacetonat-Katalysatoren für Anhydrid-Härtungen von Epoxidharzen zeigten sich $Zn(acac)_2$ bei der Copolymerisation von Epichlorhydrin mit Maleinsäureanhydrid bzw. $Al(acac)_3$ bei der Vernetzung von epoxidiertem Sojabohnenöl (ESO) mit diversen Dicarbonsäureanhydriden.^[37, 39]

1.2 Polymer-Nanokomposite

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird dem Kunststoff ein steigender Pro-Kopf-Verbrauch prognostiziert, da durch die Kunststofftechnologie der Zugang zu maßgeschneiderten Werkstoffen gegeben ist. Zu Beginn des letzten Jahrhunderts wurden die Materialeigenschaften durch die Veränderung der Matrix (Synthese neuartiger bzw. Variation der Monomerbausteine) abgewandelt. Diese Methode ist in der heutigen Zeit ökonomisch nur noch äußerst selten für Spezialanwendungen z.B. im Hightech-Sektor vertretbar. Günstiger und dadurch bedeutsamer ist das Kombinieren von Eigenschaftsprofilen durch Multiphasen-Materialien.^[40] Dies kann durch Mischen verschiedener Kunststoffe („Polymerblend“) bzw. durch den Zusatz von Füllstoffen („Polymer-Komposite“) erfolgen.^[41] Die zur Darstellung von Polymer-Kompositen verwendeten Füllstoffe sind sehr vielfältig und können organisch oder anorganisch, synthetisch aber auch natürlich sein und sphäroidale, faserförmige oder plättchenartige Geometrien besitzen.^[42] Weiterhin wird zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen differenziert. Inaktive Füllstoffe, sogenannte Extender dienen ausschließlich der Kostenreduktion, während die aktiven Zusätze

Wechselwirkungen mit der Polymermatrix eingehen und so die Eigenschaften, wie z.B. Härte, Steifigkeit, Festigkeit oder Temperaturbeständigkeit des Werkstoffes verändern.^[8] Als Beispiel für häufig eingesetzte Füllstoffe sind anorganische Materialien wie Gesteinsmehl, Kreide, Kaolin, Talk, Glimmer, Glas (Kugeln oder Fasern), Metalloxide, aber auch organische Stoffe wie Ruß zu nennen.^[42]

Beim Einsatz aktiver Füllstoffe zum Designen neuer Materialeigenschaften spielen viele Füllstoff-Parameter eine Rolle, inwiefern die Eigenschaften der Polymermatrix verändert werden. Dazu zählen die chemische bzw. mineralogische Zusammensetzung, die Größe und die Größenverteilung, die Form, insbesondere das Aspektverhältnis und die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel.^[43] Im Folgenden soll kurz auf diese Aspekte eingegangen werden.

Eine Einteilung in die verschiedenen Partikelgeometrien erfolgt anhand des Aspekt-Verhältnisses (L/D-Verhältnis), d.h. das Verhältnis der geometrischen Hauptachse zu einer der beiden Nebenachsen. Anhand dieser geometrischen Verhältnisse lassen sich Partikel in Kugeln, Sphäroide, Fasern und Plättchen einteilen (s. Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Unterscheidung der Partikelgeometrien und deren Aspektverhältnisse.

Partikelform	L/D-Verhältnis	Beispiel
Kugel / Würfel	1	Glaskugeln
Sphäroide / Quader	1,1 - 5	Kreide
Nadeln / Fasern	> 10	Glas, Asbest
Plättchen	5-100+	Talk

Ein großes Aspektverhältnis allein ist nicht Garant für eine maximale Verstärkung des Komposit-Materials. Ist die Anbindung der Füllstoffpartikel an die Matrix schlecht, bzw. sind die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Polymer gering, ist eine homogene Dispergierung der Füllstoffpartikel erschwert und es kommt meist zur (Re-)Agglomerisierung. Wird ein gefüllter Werkstoff einer mechanischen Belastung unterzogen, ist eine Phasenseparation die Folge, wodurch Löcher im Material entstehen. Liegt der Füllstoff nun agglomeriert oder inhomogen verteilt vor, können sich diese Löcher zu größeren Hohlräumen vereinigen, was beim Überschreiten der kritischen Risslänge zu einem frühzeitigen Materialversagen führt. Sind dagegen kleine Partikel homogen in der Matrix verteilt, wird abhängig vom Material eine plastische Deformation der Matrix oder eine Fibrillenbildung beobachtet.^[44] Sind Polymermatrix

und Füllstoff nur begrenzt verträglich, können diese durch Oberflächenmodifizierung der Partikel, z.B. mit Silanen, Titanaten, Fettsäuren, oder durch den Einsatz von Phasenvermittlern kompatibelisiert werden.^[45]

Ein Füllstoffparameter, der einen extremen Einfluss auf die Veränderung der Werkstoffeigenschaften besitzt, ist die Partikelgröße. Definitionsgemäß heißen Partikel, die wenigstens eine Dimension unterhalb der 100nm-Grenze besitzen, Nanopartikel.^[43, 46]

Heute ist eine Vielzahl solcher NanoBausteine, sogenannte Tectone, mit unterschiedlichen Geometrien bekannt. Diese Bausteine können hierbei nm-Dimensionen in einer Dimension (Plättchen, Schichten), in zwei (Nanotubes, Whisker) oder in drei Dimensionen (Kugeln, Sphäroide) aufweisen.^[47] Eine Auswahl an Beispielen ist in Abbildung 1.10 zu sehen.

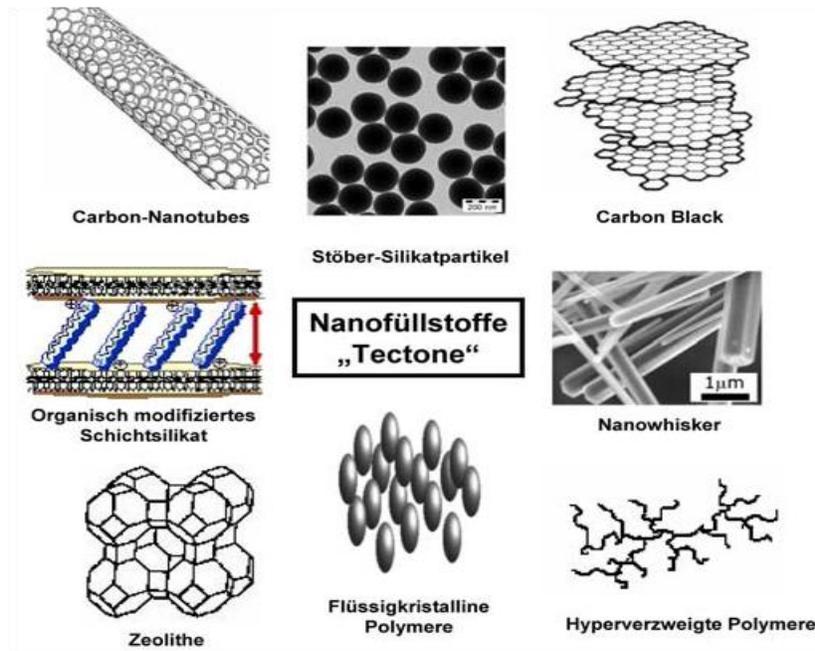


Abbildung 1.10: Beispiel für Tectone unterschiedlicher Geometrien.^[48]

Der Einfluss der Partikelgröße ist in der steigenden Anzahl der Füllstoffteilchen und deren Oberfläche bei gegebenem Volumenanteil begründet. Wird die Ausdehnung eines Teilchens in alle drei Raumrichtungen auf ein Tausendstel reduziert, was dem Übergang von μm in nm entspricht, so verändert sich das Volumen hierbei um den Faktor 10^{-9} und die Oberfläche um den Faktor 10^{-6} . Das heißt bei konstant gehaltenem Volumenanteil besitzt ein Nanokomposit 10^9 -mal mehr Partikel (s. Bild A in Abbildung 1.11), wobei sich die Grenzfläche zwischen Füllstoff-Oberfläche und Matrix um das 10^6 -fache vergrößert hat.

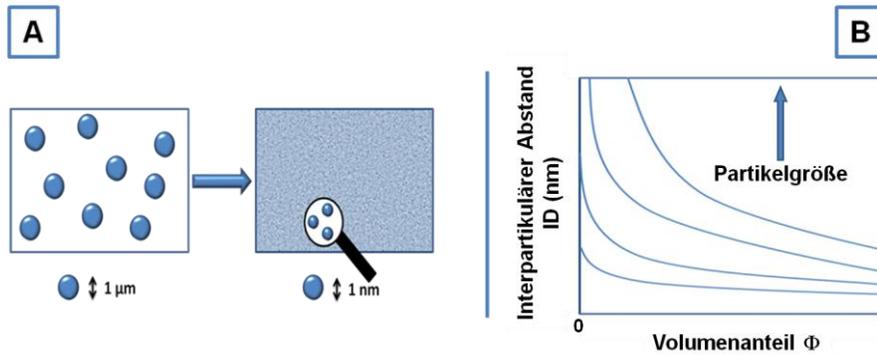


Abbildung 1.11: (A) Schematischer Vergleich von Kompositen mit Mikrofüllstoffen (links) und Nanofüllstoffen (rechts). (B): Interpartikulärer Abstand als Funktion der Partikelgröße und des Volumenanteils.

Die Partikel nehmen Ausmaße ein, die der Größenordnung des Gyrationradius von Makromolekülen entspricht und können somit in die kristalline Morphologie oder in das physikalische oder auch chemische Netzwerk der Matrix inkorporiert werden. Dies hat für den Eigenschaftseinfluss zwei Konsequenzen. Durch die größere Grenzfläche findet bei viel geringerem Füllstoffgehalt der Wechsel von einem „Bulk“-Kunststoff in einen eigenschaftsbestimmenden „Grenzflächen“-Kunststoff statt.^[47, 49, 50] Des Weiteren ist mit dem enormen Zuwachs an Teilchen der interpartikuläre Abstand (ID; „interparticle distance“) viel kleiner. Der Zusammenhang zwischen ID, Partikelgröße und Volumenanteil ist anhand des Diagramms der Abbildung 1.11 (Bild B) erläutert.^[43]

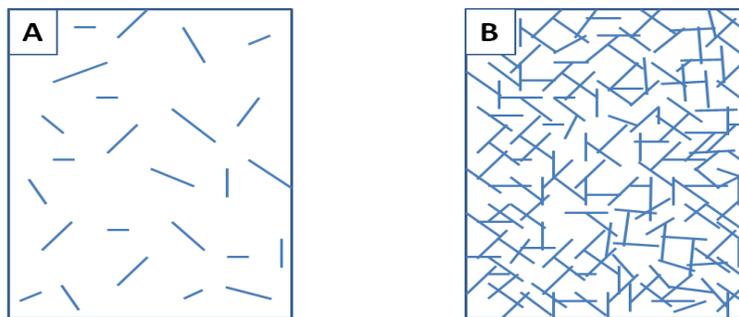


Abbildung 1.12: Übergang von homogen verteilten und isolierten Partikeln (A) zu einer Skelettstruktur der Partikel innerhalb der Matrix (Perkolation) als Konsequenz der erhöhten Partikelanzahl und der resultierenden Verkleinerung des interpartikulären Abstandes (B).

Durch die Verringerung des interpartikulären Abstandes durch eine stark angewachsene Partikelanzahl kommt es schon bei kleinen Füllstoffanteilen zum Kontakt der Partikel untereinander (s. Abbildung 1.12). Durch diesen als Perkolation bezeichneten Vorgang entsteht eine aus Füllstoffpartikeln aufgebaute „Skelettstruktur“ innerhalb der Polymermatrix.^[47] Diese co-kontinuierliche Phase ist äußerst wichtig, wenn durch den Füllstoff Eigenschaften wie z.B.

Barrierewirkung^[51, 52], Leitfähigkeit^[53, 54] oder auch das Isolationsvermögen^[55] der Kunststoffmatrix verbessert werden sollen.

Aufgrund der erläuterten Vorteile von Nanokompositen gegenüber konventionellen Kompositmaterialien basierend auf Mikrofüllstoffen hat sich ihnen ein großer Anwendungsmarkt, v.a. in der Kfz-Industrie, der Energiebranche und bei Verpackungsmaterialien eröffnet und hatte 2007 eine Marktgröße von ca. 300 Mio. US-\$ mit steigender Tendenz.^[56]

Die Etablierung eines so großen Nanokomposit-Marktes ist auch eine Folge davon, dass diese Materialien mittlerweile rentabel und in den geforderten Mengen zugänglich sind. Die Darstellung der Polymer-Nanokomposite kann hierbei auf vier verschiedene Wege erfolgen:^[46, 57, 58]

- Lösungsblend –Verfahren
- Sol/Gel-Technik
- Schmelzcompoundieren / Schmelzextrusion
- In-situ-Polymerisation

Beim Lösungsblendverfahren wird das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und der Nanofüllstoff in der Polymerlösung dispergiert. In Ausnahmefällen, z.B. der Unlöslichkeit des Polymeren (Polyimid) kann auch ein Präpolymer gelöst werden, welches nach Zugabe des Nanofüllstoffes polymerisiert wird und der Nanokomposit ausfällt.^[46] Beim anschließenden Entfernen des Lösungsmittels bleibt die gute Dispergierung des Nanofüllstoffs in der verbleibenden Matrix erhalten, wodurch sehr homogene Nanokomposite erhalten werden. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist, dass große Mengen an Lösungsmitteln benötigt werden, was das Verfahren für eine industrielle Anwendung unpopulär macht.^[59]

Die Sol/Gel-Technik zur Darstellung von Polymer-Nanokompositen ist eine Abwandlung des Lösungsblend-Verfahrens. Analog diesem Verfahren wird ein diesmal wasserlösliches Polymer in Wasser gelöst und der Nanofüllstoff *in-situ*, z.B. hydrothermal erzeugt.

Wie bereits erwähnt wurde, haben die beiden oben erläuterten Verfahrenstechniken den Nachteil der Verwendung großer Mengen an meist organischen Lösungsmitteln. Eine Herstellungsweise, die dies umgeht, ist das Schmelzcompoundieren, wodurch diese Methode industriell zum Mittel der Wahl wurde. Das Compoundieren der Polymerschmelze mit dem Nanofüllstoff kann hierbei durch Verwendung unterschiedlicher Gerätschaften, wie z.B. Kneten oder Extruder erfolgen. Ein

weiterer Vorteil dieser Verfahrenstechnik ist neben dem lösungsmittelfreien Arbeiten das Auftreten großer Scherkräfte, wodurch die Nanofüllstoffe, die meist als Agglomerate und Primärpartikel vorliegen, auseinander getrieben werden. Da dieses Verfahren eine Polymer-schmelze erfordert, ist hier allerdings eine Limitierung auf thermoplastische Kunststoffe gegeben.

Ein prinzipiell anderes Verfahren ist die *in-situ*-Polymerisation. Während bei den obigen Verfahren fertige Polymere eingesetzt werden, wird hier der Nanofüllstoff im Monomer dispergiert. Dies kann mit, aber auch im Falle von flüssigen Monomeren wie z.B. bei den meisten duroplastischen Reaktivharzen ohne den Einsatz von Lösungsmitteln erfolgen. Der Vorteil der *in-situ*-Darstellung ist die Anpassungsfähigkeit an den angestrebten Polymer-Nanokomposit. So besteht die Möglichkeit den Füllstoff mit funktionellen Gruppen zu versehen, die in der Lage sind mit dem Monomer oder einer Reaktivkomponente im Falle von Mehr-Komponenten-Systemen kovalente Bindungen einzugehen. Dadurch eignet sich diese Variante der *in-situ*-Polymerisation für z.B. Polyadditionen bzw. -kondensationen oder radikalische Polymerisationen. Durch die so erzielte gute Füllstoff-Matrix-Anbindung werden homogene und feindispergierte Morphologien im Nanokomposit erhalten, wodurch ein optimaler Eigenschaftstransfer gewährleistet wird.

Eine zweite Variante der *in-situ*-Synthese eignet sich für Polymere, die über Katalysatoren gebildet werden, so z.B. Polyolefine. Der Vorteil in dieser Synthesestrategie ist die gleichzeitige Verwendung des Nanopartikels als verstärkender Füllstoff und als Trägermaterial für den Katalysator. Während hier die Polymerisation direkt auf der Oberfläche des Nanopartikels startet, ist eine sich katalytisch aufbauende Polymermatrix auch zum Partikel hin denkbar. Hierbei wird der Nanofüllstoff in einem Lösungsmittel dispergiert, anschließend mit dem Katalysator und dem Monomer versetzt und die Polymerisation eingeleitet. Aus der so entstandenen Nanokompositlösung kann das Kompositmaterial ausgefällt werden.

Da Epoxidharze als duroplastische Werkstoffe nicht schmelzfähig sind, ist das Mittel der Wahl zur Darstellung von Epoxidharz-Nanokompositen die *in-situ*-Polymerisation. Zur Darstellung von Nanokompositen mit (organophilen) Schichtsilikaten als Füllstoff sind einige Besonderheiten zu beachten, auf die im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

1.2.1 Silikate

Mit 26,3 % Anteil an der Zusammensetzung der Erdkruste ist Silizium nach Sauerstoff das am weitesten verbreitete Element der Erde. Das Silizium ist hierbei am häufigsten in Form von

Sauerstoffverbindungen, den sogenannten Silikaten, vorzufinden. So besteht z.B. die Erdkruste zu 80 % aus Silikaten.^[60] Die Strukturaufklärung dieser Silikate begann 1925 mit den, von *W.L. Bragg* mittels Röntgenbeugung durchgeführten, Kristallstrukturanalysen. *Bragg* konnte nachweisen, dass Silikate aus Anionenverbänden bestehen, die aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Generell lassen sich Silikate anhand der Verknüpfung dieser SiO_4 -Tetraeder in verschiedene Klassen systematisieren. In folgender Tabelle 1.2 ist eine Übersicht dieser Klassifizierungen gegeben.^[61-64]

Tabelle 1.2: Übersicht der Silikatklassifizierungen.^[61-64]

Verknüpfung	Klassifizierung	Beispiele
Isolierte SiO_4 -Tetraeder $[\text{SiO}_4]^{4-}$	Insel- Neso-	Silikate Olivin ($\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ Zirkon (ZrSiO_4)
Oligomere, isolierte Si-O-Verbindungen	Gruppen- Soro-	Silikate Thortveitit ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) Bertrandit ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$)
Dreier-, Vierer- oder Sechser-Ringe	Ring- Cyclo-	Silikate Benitoit ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) Beryll ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)
Einfach- oder Doppelketten	Ketten- Ino-	Silikate Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) Tremolit ($\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)
Zweidimensionale Verknüpfung	Schicht- Phyllo-	Silikate Muskovit ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$) Montmorillonit ($(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
Dreidimensionale Verknüpfung	Gerüst- Tecto-	Silikate Quarz (SiO_2) Leucit (KAlSi_2O_6)

Nachstehend werden Schichtsilikate und das Siliziumdioxid, ein Vertreter der Gerüstsilikate, näher erläutert, da Vertreter aus diesen Klassen als Füllstoffe in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

- Schichtsilikate

Schichtsilikate bestehen neben einem zweidimensionalen Netz aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern aus einer von Sauerstoff oktaedrisch koordinierten Metallionen aufgebauten Schicht. Handelt es sich bei diesen Metallionen um zweiwertige, z.B. Mg^{2+} , so spricht man von trioktaedrischen, im Falle von dreiwertigen Metallionen (meist Al^{3+}) von dioktaedrischen Schichten. Eine weitere Untergruppierung der Schichtsilikate erfolgt durch die Anzahl der Tetraedernetze in Zweischichtminerale (1:1-Schichtsilikate), in denen eine Tetraederschicht über Eckenverknüpfung mit einer Oktaederschicht verbunden ist und Dreischichtminerale (2:1-Schichtsilikate), in denen die Oktaederschicht von insgesamt zwei Tetraederschichten umschlossen wird. Die so gebildeten Elementarschichten (Lamellen) werden von van-der-Waals-Kräften

makroskopisch zusammengehalten. Neben den elektrostatisch neutralen Schichtsilikaten, wie sie z.B. der Pyrophyllit oder der Talk darstellen, gibt es in Folge eines isomorphen Austausches der koordinierten Metallionen durch Ionen niedrigerer Wertigkeit, geladene Schichtsilikate^[65]. Durch diesen niedervalenten Austausch entstehen negative Schichtladungen, die durch Einlagerung von Kationen, wie z.B.: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , zwischen die Elementarschichten ausgeglichen werden. In folgender Abbildung 1.13 ist dies anhand des Montmorillonits, einem 2:1-Schichtsilikat graphisch dargestellt.

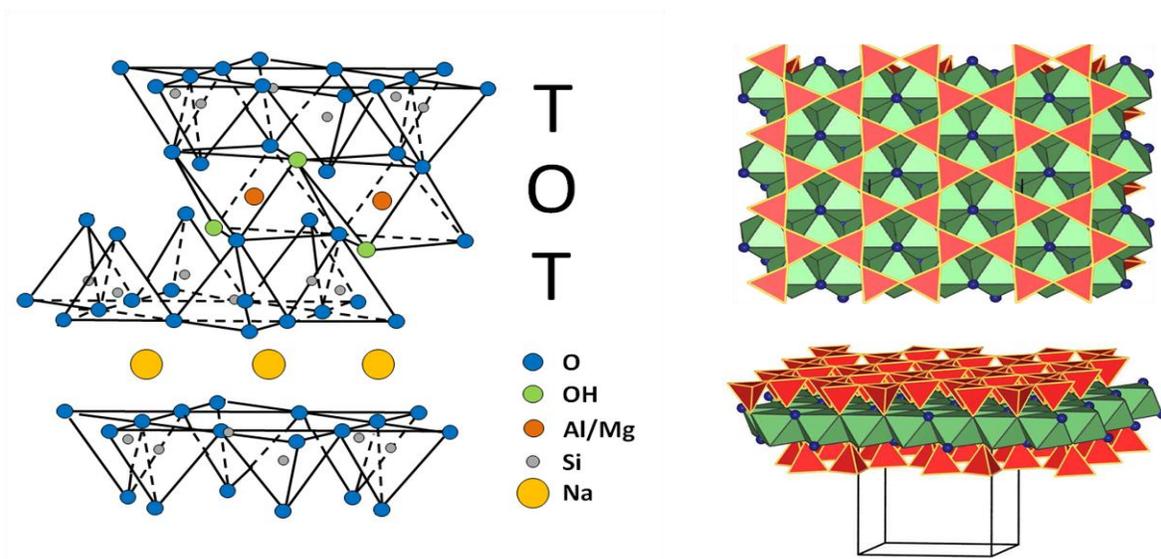


Abbildung 1.13: Aufbau eines 2:1 Schichtsilikates am Beispiel des Montmorillonits (T = Tetraederlage; O = Oktaederlage; Quelle S. Nedeleu).^[66]

Durch diese Diadochie ist eine riesige Vielfalt an natürlichen Schichtsilikaten gegeben. Eine für die technische Anwendung wichtige Gruppe der Schichtsilikate ist die Gruppe der Smectite. Smectite sind quellfähige, geladene Dreischichtsilikate, die weiter in den Montmorillonit-Typ (Austausch hauptsächlich auf den Oktaederplätzen) und Beidellit-Typ (Austausch der Tetraederplätze) untergliedert werden.^[65] Durch die Befähigung der innerkristallinen Quellung finden Smectite Anwendung als Gießereisand, in Bohrspülung oder als Eiweiß-Binder. Ein weiterer wichtiger Aspekt zur technischen Nutzung ist, dass durch das Quellvermögen ein Austausch der Zwischenschicht-Kationen durch anorganische, aber auch organische Kationen ermöglicht wird.^[67] Dabei wird die Anzahl der austauschbaren Zwischenschichtkationen durch die sogenannte Kationenaustauschkapazität (KAK) angegeben. Diese ist nach Formel 1 zu

$$\text{KAK} = 1000 \frac{\bar{\xi}}{\bar{M}}$$

$\bar{\xi}$: Mittlere Schichtladung pro Formeleinheit

\bar{M} : Mittleres Molekulargewicht pro Formeleinheit

Formel 1: Kationenaustauschkapazität:

gegeben und besitzt die Einheit meq/100 g.^[68] Die Triebkraft für die Quellung und somit einer Ladungstrennung durch Vergrößerung der Schichtabstände liefert die Hydratation der Kationen und Anionen. Dadurch ergibt sich, dass nur Moleküle mit hohen Dielektrizitätskonstanten bzw. Moleküle die zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind zwischen die Schichten eingelagert und somit eingetauscht werden können. Erfolgreich ins Silikat eingebracht wurden Onium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Ammonium-Verbindungen. Als besonders geeignet haben sich v.a. n-Alkylammonium-Ionen erwiesen, wobei die Bindungsfestigkeit in der Reihenfolge tertiäres, sekundäres, primäres Ammonium-Ion zunimmt. Durch den Ionentausch können unpolare organische Reste in das Silikat eingebracht werden, wodurch die Verträglichkeit mit polymeren Matrices verbessert wird und Schichtsilikate somit als mechanische Verstärkung in Polymer-Kompositen genutzt werden können.^[69, 70] Durch den Kationentausch wird nicht nur die Polarität des Schichtsilikates verändert, sondern auch der Schichtabstand im organophilen Schichtsilikat (OSS) vergrößert, wodurch eine Interkalation von Monomeren oder Polymeren erleichtert wird. Das Ausmaß der Schichtaufweitung hängt dabei im Wesentlichen von der Länge des Alkylrestes im n-Alkylammonium-Ion und von der Schichtladung des Schichtsilikates ab. Ist die Schichtladung niedrig, so liegen die Alkylketten des Ammoniumtensids lateral zwischen den Schichten und die Schichtaufweitung ist sehr gering. Mit steigender Schichtladung kommt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen negativer Silikatschicht und positiver Kopfgruppe des Modifikators zum Tragen und dieser richtet sich zunehmend auf (Fall C und D in Abbildung 1.14). Dadurch kommt es schon bei kleinen Alkylresten zu einer Vergrößerung des Schichtabstandes. Bemerkenswert ist, dass die Schichtaufweitung dabei abhängig von der Parität der Alkylkette ist. Wird die Alkylkette von einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen auf eine gerade Anzahl verlängert nimmt der Schichtabstand deutlich zu, während eine Verlängerung von einer geraden Kohlenstoffanzahl auf eine ungerade sich kaum bemerkbar macht. Dies lässt sich ebenfalls anhand der Abbildung 1.14 erklären. Durch das Aufrichten des Alkylrestes und deren Zickzack-Konformation kann die endständige CH₃-Gruppe nur bei einer geraden Anzahl

Kohlenstoffatomen in den Si-O-Sechsring eintauchen. Beim Übergang auf eine ungerade C-Atomanzahl ist dies nicht mehr möglich und die Schichten werden um einen vollen van-der-Waals-Radius der CH₃-Gruppe auseinander gedrückt.^[70]

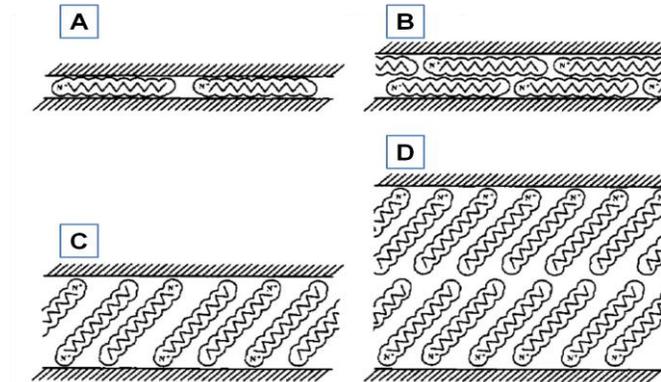


Abbildung 1.14: Anordnungsmöglichkeiten des Modifikators im Zwischenschichtbereich; laterale Orientierung als Monolayer (A) bzw. Bilayer (A); paraffin-artiger Monolayer (C) bzw. Bilayer (D) (Quelle: R. Vaia).^[69]

Bei diesem Modell handelt es sich allerdings um eine idealisierte und vereinfachte Vorstellung der Alkylrestanordnungen.

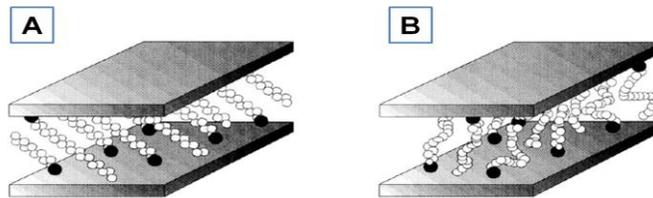


Abbildung 1.15: Unterschiedliche Anordnung der Modifikator-Alkylreste im Zwischenschichtbereich; *all-trans*-Konformation (A) und Kettenanordnung mit *gauche*-Konformation (B) (Quelle: R. Vaia).^[69]

Vaia zeigte mittels FTIR- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen, dass diese geordnete *all-trans*-Konformation mit steigender Temperatur und sinkender Kettenlänge bzw. Packungsdichte verloren geht und zunehmend *gauche*-Konformationen auftreten. Dadurch kann die Zwischenschichtstruktur und die molekulare Umgebung des Modifikators stark variieren (s. Abbildung 1.15).^[69]

In dieser Arbeit wurde der Na-Montmorillonit *Nanomer® PGV* der Firma Nanocor als Basis zur Organophilierung verwendet. Als Tensid zum Kationenaustausch wurden Octadecylammonium-Ionen, die *in-situ* durch Zugabe von Octadecylamin und konzentrierter Salzsäure erzeugt wurden.

Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite

Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, hat das Aspektverhältnis der Füllstoffpartikel einen großen Einfluss auf die späteren Eigenschaften der Komposite.^[50, 71, 72] Aus diesem Grund eignen sich Schichtsilikate mit ihrem hohen Aspektverhältnis als Nanofüllstoffe bei der Darstellung von Nanokomposite besonders gut. Diese zeigen verbesserte mechanische sowie thermische Eigenschaften^[46, 73] und verbesserten Flammenschutz.^[74] Des Weiteren führt die Verlängerung der Diffusionswege (s. Abbildung 1.16) zu einer Barriere-Wirkung^[52] sowohl gegenüber Gas- und Flüssigkeitspermeation^[51], als auch gegen Elektronendurchschläge.^[75] Pionierarbeit auf dem Gebiet der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite (PCN) leisteten in den 1980iger Jahren Forscher des TOYOTA Research Centers auf Basis von Polyamid 6 und modifiziertem Montmorillonit.

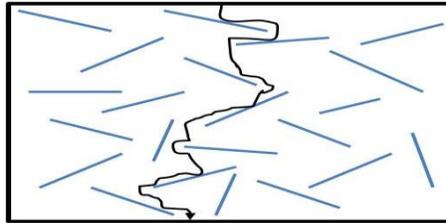


Abbildung 1.16: Schematische Erläuterung der Barrierewirkung schichtförmiger Füllstoffe durch Verlängerung des Diffusionsweges.

Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite können abhängig vom eingesetzten Polymer nach den in Kapitel 1.2 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. So wurden nach dem Lösungsblendverfahren mit organischen Lösungsmitteln z.B. Nanokomposite auf Basis von Polypropylen oder Polystyrol dargestellt.^[74] Da allerdings große Mengen an Lösungsmitteln anfallen, sind hier Nanokomposite auf Basis wasserlöslicher Polymere für den Kunststoffverarbeiter interessanter. Polyvinylalkohol^[76, 77], Polyethylenoxid^[78], sowie Polyvinylpyrrolidon^[79], aber auch Gelatine^[80], welches unter Erwärmen ebenfalls wasserlöslich wird, stellen literaturbekannte Vertreter für Schichtsilikat-Nanokomposite dar.

Mittels Schmelzcompounding (Schmelzinterkalation) wurden u.a. Thermoplaste wie Polyamid 12^[68], Polypropylen^[81, 82], aber auch Gummis wie z.B. Styrol-Butadien-Kautschuk^[83] mit organophilen Schichtsilikat compounding.

Mit dem *in-situ*-Polymerisationsverfahren wurden 1961 durch *Blumstein* zum ersten Mal in unmodifizierten Smektiten interkalierte ungesättigte Monomere wie Acetonitril und Methyl-

methacrylat homopolymerisiert. Der allererste Nanokomposit auf Basis von organophilen Schichtsilikaten und Polyamid 6 wurde durch eine *in-situ*-Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactam hergestellt. Generell stellt dieses Verfahren das Mittel der Wahl zur Darstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen mit duroplastischen Polymeren wie Polyurethan^[84] oder Epoxidharz dar.^[85-92]

Unabhängig von den Herstellungsverfahren der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite existieren je nach Kompatibilität zwischen der Matrix und den Füllstoffpartikeln drei Gleichgewichtszustände.

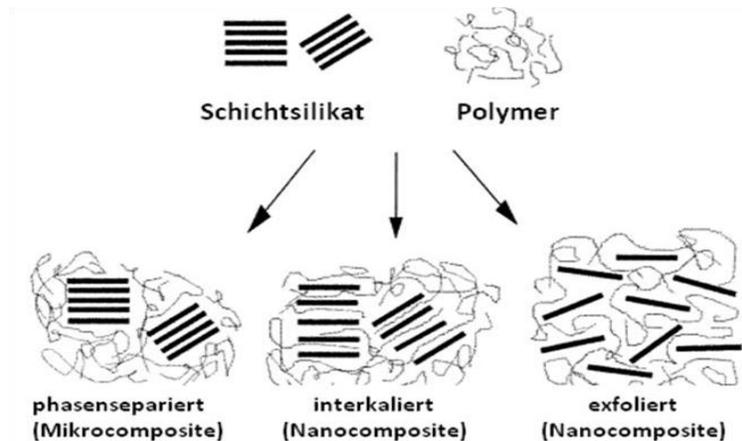


Abbildung 1.17: Mögliche Strukturformen in Schichtsilikat-Nanokompositen.^[46]

Sind Füllstoff und Polymer vollständig unverträglich können das Polymer bzw. die Monomere bei der *in-situ*-Polymerisation nicht in den Zwischenschichtraum diffundieren und die organophilen Schichtsilikatpartikel werden von der Matrix verkapselt; es liegt ein konventioneller enkapsulierter Zustand vor. Bei mäßiger Kompatibilität kann das Schichtsilikat von der Matrix durchdrungen werden, zur Auflösung der geordneten Struktur reicht die Kompatibilität allerdings noch nicht aus. Dieser Zustand wird interkaliert genannt. Im optimalen Fall eines Nanokomposits besitzen die Partikel ein Maximum an Oberfläche. Dies ist bei Schichtsilikaten dann der Fall, wenn dieser delaminiert im Polymeren vorliegt. Dieser exfoliierte Zustand ist in Abbildung 1.17 rechts abgebildet.^[87, 93] Welcher dieser Zustände im Nanokomposit vorliegt, ist wie oben beschrieben eine Folge der Verträglichkeit zwischen Polymermatrix und Füllstoff. Vaia untersuchte den Prozess der Interkalation und Exfolierung unter thermodynamischen Aspekten. Thermodynamisch gesehen laufen chemische Prozesse spontan ab, wenn es sich um einen exergonischen Prozess handelt, d.h. die Änderung der Freien Enthalpie muss negativ sein. Treten Polymerketten in den Zwischenschichtraum der Silikate ein verlieren sie an

Bewegungsfreiheit und bekommen einen gewissen Grad an Orientierung aufgezwungen. Diese Fixierung der Polymerketten macht sich thermodynamisch in einer Erniedrigung der Entropie bemerkbar. Diesem Entropieverlust tritt ein Entropiegewinn entgegen, der durch die, von der Interkalation der Polymerketten verursachte Schichtaufweitung bedingt ist. Durch die Erhöhung des Schichtabstandes gewinnen die Tensidmoleküle des organophilen Schichtsilikates an Bewegungsfreiheit. Allerdings hängt das Ausmaß der Kompensation wesentlich von der Packungsdichte der Silikatmodifikatoren ab. Schichtsilikate mit hohen Kationenaustauschkapazitäten haben zur Folge, dass nach der Modifizierung die Tensidkonzentration zwischen den Schichten zu hoch ist und ein Eindringen von Polymerketten somit erschwert wird.^[94]

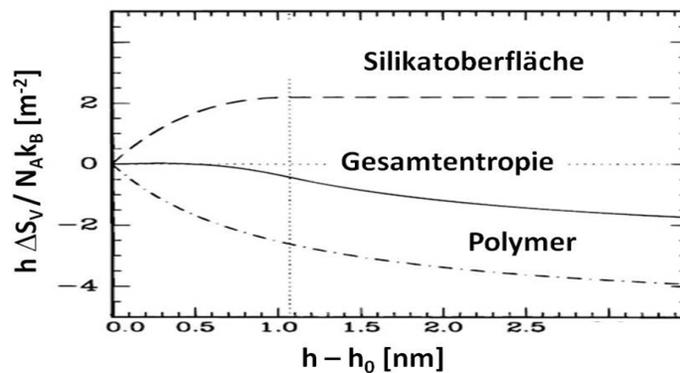


Abbildung 1.18: Änderung der Entropie gegen den Schichtabstand; oben: Entropiegewinn des Silikates; Unten: Entropieverlust der Polymerketten; Mitte: Gesamtbilanz der Entropie; Theoretische Berechnung nach Vaia.^[95]

Nach Vaia kann der Entropiegewinn durch alleinige Erhöhung der Konformationsfreiheit der Silikatmodifikatoren den Entropieverlust, wie in Abbildung 1.18 zu sehen ist, nicht vollständig kompensieren. Damit eine Interkalation oder sogar Exfolierung stattfinden kann, muss die negative Entwicklung der Gesamtentropie durch enthalpische Faktoren ausgeglichen bzw. überkompensiert werden. Eine Steigerung der Enthalpie wird durch Wechselwirkung zwischen den beteiligten Komponenten erzielt. Dabei sind folgende drei Wechselwirkungen zu beachten:

- Polymer – Silikat
- Polymer – Oberflächenmodifikator
- Silikatoberflächen – Modifikator

In Abbildung 1.19 sind exemplarisch die Änderungen der Freien Enthalpie in Abhängigkeit des Schichtabstandes für Systeme unterschiedlicher Polymermatrix-Füllstoff-Affinitäten dargestellt. Hierbei sind drei grundsätzliche Systeme differenzierbar. System **a** stellt ein System dar, welches

unabhängig vom Zwischenschichtabstand immer eine positive Freie Enthalpie besitzt und somit eine Interkalation des Polymers in die Schichtstruktur energetisch nicht begünstigt ist. Dieses Modell stellt ein unmischbares System dar, welches enkapsulierte Schichtsilikat-Partikel enthält.

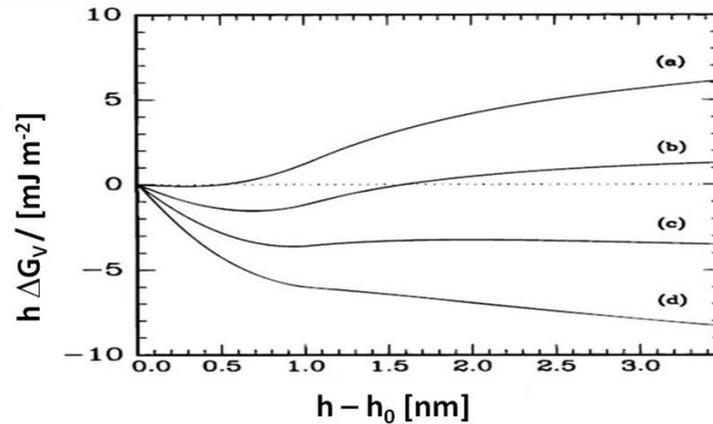


Abbildung 1.19: Änderung der Freien Enthalpien in Abhängigkeit des Schichtabstandes für unmischbare Systeme (a); interkalierbare Systeme (b; c) und exfolierbare Systeme (d).^[96]

Beispiel **b** und **c** in der Abbildung sind exemplarisch für Systeme, die eine Interkalation favorisieren. Dabei können die beiden Kurven in ihren Eigenschaften weiter unterteilt werden. Kurve **b** besitzt genau ein Minimum der Freien Enthalpie bei einem definierten Schichtabstand. Bis zu diesem Punkt sind nur geringe oben genannte Wechselwirkungen notwendig, um in das Silikat interkalieren zu können. Wird dieses Minimum erreicht wird eine weitere Einlagerung von Polymerketten erschwert bzw. verhindert. Beim zweiten Fall **c** handelt es sich bei diesem Punkt der Kurve lediglich um ein lokales Minimum, d.h. es existiert ein weiteres globales Minimum. Anschaulich lässt sich dies dadurch erklären, dass auch hier eine Interkalation bis zum lokalen Minimum zugehörigen Schichtabstand favorisiert ist, dann aber durch Aufbringen äußerer Energien, wie z.B. Scherkräfte oder (Reaktions-) Wärme, eine weitere Schichtaufweitung bewirkt werden kann. Es entstehen Füllstoffmorphologien, die zwischen denen der Interkalation und Exfolierung liegen. Die unterste Kurve **d** in Abbildung 1.19 zeigt ein nur schwach ausgeprägtes lokales Minimum, nach welchem die Kurve stetig mit wachsendem Schichtabstand weiter abnimmt. Hier ist nicht nur eine Interkalation begünstigt, sondern die PolymerSchichtsilikat-Affinität ist so hoch, dass eine Exfolierung der Silikatschichten erfolgt.

Epoxid-Schichtsilikat-Nanokomposite

Epoxidharz-Schichtsilikat-Nanokomposite wurden in der Literatur erstmals durch *Lan* und *Kaviratna* beschrieben und werden bis heute aus den in Kapitel 1.2 ausführlich erläuterten Gründen meist mittels *in-situ*-Polymerisation dargestellt.^[97-99] Die Thermodynamik bei den Epoxidharz-Schichtsilikat-Kompositen entspricht in den meisten Fällen den in Abbildung 1.19 gezeigten Verläufen **b** und **c** der Freien Enthalpie. Ein Einbringen von Scherkräften und somit des fehlenden Energiebeitrags zur Exfolierung mittels Extrusion ist nicht möglich, da duroplastische Werkstoffe unschmelzbar sind, und ein Compoundieren somit zwischen dem organophilen Schichtsilikat und den Monomeren erfolgen muss. Dies erschwert die Exfolierung bei Duroplast-Schichtsilikat-Kompositen im Gegensatz zu thermoplastischen Vertretern.^[100] Um die Energiebarriere zwischen interkaliertem Zustand und Exfolierung dennoch zu überwinden, gab es in der Vergangenheit verschiedene Ansätze. Ein kleiner Energieeintrag ist durch Schermischen möglich. Hierbei werden mittels Hochscherdispergatoren, Hochgeschwindigkeitsdissolvern, Hochdruckmischern oder Walzwerken Scherkräfte beim Mischen der Harz-/ Härter-Komponenten mit dem organophilen Schichtsilikat zugeführt, die allerdings bei weitem nicht das Ausmaß derjenigen Scherkräfte, die bei Extrusion auftreten, erreichen.^[56, 87] Eine in der Fachliteratur häufig angewandte Methode, die aber für eine industrielle Nutzung fragwürdig ist, ist ein zusätzlicher Energieeintrag durch Ultraschallbehandlung.^[87, 88] Die durch die Behandlung mit Ultraschallwellen erzielte (Teil-) Exfolierung kann durch Aufschlännen des Schichtsilikats in Aceton verbessert werden. Eine anschließende Zugabe einer Epoxidharz-Aceton-Mischung führt nach Entfernen des Lösungsmittels und nach Beendigung der Härtingsreaktion zu vollständig exfolierten Strukturen.^[86, 90] Weitere Strategien sind in der Reaktionskinetik von Epoxidharz-Schichtsilikat-Mischungen begründet, die bei der *in-situ*-Polymerisation in die der Zwischenschicht- und die der Matrix-Polymerisation unterteilt werden muss. Bei der *in-situ*-Polymerisation wird das Schichtsilikat in der Reaktivmasse gequollen und aus diesem gequollenen Zustand anschließend die Polymerisation eingeleitet. Während dem Quellvorgang diffundiert das Harz bzw. der Härter bei ausreichender Kompatibilität mit dem OSS auf Grund von Konzentrationsgradienten zwischen den Zwischenschichträumen und der Partikel-Peripherie in die Silikatpartikel bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustands ein (vgl. Kurve **b** bzw. **c** der Abbildung 1.19).

Beim Einsetzen der Polymerisation reagieren die Monomere ab, wodurch es zwischen den Schichten zu einer Polaritätsabnahme kommt, was wiederum zu einem nachträglichen Diffusionsvorgang zwischen die Schichten führt.^[85] Inwieweit es ausschließlich zu einer Interkalation kommt oder eine Exfolierung eintritt ist vom Verhältnis der Zwischenschichtpolymerisationsgeschwindigkeit zu derjenigen der Matrix abhängig.^[89, 91] Eine Separation der Schichten muss dabei vor Erreichen des Gelpunktes erfolgen, da ansonsten die Viskosität der die Partikel umgebenden Matrix zu groß wird und ein weiteres Auseinandertreiben unmöglich wird.^[92] Mehrere Faktoren können hierbei die Zwischenschichtpolymerisation und somit den Grad der Exfolierung mehr oder minder stark beeinflussen:^[85]

- Organophiles Schichtsilikat (Pulverfeinheit, Ladungsdichte, Natur des Modifikators)
- Härtingsbedingungen
- Polarität (s. oben)
- Harz
- Härter

Der eigentlichen Harzkomponente ist für das Ausmaß einer angestrebten Exfolierung nur ein geringer Einfluss zuzuschreiben. Unterschiedliche Viskositäten bei verschiedenen Harzen haben anfangs einen kleinen Einfluss bei der Prä-Interkalation des Harzes zwischen die Schichten. Mit fortlaufender Reaktion nimmt allerdings die Viskosität des Gesamtsystems zu, wobei ein nachträgliches Diffundieren des Harzes zunehmend von der Matrix kontrolliert wird.^[87, 92] Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Zwischenschicht bleibt daher fast unbeeinflusst von der Natur der Harzkomponente. Einen entscheidenden Einfluss zur Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit besitzt die Natur und somit die Reaktivität des Epoxidhärterers. Um die Benachteiligung der Zwischenschicht zu vermeiden, muss eine ausreichende Diffusion des Härterers zwischen die Schichten gewährleistet sein. Dies kann durch Optimierung der Härtungstemperatur sichergestellt werden.^[101] Eine ungenügende Diffusion von Epoxidharz und Härterkomponente kann auch seine Ursache in der Größe der Silikatpartikel haben. Je kleiner der Partikel, desto schneller ist eine Diffusion der Monomere zum Zentrum des Partikels hin und somit eine Aufweitung der Schichten im Laufe der Polymerisation möglich.^[87] Einen sehr großen Effekt besitzt die organophile Modifikation des Schichtsilikates. Dabei spielt einerseits die Anzahl der Modifikatormoleküle, gesteuert durch die Ladungsdichte des Schichtsilikates (KAK) sowie die Natur des Tensids eine große Rolle. Generell sind Schichtsilikate kleiner bis mittlerer

Kationenaustauschkapazitäten (z.B. Hectorit, Montmorillonit) besser geeignet als Vertreter hoher Ladungsdichten (Fluorhectorit, Vermiculit).^[87, 89, 102] Dies ist in dem zur Diffusion benötigten freien Volumen, welches mit zunehmender Ladungsdichte und somit einer zunehmenden Anzahl an Tensidmolekülen im Zwischenschichttraum abnimmt, begründet. *Zilg* untersuchte anhand von n-Alkylammonium-Ionen den Einfluss der Alkylkettenlängen in Epoxidharz-Schichtsilikat-Compounds. Hierbei zeigte sich, dass ab einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen keine signifikanten Änderungen der mechanischen Eigenschaften mehr erfolgten. Somit muss eine Grenzkettenlänge überschritten werden, um eine ausreichende Benetzung des Silikat-Zwischenraumes mit Epoxidharz und Härter zu erreichen. Aber nicht nur die Länge des Alkylrestes, sondern auch dessen Anzahl hat einen entscheidenden Einfluss auf die Aufweitung der Schichten während des Polymerisationsprozesses. *Pinnavaia et al* postulierte, dass die Acidität des Ammoniumions unter Erhitzung eine Homopolymerisation des Epoxidharzes zwischen den Schichten katalysieren und somit eine zusätzliche treibende Kraft für eine Schichtaufweitung und somit Exfolierung darstellen könne. Da mit zunehmendem Alkylierungsgrad des Ammoniumions die Acidität abnimmt, ist die Befähigung zur Katalyse einer Homopolymerisation mit zunehmender Anzahl Alkylketten vermindert:

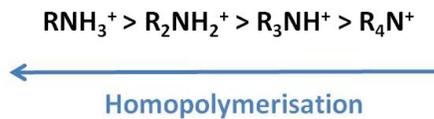


Abbildung 1.20: Abhängigkeit der Homopolymerisationskatalyse vom Substitutionsgrad des Ammoniumions.

Mittels DSC-Analytik konnte *Pinnavaia* zwei exotherme Prozesse feststellen. Der bei der niedrigeren Temperatur ablaufende Prozess ist der katalytischen Homopolymerisation und derjenige bei der höheren Temperatur erfolgende Prozess der Matrix-Polymerisation zuzuordnen.

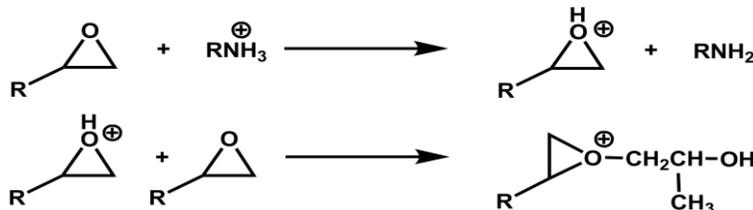


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung der sauer katalysierten Homopolymerisation.

Für die Homopolymerisation wurde der in Abbildung 1.21 gezeigte Katalysemechanismus angenommen.^[103, 104]

Neben der Acidität des Schichtsilikat-Modifikators können zusätzlich funktionelle Gruppen, die in den Alkylresten des Tensids enthalten sein können, die Zwischenschicht-Polymerisation katalysieren und somit das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten zu Gunsten einer Exfolierung verschieben. Diese funktionellen Gruppen können im Idealfall direkt mit dem Oxiranring der Harzkomponente, oder mit dem, im Fall einer Anhydridhärtung, Vernetzungsreagenz reagieren (s. Abbildung 1.22). Für die Einführung solcher funktioneller Gruppierungen bieten sich N-Hydroxyethyl-Alkylamine an. Durch die Wahl des Alkylrestes kann die zur Benetzung der Silikatoberfläche benötigte Schichtaufweitung und die Absenkung der Oberflächenenergie erzielt werden, während durch die Hydroxylgruppen die zur Katalyse befähigte Funktionalität in den Zwischenschichtraum eingeführt werden können.^[87, 105]

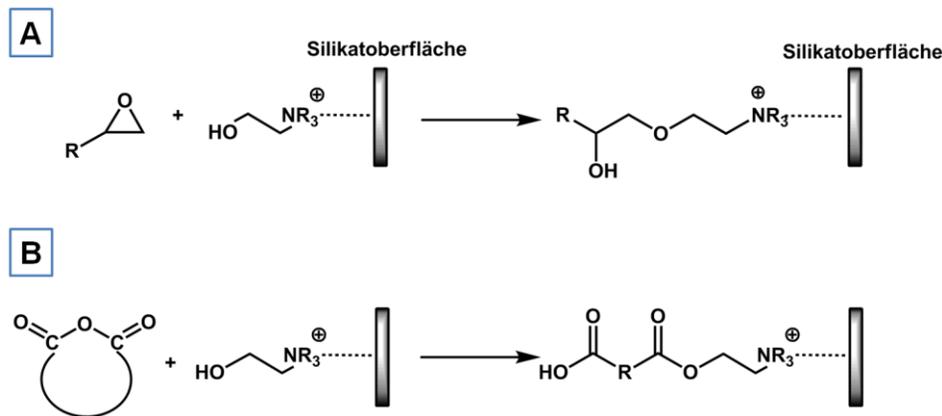


Abbildung 1.22: Zwischenschichtkatalyse durch funktionelle Tenside (hier Hydroxyl-Funktionalisiert); A: Katalyse durch Angriff auf das Epoxid, B: Erhöhung der Härter-Nukleophilie durch Ringöffnung des Anhydridhärter.

Durch Katalyse von Zwischenschichtreaktionen ist somit ein effektives Mittel zur Schichtaufweitung, die schneller als die Gelierung der peripheren Reaktivmatrix abläuft, gegeben. So kann eine Interkalation mit großen Schichtabständen bis hin zur vollständigen Exfolierung einzelner Silikatschichten in der Matrix erzielt werden.

1.2.2 Dryblends aus epoxidiertem Sojabohnenöl und organophilem Montmorillonit

Wie im vorangegangenen Kapitel 1.2.1 beschrieben, ist eine Exfolierung von Schichtsilikat in Epoxidharz nur schwer und unökonomisch zu erreichen. Um die Verwendung von Lösungsmitteln und Ultraschall zu umgehen, muss daher ein enthalpischer Beitrag erfolgen. Diese weitergehende Kompatibilisierung zwischen organophilem Schichtsilikat und Matrix kann einerseits ausgehend von der Matrix erfolgen, andererseits durch zusätzliche Behandlung des Füllstoffes erbracht werden.

Zilg evaluierte bei der Darstellung von Epoxidharz-OSS-Nanokompositen eine Versteifung der Compounds durch das organophile Schichtsilikat, die allerdings auf Kosten der Zugfestigkeit gewonnen wurde. Es wurde angenommen, dass auf Grund mangelnder Kompatibilität zwischen dem Füllstoff und der Matrix interne Spannungen während dem Härtingsprozess induziert werden, die sich beim Anlegen externer Spannungen additiv verhalten. Dadurch liegt eine höhere reale Spannung am Probenkörper an, was wiederum zu einem früheren Versagen des Materials führt. Abhilfe konnte durch anteiligen Ersatz der Epoxidharzkomponente durch epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO) geschaffen werden.^[106, 107]

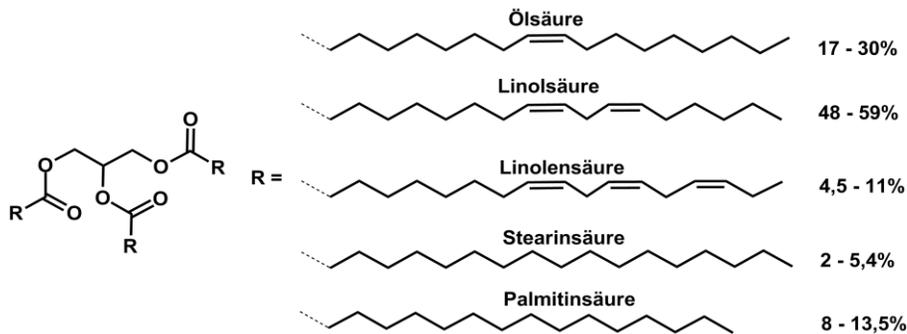


Abbildung 1.23: Hauptsächlich vorkommende Triacylglyceride im Sojaöl.^[108]

Sojaöl ist ein aus Sojabohnen gewonnenes pflanzliches Öl, welches wie in Abbildung 1.23 zu sehen ist, ein Gemisch aus verschiedenen gesättigten und ungesättigten Triacylglyceriden darstellt. Die Öl-, Linol- und Linolensäure stellen die ungesättigten Vertreter der Hauptkomponenten des Sojabohnenöls dar, worin die darin enthaltenen C-C-Doppelbindungen oxidierbar sind. Großtechnisch werden die olefinischen Bindungen durch die sogenannte Prileshajev-Epoxidation in Oxirangruppen überführt. Abbildung 1.24 zeigt eine exemplarische Reaktionsgleichung der Prileshajev-Reaktion. Hierbei wird durch das gleichzeitige Vorliegen von 70 %iger H_2O_2 und Ameisensäure *in-situ* eine mineralische Peroxosäure gebildet, die anschließend die C-C-Doppelbindung zum Oxiran oxidiert.

Epoxidiertes Sojabohnenöl ist ein aus der PVC-Technologie bekanntes und bewährtes Additiv zur Steigerung der Prozessierbarkeit, der Stabilität und der Flexibilität und konnte bei den Arbeiten von Zilg die Zugfestigkeit von Epoxidharz-Schichtsilikat-Nanokompositen steigern.

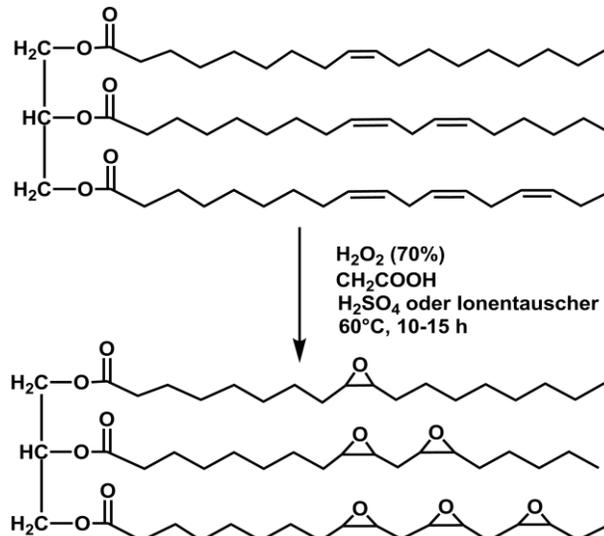


Abbildung 1.24: Prileshajev-Epoxidierung zur industriellen Darstellung epoxidierter Pflanzenöle.^[109]

Offensichtlich konnten die induzierten internen Spannungen in der Grenzphase zwischen Epoxidharzmatrix und Füllstoffpartikeln vermindert und somit das System kompatibelisiert werden.^[106, 107] Anstelle des direkten anteiligen Ersatzes von Epoxidharz durch das Epoxidierte Sojabohnenöl besteht die Möglichkeit, im Vorfeld das ESO auf das organophile Schichtsilikat aufzuziehen. In diesen sogenannten Co-Interkalationsverbindungen oder Dryblends (DB) diffundiert das ESO während des Mischungsprozesses bzw. Aufsprühens zwischen die Schichten ein und führt zu einer zusätzlichen Schichtaufweitung.^[110, 111] Mit diesen co-interkalierten Füllstoffen können bei der Verarbeitung organophile Schichtsilikate ins System gebracht werden, die zwischen den Schichten Epoxidgruppen enthalten und somit schon vor einem Quellungsprozess (Prä-Interkalationsschritt) zur Vernetzung benötigte funktionelle Gruppen zwischen den Schichten aufweisen.

- Siliziumdioxid

Das einfachste Gerüstsilikat ist das natürlich vorkommende (z.B. Sand, Quarz, Kieselerde) aber auch synthetisch zugängliche Silika (Siliziumdioxid). Die Grundbausteine sind wie im Schichtsilikat SiO_4 -Tetraeder, die allerdings zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft sind.^[112, 113] Silika besitzt eine sehr vielfältige Struktur und kann in kristalline, glasartige und amorphe Strukturen weiterklassifiziert werden. Beim kristallinen Siliziumdioxid existieren mehrere polymorphe Formen, die thermisch ineinander überführbar sind. In Abbildung 1.25 ist die Polymorphie des Siliziumdioxids schematisch dargestellt.

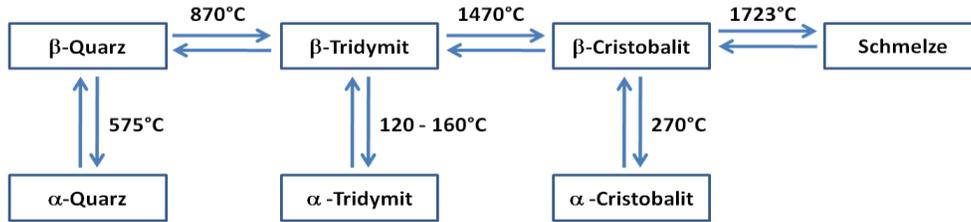


Abbildung 1.25: Polymorphie des kristallinen Siliziumdioxids.

Die vertikalen Phasenübergänge stellen displazive Übergänge dar. Hierbei kommt es lediglich zu leichten Atomverschiebungen, wodurch diese Phasenumwandlungen in der Regel schnell ablaufen. Die horizontalen Übergänge der SiO_2 -Modifikationen sind rekonstruktive Phasenumwandlungen, in denen es zum Bruch bestehender und zur Bildung neuer Bindungen kommt. Diese Übergänge sind kinetisch stark gehemmt und verlaufen daher sehr langsam.^[114]

Amorphes SiO_2 kommt natürlich in Form von Kieselerde bzw. Kieselgur vor. Technisch wichtiger sind allerdings die synthetischen amorphen Verbindungen, die folgendermaßen dargestellt werden können:

- Sol-Gel-Chemie → Fällungsreaktionen
- Pyrogene Hydrolyse

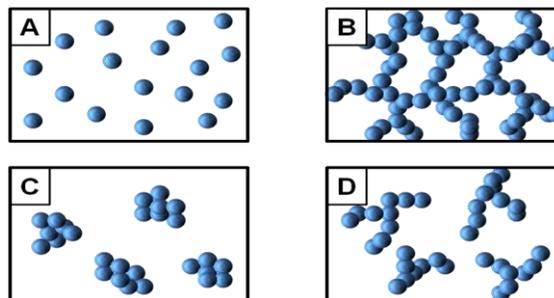


Abbildung 1.26: Unterschiedliche und synthesebedingte Anordnung der SiO_2 -Primärpartikel: (A) Sol; (B) Gel; (C) gefällte Partikel; (D) pyrogenes SiO_2 .

Die Darstellung von amorphem Siliziumdioxid kann wie oben erwähnt, mittels Sol-Gel-Chemie, oder aus der Dampfphase erfolgen. Diese synthetischen Partikel weisen im Allgemeinen sphärische Geometrien mit kleinen Durchmessern und großen spezifischen Oberflächen auf. Je nach Herstellungsart, auf die nachfolgend detaillierter eingegangen werden soll, unterscheiden sich die Anordnungen der Primärpartikel (s. Abbildung 1.26).^[114]

Dampfphasenabscheidung

Wie in Abbildung 1.27 gezeigt erfolgt die pyrogene Hydrolyse zu amorphen Silika in der Dampfphase ausgehend von Siliziumtetrachlorid.

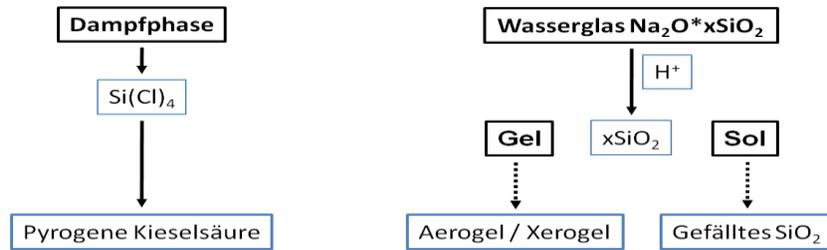


Abbildung 1.27: Darstellungsweisen von SiO₂ als Sol, Gel, oder als Pulver (pyrogene Kieselsäure, gefälltes SiO₂).

Die Hydrolyse kann mittels elektrischem Lichtbogen, Plasma oder durch die in den späten 1930er Jahren entwickelte und 1942 patentierte Flammhydrolyse erfolgen.^[113, 115] Letztere Methode besitzt bei der Gasphasenabscheidung von SiO₂ als einziger Prozess technisch und industriell Relevanz. Das SiCl₄ wird in diesem Prozess kontinuierlich verdampft, mit trockener Luft gemischt und in einem Brenner mit Wasserstoff bei ca. 1000 °C nach folgender Reaktionsgleichung zu SiO₂ umgesetzt (s. Abbildung 1.28):

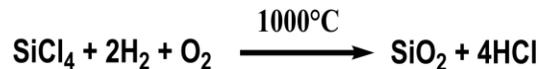


Abbildung 1.28: Flammhydrolyse von Siliziumtetrachlorid zu amorphen SiO₂.

Das entstandene SiO₂ wird über Filtration oder unter Verwendung von Wirbelkammern von der salzsauren Abluft abgetrennt, welche durch Adsorptionssäulen vom HCl befreit wird. Das abgetrennte HCl wird zurück in den Kreislauf geführt, in dem es mit Silizium zu Siliziumtetrachlorid, dem Ausgangsstoff der pyrogenen Kieselsäure, umgesetzt wird^[112-114]. Große Bedeutung hat pyrogene Kieselsäure als Thixotropiermittel, aber auch als Entschäumer^[114].

Sol-Gel-Verfahren

Neben der Flammhydrolyse sind Silika-Partikel über Sol-Gel-Verfahren synthetisierbar. Wie in Abbildung 1.27 gezeigt, werden die Partikel ausgehend von wässrigen Natrium-Silikaten durch ansäuern, meist mit H₂SO₄ gewonnen (s. Abbildung 1.29).



Abbildung 1.29: SiO₂-Gewinnung aus Wasserglas (Sol-Gel-Verfahren).

Je nach Konzentration der Siliziumverbindungen werden Silika-Sole oder –Gele erhalten.^[112-114]

Bei hohen Konzentrationen werden Silika-Gele erhalten. Diese werden zum Teil kommerziell vertrieben und finden technisch als Trocknungsmittel, Adsorber in Säulen, Thixotropiermittel, aber auch im alltäglichen Gebrauch wie z.B. in Zahncreme Anwendung.^[113] Durch Mahlen und Trocknung lassen sich aus diesen Silikagelen poröse Xerogele bilden. Wird das Silika-Gel mit Alkohol gewaschen und dieses somit in ein Silika-Alkogel überführt, kann in einem Autoklaven überkritisch, d.h. bei einer Temperatur und einem Druck oberhalb des kritischen Punktes, getrocknet werden. Als Produkt wird ein hochporöser SiO₂-Feststoff erhalten, dessen Volumen bis zu 94 % aus Poren bestehen kann.^[112, 116, 117]

Bei kleinen Konzentrationen werden anstelle von Gelen Silika-Sole erhalten. Durch weiteres Ansäuern und somit Partikelwachstum kann aus den Solen amorphes SiO₂ gefällt werden. Gefälltes Siliziumdioxid wird v.a. als Verstärkungsmaterial, Trägermaterial oder im Haushalt als Bestandteil von Zahncreme verwendet.^[112-114]

1968 beschrieben *Stöber, Fink und Bohn* ein neues Verfahren zur Darstellung von monodispersen, unporösen und sphärischen SiO₂-Partikeln ausgehend von Siliziumtetraalkoxiden, insbesondere Tetraethylorthosilikat (TEOS) in Alkoholen als Lösungsmittel, v.a. Ethanol. Die Partikelbildung läuft hierbei über eine Zweistufenreaktion. Zuerst erfolgt, wie in Abbildung 1.30 zu sehen ist, eine Hydrolyse des TEOS durch im Alkohol enthaltenes Wasser zum Siliziumtetrahydroxid. Durch eine nachfolgende Polykondensation des Si(OH)₄ entstehen sphärische SiO₂-Partikel mit engen Molekularmassenverteilungen.

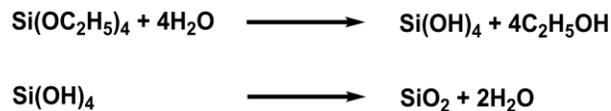


Abbildung 1.30: Stöberverfahren zur Darstellung monodisperser und sphärischer SiO₂-Partikel.

Der Partikeldurchmesser hängt in diesem Verfahren von der Konzentration des TEOS, vom Wassergehalt im Alkohol und der Reaktionstemperatur ab und kann daher sehr kontrolliert eingestellt werden. Des Weiteren kann durch Variation des pH-Wertes die Geschwindigkeit der Teilreaktionen und somit auch der Prozess der Partikelbildung beeinflusst werden. In einem sauren Reaktionsmedium verläuft die Hydrolyse wesentlich schneller und das Intermediat Si(OH)₄ reichert sich an. Somit bilden sich verhältnismäßig viele Primärpartikel, die infolge dieser

Konzentrationssteigerung agglomerieren. Ein dreidimensionales polymerartiges SiO_2 -Gel entsteht. Im basischen Milieu verläuft die Polykondensation hingegen schneller. Es existieren wenige Primärpartikel, die jedoch ständig durch weiteres Anlagern von $\text{Si}(\text{OH})_4$ und anschließender Kondensation wachsen. Als Folge entstehen nichtporöse kugelförmige monodisperse Partikel, die nach dem Erfinder dieser Methode als *Stöber-Partikel* bezeichnet werden.^[118]

SiO_2 -Polymernanokomposite

Kommerzielle SiO_2 -Partikel werden oftmals nach dem Sol-Gel-Verfahren aus Wasser, oder im Falle des Stöber-Verfahrens aus einem Alkohol, als Medium dargestellt. Prozessbedingt besitzen diese Partikel an ihrer Oberfläche Silanolgruppen (Si-OH). Diese Silanolgruppen können hierbei, wie in Abbildung 1.31 dargestellt isoliert, geminal oder vicinal vorliegen.^[113, 119]

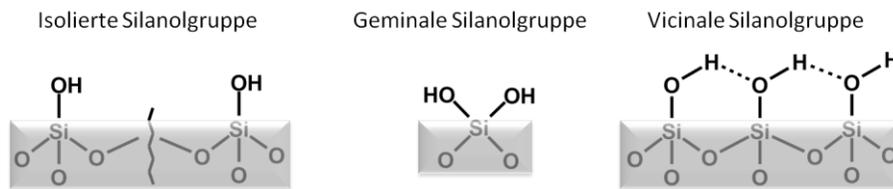


Abbildung 1.31: Schematische Darstellung der Oberflächen-Silanolgruppen.

Durch die sehr polare Oberfläche ist eine Verträglichkeit mit einer Polymermatrix meist sehr schlecht und es kommt, unterstützt durch die Fähigkeit der H-Brückenbildung, zur Aggregation der Partikel und Entmischung von der Polymermatrix. Zur Darstellung von Nanokompositen ist es somit unabdingbar, die Oberfläche der Partikel zu modifizieren. Unter Ausnutzung der eigentlich nachteiligen H-Brückenbildung können SiO_2 -Partikel physikalisch über polare Gruppen wie z.B. Carbonsäuren organophilisiert werden. Eine chemische Modifizierung der Silikapartikel gelingt mit sogenannten Silan-Kupplungsreagenzien. Diese beinhalten mindestens eine hydrolysierbare Gruppe X ($X = \text{Cl}, \text{OEt}, \text{OMe}$), über die eine kovalente Anbindung zur Partikel-Oberfläche erfolgt. Um die Kompatibilität zur Kunststoffmatrix herzustellen, muss darüber hinaus mindestens ein unpolarer Rest im Kupplungsreagenz existieren. Von Vorteil ist, wenn dieser funktionelle Gruppen, die zu einer Reaktion mit der Polymermatrix befähigt sind (z.B. bei Epoxidharzen, Polyurethanen, Vinylesterharzen etc.) enthält.

Aufgrund der einfachen Modifizierung von Siliziumdioxid und der Möglichkeit diese unter milden Bedingungen via Sol-Gel-Verfahren in Anwesenheit eines (Prä-) Polymeren *in-situ* zu

erzeugen, wurde SiO₂ vielfach compoundiert und die resultierenden Materialeigenschaften sind ausführlich literaturbeschrieben. Verbesserung der thermischen, rheologischen und elektrischen Isolations- Eigenschaften, aber auch flamm-schützende Wirkung, Barriereeigenschaften und der Erhalt der optischen Transparenz werden den SiO₂-Partikeln zugeschrieben.^[119] *Pantaleon* und *Zhang* beobachteten bei PMMA-SiO₂-Nanokompositen ebenso eine erhöhte thermische Stabilität, wie *Yao* bei PBT-Kompositen.^[120-122] Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur konnten in Kompositen mit Silika-Partikeln und PI, PLLA, PBT bzw. ungesättigten Polyestern als Matrixmaterial erzielt werden.^[123-126]

Die Vielfältigkeit der Partikeleigenschaften, wie Porosität, Partikeldurchmesser, Oberflächen-modifizierung und die Möglichkeit durch Lösungsmittelaustausch diese feindispersiert und agglomeratfrei in verschiedenen Monomeren als Masterbatches anzubieten^[127] präsentiert eine breite Produktpalette verschiedenster Hersteller. Einige Beispiele sind Ormocer (Anorganisch-organische Hybridpolymere der *Fraunhofergesellschaft*), Highlink (*Clariant*), Aerosil (*Evonik*), Nanopox (Epoxidmasterbatch), Nanoacryl (Acrylatmasterbatch) jeweils von der Firma *nanoresins AG*.^[47] In dieser Arbeit wurden Partikel der Firma *nanoresins AG* dispersiert in Isopropanol (Nanopol XP 20/0319) verwendet.

Ebenfalls ausführlich sind SiO₂-Epoxidharz-Nanokomposite, insbesondere in Bezug auf Zähigkeitserhöhungen beschrieben.^[128-131] Aber auch thermische Charakteristika wie der T_g und die Zersetzungstemperatur werden erhöht.^[132] Des Weiteren ist von *Karmouch* das Potential bei der Verwendung von organophilierten SiO₂-Partikeln in Kombination mit Epoxidharzen als superhydrophobe Beschichtungen für z.B. Rotorblätter von Windkraftanlagen erkannt worden.^[133]

Um die Eigenschaften positiv beeinflussen zu können, ist eine homogene Verteilung der Nanopartikel entscheidend. Die Homogenität der Füllstoffpartikel wird neben der Verwendung von Lösungsmitteln und Ultraschallbehandlung besonders durch die Verwendung oberflächen-modifizierter kolloidaler SiO₂-Epoxidharz-Masterbatches (z.B. Nanopox von der Firma *nanoresins AG*) erzielt.

1.2.3 Böhmit

Böhmit ist ein in der Natur vorkommendes, der Klasse der Oxide und Hydroxide zugehöriges Aluminium-Mineral. Dabei liegt der Böhmit in der γ -Modifikation des Aluminiumoxidhydroxids [γ -AlO(OH)] vor, welches orthorhombisch mit der Raumgruppe *Amam* kristallisiert.^[134, 135] Das Aluminium ist im Kristall oktaedrisch von Sauerstoffatomen und Hydroxidgruppen koordiniert, wobei die AlO₆-Oktaeder über Kanten- und Eckenverknüpfungen Doppelschichten aufbauen.^[136] Diese Doppelschichten wechselwirken über Wasserstoffbrücken miteinander, wodurch eine gute Haftung der einzelnen Doppelschichten erzielt wird.^[137] In folgender Abbildung 1.32 ist die Struktur und der Aufbau der Oktaeder-Doppelschicht schematisch veranschaulicht.^[48]

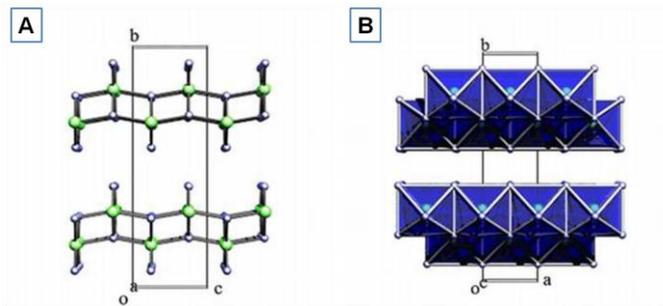


Abbildung 1.32: A: Kristallstruktur von Böhmit (H-Atome übersichtshalber nicht dargestellt); B: AlO₆-Oktaeder-Verknüpfung.^[48]

Neben dem natürlichen Vorkommen des Böhmits, lässt sich dieser synthetisch durch drei verschiedene Darstellungsmethoden gewinnen.^[138] Dadurch sind Böhmit mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften, Morphologien und Kristallitformen, wie z.B. Plättchen, Nadeln, Fasern, Röhrchen zugänglich.^[138-144] Eine erste Synthesestrategie ist die direkte kontrollierte Dehydratation von γ -Al(OH)₃ (Gibbsit/Hydrargillit)^[145]. In Abbildung 1.33 ist die Dehydratisierungsreaktion, die über die Temperatur, die Heizrate und den Druck gesteuert werden kann, schematisch abgebildet.

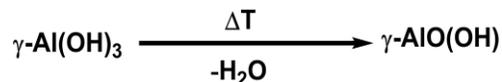


Abbildung 1.33: Reaktionsgleichung der Dehydratation von Gibbsit zum Böhmit.

Bei Temperaturen zwischen 300 °C und 550 °C werden die mit ca. 20 kJ/mol relativ schwachen Wasserstoffbrücken zerstört und eine Phasenumwandlung in γ -Al₂O₃ findet statt, welches sich bei weiterem Tempern ab 1100 °C schließlich in Korund (α -Al₂O₃) umwandelt.^[137, 146]

Neben der Dehydratisierung von Aluminiumtrihydroxiden lässt sich Böhmit durch Ausfällen aus wässrigen Aluminium-Salzlösungen (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3$), oft unter hydrothermalen Bedingungen synthetisch darstellen.^[139, 143, 144, 147] Dabei kann die Fällung sowohl im sauren, aber auch im basischen Milieu erfolgen^[148] (s. Abbildung 1.34). Durch Kontrolle der basischen bzw. sauren Reaktanden und deren Zugabegeschwindigkeiten, sowie der Temperatur und Alterungszeit kann die Geometrie und Kristallinität des böhmitischen Produktes gesteuert werden.^[138]

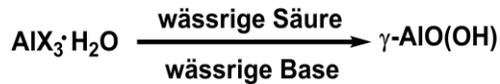


Abbildung 1.34: Fällungsreaktion aus sauren bzw. basischen wässrigen Aluminiumsalzlösungen.

Die dritte Synthesestrategie ist die Darstellung von Böhmit mittels Sol-Gel-Chemie.^[138] Hierbei werden wie in Abbildung 1.35 schematisch dargestellt meist Aluminiumalkoholate mit deionisiertem Wasser hydrolysiert. Dabei entsteht ein Zwei-Phasen-Gemisch, welches einerseits eine alkoholische, andererseits eine wässrige Tonerdehydrat-haltige Phase enthält.^[149]

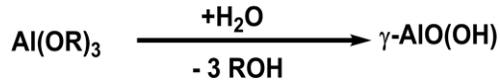


Abbildung 1.35: Sol-Gel-Synthese-Route von Böhmit.

Zur industriellen Herstellung von Böhmit haben sich in den letzten Jahrzehnten mehrere Verfahren etabliert.

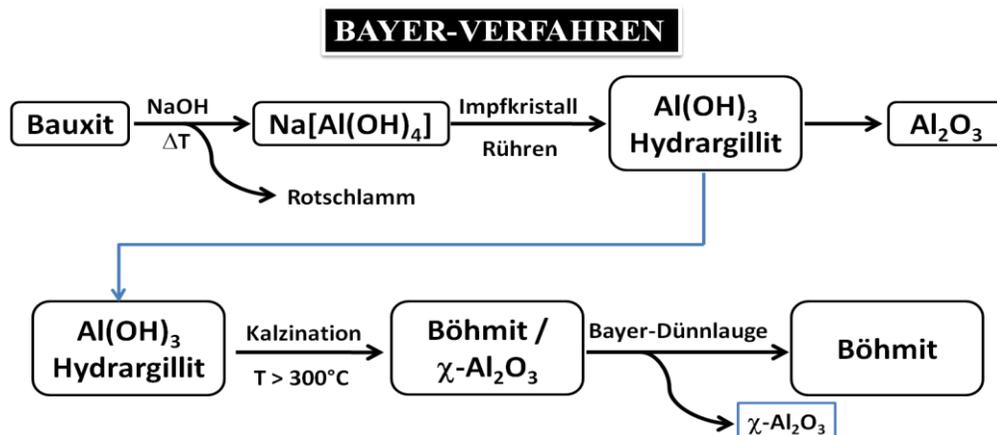


Abbildung 1.36: Prozessschema der Böhmitgewinnung nach dem Verfahren der Vereinigten Aluminiumwerke Aktiengesellschaft aus beim Bayer-Verfahren anfallender Aluminatlauge.

So nutzt die Vereinigte Aluminiumwerke Aktiengesellschaft den beim Bayer-Verfahren zur Darstellung für hochreines Al_2O_3 zur Aluminiumgewinnung, den als Zwischenprodukt anfallenden Hydrargillit.

Im ersten Teilschritt des Bayer-Verfahrens wird Bauxit mittels NaOH bei erhöhten Temperaturen in eine Natriumaluminatlösung überführt aus der anschließend Hydrargillit auskristallisiert wird. Durch anschließende Kalzinierung werden sehr feine Böhmitröhrchen erhalten, die allerdings in einer Matrix aus $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingebettet sind. Dieses Matrixmaterial kann mittels Aluminatlaugen (z.B. einer Dünnlauge aus dem Bayer-Verfahren) aufgelöst werden, wodurch der hochreine Böhmit freigesetzt wird (s. Abbildung 1.36).^[141, 150]

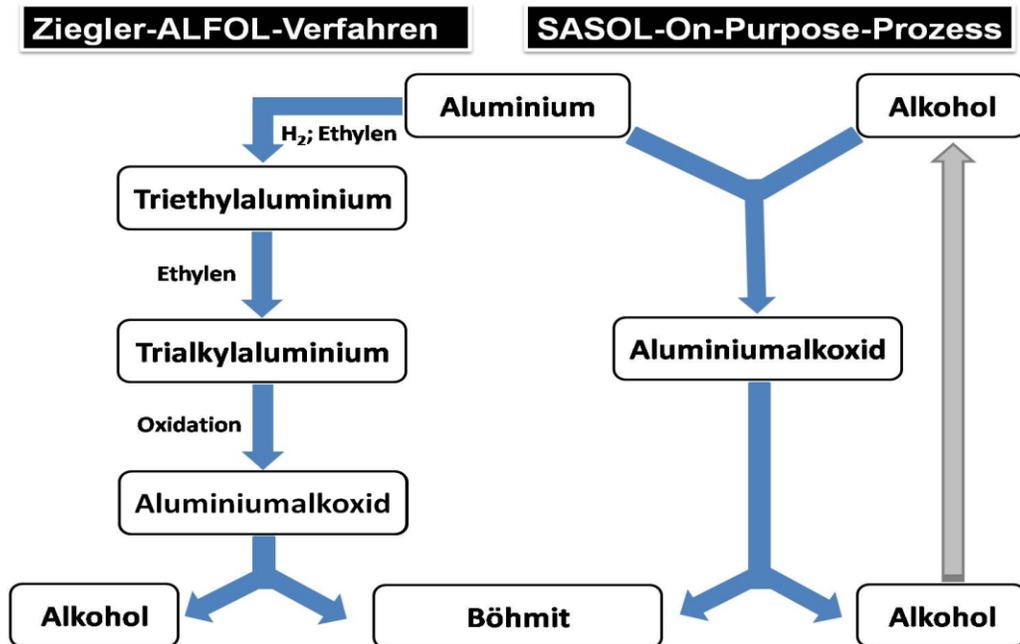


Abbildung 1.37: Böhmitgewinnung mittels Ziegler-ALFOL-Verfahren (links) und dem Sasol-On-Purpose-Prozess (rechts).

Ein weiterer industrieller Prozess, in dem Böhmit als Nebenprodukt anfällt, ist der Ziegler-ALFOL-Prozess zur Herstellung von Fettalkoholen. Durch weitere Reaktion mit Ethylen können so höhere Alkylsubstituenten aufgebaut werden, aus denen nach Oxidation zum Aluminiumalkoxid und anschließender Hydrolyse, höhere Fettalkohole und das Nebenprodukt Böhmit gewonnen werden.^[151-153] Ein direkter Prozess, in dem Böhmit als Hauptprodukt anfällt ist der SASOL-„On-Purpose“-Prozess. In diesem wird aktiviertes Aluminium mit höheren Alkoholen zum Aluminiumalkoxid umgesetzt und nach anschließender Hydrolyse der Böhmit

gewonnen.^[154] Durch den Zugang im industriellen Maßstab gewann der Böhmit Bedeutung bei der Verwendung als Pigment, Katalysatorträger oder zum Flammenschutz.^[141, 150, 155]

Polymer-Böhmit-Nanokomposite

Böhmit kann aufgrund der Natur seiner Oberfläche mit organischen Carbon- oder Sulfonsäuren wechselwirken, wodurch vielzählige Modifizierungsmöglichkeiten gegeben sind.^[156, 157] Die Modifizierung kann beim SASOL-Prozess vor oder nach der Hydrolyse des Aluminiumalkoxids erfolgen. Die in dieser Arbeit verwendeten Böhmit sind von der Sasol bereitgestellt und wurden im Falle des Böhmits OS1 mit *p*-Toluolsulfonsäure bzw. im Falle des Böhmits OS2 mit *p*-Alkylbenzolsulfonsäure oberflächenmodifiziert. Durch die Möglichkeit Böhmit in industriellem Maßstab organophil zu modifizieren, stellt dieser einen interessanten Füllstoff im Kunststoffsektor dar. So wurde Böhmit erfolgreich in zahlreiche Polymere eingearbeitet, wodurch eine Eigenschaftsveränderung erzielt werden konnte. *Diebitz* erkannte aufgrund der Wasserabgabe beim Erhitzen von Böhmit die Wirkung als aktiver Flammenschutz für Polymere, wie z.B. Polyolefine, Polycarbonate, Polyamide, Epoxidharze, Polyvinylchlorid und Polymethacrylate.^[155] Aber nicht nur das thermische Verhalten von Polymeren kann durch den Einsatz von Aluminiumoxidhydroxiden verbessert werden. Durch den Einsatz von Böhmit-Nanostäbchen in Polyamid 6 wurde von einer Steigerung des Speichermoduls E' berichtet.^[158] Eine Versteifung von Polymeren wurde nicht nur bei thermoplastischen Polymeren wie z.B. bei isotaktischem Polypropylen oder Polystyrol^[159, 160] beobachtet, sondern auch bei Polyurethan-Latex oder duroplastischen Harzen.^[144, 161] Am Freiburger Institut für Makromolekulare Chemie wurde im Arbeitskreis von *Mühlhaupt* Böhmit erfolgreich als Katalysatorträger bei der Olefinpolymerisation eingesetzt, wodurch mittels Masterbatchtechnik Polyethylen-Compounds mit bis zu 40 Gew.-% homogen dispergiertem Böhmit dargestellt werden konnten.^[140] Außerdem wurde eine Beeinflussung der Katalysatoraktivität beim Trägern auf Böhmit bei der Ethylenpolymerisation festgestellt.^[162]

2 Aufgabenstellung

2.1 Chemische Exfolierung organophiler Schichtsilikate in Epoxidharz

Bei Epoxidharzen ist eine Exfolierung von Schichtsilikat bisher nur durch Verwendung von Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton bei gleichzeitiger Ultraschallbehandlung erzielt worden.^[86-89]

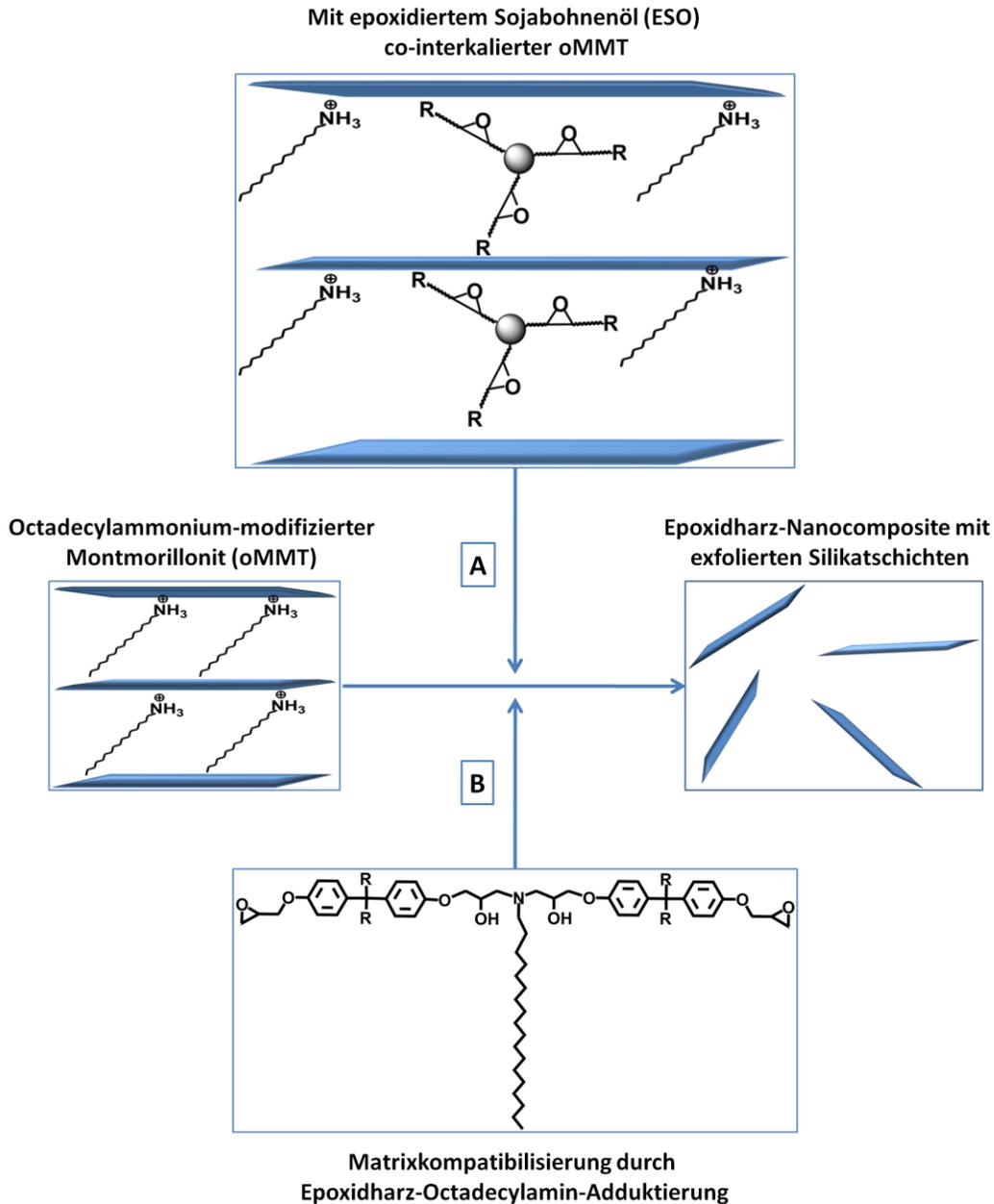


Abbildung 2.1: Möglichkeiten der chemischen Begünstigung zur Exfolierung. A: Co-Interkalation des oMMT mit epoxidiertem Sojabohnenöl (ESO); B: Anpassung der Matrixpolarität an den oMMT:

Dieser Prozess ist aufwendig und durch die Notwendigkeit großer Mengen an Lösungsmitteln unattraktiv. In dieser Arbeit sollte unter Verwendung anhydridgehärteter Epoxidharze basierend auf Bisphenolen und einem mit octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit (oMMT) eine chemische Exfolierung erzielt werden. Zur Realisierung der chemischen Exfolierung wurden die in Abbildung 2.1 schematisch skizzierten Strategien verfolgt.

Der erste Ansatz zur chemischen Exfolierung ist das Einbringen von epoxidiertem Sojabohnenöl (ESO) in einen octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit (Co-Interkalation) und wurde von Erler^[110] bei der Zähmodifizierung von PA6-Schichtsilikat-Nanokompositen beschrieben. Bei dieser Co-Interkalation wird durch Einführen funktioneller Gruppen zwischen die Schichten die Schichtaufweitung weiter erhöht, so dass eine Diffusion der Monomere erleichtert wird (s. Abbildung 2.2).

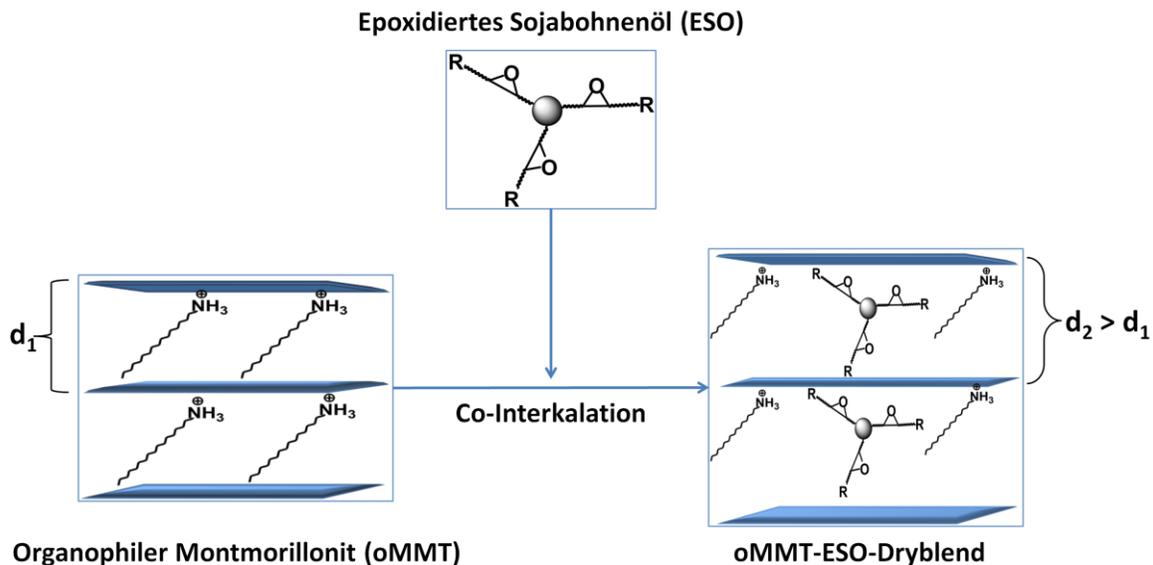


Abbildung 2.2: Konzept der Co-Interkalation von Epoxidierten Sojabohnenöl in den Zwischenschicht-raum eines Octadecylammonium-modifizierten Montmorillonits (oMMT).

Findet durch Quellung des ESO-oMMT-Dryblends (**DB**) in der Härterkomponente in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$, einem Katalysator für die Anhydridhärtung von Epoxiden, eine Zwischenschichtpolymerisation statt (vgl. Abbildung 2.3), wird ein zusätzlicher Beitrag zur Exfolierung geleistet, bevor durch Vernetzung der Matrix die Silikatmorphologie fixiert und somit die Delamination verhindert wird. Ob der Einsatz der Co-Interkalations-Silikate eine neuartige Strategie zur homogenen Dispergierung von exfolierten Schichtsilikaten im Epoxidharz mit verminderter Versprödung eröffnet wurde in dieser Arbeit untersucht.

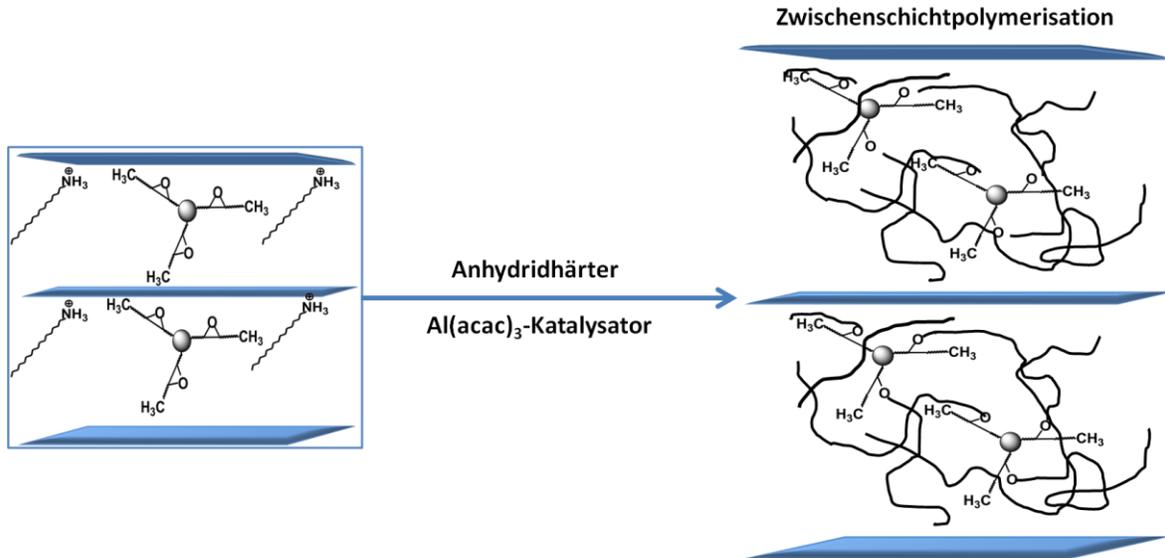


Abbildung 2.3: Katalytische Anhydridhärtung des ESOs zwischen den Schichten des Dryblends.

Ein zweites Konzept zur chemischen Exfolierung wurde ausgehend von der Matrixkomponente verfolgt. Hierbei wird die Polarität des Epoxidharzes durch Adduktierung einer organischen Komponente an die des oMMT angepasst (Schema in Abbildung 2.4).

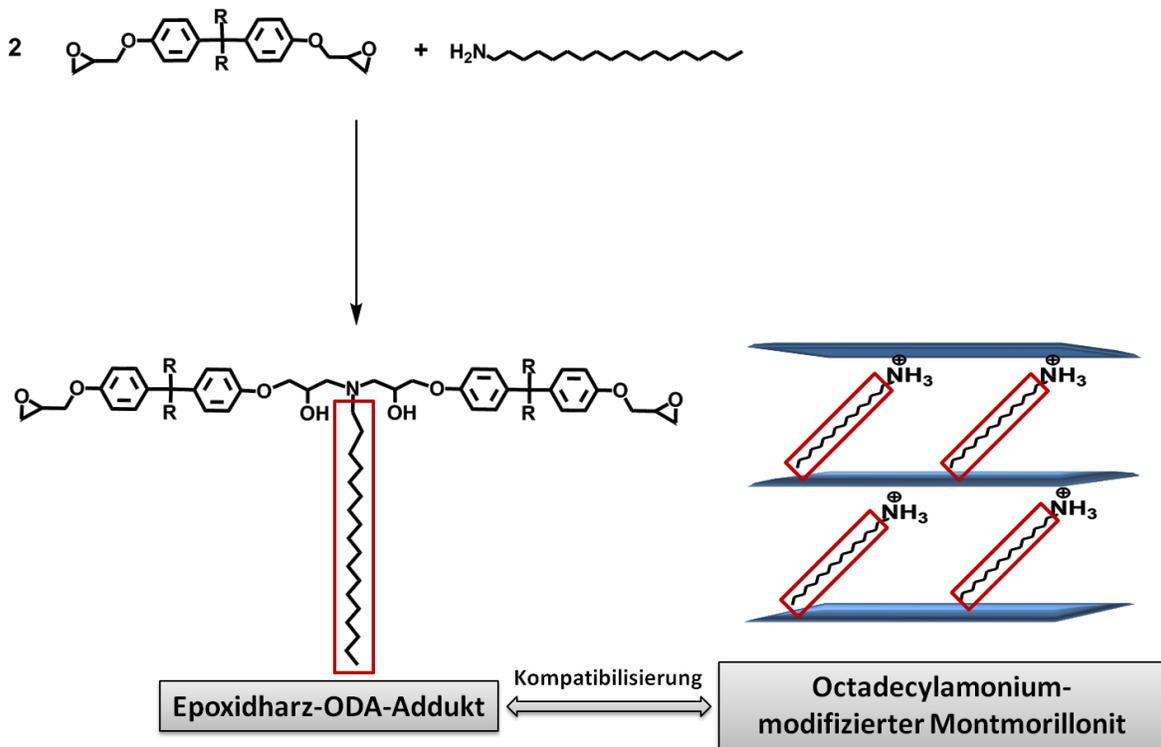


Abbildung 2.4: Kompatibilisierung der Matrixpolarität durch Adduktierung mit dem des oMMT-Modifikator zugrundeliegenden Amin.

Als organophiles Schichtsilikat wurde wiederum ein oMMT verwendet. Eine sehr gute Polaritätsanpassung wird erhalten, wenn der im Epoxidharz eingebrachte organische Rest demjenigen entspricht, der im Modifikator des oMMT enthalten ist. Somit ermöglicht eine Adduktierung des Octadecylamins an das Epoxidharz eine einfache Methode zur Kompatibilisierung der Matrix und des Füllstoffes. In dieser Arbeit wurde die Adduktierung in Anwesenheit des oMMT *in-situ* und somit bei der Quellung des oMMT im Harz untersucht. Es sollte evaluiert werden, ob diese *in-situ*-Adduktierung eine Interkalation des Adduktes bewirkt. Dadurch besteht die Möglichkeit hydroxyl-funktionalisierte Vorstufen der Matrix in den Zwischenschichtraum einzubringen, wodurch eine zusätzliche Schichtaufweitung eine Diffusion weiterer Harz- und Härtermoleküle erleichtert. Darüber hinaus wird durch die Hydroxylgruppen die autokatalytische Härtung (vgl. Kapitel 1.1.1) im Zwischenschichtraum begünstigt, wodurch die Benachteiligung der Zwischenschichtpolymerisation auf Grund der im Laufe der Vernetzung einsetzenden Diffusionskontrolle kompensiert wird. Dies wurde anhand von addukthaltigen Compounds mit variierenden ODA-Anteilen und unterschiedlichen Quellungszeiten von octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit im ODA-EP-Addukt untersucht. Neben der mechanischen, thermischen sowie morphologischen Charakterisierung wurde durch elektrische Teilentladungsexperimente das Potential von homogen dispergiertem Schichtsilikat zur Erhöhung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit untersucht.

2.2 Isotrop / anisotrope Füllstoffblends

Das zweite Ziel dieser Arbeit war, aufbauend auf den im vorangegangenen Kapitel 2.1 erläuterten Kompatibilisierungsmaßnahmen, Compounds mit isotropen / anisotropen Füllstoffblends mit gesteigerten Füllstoffanteilen darzustellen. Als anisotrope Füllstoffkomponente wurde wiederum der octadecylammonium-modifizierte Montmorillonit verwendet. Als annähernd isotrope Partikel wurden sphärische Siliziumdioxid-Partikel Nanopol XP 20/0319 (35%ige Dispersion in Isopropanol; *nanoresins AG*) und die Böhmite OS1 (*para*-Toluolsulfonsäure-modifiziert) und im Falle der ODA-Adduktierung zusätzlich OS2 (*para*-Alkylsulfonsäure-modifiziert; Sasol) verwendet. Im Mittelpunkt der Fragestellung war hierbei die Morphologie der Füllstoffblends innerhalb der Epoxidharzmatrix und ob die Dispergierung der Füllstoffe durch Synergieeffekte beeinflusst wird. In Abbildung 2.5 sind die zu erwartenden Möglichkeiten ausgehend vom Idealfall der Exfolierung des oMMTs und der perfekt homogenen Dispergierung der isotropen Partikel schematisch dargestellt. Die isotropen Partikel können eine höhere

Affinität zur Silikatoberfläche haben und sich somit um diese herum zu einer Art Kern-Schale-Morphologie organisieren. Eine zweite mögliche Morphologie ist eine Mischung der beiden idealen Morphologien, d.h. das Silikat liegt homogen und exfoliiert in der Matrix dispergiert vor, während die silikatfreien Räume des Compounds mit den isotropen Partikeln aufgefüllt werden und sich dadurch eine maximale Grenzfläche ergeben würde.

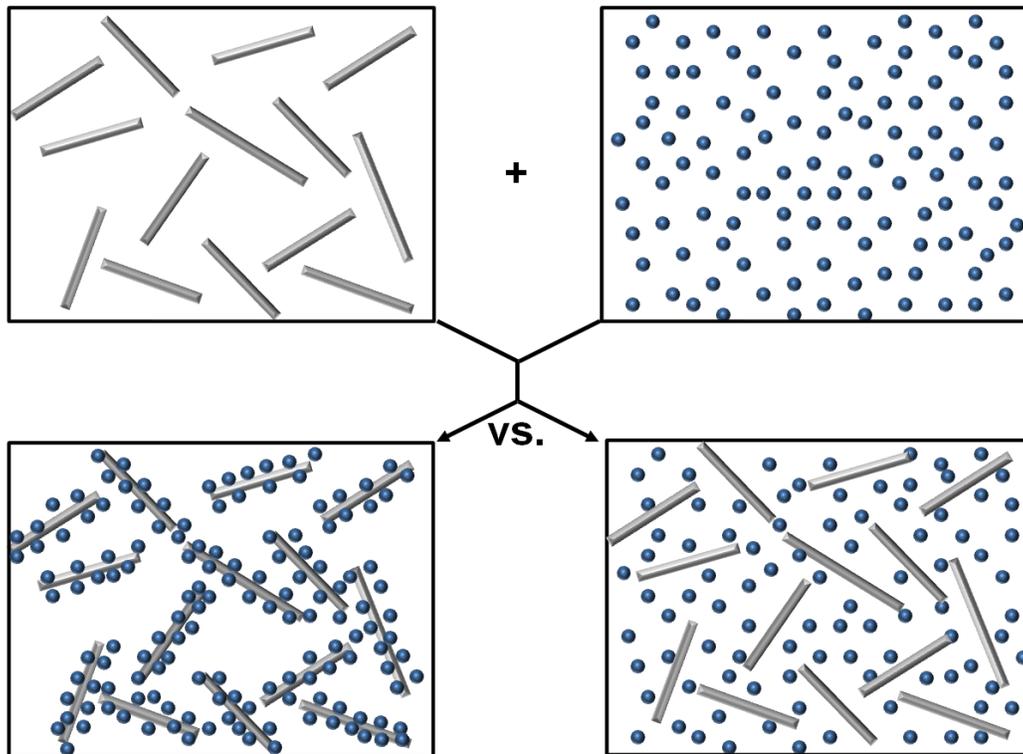


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der möglichen Morphologien bei der Kombination von anisotropen und isotropen Füllstoffen (Idealfall der vollständigen Exfolierung des oMMT).

Es war zu untersuchen, wie die Mischungen der verschiedenen Füllstoffe innerhalb der Epoxidharzmatrix vorliegen. Darüber hinaus sollten die Compounds der Füllstoffblends thermisch und mechanisch charakterisiert werden, wobei es zu evaluieren galt, ob sich die charakteristischen Kennwerte additiv oder nach einem anderen erkennbaren Muster zusammensetzen.

3 Epoxid – ESO-Dryblend – Nanokomposite

Aus der Literatur ist bekannt, dass Co-Modifizierungen von bereits organophilisierten Schichtsilikaten durch flüssige funktionelle Verbindungen möglich sind.^[110, 111] Durch die Verwendung von epoxidierten Sojabohnenöl (ESO) als Co-Modifikator soll eine Interkalation von funktionellen Gruppen, die mit der Matrix reagieren können und gleichzeitig die Polarität im Zwischenschichtraum erhöhen, erzielt werden. Um hierbei eine Begünstigung der Zwischenschicht-Polymerisation gegenüber der konkurrierenden Matrix-Polymerisation zu erzielen, wurde der Dryblend (DB) in der Härterkomponente, einem Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (Aradur HY 925 der Firma *Huntsman Advanced Materials*) dispergiert und bei 80 °C gerührt. Somit soll gewährleistet werden, dass ausschließlich zwischen den Schichten und nicht in der Partikelperipherie eine Härtingsreaktion stattfindet, welche auf Grund der größeren Geschwindigkeitskonstante für die Verhinderung von exfolierten Strukturen in duroplastischen Schichtsilikat-Kompositen maßgeblich ist.^[89, 91] In der Einleitung (Kapitel 1.1.1) wurde erläutert, dass geringe Mengen an Metall-Acetylacetonaten eine Vernetzung zwischen Dicarbonsäureanhydriden und Oxirangruppen bei erhöhten Temperaturen effektiv beschleunigen.^[37, 39] Aus diesem Grund wurde der DB-Härtermischung katalytische Mengen $\text{Al}(\text{acac})_3$ (3 Gew.-% bezogen auf den ESO-Anteil im Dryblend) hinzugefügt.

3.1.1 Charakterisierung Dryblend

Die Co-Modifikation des organophilen Schichtsilikates mit epoxidiertem Sojabohnenöl erfolgte in einem Fluidmischer FM-4L der Firma Thyssen-Henschel unter Verwendung eines mit Octadecylammonium-modifiziertem Montmorillonits (oMMT) (s. Kapitel 7.2.1) als Basis-OSS. Verfahrenstechnisch wurde der oMMT im Mischer vorgelegt und diesem bei einer anfänglichen Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 U/min das epoxidierte Sojabohnenöl (Epoxol D 65; *Avokal Heller*) zugetropft. In Abbildung 3.1 ist die Mischkammer (Zylinder) des Fluidmischers und die Mischflügel, sowie auf der rechten Seite des Bildes schematisch der Verfahrensaufbau dargestellt.



Abbildung 3.1: Fluidmischer FM-4L (Thyssen-Henschel) (linkes Bild). Mitte: Mischkammer mit Mischflügel; Rechts: Schematischer Aufbau zur Bildung des oMMT-ESO-Dryblends.

In einem ersten Ansatz wurde versucht, soviel ESO wie möglich auf den oMMT aufzutragen, um eine möglichst hohe Funktionalität zwischen den Schichten zu erhalten. Hierbei wurde solange ESO zum oMMT zugetropft, bis ein weiteres Vermischen im Fluidmischer nicht mehr möglich war, da sich das lehmartig gewordene Rohprodukt an die Zylinderwand abgeschieden hatte und der Mischflügel nicht mehr zur weiteren Vermischung befähigt war. Nach Entfernen der lehmartigen Masse wurde das Rohprodukt bei 60 °C über einen Zeitraum von 24 h getrocknet. Durch diesen Temperprozess ist es zu einem weiteren Aufsaugen von epoxidierten Sojaöl gekommen, wodurch aus dem feuchten Rohprodukt ein trockenes sandiges Endprodukt erhalten wurde. In einem zweiten Ansatz sollte dieser Prozess in einem für OSS-Modifikationen üblichen labortechnischen Scale-Up-Maßstab von einem Kilogramm wiederholt werden. Allerdings musste der Scale-Up-Versuch frühzeitig abgebrochen werden, da es während dem Mischungs-vorgang zu einem Temperaturanstieg kam, der die zulässige Maximaltemperatur des Fluid-mischers überschritt. Begründet war dieser Temperaturanstieg, in der oben beschriebenen zunehmenden Verklebung des Rohprodukts durch den ansteigenden ESO-Gehalt. Im Kleinansatz konnte eine Rotation der Mischflügel mit geringem Drehmoment durch das Andrücken und Abscheiden der lehmartigen Masse an die Zylinderwand aufrecht erhalten werden. Im Großansatz war dies allerdings nicht mehr gegeben, so dass mit zunehmendem Zusammenkleben

des DB-Pulvers der Mischflügel mehr Leistung aufbringen musste, was zum erläuterten Temperaturanstieg führte.

Tabelle 3.1: Mischungsverhältnisse der Co-Modifizierung.

Probencode	Masse oMMT [g]	Masse zugetropftes ESO [g]	Masse zugetropftes ESO [Gew.-%]
PGV(ODA)/ESO(40%)	250	167	40
PGV(ODA)/ESO(25%)	750	250	25

Somit konnten beim Scale-Up anstelle von 40 Gew.-% ESO lediglich 25 Gew.-% ESO zugetropft werden. In Tabelle 3.1 sind die eingesetzten Mengen zur Co-Modifizierung aufgelistet. *Erler* zeigte, dass bei der Co-Modifizierung von organophilen Schichtsilikaten mit epoxidiertem Sojabohnenöl dieses nur anteilig auf das OSS aufgezogen werden konnte.^[110] Aus diesem Grund wurden die so dargestellten oMMT-ESO-Dryblends durch thermogravimetrische Analysen auf den effektiven ESO-Anteil hin untersucht. Durch die TGA-Analysen konnte das von *Erler* beobachtete unvollständige Aufziehen des ESOs auf den oMMT bestätigt werden. Aus der Differenz der Gewichtsverluste des jeweiligen Dryblends und des oMMTs und unter Berücksichtigung, dass das ESO in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C – 650 °C zu ca. 91,6 Gew.-% abbaut, kann der effektive ESO-Anteil im Dryblend errechnet werden (s. Abbildung 3.2). In Tabelle 3.2 sind die ermittelten Masseverluste und die daraus resultierenden ESO-Anteile und Probencodes aufgelistet.

Tabelle 3.2 Übersicht der Gewichtsverluste und der effektiven ESO-Anteile.

Probencode	Probe	Massenverlust [Gew.-%] ^[a]	Effektiver ESO-Gehalt [Gew.-%]	Resultierende Probenbez.
PGV(ODA)	oMMT	34,8	—	—
PGV(ODA)/ESO(40%)	oMMT + 40 Gew.-% ESO	57,3	24,7	DB(25%)
PGV(ODA)/ESO(25%)	oMMT + 25 Gew.-% ESO	47,2	13,5	DB(13,5%)

^[a] 10 K/min; N₂; Temperaturbereich 50 °C – 650 °C

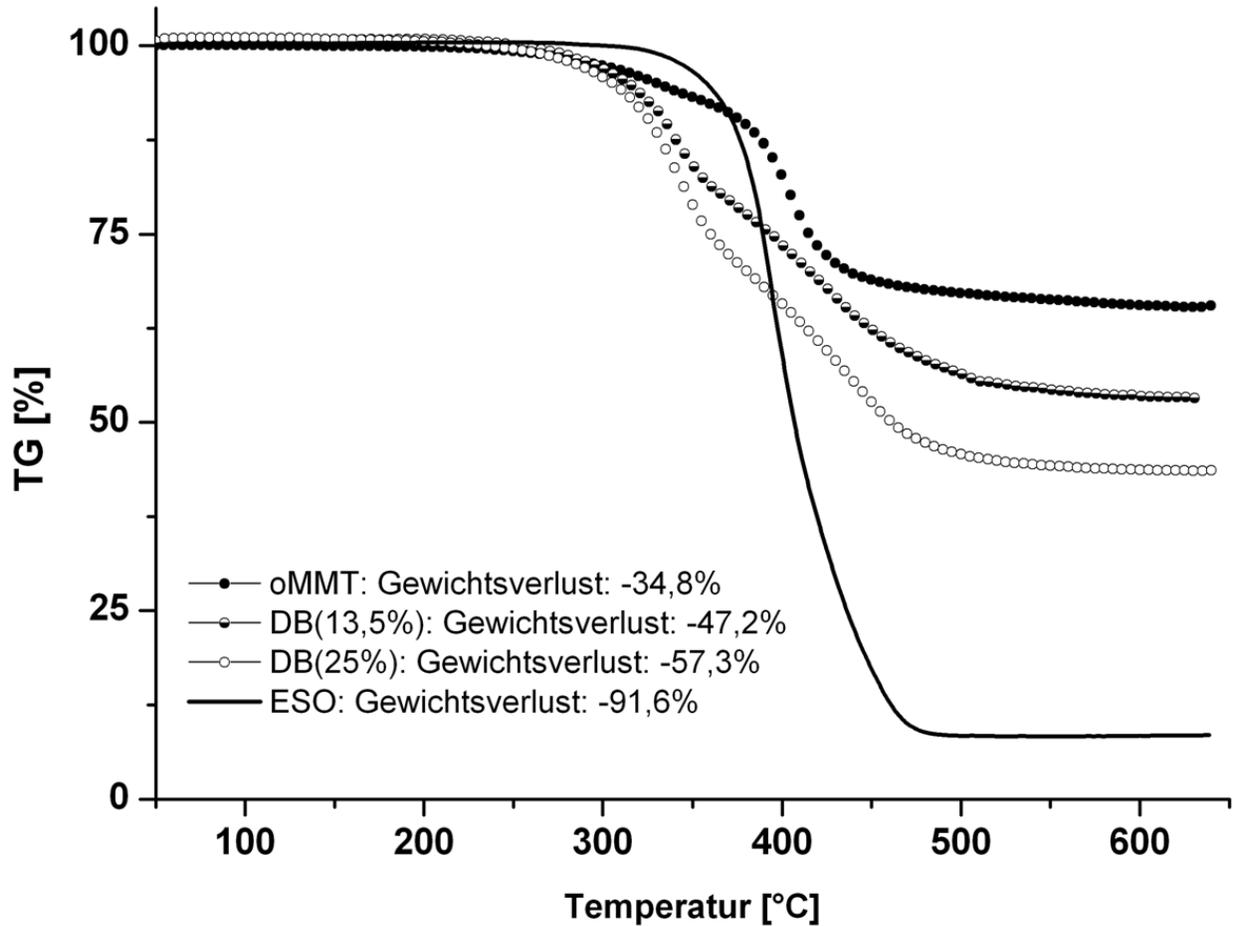


Abbildung 3.2: TGA-Untersuchung (10 K/min; N₂; 50 °C – 650 °C) der Dryblends; Die Bezeichnung der Dryblends spiegelt den effektiven ESO-Gehalt wieder [DB(25%) bzw. DB(13,5%)].

Neben der thermogravimetrischen Analyse auf den effektiven ESO-Anteil der gebildeten Dryblends, wurden diese zusätzlich mit röntgenographischen Methoden untersucht, um Aussagen darüber treffen zu können, ob das ESO nur interpartikulär im Schichtsilikatpulver vorliegt, oder ob es zwischen die Silikatschichten interkaliert ist. In Abbildung 3.3 sind die Pulverdiffraktogramme des organophilen Schichtsilikates und der beiden Dryblends mit unterschiedlichen ESO-Anteilen abgebildet. Es ist deutlich sichtbar, dass das ESO zwischen die Schichten des organophilen Schichtsilikates diffundiert ist. Die detektierten Schichtabstände sind Abbildung 3.3 und Tabelle 3.3 zu entnehmen.

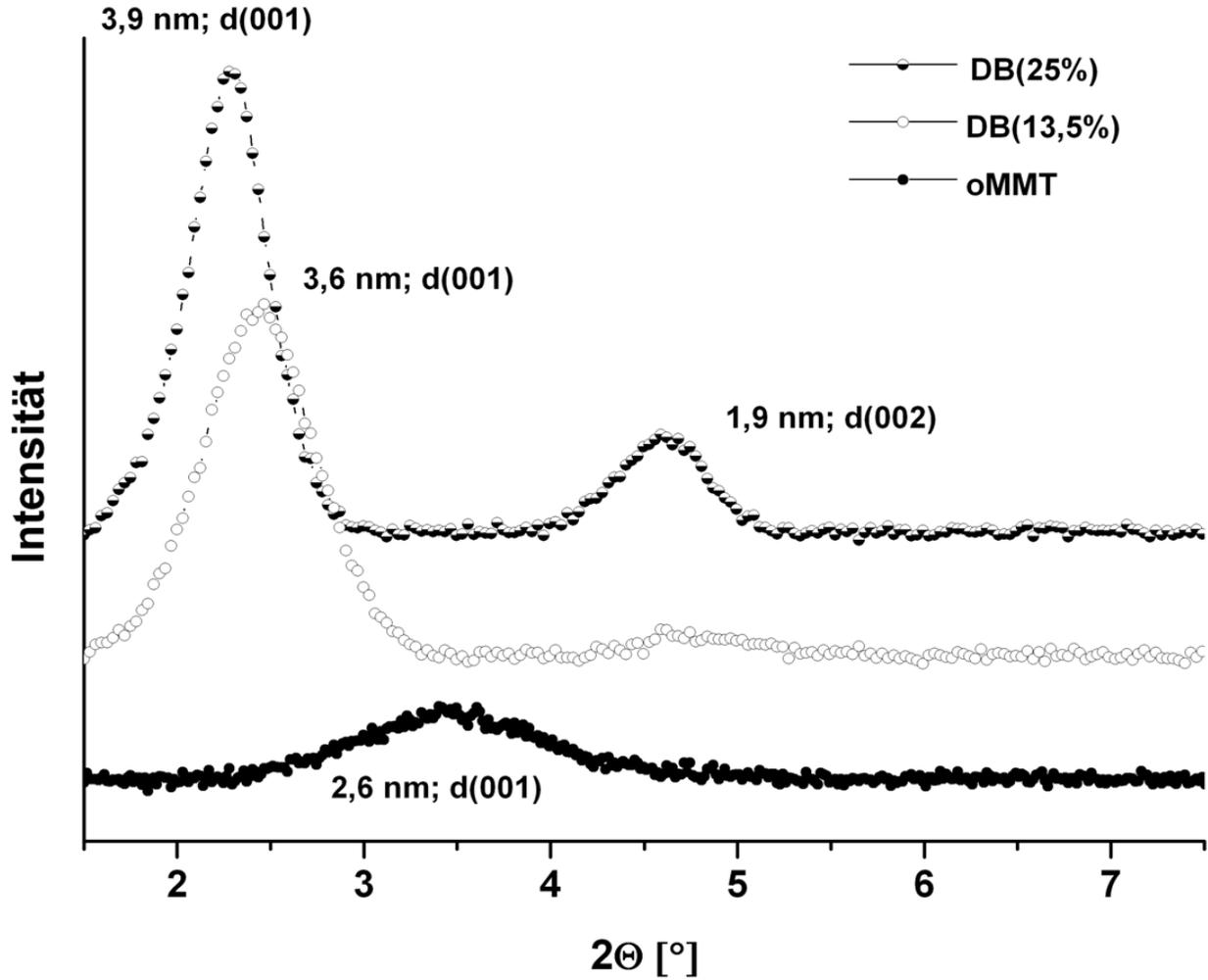


Abbildung 3.3: Pulverdiffraktogramme der untersuchten Dryblends [DB(25%) bzw. DB(13,5%)] und Vergleich mit dem Basis-oMMT [PGV(ODA)].

Tabelle 3.3: Detektierte Schichtabstände im oMMT und den oMMT-ESO-Dryblends.

Probencode	Probenbezeichnung	Silikat	Schichtabstand [nm]	
			d(001)	d(002)
PGV(ODA)	oMMT	Organophiles Schichtsilikat	2,6	—
PGV(ODA)/ESO(25%)	DB(13,5%)	oMMT-ESO-Dryblend (13,5%)	3,6	—
PGV(ODA)/ESO(40%)	DB(25%)	oMMT-ESO-Dryblend (25%)	3,9	1,9

Mit steigendem Gehalt am Co-Modifikator im Dryblend können die Schichten weiter auseinandergetrieben werden. Inwiefern sich der größere Schichtabstand in Kombination mit ein-

gebrachten interlamellaren funktionellen Gruppen auf die Morphologie im Epoxidharz-Compound auswirkt, soll in dieser Arbeit geklärt werden.

3.1.2 Katalysierte ESO-Dryblend-Anhydrid-Reaktion

Die Darstellung der Epoxidharz-Dryblend-Compounds erfolgte aus den in Kapitel 3 erläuterten Gründen durch Vermischen der Interkalationsverbindung (Dryblend) mit dem Anhydridhärter MTHPA (HY 925; *Huntsman Advanced Materials*) und Zugabe einer katalytischen Menge $\text{Al}(\text{acac})_3$ (3 Gew.-% bezogen auf den ESO-Anteil im Compound). *Rösch* untersuchte die katalysierte Härtung von epoxidierten Sojabohnenöl mit Anhydriden, welche bei 200 °C innerhalb 1 h ablief.^[39] Bei diesen hohen Temperaturen kann allerdings schon die Hofmann-Eliminierung (vgl. Abbildung 7.1 in Kapitel 7.2.1) des Ammoniumtensids im organophilen Schichtsilikat einsetzen. Aus diesem Grund wurde zunächst untersucht, ob bei einer Temperatur von 80 °C (Quellungs- und Entgasungstemperatur) eine Reaktion abläuft. In Abbildung 3.4 sind Fourier-Transformations-Infrarotspektren der Mischung, bestehend aus Anhydrid, Dryblend und Katalysator nach unterschiedlicher Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 80 °C abgebildet. Um einen Vergleich der Spektren untereinander gewährleisten zu können, wurden die gemessenen Extinktionen (optischen Dichten) auf ein reaktionsunabhängiges Signal normiert. In diesem Fall wurde die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$, einer Alkyl-C-H-Schwingungsbande ($\nu_{\text{C-HAlkyl}}$), als interner Standard verwendet (Abbildung 3.4). Zur Untersuchung, ob eine Umsetzung unter diesen Bedingungen ohne die eigentliche Epoxidharz-Komponente stattgefunden hat, gibt es verschiedene Schwingungsbanden, deren Verläufe betrachtet werden können. Am plausibelsten wäre die Betrachtung der Schwingungsbanden der ESO-Epoxidgruppen, die bei einer erfolgreichen Polymerisation abnehmen müssten. Epoxidische C-O-C-Schwingungsbanden sind im Bereich von 800, 900 und 1250 cm^{-1} zu finden. Diese Wellenzahlbereiche sind allerdings von C-O- bzw. C-O-C-Schwingungsbanden, die vom Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid stammen, überlagert, so dass hier keine quantitative Aussage getroffen werden kann.^[163, 164]

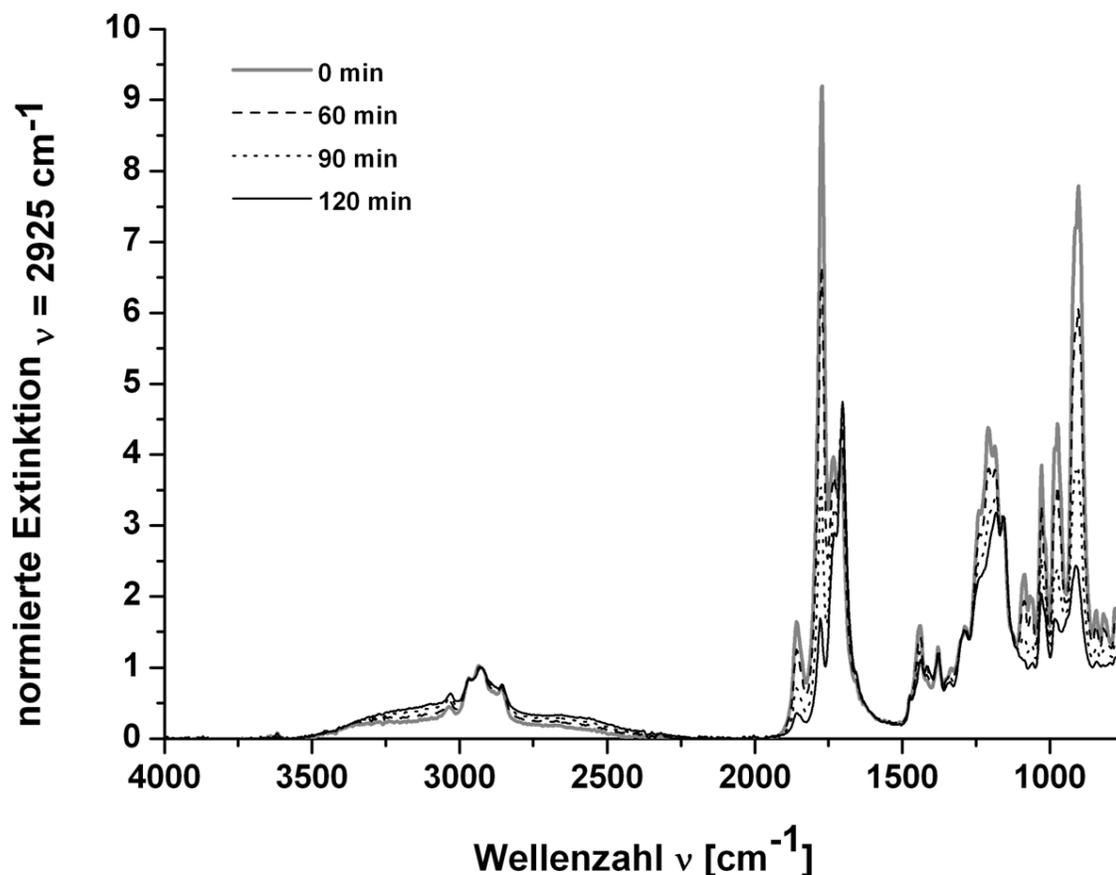


Abbildung 3.4: FTIR-Spektrum des DB(13,5%) im Anhydrid in Anwesenheit von 3 Gew.-% Al(acac)₃ bezogen auf den ESO-Gehalt: zeitlicher Verlauf bei 80 °C.

Eindeutig zuordbar sind die beiden Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 1780 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} . Diese beiden Banden gehören zu C=O-Valenzschwingungen der Anhydridgruppe und nur die Bande bei 1780 cm^{-1} unterliegt einer Überlagerung mit der Carboxylbande des epoxidierten Sojabohnenöls. Diese sollte aber im Laufe der Reaktion konstant bleiben, da davon ausgegangen werden kann, dass die Fettsäureestergruppen keinen Reaktionen unterliegen. In Abbildung 3.5 ist ein vergrößerter Auszug des FTIR-Spektrums mit einem Wellenzahlenbereich von 1900 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} dargestellt. Hier ist sehr gut zu erkennen, dass die beiden Säureanhydrid-Schwingungsbanden bei $\nu = 1857\text{ cm}^{-1}$ und 1773 cm^{-1} mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität verlieren. Gleichzeitig wird eine sich gegenläufig entwickelnde Bande bei einer Wellenzahl von 1705 cm^{-1} beobachtet. Diese Bande ist der C=O-Schwingung einer Carboxylatgruppe zuzuordnen.^[165-167] Anhand dieser Bande lässt sich belegen, dass die in Kapitel 1.1.1 erläuterte Aktivierung des Dicarbonsäureanhydrids durch ein Acetylacetonat stattgefunden hat.

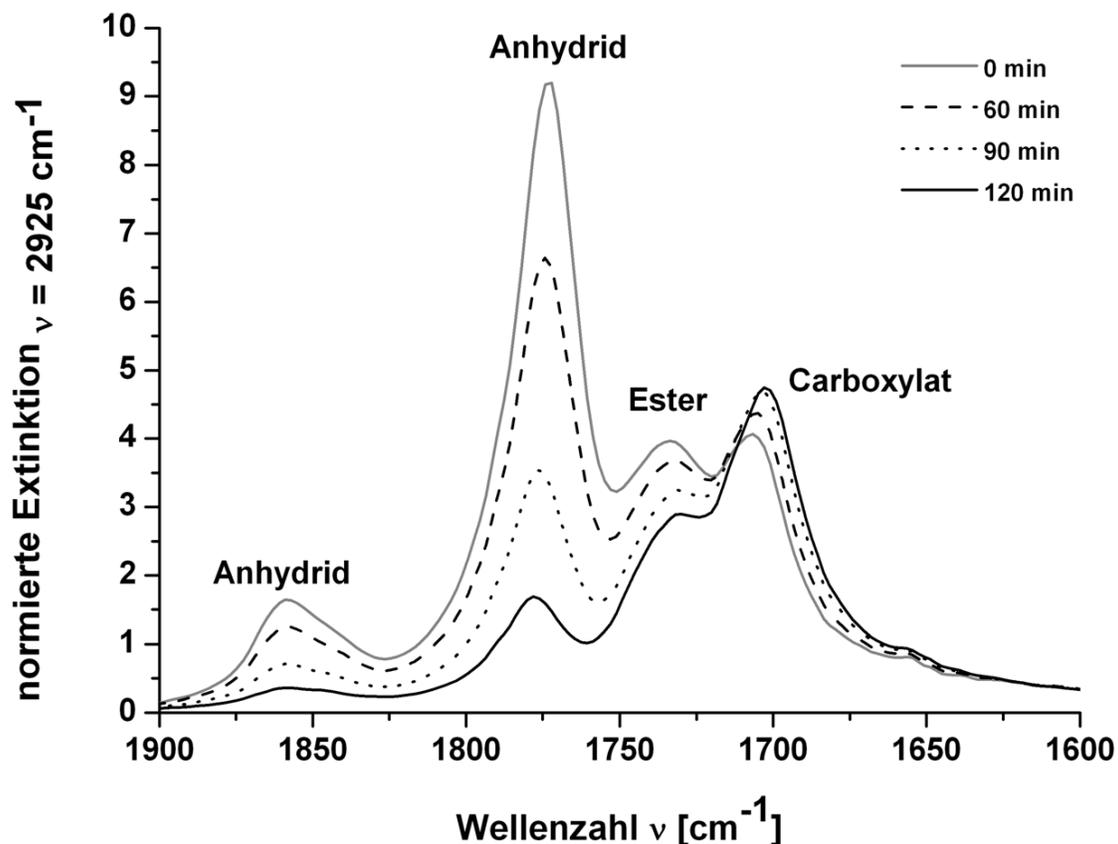


Abbildung 3.5: Reaktionsverlauf der Anhydrid-, Ester und Carboxylatbanden im DB(13,5%)-MTHPA-Gemisch in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{acac})_3$ bei 80 °C ; (Normierung auf $\nu = 2925\text{ cm}^{-1}$).

Der Vergleich mit dem entsprechenden FTIR-Spektrum eines Gemisches ohne Zusatz des Aluminium-Acetylacetonats als Katalysator (Abbildung 3.6) zeigt deutlich, dass sich hier kaum Anhydrid zugunsten des nukleophileren Carboxylat-Ions umsetzt. Somit ist sichergestellt, dass die gewählten Bedingungen den katalytischen Härtungsmechanismus unterstützt. Aufgrund der bereits erwähnten Überlagerungen der Epoxybanden ist allerdings weiterhin die Fragestellung offen, ob in diesem Reaktionsprozess die Oxirangruppen des ESOs mit eingebunden wurden. Durch die bereits beschriebene Überlagerung der Epoxybanden ist eine qualitative Aussage, ob diese reagiert haben nicht eindeutig mittels FTIR-Untersuchungen zu beantworten. Eine Ringöffnungsreaktion würde bedeuten, dass eine Zwischenschichtpolymerisation initiiert wurde, wodurch die Schichtaufweitung positiv beeinflusst werden müsste. Um dies zu überprüfen wurden bei 80 °C Epoxidharz-Compounds auf Basis der beiden Dryblends (DB(13,5%) und DB(25%)) mit unterschiedlichen Quellzeiten von 1h, 2h und 4h dargestellt und durch bildgebende Verfahren (TEM) die Füllstoffmorphologie betrachtet.

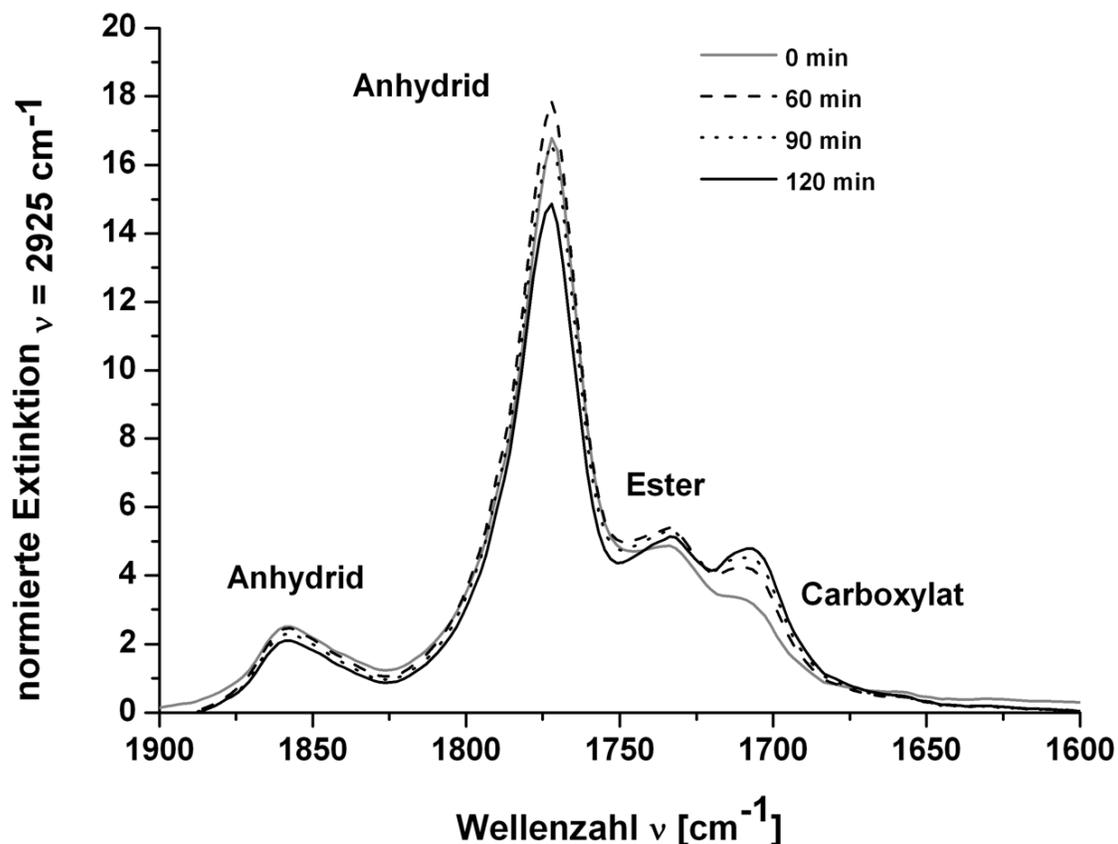


Abbildung 3.6: Zeitliche Entwicklung der Anhydrid-, Ester und Carboxylatbanden im DB(13,5%)-MTHPA-Gemisch ohne Zusatz des Katalysators bei 80 °C; (Normierung auf $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$).

3.1.3 Epoxidharz-Dryblendcompounds

Aus den beiden oMMT-ESO-Dryblends wurden Epoxidharz-Compounds mit steigenden Füllstoffmengen gebildet. Um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können wurden die Füllstoffzuschläge so gewählt, dass die Proben in den drei Systemen jeweils 3, 6 und 12 Gewichtsprozent organophilen Montmorillonit enthielten. Der oMMT (octadecylammonium-modifizierter Montmorillonit Nanomer PGV, *Nanocor*) wurde im Epoxidharz CY 225 (*Huntsman Advanced Materials*) mit einem Hochschermischer Ultra-Turrax[®] (*IKA*) 3-5 min bei einer max. Umdrehungszahl von 24000 U/min dispergiert und 1h bei 80°C in einem Planetenrührer (*Planimax, Molteni*) gerührt. Nach Zugabe des Anhydridhärters (HY 925, *Huntsman Advanced Materials*) und nochmaligem Dispergieren mit der Ultra-Turrax[®] wurde im Planetenrührer 30 min unter vermindertem Druck entgast und die Masse in 140 °C vortemperierte Verschaltungen (200 x 200 x 4 mm³) gegossen und für 14 h bei 140 °C ausgehärtet. Wurde anstelle des oMMT ein oMMT-ESO-Dryblend als Füllstoff verwendet, wurde dieser anstelle im Epoxidharz in der

Härterkomponente zusammen mit 3 Gew.-% Al(acac)₃ (bezogen auf das epoxidierte Sojabohnenöl) wie oben beschrieben dispergiert und 1h bei 80°C im Planetenrührwerk gerührt. Nach Zugabe und Dispergierung der Epoxidharzkomponente, sowie Entgasung der Vergussmasse wurde analog zum oMMT-System gehärtet. Die so erhaltenen Compounds wurden durch Zug-/Dehnungsexperimenten mechanisch, sowie durch DMTA und TGA-Untersuchungen thermisch charakterisiert. Außerdem wurden die Kompositmaterialien durch Transmissionselektronenmikroskopie, unterstützt durch Röntgenstreuungsmessungen (WAXS), bezüglich der Morphologie untersucht. Die dargestellten Compounds sind in Tabelle 3.4 aufgelistet und werden im Folgenden detaillierter betrachtet, wobei besonders die relative Entwicklung in Bezug auf ein ungefülltes BADGE-System im Vordergrund stehen soll.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der EP-Dryblend-Komposite.

Probencode	Probenbezeichnung	Füllstoff	Füllstoff [Gew.-%]	△ oMMT [Gew.-%]
BADGE-Pur	BADGE	Ohne	0	0
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	oMMT	3	3
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	oMMT	6	6
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	oMMT	12	12
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)		3,4	3
MW-P-136B	BADGE_6,9DB(13,5%)	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	6,9	6
MW-P-137B	BADGE_13,9DB(13,5%)		13,9	12
MW-P-75	BADGE_4DB(25%)		8	3
MW-P-76	BADGE_8DB(25%)	Dryblend (25 Gew.-% ESO-Gehalt)	16	6
MW-P-77	BADGE_16DB(25%)		4,0	12

Beim Compoundieren von 3 Gew.-% oMMT kommt es zur Sedimentation des Füllstoffes, die bei höherem Füllstoffanteil aufgrund der gestiegenen Viskosität der Reaktionsmasse beim Verguss nicht mehr auftritt. Die Tatsache der Sedimentation belegt, dass die Verträglichkeit zwischen organophilen Schichtsilikat und Epoxidharz nur mäßig ist. Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse des nichtsedimentierten Bereiches zeigen, dass bei 3 Gew.-% oMMT als Füllstoff, der thermische Abbau nicht entsprechend des Füllstoffgehaltes abnimmt. Somit ist ein nachweisbarer Anteil des Füllstoffes sedimentiert (s. Kapitel 3.1.3.2). Die Co-

Modifizierung des oMMTs mit ESO kann die angesprochene Sedimentation optisch nicht verhindern. Auch hier zeigen die Compounds mit einem oMMT-Gehalt von 3 Gew.-%, d.h. Dryblend exklusive ESO-Anteil, einen deutlichen Sedimentationsstreifen. Eine Thermogravimetrische Untersuchung belegt jedoch, dass der Abbau und somit das Ausmaß der Sedimentation zumindest vermindert werden konnten.

3.1.3.1 Morphologische Untersuchungen

Inwiefern sich eine Co-Interkalation des organophilen Montmorillonits mit epoxidiertem Sojabohnenöl und die damit verbundene Schichtaufweitung auf die Morphologie des Füllstoffs in einer Epoxidharzmatrix auswirken, wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Des Weiteren ist die Fragestellung nach der Rolle eines Metall-Chelat-Katalysators in einem temperierten Quellungsprozess eines Anhydridhärter-Dryblend-Gemisches bei den Infrarot-spektroskopischen Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt worden. Fraglich ist, ob das $\text{Al}(\text{acac})_3$ in der Quellungsphase lediglich die Anhydridkomponente öffnet, oder ob das so entstandene Carboxylat in den Zwischenschichtraum eindringen und somit eine Polymerisation des ESOs zwischen den Silikatschichten auslösen konnte, wodurch ein Beitrag zur Überwindung der Energiebarrieren beim Trennen der Schichten geleistet wird. Die bildgebenden Untersuchungen (TEM) wurden hierzu mittels WAXS-Messungen unterstützt, um nicht nur Aussagen über einen kleinen Bereich der Proben zu treffen und somit den Verlauf der Schichtabstände besser beurteilen zu können.

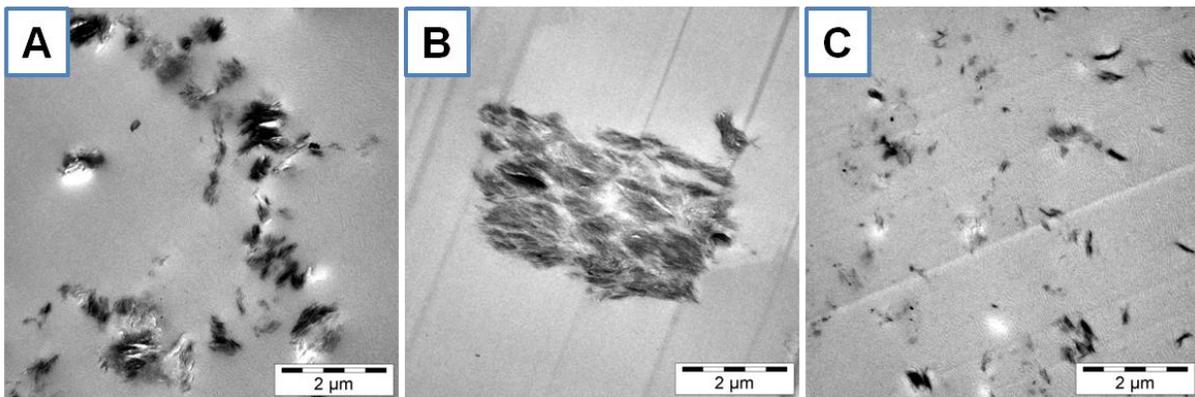


Abbildung 3.7: TEM-Aufnahmen der mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Probe [MW-P-84B] (A), sowie mit 3,9 Gew.-% DB(13,5%) [MW-P-135B] (Bild B) und 4 Gew.-% DB(25%) [MW-P-75] (Bild C) [Δ jeweils 3 Gew.-% oMMT]; Maßstab jeweils 2 μm

In oben stehender Abbildung 3.7 sind TEM-Aufnahmen der Proben BADGE_3oMMT (A), BADGE_3,4DB(13,5%) (B) und BADGE_4DB(25%) (C) abgebildet. In diesen Proben

entspricht der Füllstoffanteil an oMMT jeweils 3 Gew.-% und sie können somit bezüglich der Morphologie verglichen werden. Der konventionelle organophile Montmorillonit oMMT liegt agglomeriert im Mikrometer-Dimensionen in der Matrix vor. Die Partikel sind sehr kompakt, besitzen jedoch Schichtabstände die mittels WAXS-Untersuchungen außerhalb des detektierbaren Bereichs liegen (> 6 nm). Das Aufziehen von epoxidierten Sojabohnenöl auf den oMMT besitzt unterschiedliche Auswirkungen auf die Morphologie der Komposite. Beim Scale-Up des Dryblends, bei welchem ca. 13,5 Gew.-% ESO auf das oMMT-Pulver aufgezogen werden konnte, scheint eine schlechtere Dispergierung die Folge zu sein. Bild B zeigt einen repräsentativen Ausschnitt dieser Probe. Hier ist ein sehr großes Agglomerat gezeigt, welches bezüglich der Schichten nicht so kompakt wie der oMMT vorliegt, die Primärpartikel jedoch schlechter in der Matrix dispergiert werden konnten. Eine Erhöhung des ESO-Anteils auf ca. 25 Gew.-% im Dryblend liefert durch Erhöhung der Polarität und die erhöhte Funktionalität zwischen den Schichten genug Triebkraft, um die Partikelagglomerate in kleinere Fragmente und Primärpartikel zu zerkleinern, welche sehr homogen dispergiert werden konnten. In diesem Compound konnte eine beträchtliche und bisher nur unter Verwendung von Lösungsmitteln oder Energieeintrag durch Ultraschallwellen erreichte Dispergierung von oMMT-Partikeln beobachtet werden. Röntgenographische Untersuchungen (WAXS) zeigen lediglich beim Compounds mit 16 Gew.-% DB(25%), was einem oMMT-Anteil von 12 Gew.-% einen schwachen und breiten Reflex bei 2Θ -Wert von $2,1^\circ$, was einem Schichtabstand von etwa 4,2 nm entspricht.

3.1.3.2 Thermische Charakterisierung

Die thermische Charakterisierung der Dryblend-Compounds erfolgte mittels thermogravimetrischer Analyse bezüglich des Abbaus und der Thermostabilität bzw. durch Dynamische-Mechanische-Thermische Analyse (DMTA) um die Auswirkungen auf den Glasübergang evaluieren zu können. In folgender Tabelle 3.5 sind die mittels TGA erhaltenen Onset-Temperaturen mit den jeweiligen Massenverlusten, sowie die über DMTA-Messungen evaluierten Glasübergangstemperaturen aufgelistet. Als Referenz für die TGA-Analysen wurden 4 unterschiedliche ungefüllte BADGE-Proben untersucht und so der mittlere Onset der Zersetzungstemperaturen, sowie der mittlere Massenverlust und deren Standardabweichungen ermittelt. Der gravimetrische Verlust wurde für das ungefüllte Referenzsystem zu $(89,3 \pm 0,3)$ Gew.-% bestimmt.

Tabelle 3.5: Thermische Charakterisierung der EP-Dryblend-Komposite.

Probencode	Probenbezeichnung	Füllstoff [Gew.-%]	△ oMMT [Gew.-%]	T_d (Onset) [°C]^[a]		Massenverlust [%]^a	T_g^[b] [°C]
BADGE-Pur	BADGE	0	0	—	365 ± 5	89,3 ± 0,3	124 ± 2
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3,0	3	181 ± 5	355 ± 5	88,5 ± 0,3	107 ± 2
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	6,0	6	n.b.		n.b.	99 ± 2
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	12,0	12	n.b.		n.b.	gebrochen
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	3	182 ± 5	350 ± 5	87,3 ± 0,3	112 ± 2
MW-P-136B	BADGE_6,9DB(13,5%)	6,9	6	n.b.		n.b.	n.b.
MW-P-137B	BADGE_13,9DB(13,5%)	13,9	12	n.b.		n.b.	103 ± 2
MW-P-75	BADGE_4DB(25%)	4,0	3	184 ± 5	351 ± 5	87,4 ± 0,3	116 ± 2
MW-P-76	BADGE_8DB(25%)	8	6	n.b.		n.b.	105 ± 2
MW-P-77	BADGE_16DB(25%)	16	12	n.b.		n.b.	91 ± 2

^[a] TGA; 10 K/min; N₂

^[b] DMTA; 5 K/min; 1Hz; 0,1%

Dieser Wert stellt die Basis, auf deren Grundlage der Füllstoffanteil berechnet wurde dar. Die daraus resultierende Standardabweichung wurde somit auch für die gefüllten Proben übernommen.

In Abbildung 3.8 sind die TGA-Kurven der Compounds mit 3 Gew.-% oMMT und der beiden Dryblend-Compounds, die einen äquivalenten oMMT-Gehalt besitzen gezeigt. Die Kurven haben einen nahezu identischen Verlauf. Der Onset der Zersetzungstemperatur T_d befindet sich bei jeweils ca. 350 °C. Dies bedeutet, dass die Zugabe der Füllstoffe die Zersetzungstemperatur des reinen BADGE-Harzes unabhängig vom ESO-Gehalt im System und unabhängig von der Homogenität und Geometrie der Silikatpartikel in der Matrix um ca. 15 °C absenkt.

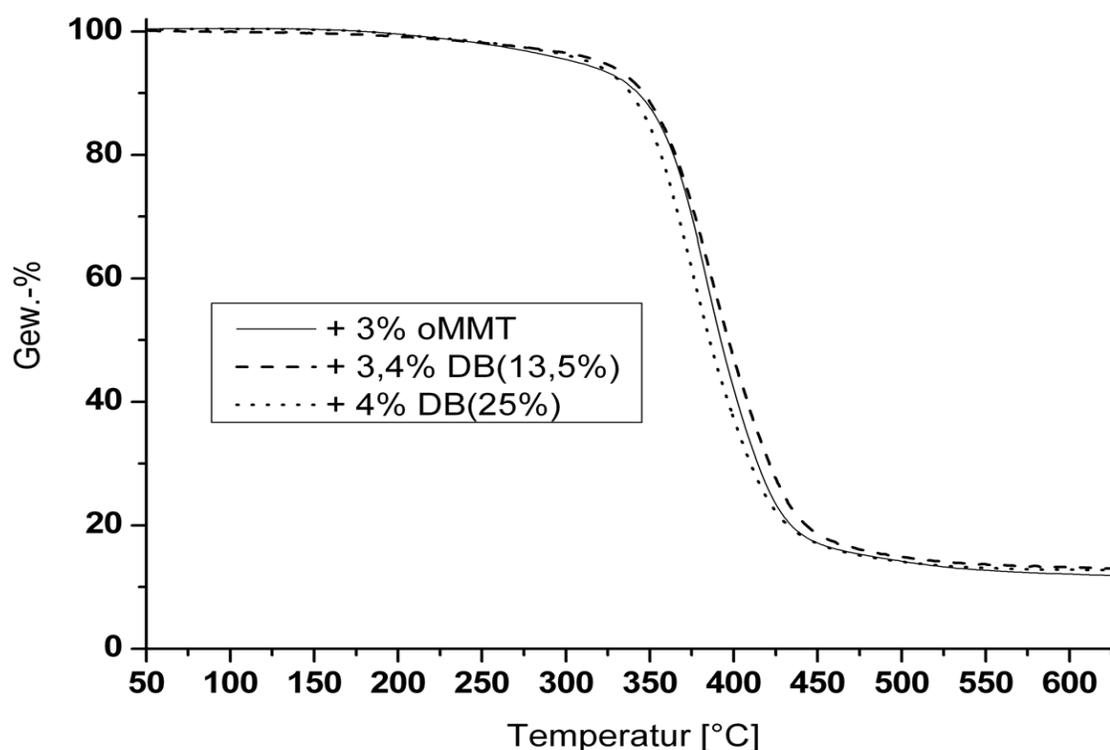


Abbildung 3.8: TGA-Kurven (N_2 , 10 K/min) von Epoxid-Compounds mit oMMT [MW-P-84B], DB(13,5%) [MW-P-135B] und DB(25%) [MW-P-75]; Füllstoffanteil ist so gewählt, dass jeweils 3 Gew.-% oMMT enthalten sind.

Im DMTA-Experiment wurde der Einfluss der verschiedenen Füllstoffe auf den Glasübergang, der bei vernetzten Systemen stark von der Netzwerkdichte abhängig ist, untersucht.^[168-170] Bei Verwendung des oMMTs ist eine starke Abnahme des T_g mit steigendem Füllstoffanteil zu verzeichnen (Abbildung 3.9). Eine Hypothese zur Erklärung, dass die Füllstoffpartikel nicht mit

in das Netzwerk inkorporiert sind, sondern im Gegenteil als Störstelle beim Aufbau des Matrixnetzwerkes fungieren und die Netzwerkdicke verringern. Darüber hinaus scheint die Kompatibilität zwischen den Silikatpartikeln und der Matrix mangelhaft zu sein. Eine attraktive Wechselwirkung infolge guter Kompatibilität hätte zur Folge, dass die Polymersegmente in der Interphase zwischen Partikel und Matrix fixiert werden, wodurch zusätzliche Vernetzungsstellen entstehen und somit die Glasübergangstemperatur erhöht werden müsste.^[171] Bei der Verwendung der oMMT-ESO-Dryblends ist der gleiche Trend zu beobachten. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die Glasübergangstemperatur der Compounds ab, wobei die T_g im Vergleich zum oMMT als Füllstoff höher sind. Weiterhin ist anzumerken, dass beim Vergleich der Dryblends der Abfall bei den Compounds mit höherem ESO-Gehalt stärker ausgeprägt ist. Das ESO wirkt hier als Flexibilisator, was sich mit zunehmendem ESO-Anteil, erzielt durch einen gesteigerten Dryblend-Gehalt, deutlich bemerkbar macht.

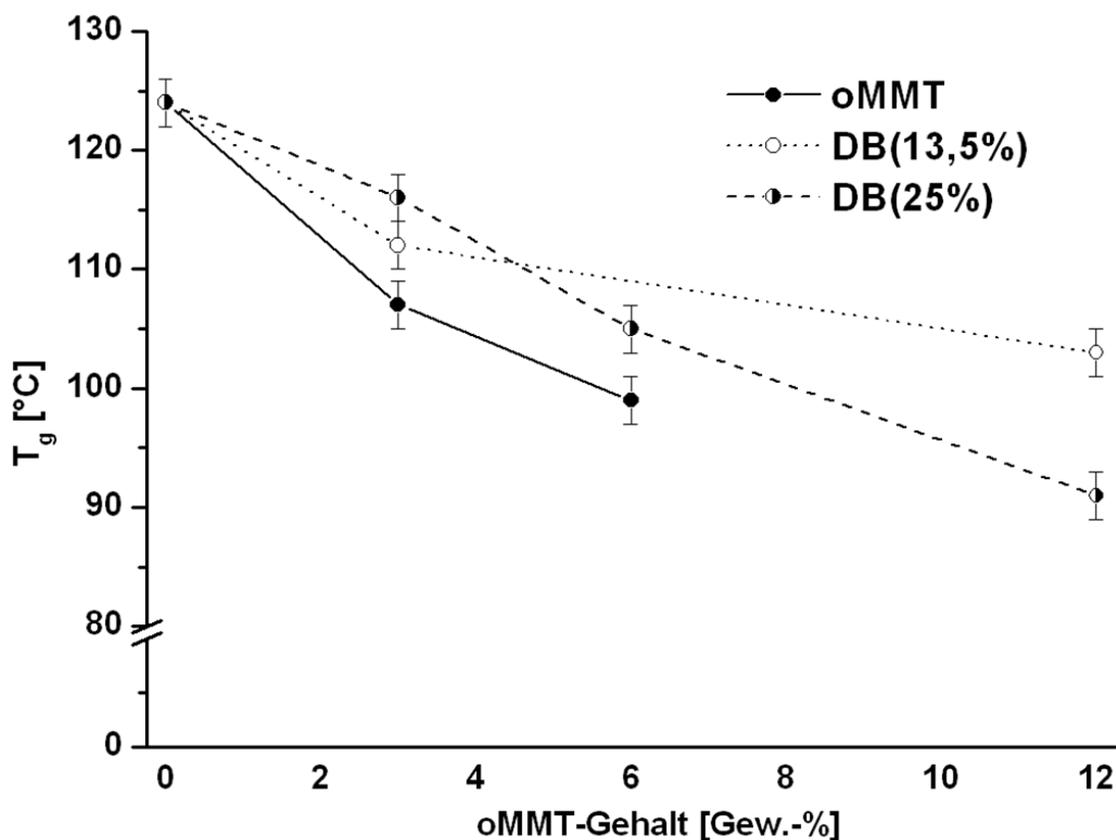


Abbildung 3.9: Füllstoffabhängigkeit der Glasübergangstemperatur (ermittelt aus dem Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ in DMTA-Untersuchungen.

3.1.3.3 Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss der verschiedenen Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften der gebildeten Compounds wurde mittels Zug-Dehnungsexperimente untersucht. Es wurde der E-Modul als Maß für die Steifigkeit, die Zugfestigkeit σ_{Max} sowie die Bruchdehnung ϵ_{Bruch} aufgezeichnet. In Tabelle 3.6 sind die ermittelten absoluten Kenngrößen aufgelistet, während in Abbildung 3.10 die Steifigkeits-Tendenzen den Zugfestigkeiten als Relativwert, bezogen auf die ungefüllte BADGE-Probe einander gegenübergestellt sind.

Unabhängig von der Art des eingesetzten Füllstoffes zeigen alle Systeme eine Versteifung mit zunehmendem Füllstoffgehalt, welche allerdings auf Kosten der Festigkeit und der Bruchdehnung (nicht im Diagramm gezeigt) erzielt werden.

Tabelle 3.6: Ermittelte Steifigkeiten, Zugfestigkeiten (σ_{Max}) und Bruchdehnungen (ϵ_{Bruch}) der BADGE-oMMT-Compounds und den äquivalenten BADGE-oMMT-ESO-Dryblend-Compounds.

Probencode	Probenbezeichnung	Füllstoff [Gew.-%]	\triangleq oMMT [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
BADGE-Pur	BADGE	Ohne	0	3200 ± 60	82 ± 7	5,7 ± 1,6
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	3	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,1
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	6	6	4290 ± 170	32 ± 6	1,0 ± 0,2
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	12	12	5230 ± 100	9 ± 1	0,2 ± 0,1
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	3	3560 ± 40	48 ± 3	2,0 ± 0,1
MW-P-136B	BADGE_6,9DB(13,5%)	6,9	6	4140 ± 170	49 ± 7	1,7 ± 0,3
MW-P-137B	BADGE_13,9DB(13,5%)	13,9	12	4560 ± 80	35 ± 8	1,0 ± 0,3
MW-P-75	BADGE_4DB(25%)	4	3	3750 ± 100	63 ± 3	2,4 ± 0,1
MW-P-76	BADGE_8DB(25%)	8	6	4090 ± 30	42 ± 3	1,4 ± 0,1
MW-P-77	BADGE_16DB(25%)	16	12	4510 ± 60	38 ± 5	1,1 ± 0,2

Beim Vergleich der Compounds mit dem jeweils höchsten oMMT-Anteil lässt sich feststellen, dass die beiden Dryblends unabhängig vom jeweiligen ESO-Anteil mit ca. 40 % eine etwa halb so große Versteifung bewirken, wie der Compound mit 12 Gew.-% oMMT. Der Vorteil der Dryblends liegt allerdings in der Steifigkeit-Festigkeits-Bilanz bzw. Bruchdehnungs-Verhältnis. Die Zugfestigkeit bzw. Bruchdehnung ist bei einem jeweiligen DB-Gehalt, welcher 12 Gew.-% oMMT enthält, 4-5-mal so groß, wie bei der Probe mit äquivalentem oMMT-Gehalt. Die

Bruchdehnung ist bei der Probe BADGE_12oMMT mit 0,2 % so gering, dass bei der DMTA-Untersuchung die Probenkörper bei den eingesetzten Prüfbedingungen von 0,1 % Deformation bei einer Frequenz von 1 Hz brachen und somit keine Glasübergangstemperatur durch diese Prüfmethode ermittelt werden konnte.

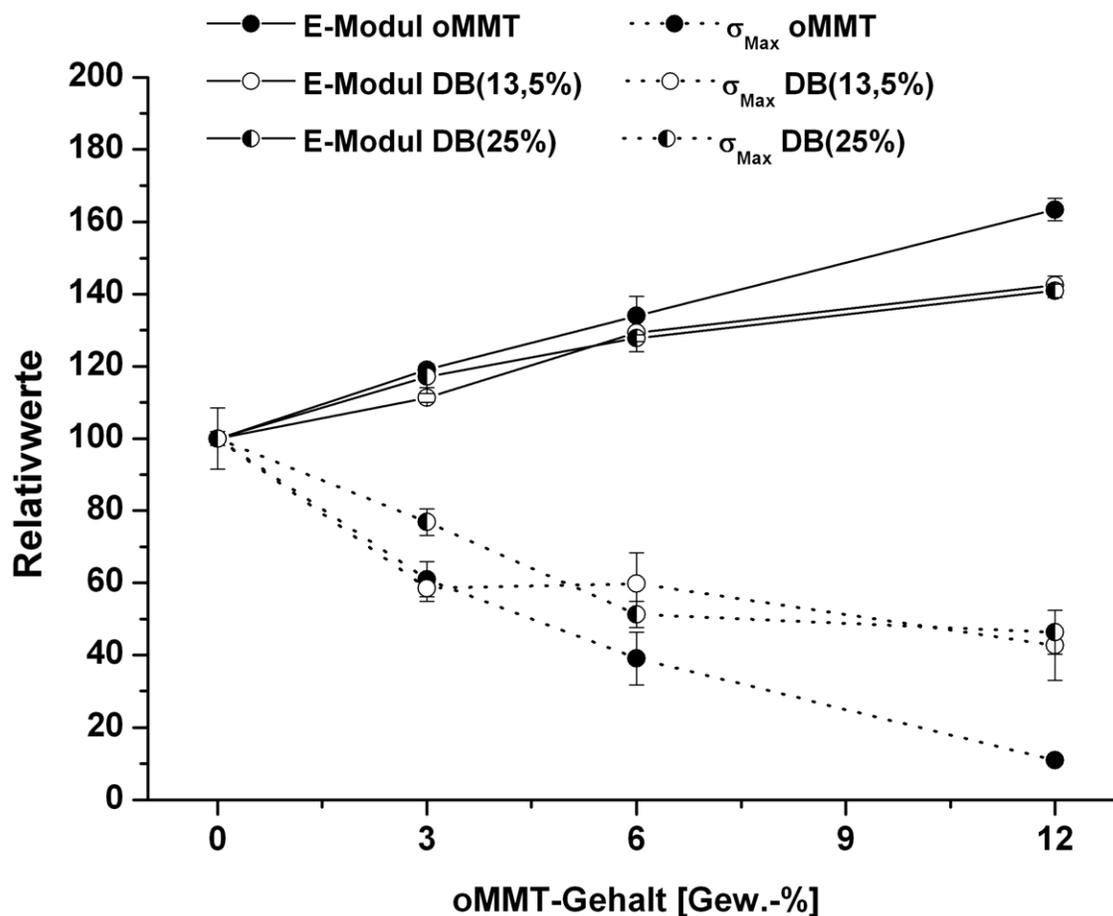


Abbildung 3.10: Steifigkeit- und Zugfestigkeitsentwicklung mit zunehmenden Füllstoffgehalt der Proben mit oMMT, DB(13,5%) und DB(25%) als Füllstoff; Füllstoffgehalt so, dass jeweils 3, 6 bzw. 12 Gew.-% oMMT enthalten sind.

3.1.4 Zusammenfassung

Die Herausforderung bei der Darstellung von Epoxidharz-Schichtsilikat-Nanokompositen ist die Exfolierung des Füllstoffes. Dies ist bisher nur durch wenig attraktive Verfahren, wie der Einsatz von acetonvermittelten Ultraschalltechniken erzielt worden.^[86-89] Ein neuer Ansatz zu einer einfachen Exfolierung und auf rein chemischen Weg war die Zwischenschichtpolymerisation zu begünstigen. Durch eine Co-Interkalation des organophilen Schichtsilikates mit einer oxiranhaltigen Flüssigkomponente wurden Dryblends mit unterschiedlichem ESO-Gehalt und gesteigerten Schichtabständen erhalten. Durch Verwendung dieser Dryblends in Kombination mit

einem Katalysator für die Anhydridhärtung, sollte der Benachteiligung der Zwischenschichtpolymerisation entgegengewirkt werden. Es wurden BADGE-Compounds mit oMMT als Füllstoff (Referenz) und zwei Dryblends (13,5 Gew.-% und 25 Gew.-% ESO-Anteil) gebildet. Die Füllstoffanteile wurden jeweils so gewählt, dass 3, 6 und 12 Gew.-% oMMT im Komposit enthalten waren. Diese wurden bezüglich ihrer mechanischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften charakterisiert.

Alle Systeme zeigten bei der geringsten eingesetzten Füllstoffmenge leichte Sedimentationen, welcher mit zunehmenden Füllstoffanteil und somit gesteigerter Viskosität der Reaktivmasse verhindert wurde. Eine verbesserte Morphologie konnte in Abhängigkeit des ESO-Gehalts im Dryblend beobachtet werden. Der Dryblend mit 13,5 Gew.-% ESO zeigt eine verschlechterte Dispergierung. Die Partikel haben im Vergleich zur Referenz (BADGE_3oMMT) gelockerte Schichtstrukturen, organisieren sich allerdings zu sehr großen Agglomeraten, die die sehr kompakten Agglomerate im konventionellen Komposit von den Ausmaßen her übertreffen. Eine Steigerung des ESO-Anteils bewirkt eine stärkere Schichtaufweitung des oMMTs. Die Erhöhung des ESO-Anteils im Dryblend hat zur Folge, dass der Füllstoff sehr homogen in der Matrix dispergiert werden kann. Die Agglomerate sind deutlich kleiner im Submikrometer-Bereich dimensioniert.

Bei den thermischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass alle Füllstoffe die gleichen Tendenzen aufweisen und den Onset der Matrixzersetzungstemperatur um den gleichen Betrag absenken. Durch DMTA-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Füllstoffgehalt abnahm. Das epoxidierte Sojabohnenöl besitzt hierbei eine flexibilisierende Wirkung.

Durch Zug-Dehnungs-Experimente wurden die Komposite bezüglich der Steifigkeit, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung untersucht. Alle verwendeten Füllstoffe bewirken eine Erhöhung der Steifigkeit, die allerdings auf Kosten der Festigkeit und der Bruchdehnung erkaufte wird. Die Dryblends zeigen hierin im Vergleich zum oMMT als Füllstoff eine deutlich bessere Steifigkeits-Festigkeits- bzw. Dehnungs-Bilanz.

4 oMMT-Nanokomposite auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze

Organophile Schichtsilikate mit Alkylsubstituenten zeigen nur mangelnde Kompatibilität mit den polaren Epoxidharzen, so dass vollständig exfolierte Epoxid-Schichtsilikat-Nanokomposite bisher lediglich unter Verwendung von Lösungsmitteln, meist Aceton, und Ultraschallbehandlung erzielt werden konnten^[86, 90]. Eine lösemittelfreie und somit sowohl ökologische als auch ökonomische Exfolierung zu erzielen, ist die Herausforderung, die es zu bewerkstelligen gilt. Dies kann nur durch Einbringen von Scherkräften oder Polaritätsanpassung realisiert werden. In dieser Arbeit ist eine Kombination der beiden Faktoren als Lösungsansatz verfolgt worden. Scherkräfte wurden durch Verwendung eines Hochschermischer (*Ultra-Turrax*®) zum Dispergieren des Füllstoffes eingebracht. Die Anpassung der Kompatibilität erfolgte einerseits durch Erhöhung der Polarität im organophilen Schichtsilikat und wurde im vorangegangenen Kapitel 3.1.3 diskutiert. Eine zweite Strategie, eine Exfolierung von Ammonium-modifizierten Schichtsilikaten auf chemischem Weg zu realisieren, ist die Absenkung der Matrix-Polarität. Die Matrixkompatibilisierung ist Thema des Kapitels 4 und wurde durch die in Abbildung 4.1 abgebildete Adduktierung des Epoxidharzes mit Octadecylamin (ODA) verfolgt.

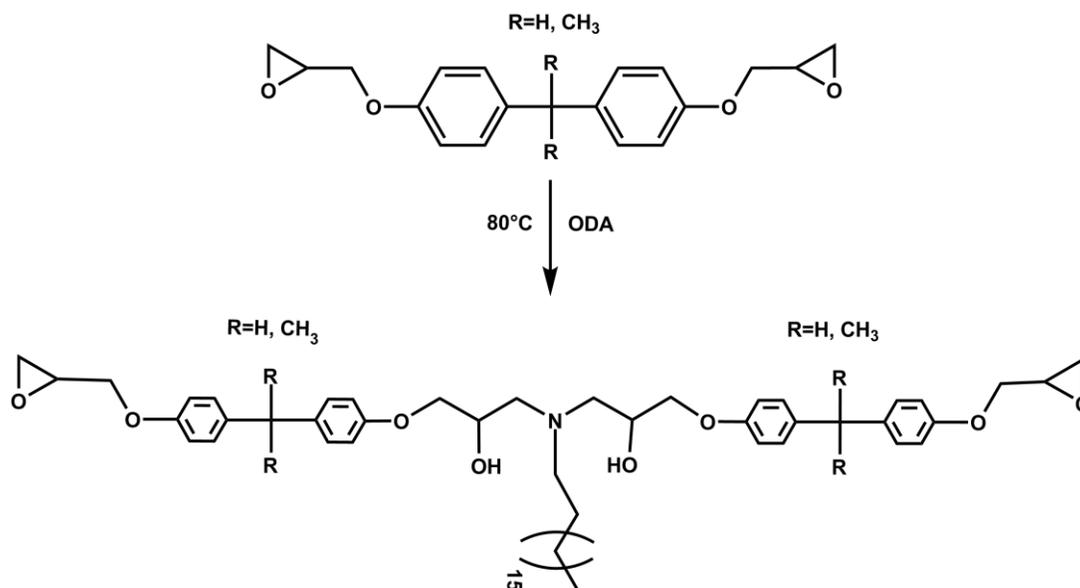


Abbildung 4.1: Allgemeine Reaktionsgleichung der *in-situ*-Adduktierung von Octadecylamin an die Epoxidharz-Komponente.

ODA stellt in dieser Arbeit, nach Protonierung, das Tensid zur Organophilierung des Montmorillonits dar und sollte somit eine optimale Anpassung der Addukt polarität an diejenige des organophilen Schichtsilikates zur Folge haben.

4.1 Epoxidharz-ODA-Adduktierung

In der Literatur ist die Adduktierung zu linearen Epoxidharz-Amin-Addukten ausführlich beschrieben und belegt. Eine Umsetzung erfolgt schon unter milden Bedingungen (50 °C – 180 °C) unter Verwendung von Lösungsmitteln, wobei die Adduktierungsreaktion zweistufig vom primären zum sekundären und anschließend zum tertiären Amin quantitativ verläuft.^[172-181] In dieser Arbeit wurde beim Compoundieren von oMMT dieser gewöhnlich für 1h bei 80 °C in der Epoxidharzkomponente gequollen, bevor nach Zugabe des Härters und gegebenenfalls weiterer Komponenten die Entgasung und der Verguss erfolgten. Da sich diese Quellungstemperatur mit den literaturbeschriebenen Temperaturbereichen deckt, wurde zunächst überprüft, ob das Epoxidharz und Octadecylamin im Bulk bei dieser Temperatur nach dem Schema in Abbildung 4.1 miteinander reagieren. Eine Überprüfung der Reaktion mittels NMR war nicht geeignet, da aufgrund von Überlappung von Produkt- und Eduktsignalen keine aussagekräftige Beurteilung eines Abreagierens der funktionellen Gruppen möglich war.

Ein erstes Indiz für eine Reaktion zwischen dem niederviskosen Epoxidharz und dem Octadecylamin war, dass bereits nach 60 min das bei Raumtemperatur feste ODA beim Abkühlen nicht mehr weißlich trüb auskristallisierte. Beim Abkühlen der Reaktionsmasse wurde dagegen eine transparente und nun hochviskose Flüssigkeit erhalten. Darüber hinaus wurde eine Mischung aus Bisphenol-F-Diglycidylether (*EPR 158, Hexion Specialty Chemicals*) und Octadecylamin in einem Molverhältnis von 2:1 (EEW_{BFDGE} : 158,0 g/mol; $AHEW_{\text{ODA}}$: 134,5 g/mol) bei der Quellungstemperatur von 80 °C mittels FTIR in Abhängigkeit der Zeit untersucht. Um den zeitlichen Verlauf der Schwingungsbanden beurteilen zu können, wurden die aufgenommenen Spektren auf ein konstant bleibendes Signal normiert. Als Normierungssignal wurde die Bande bei 835 cm^{-1} verwendet, welche den CH-Deformationsschwingungen des *para*-substituierten Phenols im BFDGE zugehört. Für diese Reaktionskontrolle wurde nach 60 min und nach 90 min jeweils eine Probe entnommen und bei 80 °C FTIR-Spektren aufgenommen. Als Referenzsignal zur Beurteilung einer Reaktion wurden einerseits der Wellenzahlenbereich bei $\nu \approx 3450 \text{ cm}^{-1}$, andererseits die Entwicklung der beiden Banden bei $\nu \approx 970 \text{ cm}^{-1}$ und 913 cm^{-1} betrachtet^[177, 181-183]. Im ersten Fall sollte bei einer Reaktion eine breite Bande detektierbar sein, welche mit der Entstehung von Hydroxylgruppen, bedingt durch die Ringöffnungsreaktion zwischen dem Amin und den Oxirangruppen, zu erklären ist. In folgender Abbildung 4.2 ist im linken Bild A das Spektrum der Reaktionsmischung (BFDGE + ODA) bei unterschiedlichen Zeitpunkten ($t = 0$

min, 60 min und 90 min) im Wellenzahlbereich zwischen 3750 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} abgebildet. Hier ist deutlich die Entstehung der Hydroxyl-Schwingungsbande $\nu(\text{OH})$ zu erkennen. Das Spektrum B derselben Abbildung zeigt zwei Vibrationsbanden, die den Epoxidgruppen zugehörig sind. Auch hier zeigt sich eine deutliche Abnahme der beiden Banden mit fortschreitendem Reaktionsverlauf. Anhand dieser beschriebenen Banden ist belegt, dass unter den gewählten Bedingungen ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$; lösungsmittelfrei) eine Adduktierung erfolgt und daher das Konzept einer *in-situ*-Adduktierung in Anwesenheit des oMMTs und die Auswirkung dessen beim Compoundieren von EP-oMMT-Kompositen überprüft werden kann.

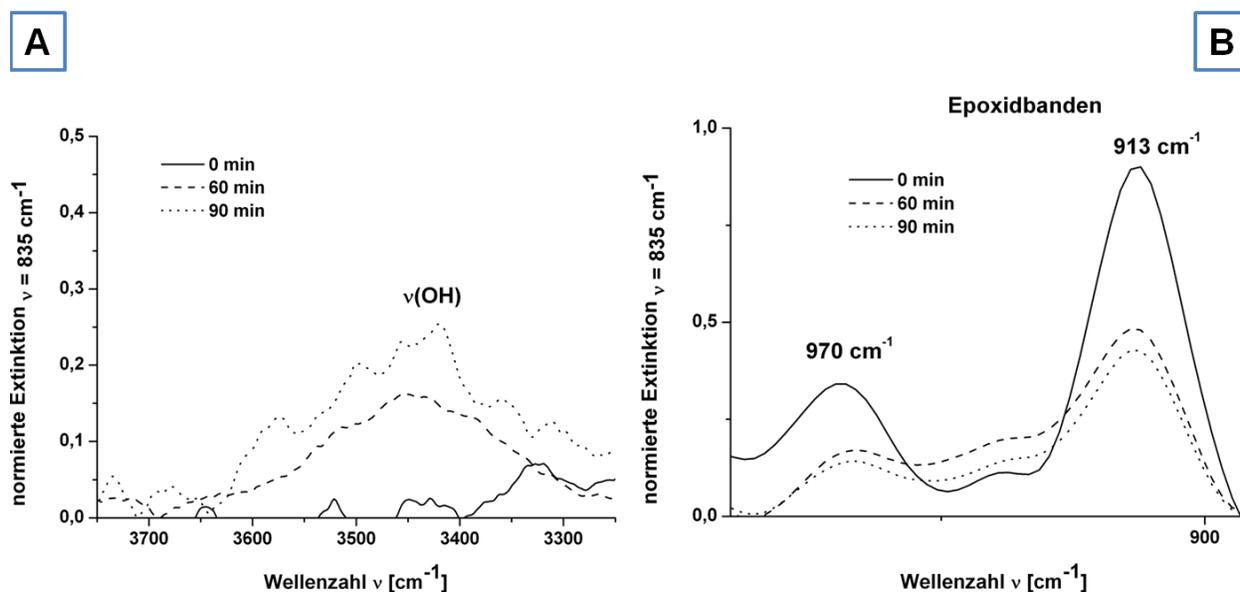


Abbildung 4.2: FTIR-Spektrum: Zeitlicher Verlauf der BFDGE-ODA-Adduktierung (2:1 Molverhältnis) bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Linkes Bild A: sich ausbildende Hydroxyl-Bande bei $\nu \approx 3450\text{ cm}^{-1}$; Rechtes Bild B: Abnahme der beiden Epoxid-Banden bei $\nu \approx 970\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu \approx 913\text{ cm}^{-1}$.

4.2 ODA-Addukt-oMMT-Komposite

Um die Adduktierung bezüglich der Kompatibilisierung beurteilen zu können, wurden Ansätze mit unterschiedlichen Anteilen an Octadecylamin und zwei unterschiedlich viskosen Epoxidharzen (BFDGE vs. BADGE) hergestellt. Die Adduktierung erfolgte *in-situ* unter den in dieser Arbeit verwendeten Quellungsbedingungen des oMMTs in der Harzkomponente. Hierzu wurde das Harz mit dem oMMT und dem ODA bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 h in einem Planetenrührer gerührt. Nach anschließender Dispergierung mittels Hochschermischer, wurde der Härter und im Falle des BFDGE-Systems zusätzlich der Beschleuniger und der Entschäumer zugegeben. Nach Entgasung der Reaktivmasse erfolgte der Verguss in temperierte Stahlverschalungen ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Aushärtung bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 14 h. Die so dargestellten Komposite wurden mechanisch,

thermisch und mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert und mit den entsprechenden Kompositen ohne Adduktierung verglichen.

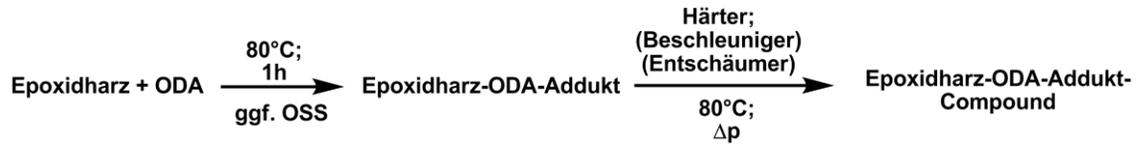


Abbildung 4.3: Adduktierungsreaktion zur Darstellung von Epoxidharz-ODA-Addukt-Compounds.

In Tabelle 4.1 sind die Zusammensetzungen der dargestellten Adduktierungs-Komposite und der entsprechenden Referenzen aufgeführt. Die Adduktierung wurde mit variierendem Gehalt an ODA durchgeführt. Je höher dieser ist, umso stärker fällt die Matrixpolarität ab und die Kompatibilität sollte gesteigert werden. Der ODA-Gehalt wurde zu 1; 2,5; 5; 10; und 15 Gew.-% gewählt. Ein höherer Anteil von 20 Gew.-% wurde versucht, war allerdings nicht mehr verarbeitbar, da die Viskosität der Mischung in Folge starker Quellung für den Verguss zu hoch wurde. Auch die beiden Proben mit 10 bzw. 15 Gew.-% ODA zeigten eine starke Erhöhung der Viskosität, so dass eine Dispergierung mittels Hochschermischer *Ultra-Turrax*® technisch bedingt nicht mehr möglich war und lediglich im Planetenrührwerk durchmischt und gequollen wurde.

Die mit steigendem ODA-Gehalt deutlich feststellbare Viskositätssteigerung durch Anquellung ist ein erstes Indiz für eine gesteigerte Wechselwirkung des Tensids im Zwischenschichttraum mit den Alkylresten in der Matrix. Des Weiteren liegt im Aussehen der ausgehärteten Platten der Verdacht nahe, dass die Kompatibilität zwischen Matrix und oMMT beträchtlich gesteigert werden konnte. In allen ODA-modifizierten Kompositen ist die in Kapitel 3.1.3 angesprochene Sedimentation des oMMTs im Epoxidharz verhindert worden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der EP-ODA-Addukt-oMMT-Komposite.

Probencode	Probenbezeichnung	Epoxidharz	ODA [Gew.-%]	oMMT [Gew.-%]
BFDGE-Pur	BFDGE	BFDGE	0	0
MW-P-91	BFDGE_5ODA	BFDGE	5	0
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	BFDGE	0	3
MW-P-17	BFDGE_6oMMT	BFDGE	0	6
MW-P-18	BFDGE_12oMMT	BFDGE	0	12
MW-P-32	BFDGE_1ODA_3oMMT	BFDGE	1	3
MW-P-37	BFDGE_2,5ODA_3oMMT	BFDGE	2,5	3
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	BFDGE	5	3
MW-P-92	BFDGE_5ODA_6oMMT	BFDGE	5	6
MW-P-93	BFDGE_5ODA_12oMMT	BFDGE	5	12
MW-P-58	BFDGE_10ODA_3oMMT	BFDGE	10	3
MW-P-59	BFDGE_15ODA_3oMMT	BFDGE	15	3
BADGE-Pur	BADGE	BADGE	0	0
MW-P-134	BADGE_5ODA	BADGE	5	0
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	BADGE	0	3
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	BADGE	0	6
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	BADGE	0	12
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	BADGE	5	3
MW-P-132	BADGE_5ODA_6oMMT	BADGE	5	6
MW-P-133	BADGE_5ODA_12oMMT	BADGE	5	12

4.2.1 Morphologische Untersuchungen

Die festgestellte gesteigerte Viskosität der Formulierung beim Mischen des Füllstoffes mit der Harzkomponente deutet auf eine gesteigerte Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrixmaterial hin. Um dies weiter zu untersuchen, wurden TEM-Bilder der Komposite aufgenommen und zusätzlich mittels Weitwinkelröntgenstreuung auf etwaige Schichtabstände hin untersucht.

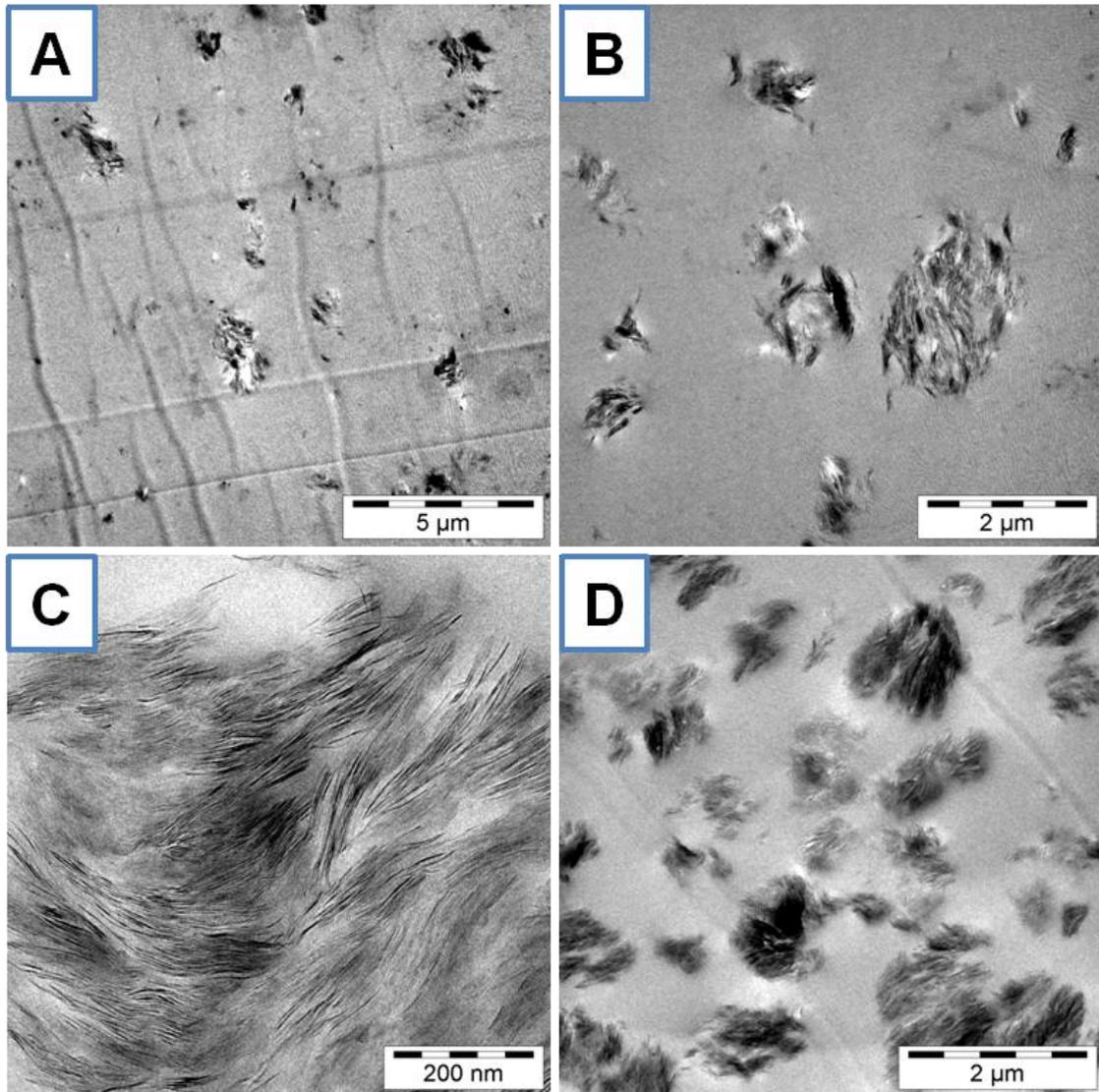


Abbildung 4.4: TEM-Aufnahmen der mit 3 Gew.-% [MW-P-16] (A-C) und mit 12 Gew.-% [MW-P-18] (D) oMMT gefüllten BFDGE-Probe; Maßstab 5 μm (A), 2 μm (B), 200 nm (C) und 2 μm (D)

In Abbildung 4.4 sind TEM-Bilder der Probe BFDGE_3oMMT mit unterschiedlicher Vergrößerung abgebildet (A - C). Hier ist gut zu erkennen, dass beim Compoundieren die zur Exfolierung benötigte Triebkraft fehlt. Der oMMT liegt agglomeriert und als kompakte Primärpartikel in der Matrix eingebettet vor. Eine Erhöhung des Silikatanteils führt zu noch

kompakteren Strukturen (s. Bild D in Abbildung 4.4). Das für eine Dispergierung zur Verfügung stehende Volumen in der Harzmatrix nimmt hierbei ab, wodurch viele große Partikel und Agglomerate vorherrschen. Durchgeführte WAXS-Messungen der mit oMMT gefüllten BFDGE-Proben konnten keine Reflexe im Bereich zwischen einem 2θ -Wert von $1^\circ - 12^\circ$ detektieren, was eine Interkalation der Matrix zwischen die Schichten des oMMTs, welches einen Schichtabstand von 2,6 nm ($\cong 2,45^\circ$) besitzt, belegt. In folgender Abbildung 4.5 sind TEM-Aufnahmen abgebildet, die die Morphologie des oMMTs in Kompositen mit unterschiedlichem ODA-Anteil zeigen. Sehr stark auffallend ist das Bild C, welches den Komposit mit 5 Gew.-% ODA repräsentiert.

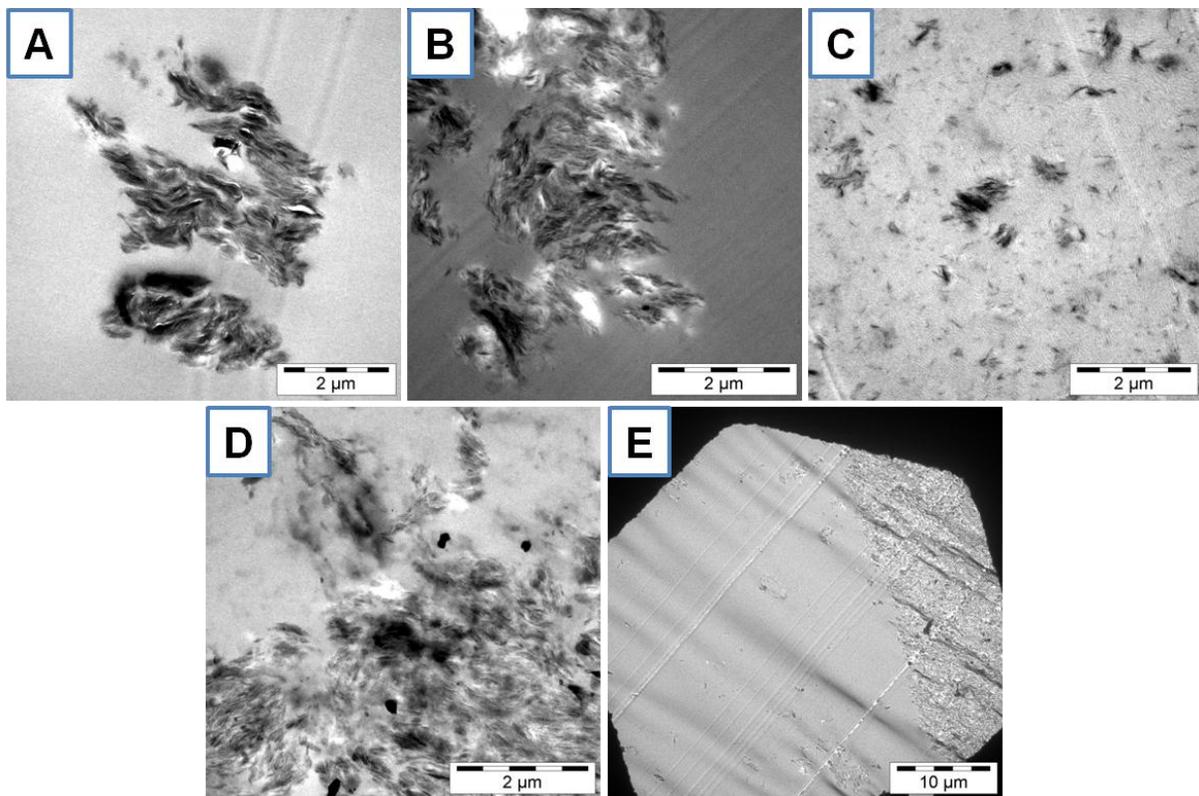


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen von BFDGE-oMMT-Kompositen mit variierendem ODA-Anteil zur Kompatibilisierung: 1 Gew.-% [MW-P-32] (A; Maßstab 2 μm), 2,5 Gew.-% [MW-P-37] (B; Maßstab 2 μm), 5 Gew.-% [MW-P-78] (C; Maßstab 2 μm), 10 Gew.-% [MW-P-58] (D; Maßstab 2 μm), 15 Gew.-% [MW-P-59] (E; Maßstab 10 μm).

Die Bilder A und B (1 Gew.-% bzw. 2,5 Gew.-%) zeigen, dass der Füllstoff im Vergleich mit dem konventionellen BFDGE_3oMMT unverändert in Mikrometer-Dimensionen agglomeriert in der Matrix vorliegt. Offensichtlich ist die Kompatibilität zwischen Partikel und Matrix nicht ausreichend. Eine Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA (Bild C) erbringt eine starke Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff. Die Agglomerate sind weitestgehend aufgelöst

und nur vereinzelt existieren Partikelagglomerate, deren Größen im Bereich von $\sim 1 \mu\text{m}$ liegen. In Abbildung 4.7 sind weitere Aufnahmen mit zum Teil stärkerer Vergrößerung abgebildet, auf die im Anschluss näher eingegangen werden soll. Die Aufnahmen D und E in Abbildung 4.5 sind Ausschnitte der Komposite mit 10 bzw. 15 Gew.-% ODA. Vermutet wurde, dass eine weitere Steigerung des ODA-Gehalts die Kompatibilität nochmals steigern sollte. Die Aufnahmen der Proben zeigen allerdings das Gegenteil. Die Morphologie des oMMT ist schlechter als die in den konventionellen Mikrokompositen. Das Schichtsilikat besitzt sehr kompakte Strukturen und ordnet sich zu Mikrophasen an. Dies ist v.a. in Bild E, einer Übersichtsaufnahme mit $10 \mu\text{m}$ Maßstab, gut zu erkennen. In dieser Probe liegen zwei Phasen vor, eine Füllstoff-Phase und eine fast ungefüllte Polymerphase. Dass die Proben BFDGE_10ODA_3oMMT und BFDGE_15ODA_3oMMT eine so schlechte Dispergierung aufweisen, ist vermutlich auf die eingangs des Kapitel 4.2 erläuterte starke Quellung beim Mischen zurückzuführen. Die beiden Formulierungen wurden lediglich mittels Planetenrührer und nicht wie die restlichen Proben mit einem Hochschermischer dispergiert.

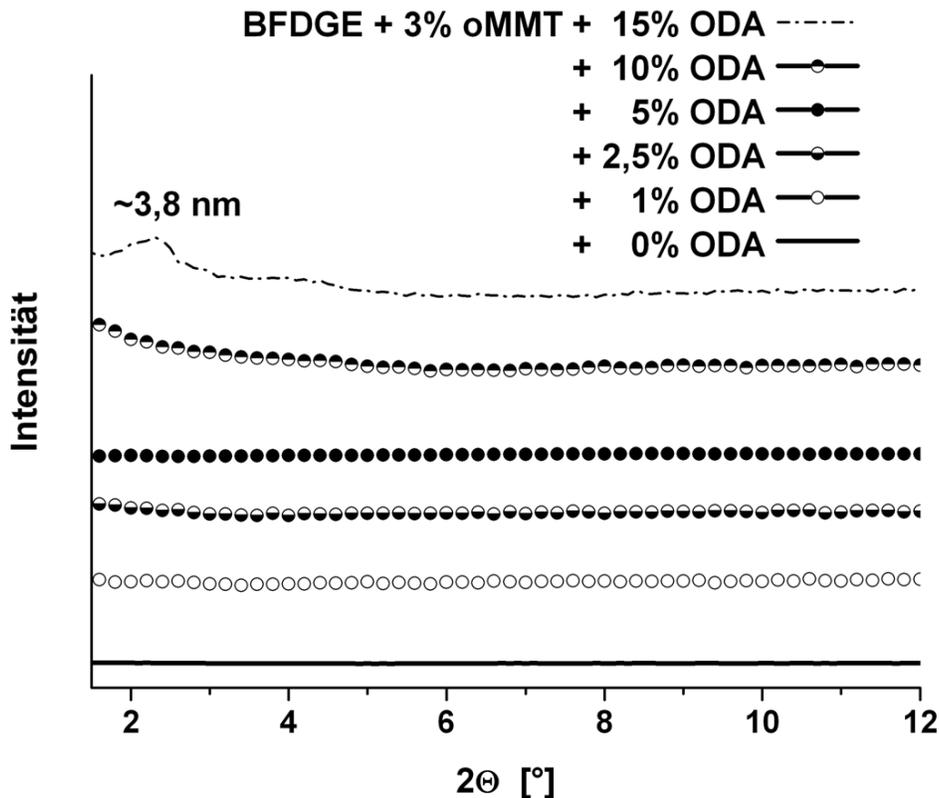


Abbildung 4.6: WAXS-Kurven der BFDGE-oMMT-Komposite mit variierendem ODA-Anteil zur Adduktierung. Die jeweiligen Probencodes sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Die fehlenden Scherkräfte haben zur Folge, dass die Agglomerate und Primärpartikel nicht ausreichend mechanisch zerkleinert werden. Somit findet eine Diffusion zwischen die Schichten in das Partikelinnere beim Quellungsvorgang nicht ausreichend statt^[87]. Dies ist v.a. in der Probe mit 15 Gew.-% ODA stark ausgeprägt. Eine WAXS-Untersuchung dieses Komposits zeigt einen deutlichen Reflex bei einem 2Θ -Wert von $2,27^\circ$, was einem Schichtabstand von 3,8 nm entspricht, welcher nur marginal größer als derjenige im oMMT ist, (s. Abbildung 4.6).

Die Probe BFDGE_5ODA_3oMMT besitzt wie in Abbildung 4.7 gezeigt, eine wesentlich homogenere Partikelverteilung im Polymer.

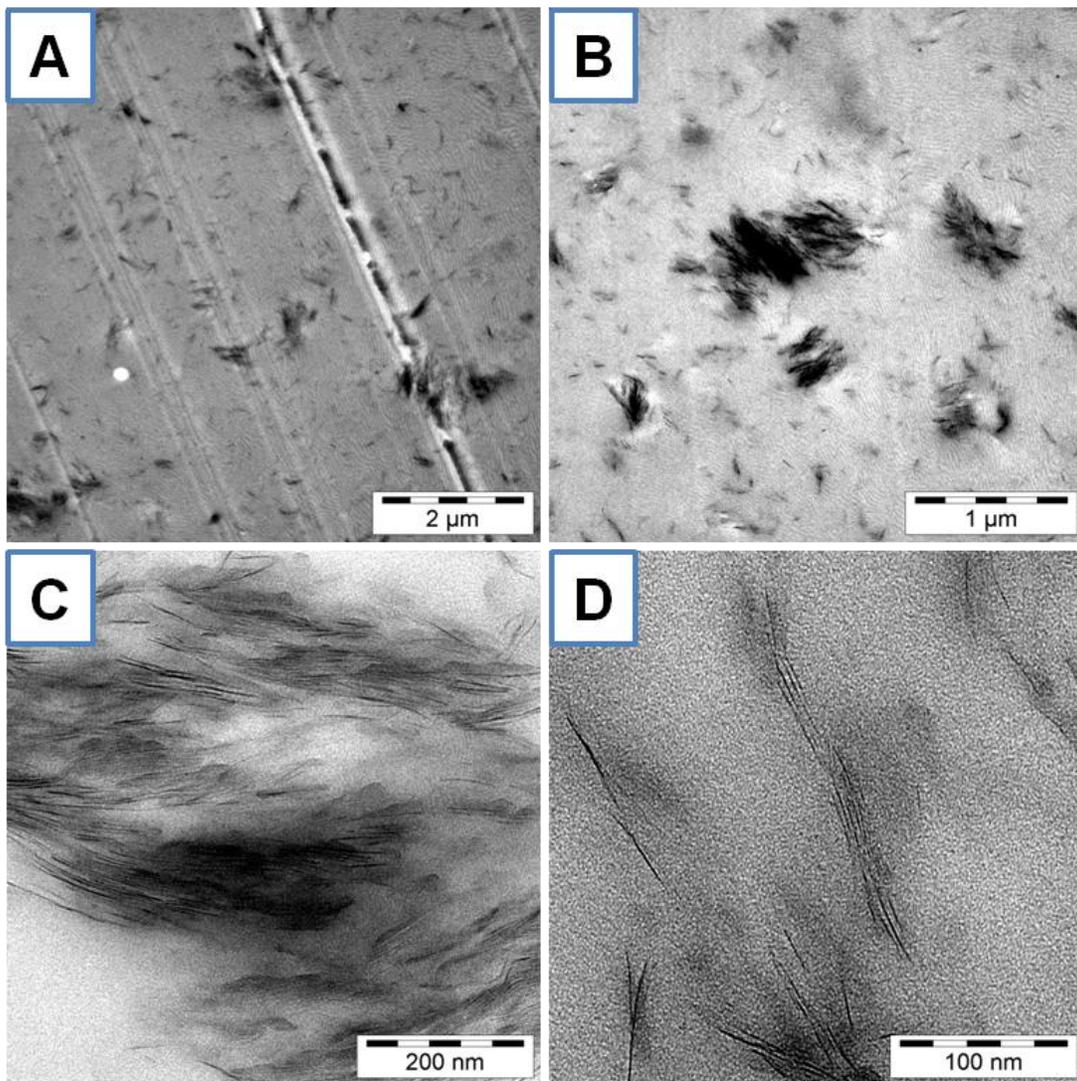


Abbildung 4.7: TEM: BFDGE-Harz mit 5 Gew.-% ODA [MW-P-78] und 3 Gew.-% oMMT; Maßstab 2 µm (A), 1µm (B), 200 nm (C) bzw. 100 nm (D).

Die großen Agglomerate haben sich bis auf einige wenige aufgelöst und die Silikatpartikel weisen deutlich erkennbare geometrische Anisotropien auf (s. Bild A und B). In Bild C ist ein Schichtsilikat-Agglomerat abgebildet. Die Struktur dieses Agglomerats hebt sich deutlich von denen der konventionellen Mikrokomposite ab. Die kompakte und regelmäßige Anordnung der Schichten ist stark aufgelockert bzw. gelöst und es ist offensichtlich, dass Polymer in die Schichten interkaliert ist. Die Auflösung der Partikel ist teilweise so stark vorangetrieben, dass einzelne Schichten und Schichtpakete bestehend aus einigen Lagen in der Matrix dispergiert sind. In Bild D ist dies anhand einer Aufnahme mit starker Vergrößerung demonstriert.

Ob die Adduktierungsdauer bei 80 °C und somit der Grad der Adduktierung einen Einfluss auf die Morphologie besitzt, wurde durch Variation der Quellungs- und Adduktierungsdauer von 1 h, 2 h und 4 h überprüft. Es zeigten sich keine Veränderungen in den morphologischen Befunden, weswegen auf eine genauere Betrachtung der Compounds unterschiedlicher Quellungszeiten verzichtet wird. Einzig kann hier festgehalten werden, dass der die Morphologie bestimmende Schritt entweder sehr schnell verläuft und eine Verlängerung der Adduktierungsdauer somit keine Wirkung zeigt, oder dass die beträchtlich gesteigerte Homogenität und die Teilexfolierung während dem Aushärtungsprozess erfolgen.

Mit der Adduktierung von 5 Gew.-% ODA konnte durch eine einfache chemische *in-situ*-Reaktion eine Sedimentation des organophilen Schichtsilikates verhindert werden und eine beträchtliche Verbesserung der Homogenität ohne Verwendung von Lösungsmitteln oder Ultraschall im BFDGE-Harz erreicht werden.

Durch Transfer der ODA-Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA auf einen Bisphenol-A-Diglycidylether (CY 225) mit Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid als Härter (HY 925, jeweils *Huntsman Advanced Materials*) sollte das Konzept auf den Einfluss der Viskosität überprüft werden. In Abbildung 4.8 sind TEM-Aufnahmen von mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Proben ohne Adduktierung (oben: A; B), sowie zum Vergleich mit Adduktierung von 5 Gew.-% ODA (unten: C; D) gezeigt. Die konventionelle Compoundierung des oMMTs mit dem Harz zeigt ein vom BFDGE-System bekanntes Bild. Das Silikat ist als agglomerierter Mikrofüllstoff in der Matrix dispergiert. Die Adduktierung hingegen zeigt im Vergleich zum BFDGE-System ein unterschiedliches Resultat.

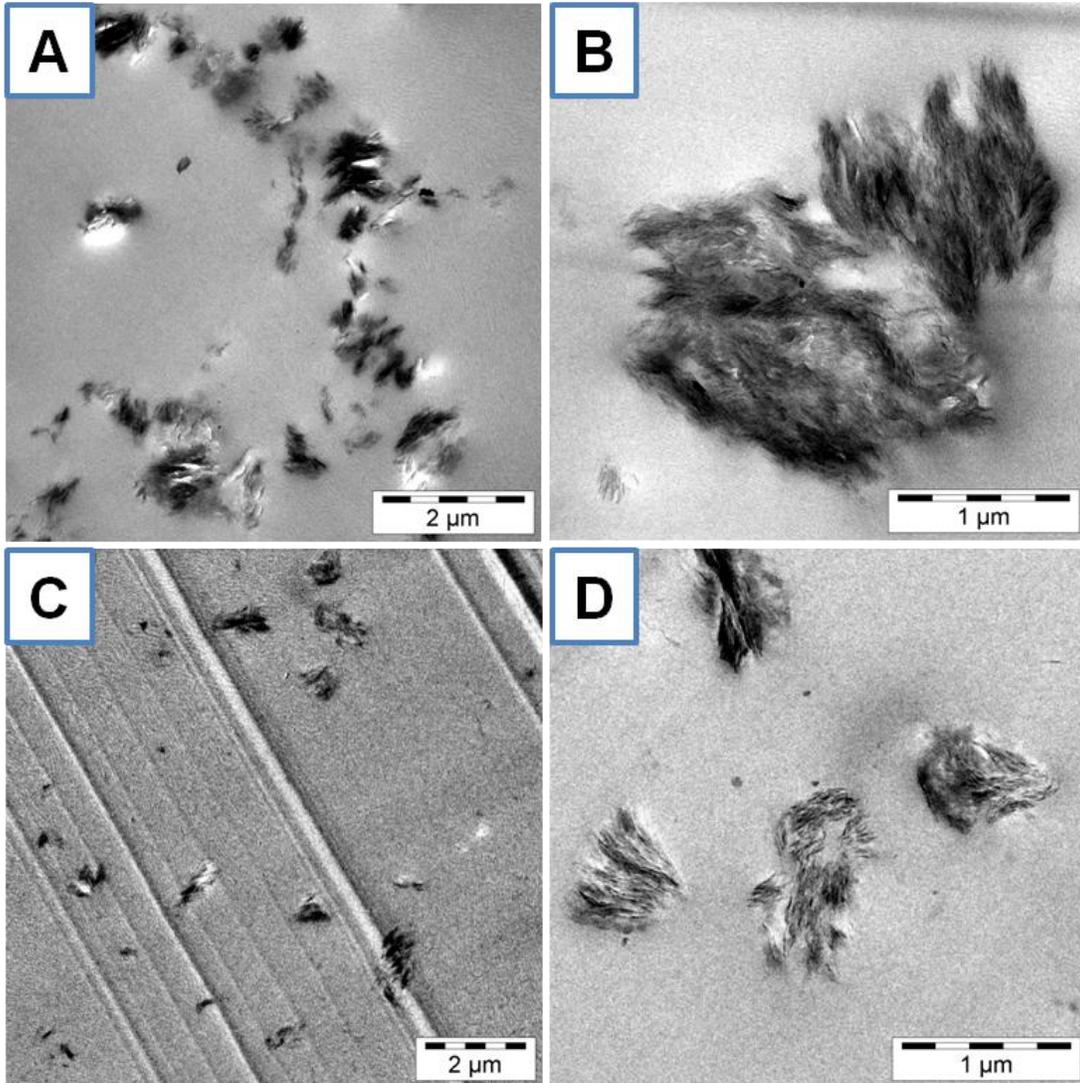


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen von mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE ohne [MW-P-84B] (A; B) und mit Adduktierung (C; D) von 5 Gew.-% ODA [MW-P-131]; Maßstab 5 μm (A; C) und 2 μm (B; D).

Zwar konnte die Partikelgröße durch das ODA generell etwas verringert werden, eine stark ausgeprägte Desagglomeration wie beim niederviskoserem System konnte allerdings nicht erzielt werden.

4.2.2 Thermische Charakterisierung

Die thermische Charakterisierung der Komposite erfolgte einerseits mittels TGA, um die thermische Stabilität der Materialien und den Füllstoffgehalt überprüfen zu können, andererseits mittels DMTA, um die Auswirkung des flexibleren ODAs auf die Glasübergangstemperatur evaluieren zu können. In Tabelle 4.2 sind die gemessenen thermischen Daten der Komposite zum Vergleich aufgelistet.

Tabelle 4.2: Übersicht der thermischen Daten der Adduktierungs-oMMT-Compounds.

Probencode	Probenbezeichnung	ODA oMMT		T _d (Onset)		Massenverlust [Gew.-%]	T _g ^[b] [°C]
		[Gew.-%]		[°C] ^[a]			
BFDGE-Pur	BFDGE	0	0	—	361 ± 5	87,7 ± 0,3	121 ± 2
MW-P-91	BFDGE_5ODA	5	0	—	358 ± 5	92,2 ± 0,3	114 ± 2
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	0	3	165 ± 5	359 ± 5	85,0 ± 0,7	92 ± 2
MW-P-17	BFDGE_6oMMT	0	6	n.b.	n.b.	n.b.	88 ± 2
MW-P-18	BFDGE_12oMMT	0	12	162 ± 5	354 ± 5	80,7 ± 0,7	89 ± 2
MW-P-32	BFDGE_1ODA_3oMMT	1	3	166 ± 5	357 ± 5	86,0 ± 0,7	85 ± 2
MW-P-37	BFDGE_2,5ODA_3oMMT	2,5	3	166 ± 5	357 ± 5	86,9 ± 0,7	87 ± 2
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	5	3	164 ± 5	359 ± 5	89,6 ± 0,7	108 ± 2
MW-P-92	BFDGE_5ODA_6oMMT	5	6	n.b.	n.b.	n.b.	105 ± 2
MW-P-93	BFDGE_5ODA_12oMMT	5	12	162 ± 5	351 ± 5	82,1 ± 0,7	104 ± 2
MW-P-58	BFDGE_10ODA_3oMMT	10	3	—	343 ± 5	86,6 ± 0,7	74 ± 2
MW-P-59	BFDGE_15ODA_3oMMT	15	3	—	343 ± 5	87,4 ± 0,7	60 ± 2
BADGE-Pur	BADGE	0	0	—	365 ± 5	89,3 ± 0,3	124 ± 2
MW-P-134	BADGE_5ODA	5	0	—	364 ± 5	92,0 ± 0,3	113 ± 2
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	0	3	181 ± 5	355 ± 5	88,5 ± 0,3	107 ± 2
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	0	6	n.b.	n.b.	n.b.	99 ± 2
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	0	12	185 ± 5	355 ± 5	84,3 ± 0,3	gebrochen
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	5	3	181 ± 5	356 ± 5	89,3 ± 0,3	106 ± 2
MW-P-132	BADGE_5ODA_6oMMT	5	6	n.b.	n.b.	n.b.	98 ± 2
MW-P-133	BADGE_5ODA_12oMMT	5	12	176 ± 5	350 ± 5	82,5 ± 0,3	94 ± 2

^[a]TGA; 10 K/min; N₂

^[b]DMTA; 5 K/min; 1Hz; 0,1%

Wie im vorangegangenen Kapitel 3.1.3.2 wurde bei der Thermogravimetrischen Analyse die Referenz (ungefülltes Epoxidharz) bezüglich der Onset-Temperatur und des Massenverlusts gemittelt. Für den niederviskosereren und mit Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) gehärteten Bisphenol-F-Diglycidylether wurde über 3 verschiedene Proben ein Zersetzungsonset von T_d(Onset) = (361 ± 5) °C mit einem Massenverlust von (87,7 ± 0,7) % ermittelt. Der Fehler

bei der Ermittlung der Onset-Temperatur ist methodenbedingt (Extrapolationsgeradenschnittpunkt) und wird zu 5 °C gegeben. Die Abweichung des Massenverlusts ist statistisch ermittelt. Die beiden Abweichungen wurden auf die Werte der auf dem BFDGE-Harz basierenden oMMT Komposite angewandt. Für den Bisphenol-A-Diglycidylether sind die Daten aus dem erwähnten Kapitel 3.1.3.2 bekannt und zu $T_d(\text{Onset}) = (361 \pm 5) \text{ °C}$ gegeben, wobei der Fehler von 5 °C wiederum methodenbedingt gegeben ist. Der Massenverlust wurde zu $(89,3 \pm 0,3) \%$ gemittelt. Die Epoxidharz-Schichtsilikat-Komposite besitzen 2 Zersetzungstemperaturen (vgl. Kapitel 7.2.1), welche einerseits der Hofmann-Eliminierung des Ammonium-Tensids im organophilen Schichtsilikat, andererseits dem Abbau der Matrix zuzuordnen sind^[184]. Die zum Tensidabbau zugehörige Onset-Temperatur ist bei den dargestellten Compounds innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom oMMT-Gehalt und bis zu einem ODA-Anteil von 5 Gew.-% unabhängig von diesem. Bei einem höheren ODA-Anteil ist diese Zersetzungstemperatur nicht mehr detektierbar. Abweichend verhält sich der Tensidabbau in Abhängigkeit der gewählten Harzmatrix, wobei der Onset bei Verwendung des Bisphenol-F-Diglycidylethers mit $\sim 165 \text{ °C}$ ca. 15 °C tiefer liegt als der äquivalente Onset beim BADGE. Die vom Füllstoff unabhängige Tendenz der Onsettemperaturen ist bei der Zersetzung der Matrix nicht mehr vorhanden. Hier nehmen diese mit steigendem Füllstoffgehalt um ca. 5 – 10 °C beim BFDGE, bzw. um etwa 10 – 15 °C beim BADGE-Harz ab. Wird die Zersetzung der Matrix in Abhängigkeit der Adduktierung betrachtet, ist dasselbe Verhalten wie beim Tensidabbau zu beobachten. Bei Verwendung von 10 und 15 Gew.-% ODA zur Adduktierung setzt der Abbau der organischen Bindungen um $\sim 20 \text{ °C}$ früher ein.

Welchen Einfluss der adduktierte ODA-Anteil auf die Glasübergangstemperatur besitzt, wurde mittels DMTA untersucht. Die Zugabe von ODA zum ungefüllten Harzsystem führt bereits zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur (vgl. Tabelle 7.4). Wie sich das ODA in Kombination mit dem oMMT als Füllstoff auswirkt, ist in Abbildung 4.9 anhand des mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BFDGE-Harzes dargestellt. Ein geringer Anteil von 1 bzw. 2,5 Gew.-% ODA im System besitzt keinen Einfluss auf den T_g und dieser entspricht demjenigen des Systems BFDGE_3oMMT. Interessant ist wie schon bei der Morphologie das System mit 5 Gew.-% ODA-Anteil. Dessen T_g macht einen deutlichen Sprung um ca. 16 °C nach oben. Die mit TEM-Aufnahmen beobachtete wesentlich bessere Dispergierung und Zerkleinerung der im Matrixnetzwerk eingebetteten Partikel scheint die Netzwerkdichte weniger zu beeinträchtigen.

Mit der Morphologie im Einklang steht auch die drastische Absenkung der Glasübergangstemperatur bei Steigerung des ODA-Anteils auf 10 Gew.-% und mehr. In Kapitel 4.2.1 wurde erläutert, dass bei diesen ODA-Mengen die Reaktivmasse beim Einmischen des oMMT in das adduktivierte Harz, sehr stark quillt und ein gutes Dispergieren nicht im Bereich des Möglichen war. Als Resultat wurden mehrere Mikrometer große Füllstoffphasen erhalten. Diese Phasen sind nicht mit einer großen Netzwerkdicke vereinbar und resultieren, unterstützt von der flexibilisierenden Wirkung des ODAs, in der festgestellten drastischen Reduzierung des T_g s.

Aufgrund des erläuterten Zusammenhangs der stark verbesserten Homogenisierung und Desagglomeration in der Probe BFDGE_5ODA_3oMMT und dem beschriebenen Sprung des T_g s ist es plausibel, dass diejenige des äquivalenten BADGE-Systems ein anderes Verhalten bei der Glasübergangstemperatur zeigt. Die Größenordnung der oMMT-Partikel im ODA-System ist nur unwesentlich kleiner, als die im konventionellen Epoxidharz-Schichtsilikat-Compound. Somit ist auch hier eine erhebliche Störung der Netzwerkdicke die Konsequenz, um die Partikel in diesem unterbringen zu können.

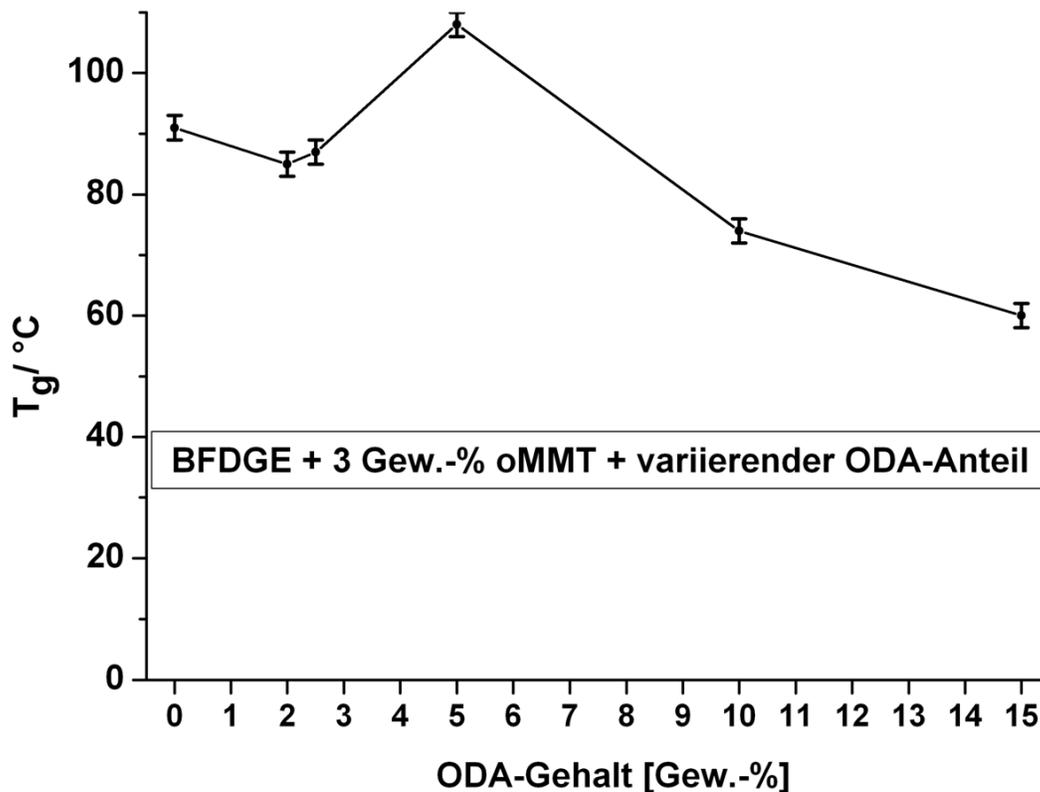


Abbildung 4.9: Entwicklung der Glasübergangstemperatur des mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BFDGE-Komposits mit unterschiedlichen ODA-Anteilen zur Adduktivierung.

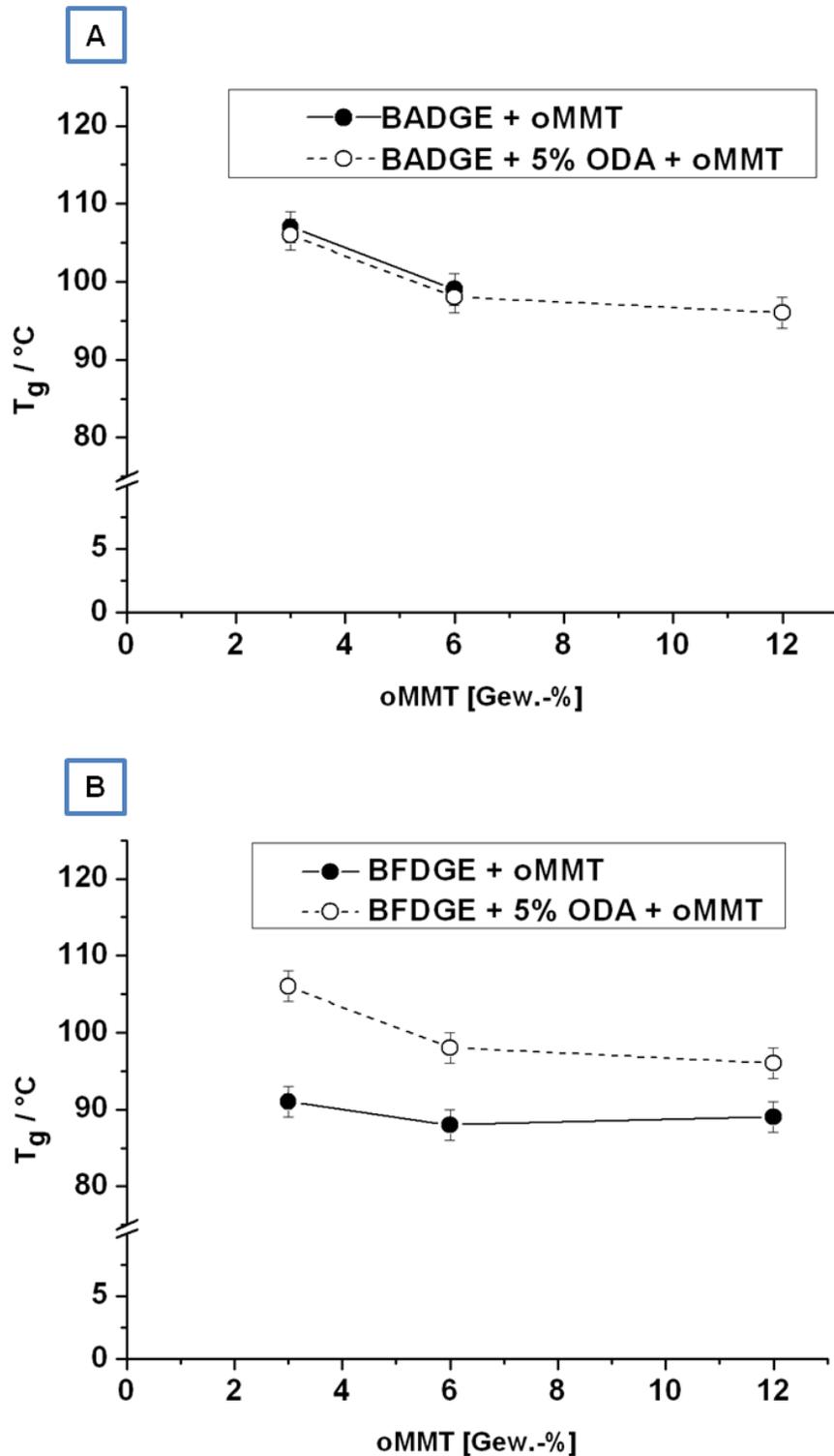


Abbildung 4.10: Vergleich der Füllstoffabhängigkeit der Glasübergangstemperatur mit und ohne ODA-Adduktierung; BADGE-System (Bild A) und BFDGE-System (Bild B).

Bei der Variation des oMMT-Gehalts in den Epoxidharz-Compounds, die mit 5 Gew.-% ODA adduktiert wurden, zeigt sich ebenfalls ein Unterschied zwischen dem BADGE- und dem

BFDGE-System. Beim BADGE zeigt sich kein Unterschied zwischen den Glasübergangstemperaturen der oMMT-Komposite mit und ohne Adduktierung. Mit steigendem Füllstoffanteil nimmt der T_g leicht aber stetig ab. Lediglich die Tatsache, dass bei dem adduktierendem System die Messung der mit 12 Gew.-% oMMT gefüllten Probe möglich war und somit ein T_g bestimmt werden konnte ist erwähnenswert (Bild A der Abbildung 4.10). Bild B dieser Abbildung zeigt das Pendant mit dem BFDGE-Harz als Matrixmaterial. Hier unterscheiden sich die ODA-Adduktierungs-Komposite von den konventionellen Compounds. Bei 3 Gew.-% oMMT besitzt das Addukt wie schon erwähnt einen ca. 16 °C höheren T_g als der konventionelle Komposit gleichen oMMT-Gehalts, welcher dann mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt. Im Gegensatz hierzu verändert sich die Glasübergangstemperatur beim ODA-freien System mit steigendem Füllstoffgehalt nicht. Allerdings bleiben die T_g s aufgrund der größeren Dimensionen der Schichtsilikatpartikel (s. Abbildung 4.11) in den adduktfreien Kompositen unterhalb derjenigen der entsprechenden ODA-Proben mit äquivalenten oMMT-Anteilen.

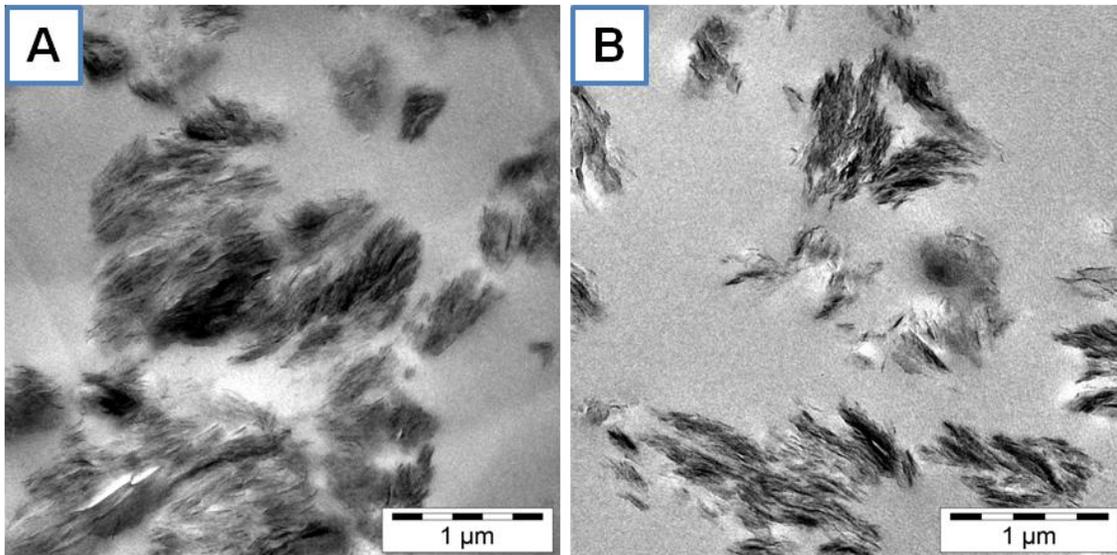


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahmen der mit 12 Gew.-% oMMT gefüllten BFDGE-Proben ohne [MW-P-18] (Bild A) und mit (Bild B) ODA-Adduktierung (5 Gew.-%) [MW-P-93]; Maßstab jeweils 1µm.

4.2.3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung) wurden mittels Zug-Dehnungs-Experimenten ermittelt und bezüglich der Auswirkung des zur Adduktierung eingesetzten ODA-Gehalts bei einem mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BFDGE-System untersucht. Des Weiteren wurden bei beiden Harzsystemen (BFDGE, BADGE) die füllstoffabhängigen Entwicklungen mit und ohne Adduktierung anhand einer Variation des

oMMT-Gehalts von 3 über 6 zu 12 Gew.-% betrachtet und miteinander verglichen. Die ermittelten Daten sind in folgender Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Auflistung der ermittelten Daten aus Zug-Dehnungsexperimenten.

Probencode	Probenbezeichnung	ODA	oMMT	E-Modul	σ_{Max}	ϵ_{Bruch}
		[Gew.-%]		[MPa]		[%]
BFDGE-Pur	BFDGE	0	0	3780 ± 50	91 ± 9	3,6 ± 0,5
MW-P-91	BFDGE_5ODA	5	0	3380 ± 70	71 ± 6	3,3 ± 0,3
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	0	3	3960 ± 30	52 ± 6	1,8 ± 0,2
MW-P-17	BFDGE_6oMMT	0	6	4230 ± 90	45 ± 3	1,4 ± 0,1
MW-P-18	BFDGE_12oMMT	0	12	4850 ± 160	36 ± 3	1,0 ± 0,1
MW-P-32	BFDGE_1ODA_3oMMT	1	3	3930 ± 30	60 ± 2	2,1 ± 0,1
MW-P-37	BFDGE_2,5ODA_3oMMT	2,5	3	3880 ± 30	54 ± 5	1,9 ± 0,2
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	5	3	3580 ± 100	48 ± 12	1,8 ± 0,6
MW-P-92	BFDGE_5ODA_6oMMT	5	6	3690 ± 80	25 ± 3	0,9 ± 0,1
MW-P-93	BFDGE_5ODA_12oMMT	5	12	4060 ± 60	34 ± 10	0,9 ± 0,3
MW-P-58	BFDGE_10ODA_3oMMT	10	3	3070 ± 40	46 ± 7	1,9 ± 0,3
MW-P-59	BFDGE_15ODA_3oMMT	15	3	2580 ± 30	29 ± 2	1,3 ± 0,1
BADGE-Pur	BADGE	0	0	3200 ± 60	82 ± 7	5,7 ± 1,6
MW-P-134	BADGE_5ODA	5	0	3260 ± 90	72 ± 6	3,4 ± 0,3
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	0	3	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,1
MW-P-85B	BADGE_6oMMT	0	6	4290 ± 170	32 ± 6	1,0 ± 0,2
MW-P-86B	BADGE_12oMMT	0	12	5230 ± 100	9 ± 1	0,2 ± 0,1
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	5	3	3670 ± 40	73 ± 8	3,0 ± 0,4
MW-P-132	BADGE_5ODA_6oMMT	5	6	3680 ± 40	63 ± 8	2,5 ± 0,4
MW-P-133	BADGE_5ODA_12oMMT	5	12	3820 ± 70	58 ± 2	2,2 ± 0,1

Bei der Strategie der Matrixkompatibilisierung durch Adduktierung der Harzkomponente mit ODA, stach bei der Untersuchung der Morphologien und der thermischen Eigenschaften eine Adduktierung des BFDGE-Harzes mit 5 Gew.-% ODA heraus. Mittels Zug-Dehnungs-Experimenten sollte herausgefunden werden, ob sich auch bei der Steifigkeit, Zugfestigkeit und der Bruchdehnung diese Probe von den anderen hervorhebt.

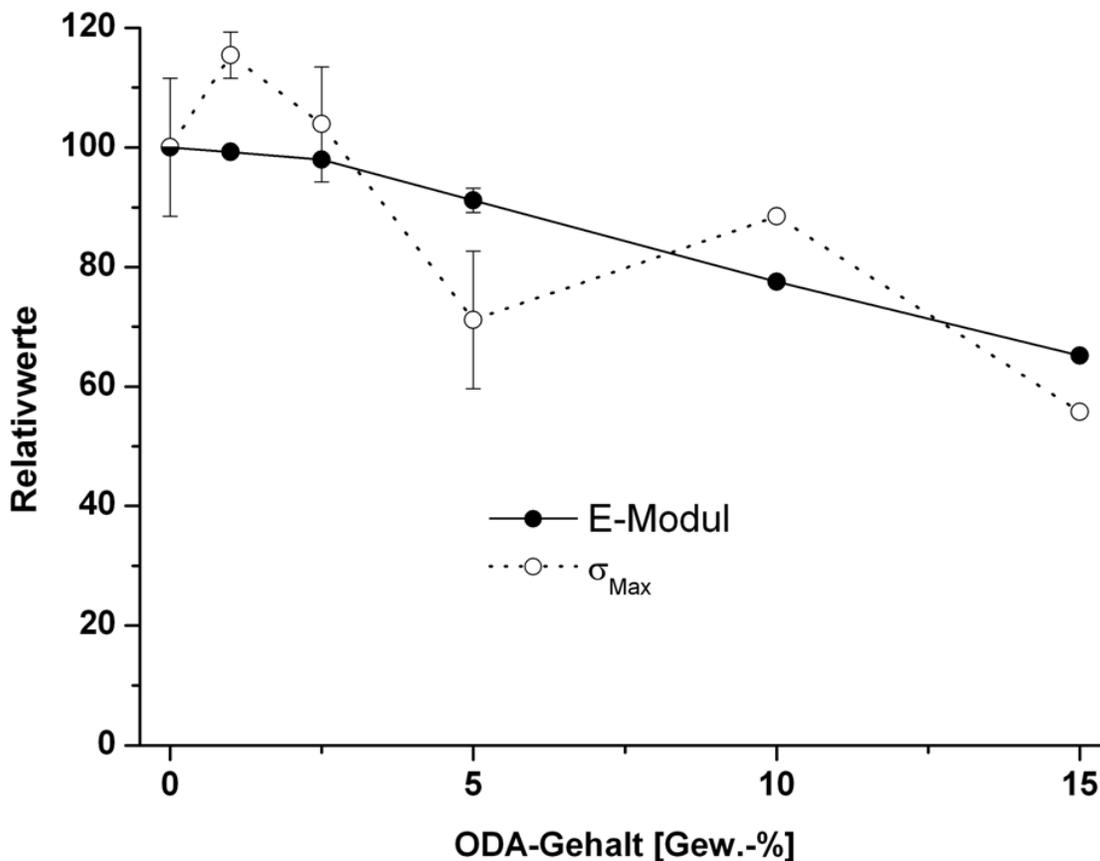


Abbildung 4.12: E-Modul- und Zugfestigkeitsentwicklung in Abhängigkeit des ODA-Anteils zur Adduktierung an ein BFDGE-Harz zur Darstellung von Compounds mit 3 Gew.-% oMMT.

Im Gegensatz zu den morphologischen Beobachtungen und den Ergebnissen aus der DMTA bezüglich des Glasübergangs kann hier kein abweichendes Verhalten der mit 5 Gew.-% ODA adduktierten Probe festgestellt werden (s. Abbildung 4.12). Der E-Modul sinkt mit steigendem Anteil des im Vergleich zum starren Hexahydrophthalsäureanhydrid flexibleren ODA kontinuierlich auf ca. 65% bei 15 Gew.-% ODA ab. Bei Betrachtung der Zugfestigkeit ist tendenziell ein ähnliches Bild zu sehen. Jedoch scheint hier bei der Zugabe von nur geringen Mengen an ODA zunächst eine Erhöhung der Zugfestigkeit zu verzeichnen zu sein. Aufgrund der großen Abweichungen der Zugfestigkeiten in diesem Bereich, v.a. die der Referenzprobe BFDGE_3oMMT und der Proben mit 2,5 Gew.-% und 5 Gew.-% ODA ist eine explizite Aussage allerdings nicht möglich. Wird die Abhängigkeit der mechanischen Kenngrößen (E-Modul; σ_{Max}) vom Gehalt des organophilen Montmorillonits betrachtet, fällt auf, dass sich die beiden unterschiedlichen Harzsysteme wiederum voneinander unterscheiden. Beim BFDGE-MHHPA-System bewirkt eine Adduktierung kaum eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften (oberes Bild A der Abbildung 4.13).

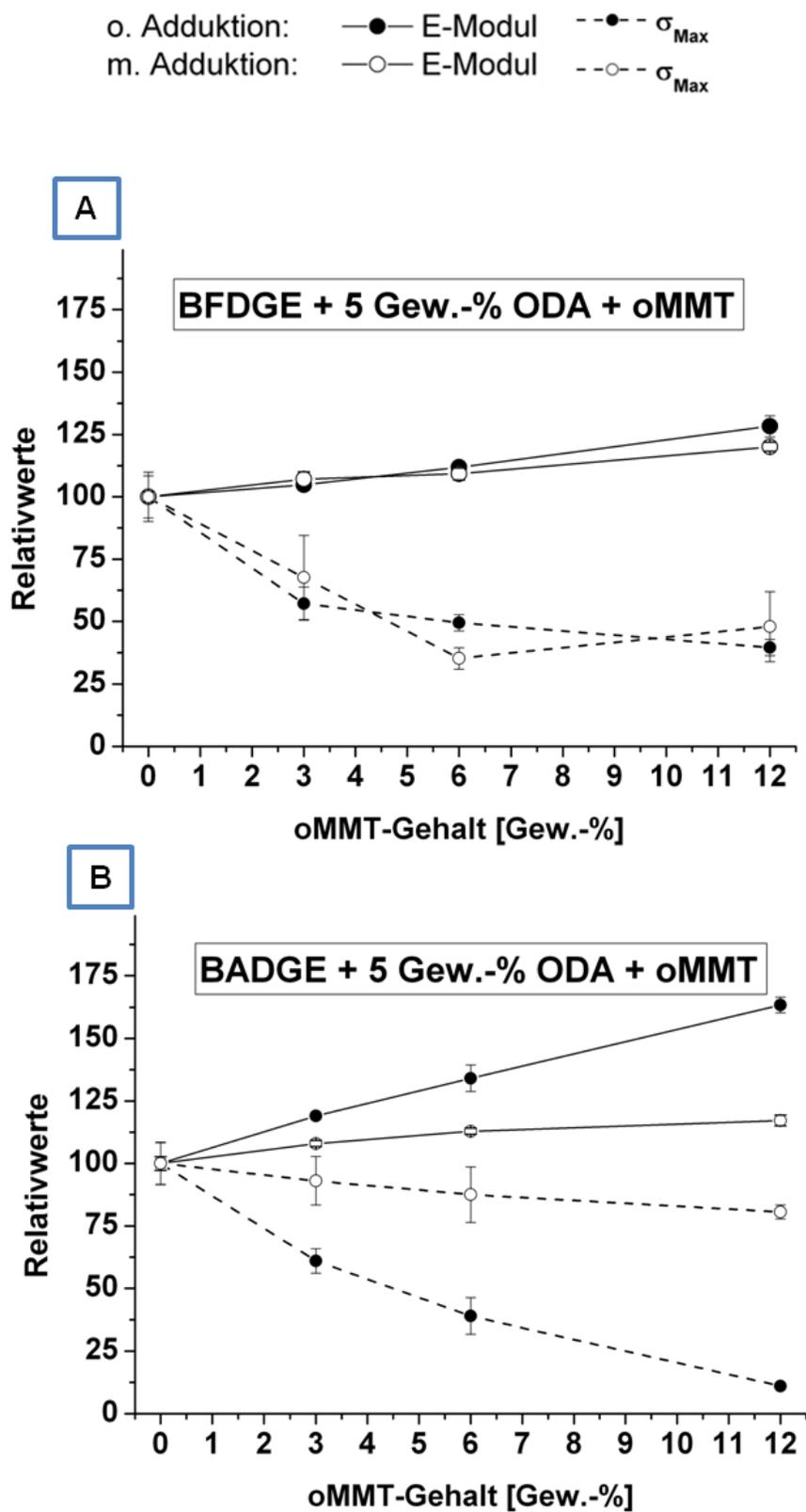


Abbildung 4.13: Entwicklung der Steifigkeiten und Zugfestigkeiten der Epoxidharz-oMMT-Compounds mit und ohne ODA-Adduktierung (5 Gew.-%) in Abhängigkeit des oMMT-Anteils; Oberes Bild (A): BFDGE-Harz; Unteres Bild (B): BADGE-System.

Der E-Modul nimmt im gleichen Maße mit zunehmendem Füllstoffgehalt zu. Diese Zunahme erfolgt, wie schon bei den Dryblends in Kapitel 3.1.3.3 beschrieben, auf Kosten der Zugfestigkeit und der Bruchdehnungen. Die Verminderung der Zugfestigkeiten ist bis auf diejenige bei 6 Gew.-% oMMT ebenfalls im Rahmen der Fehlerbereiche unabhängig von der Adduktierung. Bei 6 Gew.-% oMMT besitzt die Zugfestigkeit ein lokales Minimum beim adduktierten System, wobei die Werte bei 3 und 12 Gew.-% annähernd identisch sind und größere Fehlertoleranzen besitzen. Da diese Probe bisher nicht durch Besonderheiten in den restlichen Analytiken auffiel und sich die ermittelten Daten nur gering mit zunehmenden Füllstoffgehalt veränderten, muss die Vertrauenswürdigkeit dieses lokalen Minimums jedoch hinterfragt werden.

Bei den BADGE-MTHPA-Compounds (Unteres Bild B in Abbildung 4.13) hingegen unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften der ODA-adduktierten Compounds deutlich von den konventionellen Referenzproben. Der E-Modul nimmt bei den Referenzen mit steigendem Füllstoffgehalt stark zu ($> 160\%$). Dieser starke Anstieg geht jedoch nur mit einer starken Versprödung einher, so dass die Bruchdehnung und die Zugfestigkeiten drastisch vermindert werden und die Proben schon sehr früh bei kleinen Dehnungen ($\sim 3,5\%$ der Dehnung des reinen Harzes) brechen. Diese Sprödigkeit war auch Ursache dafür, dass eine T_g -Bestimmung mittels DMTA für die Probe BADGE_12oMMT nicht möglich war, da die Prüfkörper bei den gegebenen Parametern von $0,1\%$ Deformation bei einer Frequenz von 1Hz brachen. Eine Adduktierung des BADGE-Harzes mit $5\text{ Gew.}\%$ ODA vermindert die starke E-Modulerhöhung. Bei $12\text{ Gew.}\%$ oMMT im Compound konnte die Steifigkeit lediglich um ca. 20% gesteigert werden. Der klare Vorteil liegt allerdings bei den Festigkeiten und Bruchdehnungen. Die Bruchdehnung nimmt bei maximalem oMMT-Gehalt von $12\text{ Gew.}\%$ lediglich um ca. $\frac{1}{3}$, die Zugfestigkeit nur um $\sim 20\%$ ab und das ODA-adduktierte System weist somit ein wesentlich besseres Steifigkeit-Festigkeitsverhältnis, bzw. – eine deutlich optimierte Steifigkeits-Bruchdehnungsbilanz auf.

4.2.4 Elektrische Festigkeit (Toepler-Test)

Da die durchgeführten Arbeiten im Rahmen des Forschungsverbundprojektes NanoIso (Nanotechnologie im Isoliersystem für innovative elektrische Anwendungen; BMBF-Förderkennzeichen 03X4505A) durchgeführt wurden, sollte die Wirkung der anorganischen Füllstoffe auch auf die elektrische Festigkeit hin untersucht werden. Da durch die Adduktierung ein sedimentationsfreier Compound mit sehr homogen verteilten Partikeln erzielt werden konnte,

sollte die Festigkeitsbeeinflussung des oMMTs anhand dieses Systems untersucht werden. Die Untersuchung der elektrischen Festigkeit erfolgte durch die Siemens AG mittels einer Toeplerschen-Gleitanordnung. Hierbei wurden die nach 240 h Teilentladungsbelastung (13 kV) entstandenen Erosionen charakterisiert. Das Ausmaß derartiger Erosionen an Kunststoffen lässt sich anhand dieser Oberflächentopographien erkennen. Basierend auf die durch die Firma Siemens angestellten Versuche ist bekannt, dass herkömmliche ungefüllte Epoxidharze unter den für diese Arbeit geltenden Standardprüfbedingungen der Toeplerschen Gleitanordnung (240 h, 13 kV; Anordnung s. Kapitel 8.8) Erosionstiefen im Bereich von $(300 \pm 30) \mu\text{m}$ aufweisen^[185]. Durch die homogene Verteilung der Silikat-Partikel in der Probe BFDGE_5ODA_3oMMT konnte die Erosion (Volumen und Tiefe) deutlich vermindert werden (Abbildung 4.14, Bild B). Die Charakterisierung des Erosionsverhaltens erfolgte anhand dreier Messungen. Daraus ergibt sich eine gemittelte maximale Erosionstiefe von $(170 \pm 70) \mu\text{m}$, was einer Verminderung um ca. 45 % gleichkommt.

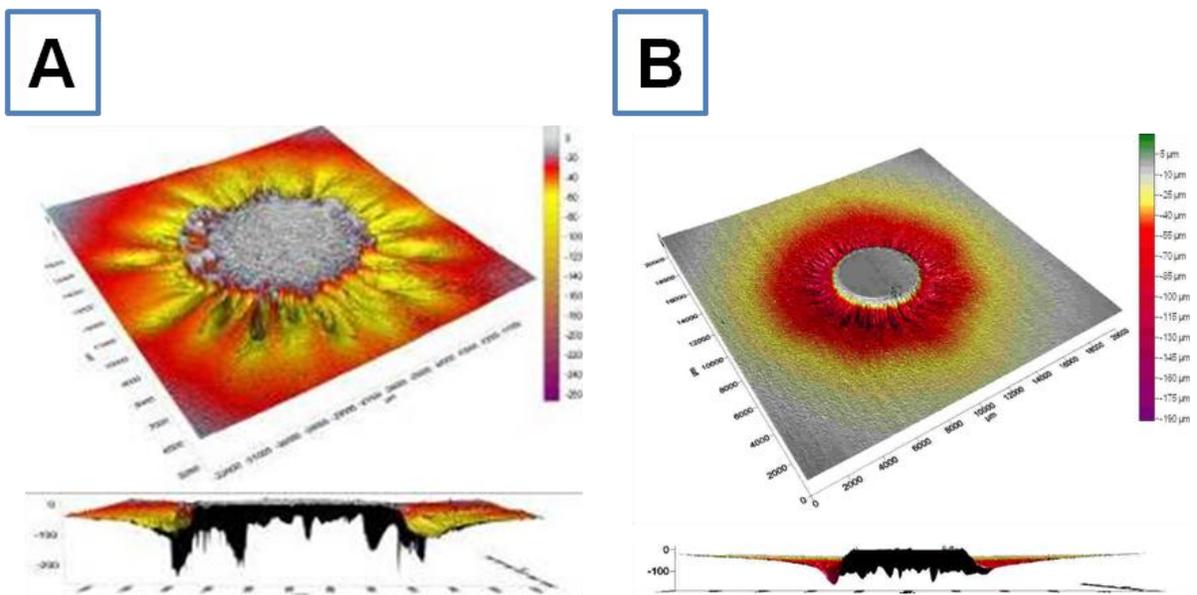


Abbildung 4.14: Erosionsbilder: Linkes Bild (A): ungefülltes EP-Harz, voluminöse Erosion mit maximaler Erosionstiefe $\sim 300 \mu\text{m}$ (Quelle: Siemens AG); Rechts (B): System BFDGE_5ODA_3oMMT [MW-P-78]: Erosion deutlich weniger stark ausgeprägt mit gemittelter (3 Proben) maximaler Erosionstiefe von $(170 \pm 70) \mu\text{m}$.

4.2.5 Zusammenfassung

Neben der in Kapitel 3 dargestellten und erläuterten Strategie durch Bildung und Verwendung von oMMT-ESO-Dryblends eine chemische Exfolierung des oMMTs in einer Epoxidharzmatrix zu begünstigen, wurde eine Kompatibilisierungsmaßnahme durch Adduktierung der

Harzkomponente mit dem zur Modifizierung des Schichtsilikates zugrundeliegenden Amins (ODA) untersucht. Durch FT-IR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit angewandte Quellungsbedingung des oMMTs in der Harzkomponente ausreichend für eine Adduktierungsreaktion des Octadecylamins an das Epoxidharz (BFDGE, bzw. BADGE) ist. Die Auswirkung der Adduktierung auf die Homogenität und die Morphologie des oMMTs in der Epoxidharz-Matrix wurde zunächst anhand eines Bisphenol-F-Diglycidylethers (anhydridgehärtet) mit unterschiedlichen Mengen des Amins und somit variierender Absenkung der Matrixpolarität untersucht. Um diesen Einfluss evaluieren zu können, wurden 1; 2,5; 5; 10 und 15 Gew.-% ODA-Anteil zur Adduktierung bei einem oMMT-Gehalt von 3 Gew.-% für die Compoundierung verwendet, welche im Anschluss thermisch, mechanisch und bezüglich der Morphologie charakterisiert wurden.

Bei der Compoundierung wurde festgestellt, dass eine Zunahme des ODA-Anteils zu einer verstärkten Quellung des oMMTs führte und die angemischte Masse ab einem ODA-Gehalt von 10 Gew.-% nur noch mäßig mit dem Planetenrührer ohne vorheriges dispergieren mittels eines Hochschermischers (Ultra-Turrax[®]) erfolgen konnte. Die zunehmend gesteigerte Wechselwirkung spiegelt sich ebenfalls in den Analytikergebnissen wieder. Bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen zeigte sich, dass ein ODA-Anteil von 5 Gew.-% die besten Ergebnisse bezüglich der Morphologie lieferte. Die Verwendung geringerer Mengen zeigten keine Veränderung in der Verteilung und Dimensionierung der Partikel im Harz. Bei besagten 5 Gew.-% ODA ist die Kompatibilität soweit gesteigert, dass der oMMT sehr homogen und mit wesentlich kleineren Partikeln (Submikrometerbereich) dispergiert werden konnte. Teilweise sind exfolierte Schichten oder Schichtpakete mit 5 oder weniger Schichten vorhanden. Eine Erhöhung des ODA-Anteils hatte die Konsequenz, dass eine ausreichende Homogenisierung nicht mehr durchführbar war. Hier sind große Agglomerate und μm -Phasen zu sehen und bei 15 Gew.-% ODA-Anteil konnte mittels WAXS-Untersuchungen festgestellt werden, dass eine Interkalation erschwert ist und Schichtabstände von ca. 3,8 nm detektiert werden können. Es konnte gezeigt werden, dass das ODA als Flexibilisator im System wirkt. Die Glasübergangstemperatur nimmt bei Verwendung von 3 Gew.-% oMMT als Füllstoff mit zunehmendem ODA-Gehalt ab. Eine Ausnahme ist hier die Probe mit 5 Gew.-% ODA-Anteil. Durch die Teilexfolierung und sehr homogene Verteilung der Partikel, sowie der verbesserten Wechselwirkung zwischen ihnen und der Matrix wurde eine

T_g -Steigerung um $\sim 20^\circ\text{C}$ erzielt. Die ermittelten mechanischen Eigenschaften nehmen dagegen ausnahmslos mit dem Anteil an ODA kontinuierlich ab.

Eine Variation des oMMT-Anteils der mit 5 Gew.-% adduktierten Probe und Transfer dieses Konzeptes auf das höher viskose BADGE-Harz wurden ebenfalls durchgeführt und charakterisiert. Die beiden Harzsysteme verhalten sich unterschiedlich. Die beim BFDGE beobachtete Verbesserung der Morphologie konnte beim BADGE nicht erreicht werden. Die Partikeldimensionen nehmen nur sehr gering ab und exfoliierte Strukturen sind nicht vorhanden. Bei Erhöhung des Silikatanteils unterscheiden sich beim BADGE-Harz die Glasübergangstemperaturen bei Variation des oMMT-Gehalts zwischen adduktiertem und konventionellem System nicht und zeigen die gleiche mit steigendem Füllstoffgehalt absinkende Tendenz. Anders verhält sich dies bei den mechanischen Eigenschaften. Die Adduktierung reduziert die starke Versteifung, welche beim konventionellen Compound und einem Füllstoffgehalt von 12 Gew.-% ca. 160 % des puren Harzes beträgt. Es konnte hier lediglich eine Erhöhung des E-Moduls um 20 % erreicht werden. Von Vorteil ist jedoch, dass die Adduktierung der sehr starken Versprödung entgegentritt, was sich in einem geringeren Absinken der Bruchdehnung und damit einhergehend der Zugfestigkeit sehr stark auswirkt. Die Bruchdehnung verringert sich statt um über 95 % lediglich um ca. 33 %, die Zugfestigkeit wird statt um ca. 90 % nur um 20 % reduziert. Beim BFDGE-System ist ein zum BADGE inverses Verhalten festzustellen. Hier differenzieren sich die Glasübergangstemperaturen der adduktierten von den konventionellen Compounds voneinander und die mechanischen Eigenschaften decken sich nahezu. Die T_g s aus der konventionellen Versuchsreihe sind in Bezug auf Erhöhung des oMMT-Gehalts invariant, liegen allerdings unterhalb denen der adduktierten Compounds, welche mit zunehmenden oMMT-Anteil abnehmen. Bei der mechanischen Untersuchung mittels Zug-Dehnungsexperiment wird jeweils eine Versteifung auf Kosten der Bruchdehnung und Zugfestigkeit erkaufte.

Eine Untersuchung des elektrischen Erosionsverhaltens wurde mit der Probe BFDGE_5ODA_3oMMT durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass die homogene Füllstoffverteilung und die eingesetzte Teilexfolierung die elektrische Festigkeit erhöht. Die maximale Erosionstiefe des reinen Epoxidharzes von ca. (300 ± 30) μm konnte um 45 % auf (170 ± 70) μm reduziert werden.

Durch Erniedrigung der Matrixpolarität (ODA-Adduktierung) konnte die Dispergierung eines octadecylammonium-modifizierten Montmorillonits in einem BFDGE-Harz erheblich verbessert werden. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit von der Menge des zur Adduktierung verwendeten ODAs, sowie des verwendeten Epoxidharzes (BFDGE vs. BADGE), wobei hier der Einfluss auf die Homogenisierung der Viskosität des Systems zugeschrieben wird. Durch die Kompatibilisierung der Harzmatrix durch Adduktierung ist ein rein chemischer Weg zur Herstellung von Epoxidharz-Schichtsilikat-Nanokompositen zugänglich, die bessere Steifigkeits-Festigkeits-Verhältnisse bzw. Steifigkeits-Bruchdehnungs-Bilanzen, höhere Glasübergangstemperaturen, sowie höhere Erosionsbeständigkeiten gegen elektrische Teilentladungen aufweisen, als konventionell verarbeitete Epoxidharz-Schichtsilikat-Mikrokomposite.

5 Blend mit isotropen und anisotropen Füllstoffen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass eine beliebige Steigerung des oMMT-Anteils nicht sinnvoll ist, da die Morphologie beispielsweise stark von der eingesetzten Füllstoffmenge abhängig ist. Bei 12 Gew.-% oMMT ist die Schichtaufweitung durch Interkalation gegenüber 3 Gew.-% oMMT vermindert. Des Weiteren führen selbst Kompatibilisierungsmaßnahmen wie Adduktbildung und Co-Interkalation zu keiner Teilexfolierung. Auch zeigte die Probe BADGE_12oMMT durch den hohen Füllstoffanteil eine starke Versprödung, sodass eine DMTA-Messung nicht mehr möglich war (Bruch der Prüfkörper). Um diese Nachteile zu umgehen, sollte untersucht werden, ob eine Füllstoffkombination bestehend aus annähernd isotropen anorganischen Partikeln und 3 Gew.-% organophil modifizierten Schichtsilikat zu einem Kompositsystem mit einer verbesserten Morphologie und damit einhergehend eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt.. Interessant hierbei ist die Fragestellung, wie die Füllstoffmischung sich in der Matrix dispergieren lässt (vgl. Abbildung 5.1) und ob die isotropen und die anisotropen Partikel sich hierbei und in den mechanischen sowie thermischen Eigenschaften gegenseitig beeinflussen.

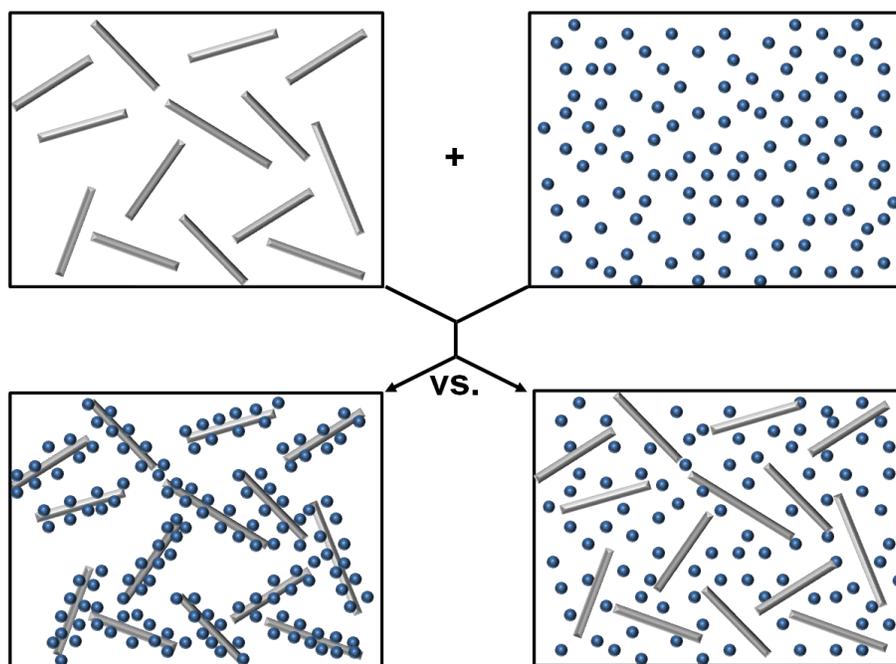


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der möglichen Morphologien bei der Kombination von anisotropen und isotropen Füllstoffen (Idealfall der vollständigen Exfolierung der anisotropen Füllstoffkomponente).

Die Untersuchungen der Füllstoffblends wurden einerseits anhand des in Kapitel 3 beschriebenen Dryblends (mit epoxidiertem Sojabohnenöl co-interkalierter ammonium-modifizierter Montmorillonit) und des isotropen *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierten Böhmits Disperal OS1 (*Sasol*) sowie den unmodifizierten, amorphen in Isopropanol stabil dispergierten SiO₂-Partikeln (Nanopol XP 20/0319) (*nanoresins AG*) durchgeführt. Weiterhin wurde die Bildung von Füllstoffblends auf Basis der Adduktierungsstrategie (Kapitel 4, Verringerung der Matrixpolarität), mit denselben isotropen Füllstoffen, wie sie beim Dryblend eingesetzt wurden, untersucht. Zusätzlich zu diesen Nanopartikeln wurde der *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierte Böhmit Disperal OS2 (*Sasol*) eingesetzt, da durch den längeren Alkylrest (C₁₂-C₁₄) der Böhmitmodifizierung eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen diesem und den Octadecylresten der Adduktierung und des oMMT-Tensids bestehen sollte. In folgender Tabelle 5.1 sind die zur Füllstoffblendbildung eingesetzten Komponenten aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übersicht der eingesetzten Füllstoffkomponenten.

Füllstoff	Füllstoff-Typ	Modifizierung	L/D-Verhältnis bzw. D ₅₀ [nm]
oMMT	Organophiler Montmorillonit	Octadecylammonium	200 – 400 (L/D)
DB(13,5%)	Organophiler Montmorillonit	Octadecylammonium + ESO	200 – 400 (L/D)
Disperal OS1	Böhmit	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	10
Disperal OS2	Böhmit	<i>p</i> -Alkylbenzolsulfonsäure	10
Nanopol XP 20/0319	Sphärische SiO ₂ -Partikel (Dispersion in <i>i</i> -PrOH)	Silanisiert	20

5.1 Füllstoffblends auf Basis von Epoxid – ESO-Dryblend – Nanokompositen

Die Darstellung der Epoxidharz-Compounds, basierend auf den mit epoxidierten Sojabohnenöl (ESO) co-interkalierten octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit (Dryblend) und den isotropen Füllstoffen, erfolgte aufbauend auf den Scale-Up-Ansatz des Dryblends. Dieser beinhaltete einen Anteil von 13,5 Gew.-% ESO [DB(13,5%)]. Obwohl der 25%ige Dryblend [DB(25%)] eine bessere Morphologie (sehr homogene Verteilung und Teilexfolierung) aufwies, wurde zur Darstellung der EP-Füllstoffblends-Compounds der Füllstoffblend das Scale-Up-Produkt verwendet. Der Grund hierfür liegt darin, dass der Dryblend mit 13,5 Gew.-% ESO in ausreichenden Mengen vorlag, um sämtliche Compoundierungen durchzuführen, sodass eine Vergleichbarkeit der Dryblend-Compounds mit den Füllstoffen enthaltenden Kompositen

untereinander möglich war. Das Kompositsystem mit 3,4 Gew.-% des Dryblends [DB(13,5%)] zeigte große Agglomerate, die allerdings stärker von der Matrix durchdrungen waren und aufgelockertere Strukturen aufwiesen als der entsprechende oMMT. Die Idee der Zugabe isotroper Partikel zum Silikat besteht darin, dass eine Wechselwirkung der Füllstoffe untereinander einen zusätzlichen Beitrag zur Desagglomeration und Homogenisierung des DB(13,5%) liefern soll. Im Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg konnte bereits gezeigt werden, dass der Böhmit OS1 mit einem octadecylammonium-modifizierten Fluorhectorit wechselwirkte^[186, 187]. Im Falle der isotropen Silikapartikel wird weiterhin aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Natur beider Füllstoffe eine starke Wechselwirkung erwartet. Ob und wie stark sich die simultane Einarbeitung der isotropen (SiO₂, Böhmit OS1) und anisotropen oMMT-ESO-Dryblend-Partikel, vor allem in der Morphologie, beeinflussen, ist Bestandteil dieses Kapitels.

5.1.1 Böhmit OS1

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, konnte in der Vergangenheit am Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und am Freiburger Materialforschungszentrum gezeigt werden, dass bei simultanem Einarbeiten von octadecylammonium-modifiziertem Fluorhectorit und *para*-Toluolsulfonsäure-modifiziertem Böhmit OS1 in eine Epoxidharzmasse diese sich gegenseitig beeinflussen. Aus diesem Grund kam dieser auch zur Darstellung der Füllstoffblends mit isotropen und anisotropen Partikel in einer Epoxidharzmatrix (BADGE) unter Verwendung des ESO-oMMT-Dryblends als anisotrope Komponente zum Einsatz. Es wurden Compounds mit jeweils 3,4 Gew.-% DB(13,5%)-Anteil, was einem oMMT-Gehalt von 3 Gew.-% entspricht, und einem variierendem OS1-Gehalt von 3, 6, 9 und 12 Gew.-% hergestellt. Als Referenz dienten Compounds mit 3 Gew.-% oMMT und dem Böhmit OS1 als isotroper Füllstoff, wobei sich hier schon ein erster Unterschied zeigte. Bei Verwendung des organophilen Schichtsilikats oMMT betrug der maximale Füllstoffgehalt, der verarbeitet werden konnte, lediglich 12 Gew.-%, d. h. es konnte 3 Gew.-% weniger Böhmit eingearbeitet werden, als beim Dryblend DB(13,5%) (s. Tabelle 5.3). Nach der Compoundherstellung, wurden die Proben auf ihre thermischen Eigenschaften mittels DMTA und TGA, ihre mechanischen Eigenschaften (Zug-Dehnungsexperiment) sowie auf ihre Morphologie (TEM, WAXS) untersucht. Außerdem sollte geklärt werden, ob durch Zugabe der isotropen Füllstoffe die Sedimentation des anisotropen Füllstoffes eliminiert werden kann.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der Compounds mit Füllstoffblends auf Basis des DB(13,5%) und dem Böhmit OS1.

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotroper Füllstoff	Anisotroper Füllstoff [Gew.-%]	Δ oMMT [Gew.-%]	Isotroper Füllstoff	Isotroper Füllstoff [Gew.-%]
MW-N-38	BADGE_3OS1 ^[a]	Ohne	0	0	Böhmit OS1	3
MW-N-20	BADGE_6OS1 ^[a]	Ohne	0	0	Böhmit OS1	6
MW-N-39	BADGE_9OS1 ^[a]	Ohne	0	0	Böhmit OS1	9
MW-N-40	BADGE_15OS1 ^[a]	Ohne	0	0	Böhmit OS1	15
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	oMMT	3	3	Ohne	0
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	oMMT	3	3	Böhmit OS1	3
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	oMMT	3	3	Böhmit OS1	6
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	oMMT	3	3	Böhmit OS1	9
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Ohne	0
MW-P-148G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3OS1	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Böhmit OS1	3
MW-P-149G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6OS1	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Böhmit OS1	6
MW-P-150G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9OS1	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Böhmit OS1	9
MW-P-152G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12OS1	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Böhmit OS1	12

^[a] Diplomarbeit Meik Wissert; 2007, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

5.1.1.1 Morphologische Untersuchungen

Durch die Erhöhung des Füllstoffgehalts durch Zugabe des Böhmit OS1 konnte eine Sedimentation sowohl im Falle des oMMTs, als auch des Dryblends DB(13,5%) als anisotrope Füllstoffkomponente verhindert werden. Die Konsequenzen der Füllstoffblendbildung im mikroskopischen Bereich werden im Folgenden betrachtet und erläutert. In Abbildung 5.2 sind TEM-Aufnahmen von oMMT-OS1-Füllstoffblends, basierend auf jeweils 3 Gew.-% oMMT, in einer BADGE-Matrix gezeigt.

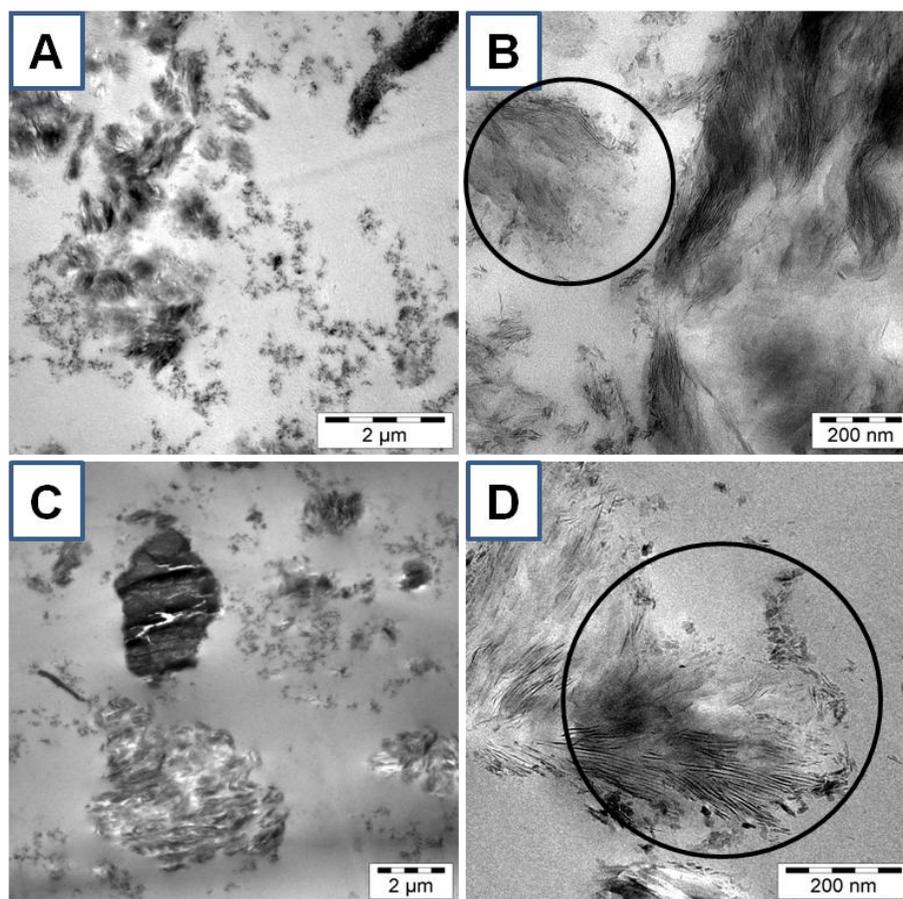


Abbildung 5.2: Vergleich der Morphologien von Epoxidharz-Füllstoffblends mit organophilen Montmorillonit (oMMT) (jeweils 3 Gew.-%) als anisotroper Füllstoff und Böhmit OS1 als isotrope Füllstoff-Komponente. Obere Reihe (Bild A & B): 6 Gew.-% Böhmit OS1 [MW-P-105B]; Untere Reihe (Bild; C & D): 9 Gew.-% OS1 [MW-P-106B]; Maßstab 2 µm (linke Bilder) und 200 nm (rechte Bilder).

In der oberen Reihe sind Ausschnitte aus einer Probe mit 6 Gew.-% OS1 dargestellt, während die untere Reihe der Probe mit zusätzlichen 9 Gew.-% OS1 entspricht. Der oMMT liegt hier unabhängig vom OS1-Gehalt im Vergleich zum reinen BADGE-oMMT-Compound unverändert als (agglomerierte) Primärpartikel im µm-Maßstab vor. Bei einer Erhöhung der Gesamtfüllstoffkonzentration auf 12 Gew.-% verschlechtert sich die Dispergierung der Füllstoffe. Das Schicht-

silikat liegt teilweise als Agglomerate mit Dimensionen $\geq 5 \mu\text{m}$ vor (Bild C). Der Böhmit konnte ebenfalls nur mäßig dispergiert werden und organisiert sich teilweise zu Phasen mit Ausmaßen von einigen Mikrometern in zumindest einer Dimension (Bild A und C). Durch die nur mäßig dispergierten Füllstoffe existieren daher viele füllstofffreie Matrixbereiche (Vgl. Bild A und C der Abbildung 5.2). Erwähnenswert ist, dass die Böhmitpartikel neben der Neigung zur Aggregation sich auch bevorzugt an die Phasengrenze von oMMT-Partikeln und Harzmatrix anlagern zu scheinen (s. Kreise in Bild B und D der Abbildung 5.2). Bei der Compoundierung des Dryblends mit 13,5 Gew.-% ESO-Anteil und dem Böhmit OS1 verändert sich die Morphologie der Füllstoffe in der Matrix. Der Tatsache, dass ein höherer Böhmit- und somit Gesamtfüllstoffgehalt erzielt werden konnte, tritt eine Verschlechterung der Verteilung der anisotropen Füllstoffpartikel gegenüber. In Abbildung 5.3 sind TEM-Bilder mit 3,4 Gew.-% DB(13,5%) (\triangleq 3 Gew.-% oMMT-Gehalt) mit 6 (obere Reihe) und 12 Gew.-% OS1 (untere Reihe) abgebildet.

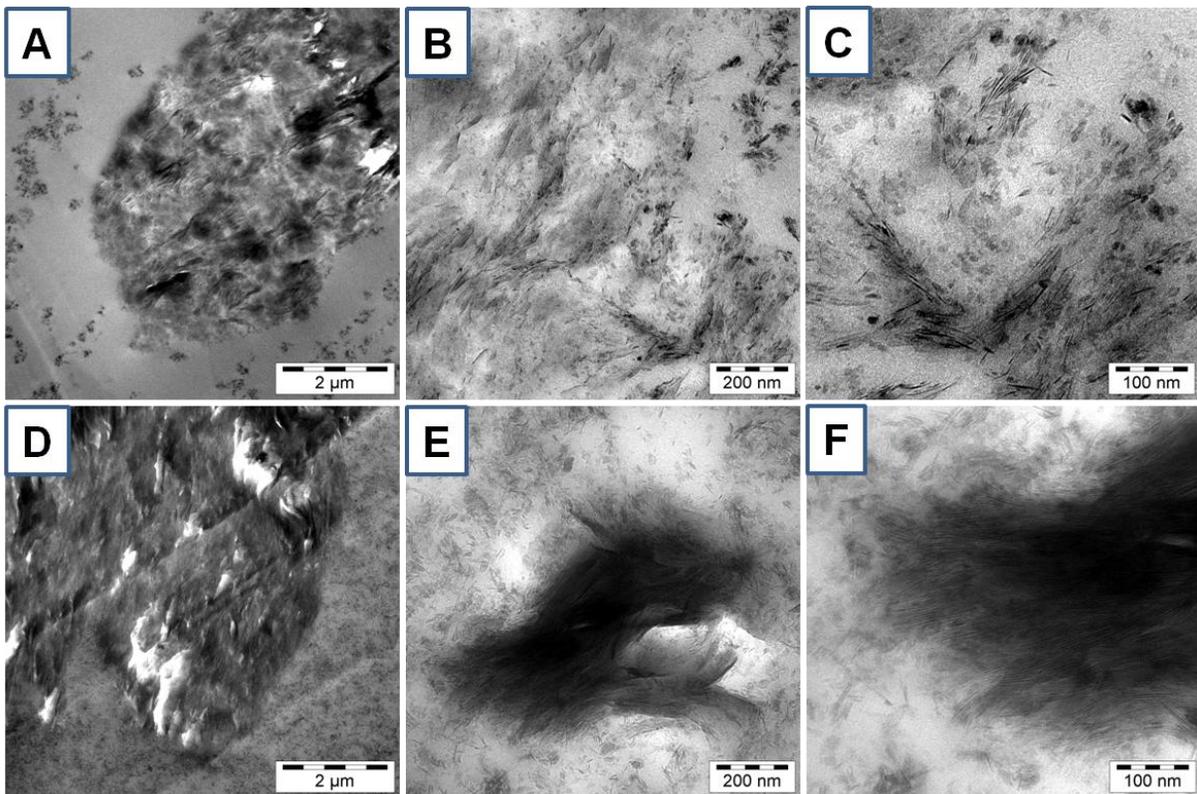


Abbildung 5.3: TEM-Aufnahmen Epoxidharz-Füllstoffblends mit ESO-oMMT-Dryblend (jeweils 3,4 Gew.-%) als anisotroper Füllstoff und Böhmit OS1 als isotrope Füllstoff-Komponente. Obere Reihe (Bild A - C): 6 Gew.-% Böhmit OS1 [MW-P-149G]; Untere Reihe (Bild; D - F): 9 Gew.-% OS1 [MW-P-150G]; Maßstab 2µm (linke Bilder), 200 nm (Mitte) und 100 nm (rechte Bilder).

Die silikathaltige Füllstoffkomponente zeigt sich bei Blendbildung wesentlich schlechter dispergierbar, als wenn dieser als einzige Füllstoffkomponente compoundiert wird. In den linken Bildern A bzw. D sind mehrere $\mu\text{-gro\ss e}$ Silikatagglomerate bzw. Phasen zu sehen, die sich in der Kompaktheit der Silikatschichten voneinander unterscheiden. Beim geringer gefüllten Compound BADGE_3,4DB(13,5%)_6OS1 sind weniger Schichtstrukturen zu erkennen und die Struktur ist lockerer als im hoch gefüllten Compound mit additiven 12 Gew.-% OS1. Dies ist nochmal in den Aufnahmen mit stärkerer Vergrößerung verdeutlicht. In den Bildern B und C ist die Schichtstruktur stark aufgeweitet und teilweise von einzelnen Böhmitpartikeln bzw. -clustern durchsetzt. Die Bilder E und F zeigen ein Dryblendpartikel aus dem Compound BADGE_3,4(DB13,5%)_12OS1. Dieses hat sehr geringe Schichtabstände von ca. 3,6 nm (Abstandsmessungen aus TEM-Aufnahmen), was dem Schichtabstand im Dryblend-Pulver entspricht und somit bedeutet, dass in diesen Bereichen keine Interkalation stattgefunden hat.

Bei durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen konnten allerdings keine Reflexe detektiert werden, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass der gezeigte Extremfall von einem vollständigen Ausbleiben einer Interkalation eine absolute Ausnahme ist und das Silikat in der Regel vom Polymer durchdrungen wurde (s. Abbildung 5.4).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Compounds mit unterschiedlichen Anteilen am Böhmit OS1 ist die Verteilung dessen. Der Compound mit 6 Gew.-% OS1 ähnelt diesbezüglich sehr stark den Materialien mit dem Füllstoffblend auf Basis des oMMTs. Der Böhmit bildet größere Cluster bzw. Agglomerate, wodurch ungefüllte Matrixbereiche existieren. Bei Erhöhung des Böhmitgehalts ist in der Übersichtsaufnahme (Bild D der Abbildung 5.3) der gesamte Bereich mit Füllstoffpartikeln versehen.

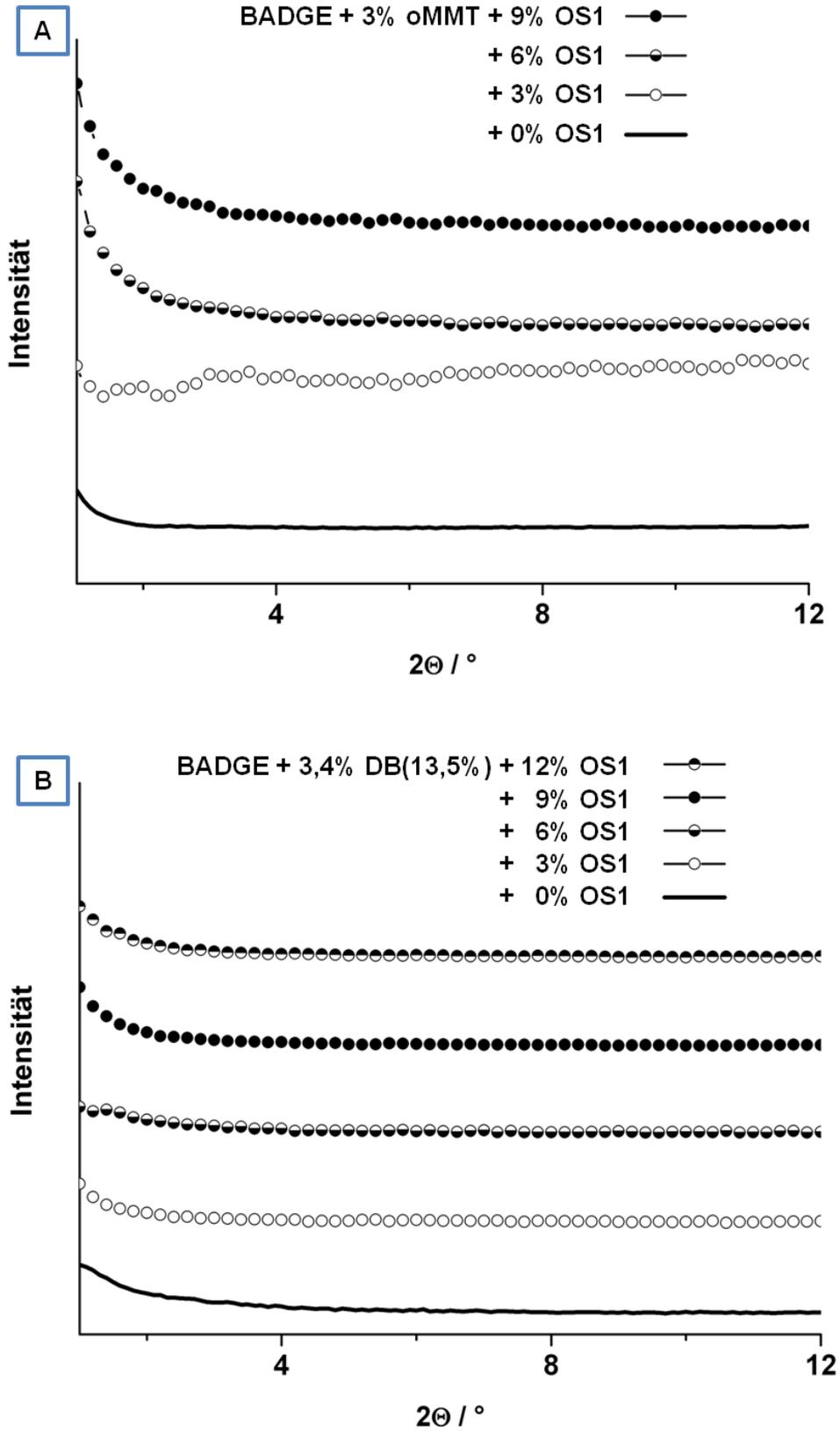


Abbildung 5.4: WAXS-Untersuchungen: A: Compounds auf Basis des oMMTs als anisotrope Komponente mit variierendem isotropen Füllstoff Böhmit OS1; B: DB(13,5%) als anisotroper Füllstoff zur Darstellung von Füllstoffblends mit OS1.

5.1.1.2 Thermische Charakterisierung

Eine thermische Charakterisierung der dargestellten Compoundmaterialien erfolgte durch TGA-Messungen bezüglich des Einflusses des Böhmits auf die thermische Stabilität, sowie mittels DMTA, um die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Füllstoffgehalt evaluieren zu können. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Daten sind der Übersicht halber in folgender Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Übersicht der thermischen Daten der Compounds mit Füllstoffblends basierend auf dem oMMT bzw. Dryblend DB(13,5%) und dem Böhmit OS1.

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotr. Füllstoff	OS1	T_g [°C] ^[a]	$T_d(\text{Onset})$ [°C] ^[b]	
		[Gew.-%]				
MW-N-38	BADGE_3OS1	0	3	106 ± 2	n.b.	n.b.
MW-N-20	BADGE_6OS1	0	6	100 ± 2	—	337 ± 5
MW-N-39	BADGE_9OS1	0	9	98 ± 2	n.b.	n.b.
MW-N-40	BADGE_15OS1	0	15	95 ± 2	—	325 ± 5
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	107 ± 2	181 ± 5	351 ± 5
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	3	3	90 ± 2	194 ± 5	348 ± 5
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	3	6	93 ± 2	192 ± 5	338 ± 5
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	3	9	92 ± 2	194 ± 5	338 ± 5
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	0	112 ± 2	182 ± 5	350 ± 5
MW-P-148G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3OS1	3,4	3	89 ± 2	189 ± 5	341 ± 5
MW-P-149G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6OS1	3,4	6	87 ± 2	190 ± 5	341 ± 5
MW-P-150G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9OS1	3,4	9	85 ± 2	199 ± 5	338 ± 5
MW-P-152G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12OS1	3,4	12	91 ± 2	210 ± 5	333 ± 5

^[a] DMTA; 5 K/min; 1Hz, 0,1%

^[b] TGA; 10 K/min; N₂

Durch die Bildung von Füllstoffblends mit Böhmit als isotrope Füllstoffkomponente wird bei der Tensidersetzung im Schichtsilikat (Hofmann-Eliminierung), welche einen Onset bei (181 ± 5) °C bei Verwendung des oMMTs bzw. (186 ± 5) °C beim DB(13,5%) besitzt, ein höherer Onset ermittelt. Durch den Böhmit entsteht eine Diffusionsbarriere der entstehenden Zersetzungsgase, wodurch das Entweichen dieser zu einem späteren Zeitpunkt stattfindet. Bei Zugabe von 12 Gew.-% OS1 zur mit 3,4 Gew.-% DB(13,5%) gefüllten Probe ist diese

Verzögerung im Rahmen der Untersuchungen mit 25 °C maximal. Bei der thermischen Stabilität der organischen Matrix und der Modifikatoren bewirkt der Zusatz allerdings eine Verminderung dieser. Beim konventionellen oMMT-Compound ist diese ab einem Böhmitgehalt von 6 Gew.-% um ca. 13°C abgesenkt und bleibt bei weiterer Erhöhung des Böhmitgehalts konstant. Diese Erniedrigung der Onset-Temperatur bei Böhmit-Nanokompositen ist ebenfalls beim Compoundieren mit Polyurethan von *Gatos* beobachtet worden. Die Absenkung der Onset-Temperatur wird hierbei durch den Partikel-Partikel-Abstand ID (interparticular distance) beeinflusst^[161]. Da sich bei der Probe BADGE_3oMMT_3OS1 die zweite Onset-Temperatur kaum von derjenigen ohne Böhmit unterscheidet, wurden TEM-Aufnahmen zur weiteren Beurteilung herangezogen.

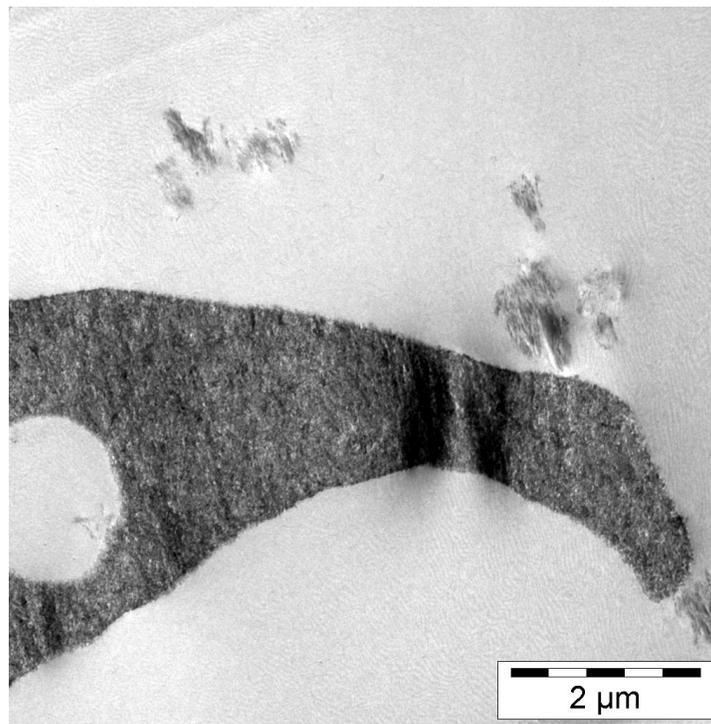


Abbildung 5.5: TEM-Aufnahme der Probe BADGE_3oMMT_3OS1 [MW-P-105B]; Maßstab 2 µm.

In Abbildung 5.5 ist gezeigt, dass es zu einer Phasenseparation zwischen dem Böhmit und der Matrix gekommen ist. Der Compound besitzt somit große böhmitfreie Domänen, deren Abbauverhalten nicht vom Böhmit beeinflusst werden und der Zersetzungsonset der organischen Matrix nicht weiter verringert wird.

Der Einfluss des Böhmits auf die Glasübergangstemperatur wurde anhand des Maximums des Verlustfaktors $\tan\delta$ ermittelt und ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

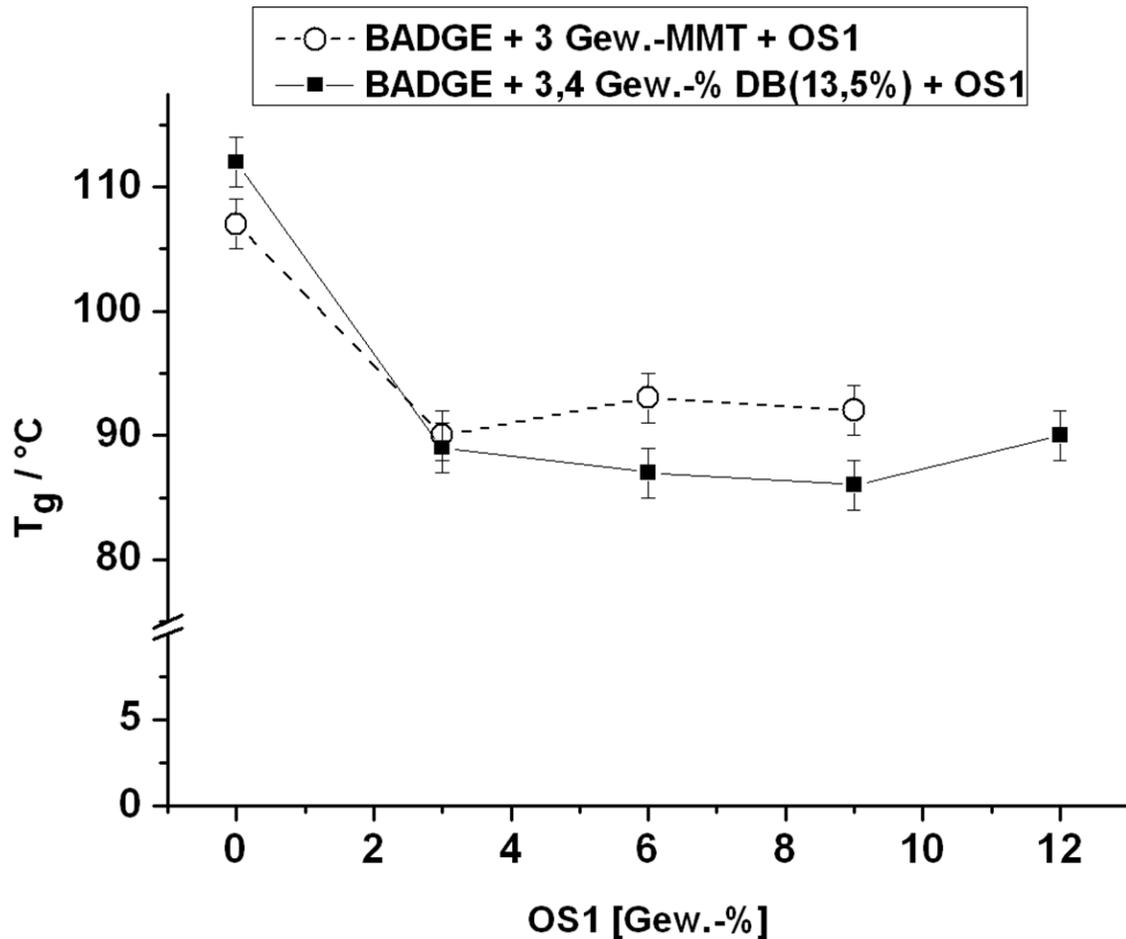


Abbildung 5.6: Entwicklung der Glasübergangstemperatur bei Steigerung des OS1-Gehalts bei Compounds mit Füllstoffblends auf Basis von oMMT und DB(13,5%) als anisotrope Komponente.

Es zeigt sich, dass das Zufügen von bereits 3 Gew.-% Böhmit als isotrope Komponente einen Abfall der Glasübergangstemperatur bewirkt. Bei den oMMT-Compounds verringert sich die Glasübergangstemperatur von ca. 107 °C bei Zugabe von 3 Gew.-% Böhmit OS1 auf zunächst 90 °C ab und stagniert in diesem Temperaturbereich bei Erhöhung des Böhmitgehalts. Bei den Dryblend-basierten Materialien ist wie schon erwähnt ein analoges Verhalten zu verzeichnen. Auch hier führt das Hinzufügen von Böhmit zu einer T_g-Absenkung von ursprünglich 112 °C bei dem Dryblend-Compound auf 89°C und fällt somit etwas stärker ab als beim oMMT-Komposit. Wie beim System mit dem oMMT-OS1-Füllstoffblend pendelt sich der T_g in diesem Bereich ein und eine Erhöhung der Böhmitkonzentration wirkt sich nicht weiter auf den Glasübergang aus.

5.1.1.3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Komposite wurden durch Zug-Dehnungsexperimente an mittels einer CAD-Fräse präparierten Prüfkörper charakterisiert. In Tabelle 5.4 sind die erhaltenen Absolutwerte zum Vergleich aufgelistet, wogegen in der darauffolgenden Abbildung 5.7 die Entwicklung der Steifigkeit (E-Modul) und der Zugfestigkeit (σ_{Max}) relativ aufgetragen sind. Basis der Relativwerte sind die beiden Compounds, die jeweils nur den anisotropen Füllstoff, d.h. 3 Gew.-% oMMT bzw. 3,4 Gew.-% DB(13,5%) enthalten. Dadurch ist der Einfluss der isotropen Komponente auf das jeweilige System evaluierbar.

Tabelle 5.4: Mechanische Eigenschaften der Compounds isotroper / anisotroper Füllstoffblends auf Basis des oMMTs und OS1 bzw. Dryblends und OS1.

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotr. Füllstoff [Gew.-%]	OS1	E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
MW-N-38	BADGE_3OS1	0	3	3830 ± 150	64 ± 3	2,5 ± 0,1
MW-N-20	BADGE_6OS1	0	6	4080 ± 60	34 ± 1	1,1 ± 0,1
MW-N-39	BADGE_9OS1	0	9	4140 ± 60	31 ± 3	1,0 ± 0,1
MW-N-40	BADGE_15OS1	0	15	4420 ± 300	12 ± 4	0,3 ± 0,1
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,2
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	3	3	4420 ± 180	46 ± 2	1,4 ± 0,1
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	3	6	4400 ± 70	34 ± 6	1,0 ± 0,2
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	3	9	4580 ± 100	16 ± 2	0,4 ± 0,1
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	0	3560 ± 40	48 ± 3	2,0 ± 0,1
MW-P-148G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3OS1	3,4	3	4190 ± 50	43 ± 5	1,5 ± 0,1
MW-P-149G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6OS1	3,4	6	4430 ± 50	31 ± 5	0,9 ± 0,2
MW-P-150G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9OS1	3,4	9	4580 ± 50	27 ± 2	0,8 ± 0,1
MW-P-152G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12OS1	3,4	12	4510 ± 90	16 ± 2	0,4 ± 0,1

Gemeinsam haben beide Systeme, dass durch die Zugabe des Böhmits OS1 auch hier eine Versteifung auf Kosten der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erhalten wird. Bei Betrachtung der Compounds des oMMT-OS1-Füllstoffblends ist festzustellen, dass durch die Zugabe von 3 Gew.-% Böhmit die Steifigkeit um ca. 16 % gesteigert wird. Eine Erhöhung des Böhmitanteils wirkt sich dann unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen nur marginal aus. Die maximale

Steifigkeitserhöhung liegt bei ca. 20 % bei 9 Gew.-% OS1. Wird die Entwicklung der Zugfestigkeit bzw. der Bruchdehnung gegengerechnet, so wirkt sich eine Erhöhung des Böhmitgehalts auf über 3 Gew.-% nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften des oMMT-OS1-Füllstoffblendsystems aus. σ_{Max} und die Bruchdehnung nehmen mit wachsendem OS1-Gehalt stetig ab, während wie bereits erläutert der E-Modul fast unverändert bleibt. Bei 9 Gew.-% OS1 stehen einem Steifigkeitsgewinn von 20 % ein Zugfestigkeitsverlust von 68% und eine Verminderung der Bruchdehnung von ca. 79% gegenüber.

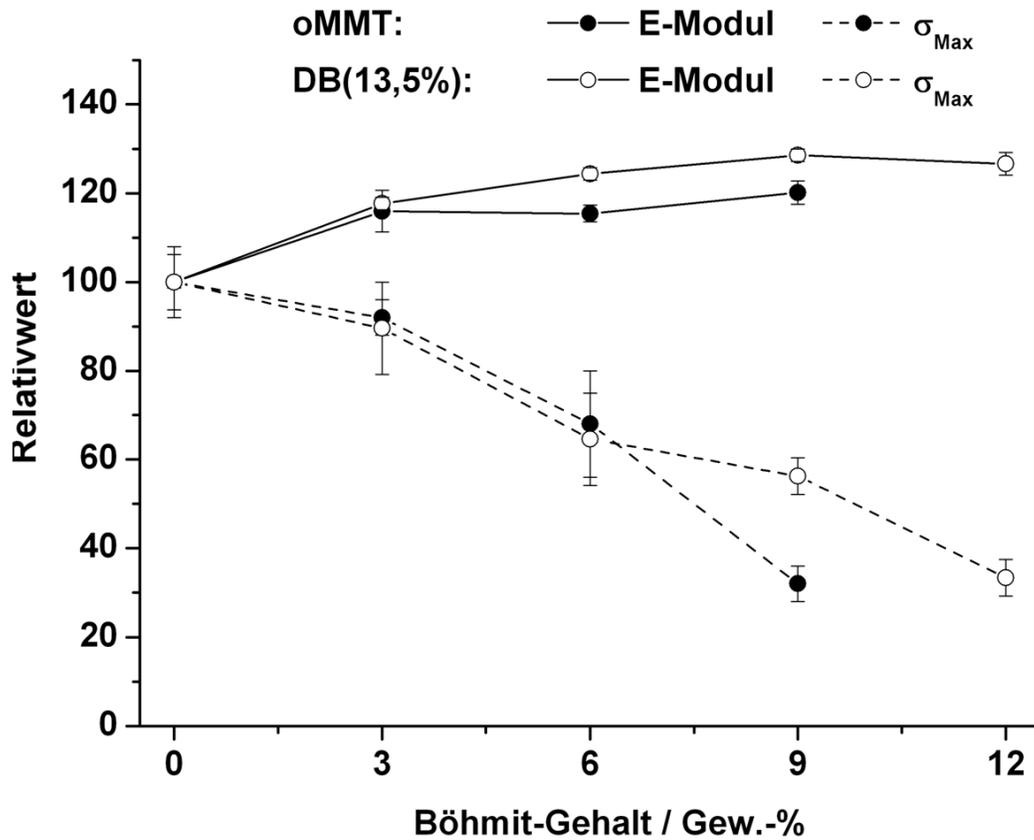


Abbildung 5.7: Relative Steifigkeit- und Zugfestigkeitswerte der oMMT-OS1 bzw. DB(13,5%)-OS1-Füllstoffblendcompounds bezogen auf die jeweiligen böhmitfreien Silikat-Komposite (3 Gew.-% oMMT, 3,4 Gew.-% DB(13,5%).

Werden Füllstoffblends auf Basis des neuartigen System BADGE_3,4(DB13,5%) mit isotropen Partikel gebildet, verhält sich der Compound mit 3 Gew.-% OS1-Zuschlag analog dem konventionellen organophilen Schichtsilikatsystems. Ein abweichendes Verhalten wird bei Steigerung des Nanofüllstoffanteils erzielt. Bei diesem System wirkt sich eine Erhöhung des Böhmitanteils über 3 Gew.-% hinaus weiter auf den E-Modul aus. Erst bei einem Anteil von 9 Gew.-% stagniert der E-Modul bei einer Steigerung von ~ 29%. Auch der Verlust der

Zugfestigkeit und der Bruchdehnung verzögert sich im Vergleich zum oMMT-OS1-System. Während diese Werte sich bis zu einem OS1-Anteil von 6 Gew.-% analog entwickeln, verläuft die weitere Reduzierung durch Erhöhung der Böhmitmenge weniger drastisch. Dieselbe Größenordnung der Zugfestigkeits- sowie Bruchdehnungsverminderung wie sie bei der Blendbildung mit dem konventionellen oMMT und 9 Gew.-% OS1 verzeichnet wurde, ist beim DB(13,5%) als anisotrope Komponente erst bei einem Böhmit-Gehalt von 12 Gew.-% erreicht. In diesem System ist bei 9 Gew.-% OS1 der E-Modul um ca. 29 % gesteigert und σ_{Max} um 44 % bzw. die Bruchdehnung um 60 % vermindert, und die Bilanz der einzelnen Kennwerte zueinander fällt somit deutlich besser aus, als beim äquivalenten oMMT-OS1-Komposit.

5.1.1.4 Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von Böhmit als isotroper Anteil eines isotropen/anisotropen Füllstoffblends zur Compoundierung mit Epoxidharzen wurde in diesem Kapitel unter Verwendung des ESO-oMMT-Dryblends (DB13,5%) und dem *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierten Böhmit OS1 untersucht. Hierfür wurden Komposite hergestellt, die 3,4 Gew.-% DB(13,5%) (\triangleq 3 Gew.-% oMMT) und eine Variation der Böhmitmenge von 3, 6, 9 zu 12 Gew.-% enthielten. Die Materialien wurden auf ihre Morphologie hin untersucht, sowie mechanisch und thermisch charakterisiert. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit analogen Compounds basierend auf 3 Gew.-% oMMT als anisotroper Füllstoff verglichen.

Die Zugabe des Böhmit OS1 verhindert wie in Kapitel 3 bereits angedeutet die Sedimentation der anisotropen Komponenten. Ein erster Unterschied zwischen den Compounds der beiden schichtartigen Füllstoffe ist, dass bei Verwendung des oMMTs die maximale Böhmitmenge die viskositätsbedingt eingearbeitet werden konnte 9 Gew.-% betrug. Bei Zugabe von 12 Gew.-% OS1 zur Reaktivmasse erhöhte sich deren Viskosität so stark, dass ein Verguss nicht mehr möglich war. Beim Dryblend hingegen war diese Zusammensetzung der Formulierung noch verarbeitbar.

Bezüglich der Morphologie ist festzuhalten, dass der Böhmit sich mit steigendem Füllstoffgehalt negativ bezüglich der Verteilung und der Homogenität der anisotropen Komponenten auswirkt, wobei dies beim Dryblend wesentlich stärker ausgeprägt ist. Auch die eigene Morphologie verschlechtert sich mit steigendem Böhmitanteil, was sich in vereinzelt Böhmitphasen widerspiegelt, deren Ausmaße sich mit der OS1-Menge vergrößern.

Thermisch wirkt sich der Böhmit zunächst durch Barrierewirkung gegenüber den Abbauprodukten des Tensids im organophilen Schichtsilikat aus, deren Onset sich unabhängig vom OS1-Gehalt etwas zu höheren Temperaturen verschiebt. Allerdings nimmt die Thermostabilität der organischen Bindungen der Matrix und der Modifikatoren mit steigendem Böhmitgehalt um 10 – 15 °C ab. Ebenso verringert sich die Glasübergangstemperatur der Materialien durch den Böhmit etwas ab, wobei dies unabhängig von der Menge des Böhmits auftritt und bei Verwendung des Dryblends dies etwas stärker ausgeprägt ist.

Bei Zugabe des Böhmits zu den anisotropen oMMT- bzw. Dryblend DB(13,5%)-Compounds erfolgt eine Versteifung dieser, die allerdings wiederholt auf Kosten der Zugfestigkeit σ_{Max} und der Bruchdehnung erfolgt. Die Versteifung der Compounds stagniert ab einem Böhmitgehalt von 3 Gew.-% beim oMMT bzw. nimmt beim DB(13,5%) nur marginal zu, während sich die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung deutlich weiter reduzieren. Somit verschlechtert sich mit zunehmenden Böhmitgehalt die Steifigkeits-Festigkeits- bzw. –Bruchdehnungsbilanz, wobei dies beim organophilen Montmorillonit stärker ausgeprägt ist als beim ESO-oMMT-Dryblend.

5.1.2 SiO₂ (Nanopol XP 20/0319)

Neben dem *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierten Böhmit OS1 wurde als weitere isotrope Komponente zur Darstellung der Füllstoffblends in Epoxidharzcompounds ein amorphes Siliziumdioxid (Isopropanol-Dispersion) untersucht. Durch einen Matrixaustausch (*i*-PrOH durch Epoxidharz) in Anwesenheit des oMMTs sollte die homogene Dispergierung der Partikel in das Epoxidharz gelingen. Analoges Vorgehen galt beim DB(13,5%). Allerdings wurde in diesem Fall der Dryblend zusammen mit dem Katalysator Al(acac)₃ und der SiO₂Dispersion im Härter vorgelegt. Nach Entfernen des Isopropanols unter vermindertem Druck wurde nach 1h Stunde bei 80 °C (Katalysator-Härter-Reaktion) das Epoxidharz zugegeben und dispergiert. Nach Entgasung wurde die Mischung in Stahlformen vergossen und bei 140 °C für 14 h ausgehärtet (s. Kapitel 7.3.1.3). Weiterhin sollte der gegenseitige Einfluss der von der chemischen Natur her ähnlichen Füllstoffe auf die Homogenisierung betrachtet werden. Es wurden wiederum Compounds basierend auf 3 Gew.-% oMMT bzw. 3,4 Gew.-% DB(13,5%) (\cong 3 Gew.-% oMMT) und 3, 6, 9 und 12 Gew.-% SiO₂ dargestellt. Eine Auflistung der dargestellten Compounds und ihrer Zusammensetzung ist in Tabelle 5.5 dargestellt. Die Füllstoffblendcompounds wurden bezüglich ihrer Morphologie mittels TEM und WAXS, sowie mechanisch (Zug-Dehnungsexperiment) und thermisch (TGA, DMTA) charakterisiert um etwaige Synergieeffekte zu evaluieren.

Tabelle 5.5: Zusammensetzung der Compounds isotroper/anisotroper Füllstoffblends auf Basis des DB(13,5%) und amorphen, unmodifizierten SiO₂-Partikeln. (Nanopol XP 20/0319; *i*-PrOH-Dispersion)

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotroper Füllstoff	Anisotr. Füllstoff [Gew.-%]	△ oMMT [Gew.-%]	Isotr. Füllstoff	Isotr. Füllstoff [Gew.-%]
MW-P-119	BADGE_3SiO ₂	Ohne	0	0	SiO ₂	3
MW-P-120	BADGE_6SiO ₂	Ohne	0	0	SiO ₂	6
MW-P-121	BADGE_9SiO ₂	Ohne	0	0	SiO ₂	9
MW-P-186	BADGE_12SiO ₂	Ohne	0	0	SiO ₂	12
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	oMMT	3	3	Ohne	Ohne
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3SiO ₂	oMMT	3	3	SiO ₂	3
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6SiO ₂	oMMT	3	3	SiO ₂	6
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9SiO ₂	oMMT	3	3	SiO ₂	9
MW-P-188	BADGE_3oMMT_12SiO ₂	oMMT	3	3	SiO ₂	12
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	Ohne	Ohne
MW-P-159G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3 SiO ₂	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	SiO ₂	3
MW-P-160G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6 SiO ₂	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	SiO ₂	6
MW-P-161G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9 SiO ₂	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	SiO ₂	9
MW-P-162G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12 SiO ₂	Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt)	3,4	3	SiO ₂	12

5.1.2.1 Morphologische Untersuchungen

Eine Erhöhung des Füllstoffanteils durch die Kombination von 3 Gew.-% oMMT bzw. 3,4 Gew.-% DB(13,5%) mit amorphen SiO₂-Partikeln verhindert, wie bereits beim Böhmit beobachtet eine Sedimentation. Bemerkenswert ist hierbei, dass dieser Effekt auch in Bezug auf die isotropen Partikel festgestellt werden kann. Diese sind beim Compoundieren mit BADGE ohne Anwesenheit einer der beiden anisotropen Komponenten selbst bei hohen Füllgraden von 15 Gew.-% nicht sedimentationsstabil. Mikroskopisch gesehen entmischen sich die SiO₂-Partikel zu Phasen mit Größenordnungen im Mikrometerbereich, welche inhomogen in der Matrix verteilt vorliegen (vgl. Abbildung 5.8).

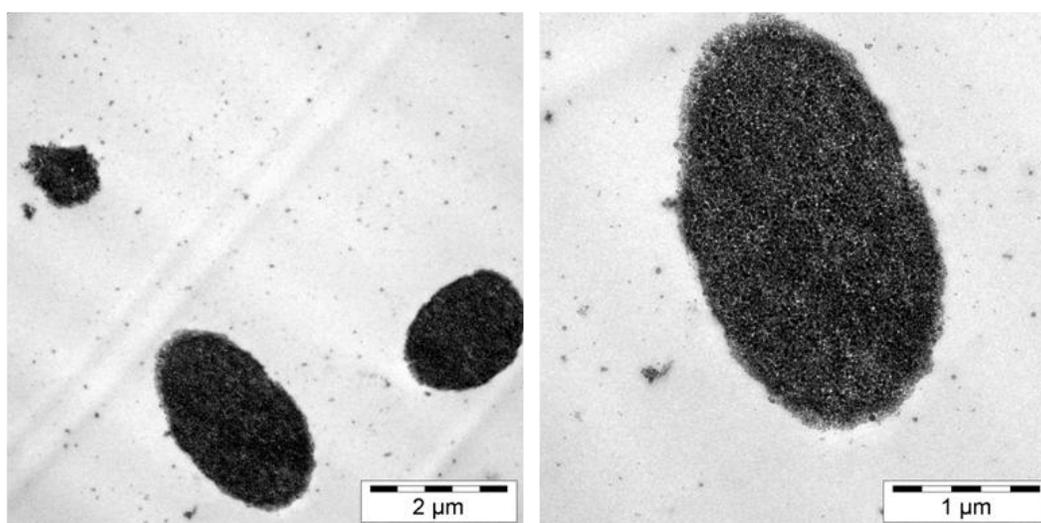


Abbildung 5.8: TEM-Aufnahmen der Probe BADGE_6%SiO₂ [MW-P-120]; Maßstab 2 µm (linkes Bild) und 1 µm (rechts).

In Abbildung 5.9 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von BADGE-Compounds mit isotropen/anisotropen Füllstoffblends unter Verwendung der SiO₂-Partikel abgebildet. Die obere Reihe (Bilder A - C) repräsentiert die Probe BADGE_3oMMT_6SiO₂. Anhand dieser Bilder ist festzustellen, dass die beiden Füllstoffe sich bezüglich ihrer Morphologie positiv beeinflussen.

Aus den vorhergehenden Kapiteln ist bekannt, dass der oMMT in einer BADGE-Matrix nur mäßig homogen und agglomeriert im Mikrometermaßstab vorliegt. Durch die SiO₂-Partikel konnte die Homogenität beträchtlich gesteigert und die Partikelgröße deutlich in den Submikrometerbereich reduziert werden. Auffällig ist, dass die Verbesserung der Morphologie nicht nur auf diejenige des oMMTs beschränkt ist.

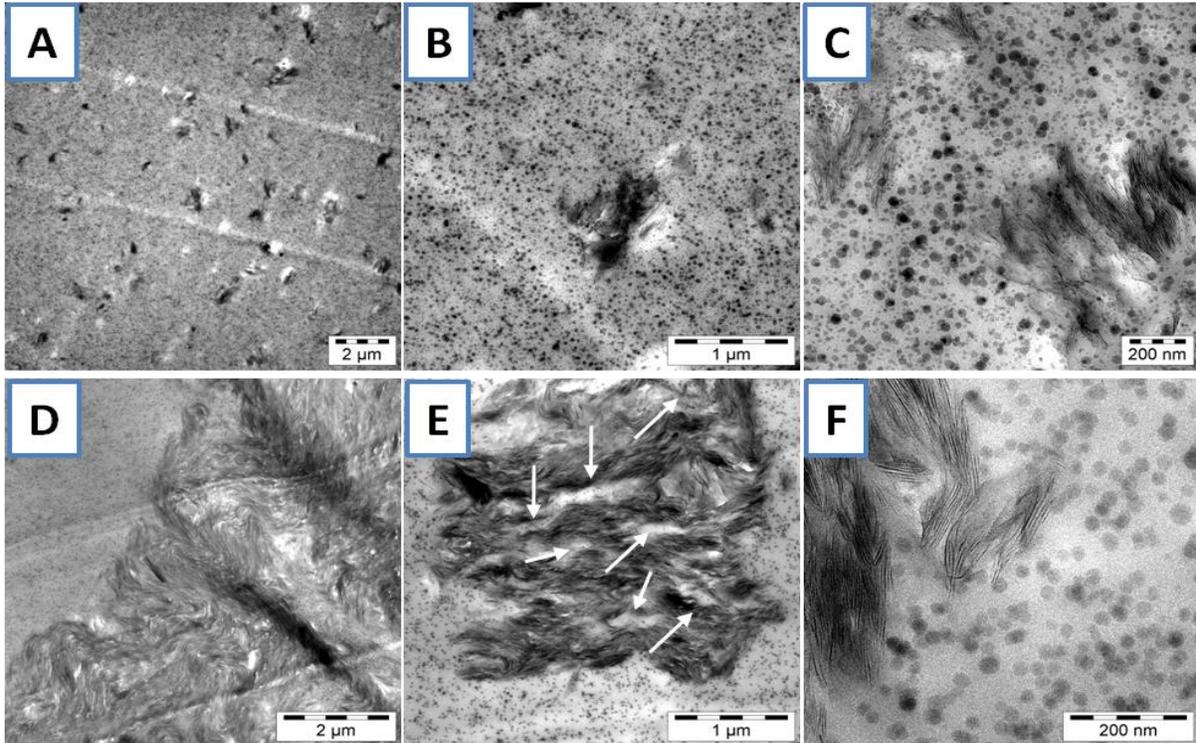


Abbildung 5.9: TEM-Aufnahmen der Compounds mit isotropen/anisotropen unter Verwendung von SiO₂-Partikeln; Obere Reihe (A – C): 3 Gew.-% oMMT + 6 Gew.-% SiO₂ [MW-P-124]; Untere Reihe (D – F): 3,4 Gew.-% DB(13,5%) + 6 Gew.-% SiO₂ [MW-P-160G]; Maßstab 2 µm (A + D); 1 µm (B + E), sowie 200 nm (C + F).

Beim Vergleich der Aufnahmen aus der Abbildung 5.8 mit denen der Abbildung 5.9 ist der drastische Einfluss auf die Verteilung der Silika-Partikel sehr deutlich zu sehen. Die Phasenbildung des Siliziumdioxids wurde durch den oMMT vollständig unterbunden und die sphärischen Partikel sind perfekt homogen in der Matrix verteilt. Dass dies kein Phänomen der Viskositätsabsenkung durch das Isopropanol beim Dispergieren ist, konnte durch ein Blindvergleich (Dispergieren von 3 Gew.-% oMMT in BADGE nach Zugabe von *i*-PrOH ohne SiO₂) belegt werden. Des Weiteren sollte bei einem reinen lösungsmittelbedingten Viskositätseffekt die verbesserte Dispergierung beider Füllstoffkomponenten unabhängig von dem eingesetzten anisotropen Füllstoff sein. Wie die untere Reihe der Abbildung 5.9 jedoch zeigt, ist dies nur bedingt der Fall. Das SiO₂ ist auch in diesem System sehr homogen verteilt und die Entmischung des isotropen Füllstoffes ist nicht eingetreten. Wird dagegen der Dryblend betrachtet, ist hier eine sehr viel schlechtere Morphologie zu beobachten. Der Dryblend besitzt Dimensionen die diejenigen des reinen Dryblend-Compounds um ein Vielfaches übertreffen (s. Bild D und E der Abbildung 5.9). Die Struktur konnte trotz Durchdringen der Agglomerate von SiO₂-Partikeln nicht aufgebrochen werden, was in Bild E der Abbildung 5.9 bzw. in Abbildung

5.10 nochmals vergrößert dargestellt, offensichtlich ist (s. Pfeilmarkierungen). Die Dryblend-Agglomerate werden stark zusammengehalten und eine Homogenisierung ist somit verhindert.

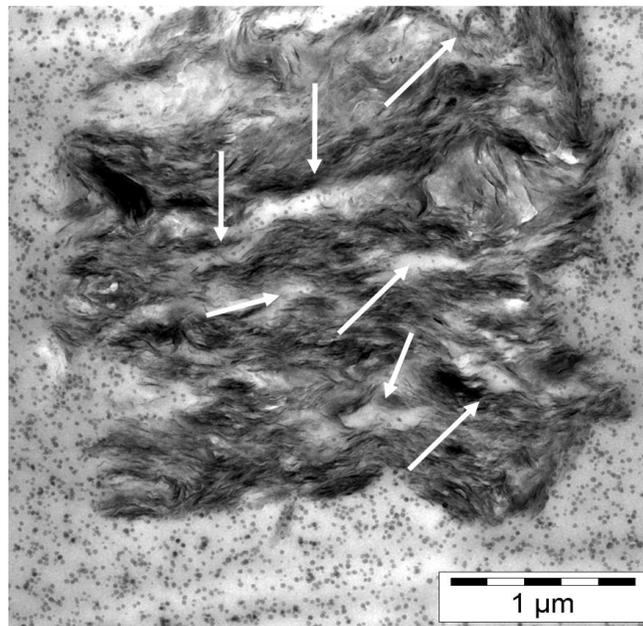


Abbildung 5.10: TEM-Aufnahme der mit 3,4 Gew.-% DB(13,5%) und 6 Gew.-% SiO₂-Partikeln gefüllten BADGE-Probe [MW-P-160G]; Durchdringung des DB(13,5%)-Agglomerats durch SiO₂-Partikel; Maßstab 1 µm.

In beiden Füllstoffblends ist trotz unterschiedlicher Morphologie beim Compoundieren mit dem anhydridgehärteten BADGE-Harz eine Interkalation erfolgt. Weitwinkel-Röntgenstreuungs-Untersuchungen zeigten keine detektierbaren Reflexionen, sodass eine Schichtaufweitung auf > 6 nm sichergestellt ist. Die zu den Untersuchungen dazugehörigen Kurven sind in folgender Abbildung 5.11 dargestellt.

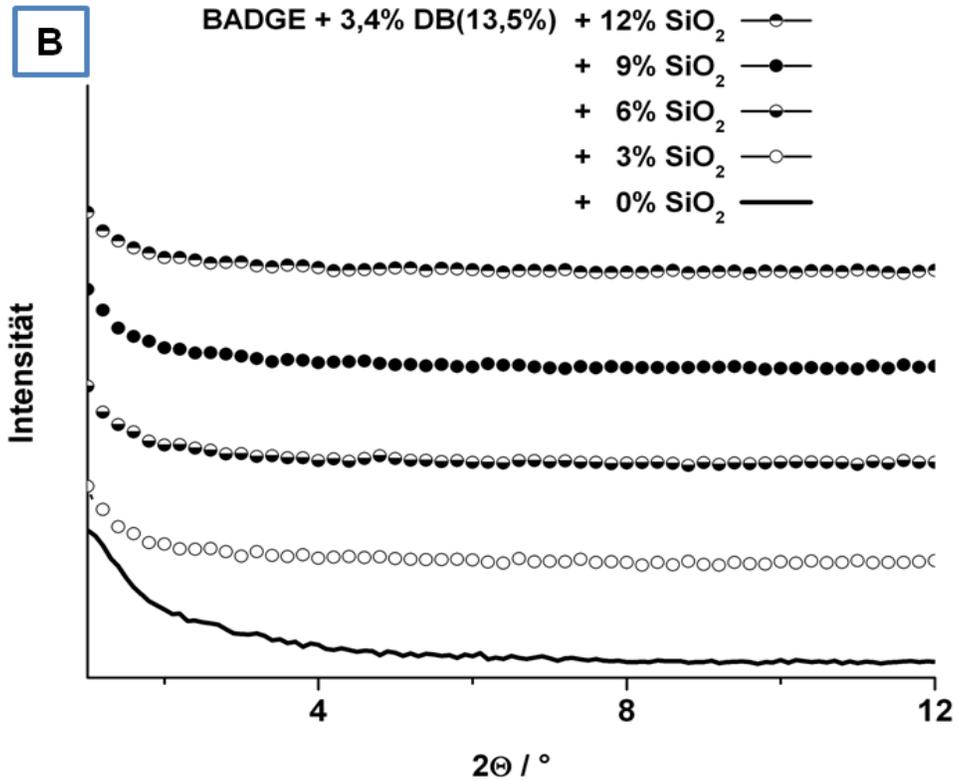
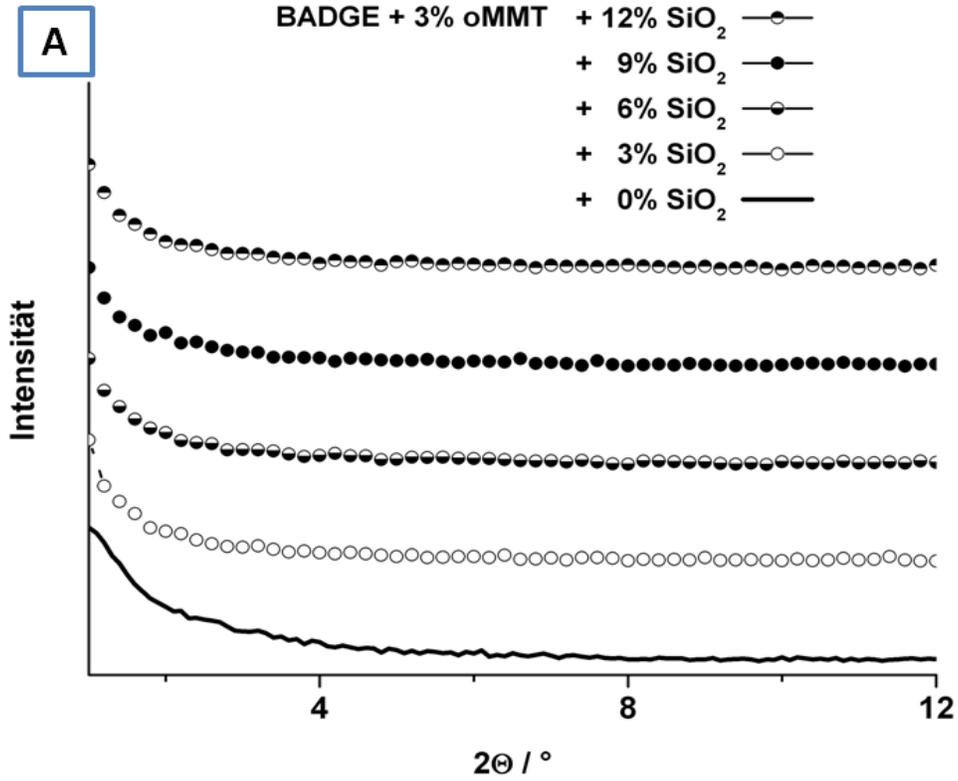


Abbildung 5.11: WAXS-Untersuchungen: Links (A): Compounds auf Basis des oMMTs als anisotrope Komponente mit variierendem isotropen Füllstoff SiO₂; Rechts (B): DB(13,5%) als anisotroper Füllstoff zur Darstellung der Füllstoffblends mit sphärischen Silikapartikeln.

5.1.2.2 Thermische Charakterisierung

Eine thermische Charakterisierung der Komposite mit ESO-oMMT-Dryblend/SiO₂ Füllstoffblends erfolgte durch Thermogravimetrie und dynamisch mechanische Thermoanalysen. Die Proben sind mit ihren evaluierten thermischen Kenngrößen in folgender Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tabelle 5.6: Thermische Kenngrößen der Compounds mit isotropen/anisotropen Füllstoffmischungen auf Basis von oMMT bzw. DB(13,5%) und amorphe und unmodifizierten Silika-Partikeln.

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotr.	SiO ₂	T _g [°C] ^[a]	T _d (Onset)	
		Füllstoff			[°C] ^[b]	
		[Gew.-%]				
MW-P-119	BADGE_3SiO ₂	0	3	111 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-120	BADGE_6SiO ₂	0	6	118 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-121	BADGE_9SiO ₂	0	9	116 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-186	BADGE_12SiO ₂	0	12	113 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	107 ± 2	181 ± 5	351 ± 5
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3SiO ₂	3	3	95 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6 SiO ₂	3	6	90 ± 2	205 ± 5	367 ± 5
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9 SiO ₂	3	9	89 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-188	BADGE_3oMMT_12 SiO ₂	3	12	86 ± 2	233 ± 5	378 ± 5
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	0	112 ± 2	182 ± 5	350 ± 5
MW-P-159G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3 SiO ₂	3,4	3	86 ± 2	n.b.	n.b.
MW-P-160G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6 SiO ₂	3,4	6	86 ± 2	187 ± 5	359 ± 5
MW-P-161G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9 SiO ₂	3,4	9	n.b.	n.b.	n.b.
MW-P-162G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12 SiO ₂	3,4	12	74 ± 2	186 ± 5	362 ± 5

^[a] DMTA; 5 K/min; 1Hz, 0,1%

^[b] TGA; 10 K/min; N₂

Die unterschiedliche Auswirkung der Kombination des Dryblends mit den Silikapartikeln wiederholt sich auch beim thermischen Verhalten der Compounds. Die Zugabe der amorphen SiO₂-Partikel bewirkt auch hier einen höheren ermittelten Zersetzungsonset, aufgrund der Barrierewirkung auf die entweichenden gasförmigen Abbauprodukte. Vor allem beim Abbau der Ammoniumkopfgruppe des Tensids wird bei einem SiO₂-Gehalt von 12 Gew.-% der Onset um über 50 °C gesteigert. Weniger ausgeprägt jedoch immer noch sehr beachtlich ist die Erhöhung der Onsettemperatur des Matrix- und Modifikatorabbaus. Die Erhöhung der Onsettemperatur

beträgt bei maximalem Anteil an Siliziumdioxid $\sim 27^\circ\text{C}$. Die unterschiedlich resultierende Morphologie der anisotropen Füllstoffbestandteile hat ebenfalls Konsequenzen für die thermische Stabilität. Das Ammonium-Ion im Dryblend erfährt im Rahmen der Messungenauigkeit keine stabilisierende Wirkung durch die Blendbildung und baut bei marginal höheren Temperaturen ($\sim 5^\circ\text{C}$) ab. Durch das SiO_2 positiv beeinflusst ist allerdings wiederum die Zersetzung der Organik. Der zugehörige Onset ist hier mit 362°C bei 12 Gew.-% SiO_2 um ca. 12°C erhöht.

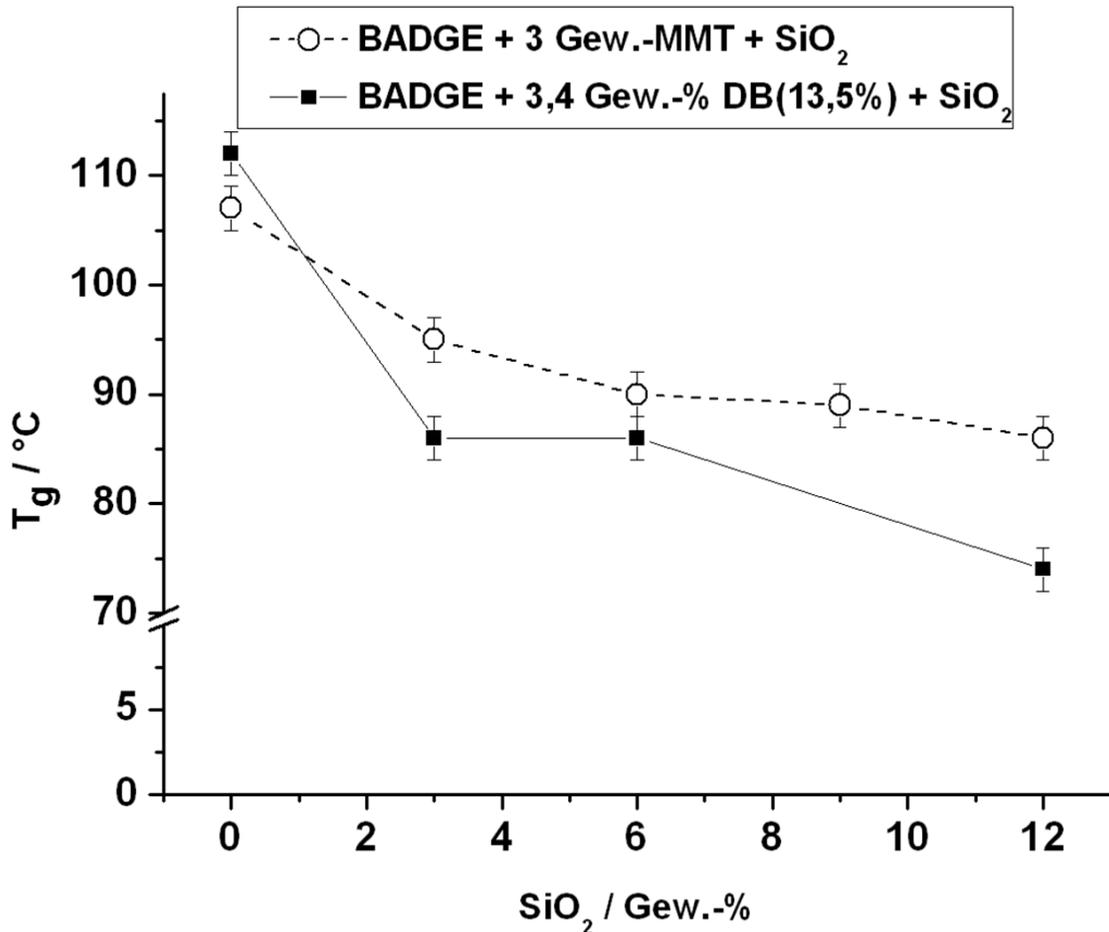


Abbildung 5.12: Entwicklung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der SiO_2 -Konzentration bei Epoxidharzcompounds mit Füllstoffblends mit oMMT bzw. ESO-oMMT-Dryblend (3 Gew.-% bzw. 3,4 Gew.-%) als anisotrope Komponente.

Bei Betrachtung der Glasübergangstemperaturen ist festzustellen, dass durch die Erhöhung des Füllstoffgehalts mittels Zuschlag von SiO_2 , die Glasübergangstemperatur und somit die Netzwerkdicke reduziert wird. Bei Verwendung des oMMT als anisotrope Komponente führt das SiO_2 zunächst zu einem Absacken der Glasübergangstemperatur um 12°C . Eine Erhöhung des Siliziumdioxidanteils wirkt sich dann aber verhältnismäßig gering aus und der T_g verringert sich nur noch um 9°C auf 86°C bei einem SiO_2 -Gehalt von 12 Gew.-% (Abbildung 5.12). Ein

analoges Verhalten, jedoch stärker ausgeprägt ist bei den Compounds basierend auf dem Dryblend zu verzeichnen. Die Addition von 3 Gew.-% SiO₂-Partikeln führt zu einem starken Abfall des T_gs um 26 °C, welcher um weitere 12 °C bei Erhöhung des Silika-Anteils auf 12Gew.-% verringert wird. Bemerkenswert und überraschend ist das thermische Verhalten der Probe BADGE_3,4DB(13,5%)_9SiO₂. Hier war eine Untersuchung mittels DMTA nicht möglich, da der Prüfkörper im untersuchten Temperaturbereich nicht temperaturstabil war und zerfloss. Dieses Verhalten wurde schon bei der Präparation der Prüfkörper festgestellt. Eine Herstellung von verwertbaren Zug-Dehnungs-Prüfkörpern war aufgrund der entstehenden Wärme beim Fräsvorgang nicht möglich (s. Kapitel 5.1.2.3). Die Fräskanten waren teils „aufgeschmolzen“ und dadurch inhomogen und vorbelastet.

5.1.2.3 Mechanische Eigenschaften

Eine mechanische Bewertung der Compounds mit SiO₂-Dryblend-Mischungen erfolgte durch Zug-Dehnungsexperimente. Die so evaluierten E-Moduln, sowie Zugfestigkeiten σ_{Max} und Bruchdehnungen ϵ_{Bruch} wurden mit den entsprechenden Compounds auf Basis des dem Dryblend zugrundeliegendem oMMTs verglichen, um die Auswirkung der Co-Modifikation bzw. Co-Interkalation ermitteln zu können. In der Tabelle 5.7 sind die dargestellten Compounds der Füllstoffblends mit den erhaltenen Absolutwerten aufgeführt.

Durch das Hinzufügen von sphärischen, amorphen SiO₂-Partikeln zu einem BADGE-System mit 3 Gew.-% oMMT kann sowohl der E-Modul, als auch die Zugfestigkeit und Bruchdehnung gesteigert werden. Die Entwicklung des E-Moduls und der Zugfestigkeit sind in Abbildung 5.13 relativ zum mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten System aufgetragen. Der E-Modul stagniert unabhängig von der zugefügten Siliziumdioxidmenge bei einer Versteifung um ca. 15 %. Die Zugfestigkeit hingegen nimmt, trotz der starken Streuung und daraus resultierend großer Fehlerbereiche, erkennbar mit wachsendem SiO₂-Gehalt zu. Die Erhöhung der Zugfestigkeit ist darauf zurückzuführen, dass wie in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.9 auf Seite 104) zu sehen war, eine ausgeprägte Desagglomeration zu beobachten war und dadurch interne Spannungskonzentration vermindert werden. Dadurch ist der Widerstand gegenüber großen Deformationen gesteigert, was sich in einer höheren Bruchdehnung und Zugfestigkeit widerspiegelt.^[183, 188-190] σ_{Max} konnte bei einem SiO₂-Gehalt von 12 Gew.-% um 48 % gesteigert werden.

Tabelle 5.7: E-Moduln, Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen der Compounds mit oMMT-SiO₂ bzw. DB(13,5%)-SiO₂-Mischungen bei variierendem SiO₂-Anteil.

Probencode	Probenbezeichnung	Anisotr.	SiO ₂	E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
		Füllstoff [Gew.-%]				
MW-P-119	BADGE_3SiO ₂	0	3	3420 ± 170	82 ± 5	4,1 ± 0,4
MW-P-120	BADGE_6SiO ₂	0	6	3500 ± 50	86 ± 4	5,0 ± 1,2
MW-P-121	BADGE_9SiO ₂	0	9	3690 ± 40	89 ± 5	4,5 ± 0,7
MW-P-186	BADGE_12SiO ₂	0	12	4220 ± 50	77 ± 6	3,0 ± 0,3
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,2
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3 SiO ₂	3	3	4640 ± 210	61 ± 13	2,0 ± 0,6
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6 SiO ₂	3	6	4340 ± 80	59 ± 3	1,9 ± 0,1
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9 SiO ₂	3	9	4280 ± 20	76 ± 9	2,7 ± 0,4
MW-P-188	BADGE_3oMMT_12 SiO ₂	3	12	4420 ± 50	74 ± 4	2,6 ± 0,2
MW-P-135B	BADGE_3,4DB(13,5%)	3,4	0	3560 ± 40	48 ± 3	2,0 ± 0,1
MW-P-159G	BADGE_3,4DB(13,5%)_3 SiO ₂	3,4	3	3990 ± 140	54 ± 4	2,0 ± 0,1
MW-P-160G	BADGE_3,4DB(13,5%)_6 SiO ₂	3,4	6	4240 ± 20	47 ± 3	1,6 ± 0,1
MW-P-161G	BADGE_3,4DB(13,5%)_9 SiO ₂	3,4	9	n.b.	n.b.	n.b.
MW-P-162G	BADGE_3,4DB(13,5%)_12 SiO ₂	3,4	12	4730 ± 30	23 ± 4	0,6 ± 0,1

In das Bild der bisherigen Beobachtungen fügt sich beim Tausch der anisotropen Komponente vom oMMT zum Dryblend auch die Mechanik. Während die Zugabe von Silika-Partikeln die Eigenschaften eines mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Komposits mit Ausnahme des T_gs verbesserten, zeigt sich beim Dryblend meist eine Verschlechterung der Eigenschaften. Die Erhöhung des Füllstoffgehalts durch Bildung eines Füllstoffblends mittels einer SiO₂-Dispersion in *i*-PrOH zeigt nur bei einem geringen Gehalt an Siliziumdioxid eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften relativ zu mit einem reinen Dryblend-Compound. Die Bruchdehnung ist hierbei unverändert, während die Steifigkeit und die Zugfestigkeit um jeweils ca. 12 % gesteigert wurden. Eine Erhöhung des SiO₂-Anteils bewirkt zwar weiterhin eine Erhöhung des Moduls, σ_{Max} und ϵ_{Bruch} verringern sich jedoch fortlaufend. So besitzt der Compound mit 12 Gew.-% SiO₂ nur noch ~ 48 % der Zugfestigkeit und ca. 30 % der Bruchdehnung des SiO₂-freien DB(13,5%)-Komposits. Weiterhin ist erwähnenswert, dass wie

bereits im vorangegangenen Unterkapitel 5.1.2.2 berichtet, eine Ermittlung des T_g s durch DMTA-Untersuchungen nicht durchgeführt werden konnte, da die Probe bei Temperaturen im Untersuchungsbereich zerfloss. Die Probe war so temperaturempfindlich, dass die mechanische Beanspruchung bei der Probenpräparation mittels CAD-Fräse ausreichend war, um das Material thermisch so zu belasten, dass keine definierten Fräskanten mehr vorlagen. Die Probenkörper hatten somit keine definierten Geometrien mehr und wiesen Beschädigungen auf. Eine mechanische Charakterisierung des Compounds eines Füllstoffblends aus 3,4 Gew.-% DB(13,5%) und 9 Gew.-% SiO_2 war daher nicht möglich. Dieses Phänomen konnte durch wiederholte Darstellung des Compounds reproduziert werden. Die Ursache dieses Verhaltens und die Abhängigkeit dessen vom Füllstoffanteil (9 Gew.-% SiO_2) sind bisher nicht geklärt.

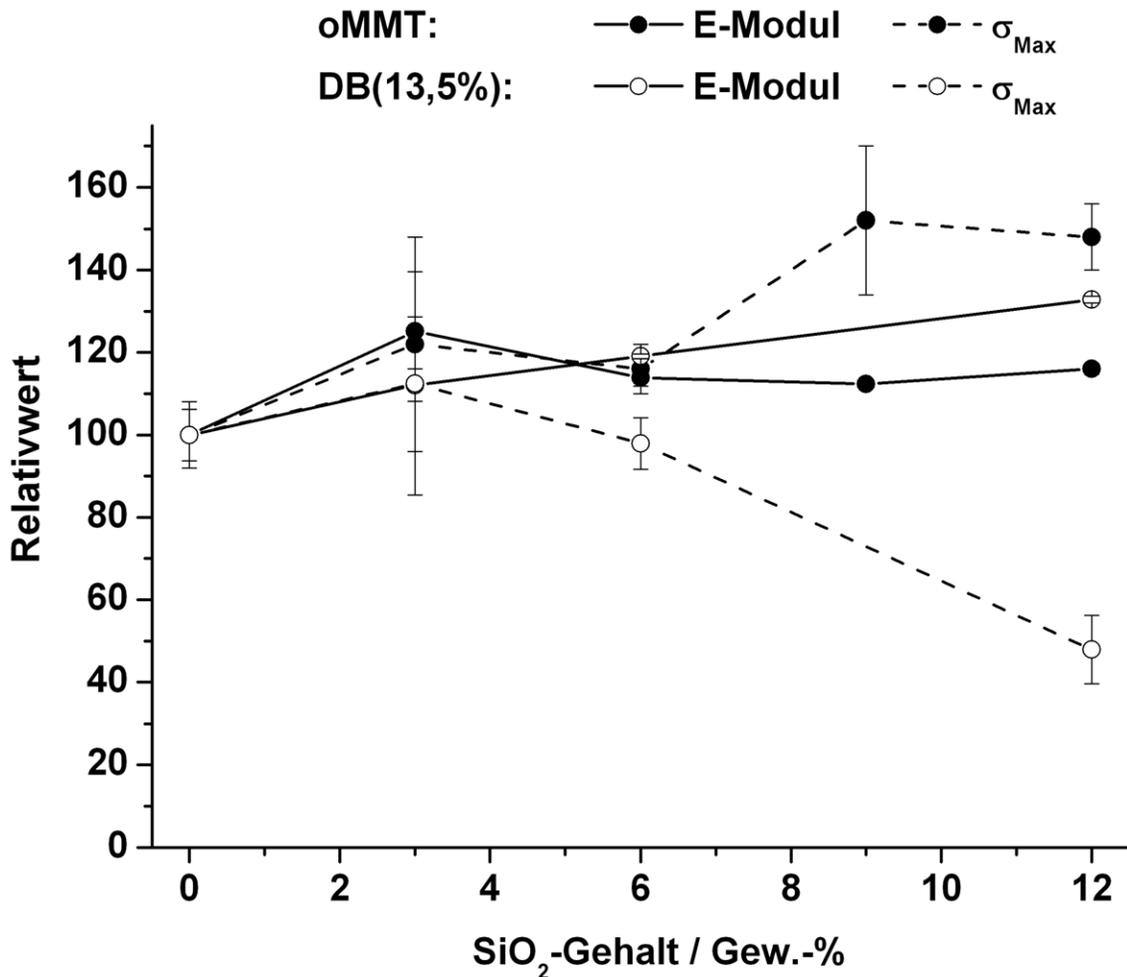


Abbildung 5.13: Mechanische Eigenschaften der BADGE-Compounds mit Füllstoffmischungen (3,4 Gew.-% ESO-oMMT-Dryblend (DB13,5 %) bzw. 3 Gew.-% oMMT und SiO_2) mit variierendem Gehalt der isotropen Komponente.

5.1.2.4 Kurzzusammenfassung

Neben der Verwendung des Böhmits OS1 als isotroper Füllstoff zur Darstellung von Compounds mit isotropen und anisotropen Füllstoffkomponenten wurden Siliziumdioxid-Partikel aufgrund der zu den Schichtsilikaten ähnlichen chemischen Natur verwendet. Die eingesetzten amorphen und unmodifizierten Nanosilikas waren in Isopropanol stabil dispergiert (Nanopol XP 20/0319) und sollten durch Matrixtausch in das Epoxidharz überführt werden. Als zentraler Punkt der Fragestellung war, ob die homogene Dispergierung erhalten bleibt und inwiefern sich die beiden silikatischen Füllstoffkomponenten gegenseitig beeinflussen. Hierzu wurden Komposite aufbauend auf 3,4 Gew.-% ESO-oMMT-Dryblend DB(13,5%), sowie als Referenz 3 Gew.-% oMMT und variierendem SiO₂-Gehalt dargestellt. Die Materialien wurden bezüglich der Morphologie durch Transmissionselektronenmikroskopie unterstützt durch Weitwinkelröntgenstreuung (Qualität der Interkalation) untersucht. Die mechanischen Eigenschaften wurden durch Zug-Dehnungsexperimente anhand der Steifigkeit, der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung charakterisiert. Eine thermische Bewertung erfolgte durch DMTA zur Untersuchung der Glasübergangstemperatur, sowie durch Thermogravimetrie um die Thermostabilität bewerten zu können.

Bei Betrachtung der Morphologie zeigt sich, dass sich der oMMT und das SiO₂ gegenseitig positiv beeinflussen. Das SiO₂, welches einzeln eingesetzt Mikrophasenseparation aufweist ist perfekt homogen in der Matrix dispergiert und der oMMT liegt anstelle in Form von mikrometergroßer Agglomerate im Submikrometerbereich dimensioniert und homogen verteilt vor. Anders verhält es sich beim Dryblend. Während auch hier die Siliziumdioxid-Partikel sehr homogen dispergiert sind, ist der Dryblend äußerst schlecht dispergiert und zeigt Phasen deren Ausmaße bis in den zweistelligen Mikrometerbereich reichen.

Die Entwicklung der Glasübergangstemperatur mit variierendem SiO₂-Gehalt zeigt bei beiden Systemen die gleiche Tendenz. Mit steigendem SiO₂-Gehalt nimmt diese ab, wobei auch hier die Verwendung des Dryblends nachteiliger ist, als die Verwendung des oMMTs. Einen sehr deutlichen Effekt haben die Silika-Partikel bei thermogravimetrischen Analysen. Denkbar ist, dass durch die homogene Verteilung der SiO₂-Partikel eine Diffusionsbarriere gegenüber den gasförmigen Zersetzungsprodukten entsteht, wodurch die ermittelten Onsettemperaturen steigen. So ist diejenige die dem Abbau der Organik (Matrix, Modifikator) zuzuordnen ist, beim System mit dem DB(13,5%) um über 10 °C gesteigert. Eine deutlichere Steigerung ist beim oMMT

festzuhalten. Bei 12 Gew.-% SiO₂-Anteil konnte der Onset der Zersetzung der Organik(Matrix und Modifikatoren) um ~ 17 °C gesteigert werden. Am deutlichsten macht sich die Barriere-wirkung bei der Hofmann–Eliminierung bemerkbar. Durch die Mischung des oMMTs mit dem SiO₂ wird der Onset mit steigendem SiO₂-Gehalt bei immer höheren Temperaturen ermittelt. Bei 12 Gew.-% SiO₂ ist dieser mit ca. 233 °C rund 50 °C höher als beim SiO₂-freien Benchmark-Compound mit 3 Gew.-% oMMT.

Die Verwendung von SiO₂-Partikeln zur Bildung von Füllstoffblends bewirken beim oMMT als anisotrope Komponente eine Steigerung des E-Moduls, welche unabhängig von den SiO₂-Mengen bei ca. 115% relativ zum oMMT-Komposit ohne isotrope Partikel. Gleichzeitig wird auch die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung erhöht, die sich ab einem Silika-Anteil von 9 Gew.-% auf eine Erhöhung um ~ 50 % bzw. 40 % einpendeln.

5.1.3 Zusammenfassung

Wie bereits erläutert ist eine beliebige Steigerung des oMMT-Anteils nicht sinnvoll durchführbar. Die Steigerung des Schichtsilikatanteils führt zu einer zunehmenden Verschlechterung der Morphologie (größere Agglomerate / Primärpartikel mit geringerer Schichtaufweitung), sowie zu einer drastischen Versprödung des Materials. So konnte zum Beispiel ein mit 12 Gew.-% oMMT compoundingiertes anhydridgehärtetes BADGE-Harz nicht mittels DMTA charakterisiert werden, da der Prüfkörper während der Messung brach. Um dennoch eine Steigerung des Füllstoffanteils bei homogener Verteilung von Partikeln im Submikrometer- bis Nanometerbereich zu erhalten wurde die Bildung von isotropen/anisotropen Füllstoffblends untersucht. Zur Füllstoffkombination wurde der im Scale-Up dargestellte Dryblend mit ~ 13,5 Gew.-% ESO-Anteil verwendet, um eine Vergleichbarkeit zu erhalten und dadurch die Effekte der Blendbildung evaluieren zu können. Besonders die Fragestellung, ob die isotropen Partikel die gelockerte Struktur des Dryblends DB(13,5%) auflösen können und dadurch analoge Morphologien wie beim Dryblend mit ~ 25 Gew.-% ESO-Gehalt erzielbar sind, war im Fokus der Untersuchung. Als isotrope Füllstoffe wurden der *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierte Böhmit OS1 (*Sasol*), sowie der in *i*-PrOH dispergierte unmodifizierte und amorphe SiO₂-Partikel eingesetzt. Die Füllstoffmischungen wurden basierend auf 3 Gew.-% oMMT-Gehalt gebildet, dies bedeutet 3,4 Gew.-% DB(13,5%) wurden zusammen mit 3, 6, 9 und 12 Gew.-% der isotropen Komponenten eingesetzt. Zum Vergleich wurden analoge Compoundmaterialien unter Verwendung mit 3 Gew.-% oMMT hergestellt und miteinander verglichen. Die

Charakterisierung erfolgte bezüglich der Morphologie, sowie der thermischen und mechanischen Eigenschaften. Im Folgenden soll kurz auf die ermittelten Eigenschaften der unterschiedlichen Füllstoffblendsysteme eingegangen werden und ein Vergleich der verschiedenen Kombinationen gezogen werden.

Die Morphologien der verschiedenen Füllstoffblends variieren sehr stark. Bei Verwendung des Böhmits lässt sich dieser nur bedingt homogen in der Matrix dispergieren und bildet teilweise Mikrophasen aus. Der Böhmit führt mit steigendem Anteil und somit steigender Viskosität zu einer erschwerten Dispergierfähigkeit, wodurch die Schichtsilikatfüllstoffe als zunehmend größere Agglomerate vorliegen. Dies ist beim Dryblend stärker ausgeprägt als beim zugrundeliegendem oMMT. Eine ähnliche Wirkung auf die Homogenität des Dryblends besitzen die Silika-Partikel. Bei dieser Kombination wurden die größten Silikatpartikel beobachtet, welche Ausmaße bis in den zweistelligen Mikrometerbereich erreichen. Die SiO_2 -Partikel an sich entmischen sich im Epoxidharz, können aber durch die Blendbildung mit anisotropen Schichtsilikaten perfekt homogen in der Matrix dispergiert werden. Eine große Synergie besitzt die Kombination aus oMMT und SiO_2 . Bei dieser Kombination verbessern sich die Morphologien des Schichtsilikates und der isotropen Partikel. Das Schichtsilikat liegt im Submikrometerbereich homogen verteilt vor.

Auch bei der thermischen Stabilität zeichnet sich die Mischung aus oMMT und SiO_2 -Partikel aus. Während beim Böhmit unabhängig von der anisotropen Komponente der Onset der Hofmann-Eliminierung bei höheren Temperaturen ermittelt wird, bauen die organischen Bindungen früher ab. Durch die perfekt homogene Verteilung der SiO_2 -Partikel und damit einhergehend guten Diffusionsbarriere gegenüber den Abbauprodukten, kann hingegen der Onset des Tensidabbaus beim Dryblend geringfügig und derjenige des Matrixabbaus etwas stärker erhöht werden. Eine beträchtliche Onsetsteigerung erhält das System oMMT- SiO_2 . Der Onset der Hofmann-Eliminierung wird durch die Zugabe von 12 Gew.-% SiO_2 bei einer ca. 50 °C höheren Temperatur ermittelt, als beim SiO_2 -freien System. Bei der Zersetzung der Matrix fällt die Erhöhung des Onsets mit über 25 °C etwas geringer aus. Die Glasübergangstemperaturen zeigen keine merklichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kombinationen. Unabhängig von der eingesetzten Schichtsilikat-Komponente nimmt die Glasübergangstemperatur aufgrund reduzierter Netzwerkichten bei Zugabe der isotropen Partikeln ab.

In Abbildung 5.14 sind zum Vergleich der Auswirkungen der beiden isotropen Füllstoffe Böhmit und SiO₂ auf die E-Modulwerte, die Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen von oMMT- bzw. Dryblend-Compounds abgebildet.

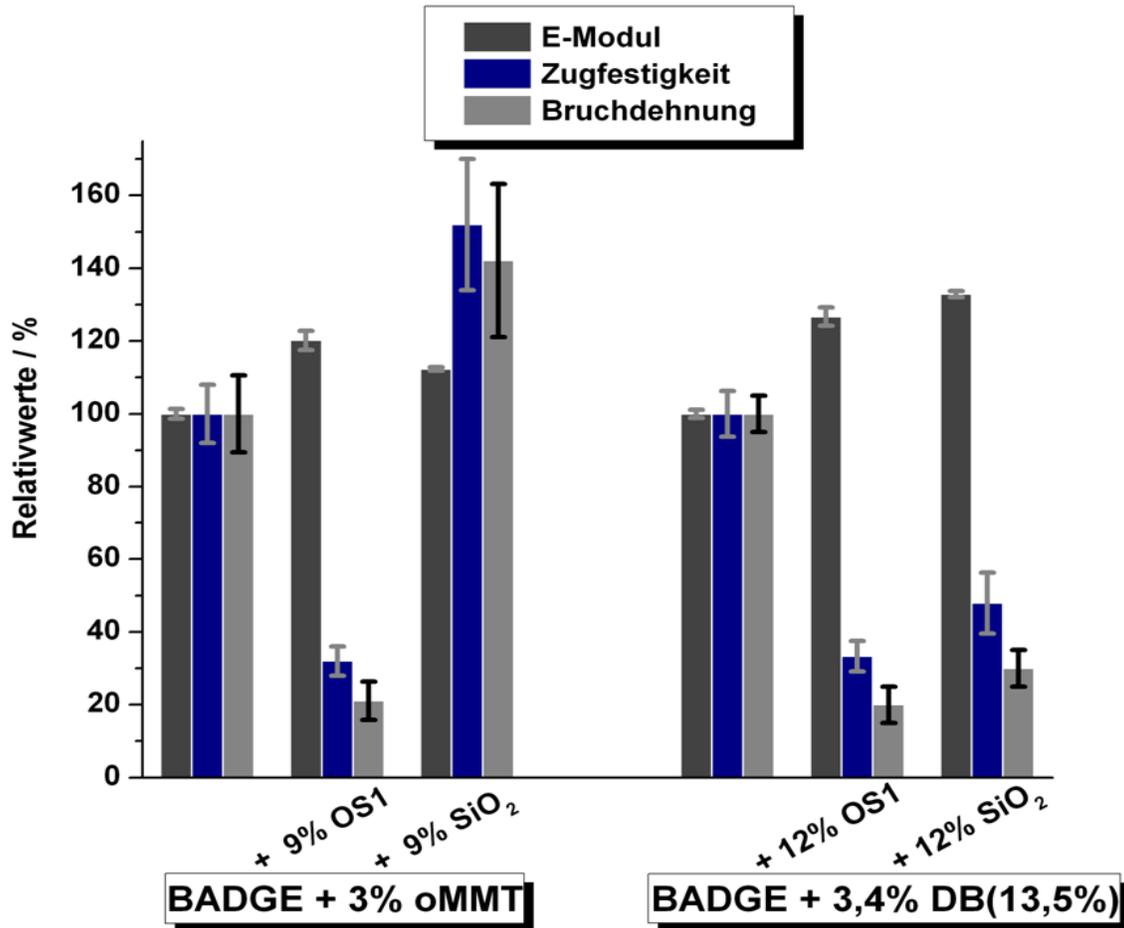


Abbildung 5.14: Vergleich der mechanischen Eigenschaften bei Variation der Füllstoffkombination. Linke Seite: oMMT als anisotrope Komponente mit 9 Gew.-% OS1 bzw. SiO₂; Rechts: DB(13,5%) als anisotroper Füllstoff mit 12 Gew.-% OS1 und SiO₂.

Da die maximale Isotropkonzentration die stärkste Auswirkung auf die jeweiligen Systeme besitzt, wurde für den Vergleich von OS1 und SiO₂ beim Mischen mit dem oMMT der Isotropanteil von 9 Gew.-% herangezogen. Ein höherer Böhmitgehalt war beim oMMT nicht verarbeitbar. Beim Dryblend war ein Isotropanteil von 9 Gew.-% nicht vergleichbar, da bei Verwendung von SiO₂ der Compound nicht ausreichend thermisch formstabil war und beim Fräsen der Prüfkörper die Fräskanten thermisch geschädigt waren. Hier wurde der maximale Isotropanteil von 12 Gew.-% miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass zur Darstellung von

Füllstoffmischungen in einer Bisphenol-A-Diglycidylether-Matrix die amorphen und unmodifizierten Siliziumdioxid-Partikel auch aus Sicht der mechanischen Eigenschaften besser geeignet sind, als der *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierte Böhmit OS1. Dies ist v.a. bei Verwendung des oMMTs als anisotroper Füllstoff gültig. Dies ist das einzige System, bei dem durch die Zugabe der isotropen Partikel der E-Modul, sowie die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der oMMT-Komposite deutlich gesteigert wurde. Die simultane Steigerung aller untersuchten mechanischen Eigenschaften war auf die Desagglomeration zurückzuführen, wodurch interne Spannungskonzentrationen durch große Mikropartikel reduziert wurden.^[183, 188-190]

Durch die stark variierenden Morphologien der Füllstoffpartikel bei der Kombination isotroper und anisotroper Füllstoffe kann eine Vorhersage der mechanischen und thermischen Eigenschaften aus den Compounds der einzelnen Komponenten nicht stattfinden. Ein systematischer Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Füllstoffblends ist nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Dryblend zur Bildung von Epoxidharzkompositen mit Blends isotrop/anisotroper Füllstoffe nicht geeignet ist. Die Morphologie Dispergierung des Dryblends verschlechtert sich stark durch die Anwesenheit der isotropen Partikel. Auch der Vorteil des Dryblends gegenüber des konventionellen oMMTs ein besseres Steifigkeits-Festigkeits- bzw. Steifigkeits-Bruchdehnungsverhältnis als dieses aufzuweisen geht durch die Kombination mit dem OS1 oder dem SiO₂ verloren. Allerdings konnte durch Kombination des Benchmarksystems (3 Gew.-% oMMT) mit den SiO₂-Partikeln ein System gefunden werden, in welchem die untersuchten mechanischen Eigenschaften simultan gesteigert werden konnte.

5.2 Füllstoffblends auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Möglichkeit untersucht, inwiefern durch rein chemische Einflüsse eine Verbesserung der Homogenität von organophilen Schichtsilikaten bis hin zur Exfolierung dieser in Epoxidharzen realisierbar ist. Es zeigte sich, dass eine Co-Interkalation von oMMT durch ESO eine wesentlich verbesserte Partikelmorphologie mit sich bringen kann. Allerdings wurde die Kompatibilität zwischen oMMT und Epoxidharz nicht ausreichend gesteigert, da immer noch Sedimentationen der Silikatfüllstoffe beobachtet wurde.

Eine zweite betrachtete Kompatibilisierungsstrategie war die Absenkung der Matrixpolarität durch Adduktierung des, zur Modifizierung des Schichtsilikates verwendeten, Amins (Octadecylamin). Hier wurde mit 5 Gew.-% ODA eine Morphologie des Schichtsilikats erhalten, die bisher auf chemischen Weg nicht so bekannt war. Der Füllstoff lag teilweise exfoliert oder zumindest in Form von Schichtpaketen mit weniger als 5 Lamellen vor. Diese prinzipiell sehr einfache Strategie ist jedoch sehr komplex bezüglich ihrer Wirkung und ist nicht auf beliebige Epoxidharzsysteme übertragbar. Die beschriebene Homogenisierung und Teilsexfolierung wurde mit einem BFDGE-Harz erhalten und konnte nicht auf ein BADGE-Harz übertragen werden, obwohl die gleichen Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnisse eingehalten wurden (s. Kapitel 4).

In Kapitel 5.1 wurde, wie bereits erwähnt, die Co-Interkalation des Schichtsilikats mit ESO untersucht, welches zusätzlich mit isotropen Partikeln kombiniert wurde. Am Beispiel des Dryblends mit ~ 13,5 Gew.-% ESO-Anteil DB(13,5%) und dem oMMT wurde verdeutlicht, dass die Kombination des anisotropen Füllstoffes mit isotropen Partikeln sich gravierend auf die Morphologie und damit einhergehend, auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften auswirkt. Mit diesem Hintergrund stellt sich die Frage, inwiefern es synergistische Effekte bei Verwendung der Adduktierungsstrategie zur Darstellung von Compounds mit Füllstoffmischungen gibt und ob sich diese wiederum in Abhängigkeit der eingesetzten Epoxidharzmatrix (BFDGE vs. BADGE) differenzieren. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden hier ebenfalls Compounds mit dem Böhmit OS1 (*para*-Toluolsulfonsäure-modifiziert; *Sasol*) sowie den sphärischen, amorphen SiO₂-Nanosilikas Nanopol XP 20/0319 (*i*-PrOH-Dispersion, 30 %ig; *nanoresins AG*) dargestellt. Darüber hinaus wurde der Einsatz des mit *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierte Böhmit Disperal OS2 (*Sasol*) getestet. Durch den Alkylrest

des Modifikators mit einer Kettenlänge von 12 – 14 C-Atomen (s. Abbildung 5.15), besteht die Möglichkeit, dass dieser sich durch die Adduktierung sehr homogen verteilen lässt und darüber hinaus einen Einfluss auf den oMMT und dessen Verteilung im Harz besitzt.

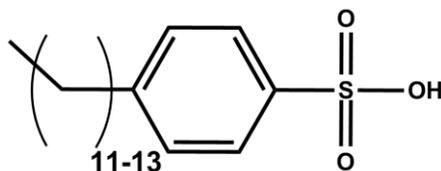


Abbildung 5.15: *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-Modifikator des Böhmits Disperal OS2 (*Sasol*).

Zur Untersuchung der Compounds mit Füllstoffmischungen auf Basis addukturierter Epoxidharze wurden Compounds mit 5 Gew.-% ODA-Anteil und 3 Gew.-% oMMT als anisotrope Komponente ,sowie 3, 6, 9 und 12 Gew.-% isotropen Füllstoff dargestellt und mit den ODA-freien Äquivalent-Kompositen verglichen. Die Morphologie der Komposite wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie evaluiert und die Güte der Interkalation mittels WAXS-Messungen bewertet. Eine thermische Charakterisierung erfolgte durch DMTA-Untersuchungen (T_g) und bezüglich der Thermostabilität durch Thermogravimetrie- Eine mechanische Charakterisierung erfolgte anhand des E-Moduls (Steifigkeit), der Zugfestigkeit (σ_{Max}) und der Bruchdehnung ϵ_{Bruch} , die durch die Zug-Dehnungsexperimente ermittelt wurden.

5.2.1 Böhmit OS1

Wie bereits eingangs des Kapitels 5.1 geschildert wurden am Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und am Freiburger Materialforschungszentrum durch die Kombination des organophilen Fluorhectorits mit dem Böhmit OS1 gezeigt, dass diese sich gegenseitig in der Morphologie beeinflussen. Der Böhmit zeigte hierbei eine erhöhte Affinität zur Schichtsilikatoberfläche. Interessant ist, ob dies genauso mit oMMT in einer modifizierten Harzmatrix erreicht werden kann. Insbesondere die Fragestellung der Füllstoffmorphologie und – verteilung in der Matrix steht im Vordergrund (homogene Verteilung beider Füllstoffe vs. „Kern-Schale“-Anordnung). Um dies zu untersuchen, wurden Compounds bestehend aus 5 Gew.-% ODA adduktierten BFDGE-Harzes und Füllstoffblends aus 3 Gew.-% oMMT und einem variierendem Böhmit-Anteil von 3, 6, 9 und 12 Gew.-% eingesetzt (Zusammensetzung s. Tabelle 5.8). Die Compounds wurden anschließend thermisch und mechanisch charakterisiert, sowie ihre Morphologie durch TEM-Aufnahmen betrachtet und mit den äquivalenten adduktfreien BFDGE-oMMT-OS1-Compounds verglichen.

Tabelle 5.8: Zusammensetzung der Compounds mit oMMT-Böhmit OS1-Mischungen und deren Compoundierung (Böhmitzugabe) zur Untersuchung der Füllstoffblend-Compounds auf Basis ODA-addukturierter Epoxidharze.

Probencode	Probenbezeichnung	Matrix	ODA	oMMT	OS1	OS1-zugabe
			[Gew.-%]			
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	BADGE	0	3	0	entfällt
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	BADGE	0	3	3	simultan
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	BADGE	0	3	6	simultan
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	BADGE	0	3	9	simultan
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	BADGE	5	3	0	simultan
MW-P-116	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1	BADGE	5	3	3	simultan
MW-P-117	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1	BADGE	5	3	6	simultan
MW-P-118	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1	BADGE	5	3	9	simultan
MW-P-116G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1_t _{gel}	BADGE	5	3	3	separat
MW-P-117G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1_t _{gel}	BADGE	5	3	6	separat
MW-P-118G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1_t _{gel}	BADGE	5	3	9	separat
MW-P-153G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS1_t _{gel}	BADGE	5	3	12	separat
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	BFDGE	0	3	0	entfällt
MW-P-48	BFDGE_3oMMT_3OS1	BFDGE	0	3	3	simultan
MW-P-49	BFDGE_3oMMT_6OS1	BFDGE	0	3	6	simultan
MW-P-50	BFDGE_3oMMT_9OS1	BFDGE	0	3	9	simultan
MW-P-52B	BFDGE_3oMMT_12OS1	BFDGE	0	3	12	simultan
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	BFDGE	5	3	0	simultan
MW-P-94	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1	BFDGE	5	3	3	separat
MW-P-95	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1	BFDGE	5	3	6	separat
MW-P-96	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1	BFDGE	5	3	9	separat
MW-P-97	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS1	BFDGE	5	3	12	separat
MW-P-182G	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1_t _{gel}	BFDGE	5	3	3	separat
MW-P-183G	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1_t _{gel}	BFDGE	5	3	6	separat
MW-P-184G	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1_t _{gel}	BFDGE	5	3	9	separat
MW-P-185G	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS1_t _{gel}	BFDGE	5	3	12	separat

Des Weiteren wurden analoge Compounds auf Basis von BADGE-Harz hergestellt. Beim BADGE konnte durch Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA die Morphologie des oMMTs nur

geringfügig verbessert werden. Ob eine eventuelle Affinität des Böhmits zum oMMT besteht und eine Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffpartikeln die letzte fehlende Triebkraft zur Homogenisierung und eventuellen. Exfolierung ermöglicht, soll in diesem Unterkapitel diskutiert werden.

5.2.1.1 Morphologische Untersuchungen

Durch die Adduktierung von 5 Gew.-% ODA an die Epoxidharzkomponente, wurden in dieser Arbeit teilweise große Unterschiede in den Morphologien beobachtet. Während beim Bisphenol-A-Diglycidylether nur marginal die Morphologie verändert wurde, zeigte sich beim niederviskoserem BFDGE eine stärkere Beeinträchtigung des Füllstoffs auf die Homogenität und insbesondere auf die Partikelgröße bzw. Agglomeration. Inwiefern sich eine Addition einer isotropen Füllstoffkomponente zu, den in Kapitel 4 vorgestellten, Epoxidharzsystemen mit 3 Gew.-% oMMT auf die Morphologie des Schichtsilikates auswirken und wie sich die isotropen Partikel gegenüber dem anisotropen Füllstoff verhalten, wurde durch TEM-Aufnahmen betrachtet.

BADGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Die Morphologie bei Blendbildung des oMMTs mit dem OS1 in einem BADGE-Harz ist aus dem vorangegangenen Kapitel 5.1.1.1 bekannt und in Abbildung 5.16 nochmals gezeigt.

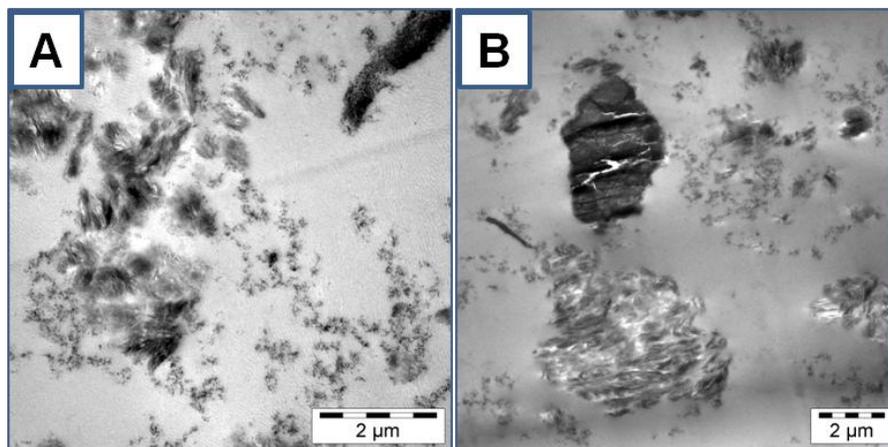


Abbildung 5.16: TEM-Aufnahmen des konventionellen BADGE-Compounds mit oMMT-OS1-Füllstoffmischungen. A: 6 Gew.-% OS1 [MW-P-106B]; B: 9 Gew.-% OS1 [MW-P-107B]; Maßstab jeweils 2 µm.

Der Böhmit liegt in Form von Clustern und Agglomeraten nur mäßig homogen dispergiert in der BADGE-Matrix vor. Mit wachsendem Böhmitgehalt wird die Dispergierfähigkeit der Füllstoffe

fortlaufend herabgesetzt und die oMMT-Agglomerate werden größer, wogegen der Böhmit vermehrt Phasen mit mehreren Mikrometern Durchmesser ausbildet. Eine Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA hat sich beim böhmitefreien System im gewissen Umfang auf die Homogenität und Agglomeratgrößen des oMMTs positiv ausgewirkt. Inwiefern sich die Absenkung der Polarität durch die Adduktierung in dem binären Füllstoffsystem auswirkt, ist in Abbildung 5.17 zu sehen.

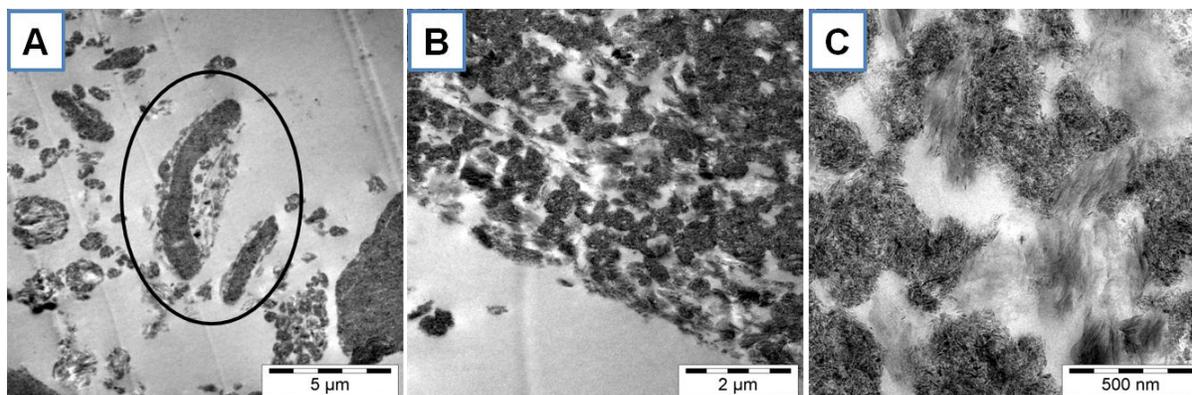


Abbildung 5.17: TEM-Aufnahmen des BADGE-Addukt-Compounds (5 Gew.-% ODA) mit einer Füllstoffmischung aus 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% OS1 [MW-P-117]; Maßstab: 5 µm (A), 2 µm (B), 500 nm (C).

Durch die Adduktierung von 5 Gew.-% ODA an das BADGE-Harz und anschließender Compoundierung mit den beiden Füllstoffen oMMT und OS1 führt zu einer Entmischung der Füllstoffe von der Matrix. In Abbildung 5.17 ist in der linken Aufnahme A, zu sehen, wie die einzelnen Füllstoffe große Phasen mit teilweise Durchmessern von $> 5 \mu\text{m}$ ausbilden. Weiterhin ist zu sehen, dass die Partikelphasen der beiden Füllstoffe zueinander eine höhere Affinität haben als zur Matrix. Dies macht sich zum Beispiel durch eine Art Kern-Schale-Morphologie, in der sich hier der oMMT um eine OS1-Phase anreichert (Bild A, Markierung), aber auch durch Mischphasen wie im Bild B und C gezeigt, bemerkbar. In dieser Mischphase liegt der oMMT stark desagglomeriert vor und besteht aus kleinen Partikeln mit Größen unter 500 nm. Eine Adduktierung von 5 Gew.-% ODA führt somit bei der konventionellen Compoundierung der Füllstoffe nicht zu einer Verkleinerung bei gleichzeitiger Homogenisierung der oMMT-Agglomerate. Entweder werden die oMMT-Agglomerate weitestgehend aufgelöst, entmischen sich dann aber zu einer Böhmit-oMMT-Mischphase, oder zeigen größere Partikeldurchmesser auf, wie sie beim adduktfreien Äquivalent vorliegen. Analoges gilt für den Böhmit. Die beiden Füllstoffe scheinen sich während dem Mischungs-, Adduktierungs- und Härtungsvorgang gegenseitig in unerwünschter Art und Weise zu beeinflussen. Um dies zu Umgehen, wurde eine

zweite Strategie zur Darstellung von Böhmit-oMMT-Mischungen in einer oMMT-optimierten BADGE-Matrix durch ODA-Adduktierung verfolgt. Um die negative Synergie zu minimieren, wurden die Füllstoffe separat und zeitlich getrennt eingearbeitet. Zuerst wurde wie gewohnt das in Kapitel 4 vorgestellte Matrix-oMMT-Kompatibilisierungskonzept angewandt, indem die ODA-Adduktierungsreaktion in Anwesenheit des oMMTs bei 80 °C über einen Zeitraum von 1 h durchgeführt wurde. Anschließend wurde der Härter hinzugegeben und im Planetenrührwerk bei erhöhter Temperatur bis kurz vor Erreichen des Gelpunktes gerührt und die Mischung somit unter dynamischen Bedingungen gehalten. Durch Gelierzeitmessung mit einer *Gelnorm*[®]-Geltimer-Messapparatur (*Gel Instrumente AG*) wurden zunächst die Gelierzeiten des Systems BADGE_5ODA_3oMMT bei 80 °C ermittelt. Bei der üblichen Quellungstemperatur von 80 °C wurde nach 30 h die Gelierzeitmessung abgebrochen, da diese für die Darstellung der Füllstoffblends mit zeitlich getrennter Füllstoffzugabe nicht praktikabel ist. Um die Vernetzungszeit zu verkürzen, wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht. Bei dieser Temperatur geliert das System bereits nach ca. 3 h. In folgender Tabelle 5.9 sind die Gelierzeiten des mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Harzes mit und ohne Adduktierung bei Temperaturen von 80 °C (Standardquellungstemperatur) bzw. 120 °C aufgelistet. Unter Berücksichtigung der Gelierzeit bei 120 °C wurden erneut Compounds mit oMMT und OS1 als Füllstoffe dargestellt.

Tabelle 5.9: Gelierzeiten der mit 3 Gew.-% oMMT-BADGE-Compounds mit und ohne Adduktierung (5 Gew.-% ODA) bei 80 °C bzw. 120 °C.

Probencode	Probe	Gelierzeit [min]	
		80 °C	120 °C
MW-P-84G	BADGE_3oMMT	> 30	209
MW-P-131G	BADGE_5ODA_3oMMT	> 30	178

Wie in Abbildung 5.18 schematisch gezeigt, wurde nach Adduktierung bei 80 °C und anschließender Härterzugabe das System bei 120 °C bis ca. 30 min vor Erreichen der Gelierzeit vernetzt und erst dann mit dem Böhmit versetzt. Nach Dispergierung mit einem Hochschermischer wurde die Harzformulierung entgast, zu Platten vergossen und wie gewohnt bei 140 °C für 14 h vollständig ausgehärtet.

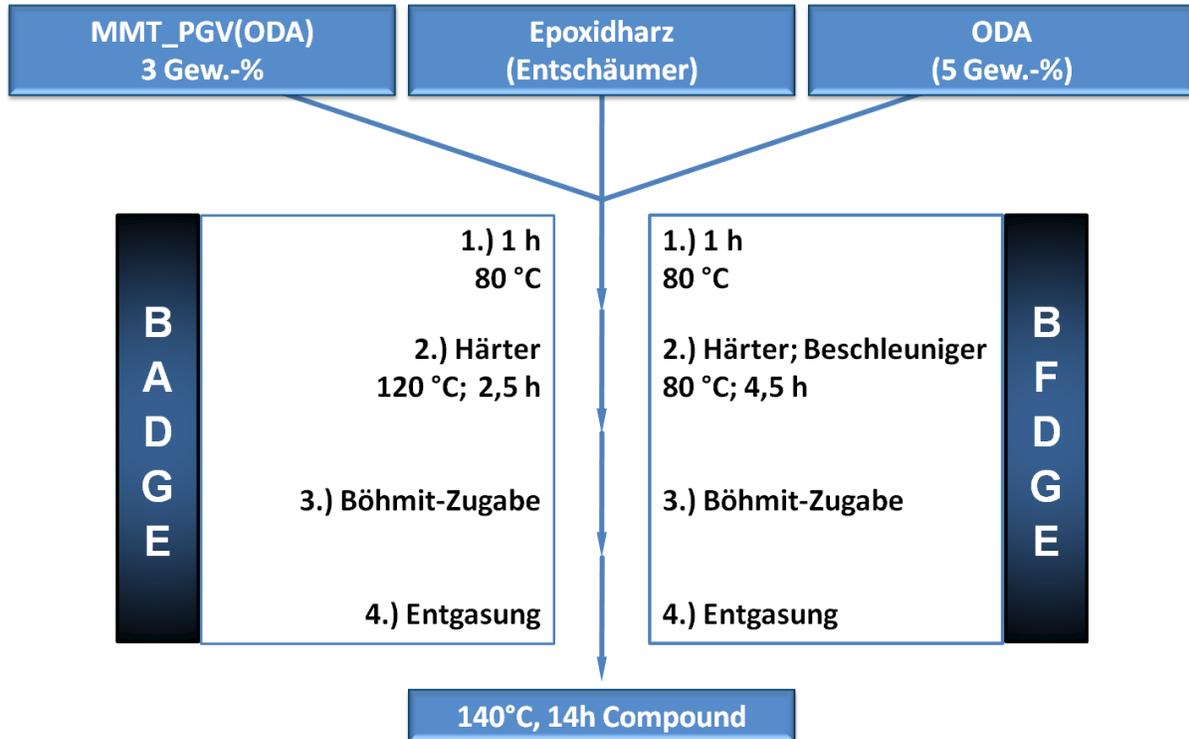


Abbildung 5.18: Compoundierungsschema zur Darstellung ODA-addukturierter Epoxidharz-oMMT-Böhmit-Compounds via Gelierzeit-Route (separater Füllstoffzugabe).

In nachstehender Abbildung 5.19 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von dem, nach der Gelierzeit-Route dargestellten, Compounds gezeigt. Die Bilder A bis C demonstrieren hierbei am Beispiel, des Compounds mit derselben Zusammensetzung (3 Gew.-% oMMT + 6 Gew.-% OS1) was eine separate Füllstoffzugabe bewirkt. Durch Berücksichtigung der Gelierzeit und die Zugabe des Böhmits kurz vor Erreichen des Gelierpunktes erfolgt der Verguss bei einer höheren Viskosität. Zusammen mit dem verkürzten Zeitraum, in der die Harzformulierung statischen Bedingungen in der Verschaltung unterliegt, wird die Phasenseparation vollständig verhindert. Der Böhmit liegt ebenfalls deutlich homogener als in den vorgestellten konventionellen Compounds mit oMMT-OS1-Mischungen (vgl. Kapitel 5.1.1) vor. Dies ist deutlich in Bild D der Abbildung 5.19 mit einem Böhmitgehalt von 12 Gew.-% zu sehen.

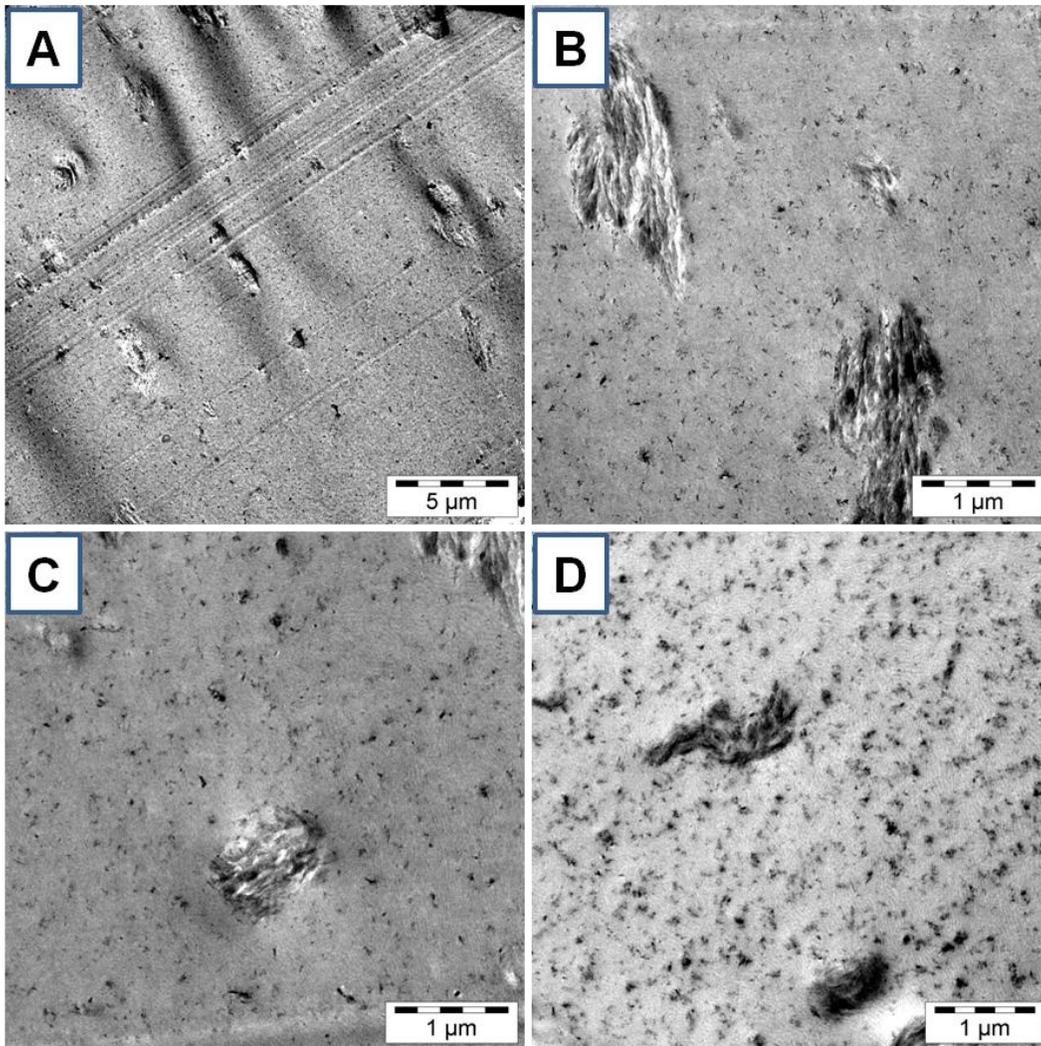


Abbildung 5.19: TEM-Aufnahmen: Compounds einer Füllstoffmischung bestehend aus 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% OS1 [MW-P-117G] (A - C) bzw. 12 Gew.-% OS1 [MW-P-153G] (D) in einer mit 5 Gew.-% ODA adduktierten BADGE-Matrix bei Darstellung nach dem Gelierzeit-Verfahren; Maßstab: 5 µm (A) bzw. 1 µm (B - D).

Bei Betrachtung des oMMTs ist festzuhalten, dass dieser ähnliche Größenordnungen und Strukturen wie im böhmischen System besitzt. WAXS-Untersuchungen (s. Abbildung 5.20) zeigen weiterhin, dass mit beiden Darstellungsstrategien interkalierte Strukturen zugänglich sind, bei denen die Schichten im oMMT auf über 6 nm aufgeweitet vorliegen.

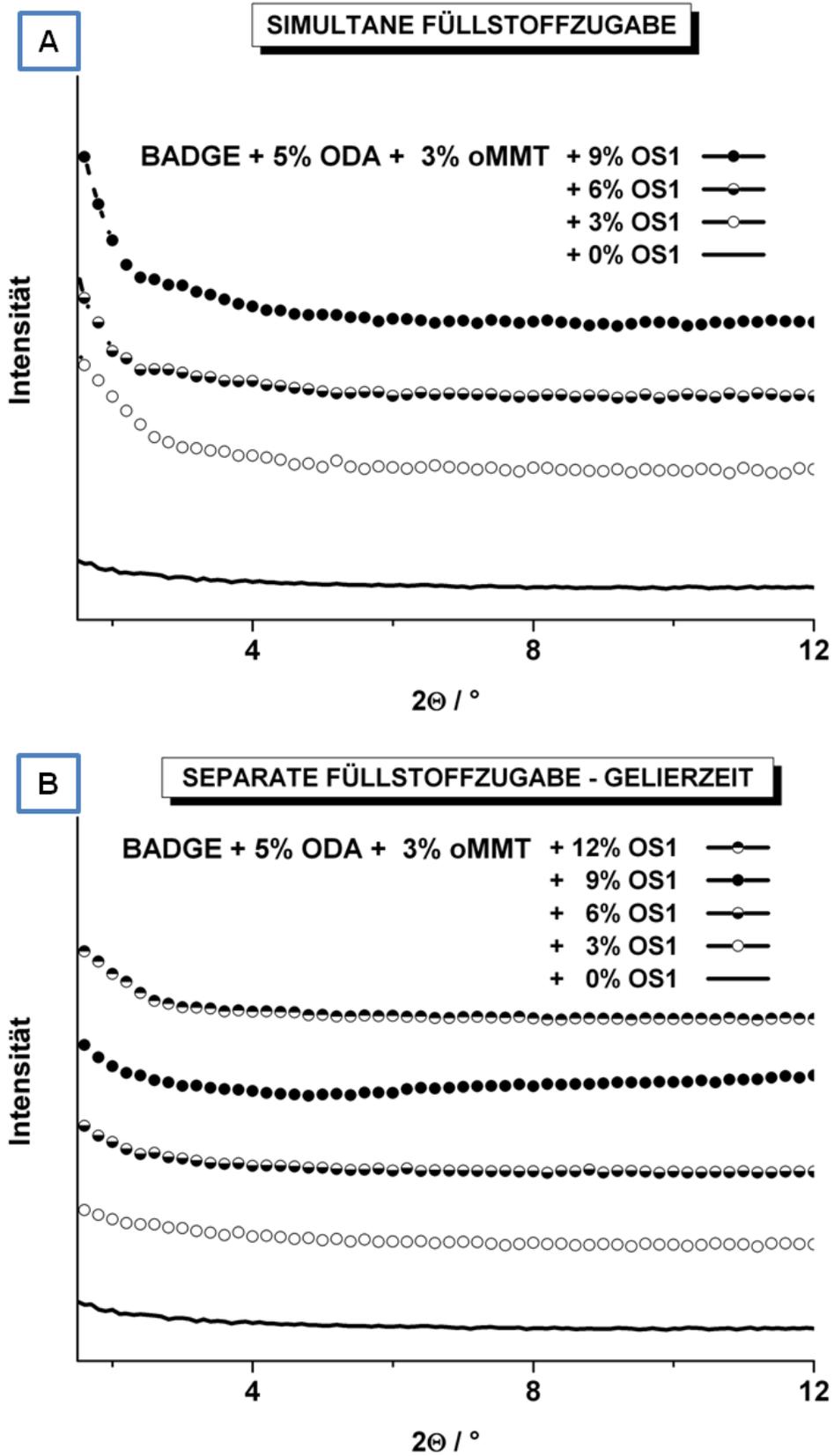


Abbildung 5.20: WAXS-Kurven der adduktierten BADGE-Compounds mit oMMT-OS1 Füllstoffblends; A: Simultane Füllstoffcompoundierung; B: Gelierzeit-Route.

BFDGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Interessant ist der Wechsel vom BADGE-MTHPA-System (CY 225; HY 925) zur BFDGE-MHHPA-Matrix (EPR 158; EPH 866), da bei der Untersuchung der ODA-Adduktierung hier eine sehr deutliche Verbesserung der oMMT-Homogenität und Desagglomeration erzielt wurde (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Morphologie von BFDGE-oMMT-OS1-Compounds, ohne eine Polaritätsabsenkung durch Adduktierung der Matrixkomponenten mit ODA ist in Abbildung 5.21 gezeigt.

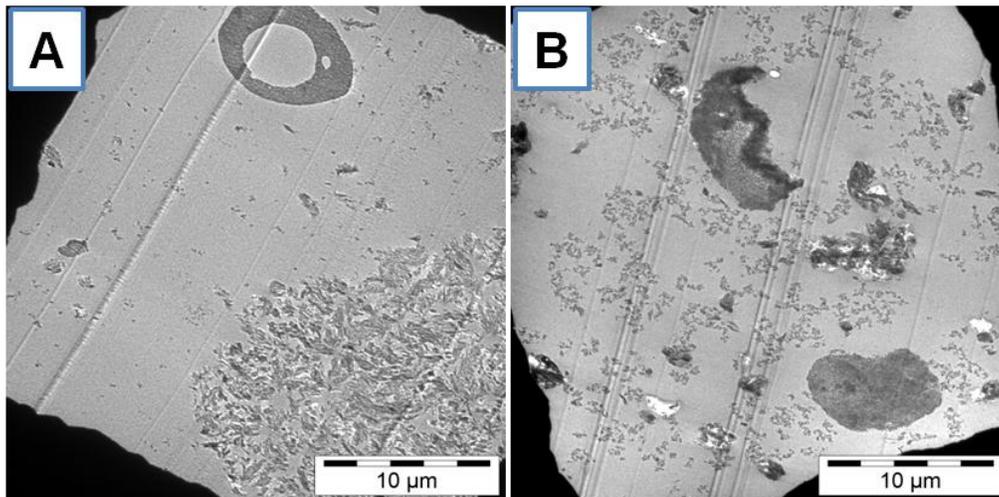


Abbildung 5.21: BFDGE-Komposite auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% OS1 [MW-P-49] (A) bzw. 12 Gew.-% OS1 [MW-P-52B] (B); Maßstab jeweils 10 μm.

Die BFDGE-Komposite mit oMMT-OS1-Mischungen weisen keine homogene Füllstoffverteilung auf. Bild A der Abbildung 5.21, welches dem Compound mit 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% OS1 entspricht, besitzt große Böhmitphasen und sehr große oMMT-Agglomerate, deren Durchmesser weit in den unteren zweistelligen Mikrometerbereich hineinreichen. Eine Erhöhung der Böhmitmenge hat eine Viskositätssteigerung zur Folge, wodurch sich zumindest der oMMT nicht mehr zu Mikrophasen bzw. -Agglomerate organisieren kann. Im rechten Bild B ist eine Übersichtsaufnahme der Probe mit 3 Gew.-% oMMT und 12 Gew.-% OS1 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich der oMMT wesentlich homogener und in Form von Agglomeraten oder Partikeln mit Durchmessern $< 2 \mu\text{m}$ in der vollständigen Matrix verteilt hat. Der Böhmit hingegen ist absolut unverträglich mit der Matrix und kann durch Erhöhung der Viskosität nicht stabil in der Matrix dispergiert werden. Er zeigt ein unverändertes Entmischungsverhalten. Auf die Frage, ob eine ODA-Adduktierung wie sie im vorangegangenen Kapitel 4.2 durchgeführt wurde, die Kompatibilität zwischen dem oMMT und der Matrix verbessern kann und darüber

hinaus sich auf den Böhmit auswirkt, soll durch Betrachtung der TEM-Aufnahmen der Abbildung 5.22 eingegangen werden.

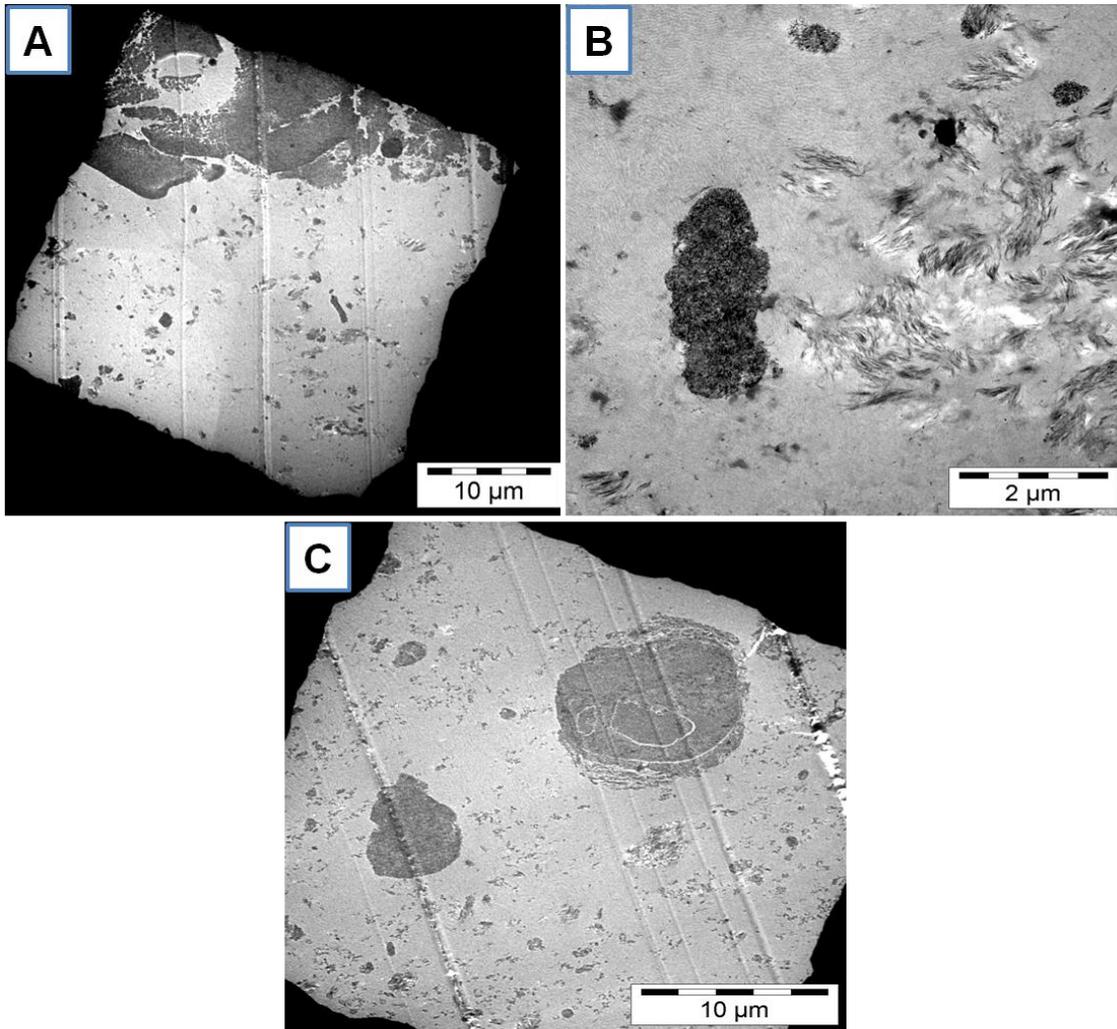


Abbildung 5.22: TEM-Aufnahmen: BFDGE-ODA-Addukt-Compounds (5 Gew.-% ODA) mit 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% OS1 [MW-P-95] (A&B) und 12 Gew.-% OS1 [MW-P-97] (C); Maßstab: 2 µm (A), 2 µm (B), 1 µm (C).

Die Bilder A und B repräsentieren hierbei den adduktierten BFDGE-oMMT-Compound, der mit zusätzlichen 6 Gew.-% OS1 versetzt wurde. In Abbildung 5.22 A, einer Übersichtsaufnahme mit Maßstab 10 µm, sind im oberen Bildbereich wiederum Füllstoffphasen im zweistelligen Mikrometerbereich zu erkennen. Jedoch bestehen diese Phasen vorwiegend aus dem Böhmit OS1. Eine µm-große oMMT-Phase ist allerdings im Gegensatz zum adduktfreien Pendant nicht mehr zu erkennen. Bild B ist ein typischer und repräsentativer Ausschnitt aus dieser Probe. Es zeigt sich hier, dass der oMMT als lockeres Agglomerat mit ca. 1 mikrometergroßen Fragmenten vorliegt. Eine weitere Erhöhung des Böhmitgehalts auf 12 Gew.-% bewirkt keine Veränderung

der Füllstoff-Morphologie (Bild C) und ist mit derjenigen im ODA-freien System vergleichbar. Der oMMT ist homogen in Form von Agglomeraten $< 2 \mu\text{m}$ dispergiert und der Böhmit weist immer noch Phasenseparation mit einem Agglomeratdurchmesser $\leq 10 \mu\text{m}$ auf. Eine Variation der Reaktionsführung durch separate Homogenisierung der Füllstoffe wurde von der Reaktionsführung her analog dem BADGE-System durchgeführt. Der oMMT wurde im BFDGE (*EPR 158*) und dem Entschäumer (*BYK A 506*) dispergiert und nach Zugabe von 5 Gew.-% ODA (bezogen auf die Gesamtformulierung), die Adduktierungsreaktion für 1 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Im Anschluss wurden der Härter (*EPH 866*) sowie der Beschleuniger (*EPC 101*) zugegeben und die Formulierung vorvernetzt. Durch Gelierzeitmessungen wurde für dieses System eine Gelierzeit von ca. 295 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Unter Berücksichtigung dieser Gelierzeit wurde die Vorvernetzung bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4,5 h durchgeführt. Erst jetzt erfolgte die Zugabe und Dispergierung des Böhmits. Nach Entgasung im Planetenrührer wurde wie gewohnt die Reaktivmasse in temperierte Stahlformen ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) gegossen und die Aushärtung vervollständigt ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 14 h).

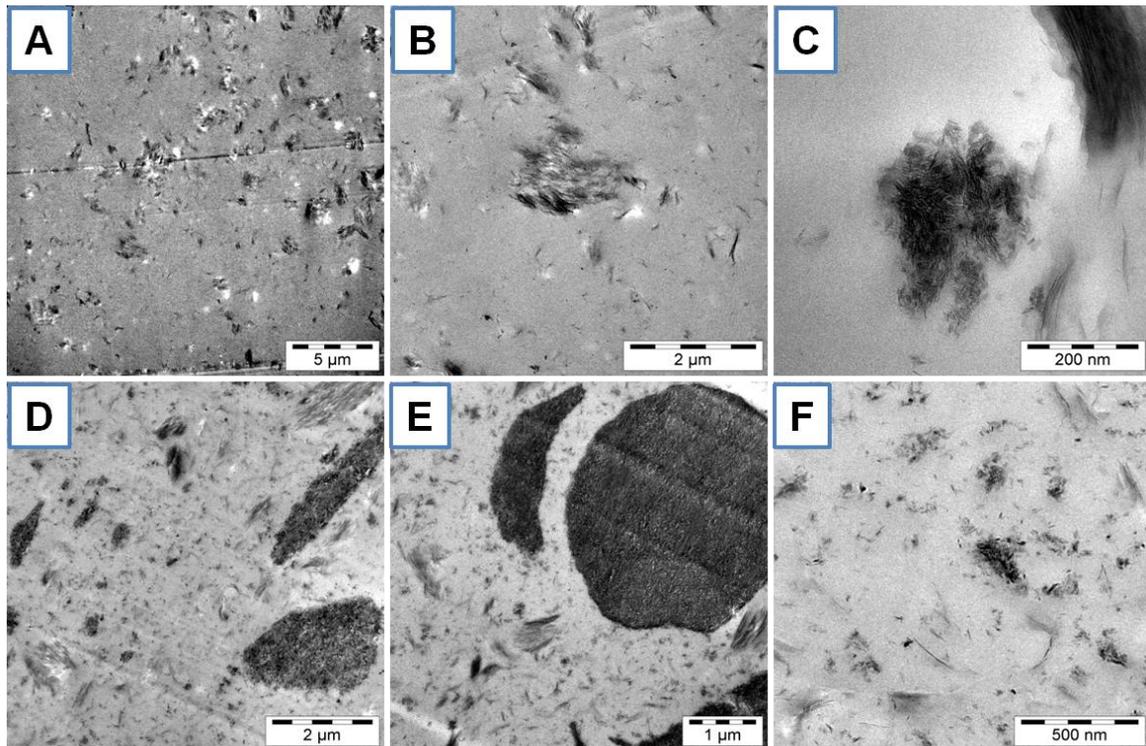


Abbildung 5.23: TEM-Aufnahmen von ODA-adduktierten BFDGE-Kompositen mit oMMT-OS1-Füllstoffmischungen (jeweils 3 Gew.-% oMMT) mit separater Böhmitzugabe: obere Reihe: 6 Gew.-% [MW-P-183G], untere Reihe 12 Gew.-% OS1 [MW-P-185G]. Maßstab: $5 \mu\text{m}$ (A), $2 \mu\text{m}$ (B&D), 500 nm (F) und 200 nm (C).

Es sind kaum Agglomerate zu identifizieren, sondern viele exfoliierte Schichten und Schichtpakete mit nur einigen Schichten. In der Nahaufnahme ist Des Weiteren zu erkennen, dass sich zwischen den einzelnen Silikatschichten auch kleine Böhmitagglomerate bzw. -partikel befinden. Die Harzmatrix ist daher sehr stark von Füllstoffpartikeln durchzogen. Röntgenographische Untersuchungen (WAXS) der BFDGE-Compounds mit oMMT-OS1-Mischungen geben Aufschluss auf das Interkalationsvermögen der Matrix zwischen die oMMT-Schichten bei steigendem Füllstoffgehalt (s. Abbildung 5.24 & Abbildung 5.25).

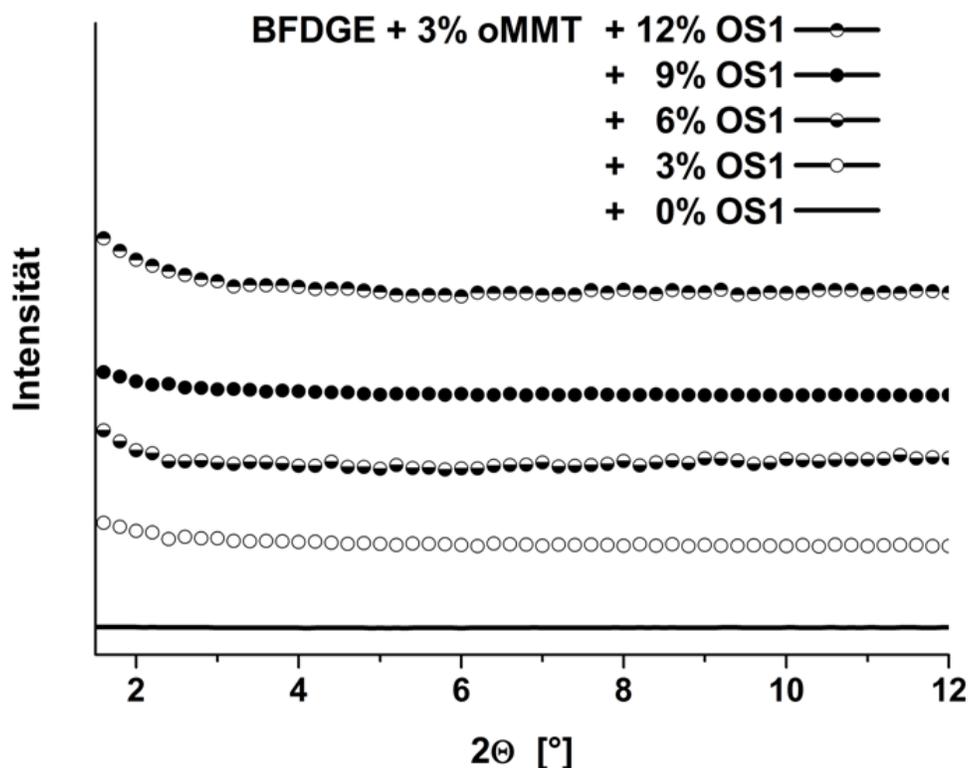


Abbildung 5.24: WAXS-Messungen der konventionellen BFDGE-oMMT-OS1-Komposite.

Es ist ersichtlich, dass sowohl bei der Compoundierung des konventionellen BFDGE-Harzes (Abbildung 5.24), als auch bei den adduktierten Materialien, die via Gelierzeit-Route (Abbildung 5.25; Bild B) dargestellt wurden, eine Interkalation im zumindest gewissen Maße stattgefunden hat. Es sind keine WAXS-Reflexe detektierbar, was einer Schichtaufweitung von ≥ 6 nm gleichbedeutend ist. Wurde der Böhmit simultan mit dem oMMT eingearbeitet, so zeigt die höchstgefüllte Probe noch einen -Reflex bei einem umgerechneten Schichtabstand von ca. 5,56 nm. Dieses Phänomen ist mit einer erhöhten Viskosität während der Gelierung erklärbar, sodass die Diffusion der Monomere in den Zwischenschichtraum bzw. für das durch die Zwischenschichtpolymerisation verursachte Auseinanderdrängen der Schichten erschwert ist.

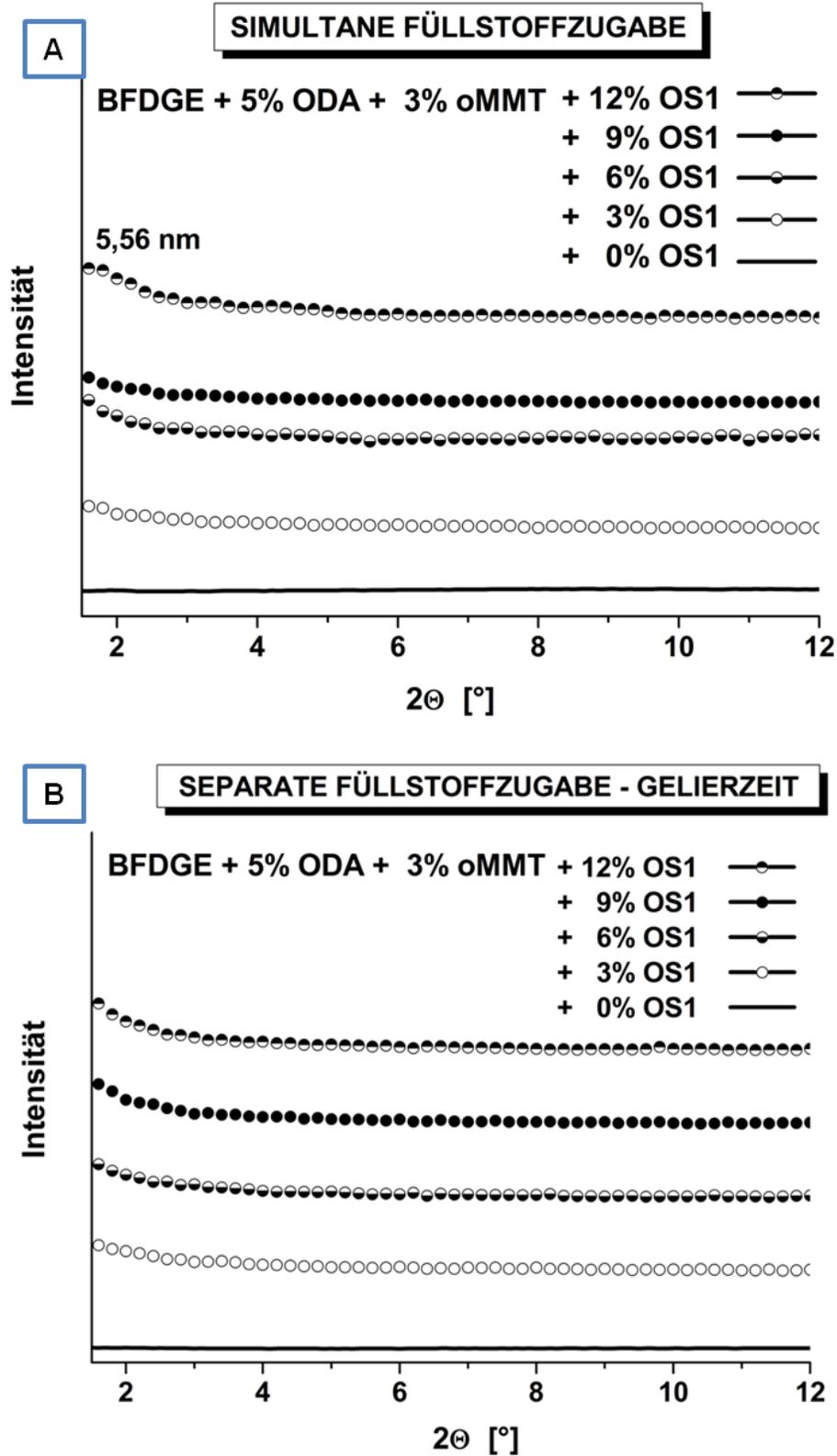


Abbildung 5.25: WAXS-Messungen der adduktierten BFDGE-oMMT-OS1-Komposite; A: ODA-Adduktierung und simultane Füllstoffeinarbeitung; B: ODA-Adduktierung und Böhmit-Zugabe nach Vorvernetzung.

5.2.1.2 Thermische Charakterisierung

Füllstoffe können die thermischen Eigenschaften von Duroplasten sehr stark durch die Inkorporation der Partikel in das Netzwerk beeinflussen.

Tabelle 5.10: Übersicht der dargestellten Füllstoffblend-Compounds auf Basis ODA-addukturierter Epoxidharze und deren charakteristischen Temperaturen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT [Gew. %]	OS1	T _d (Onset) [°C] ^[a]		T _g [°C] ^[b]
				r	r	
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	181 ± 5	355 ± 5	107 ± 2
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	3	3	194 ± 5	348 ± 5	90 ± 2
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	3	6	192 ± 5	338 ± 5	93 ± 2
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	3	9	194 ± 5	338 ± 5	92 ± 2
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	181 ± 5	356 ± 5	106 ± 2
MW-P-116	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1	3	3	n.b.	n.b.	94 ± 2
MW-P-117	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1	3	6	194 ± 5	333 ± 5	76 ± 2
MW-P-118	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1	3	9	n.b.	n.b.	74 ± 2
MW-P-116G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1_t _{gel}	3	3	n.b.	n.b.	80 ± 2
MW-P-117G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1_t _{gel}	3	6	205 ± 5	335 ± 5	78 ± 2
MW-P-118G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1_t _{gel}	3	9	n.b.	n.b.	75 ± 2
MW-P-153G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS1_t _{gel}	3	12	205 ± 5	305 ± 5	74 ± 2
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	3	0	165 ± 5	359 ± 5	92 ± 2
MW-P-48	BFDGE_3oMMT_3OS1	3	3	168 ± 5	341 ± 5	88 ± 2
MW-P-49	BFDGE_3oMMT_6OS1	3	6	175 ± 5	320 ± 5	88 ± 2
MW-P-50	BFDGE_3oMMT_9OS1	3	9	185 ± 5	314 ± 5	87 ± 2
MW-P-52B	BFDGE_3oMMT_12OS1	3	12	210 ± 5	310 ± 5	91 ± 2
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	3	0	164 ± 5	359 ± 5	108 ± 2
MW-P-94	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1	3	3	n.b.	n.b.	104 ± 2
MW-P-95	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1	3	6	173 ± 5	324 ± 5	100 ± 2
MW-P-96	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1	3	9	n.b.	n.b.	91 ± 2
MW-P-97	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS1	3	12	204 ± 5	303 ± 5	83 ± 2
MW-P-182G	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1_t _{gel}	3	3	n.b.	n.b.	105 ± 2
MW-P-183G	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1_t _{gel}	3	6	171 ± 5	328 ± 5	102 ± 2
MW-P-184G	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1_t _{gel}	3	9	n.b.	n.b.	95 ± 2
MW-P-185G	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS1_t _{gel}	3	12	198 ± 5	314 ± 5	92 ± 2

^[a] TGA; 10 K/min; N₂

^[b] DMTA; 5 K/min; 1Hz, 0,1%

Sind die Füllstoffe zur Reaktion mit den Monomeren befähigt, können diese kovalent an die Matrix angebunden werden und bilden neue Vernetzungspunkte. Eine passive Einlagerung der Füllstoffe, wie sie bei den in dieser Arbeit verwendeten anorganischen Partikeln vorherrscht, hat oft eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur zur Folge. Wie stark die T_g -Erniedrigung ausfällt, hängt u. a. von der Größe und der Verteilung der Partikel und somit der Störung der Netzbildung bei der Aushärtung ab. In Kapitel 5.1.1.1 wurde gezeigt, dass je nach verwendetem Harz und Reaktionsführung (ODA-Adduktierung, Füllstoffblendbildung), unterschiedlichste Morphologien und Verteilungen der Füllstoffe die Folge waren. Inwieweit die thermischen Eigenschaften und hier v. a. die Glasübergangstemperatur beeinflusst wird, soll im Folgenden betrachtet werden. Eine Zusammenstellung der ermittelten thermischen Daten aller in diesem Kapitel diskutierten Compoundmaterialien ist in Tabelle 5.10 gegeben.

BADGE-ODA-oMMT-OSI-Compounds

Die Glasübergangstemperatur eines mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Compounds ist im Rahmen der Fehlertoleranz unabhängig davon, ob eine Adduktierung mit ODA stattgefunden hat oder nicht. Wie bereits in Kapitel 4.2 erläutert, unterscheiden sich die Morphologien der Compounds kaum und der Grad der Netzwerkdichte wird in gleichem Ausmaß beeinflusst. Bei simultaner Zugabe der Füllstoffe reduziert sich der T_g zunächst bei einem OS1-Gehalt von 3 Gew.-% auf 90 – 94 °C und zwar unabhängig davon, ob eine Adduktierung stattgefunden hat oder nicht. Bei Erhöhung der Böhmitmenge gibt es beim konventionellen System keine weitere Veränderung des $T_{g,s}$, wogegen sich bei der Adduktierung der Glasübergang auf unter 80 °C verschiebt. Warum bei 3 Gew.-% OS1 der T_g vergleichbare Werte hat, soll unter Zuhilfenahme von TEM-Bildern evaluiert werden. In Abbildung 5.26 sind zwei TEM-Aufnahmen dieser Probe abgebildet. Es ist zu sehen, dass sich die Füllstoffe bei diesem Böhmitgehalt noch nicht in Form einer gemeinsamen Phase entmischen. Das Schichtsilikat liegt in Agglomeraten und Partikeln vor, die bei gleicher Füllstoffzusammensetzung kleiner als im konventionellen Komposit ohne Adduktierung sind. Äquivalent ist das Böhmitverhalten. Dieser bildet in beiden Systemen mit und ohne Matrixadaption Phasen mit Durchmesser von mehreren Mikrometer aus. Erst bei einer Erhöhung des Böhmitgehalts kommt es zu den beschriebenen Füllstoffphasen im zweistelligen μm -Bereich, was sich dann in einer starken Absenkung der Glasübergangstemperatur um ca. 20 °C auswirkt (s. Abbildung 5.27).

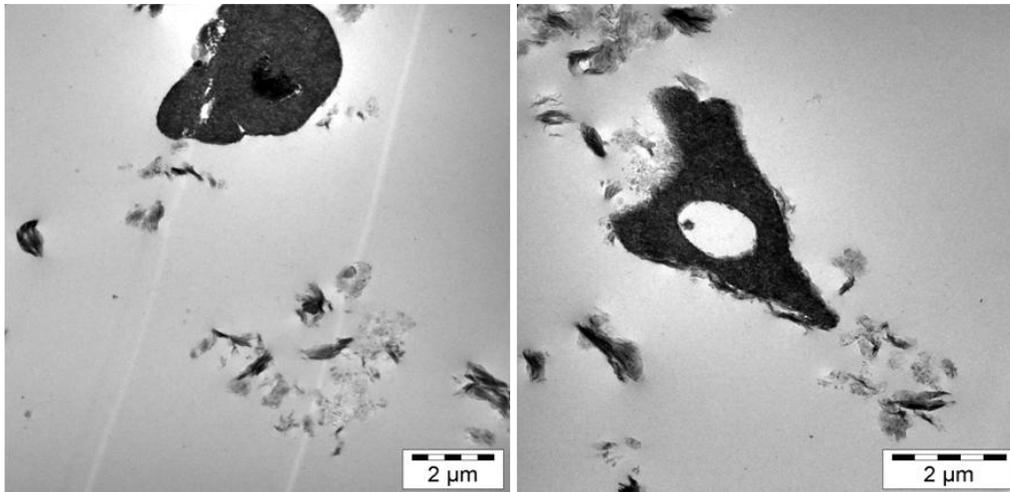


Abbildung 5.26: TEM-Aufnahmen der Probe BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1 [MW-P-95]; simultane Füllstoffzugabe; Maßstab jeweils 2 µm.

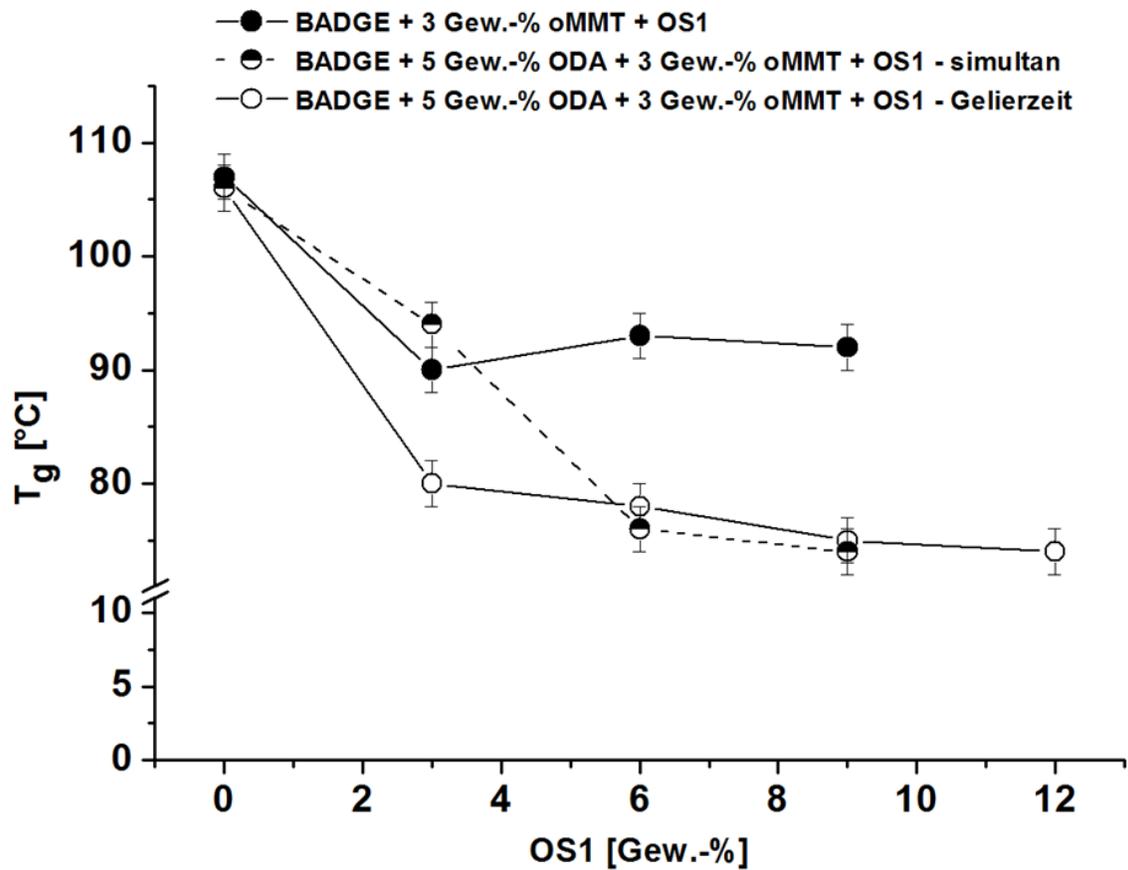


Abbildung 5.27: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Böhmitgehalt bei BADGE-Compounds mit oMMT-OS1-Füllstoffmischungen.

Eine separate Füllstoffzugabe, die bei der Adduktierung zusätzlich durchgeführt wurde, hat bei Zugabe geringer Böhmitmengen kurz vorm Erreichen des Gelpunktes den stärksten Abfall im Glasübergang zur Folge, obwohl der Böhmit sehr homogen und perfekt in einzelnen Partikeln verteilt vorliegt. Bei weiterer Erhöhung des Füllstoffgehaltes durch einen größeren Böhmitanteil wird der T_g kaum mehr beeinflusst und stagniert. Offenbar hemmt der Böhmit die Ausbildung des Netzwerkes, wodurch die Glasübergangstemperaturen in unterschiedlichem Ausmaß abgesenkt wurden.

Neben der DMTA als thermische Analyse bezüglich des Glasübergangs wurden die Komposite mittels TG-Analysen auf einen möglichen Einfluss des Böhmits auf die thermische Stabilität untersucht. Der Böhmit OS1 bewirkt eine verringerte thermische Stabilität der organischen Bindungen sowohl von der Matrix als auch von den Modifikatoren. Der Onset dieser Zersetzung wird für den Compound mit 3 Gew.-% oMMT unabhängig vom System und der Herstellungsweise der Materialien im gleichen Maße verringert. So beträgt der Onset beim ODA-adduktierten Komposit bei separater Füllstoffzugabe mit einem OS1-Gehalt von 12 Gew.-% nur noch 305 °C und ist somit um ca. 50 °C geringer als der böhmitfreie Compound (355 °C). Die Verringerung der thermischen Stabilität wurde ebenfalls von *Gatos* bei Böhmit-Kompositen auf Basis von PUR-Latex beobachtet, konnte allerdings noch nicht erklärt werden.^[161]

Bei der Zersetzung der Ammoniumkopfgruppe wird bei der Böhmitzugabe eine Erhöhung der Onsettemperatur ermittelt, wobei eine Adduktierung der Matrix keine Rolle spielt. Die Onsettemperatur wird um ca. 13 °C erhöht. Wird der Böhmit nachträglich zugemischt, wird der Ammoniumabbau erst bei einer etwa 24 °C höheren Temperatur verzeichnet, wobei die Zersetzungstemperatur unabhängig von der eingesetzten Böhmitmenge ist. Die Erhöhung der Onsettemperatur ist auf eine Barrierewirkung gegenüber den Abbauverbindungen zurückzuführen, die bei der separaten Füllstoffzugabe aufgrund der besseren Böhmitdispersion in der Matrix stärker ausgeprägt ist.

BFDGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Im Gegensatz zu den BADGE-oMMT-Kompositen unterscheiden sich der ODA-adduktierte Compound mit 3 Gew.-% oMMT und der konventionelle oMMT-Compound beim BFDGE-Harz anhand des T_g s (s. Abbildung 5.28). Der T_g der Probe BFDGE_5ODA_3oMMT liegt mit 108 °C ca. 20 °C höher als der konventionelle 3 Gew.-%ige oMMT-Komposit. Diese höhere Temperatur wurde, wie in Kapitel 4.2.2 ausführlich diskutiert, auf die verbesserte Morphologie, d.h. der durch die Adduktierung stattgefundenen Desagglomeration und Teilexfolierung zurückgeführt. Bei der Bildung der Compounds mit Füllstoffblends isotroper und anisotroper Partikel auf Basis des adduktierten BFDGE-Harzes wurde beobachtet, dass der Böhmit OS1 große Mikrophasen ausbildet und nicht homogen dispergierbar ist. Durch simultane Compoundierung beider Füllstoffe mit und ohne *in-situ*-Adduktierung wurden oMMT-Agglomerate bzw. OS1-Phasen gefunden, deren Durchmesser teilweise bis in den zweistelligen Mikrometerbereich reichten. Eine Inkorporation dieser großen Phasen und Agglomerate in das Netzwerk ist somit nur durch eine Reduzierung der Netzwerkdichte und damit einhergehend einer geringeren Glasübergangstemperatur vereinbar. Bei der konventionellen Compoundierung der anorganischen Füllstoffmischungen stagniert die Glasübergangstemperatur im Bereich von (88 – 92) °C. Beim ODA-adduktierten Harz wird der, durch die feine Partikeldispersierung, erhöhte T_g durch die Blendbildung mit dem Böhmit zunehmend erniedrigt. Bei einem Böhmitgehalt von 12 Gew.-% ist der T_g sogar niedriger als beim analogen Material ohne ODA-Adduktierung. Durch die separate Böhmitzugabe nach der Vorvernetzung der Harz-Härter-oMMT-Mischung, wird das modifizierte Schichtsilikat wesentlich stärker desagglomert und teilweise exfoliert. In diesem Fall stört nur der in μm -großen Phasen vorliegende Böhmit die Netzwerkbildung, was sich in einer leicht höheren Glasübergangstemperatur bemerkbar macht. Der T_g sinkt hierbei stetig mit steigendem OS1-Gehalt, bis dieser, bei einem Böhmitanteil von 12 Gew.-%, vergleichbar mit dem der nicht-adduktierten Probe gleicher Füllstoffzusammensetzung ist.

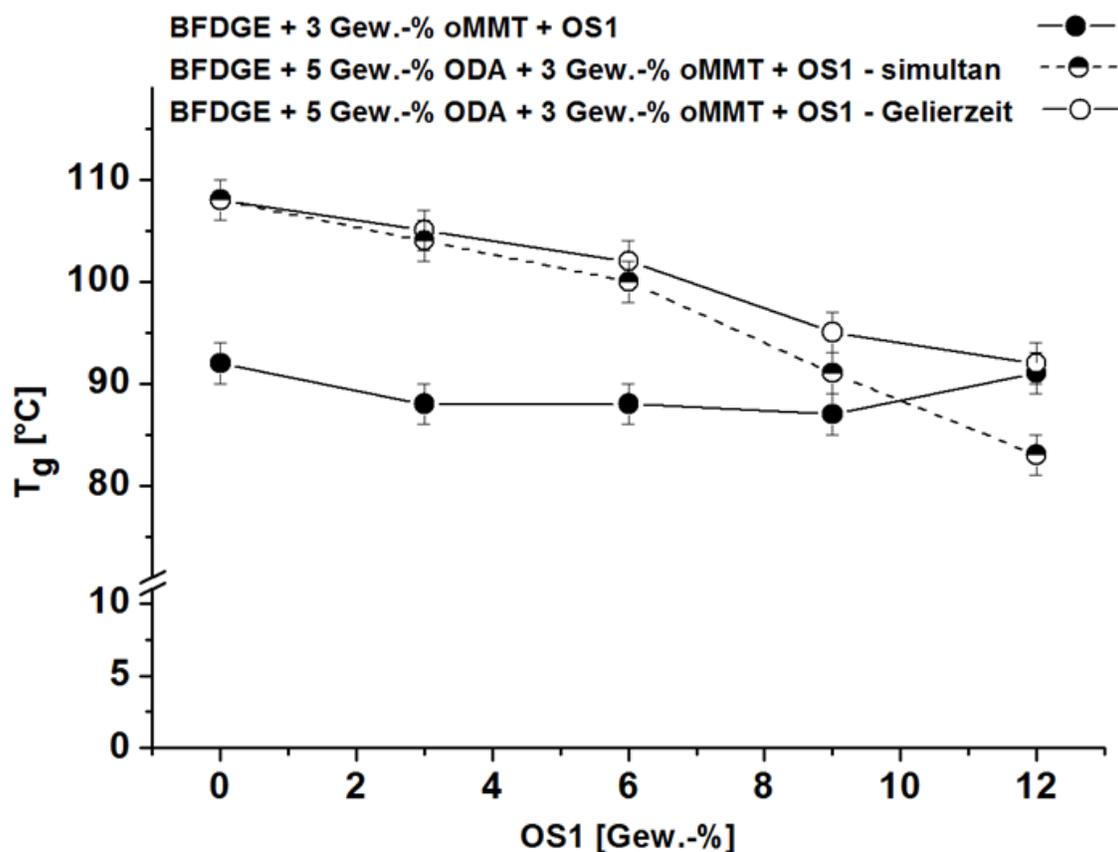


Abbildung 5.28: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Böhmit in BFDGE-oMMT-OS1-Kompositen.

Da sich in der bisherigen Arbeit der Böhmit stark auf die thermische Stabilität in oMMT-Böhmit-Compounds ausgewirkt hat, wurden auch die Füllstoffblends in der BFDGE-Matrix mittels Thermogravimetrie untersucht. Auch hier bestätigt sich die bisherige Beobachtung, dass durch den Böhmit mit steigendem Füllstoffanteil die thermische Zersetzung der organischen Bindungen (Matrix, Modifikatoren) früher registriert wird. Der Onset des Benchmarks ($359 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) wird hierbei um bis zu $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt. Im Gegensatz hierzu führt die Füllstoffblendbildung mit dem OS1 wiederum zu einem höheren ermittelten Onset der Hofmann-Eliminierung. Der Böhmit behindert die Diffusion der Abbauprodukte, wodurch es zu einer verzögerten Wahrnehmung des Abbaus mittels TGA kommt. Der Onset der Hofmann-Eliminierung in der BFDGE-Matrix ($165 \text{ }^\circ\text{C}$) wird bei Zugabe von 12 Gew.-% OS1 auf über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt.

5.2.1.3 Mechanische Eigenschaften

Zur Darstellung der Füllstoffblends in Epoxidharz wurde in diesem Kapitel eine große Varianz an unterschiedlichen Systemen, (ODA-adduktirtes vs. konventionelles EP-Harz; BFGDE vs.

BADGE) und unterschiedlichen Darstellungsweisen der Füllstoffblends, im Falle der ODA-Adduktierung (simultane vs. separate Böhmitzugabe) hergestellt und untersucht.

Tabelle 5.11: Mechanische Eigenschaften der Epoxidharz-Compounds mit oMMT-OS1-Füllstoffmischungen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT OS1		E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
		[Gew.-%]				
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,2
MW-P-105B	BADGE_3oMMT_3OS1	3	3	4420 ± 180	46 ± 2	1,4 ± 0,1
MW-P-106B	BADGE_3oMMT_6OS1	3	6	4400 ± 70	34 ± 6	1,0 ± 0,2
MW-P-115	BADGE_3oMMT_9OS1	3	9	4580 ± 100	16 ± 2	0,4 ± 0,1
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	3670 ± 40	73 ± 8	3,0 ± 0,4
MW-P-116	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1	3	3	3810 ± 110	48 ± 7	1,8 ± 0,3
MW-P-117	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1	3	6	4090 ± 30	23 ± 4	0,7 ± 0,2
MW-P-118	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1	3	9	4250 ± 80	12 ± 2	0,3 ± 0,1
MW-P-116G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS1 _{t_{gel}}	3	3	3980 ± 20	45 ± 2	1,5 ± 0,1
MW-P-117G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS1 _{t_{gel}}	3	6	4140 ± 10	32 ± 3	1 ± 0,1
MW-P-118G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS1 _{t_{gel}}	3	9	4250 ± 40	21 ± 2	0,6 ± 0,1
MW-P-153G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS1 _{t_{gel}}	3	12	4390 ± 30	17 ± 2	0,2 ± 0,1
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	3	0	3960 ± 30	52 ± 6	1,8 ± 0,2
MW-P-48	BFDGE_3oMMT_3OS1	3	3	4260 ± 140	46 ± 5	2,2 ± 0,3
MW-P-49	BFDGE_3oMMT_6OS1	3	6	4670 ± 90	31 ± 6	0,8 ± 0,2
MW-P-50	BFDGE_3oMMT_9OS1	3	9	4370 ± 20	22 ± 5	0,6 ± 0,2
MW-P-52B	BFDGE_3oMMT_12OS1	3	12	4350 ± 130	26 ± 3	0,7 ± 0,1
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	3	0	3580 ± 100	48 ± 12	1,8 ± 0,6
MW-P-94	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1	3	3	3700 ± 140	41 ± 4	1,2 ± 0,1
MW-P-95	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1	3	6	4010 ± 50	38 ± 5	1,2 ± 0,2
MW-P-96	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1	3	9	4270 ± 30	30 ± 6	0,9 ± 0,2
MW-P-97	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS1	3	12	4690 ± 130	25 ± 5	0,7 ± 0,2
MW-P-182G	BFDGE_5ODA_3oMMT_3OS1 _{t_{gel}}	3	3	3840 ± 30	36 ± 6	1,3 ± 0,1
MW-P-183G	BFDGE_5ODA_3oMMT_6OS1 _{t_{gel}}	3	6	3910 ± 60	41 ± 3	0,7 ± 0,1
MW-P-184G	BFDGE_5ODA_3oMMT_9OS1 _{t_{gel}}	3	9	4280 ± 50	25 ± 3	0,8 ± 0,1
MW-P-185G	BFDGE_5ODA_3oMMT_12OS _{t_{gel}}	3	12	4440 ± 70	20 ± 1	0,6 ± 0,1

Inwiefern sich diese unterschiedlichen Compounds bezüglich ihrer Mechanik (E -Modul, σ_{Max} , $\varepsilon_{\text{Bruch}}$) unterscheiden oder gleichen, wurde durch Zug-Dehnungsexperimente untersucht. In Tabelle 5.11 sind die ermittelten mechanischen Daten der in diesem Kapitel diskutierten Proben aufgelistet.

BADGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Bei der morphologischen Betrachtung der Böhmit OS1-oMMT-Blends in einer Bisphenol-A-Diglycidylether-Matrix zeigte sich, dass eine ODA-Adduktierung, unabhängig vom Verfahren der Füllstoffblendbildung, deutlich unterschiedlich auf diese einwirkt. Bei simultaner Einarbeitung der Partikel wurden sehr große anorganische Mischphasen erhalten, die weit in den Mikrometerbereich reichten. Diese Füllstoffentmischung sollte sich ebenfalls auf die mechanischen Eigenschaften negativ auswirken. Eine gute Vergleichbarkeit der Kompositmorphologien sollte durch die Blendbildung mit separater OS1-Zugabe nach einer Vorvernetzung der oMMT-haltigen Reaktivmasse bis kurz vor den Gelierpunkt erhalten werden. In diesen Materialien war der oMMT, wie im konventionellen Komposit ohne Adduktierung, in Form von Agglomeraten mit Durchmessern $\leq 2 \mu\text{m}$, wogegen der OS1 perfekt homogen desagglomeriert dispergiert wurde. Wie sich diese Morphologievielfalt in einem von der Materialzusammensetzung her ähnlichen bzw. identischen System auf die Mechanik widerspiegelt, soll im Folgenden diskutiert werden. In Abbildung 5.29 sind die relativen Werte der dargestellten Compounds in Abhängigkeit der Böhmitkonzentration aufgetragen. Als Basiswert, diente der Compound mit einem Böhmitgehalt von 0 Gew.-% des jeweiligen Systems (ODA-frei, adduktiert mit simultaner bzw. separater Füllstoffzugabe). Gültig für alle 3 Systeme ist, dass durch den Böhmit eine Versteifung erzielt werden kann, die allerdings mit einem Verlust der Zugfestigkeit einhergeht. Beim konventionellen Compound ohne Matrixadaption an den oMMT ist durch geringe Mengen an Böhmit der stärkste Versteifungseffekt relativ zum böhmitfreien Komposit BADGE_3oMMT zu beobachten. Der E -Modul konnte um 16 % gesteigert werden, ohne dass die Zugfestigkeit drastisch verringert wird. σ_{Max} beträgt bei dieser Komposit-Zusammensetzung 92 % der Zugfestigkeit des böhmitfreien Compounds. Eine weitere Erhöhung des OS1-Anteils führt allerdings zu einer drastischen Verminderung von σ_{Max} um bis zu $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Werts, wobei der E -Modul stagniert. Bei der Adduktierung von 5 Gew.-% ODA an die Harzkomponente führt die Füllstoffblendbildung von 3 Gew.-% oMMT mit dem Böhmit OS1 zu einer geringen, aber kontinuierlichen Steigerung des E -Moduls.

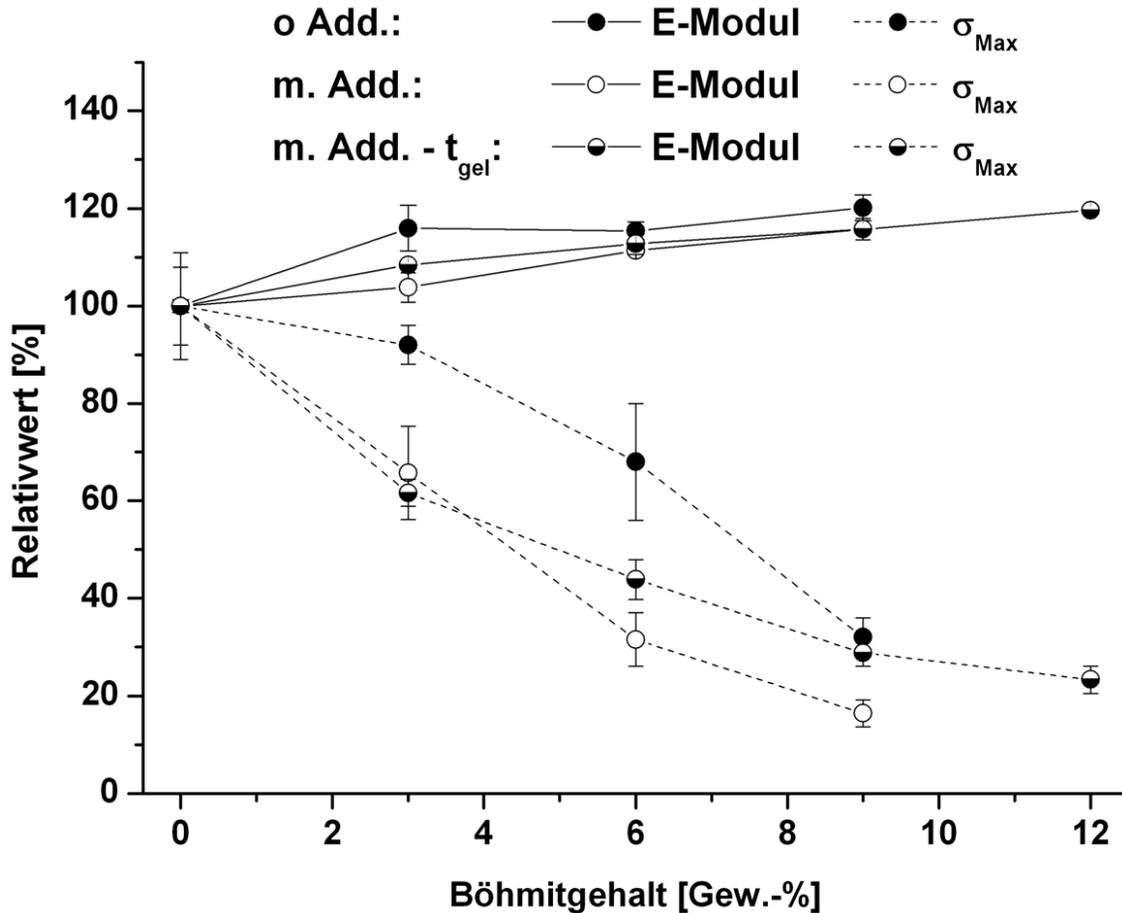


Abbildung 5.29: Mechanische Eigenschaften der BADGE-oMMT-OS1-Compounds ohne Adduktierung, mit 5 Gew.-% ODA-Adduktierung mit simultaner und separater Füllstoffzugabe unter Berücksichtigung der Gelierzeit des böhmitefreien Systems (t_{Gel}).

Die Zugfestigkeit der ODA-adduktierten Varianten nimmt im Vergleich zum konventionellen BADGE-oMMT-System bei kontinuierlicher Erhöhung des OS1-Anteils wesentlich stärker ab. Ein Vergleich der ODA-adduktierten Komposite untereinander zeigt, dass erst ab einer Konzentration von ca. 3 Gew.-% OS1 das Gelierzeitverfahren Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften mit sich bringt. Der E-Modul entwickelt sich unabhängig von der Verfahrensweise weitestgehend deckungsgleich, allerdings variiert die Zugfestigkeit deutlicher. Bei separater Zugabe des Böhmits verringert sich das Ausmaß des Festigkeitsverlusts, aufgrund der sehr homogenen Verteilung der Böhmitpartikel. Bei 9 Gew.-% OS1 deckt sich die relative Zugfestigkeit mit derjenigen des ODA-freien Systems gleicher Füllstoffzusammensetzung. Weiterhin ist bemerkbar, dass durch die separate Zugabe der isotropen Partikel nach Vorvernetzung nicht nur die Desagglomeration sondern auch die maximal zu verarbeitbare Füllstoffmenge verbessert wird. Dieses System ist das einzige gießbare BADGE-Harzsystem mit einer Gesamtfüllstoffmenge von 15 Gew.-% (3 Gew.-% oMMT und 12 Gew.-% OS1).

BFDGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Bei der Darstellung der Füllstoffblends mit 3 Gew.-% oMMT und dem Böhmit OS1 auf Basis eines BFDGE-Harzes wurden im Vergleich zum höher viskosen Bisphenol-A-Diglycidylether wesentliche Unterschiede in der Morphologie gefunden. Der Böhmit konnte trotz Vorvernetzung nicht homogenisiert werden, wobei im Gegenzug der oMMT durch diese Verfahrensweise stark desagglomert und delaminiert wurde. Wie sich diese umgekehrte Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt, sollte durch Zug-Dehnungs-Experimente anhand der Steifigkeit, Zugfestigkeit und Bruchdehnung evaluiert werden. Da die Zugfestigkeit und Bruchdehnung in der Tendenz gegenseitig decken ist in Abbildung 5.30 die Entwicklung des E-Moduls und von σ_{Max} relativ zum Compound mit nur 3 Gew.-% oMMT als Füllstoff aufgetragen.

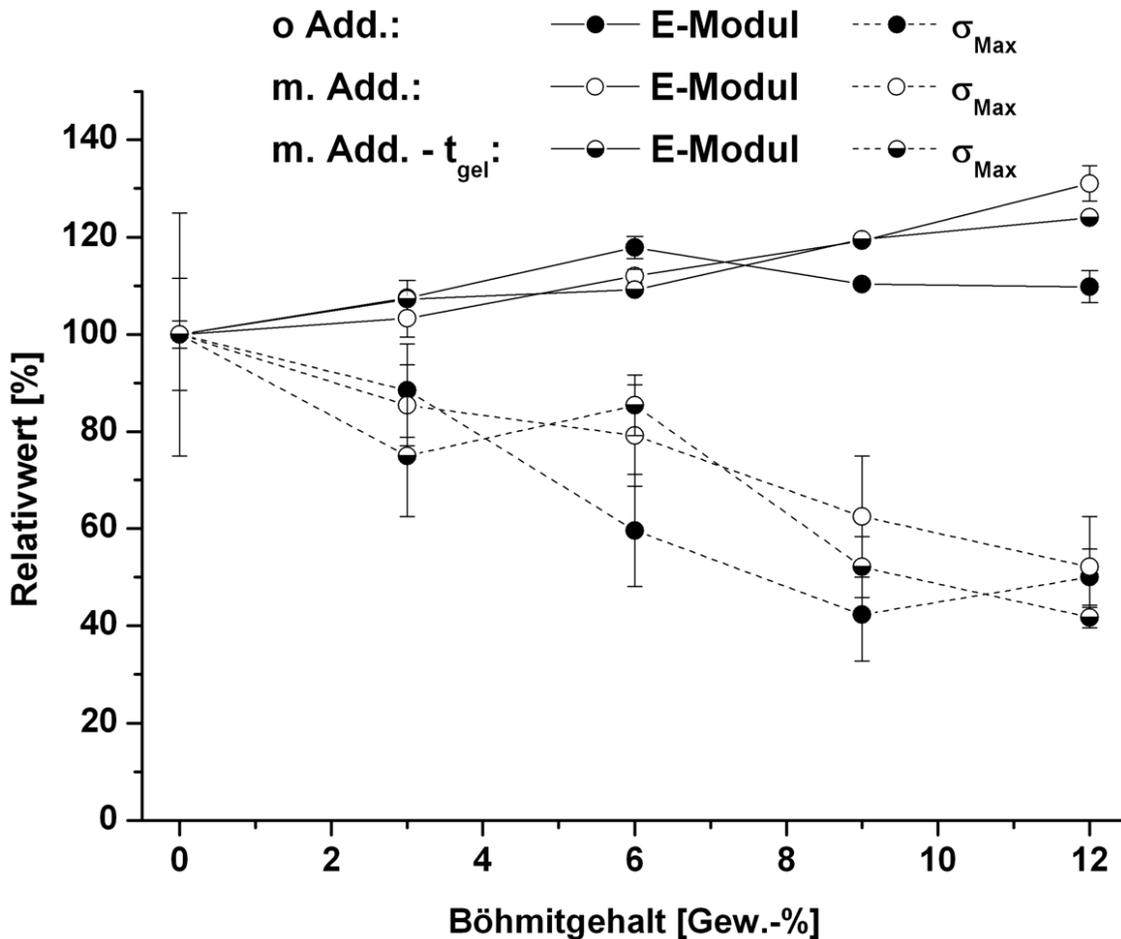


Abbildung 5.30: BFDGE-oMMT-OS1-Compounds: Ohne Adduktierung bzw. mit 5 Gew.-% ODA-Adduktierung bei simultaner und separater Füllstoffzugabe (Gelierzeit).

Die Füllstoffmischung im konventionellen BFDGE-MHHPA-System besitzt bei OS1-Zugabe zunächst eine leichte Versteifung, die bei einem OS1-Anteil von 6 Gew.-% ihr Maximum (~118%) erreicht und bei weiterer Böhmitzugabe wieder etwas abnimmt. Wird die Harzmatrix mit ODA adduktiert, steigt der E-Modul mit steigendem Böhmitgehalt stetig an und erreicht bei simultaner Füllstoffzugabe bei einem OS1-Anteil von 12 Gew.-% die maximale Versteifung. Bei Betrachtung der Zugfestigkeit ist ein Vergleich zwischen den verschiedenen Systemen sehr komplex. Tendenziell nimmt die Zugfestigkeit bei allen Systemen ab und liegt für den Compound mit einer maximalen OS1-Konzentration von 12 Gew.-%, das mittels Gelierzeitmethode hergestellt wurde, bei rund 38 % des Referenzwerts. Bei den beiden Systemen mit simultaner Füllstoffzugabe liegt die relative Zugfestigkeit bei 12 Gew.-% Böhmitgehalt im Bereich von 50 %. Bei geringerer Böhmitmenge wechselt das Ausmaß des Festigkeitsverlustes unregelmäßig.

5.2.1.4 Elektrische Festigkeit (Toepler-Test)

Im Kapitel 4.2.4 konnte gezeigt werden, dass durch eine homogene Verteilung des organophilen Montmorillonits das elektrische Erosionsverhalten maßgeblich verbessert werden konnte. Nach 240 stündiger Teilentladungsbelastung (13 kV) liegen beim reinen Epoxidharz Erosionstiefen im Bereich von (300 ± 30) μm vor, während das mit 5 Gew.-% ODA-adduktierte und mit 3 Gew.-% oMMT gefüllte Harz mittlere Erosionstiefen von nur noch (170 ± 70) μm aufwies. Interessant ist, wie sich eine homogene OS1-Verteilung in einer Epoxidharzmatrix und v. a. eine Kombination mit dem anisotropen homogen verteilten oMMT auswirkt. Allerdings lässt sich der Böhmit durch konventionelle Compoundierung nicht in einer BFDGE-Matrix homogenisieren (vgl. Abbildung 5.31; obere Reihe). Das OS1 entmischt sich nach der Dispergierung und Entgasung während dem statischen Aushärtungsprozess (140 °C, 14 h). Wird allerdings die Formulierung vor der Füllstoffzugabe vorgeliert ($t_{\text{gel}} = 91$ min bei 80 °C), kann die Partikelmorphologie der Dispergierung weitestgehend „eingefroren“ werden. Die Bilder C & D der Abbildung zeigen die Probe mit 6 Gew.-% OS1-Anteil. Die Übersichtsaufnahme C zeigt zwar noch vereinzelt μ -Phasen des Böhmits, allerdings konnte der Großteil der Partikel stark desagglomeriert und homogen in der Matrix verteilt werden.

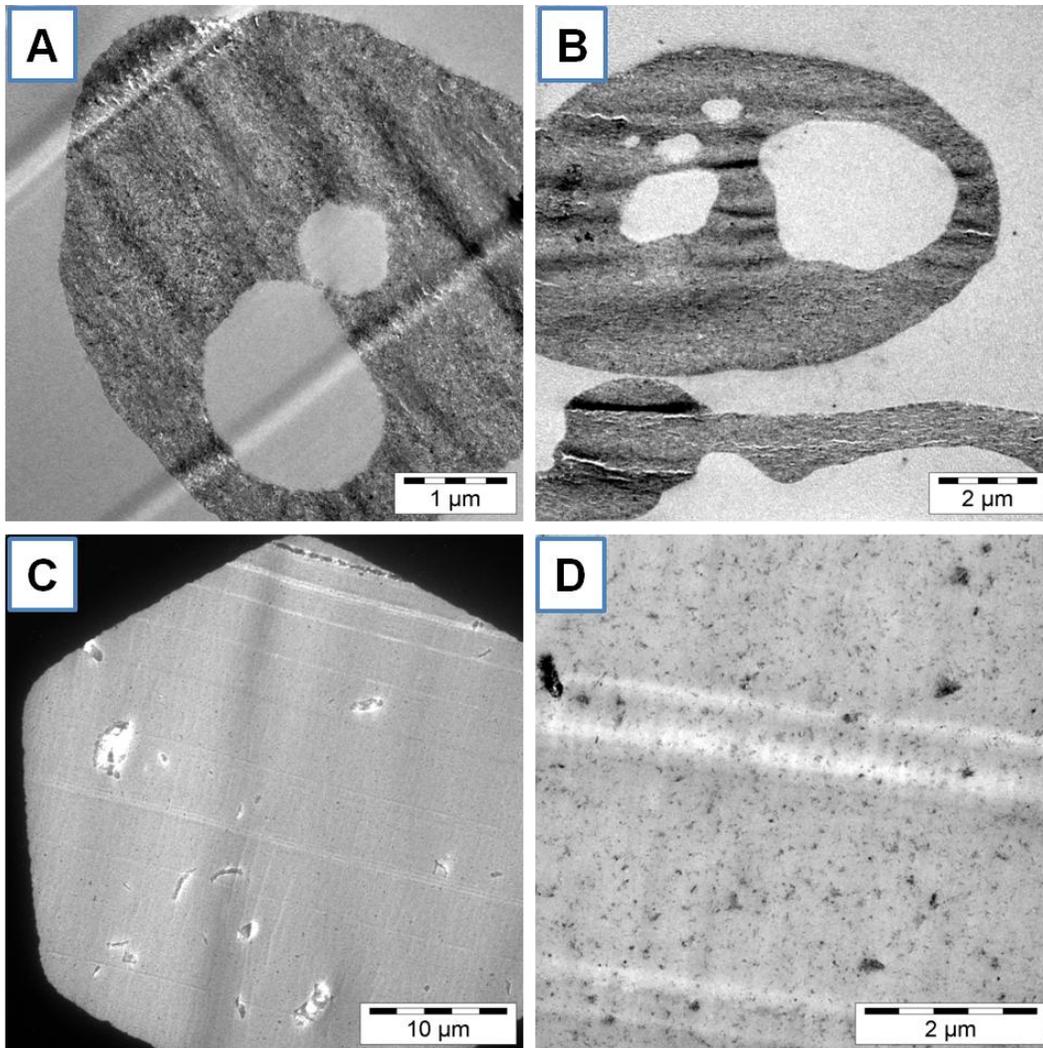


Abbildung 5.31: BFDGE-OS1-Komposite: A: 6 Gew.-% [MW-P-41]; B: 15 Gew.-% [MW-P-43]; C&D: 6 Gew.-% und separater OS1-Zugabe nach Vorvernetzung des Harzmaterials [MW-P-179G].

Abbildung 5.32 präsentiert das Erosionsverhalten des ungefüllten Systems (A) und mit anorganischen Füllstoffen über die Gelierzeit-Route dargestellte Komposite (B: 3 Gew.-% oMMT; C: 12 Gew.-% OS1; D: 3 Gew.-% oMMT + 12 Gew.-% OS1). Der sehr homogen verteilte Böhmit reduziert die elektrische Erosion sehr stark, wie in Bild C der Abbildung 5.32 am Höhenprofil gut zu sehen ist. Die mittlere Erosionstiefe liegt hier bei ca. $(107 \pm 13) \mu\text{m}$, d.h. sie konnte um $\sim 67\%$ verringert werden. Eine Compoundierung beider Füllstoffe (3 Gew.-% oMMT mit 12 Gew.-% OS1) nach der Gelierzeit-Route, führte zu einer weiteren, jedoch geringen Steigerung der Teilentladungsbeständigkeit. Die mittleren Erosionstiefen betragen hier $(90 \pm 3) \mu\text{m}$ und somit nur noch 30 % derjenigen des puren Harzes. Beim Vergleich der Erosionstiefen der oMMT oder Böhmit gefüllten Komposite, mit dem Füllstoffblendkomposit, wäre bei dem kombinierten System eine stärkere elektrische Festigkeit zu vermuten. Bei der Betrachtung der

Morphologie des Compounds mit der Füllstoffmischung wurde allerdings festgestellt, dass der Böhmit nicht mehr perfekt homogenisiert wurde, sondern μm -Phasen ausbildet. Somit kann bei der Füllstoffblendbildung nicht der verstärkende Effekt der Erosionsbeständigkeit, welcher durch den homogen verteilten Böhmit erzielt wurde, 1 zu 1 übertragen werden.

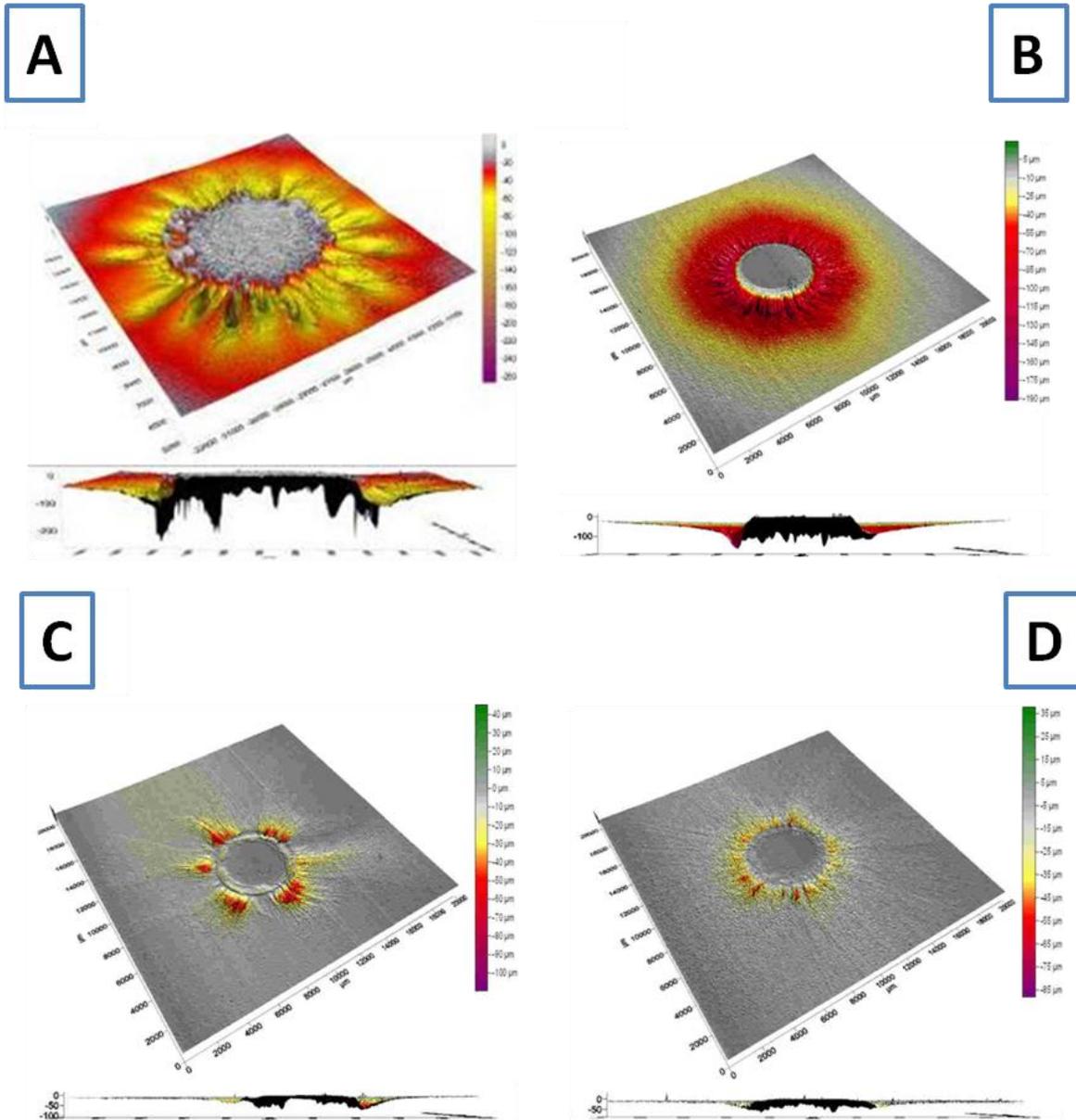


Abbildung 5.32: Erosionsbilder: A: Pures Epoxidharz; B - D: ODA-adduktiertes BFDGE mit 3 Gew.-% oMMT (B) [MW-P-78], 12 Gew.-% Böhmit OS1 (C) [MW-P-180G]; Mischung aus 3 Gew.-% oMMT und 12 Gew.-% OS1 [MW-P-185G] (jeweils separate Zugabe des Böhmits nach Vorvernetzung).

5.2.1.5 Kurzzusammenfassung

Eine Matrixadaption durch Adduktierung von ODA, welches die Basis des Schichtsilikat-Tensids darstellt, an die Epoxidharzkomponente hatte einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie und damit einhergehend auch Einfluss auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der oMMT-Komposite. Als sehr vielversprechend waren der Einsatz von 5 Gew.-% ODA in einer BFDGE-Matrix bei einem Füllgrad von 3 Gew.-% oMMT. Eine äquivalente Zusammensetzung allerdings unter Verwendung eines höher viskoserer BADGE-Harzes wirkte sich dagegen nur geringfügig aus. Wie sich beide Systeme zur Darstellung von Kompositen mit Mischungen isotrop/anisotroper Füllstoffe mit einem Böhmit OS1 eignen, wurde in diesem Kapitel untersucht. Hierzu wurden Füllstoffmischungen mit jeweils 3 Gew.-% oMMT und 3, 6, 9 und 12 Gew.-% OS1 compounding und mit adduktfreien Äquivalenten verglichen. Die Morphologie der Komposite wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie evaluiert und die Güte der Interkalation mittels WAXS-Messungen bewertet. Eine thermische Charakterisierung erfolgte durch DMTA-Untersuchungen (T_g) und bezüglich der Thermostabilität durch Thermogravimetrie. Eine mechanische Charakterisierung erfolgte anhand des E-Moduls (Steifigkeit), der Zugfestigkeit (σ_{Max}) und der Bruchdehnung ϵ_{Bruch} , die durch Zug-Dehnungsexperimente ermittelt wurden.

BADGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Bei der Compoundierung von 3 Gew.-% oMMT mit dem Böhmit OS1 in einer BADGE-Matrix konnte nur eine mäßige Homogenität erzielt werden. Der oMMT liegt agglomeriert mit Ausdehnungen im μm -Bereich vor. Der Böhmit ist bei einem Anteil von 3 Gew.-% ebenfalls agglomeriert, bildet dann aber bei Erhöhung des Mengenanteils zunehmend Mikrophasen aus. Die Adduktierung zur Steigerung der Kompatibilität zwischen Matrix und zumindest dem oMMT zeigt bei einer Füllstoffmischung von jeweils 3 Gew.-% keine Veränderung im morphologischen Befund. Eine Erhöhung des Böhmitanteils resultiert dann allerdings in einer stark ausgeprägten Entmischung der Füllstoffe von der Matrix. Um den negativen Einfluss der beiden Füllstoffe aufeinander in dem ODA-adduktierten BADGE-System zu umgehen, wurden Ansätze gefahren, in denen der Böhmit kurz vor Erreichen des Gelpunktes dispergiert wurde. Dies hatte auf den oMMT im Vergleich zum konventionellen oMMT bzw. oMMT-OS1-Komposit keinen Einfluss. Allerdings wurde durch dieses Verfahren eine optimale Dispergierung des Böhmits erhalten. Darüber hinaus ist durch dieses Verfahren und der Stabilisierung der Böhmitdispersion ein

höherer Füllgrad, von 3 Gew.-% oMMT und additiven 12 Gew.-% OS1, anstelle von nur 9 Gew.-% OS1, ermöglicht.

Die Zugabe des Böhmits hatte in allen Systemen eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur zur Folge, die jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt ausfällt. Beim konventionellen Harz-oMMT-Komposit fällt der T_g von ca. 107 °C auf ca. 90 – 93 °C ab und stagniert in diesem Bereich. Bei der Adduktierung wurde zunächst bei 3 Gew.-% OS1 eine äquivalente Morphologie erhalten, was sich wiederum im T_g widerspiegelt. Dieser fällt auf einen analogen Wert von ~ 94 °C ab. Jedoch macht sich die Füllstoffmischung bei Erhöhung der Füllstoffmenge auch im Glasübergang bemerkbar. Der T_g sackt bei höherem OS1-Anteil auf unter 75 °C ab. Denselben T_g -Bereich besitzen die Komposite mit oMMT-OS1-Mischungen, die durch separate Böhmitzugabe erhalten wurden. Ein Versetzen mit bereits 3 Gew.-% OS1 zu einer Formulierung eines ODA-adduktierten Harzes mit 3 Gew.-% oMMT nach Vorvernetzung, hemmt die vollständige Vernetzung bzw. Nachvernetzung, sodass der T_g stark abfällt und unabhängig von der Menge des Böhmits sich im Bereich von 75 °C einpendelt. TGA-Messungen zeigten, dass die Kombination mit dem Böhmit zu einer verminderten Thermostabilität der Matrix und der organischen Modifikatoren führt, unabhängig davon ob, mit ODA adduktiert wurde oder nicht. Diese Bindungen bauen mit steigendem Böhmitgehalt immer früher ab. So besitzt der adduktierte und über die Gelierzeit-Route dargestellte Compound mit 3 Gew.-% oMMT und 12 Gew.-% OS1 einen um ca. 50 °C niedrigeren Onset als die Komposite, die nur den oMMT als Füllstoff enthalten. Durch die zusätzliche Compoundierung des Böhmits wird der Abbau der Ammoniumkopfgruppe im oMMT-Tensid aufgrund von Barriereeffekte bei einer ca. 13 °C höheren Onsettemperatur verzeichnet. In diesem Punkt macht sich auch die unterschiedlichen Verfahrensweisen des Böhmitzusatzes und somit der Morphologie dessen bemerkbar. Bei nachträglichem Einarbeiten der OS1-Partikel und somit perfekter Dispergierung dieser, wird der Onset sogar erst auf 205 °C ermittelt.

In der Mechanik unterscheiden sich die Systeme v. a. in der Entwicklung der Zugfestigkeit. Im E-Modul werden keine Unterschiede zwischen den adduktierten Systemen beobachtet und diese steigen mit Erhöhung des Böhmitanteils leicht an. Demgegenüber wird die Steifigkeit des konventionellen Füllstoffblends bei 3 Gew.-% etwas stärker als die deckungsgleich verlaufenden ODA-Varianten erhöht, stagniert dann allerdings bei weiterer OS1-Zugabe. Die Modulwerte der adduktierten Harze liegen jeweils etwas unterhalb der jeweiligen konventionellen

Analogkomposite. Wie bereits erwähnt, differenzieren sich die 3 Systeme im Verlauf der Zugfestigkeit. Gemein haben sie allerdings, dass eine Erhöhung des Füllstoffgehalts σ_{Max} weiter abfallen lässt. Beim konventionellen Compound bewirkt die Beimengung des Böhmits zunächst nur einen geringen Zugfestigkeitsverlust, welcher dann aber umso stärker ausgeprägt verläuft. Eine Adduktierung hat einen stärkeren Abfall zur Folge, wobei der Verlauf bei simultaner Füllstoffblendbildung tendenziell stärker abfällt. Das Herstellungsverfahren unter Berücksichtigung der Gelierzeit der 3 Gew.-% oMMT enthaltenden Formulierung zeigt einen langsameren Abfall von σ_{Max} , wodurch bei 9 Gew.-% OS1-Gehalt eine relative Zugfestigkeit erhalten wird, die mit dem ODA-freien System vergleichbar ist.

BFDGE-ODA-oMMT-OS1-Compounds

Die Compoundierung von 3 Gew.-% oMMT und variierender Menge Böhmit OS1 in einer BFDGE-Matrix wurde analog dem BADGE-System durchgeführt. Wie schon bei der Untersuchung der ODA-Adduktierung zur Matrixadaption an den oMMT (Kapitel 4.2) wirkte sich diese Strategie deutlich stärker auf die Morphologie des Schichtsilikates aus. Während der oMMT im konventionellen Harzsystem große Mikroagglomerate bildete, konnte dieser durch die Adduktierung wesentlich stärker desagglomeriert werden. Die im böhmitfreien Benchmark beobachtete Desagglomeration und Delamination wurde allerdings nicht erreicht. Durch separate Böhmitzugabe nach Vorvernetzung der Harz-Härterformulierung konnte die Morphologie des oMMTs weiter verbessert werden. In diesen Kompositen lag der oMMT stärker desagglomeriert und delaminiert vor. Unabhängig von der Matrix (adduktiert vs. konventionell) und von der Füllstofffeinarbeitung separierte sich der Böhmit zu Mikrophasen und konnte nicht homogenisiert werden.

Bei der thermischen Charakterisierung durch Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse konnten anhand der Tendenz der Glasübergänge die ODA-adduktieren Systeme von dem konventionellen differenziert werden. Beim konventionellen Harz, war der T_g des Benchmarks ~ 16 °C tiefer als derjenige des ODA-BFDGE-Addukts und blieb bei Zugabe des Böhmits unverändert. Bei den Kompositen der Füllstoffblends auf Basis der ODA-adduktieren Matrix, hatte die Böhmitcompoundierung die Konsequenz, dass der T_g langsam aber stetig mit steigendem Böhmitgehalt abnahm. Die Glasübergänge nahmen hierbei bei der simultanen Compoundierung der Füllstoffe aufgrund der gröberen Morphologie stärker ab und unterschritten bei einer

Böhmitmenge von 12 Gew.-% den T_g des äquivalenten ODA-freien Komposits. Bei der thermischen Stabilität zeigten alle Systeme die gleichen Entwicklungen. Die Zersetzung der organischen Bindungen setzt mit steigendem OS1-Gehalt früher ein, wogegen die Hofmann-Eliminierung verzögert mittels Masseverlust registriert wird (vgl. BADGE-Komposite).

Die relative Steifigkeit betreffend hebt sich die ODA-Adduktierung von dem konventionellen Verfahren wiederum ab. Bei Verwendung des unmodifizierten Harzes wurde der E-Modul zunächst durch den Böhmit leicht erhöht und fand bei einem OS1-Gehalt von 6 Gew.-% ein Maximum. Wurde die Matrix adaptiert nahm der E-Modul schwach aber stetig zu und übertraf diejenige des ODA-freien Systems dadurch deutlich. Für alle Systeme wurde hier die Verminderung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung mit Zunahme des Böhmitgehalts beobachtet. Jedoch ist hier eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Systemen nicht möglich, da die Absenkung von σ_{Max} und ϵ_{Bruch} unregelmäßig verläuft.

Durch Vorvernetzung des Harz-Härter-Gemisches konnte der Böhmit, der in der BFDGE-Matrix zur Entmischung neigt, perfekt homogen verteilt werden. Durch Untersuchung mittels Toeplersche Gleitanordnung konnte dem Böhmit eine deutliche Erhöhung der Teilentladungsbeständigkeit nachgewiesen werden. Die mittlere Erosionstiefe konnte im Vergleich zum ungefüllten Epoxidharz durch 12 Gew.-% OS1 um ca. 64 % reduziert werden. Eine Kombination mit 3 Gew.-% oMMT, welche eine Verminderung der mittleren maximalen Erosionstiefe um ~45 % bewirkt, hatte einen weiteren Schutz vor elektrischen Teilentladungen und dem damit verbundenen Materialabtrag zur Folge. Der ODA-adduktierter und nach dem Gelierzeitverfahren dargestellte Compound wurde nach 240 stündiger Teilentladungsbelastung (13 kV) eine mittlere maximale Erosionstiefe von nur noch 90 μm , was 30 % des ungefüllten Harzes entspricht.

5.2.2 Böhmit OS2

Die Darstellung von Füllstoffblends mit 3 Gew.-% oMMT und dem Böhmit OS1 auf Basis eines mit 5 Gew.-% ODA adduktieren Epoxidharzes zeigte, dass der Böhmit mit der Matrix nicht kompatibel war. Der Böhmit entmischte sich zu Mikrophasen und bewirkte selbiges beim oMMT. Einzig durch eine neue Compoundierungsstrategie konnte der Böhmit sehr homogen in der Matrix verteilt werden. Durch separate Zugabe kurz vor Erreichen des Gelierpunktes konnte eine Entmischung verhindert werden und der Böhmit war perfekt homogen in der Matrix verteilt.

Allerdings amortisierte sich hierbei das Adduktierungskonzept zur Homogenisierung und Exfolierung des oMMTs in der Matrix. Aus diesem Grund, sollte in diesem Kapitel der Einsatz des, mit einem *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierten, Böhmits Disperal OS2 (*Sasol*) untersucht werden. Der Alkylrest der Böhmitmodifizierung besitzt eine Kettenlänge von 12 – 14 Kohlenstoffatomen, wodurch zusätzlich eine verbesserte Wechselwirkung zwischen diesem und dem oMMT bzw. des Octadecylrestes des Adduktierungsproduktes vorstellbar ist. Zur Evaluierung einer etwaigen verbesserten Kompatibilität zwischen den einzelnen Komponenten wurden BADGE-Compounds mit 3 Gew.-% oMMT und einem variierendem Anteil an OS2 (3, 6, 9 und 12 Gew.-%) ohne und mit ODA-Adduktierung (5 Gew.-%) hergestellt (s. Tabelle 5.12).

Tabelle 5.12: Zusammensetzung der Compounds mit oMMT-Böhmit OS2-Mischungen und deren Compoundierung (Böhmitzugabe) zur Untersuchung der Füllstoffblend-Compounds auf Basis ODA-addukturierter Epoxidharze.

Probencode	Probenbezeichnung	Matrix	oMMT ODA OS2			OS2-zugabe
			[Gew.-%]			
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	BADGE	3	0	0	entfällt
MW-P-138B	BADGE_3oMMT_3OS2	BADGE	3	0	3	simultan
MW-P-139B	BADGE_3oMMT_6OS2	BADGE	3	0	6	simultan
MW-P-140B	BADGE_3oMMT_9OS2	BADGE	3	0	9	simultan
MW-P-141	BADGE_3oMMT_12OS2	BADGE	3	0	12	simultan
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	BADGE	3	5	0	simultan
MW-P-142	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2	BADGE	3	5	3	simultan
MW-P-143	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2	BADGE	3	5	6	simultan
MW-P-144	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2	BADGE	3	5	9	simultan
MW-P-145	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2	BADGE	3	5	12	simultan
MW-P-154G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2_t _{gel}	BADGE	3	5	3	separat
MW-P-155G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2_t _{gel}	BADGE	3	5	6	separat
MW-P-156G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2_t _{gel}	BADGE	3	5	9	separat
MW-P-157G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2_t _{gel}	BADGE	3	5	12	separat

Die Compoundmaterialien wurden mittels Elektronenmikroskopie auf ihre Morphologie untersucht, sowie thermisch (TGA, DMTA) und mechanisch charakterisiert (Zug-Dehnungsexperimente). Die Verwendung des BFDGE als Matrixharz, wird hierbei nicht diskutiert, da sich die Ergebnisse mit denen des BADGE-Systems tendenziell decken.

5.2.2.1 Morphologische Untersuchungen

In Abbildung 5.33 sind TEM-Übersichtsaufnahmen von oMMT-OS2-Füllstoffmischungen in einer Epoxidharzmatrix (BADGE) mit und ohne ODA-Matrix-Adduktierung abgebildet.

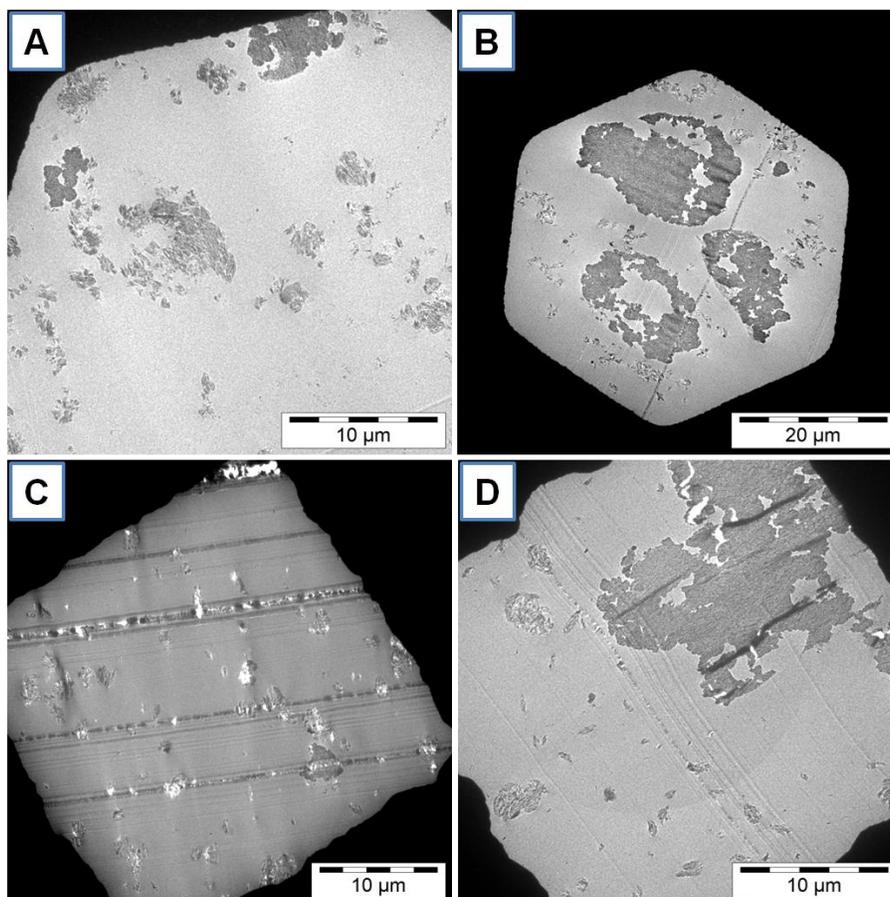


Abbildung 5.33: TEM-Aufnahmen der BADGE-oMMT-OS2-Komposite: A: ohne Adduktierung, 6 Gew.-% OS2-Anteil [MW-P-139B]; B: 5 Gew.-% ODA-Adduktierung + 12 Gew.-% OS2 simultane Füllstoffzugabe [MW-P-145]; Adduktierung separate Böhmitzugabe (Gelierzeit): 6 Gew.-% OS2 (C), 12 Gew.-% OS2 (D) [MW-P-157G]; Maßstab 10 µm (A, C, D) & 20 µm (B).

In Bild A ist ein Ausschnitt eines konventionellen oMMT-Komposits (3 Gew.-%) abgebildet, in dem 6 Gew.-% OS2 simultan zum Schichtsilikat eingearbeitet wurden. In diesem Compound sind die Füllstoffe sehr inhomogen in Mikrometerdimensionen dispergiert, wodurch füllstofffreie Matrixbereiche entstehen. Eine Erhöhung des Böhmitgehalts führte zu keiner Veränderung der morphologischen Verhältnisse und hatte nur Einfluss auf die Größe der Böhmitphasen (nicht gezeigt). Ein Aspekt der Fragestellung dieses Kapitels war, ob eine Adduktierung mit der Böhmitoberfläche eine gesteigerte Wechselwirkung erbringt, wodurch der Böhmit stabil in der Matrix dispergiert werden kann.

Bild B der Abbildung liefert einen Aufschluss darüber. Die gezeigte Probe basiert auf einem ODA-modifizierten BADGE-Harz mit einem Füllstoffblend (3 Gew.-% oMMT, 12 Gew.-% OS2). Eine Steigerung der Kompatibilität zwischen dem Böhmit und der Matrix konnte durch die, in das Epoxidharz eingeführten, Octadecylreste nicht erzielt werden. Der Böhmit trennt sich von der Matrix zu Phasen mit Durchmessern von bis zu 20 μm . Beim Böhmit OS1 wurde gezeigt, dass eine Vorvernetzung vor der Böhmitzugabe zu einer perfekt homogenen Verteilung einzelner Böhmitpartikel führte. Das Resultat dieser Vorgehensweise mit dem Böhmit OS2 ist in den Bildern C (6 Gew.-% OS2) und D (12 Gew.-%) zu sehen. Die Darstellungsrouten über die Gelierzeit des Systems BADGE_3oMMT führt allerdings zu keinem Unterschied zur konventionellen Darstellungsweise des Füllstoffblends auf Basis des ODA-modifizierten Epoxidharzes. Das OS2 konnte nicht wie das OS1 in der Matrix dispergiert werden, sondern organisiert sich wiederum zu Mikrophasen, die bei einem OS2-Gehalt von 12 Gew.-% Ausmaße bis zu 20 μm einnehmen.

Um die Güte der Interkalation der Matrix in den Zwischenschichtraum beurteilen zu können, wurden Weitwinkelröntgenbeugungs-Experimente durchgeführt. Bei der konventionellen Compoundierung des oMMTs und des Böhmits OS2, fanden bei allen Füllstoffkonzentrationen eine Interkalation und eine Schichtaufweitung auf über 6 nm statt (nicht gezeigt). Wurde das Harz mit ODA adduktiert, ist bei simultaner Füllstoffzugabe dies ebenso der Fall. Anders verhält sich dies bei separater Böhmitzugabe. Bei erhöhtem Böhmitgehalt von 9 Gew.-% OS2 und mehr, erfuhren das Schichtsilikat eine geringere Schichtaufweitung, d.h. einen geringeren Interkalationsgrad. Wie in Abbildung 5.34 im unteren Bild B zu sehen ist, konnte bei der Probe mit 9 Gew.-% OS2 ein Reflex bei einem 2Θ -Wert = $1,59^\circ$ detektiert werden, was einem Schichtabstand von $d \approx 5,56$ nm entspricht. Dieser Reflex wird bei Erhöhung des OS2-Gehalts ausgeprägter, worauf geschlossen werden kann, dass die erhöhte Füllstoffkonzentration die Interkalation und damit verbundene Schichtaufweitung limitiert.

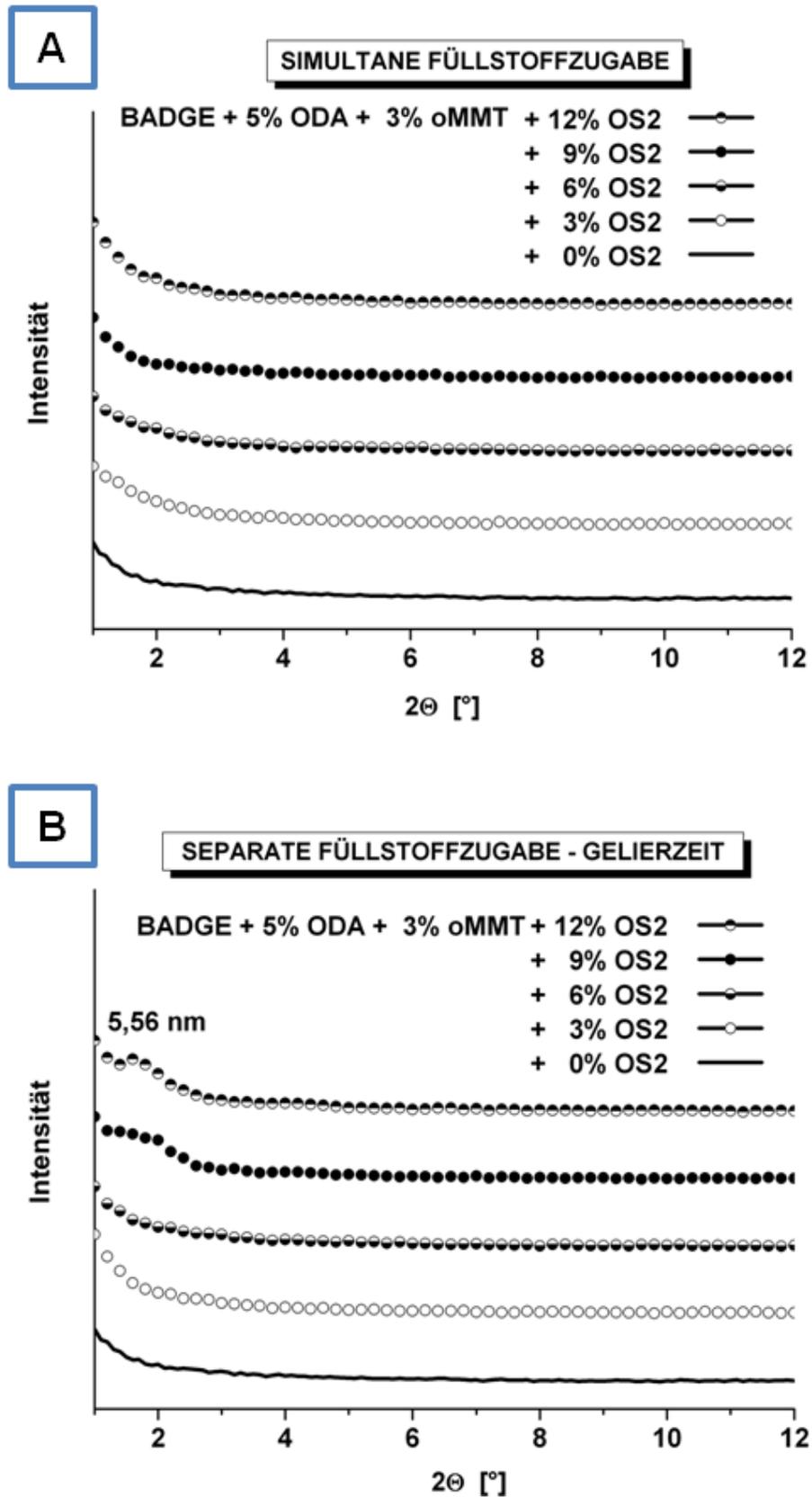


Abbildung 5.34: WAXS – Kurven: A: ODA-Adduktierung und simultane Füllstoffzugabe: B: ODA-Adduktierung und separate Zugabe des OS2 nach Vorvernetzung.

5.2.2.2 Thermische Charakterisierung

Die Auswirkung des Böhmits OS2 auf den Glasübergang der OS2-freien Benchmarksysteme mit 3 Gew.-% oMMT wurde durch DMTA-Untersuchungen untersucht. Des Weiteren wurden thermogravimetrische Analysen an jeweils zwei Vertretern (6 Gew.-% und 12 Gew.-% OS2) der verschiedenen Füllstoffblendsysteme (ODA-frei; ODA-adduktiert) durchgeführt, um den Einfluss der Füllstoffmenge auf die Thermostabilität zu untersuchen. In folgender Tabelle 5.13 sind die ermittelten thermischen Kenngrößen der zur Untersuchung von oMMT-OS2-Füllstoffmischungen dargestellten Compounds aufgelistet.

Tabelle 5.13: Thermische Kenngrößen der Epoxidharz-Compounds mit oMMT-OS2-Mischungen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT OS2		T _d (Onset)		T _g
		[Gew.-%]		[°C] ^[a]		[°C] ^[b]
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	181 ± 5	355 ± 5	107 ± 2
MW-P-138B	BADGE_3oMMT_3OS2	3	3	n.b.	n.b.	89 ± 2
MW-P-139B	BADGE_3oMMT_6OS2	3	6	185 ± 5	346 ± 5	82 ± 2
MW-P-140B	BADGE_3oMMT_9OS2	3	9	n.b.	n.b.	79 ± 2
MW-P-141	BADGE_3oMMT_12OS2	3	12	194 ± 5	334 ± 5	78 ± 2
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	181 ± 5	356 ± 5	106 ± 2
MW-P-142	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2	3	3	n.b.	n.b.	90 ± 2
MW-P-143	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2	3	6	184 ± 5	332 ± 5	87 ± 2
MW-P-144	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2	3	9	n.b.	n.b.	76 ± 2
MW-P-145	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2	3	12	201 ± 5	330 ± 5	72 ± 2
MW-P-154G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2_t _{gel}	3	3	n.b.	n.b.	79 ± 2
MW-P-155G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2_t _{gel}	3	6	194 ± 5	338 ± 5	77 ± 2
MW-P-156G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2_t _{gel}	3	9	n.b.	n.b.	72 ± 2
MW-P-157G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2_t _{gel}	3	12	202 ± 5	329 ± 5	71 ± 2

^[a] TGA; 10 K/min; N₂

^[b] DMTA; 5 K/min; 1Hz, 0,1%

In Abbildung 5.35 sind die aus dem Maximum des Verlustfaktors (tanδ, DMTA-Untersuchungen) ermittelten Glasübergangstemperaturen der Compoundmaterialien in Abhängigkeit des Böhmitgehalts aufgetragen. Der T_g nimmt unabhängig vom verwendeten System durch die isotropen Partikel ab, wobei die Glasübergangstemperaturen der konventionellen Harzcompounds, etwas höher bleiben, als diejenigen der ODA-adduktierten Füllstoffblendcompounds mit separater Füllstoffdispersion. Bei simultaner Füllstoffeinarbeitung ist anfangs die Verminderung des T_gs dem adduktfreien System ähnlich, fällt dann aber ab einem OS2-Gehalt

von 9 Gew.-% stärker ab und erreicht das Niveau des ebenfalls mit ODA-modifizierten Harzes bei separater OS2-Zugabe.

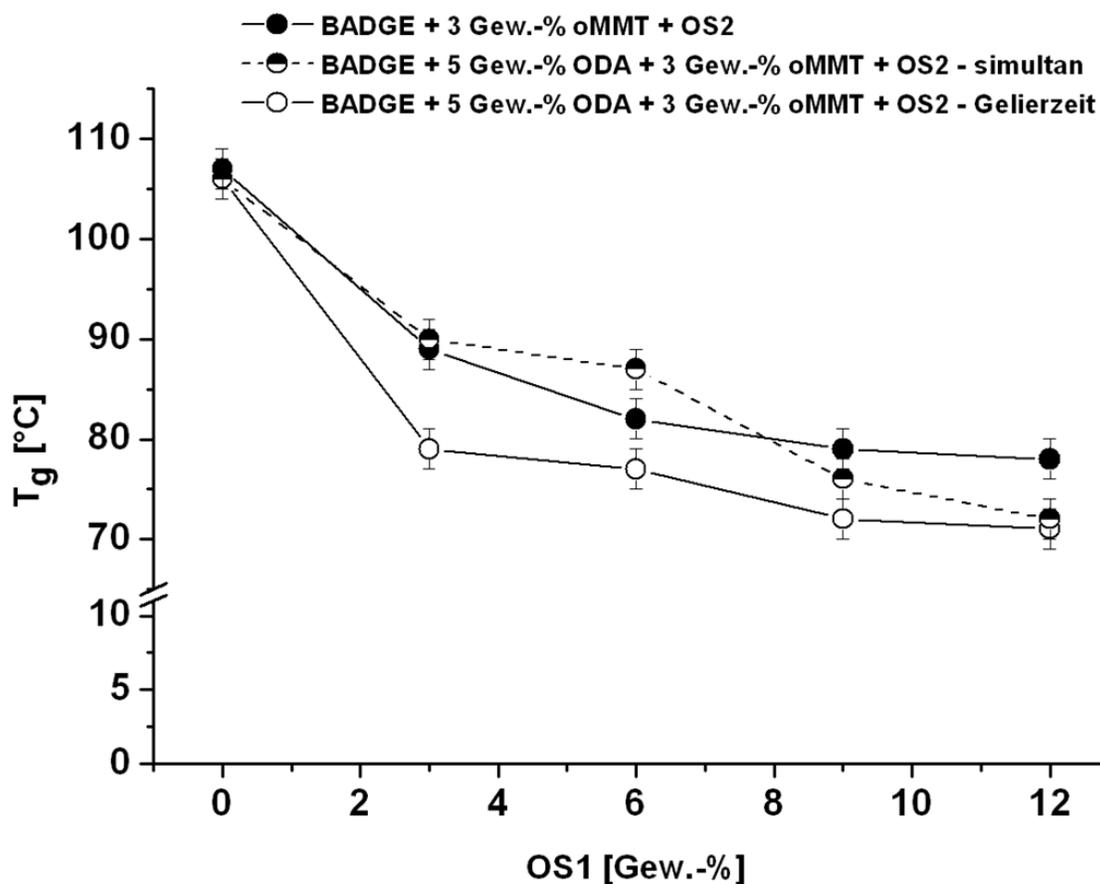


Abbildung 5.35: Glasübergangstemperaturen von oMMT-OS2-Blends in einem BADGE-Harz mit und ohne ODA-Adduktierung in Abhängigkeit der Böhmitkonzentration. Weiterhin ist die ODA-Adduktierung differenziert in Compounds mit simultaner und separater (Gelierzeit) Füllstoffeinarbeitung.

Bei der thermischen Stabilität gibt es innerhalb der Fehlerabweichungen keine Differenzierungen zwischen den Systemen und unterschiedlichen Darstellungsweisen der Compounds. Die organischen Bindungen brechen mit zunehmendem Füllstoffgehalt früher auf. Der Onset dieser Zersetzung liegt bei maximalen eingesetzten Böhmitgehalt von 12 Gew.-% ca. 25 C tiefer als derjenige des böhmitfreien BADGE-oMMT-Komposits. Bei der Hofmann-Eliminierung wirkt sich die Zugabe des Böhmits beim Vorliegen einer ODA-Adduktierung geringfügig deutlicher aus, als im konventionellen BADGE-Harz. Unabhängig vom Einarbeitungszeitpunkt des Böhmits wird die Registrierung des Massenverlusts um ca. 20 °C verzögert und der Onset verschiebt sich aufgrund dieser Barrierewirkung von ca. 181 °C auf knapp über 200 °C.

5.2.2.3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der oMMT-OS2-Füllstoffmischungen mit konstantem Anteil an oMMT von 3 Gew.-% und variierender OS2-Menge, wurden durch Zug-Dehnungsexperimente untersucht. Die erhaltenen Steifigkeiten, Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen sind in Tabelle 5.14 mit ihren Absolutwerten aufgelistet.

Tabelle 5.14: E-Modul, σ_{Max} und ϵ_{Bruch} der dargestellten BADGE-Compounds mit oMMT-OS2-Mischungen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT	OS2	E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
		[Gew.-%]				
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,2
MW-P-138B	BADGE_3oMMT_3OS2	3	3	4270 ± 110	41 ± 8	1,4 ± 0,3
MW-P-139B	BADGE_3oMMT_6OS2	3	6	4550 ± 20	39 ± 5	1,2 ± 0,1
MW-P-140B	BADGE_3oMMT_9OS2	3	9	4620 ± 30	30 ± 3	0,9 ± 0,1
MW-P-141	BADGE_3oMMT_12OS2	3	12	4770 ± 40	36 ± 2	1,1 ± 0,1
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	3670 ± 40	73 ± 8	3,0 ± 0,4
MW-P-142	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2	3	3	3640 ± 30	47 ± 5	1,8 ± 0,2
MW-P-143	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2	3	6	3850 ± 30	44 ± 3	1,6 ± 0,1
MW-P-144	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2	3	9	4080 ± 90	37 ± 4	1,2 ± 0,1
MW-P-145	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2	3	15	4480 ± 150	15 ± 1	0,4 ± 0,1
MW-P-154G	BADGE_5ODA_3oMMT_3OS2_t _{gel}	3	3	3870 ± 100	50 ± 3	1,8 ± 0,1
MW-P-155G	BADGE_5ODA_3oMMT_6OS2_t _{gel}	3	6	3980 ± 50	45 ± 6	1,5 ± 0,1
MW-P-156G	BADGE_5ODA_3oMMT_9OS2_t _{gel}	3	9	4040 ± 30	17 ± 1	0,5 ± 0,1
MW-P-157G	BADGE_5ODA_3oMMT_12OS2_t _{gel}	3	12	4140 ± 20	12 ± 1	0,3 ± 0,1

Die Auswirkung der variierenden Böhmitkonzentration ist anhand von Relativwerten zu den jeweiligen Benchmarks (0 Gew.-% OS2) in Abbildung 5.36 aufgetragen.

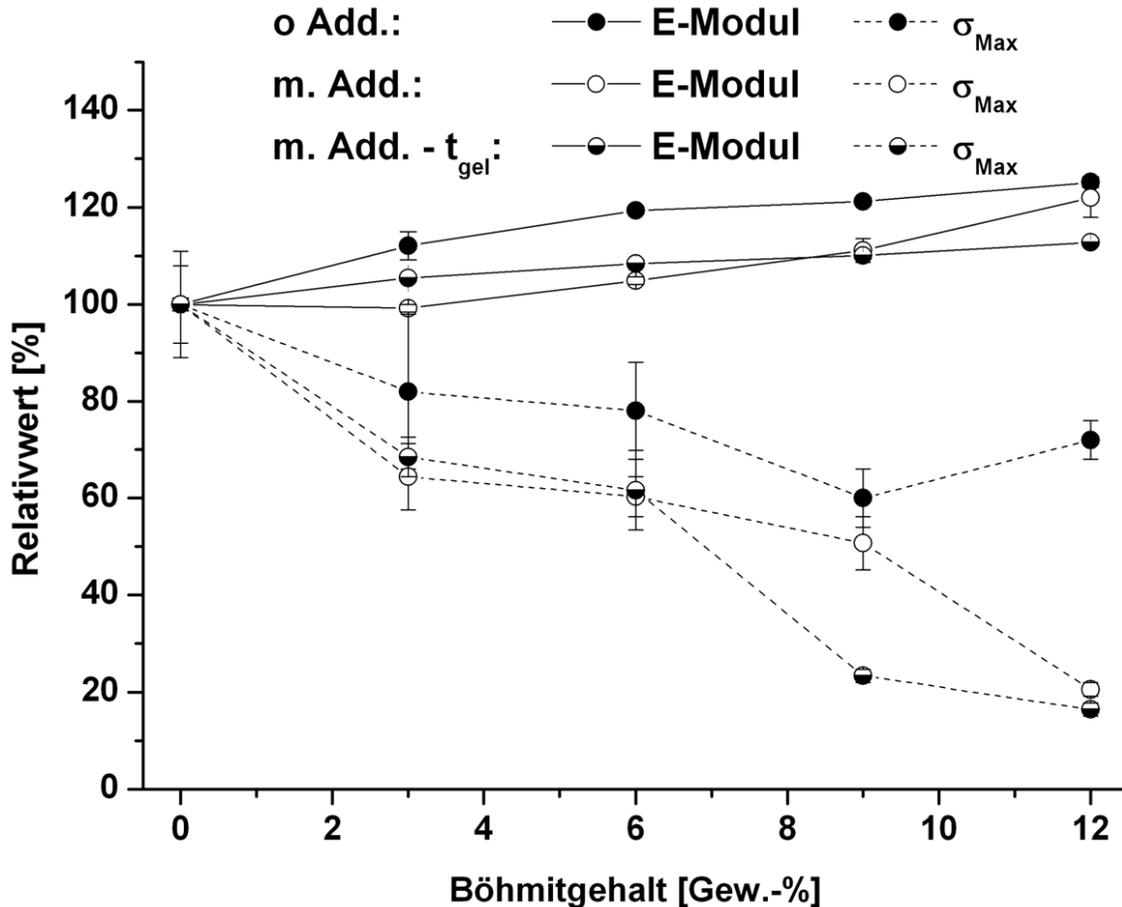


Abbildung 5.36: E-Moduln und Zugfestigkeiten der oMMT-OS2-Compounds auf Basis von Bisphenol-A-Diglycidylether mit und ohne Adduktierung von 5 Gew.-% ODA. Weiterhin wird im Fall der Adduktierung zwischen simultaner und separater Füllstoffzugabe unterschieden.

Die Erhöhung des Füllstoffanteils durch Addition des Böhmits OS2 zu einem 3 Gew.-%igen oMMT gefüllten Epoxidharz bewirkt eine weitere Versteifung der Materialien, die abhängig von der Matrix unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Wird das BADGE-Harz konventionell verwendet, ist die Versteifung maximal und beträgt bei 12 Gew.-% OS2 ca. 25 %. Bei Erniedrigung der Matrixpolarität durch Adduktierung von 5 Gew.-% ODA ist die Versteifung weniger stark ausgeprägt und entwickelt sich zu höheren Füllstoffanteilen je nach Compoundierungsverfahren unterschiedlich. Werden beide Füllstoffe simultan eingearbeitet nimmt der E-Modul bei 12 Gew.-% OS2 nochmals zu und erreicht die Größenordnung des ODA-freien Äquivalents, wogegen bei separater OS2-Zugabe der Modulwert bei ca. 113 % stagniert. Die Versteifungen der Materialien durch den Böhmit werden allerdings auf Kosten der Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten erreicht. In der Abbildung 5.36 sind die relativen Zugfestigkeiten aufgetragen. Auch hier zeigt sich das ODA-freie System besser als die beiden adduktierten. Diese zeigen anfangs einen analogen Festigkeitsverlust, der bei 9 Gew.-% OS2 kurzzeitig auseinanderläuft, um bei

12 Gew.% wieder eine analoge Größenordnung zu besitzen. Die Zugfestigkeit ist hier um > 80 % vermindert. Dagegen weist das ODA-freie System mit gleicher Füllstoffzusammensetzung noch knapp über 70 % der Zugfestigkeit des Benchmarks auf.

5.2.2.4 Kurzzusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel 5.2.1 wurde das Adduktierungskonzept von 5 Gew.-% ODA an das Epoxidharz zur Darstellung von Füllstoffblends aus oMMT und dem Böhmit OS1 vorgestellt. Es zeigte sich, dass der Böhmit bei simultaner Füllstoffzumischung mit dem oMMT als Mischphasen mit mehreren μm Durchmessern entmischte. Ein Böhmit mit einem längeren Alkylrest ($\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$) ist der *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierte Böhmit Disperal OS2 (*Sasol*). Es sollte in diesem Kapitel geprüft werden, ob durch den längeren Alkylrest eine Wechselwirkung zwischen dem ODA-adduktieren Harz und dem Böhmit stattfindet und dieser stabil in der Matrix dispergiert werden kann. Hierzu wurden Compounds mit 3 Gew.-% oMMT und einer OS2-Variation von 3, 6, 9 und 12 Gew.-% einer ODA-adduktieren BADGE-Matrix durch simultane und separate (Gelierzzeit $t_{\text{gel}} = 295 \text{ min}$) dargestellt und mit dem ODA-freien Analogon verglichen. Die Komposite wurden durch TEM-Aufnahmen und WAXS-Messungen untersucht, sowie thermisch (TGA, DMTA) und mechanisch (Zug-Dehnungsexperiment) charakterisiert.

Bei der Betrachtung der Morphologie wurde festgestellt, dass sich die drei unterschiedlichen Systeme nicht voneinander unterscheiden und alle Komposite eine schlechte Dispergierung der Füllstoffe aufwiesen. Der oMMT ist in Form von Agglomeraten, die größer dimensioniert sind als in den böhmitfreien Benchmarkcompounds. Der Böhmit zeigt eine sehr schlechte Kompatibilität zur Harzmatrix und bildet Böhmitphasen aus, die Durchmesser von 10 bis 20 μm besitzen. Bei der ODA-Adduktierung und Vorvernetzung vor der OS2-Zugabe wird eine Interkalation der Matrix in den oMMT-Zwischenschichtraum sogar behindert. Bei WAXS-Messungen wurden bei den Compounds mit 9 und 12 Gew.-% ein Reflex, dem ein Schichtabstand von $d = 5,56 \text{ nm}$ zuzuordnen ist, detektiert.

Der Böhmit OS2 hemmt die Ausbildung des Netzwerkes, wodurch die Glasübergangstemperaturen durch Zugabe von 3 Gew.-% absacken und bei weiterer Steigerung des OS2-Gehalts weiter schwach abfallen. Die unterschiedlichen Systeme zeigen hierbei dieselben Tendenzen, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Compounds des adduktfreien Systems

besitzen hierbei leicht höhere (8 – 10 °C) $T_{g,s}$, als diejenigen des adduktierten und unter Berücksichtigung der Gelierzeit dargestellten Komposite. Bei ODA-Adduktierung und simultaner Partikel-Einarbeitung gleichen sich die Compounds mit einem OS2-Gehalt < 9 Gew.-% im Glasübergang dem analogen konventionellen Materialien. Erst ab einem OS2-Gehalt von 9 Gew.-% decken sich die ODA-Systeme unabhängig von der Prozessierung. Das frühere Einsetzen der Zersetzung, wie sie beim OS1 beobachtet wurde, findet auch hier unabhängig von der Vorgeschichte der Matrix statt. Bei einem OS2-Anteil von 12 Gew.-% liegt der Onset um ca. 25 °C niedriger, als bei den böhmitfreien Benchmarks. Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen den beiden Böhmiten ist Barrierewirkung gegenüber den Abbauprodukten der Hofmann-Eliminierung, wodurch der Onset um bis zu 20 °C verzögert mittels TGA registriert wird (12 Gew.-% Böhmit).

Die mechanischen Untersuchungen ergaben eine häufig beobachtete Tendenz bei allen dargestellten Systemen. Durch Erhöhung des Anteils an anorganischen Partikeln wird eine Versteifung der Materialien erzielt, die sich allerdings negativ auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung auswirkt. Trotz gleicher Tendenzen können die adduktierten vom konventionellen Harz unterschieden werden. Das konventionelle ODA-freie System erfährt eine stärkere Versteifung, welche sich weniger drastisch auf die Zugfestigkeit auswirkt. So kann eine maximale Versteifung von 25 % erreicht werden, während gleichzeitig die Zugfestigkeit zu jeder Zeit oberhalb von ~70 % derjenigen des böhmitfreien oMMT-Komposits gehalten werden kann. Im Gegensatz hierzu findet ein deutlich stärkerer Festigkeitsverlust bei den adduktierten Harzen statt. Bei 12 Gew.-% OS2 bricht σ_{Max} auf unter 20 % zusammen, wobei die Vorvernetzung diesen Zusammenbruch schon bei einem OS2-Anteil von 9 Gew.-% erfährt.

5.2.3 SiO₂ (Nanopol XP 20/0319)

Amorphes SiO₂ ist vom chemischen Aufbau her dem Schichtsilikat sehr ähnlich und ist somit ein interessanter Partner zur Darstellung von Füllstoffblends mit einem organophilen Montmorillonit als anisotrope Füllstoffkomponente. Eine Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA an die Harzkomponente stellte sich im Falle des BFDGE-Harzes als wirksames Mittel heraus, die Homogenisierung und Desagglomeration des Schichtsilikates chemisch zu begünstigen, wogegen beim BADGE-Harz der Effekt hingegen nur schwach ausgeprägt war. Inwiefern sich die Blendbildung von oMMT und Siliziumdioxid auf die Adduktierung auswirkt und welche Füllstoffverteilungen in der Matrix erhalten werden, ist Bestandteil dieses Kapitels. Die

Untersuchungen erfolgten anhand von Kompositen auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und 3, 6, 9 bzw. 15 Gew.-% SiO₂-Partikeln. Die Mischungen wurden jeweils in eine BFDGE und eine BADGE-Matrix eingearbeitet, die mit 5 Gew.-% ODA *in-situ* adduktiviert wurden und mit analogen adduktfreien Benchmarks verglichen. Als isotrope Füllstoffpartikel wurden amorphe silanisierte SiO₂-Partikel, in Form einer 30 %igen Isopropanol-Dispersion (*Nanopol XP 20/0319*; *nanoresins AG*) verwendet. In folgender Abbildung 5.37 ist die Prozessierung schematisch dargestellt.

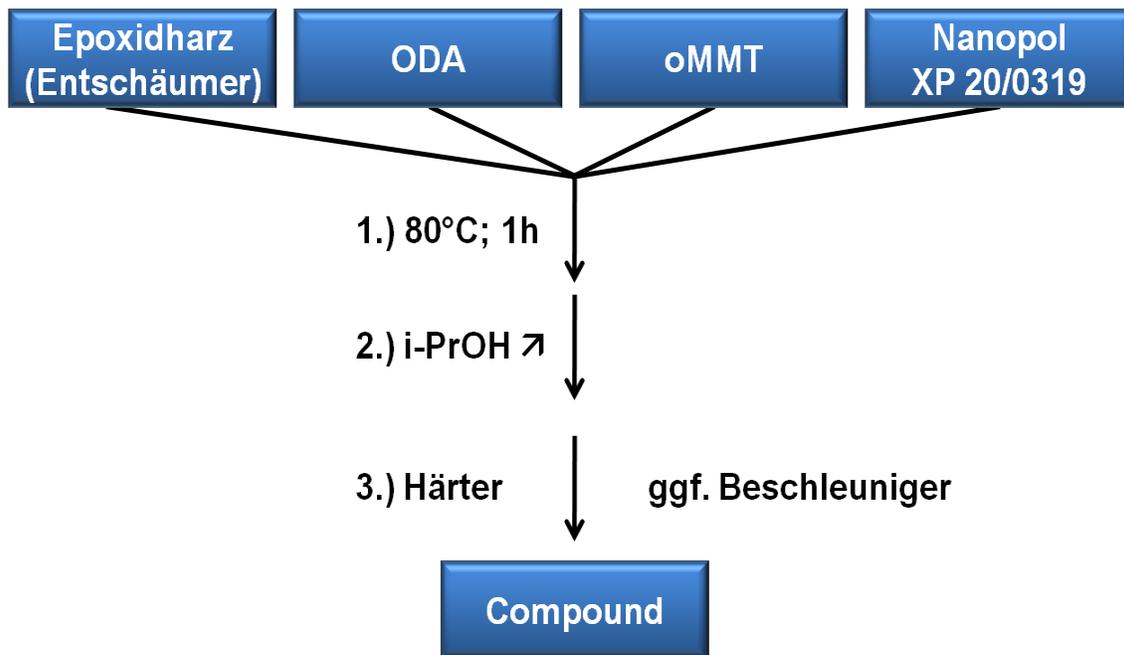


Abbildung 5.37: Schematischer Prozessablauf der Compoundierung von ODA-adduktiviertem Epoxidharz mit oMMT und SiO₂-Partikeln als *i*-PrOH-Dispersion.

Das Epoxidharz wurde zusammen mit dem ODA (5 Gew.-%) und den Füllstoffen vorgelegt und über einen Zeitraum von 1 h das Amin an das Harz bei 80 °C adduktiviert. Anschließend wurde das Isopropanol unter vermindertem Druck entfernt, bevor der Härter und im Fall des BFDGE-Systems der Beschleuniger zugesetzt wurden. Nach erfolgter Entgasung wurde die Formulierung in temperierte Stahlformen (140°C) gegossen und die Masse 14 h ausgehärtet. Die Komposite wurden morphologisch, mechanisch und thermisch charakterisiert.

Tabelle 5.15: Zusammensetzung der Compounds mit oMMT-SiO₂-Mischungen (Nanopol XP 20/0319; *i*-PrOH-Dispersion) und deren Compoundierung (Böhmitzugabe) zur Untersuchung der Füllstoffblend-Compounds auf Basis ODA-addukturierter Epoxidharze.

Probencode	Probenbezeichnung	Matrix	oMMT	ODA	SiO ₂
			[Gew.-%]		
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	BADGE	3	0	0
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3SiO ₂	BADGE	3	0	3
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6SiO ₂	BADGE	3	0	6
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9SiO ₂	BADGE	3	0	9
MW-P-126	BADGE_3oMMT_15SiO ₂	BADGE	3	0	15
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	BADGE	3	5	0
MW-P-127	BADGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	BADGE	3	5	3
MW-P-128	BADGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	BADGE	3	5	6
MW-P-129	BADGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	BADGE	3	5	9
MW-P-130	BADGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	BADGE	3	5	15
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	BFDGE	3	0	0
MW-P-194	BFDGE_3oMMT_3SiO ₂	BFDGE	3	0	3
MW-P-190	BFDGE_3oMMT_6SiO ₂	BFDGE	3	0	6
Mw-P-195	BFDGE_3oMMT_9SiO ₂	BFDGE	3	0	9
MW-P-193	BFDGE_3oMMT_15SiO ₂	BFDGE	3	0	15
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	BFDGE	3	5	0
MW-P-196	BFDGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	BFDGE	3	5	3
MW-P-192	BFDGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	BFDGE	3	5	6
MW-P-197	BFDGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	BFDGE	3	5	9
MW-P-193	BFDGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	BFDGE	3	5	15

5.2.3.1 Morphologische Untersuchungen

Bei der Darstellung der Füllstoffblends auf Basis des ESO-oMMT-Dryblends und den Silikapartikeln wurde festgestellt, dass die unmodifizierten SiO₂-Partikeln sich sehr positiv auf das Benchmarksystem, dem Octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit, auswirkten. Die Homogenität beider Füllstoffe wurde beträchtlich gesteigert. Weiterhin wurde der oMMT stark desagglomert, sodass fast ausschließlich interkalierte Primärpartikel vorlagen. Ob sich diese Wechselwirkungen in Kombination mit der Absenkung der Matrixpolarität ergänzen und durch synergistische Effekte eine Exfolierung realisieren lassen, wird anhand der beiden bisher eingesetzten Epoxidharzmatrizes (BADGE CY 225 und BFDGE EPR 158) mittels TEM-Aufnahmen und WAXS-Messungen untersucht.

BADGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Bei Anwendung der ODA-Adduktierung auf ein BADGE-oMMT-Compound wurde im Gegensatz zum BFDGE kaum eine Veränderung der Morphologie des Füllstoffes bewirkt (s. Bild A der Abbildung 5.38). Wie in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert, lag das Schichtsilikat immer noch agglomeriert als Mikrofüllstoff in der Matrix vor, wobei die Agglomeratgrößen etwas kleiner waren, als im Benchmark. Die Morphologie des oMMTs bei Blendbildung mit den SiO₂-Partikeln ist ebenfalls aus Kapitel 5.1.2 bekannt und wird nochmals kurz erläutert. Bild B der Abbildung 5.38 repräsentiert die Probe BADGE_3oMMT_6SiO₂. Beide Füllstoffe sind sehr homogen in der Matrix dispergiert und die oMMT-Partikel sind weitestgehend desagglomeriert. Das Schichtsilikat liegt somit als Primärpartikel in Größenordnungen $\leq 1 \mu\text{m}$ vor. Das Siliziumdioxid, welches sich in einer Epoxidharzmatrix entmischt, kann durch die Kombination mit dem oMMT perfekt homogen dispergiert werden. Wird die Füllstoffmischung in einem mit 5 Gew.-% ODA adduktierten BADGE-Harz eingesetzt, wird das Siliziumdioxid zwar perfekt in der Matrix dispergiert, der oMMT wird bezüglich der Agglomeratgröße und Verteilung nicht beeinflusst.

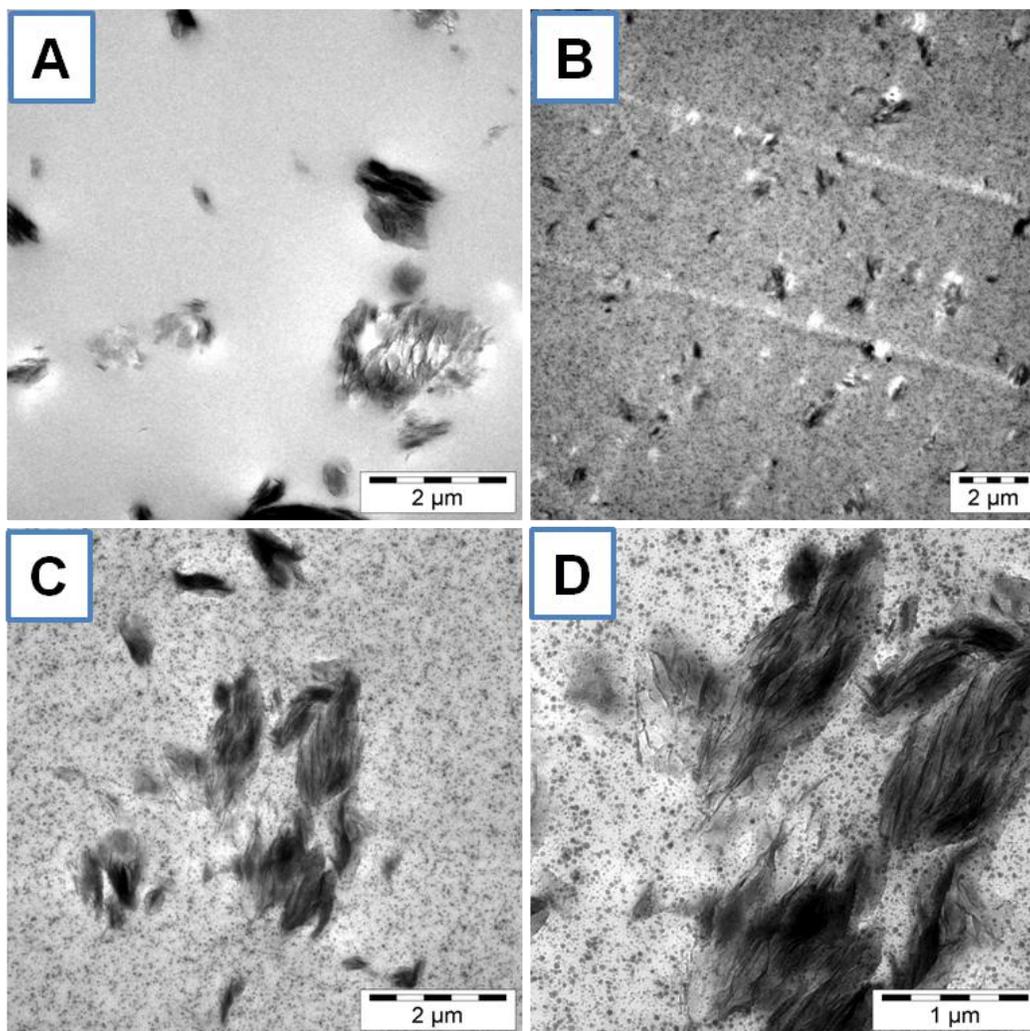


Abbildung 5.38: TEM-Aufnahmen eines adduktierten BADGE-Harzes mit 3 Gew.-% oMMT-Füllung (A) [MW-P-84B]; einer oMMT-SiO₂-Mischung (3 Gew.-% oMMT, 6 Gew.-% SiO₂) in einer BADGE-Matrix ohne Adduktierung (B) [MW-P-124] und mit Adduktierung von 5 Gew.-% ODA (C und D) [MW-P-128]; Maßstab: A - C: jeweils 2 μm; D: 1 μm.

Mittels Weitwinkelröntgenbeugungsversuchen wurden die Füllstoffblendcompounds auf das Ausmaß der Matrixinterkalation in den oMMT untersucht. Beim konventionellen handelsüblichen BADGE-Harz fand in allen Materialien eine Interkalation in dem Maße statt, dass die Schichten des Montmorillonits einen Abstand von zumindest 6 nm und mehr einnehmen. Durch die Adduktierung zeigen die WAXS-Messungen allerdings, dass die Interkalation erschwert ist. Bei allen oMMT-SiO₂-Blend-Kompositen wurden unterschiedlich ausgeprägte breite Reflexe, die einem Schichtabstand von ca. 3,1 – 4,7 nm entsprechen (vgl. Abbildung 5.39; Bild B) detektiert.

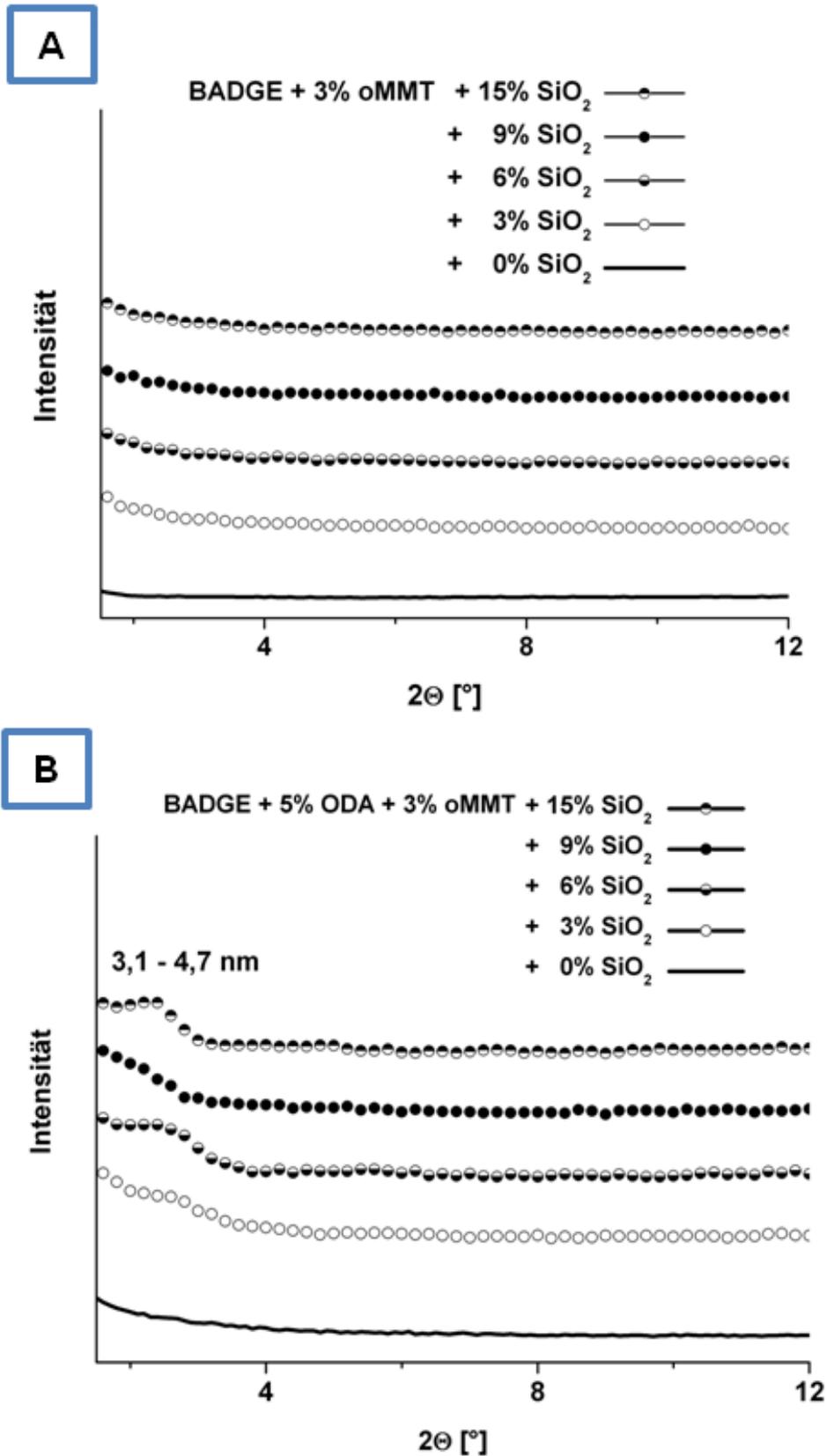


Abbildung 5.39: WAXS-Kurven der oMMT-SiO₂-Compounds mit konventioneller (A) und adduktierter Matrix (B).

BFDGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Die Bildung von Füllstoffmischungen aus oMMT und SiO₂-Partikeln in einer BADGE-Matrix hatte eine verbesserte Homogenität und Verkleinerung der Partikel in den Submikrometerbereich zur Folge. In Abbildung 5.40 sind in der oberen Reihe TEM-Aufnahmen konventioneller ODA-freier BFDGE-Compounds abgebildet. Zum Vergleich ist in Bild A nochmalig der Compound mit ausschließlich 3 Gew.-% oMMT gezeigt. Die Bilder B und C zeigen die Morphologie bei zusätzlicher Compoundierung der amorphen SiO₂-Partikel (6 Gew.-%). Anders als beim BADGE-Harz können hier die Morphologie und die Partikelgrößen nicht beeinflusst werden.

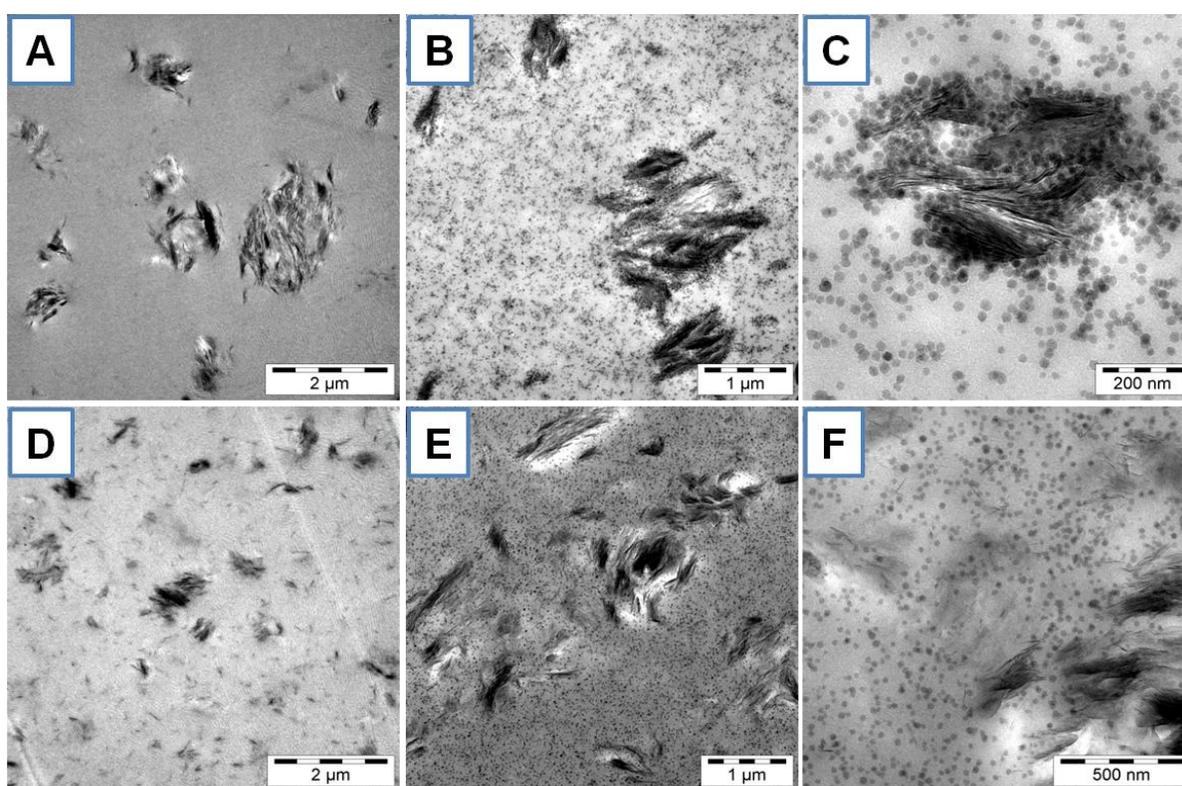


Abbildung 5.40: TEM-Aufnahmen von BFDGE-oMMT-Compounds ohne (obere Reihe) und mit ODA-Adduktierung (5 Gew.-%; untere Reihe); Bilder A [MW-P-16] und D [MW-P-78] enthalten 3 Gew.-% oMMT, die Proben der Bilder B&C [MW-P-128], sowie E&F beinhalten noch jeweils 6 Gew.-% SiO₂-Partikel [MW-P-192]; Maßstab: A&D: 2 µm; B&E: 1 µm; C: 200 nm und F: 500nm.

Interessant ist allerdings, dass die SiO₂-Partikel sich anscheinend an den oMMT anlagern (Bild C). Die untere Reihe der Abbildung repräsentiert die analogen Compounds mit Adduktierung von 5 Gew.-% ODA. Durch das ODA konnte der oMMT stark desagglomeriert und teilweise delaminiert werden, so dass exfolierte Schichten oder Schichtpakete mit nur einigen wenigen Schichten in der Matrix verteilt vorliegen. Bei additiven 6 Gew.-% SiO₂ ist die Wirkung der Adduktierung vermindert. Das Schichtsilikat liegt wiederum größer agglomeriert vor (vgl. Bild

E). In Bild F ist allerdings zu erkennen, dass zwischen den sphärischen SiO_2 -Partikeln vereinzelt exfoliierte Schichten vorliegen. In der darauffolgenden Abbildung 5.41 ist das Bild F zur Verdeutlichung nochmals vergrößert abgebildet.

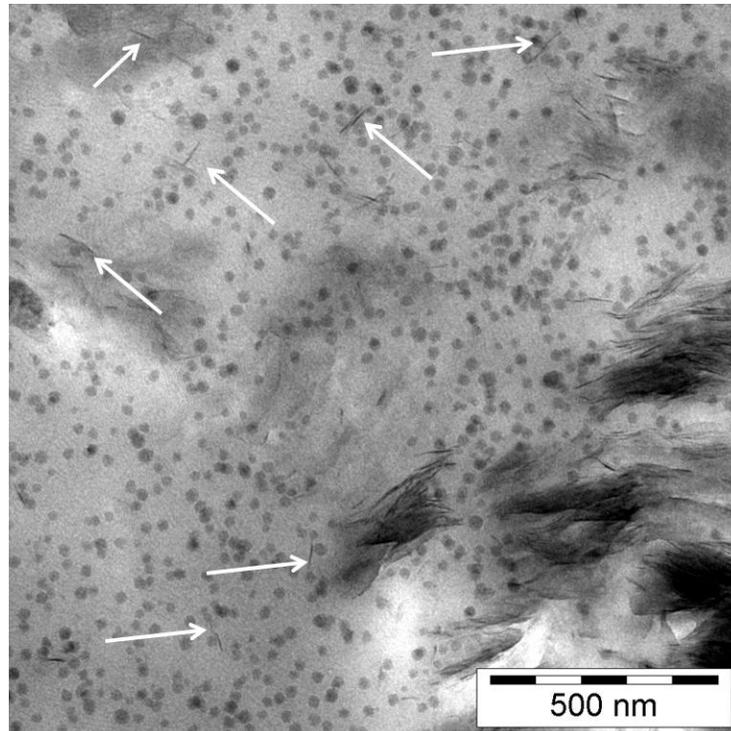


Abbildung 5.41: TEM-Aufnahme des mit 5 Gew.-% ODA adduktierten BFDGE-Komposits und oMMT (3 Gew.-%), sowie SiO_2 -Partikel (6 Gew.-%) [MW-P-192].

Ist bei der Compoundierung in einer BADGE-Matrix bei der ODA-Adduktierung die Interkalation durch das SiO_2 erschwert und zeigt mit zunehmendem Silika-Anteil bei WAXS-Messungen einen breiten Reflex, so sind bei Verwendung des BFDGE-Harzes keine Reflexe erkennbar. In beiden Systemen hat eine Interkalation in dem Ausmaße stattgefunden, dass die Schichtabstände > 6 nm betragen (vgl. Abbildung 5.42).

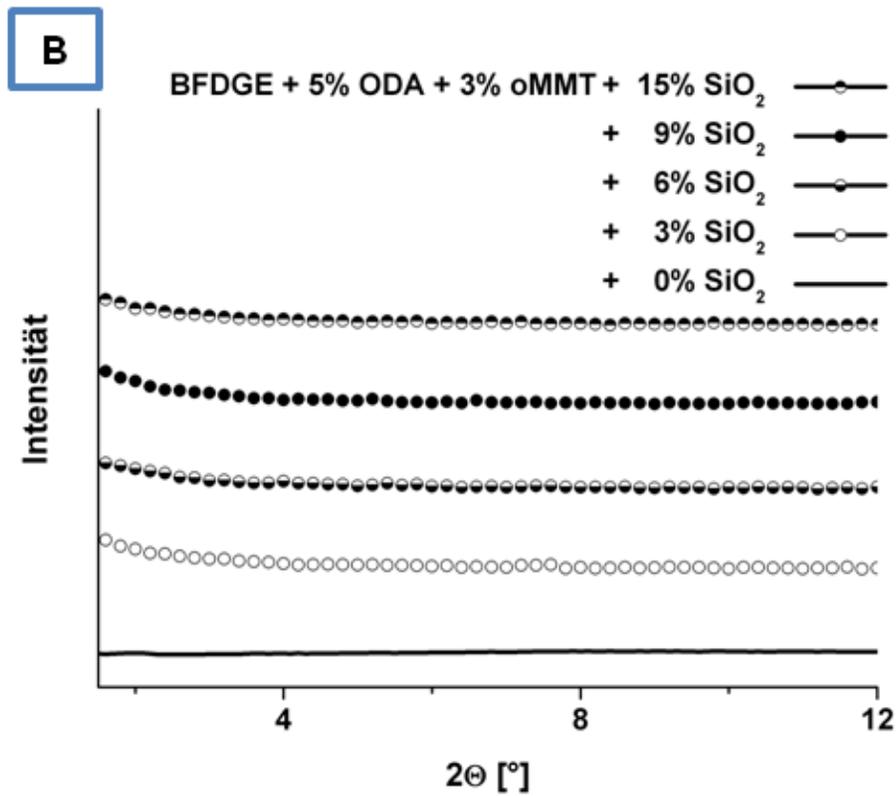
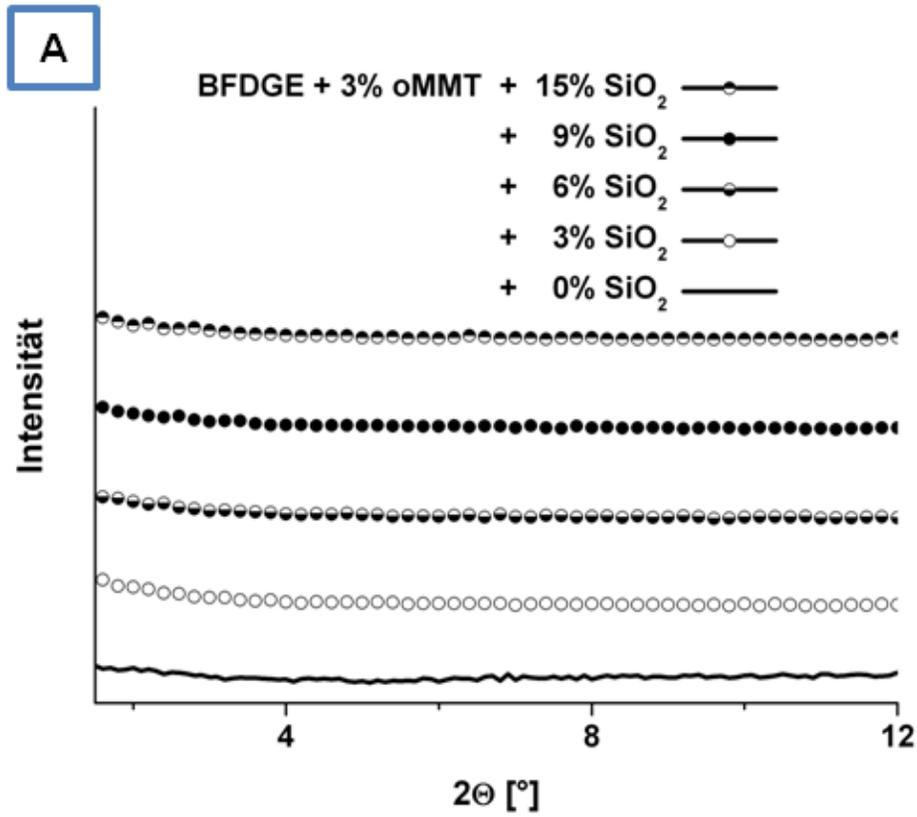


Abbildung 5.42: WAXS-Kurven der oMMT-SiO₂-Füllstoffmischungen in einer BFDGE-Matrix ohne (A) und mit Adduktierung von 5 Gew.-% ODA (B).

5.2.3.2 Thermische Charakterisierung

Füllstoffe können bei vernetzten Systemen die Netzwerkdicke entscheidend beeinflussen, indem sie einerseits als Vernetzungspunkte wirken, andererseits durch ihre (Größen-) Verteilung die Inkorporationsmöglichkeit in einem Netzwerk limitieren können. Die Folge der verminderten Inkorporation ist, dass der Glasübergang erniedrigt wird. Inwiefern dies auf die Komposite auf Basis der oMMT-SiO₂-Mischungen zutrifft, wurde durch Dynamisch-Mechanische Thermische Analysen untersucht.

 Tabelle 5.16: Thermische Daten der Komposite mit oMMT-SiO₂-Füllstoffmischungen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT SiO ₂		T _d (Onset)		T _g
		[Gew.-%]		[°C] ^[a]		[°C] ^[b]
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	181 ± 5	355 ± 5	107 ± 2
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3SiO ₂	3	3	n.b.	n.b.	95 ± 2
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6SiO ₂	3	6	193 ± 5	363 ± 5	90 ± 2
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9SiO ₂	3	9	n.b.	n.b.	89 ± 2
MW-P-126	BADGE_3oMMT_15SiO ₂	3	15	194 ± 5	363 ± 5	86 ± 2
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	181 ± 5	356 ± 5	106 ± 2
MW-P-127	BADGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	3	3	n.b.	n.b.	87 ± 2
MW-P-128	BADGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	3	6	192 ± 5	360 ± 5	76 ± 2
MW-P-129	BADGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	3	9	n.b.	n.b.	74 ± 2
MW-P-130	BADGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	3	15	193 ± 5	358 ± 5	56 ± 2
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	3	0	165 ± 5	359 ± 5	92 ± 2
MW-P-194	BFDGE_3oMMT_3SiO ₂	3	3	n.b.	n.b.	107 ± 2
MW-P-190	BFDGE_3oMMT_6SiO ₂	3	6	179 ± 5	363 ± 5	114 ± 2
Mw-P-195	BFDGE_3oMMT_9SiO ₂	3	9	n.b.	n.b.	105 ± 2
MW-P-193	BFDGE_3oMMT_15SiO ₂	3	15	179 ± 2	358 ± 5	111 ± 2
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	3	0	164 ± 5	359 ± 5	108 ± 2
MW-P-196	BFDGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	3	3	n.b.	n.b.	93 ± 2
MW-P-192	BFDGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	3	6	—	355 ± 5	102 ± 2
MW-P-197	BFDGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	3	9	n.b.	n.b.	100 ± 2
MW-P-193	BFDGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	3	15	—	357 ± 5	98 ± 2

^[a] TGA; 10 K/min; N₂
^[b] DMTA; 5 K/min; 1Hz, 0,1%

Des Weiteren wurden die Proben durch Thermogravimetrie auf die Thermostabilität hin geprüft. In Tabelle 5.16 sind die aus den DMTA- und TGA-Messungen ermittelten charakteristischen Temperaturen der oMMT-SiO₂-basierten Compounds aufgelistet.

BADGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

In Abbildung 5.43 ist die Entwicklung der Glasübergänge bei steigendem Füllstoffgehalt durch Erhöhung des SiO₂-Anteils aufgetragen.

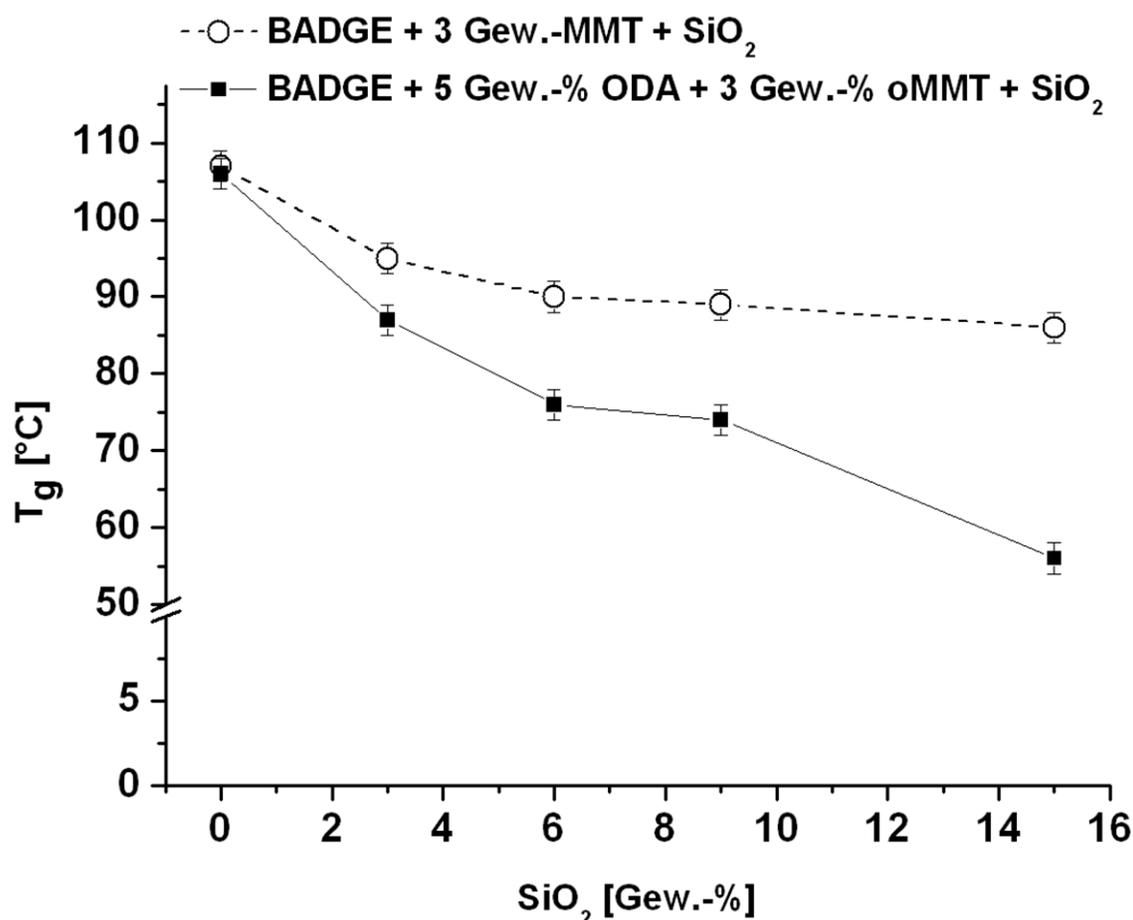


Abbildung 5.43: Entwicklung der Glasübergangstemperaturen mit steigendem SiO₂-Gehalt von oMMT-SiO₂-Füllstoffblendkomposite aus BADGE mit und ohne Adduktierung von 5 Gew.-% ODA.

In beiden Systemen führt die additive Zugabe der Siliziumdioxid-Partikel zu einer Reduzierung der T_gs. Beim konventionellen Epoxidharz führen 3 Gew.-% SiO₂ im Komposit zu einer Erniedrigung des T_gs von ursprünglichen 107 °C zu 95 °C, wobei eine Erhöhung des SiO₂-Anteils sich weniger stark auswirkt und der T_g langsam auf ~ 86 °C (15 Gew.-%) abnimmt. Extremere ist die Situation bei Verwendung von ODA zur Absenkung der Matrixpolarität und Anpassung an den oMMT. Hier hat bereits die Zugabe von 3 Gew.-% SiO₂ einen 20 °C tiefer

liegenden Glasübergang zur Folge. Die weitere Erhöhung des Silika-Anteils führt dann zu einem starken Abfall des T_g s, der bei einem Anteil von 15 Gew.-% im Vergleich zur Probe BADGE_5ODA_3oMMT fast halbiert wurde.

Der Onset der Hofmann-Eliminierung nimmt, wie bereits bei der Behandlung der Dryblend-SiO₂-Füllstoffblends beschrieben, durch eine starke Barrierewirkung durch die SiO₂-Partikel zu. Der Onset wird unabhängig von einer Adduktierung und vom SiO₂-Gehalt um ca. 12 °C erhöht.

BFDGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Anhand von DMTA-Messungen sollte der Einfluss der Füllstoffblends auf den Glasübergang der Benchmarksysteme (BFDGE + 3 Gew.-% oMMT mit und ohne Adduktierung) ermittelt werden. In der Literatur sind dem SiO₂ im Epoxidharz unterschiedlichste Einflüsse, die von einer Erhöhung über Unveränderlichkeit bis hin zur T_g -Absenkung reichen, zugeschrieben und kontrovers diskutiert. Die Oberflächen-Modifikation, die Dimensionierung (Nano vs. Mikro) und die Füllstoffmenge besitzen hierin einen großen Einfluss, sodass die Änderungen im Glasübergang nur schwer zu deuten sind.^[119, 131, 191, 192] In Abbildung 5.44 sind die Glasübergänge der Komposite gegen den jeweiligen Siliziumdioxidgehalt aufgetragen. Beim konventionellen unmodifiziertem Harz bewirkt die Compoundierung mit SiO₂ eine Steigerung des T_g s, deren Verlauf allerdings mit dem SiO₂-Anteil etwas schwankt. Solch Schwankungen sind mehrfach in der Literatur bei Verwendung von SiO₂ in Epoxidharz beschrieben und sind der Änderung des freien Volumens in der Grenzschicht zugeschrieben, welches sich sehr komplex verhält.^[192, 193] Dadurch, dass die Blendbildung eigentlich kaum einen Einfluss auf die Morphologie besitzt und bisher die Compoundierung mit SiO₂ eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur besitzt, ist zu vermuten, dass die beobachtete Anlagerung des SiO₂ an die oMMT-Partikel eine Rolle bei der Erhöhung des T_g s spielt. Bei Verwendung der ODA-adduktierten Matrix wurde eine leichte Verringerung der Dispergierung und der Delamination durch das Siliziumdioxid festgestellt. Dies steht im Einklang mit dem Glasübergang. Dieser verschiebt sich etwas zu niedrigeren Temperaturen.

Neben der Glasübergangstemperatur wurde durch TG-Analysen untersucht, ob das Siliziumdioxid wie beim BADGE-Harz eine Auswirkung auf die Ermittlung der Onsettemperaturen mit sich bringt. Während bei konventioneller Verwendung des BFDGE-Harzes, analog dem BADGE, die Zersetzung des Tensids etwas verzögert durch einen

Massenverlust festgestellt werden kann, wird bei ODA-Adduktierung keine Hofmann-Eliminierung mehr festgestellt. Die Diffusionsbarriere ist offensichtlich durch den hohen Füllstoffgehalt bei gleichzeitig guter Dispergierung der oMMT und der SiO₂-Partikel so groß, dass nur ein langsames Entweichen der Zersetzungsprodukte stattfinden kann. So wird ein Massenverlust bis 200 °C von ~0,4 – 0,6 % und bis 250 °C von 1,4 – 1,6 % verzeichnet, für den kein separater Onset bestimmt werden kann.

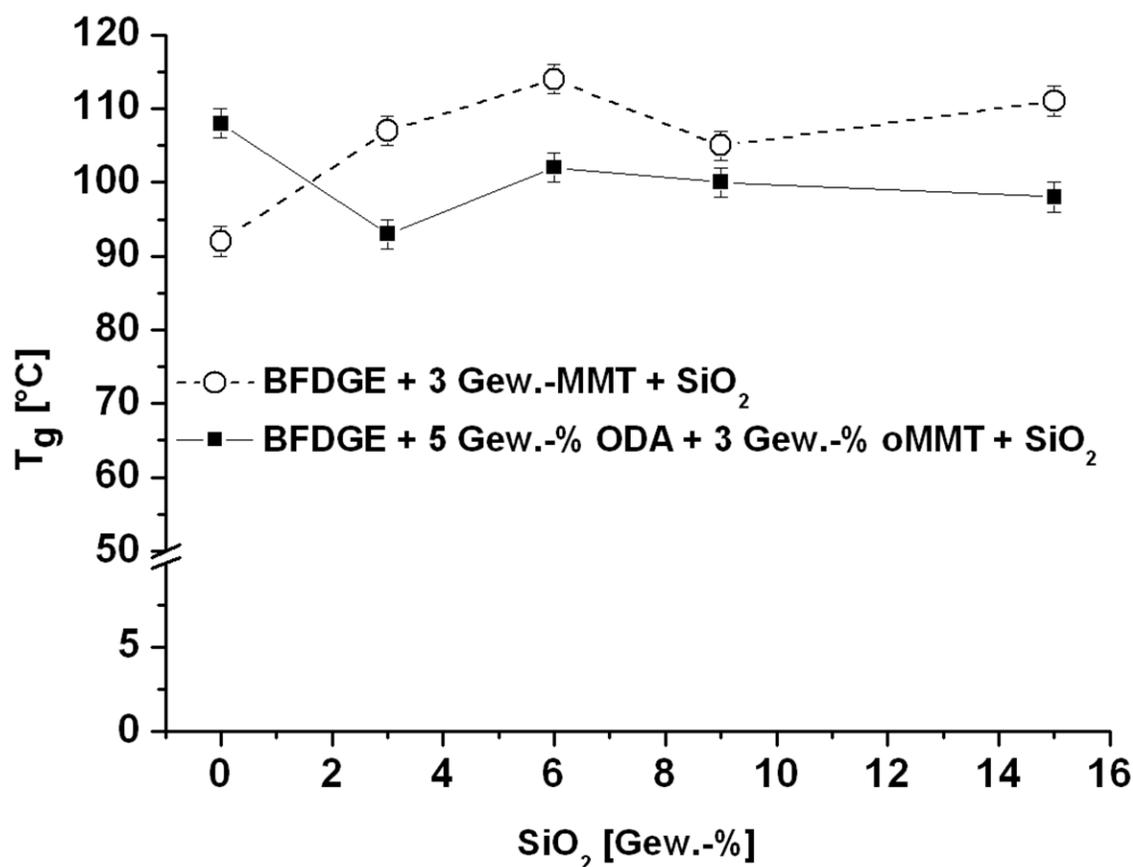


Abbildung 5.44: SiO₂-Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen der dargestellten oMMT-SiO₂-Füllstoffblendkomposite auf Basis von BFDGE mit und ohne Adduktierung von 5 Gew.-% ODA.

5.2.3.3 Mechanische Eigenschaften

Anorganische Füllstoffe können die Steifigkeit von Kunststoffen, wie in der Einleitung (Kapitel 1.2) vielfach vorgestellt, beeinflussen. Hierbei spielen das Aspektverhältnis, die Größe der Partikel, sowie die Anbindung an die Matrix eine entscheidende Rolle. Organophile Schichtsilikate bewirken eine starke Versteifung von Epoxidharzen, führen allerdings zu einem starken

Abfall der Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen. Anhand von Zug-Dehnungs-Experimenten wurden die Compounds mit oMMT-SiO₂-Mischungen charakterisiert. Hierbei stand v. a. der E-Modul, σ_{Max} und ϵ_{Bruch} im Blickpunkt der Untersuchungen. In Tabelle 5.17 sind die absoluten Kenngrößen aufgelistet, während im Folgenden die Tendenzen bei Erhöhung des SiO₂-Gehalts relativ zu den jeweiligen Benchmarks ohne isotrope Komponente diskutiert werden.

Tabelle 5.17: Mechanische Kenngrößen der dargestellten Epoxidharz-Komposite auf Basis von oMMT-SiO₂-Füllstoffmischungen.

Probencode	Probenbezeichnung	oMMT	SiO ₂	E-Modul [MPa]	σ_{Max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]
		[Gew.-%]				
MW-P-84B	BADGE_3oMMT	3	0	3810 ± 50	50 ± 4	1,9 ± 0,2
MW-P-123	BADGE_3oMMT_3SiO ₂	3	3	4510 ± 200	57 ± 7	1,9 ± 0,3
MW-P-124	BADGE_3oMMT_6SiO ₂	3	6	4340 ± 80	58 ± 3	1,9 ± 0,1
MW-P-125	BADGE_3oMMT_9SiO ₂	3	9	4280 ± 20	76 ± 9	2,7 ± 0,4
MW-P-126	BADGE_3oMMT_15SiO ₂	3	15	4420 ± 50	74 ± 4	2,6 ± 0,2
MW-P-131	BADGE_5ODA_3oMMT	3	0	3670 ± 40	73 ± 8	3,0 ± 0,4
MW-P-127	BADGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	3	3	3740 ± 70	62 ± 2	2,4 ± 0,1
MW-P-128	BADGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	3	6	3950 ± 40	56 ± 6	2,0 ± 0,3
MW-P-129	BADGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	3	9	4230 ± 20	54 ± 9	1,8 ± 0,3
MW-P-130	BADGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	3	15	4050 ± 120	8 ± 2	0,2 ± 0,1
MW-P-16	BFDGE_3oMMT	3	0	3960 ± 30	52 ± 6	1,8 ± 0,2
MW-P-194	BFDGE_3oMMT_3SiO ₂	3	3	3960 ± 70	64 ± 1	2,2 ± 0,1
MW-P-190	BFDGE_3oMMT_6SiO ₂	3	6	4100 ± 80	70 ± 5	2,5 ± 0,2
Mw-P-195	BFDGE_3oMMT_9SiO ₂	3	9	3990 ± 30	74 ± 3	2,7 ± 0,1
MW-P-193	BFDGE_3oMMT_15SiO ₂	3	15	4470 ± 40	78 ± 5	2,6 ± 0,3
MW-P-78	BFDGE_5ODA_3oMMT	3	0	3580 ± 100	48 ± 12	1,8 ± 0,6
MW-P-196	BFDGE_5ODA_3oMMT_3SiO ₂	3	3	3680 ± 20	56 ± 2	2,1 ± 0,1
MW-P-192	BFDGE_5ODA_3oMMT_6SiO ₂	3	6	3780 ± 40	57 ± 13	2,0 ± 0,5
MW-P-197	BFDGE_5ODA_3oMMT_9SiO ₂	3	9	4390 ± 60	71 ± 2	2,3 ± 0,1
MW-P-193	BFDGE_5ODA_3oMMT_15SiO ₂	3	15	4240 ± 70	70 ± 7	2,4 ± 0,3

BADGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

In Abbildung 5.45 sind die E-Moduln und Zugfestigkeiten in Bezug auf die jeweiligen SiO₂-freien BADGE-oMMT-Compounds BADGE_3oMMT bzw. BADGE_5ODA_3oMMT graphisch dargestellt.

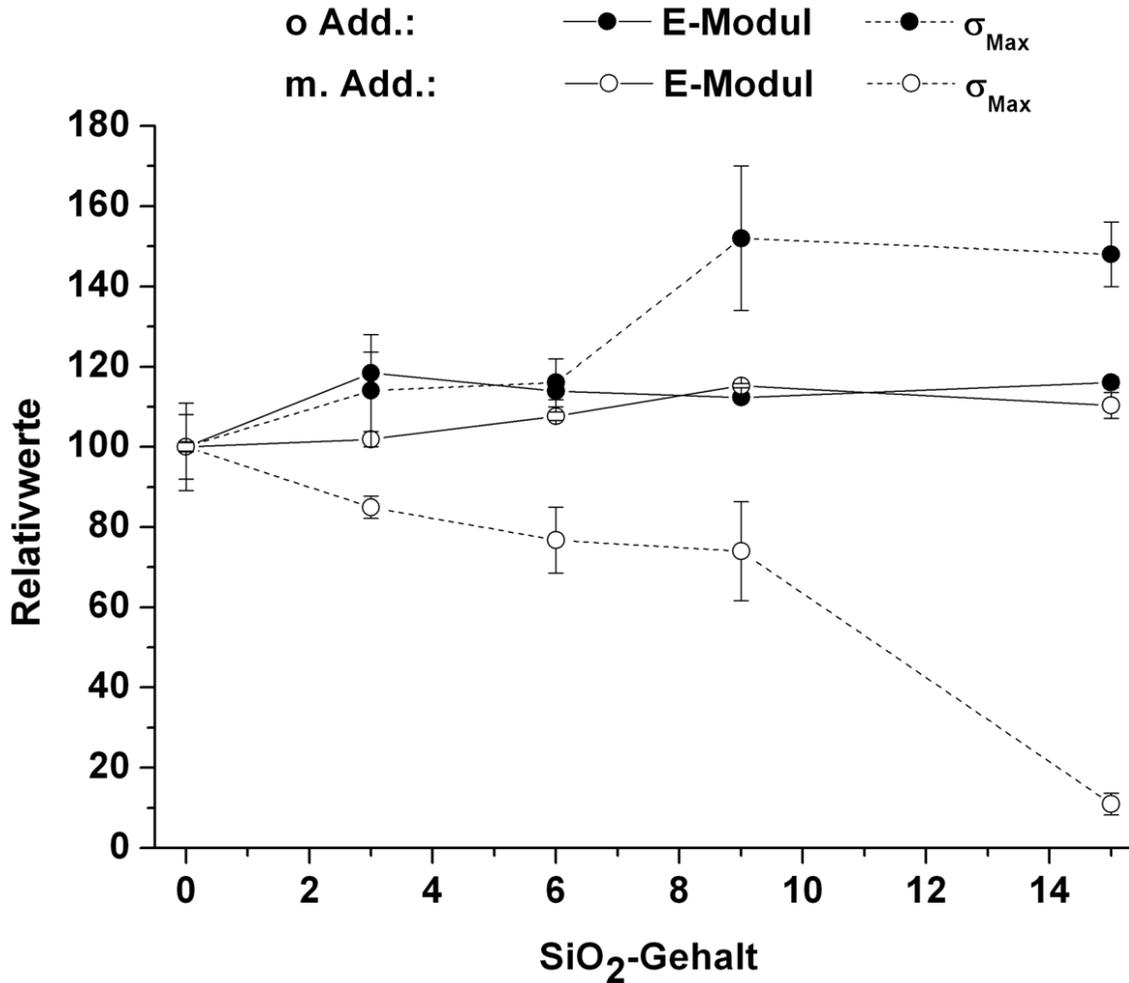


Abbildung 5.45: E-Modul und Zugfestigkeit in Abhängigkeit der SiO₂-Menge bei BADGE-oMMT-SiO₂-Kompositen.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 ausführlich erläutert, kann durch die Blendbildung des oMMTs mit den Silikapartikeln der E-Modul weiter erhöht werden, wobei dieser unabhängig von der SiO₂-Menge bei 116 bis 118 % stagniert. Bemerkenswert ist, dass diese Versteifung nicht auf Kosten der Bruchdehnung (nicht gezeigt) und Zugfestigkeit erfolgt. σ_{Max} und ϵ_{Bruch} können um ~40 % bzw. ca. 50 % gesteigert werden. Bei Betrachtung der ODA-adduktierten Matrix ist jedoch wieder das bekannte Muster der Festigkeits- und Bruchdehnungsverringerung zu beobachten.

Hier wird der E-Modul nur geringfügig mit einer maximalen Steigerung um etwa 15 % beeinflusst. Dagegen nimmt die Festigkeit und Bruchdehnung bis zu einem SiO₂-Gehalt von 9 Gew.-% um ca. ¼ ab. Bei weiterer Erhöhung des Silika-Anteils fallen die Zugfestigkeit auf ca. 11 % und die Bruchdehnung auf 7 % der Werte des BADGE-5ODA_3oMMT-Compounds weiter ab.

BFDGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Der Einfluss der amorphen Silikapartikeln in BFDGE-oMMT-Compounds ist in folgender Abbildung 5.46 in Abhängigkeit der SiO₂-Menge aufgetragen.

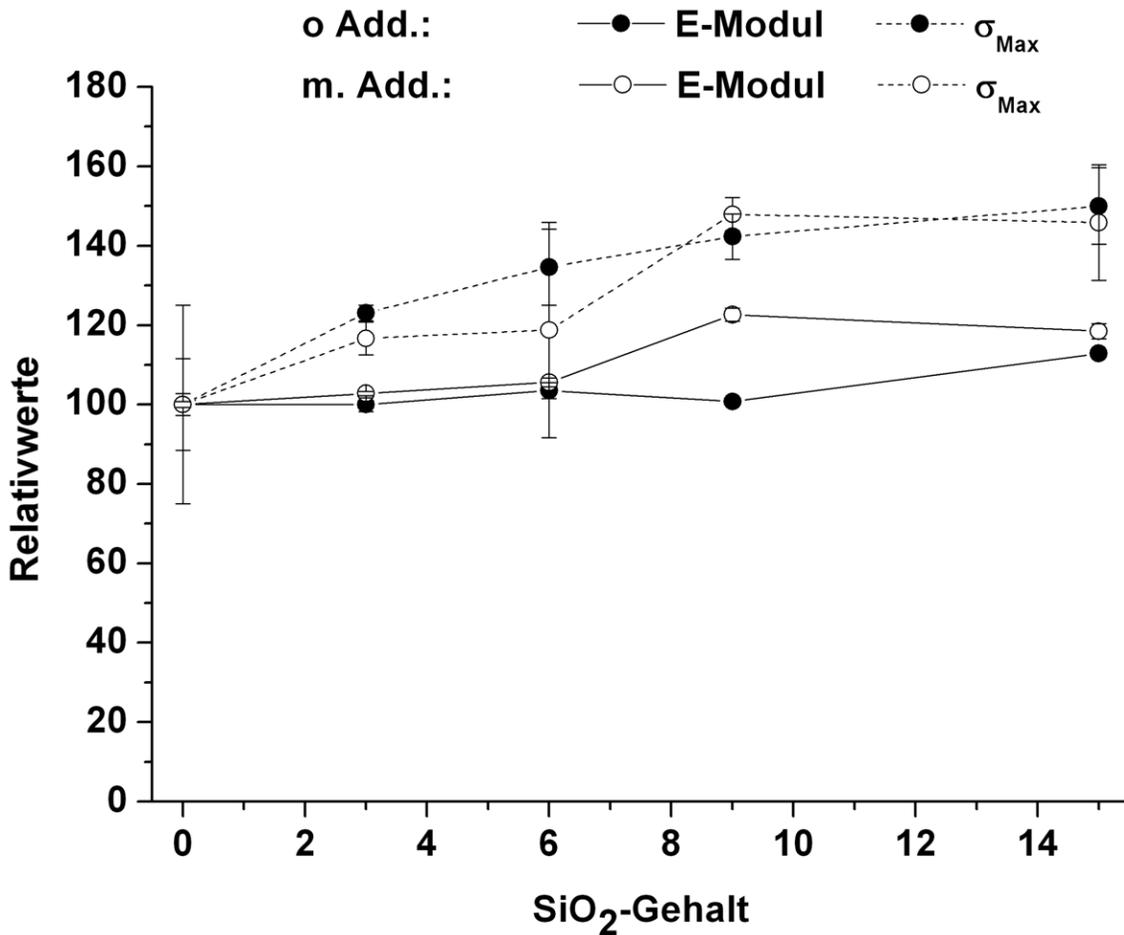


Abbildung 5.46: Mechanische Eigenschaften der BFDGE-Komposite mit oMMT-SiO₂-Füllstoffmischungen in Abhängigkeit des SiO₂ in ODA-freien und ODA-adduktieren Systemen.

Die Darstellung erfolgte relativ zum jeweiligen oMMT-Komposit ohne Siliziumdioxid. Die mechanischen Eigenschaften unterliegen in allen Fällen keiner Verschlechterung. Im konventionellen BFGDE-Harz kann die Zugfestigkeit mit steigendem SiO₂-Anteil um 50 %

gesteigert werden, während der E-Modul zunächst annähernd konstant bleibt und schließlich bei 15 Gew.-% Silika eine Versteifung um knapp 13 % erfährt. Ähnlich sieht die Tendenz bei Verwendung des BFDGE-Addukts als Matrix aus. Allerdings ist hier sowohl bei der Steifigkeit und bei der Zugfestigkeit ein sprunghafter Anstieg der Werte zwischen 6 und 9 Gew.-% zu verzeichnen, wobei sich σ_{Max} um ca. 27 % und der E-Modul um etwa 17 % erhöht.

5.2.3.4 Kurzzusammenfassung

Bereits im Kapitel 5.1.2, bei der Darstellung und Untersuchung der ESO-oMMT-Dryblends mit den isotropen amorphen SiO₂-Partikeln (*i*-PrOH-Dispersion; *Nanopol XP 20/0319*), konnte bei Betrachtung des entsprechenden Benchmarks (Füllstoffblends auf Basis des oMMTs) synergistische Effekte zwischen den beiden Füllstoffkomponenten beobachtet und beschrieben werden. Die in der Epoxidharzmatrix nicht homogen dispergierbaren SiO₂-Partikeln wurden durch den oMMT stabilisiert und konnten perfekt homogen in der Matrix verteilt werden. Im Gegenzug wurde der oMMT desagglomeriert und konnte mit Partikelgröße $\leq 1 \mu\text{m}$, meist im Bereich von 200 bis 500 nm Durchmesser in der Matrix dispergiert werden. In Kapitel 4.2 wurde darüber hinaus gezeigt, dass abhängig vom Epoxidharztyp eine Adduktierung mit 5 Gew.-% Octadecylamin an das Harz, zu geringfügigen (BADGE) bis beträchtlichen (BFDGE) Verbesserungen in der Morphologie auftreten können. Die Potenz der chemischen Exfolierung des organophilen Schichtsilikats in Epoxidharzen sollte durch die Kombination aus beiden Ansätze (Blendbildung mit SiO₂-Partikeln + Adduktierung) überprüft werden. Mit dieser Kombination ist es vorstellbar einen hohen Füllstoffgehalt in die Matrix einzubringen, sodass Compounds mit interessanten Barriereigenschaften zugänglich sind.

BADGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Die Adduktierung von 5 Gew.-% ODA an eine Bisphenol-A-Diglycidylether-Matrix konnte nicht die Homogenisierung und Desagglomeration erzielen, wie sie im BFDGE auftrat. Die Agglomerate waren weitestgehend unverändert und zeigten daher ähnliche Agglomeratgrößen. Eine Blendbildung mit SiO₂-Partikeln könnte sich, wie bereits beschrieben, sehr positiv auf den oMMT auswirken, wenn die SiO₂-Partikel die fehlende Triebkraft für die Desagglomeration der Schichtsilikate bei der ODA-Adduktierung an eine BADGE-Matrix kompensieren.

Mittels Compoundierung eines mit 5 Gew.-% ODA kompatibilisierten BADGE-Harzes mit 3 Gew.-% oMMT und einer variierenden Menge an SiO₂, die in Form einer *i*-PrOH-Dispersion

durch einen Matrixtausch in das Harz eingebracht wurden, konnten homogen dispergierte SiO₂-Komposite hergestellt werden. Allerdings hatten die SiO₂-Partikel keine Wirkung auf den oMMT, der als mikrometergroße Agglomerate in der Matrix vorlag. Mit WAXS-Messungen konnte belegt werden, dass die ODA-Adduktierung bei gleichzeitiger Einarbeitung von SiO₂-Partikeln in das BADGE-Harz eine Interkalation des Harzes in den Zwischenschichtraum des oMMTs erschwert. Alle Proben auf Basis der Adduktierung zeigten schwache breite Reflexe, die Schichtabständen zwischen 3,1 und 4,7 nm zuzuordnen sind.

Das Siliziumdioxid wirkt sich mit steigendem Mengenanteil zunehmend negativ auf den Glasübergang, insbesondere bei gleichzeitig vorliegender Adduktierung der Harzkomponente, aus. Mit der Kombination SiO₂/Adduktierung zur Herstellung von oMMT-Kompositen wurde der T_g bei maximaler Füllstoffkonzentration drastisch von 107 °C auf 56 °C reduziert. Unabhängig von der Matrix (konventionell vs. adduktiert) besitzen die SiO₂-Partikeln einen Barriereeffekt bei der thermogravimetrischen Bestimmung der Hofmann-Eliminierung.

Mechanisch gesehen verhalten sich die beiden Basissysteme wiederum unterschiedlich, wobei auch hier die konventionelle Verwendung des Harzes die besseren Eigenschaften mit sich bringen. Hier kann der E-Modul bei Zugabe von 3 Gew.-% SiO₂ erhöht werden, wobei die Versteifung bei einem relativen Wert von ca. 116- 118 % stagniert. Diese Versteifung wird in diesem Fall mit einer simultanen Erhöhung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung um 40 bzw. 50 % erzielt. Gegensätzliches Verhalten wird mit der adaptierten Matrix realisiert. Hier wird der E-Modul in Abhängigkeit der SiO₂-Menge schwach erhöht, jedoch gleichzeitig σ_{Max} und ϵ_{Bruch} stark vermindert. So bricht die Zugfestigkeit auf ~11 %, die Bruchdehnung auf sogar nur rund 7 % der Werte des SiO₂-freien Benchmarks ab.

BFDGE-ODA-oMMT-SiO₂-Compounds

Die Compoundierung von 3 Gew.-% oMMT in einem BFDGE-Addukt bewirkte eine starke Desagglomeration und Delamination des Schichtsilikates. Des Weiteren wurde eine hohe Wechselwirkung zwischen dem Schichtsilikat und den SiO₂-Partikeln in einer BADGE-Matrix evaluiert, welche zu einer Homogenisierung der Nanopartikel und einer Desagglomeration des oMMTs führten. In diesem Teil der Arbeit wurde untersucht, ob eine Kombination dieser beiden Teilergebnisse zu einer vollständigen chemischen Exfolierung von organophilem Schichtsilikat in einer BFDGE-Addukt-Matrix erzielt werden kann.

Durch die Compoundierung von Siliziumdioxid und organophilem Montmorillonit wurde im BFDGE-Harz keine Änderung der oMMT-Partikel beobachtet. Das Schichtsilikat liegt in Form von 1-2 μm großer Agglomerate in der Matrix vor. Auffällig ist, dass das Siliziumdioxid, welches sich in beiden Systemen sehr homogen in der Matrix dispergieren ließ, scheinbar an den oMMT anlagert. Die Blendbildung unter Verwendung des adduktierten Harzes hatte eine limitierte Desagglomeration und Delamination zur Folge, da neben vereinzelt exfolierten Silikatschichten auch vermehrt Agglomerate mit Durchmessern von bis zu 1 μm auftraten.

Bei den Glasübergängen führt die Adduktierung bei den Füllstoffblends zu einer leichten Absenkung der T_{gs} , wobei sich dieser mit steigendem SiO_2 -Gehalt im Bereich von ± 100 °C einpendelt. Eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen erfährt das konventionelle BFDGE-System. Allerdings schwanken hier die Glasübergangstemperaturen bei Variation des SiO_2 -Anteils im Bereich von (5 – 7) °C. Weiterhin wird festgestellt, dass bei Verwendung des konventionellen Harzes die Hofmann-Eliminierung des Ammoniumtensids durch das Siliziumdioxid leicht verzögert registriert wird. Diese Barrierewirkung ist bei einer ODA-Adduktierung so stark ausgeprägt, dass kein scharfer Masseverlust, sondern ein langsamer aber stetiger Verlust mit zunehmender Temperatur (1,4 – 1,6 % bis $T = 250$ °C) beobachtet wird. Folglich kann diesen Systemen kein Onset für die Tensidersetzung zugeordnet werden.

Eine Steigerung der charakteristischen mechanischen, charakteristischen Kenngrößen ist durch die Zugabe von SiO_2 -Partikeln zu einem BFDGE-oMMT-Komposit möglich, was mittels Zug-Dehnungsexperimente belegt wurde. Bei Compoundierung in das BFDGE-Harz wird der E-Modul nach anfänglicher Stagnation bei einem Silika-Gehalt von 15 Gew.-% um ca. 13 % gesteigert. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung werden stetig gesteigert und erreichen eine maximale Erhöhung um 45 – 50 %. Bei der ODA-Adduktierung ist ein Sprung im mechanischen Eigenschaftsprofil erkennbar. Bei Erhöhung des SiO_2 -Gehalts von 6 auf 9 Gew.-% wird die Steifigkeit, σ_{Max} und ϵ_{Bruch} deutlich gesteigert, wobei die Steigerung des E-Moduls etwas deutlicher ausfällt, als im konventionellen System. Auffällig ist, dass die Zugfestigkeits- und Bruchdehnungssteigerung in beiden Systemen bei hohen SiO_2 -Anteilen (> 9 Gew.-%) vergleichbar sind.

5.2.4 Zusammenfassung

Wie in Kapitel 4.2 vorgestellt, konnte durch Absenken der Matrixpolarität durch Octadecylamin-Adduktierung (5 Gew.-%) an ein Bisphenol-F-Diglycidylether-Harz, ein organophiler Montmorillonit bei einem Füllstoffanteil von 3 Gew.-% weitestgehend desagglomeriert und teilweise exfoliert werden. Eine Erhöhung des Schichtsilikatanteils führte jedoch wieder zu einer verminderten Desagglomeration, wodurch das die Eigenschaften bestimmende Verhältnis zwischen Oberfläche und Füllstoffanteil abnimmt. Um dennoch hochgefüllte Materialien zu erhalten, die diesem Nachteil nicht unterliegt, wurden BFDGE-Compounds mit Füllstoffblends gebildet. Als Basis für die Füllstoffmischungen wurden 3 Gew.-% oMMT verwendet und der Anteil an isotropem Füllstoff (Böhmit und SiO₂) variiert. In den vorangegangenen Untersuchungen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine analoge Adduktierung an einem höher viskosen Bisphenol-A-Diglycidylether nicht zu einer Delamination, sondern nur zu einer marginalen Reduzierung der Agglomeratgröße führte. In früheren Arbeiten am Institut für makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg wurde beobachtet, dass der Böhmit OS1 in einer BADGE-Matrix eine erhöhte Affinität zu einem organophilen Fluorhectorit besitzt und sich an der Grenzfläche des OSS und der Matrix konzentriert.^[186, 187] Aus diesem Grunde wurden die Komposite mit oMMT-OS1- bzw. oMMT-OS2-Mischungen in einem BADGE-ODA-Addukt auf synergistische Wirkungen der Nanopartikel zur Förderung einer Desagglomeration untersucht. Als dritte isotrope Komponente wurden wie beim BFDGE-Harz aufgrund der in Kapitel 5.1.2 beobachteten positiven Auswirkungen bezüglich der Mechanik und der Morphologie amorphe SiO₂-Partikel verwendet. Auch hier sollten synergistische Effekte zwischen Adduktierung und Bildung von Füllstoffblends für das Potential einer chemischen Exfolierung evaluiert werden.

Eine Änderung der Harz-Matrix von BADGE zu BFDGE führt zu unterschiedlichen Effekten bei der Füllstoffblendbildung. Die Böhmit OS1 und OS2 lassen sich bei Kombination mit einem oMMT je nach konventionellem Harz nicht dispergieren und bilden Mikrophasen aus. Dies ist beim OS2 in beiden Epoxidharzen, beim OS1 lediglich in der BFDGE-Matrix der Fall. Im BADGE wird der Böhmit OS1 in Form von Agglomeraten und Clustern mäßig dispergiert. Der oMMT liegt in Mikrometerausmaßen agglomeriert in der Matrix vor, wobei die Größe in Abhängigkeit von der eingesetzten Harzmatrix und dem Böhmit variiert. Ebenfalls keine Veränderung in der Morphologie erfährt der oMMT in einer BFDGE-Matrix bei

Compoundierung mit SiO₂. Bei Verwendung der konventionellen Harze kann lediglich bei Kombination des oMMTs mit dem Siliziumdioxid in einer BADGE-Matrix das Schichtsilikat positiv in der Morphologie beeinflusst werden. Eine Adduktierung der Epoxidharzkomponenten mit 5 Gew.-% ODA besitzt wiederum eine große Variation der morphologischen Befunde. Beim BADGE führt diese Kompatibilisierungsmaßnahme zu einer Entmischung der Füllstoffe zu riesigen anorganischen Mischphasen. Durch separate Zugabe kurz vor Erreichen des Gelpunktes kann zumindest der Böhmit OS1 sehr homogen dispergiert werden. Der oMMT wird in seiner Form allerdings durch die Adduktierung nicht beeinflusst. Beim Wechsel der Matrix zum BFDGE konnte das OS1 allerdings nicht dispergiert werden. Der Böhmit separierte sich in dem niederviskosen Harz zu Mikrophasen. Einen Unterschied ist in diesen Systemen allerdings beim oMMT festzustellen. Durch die simultane Blendbildung der Füllstoffe wird die starke Desagglomeration und Delamination des Silikates verhindert, wogegen bei separater OS1-Zugabe diese lediglich abgeschwächt werden. Der oMMT ist in diesen Füllstoffcompounds wesentlich desagglomerierter dispergiert, als im konventionellen BFDGE, wobei vereinzelt exfolierte Schichten zu identifizieren sind. Bei der Verwendung des Böhmits OS2 konnte keine homogene Dispergierung der isotropen Komponente beobachtet werden. Trotz separater Zugabe konnte dieser weder in der BADGE noch in der BFDGE-Matrix stabil dispergiert werden. Eine Compoundierung des oMMT-SiO₂-Füllstoffblends wirkt sich lediglich beim konventionellen BADGE-Harz positiv aus, indem der oMMT kleinere Agglomerate und somit eine bessere Morphologie zeigt. Im BFDGE oder im Falle der Adduktierung wird keine Veränderung oder nur eine Verhinderung der Homogenisierung und Delamination beobachtet.

Im Gegensatz zu den jeweiligen oMMT-Kompositen führt die Kombination mit den isotropen Komponenten zu einer Absenkung der T_gs. Eine Ausnahme stellt das System aus oMMT und Siliziumdioxid in einer konventionellen BFDGE-Matrix. Hier kann der T_g durch das SiO₂ gesteigert werden, wobei die Temperaturen bei variierendem Silika-Gehalt unregelmäßig schwanken. Im Falle der Böhmit führen diese in den meisten Fällen zu einer füllstoffanteilabhängigen Absenkung. Nur bei Verwendung geringer Mengen an OS1 in den nicht-adduktierten Matrices führt die Blendbildung zu einem etwas stärkeren Abfall der T_gs, bleiben dann aber anschließend unabhängig von einer weiteren Erhöhung der OS1-Konzentration. Die thermische Stabilität der Komposite ist dabei abhängig von der chemischen Natur der isotropen Komponenten. Die isotropen Füllstoffe verschieben bei den

thermogravimetrischen Analysen die Onsettemperaturen der Hofmann-Eliminierung aufgrund einer Barrierewirkung gegenüber den Zersetzungsprodukten zu höheren Temperaturen. Dies ist im Falle der adduktierten BFDGE-Matrix in Kombination mit den SiO_2 -Partikeln so stark ausgeprägt, dass kein definierter Onset mehr ermittelt werden kann, sondern ein langsamer aber stetiger Masseverlust zu verzeichnen ist. Im Gegensatz zu den SiO_2 -Partikeln, welche keinen Einfluss auf die Zersetzung der Organik (Matrix und Modifikatoren) haben, verursachen die Böhmiten OS1 und OS2 eine frühere Zersetzung dieser Bindungen.

Eine sehr große Varianz haben die verschiedenen Systeme in den Einflüssen auf die Mechanik (Vgl. Abbildung 5.47 und Abbildung 5.48).

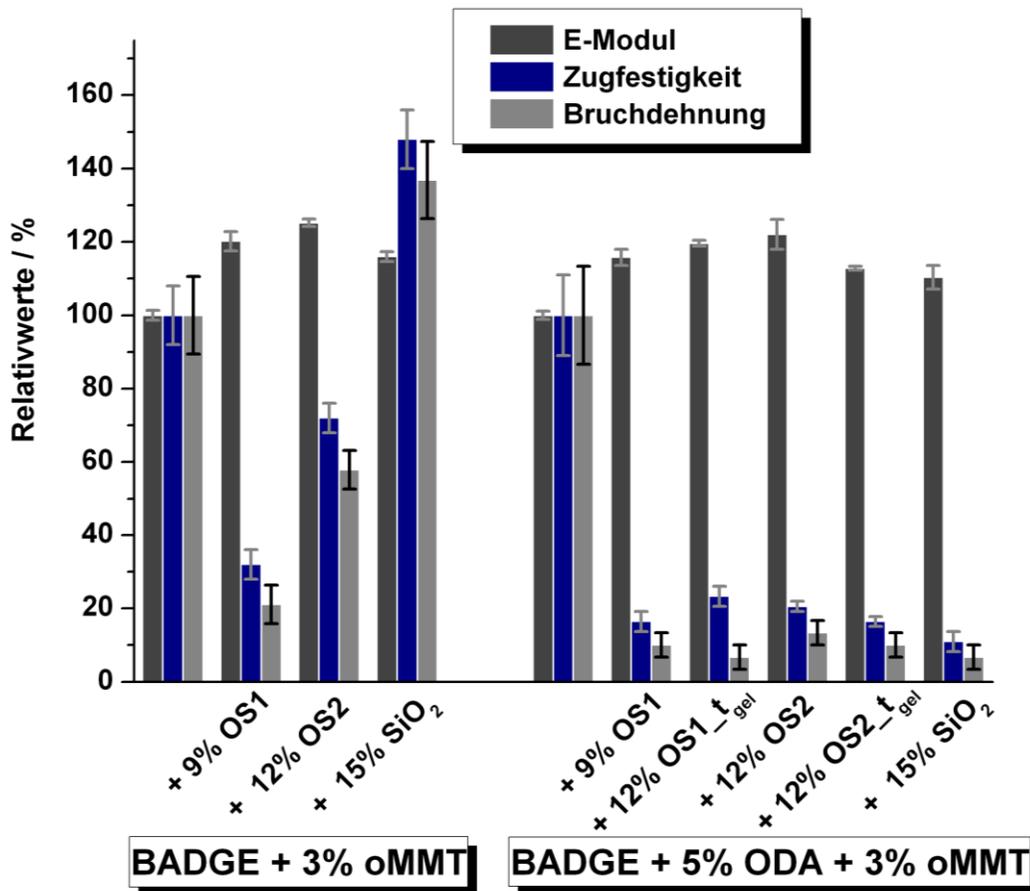


Abbildung 5.47: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der BADGE-Compounds mit Füllstoffblends. Linker Block: Konventionelles BADGE-Harz; Rechter Block: ODA-adaptiertes Harz; Aufgetragen sind die Proben mit jeweils höchstem compoundingbarem Füllstoffanteil.

Generell wird mit Erhöhung des Füllstoffanteils eine Versteifung der Materialien beobachtet, das anhand der erhöhten E-Modulwerte detektiert wird. Eine weitere allgemein gültige Aussage kann über die Zugfestigkeiten und die Bruchdehnungen gezogen werden, da bei einer Adduktierung in

allen Fällen bei einer Erhöhung der Füllstoffmenge diese Werte abgesenkt werden. Beim Ausmaß dieser Versprödung ist allerdings der Böhmit OS1 vom Böhmit OS2 zu unterscheiden. Weitere Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften sind neben der verwendeten Matrix auch die unterschiedlichen Verfahrensweisen.

Es ist entscheidend, ob im Vorfeld die Matrix adduktiviert wurde. Eine Adduktivierung an den BADGE ist mechanisch betrachtet ungünstig. Hier brechen die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen sehr stark ein und dies nicht nur bei Kombination des oMMTs mit den Böhmiten sondern auch mit dem Silikafüllstoff. Beim konventionellen BADGE-Harz führt das OS1 ebenfalls zu einer stärkeren Eigenschaftsverminderung.

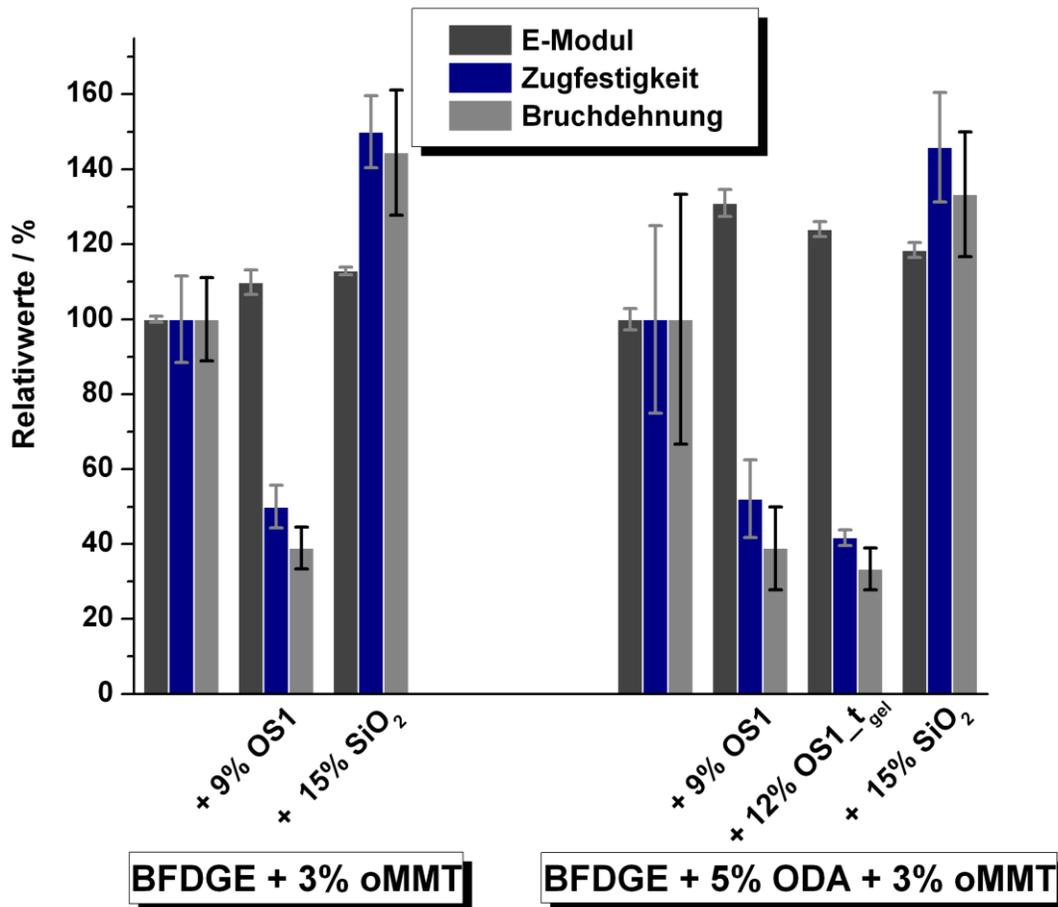


Abbildung 5.48: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der BFDGE-Compounds mit Füllstoffblends. Links: Konventionelles BFDGE-Harz; Rechts: ODA-adaptiertes BFDGE-Harz; Aufgetragen sind die Proben mit jeweils höchstem compoundierbaren Füllstoffanteil.

Im Falle des BFDGE-Harzes ist festzuhalten, dass eine Adduktivierung im Vergleich zum konventionellen Harz keinen großen Einfluss bezüglich der Festigkeits- und der Bruchdehnungstendenz hat. Eine simultane Erhöhung aller drei untersuchten mechanischen

Kenngrößen wird durch die Zugabe des Siliziumdioxids erzielt. Die maximal erzielte Erhöhung von σ_{Max} liegt zwischen 27 % und 50 % sowie für die Bruchdehnung zwischen 33 % und 50 % und ist dabei abhängig vom verwendeten System.

6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Die Untersuchungen in dieser Arbeit waren bezüglich der Thematik in zwei Schwerpunkte untergliedert. Einerseits war die rein chemische Exfolierung eines octadecylammonium-modifizierten Montmorillonits (oMMT) in einer Epoxidharzmatrix Ziel dieser Arbeit, andererseits sollten durch die Blendbildung von isotropen Partikeln (Böhmit; SiO₂) mit dem oMMT neue organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Basis von Epoxidharz mit hohen Anorganikanteilen hergestellt werden.

6.1 Chemische Exfolierung organophiler Schichtsilikate in Epoxidharzen

Eine quantitative Exfolierung von Schichtsilikaten in einer Epoxidharzmatrix ist bisher nur durch lösungsmittelunterstützter Ultraschallbehandlung in der Literatur bekannt.^[86-88, 90] Zur Realisierung einer chemischen Exfolierung in einer Bisphenol-A-Diglycidylether- (BADGE) bzw. einer Bisphenol-F-Diglycidylether-Matrix (BFDGE) wurden zwei Wege verfolgt und untersucht (vgl. Abbildung 6.1, Strategie A). Der erste Ansatz war eine kombinierte Interkalation (Co-Interkalation) von epoxidiertem Sojabohnenöl (ESO) in einen octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit (oMMT). Durch *Erlor* war bekannt, dass eine Interkalation des epoxidierten Sojabohnenöls (ESO) und eines organophilen Modifikators zu Dryblends mit einer größeren Schichtaufweitung führt. Neben dieser Schichtaufweitung werden zudem funktionelle Gruppen in den Zwischenschichtraum eingeführt, die mit dem Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA), dem Härter, reagieren können. Darüber hinaus bietet dieses Verfahren aufgrund der flexiblen Struktur des ESO die Möglichkeit, neben der erhofften Exfolierung gleichzeitig der durch den oMMT verursachten starken Versprödung entgegen.^[110]

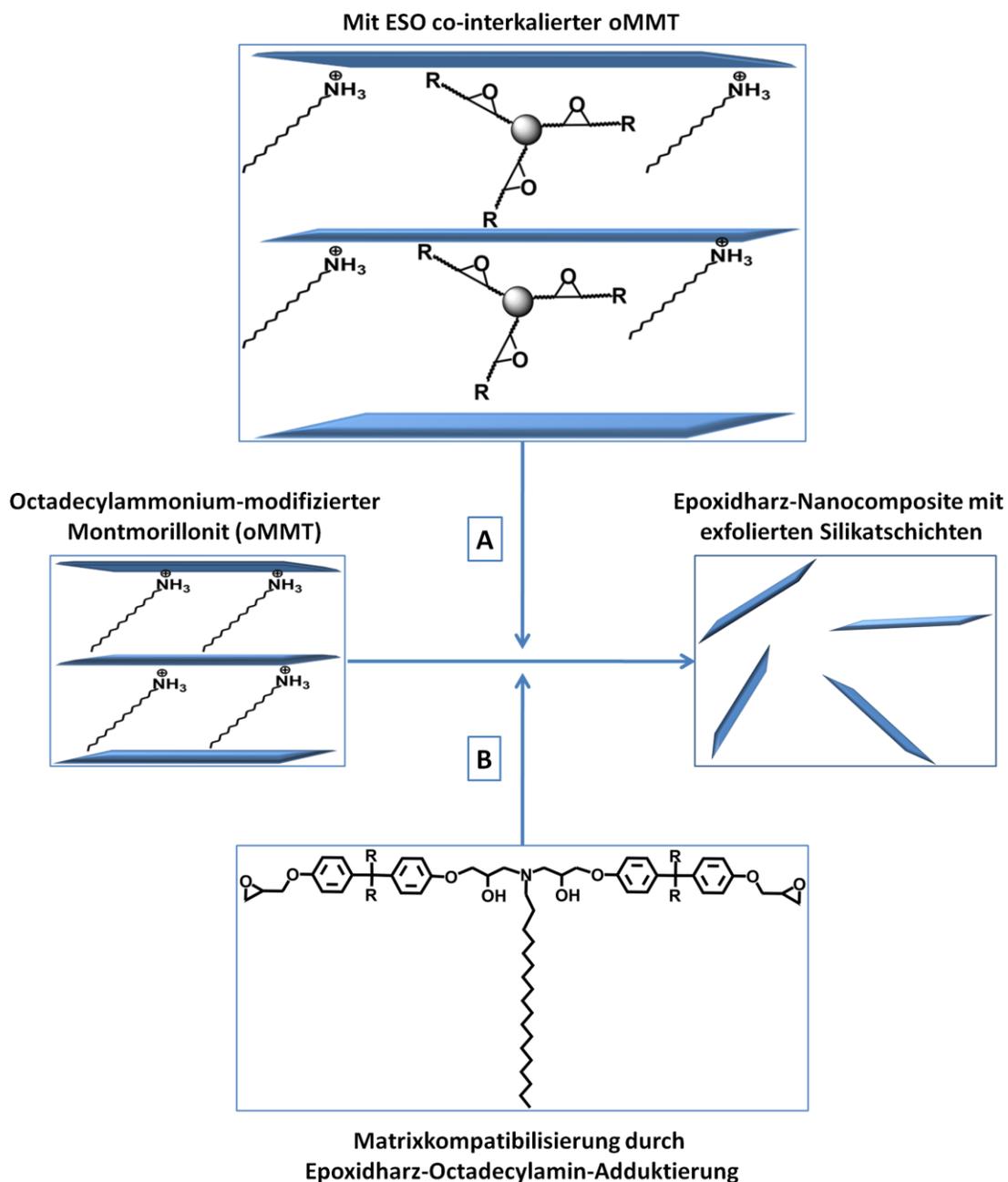


Abbildung 6.1: Verfolgte Strategien zur chemischen Exfolierung eines organophilen Montmorillonits. A: Interkalation von epoxidierten Sojabohnenöl in den organophilen Montmorillonit („Co-Interkalation“); B: Matrixkompatibilisierung durch Adduktierung des zur Organophilierung des Schichtsilikates verwendeten Octadecylamins an die Epoxidharzkomponente.

Das zweite verfolgte Konzept war die Kompatibilisierung der Matrix mit dem oMMT durch Anpassung der Matrixpolarität (s. Strategie B der Abbildung 6.1). Da es sich bei dem Benchmark-Füllstoff um einen octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit handelt, lag eine Modifizierung der Matrix mit einem analogen C₁₈-Rest nahe. Folglich wurde hierfür das primäre Octadecylamin (ODA) für die Adduktierung eingesetzt, welches mit den Oxirangruppen

des Harzmaterials reagieren konnte. Durch das so entstandene Addukt wurde die Polaritätswechselwirkung zwischen Matrix und organophilen Schichtsilikat optimiert und eine Exfolierung begünstigt.

6.1.1 Epoxid-ESO-Dryblend-Nanokomposite

Dieses Kapitel beinhaltet die Herstellung von oMMT-ESO-Dryblends durch Co-Interkalation von ESO in den oMMT (s. Abbildung 6.2).

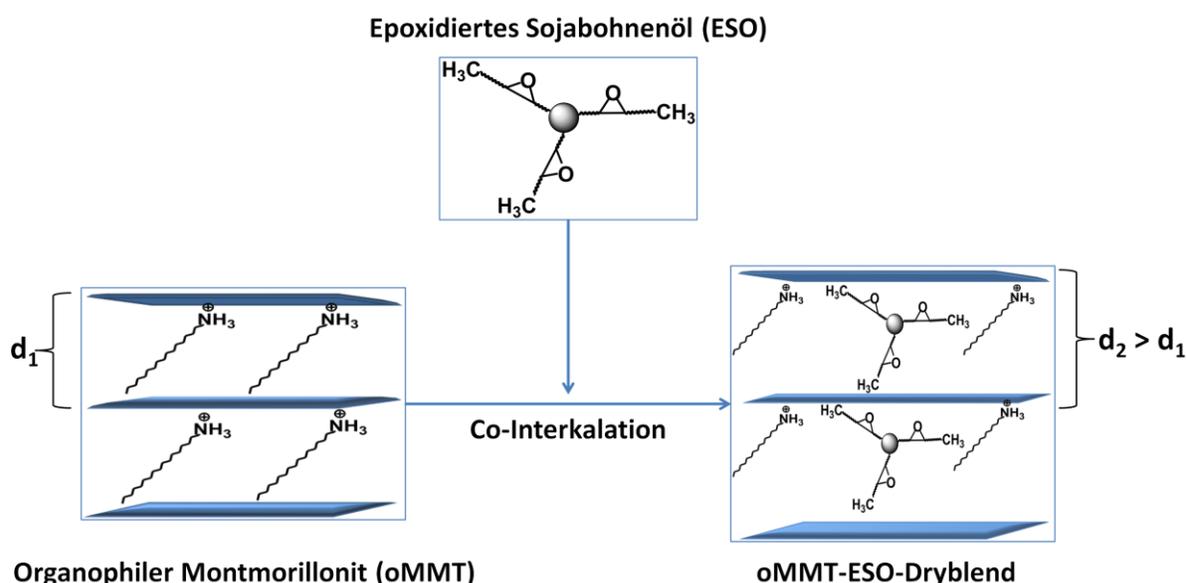


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der oMMT-ESO-Dryblends durch Co-Interkalation von ESO in einen organophilen Montmorillonit.

Die Co-Modifizierung wurde in zwei Ansatzgrößen, einem Scale-Up auf Basis von 750 g oMMT und einem kleineren Ansatz ausgehend von 250 g oMMT durchgeführt, die technisch bedingt zu zwei unterschiedlichen ESO-Anteilen im Dryblend führten (s. Kapitel 3). Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, dass das zugegebene ESO nicht vollständig auf das Schichtsilikat aufgezogen war, wodurch die effektiven ESO-Anteile kleiner ausfielen (s. Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Übersicht der zugegebenen ESO-Menge und dem tatsächlich auf das Schichtsilikat aufgezogenen Anteil ESO im Dryblend.

Masse oMMT [g]	zugetropfes ESO [Gew.-%]	Effektiver ESO-Gehalt [Gew.-%]	Probenbezeichnung
250	40	25	DB(25%)
750	25	13,5	DB(13,5%)

Eine Interkalation des ESOs wurde anhand einer Schichtaufweitung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie belegt. Die Aufweitung korrelierte hierbei mit dem ESO-Anteil: Je höher dieser war, desto größer ist der Schichtabstand. So konnte durch die Darstellung der Dryblends der Schichtabstand von 2,6 nm im oMMT auf 3,6 nm [DB(13,5%)] bzw. 3,9 nm [DB(25%)] gesteigert werden.

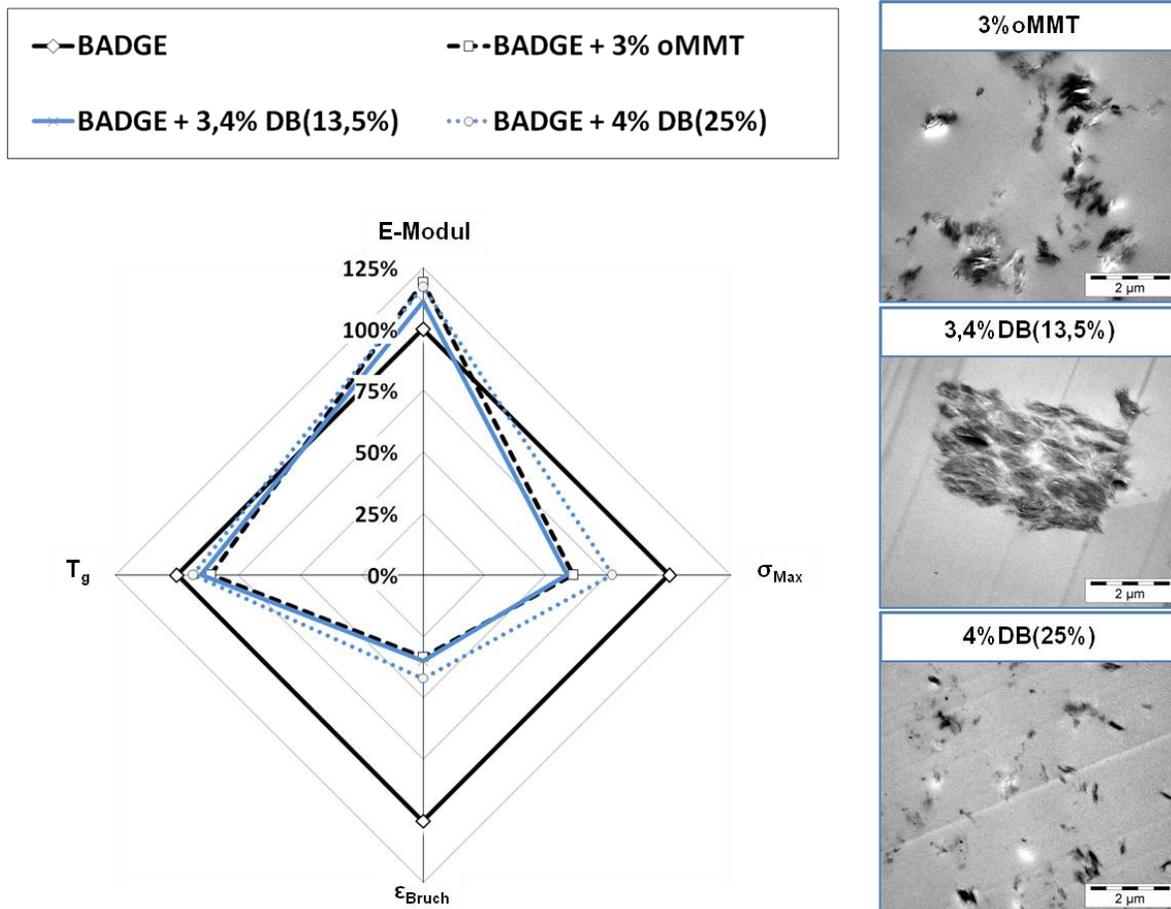


Abbildung 6.3: Morphologien (rechts) und mechanische und thermische Eigenschaftsprofile von BADGE-Kompositen mit oMMT und ESO-oMMT-Dryblends unterschiedlichen ESO-Anteils. Die Füllstoffmenge wurde so gewählt, dass jeweils 3 Gew.-% oMMT enthalten waren.

Mit den ESO-oMMT-Dryblends (ESO Gehalt 13,5 Gew.-%, bzw. 25 Gew.-%) wurden Compounds auf Basis des Bisphenol-A-Diglycidylethers (BADGE) hergestellt und mit konventionellen BADGE-oMMT-Compounds verglichen. Die Morphologie der Silikat-Partikel im Komposit war ebenso wie die Schichtaufweitung im Dryblend stark von der Menge an ESO abhängig. Geringere Mengen (~13,5 Gew.-%) führten im Vergleich zum oMMT zu einer verstärkten Agglomeration, während bei einem ESO-Anteil von ca. 25 Gew.-% das Schichtsilikat deutlich stärker desagglomeriert vorlag und die Partikeldimension unterhalb 1 μm lag (s.

Abbildung 6.3). Die Compoundierung des BADGE-Harzes mit den Füllstoffen führte mit steigendem Anorganikgehalt (jeweils 3, 6 und 12 Gew.-% oMMT-Anteil) zur Versteifung des Materials. Durch die Versteifung trat gleichermaßen auch eine Versprödung des Materials ein, wodurch Bruchdehnung und Zugfestigkeit stark abnahmen. Beim Vergleich der verschiedenen Füllstoffe untereinander war die angestrebte flexibilisierende Wirkung durch das ESO eingetreten. Mit steigendem ESO-Gehalt im Dryblend konnte der Verlust an σ_{Max} , sowie an ϵ_{Bruch} reduziert werden. Dies ist in Abbildung 6.3 anhand der Compounds mit 3 Gew.-% oMMT-Gehalt, d.h. 3,4 Gew.-% DB(13,5%) bzw. 4 Gew.-% DB(25%) dargestellt. Die Zugabe von 3 Gew.-% oMMT bewirkte eine Versteifung (119 %) des Materials, zog allerdings eine Versprödung mit sich, wodurch die Zugfestigkeit (61 %) und die Bruchdehnung (33 %) verringert wurden. Wurde der oMMT durch einen ESO-oMMT-Dryblend (3,4 Gew.-%) mit einem ESO-Gehalt von 13,5 Gew.-% ersetzt, hatte dies eine Verschlechterung des Steifigkeits-Festigkeits- bzw. Steifigkeits-Bruchdehnungs-Verhältnisses zur Folge. σ_{Max} (59 %) und Bruchdehnung (35 %) verringerten sich wiederum in derselben Größenordnung, während die Steigerung des E-Moduls auf 111 % geringer als beim Compound mit 3 Gew.-% oMMT ausfiel. Durch Erhöhung des ESO-Anteils im Dryblend auf ~25 Gew.-% konnten die mechanischen Eigenschaften bezüglich der Steifigkeits-Festigkeits-Bilanz bzw. des Steifigkeits-Bruchdehnungs-Verhältnisses gesteigert werden. Der Compound mit 4 Gew.-% DB(25%), was einem oMMT-Gehalt von 3 Gew.-% entsprach, besaß mit 117 % eine Versteifung, die in etwa derjenigen des Compounds BADGE_3oMMT entsprach. Durch das Ersetzen des oMMTs durch den mit 25 Gew.-% ESO co-interkalierten Dryblend konnte allerdings die durch den oMMT verursachte Verminderung der Zugfestigkeit (77 % vs. 61 %) und der Bruchdehnung (42 % vs. 33 %) verringert werden.

Durch die Verwendung eines ESO-oMMT-Dryblends mit einem ESO-Anteil von 25 Gew.-% konnte die Homogenisierung und Desagglomeration von Schichtsilikatpartikeln in einer Epoxidharzmatrix auf rein chemischem Wege verbessert werden. Durch die Co-Interkalation wiesen die Compounds eine bessere Steifigkeits-Festigkeits-Bilanz bzw. ein besseres Steifigkeits-Bruchdehnungs-Verhältnis, als diejenigen des oMMTs auf. Somit ist mit diesem Dryblend ein Füllstoff entwickelt worden, der für die Compoundierung von Epoxidharz-Schichtsilikat-Kompositen attraktiv ist. Es konnte gezeigt werden, dass für die Homogenisierung der Anteil des ESOs im Dryblend eine entscheidende Rolle spielt. Bei einem geringen ESO-

Gehalt von 13,5 Gew.-% war die Dispergierung der Partikel schlechter als diejenige des Benchmarks. Somit sind weitere Untersuchungen zur Rolle des ESO, insbesondere in Bezug auf den Gehalt im Dryblend notwendig. Durch Variation des ESO-Anteils muss evaluiert werden, ab welchem Anteil an ESO im Dryblend die Dispergierung der Partikel verbessert werden kann und ob eine Steigerung des Anteils > 25 Gew.-% möglich ist und inwiefern sich dies auf die Morphologie auswirkt.

6.1.2 oMMT-Nanokomposite auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharze

Die zweite verfolgte Strategie zur chemischen Exfolierung basierte auf einer Verbesserung der Kompatibilität zwischen der Matrix und dem oMMT (Strategie B der Abbildung 6.1). Durch kovalente Anbindung des zur Modifizierung des Schichtsilikats verwendeten Octadecylamins an die Matrixkomponente sollte die Polarität der Matrix vermindert und so eine konstruktive Wechselwirkung bewirkt werden (s. Abbildung 6.4).

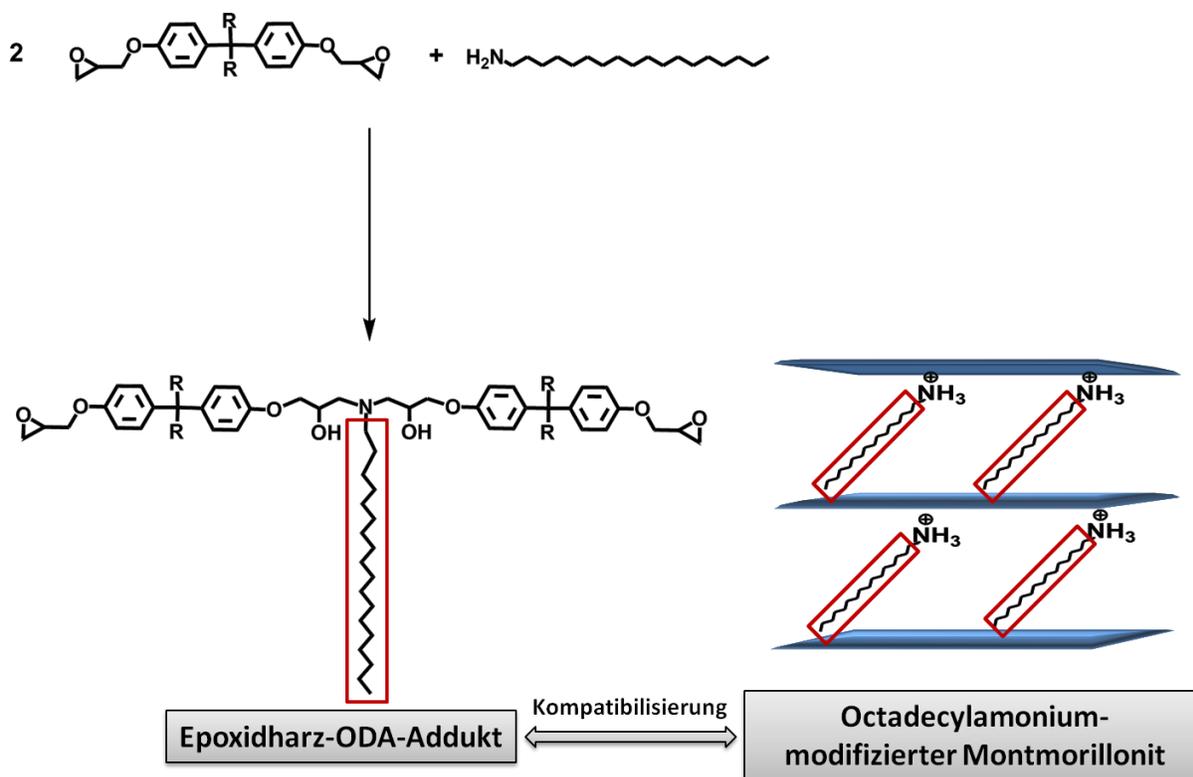


Abbildung 6.4: Schema zur Polaritätsanpassung durch Adduktierung der Harzkomponente mit dem zur Organophilierung des oMMTs eingesetzten Amins.

Zunächst wurde der Einfluss der Adduktierung durch Variation der eingesetzten ODA-Menge anhand einer Formulierung auf Basis eines BFDGE-Harzes und 3 Gew.-% oMMT untersucht. Hierzu wurden Compounds mit 1; 2,5; 5; 10 und 15 Gew.-% ODA dargestellt und charakterisiert.

Eine Erhöhung des ODA-Anteils in der Formulierung bewirkte eine zunehmend höhere Viskosität, wodurch ab einem ODA-Gehalt von 10 Gew.-% ein Dispergieren des Füllstoffes nicht mehr mittels Hochschermischer (Ultra-Turrax®) möglich war. Das mangelnde Dispergiervermögen führte zu einer erschwerten Interkalation, was sich bei einem ODA-Anteil von 15 Gew.-% durch einen mittels WAXS-Messungen feststellbaren Schichtabstand von ca. 3,8 nm bemerkbar machte, während in den restlichen Compounds Schichtabstände ≥ 6 nm vorlagen (keine Reflexe im WAXS detektierbar). Ein zu hoher Anteil an ODA und die damit verbundene starke Quellung erwies sich ebenso in den TEM-Aufnahmen als kontraproduktiv für die Dispergierung (s. Abbildung 6.5). Ein geringerer ODA-Anteil von ≤ 5 Gew.-% führte hingegen im Vergleich zum ODA-freien Benchmark zu keiner Veränderung der Morphologie. Eine sehr gute Homogenität desagglomerierter Silikatpartikel und delaminierter Silikatschichten, zeigte eine Adduktierung des BFDGE-Harzes mit 5 Gew.-% ODA. Das Silikat konnte hier teilweise exfoliiert werden und es existierten nur wenige Primärpartikel, die in der Regel Durchmesser kleiner 1 μm aufwiesen.

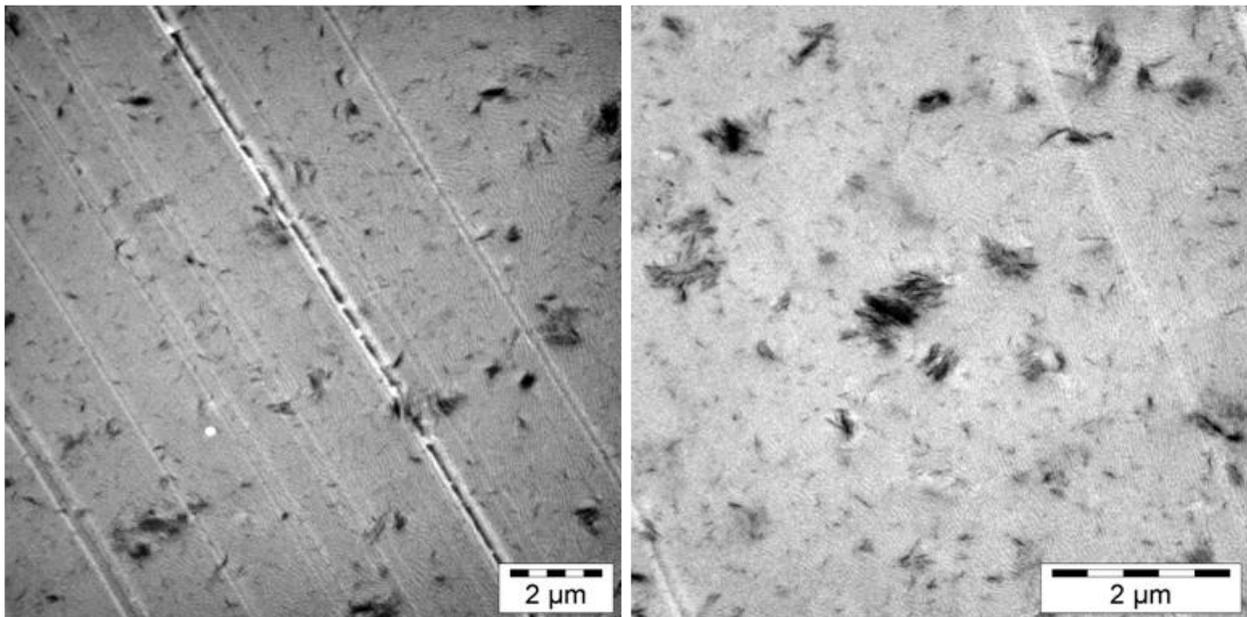


Abbildung 6.5: TEM-Aufnahmen des mit 5 Gew.-% ODA-adduktierten BFDGE-Compounds mit 3 Gew.-% oMMT-Füllung (MW-P-78); (Maßstab jeweils 2 μm).

Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich der Morphologien, sowie der ermittelten mechanischen Kenngrößen und Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des ODA-Anteils in einer BFDGE-Matrix.

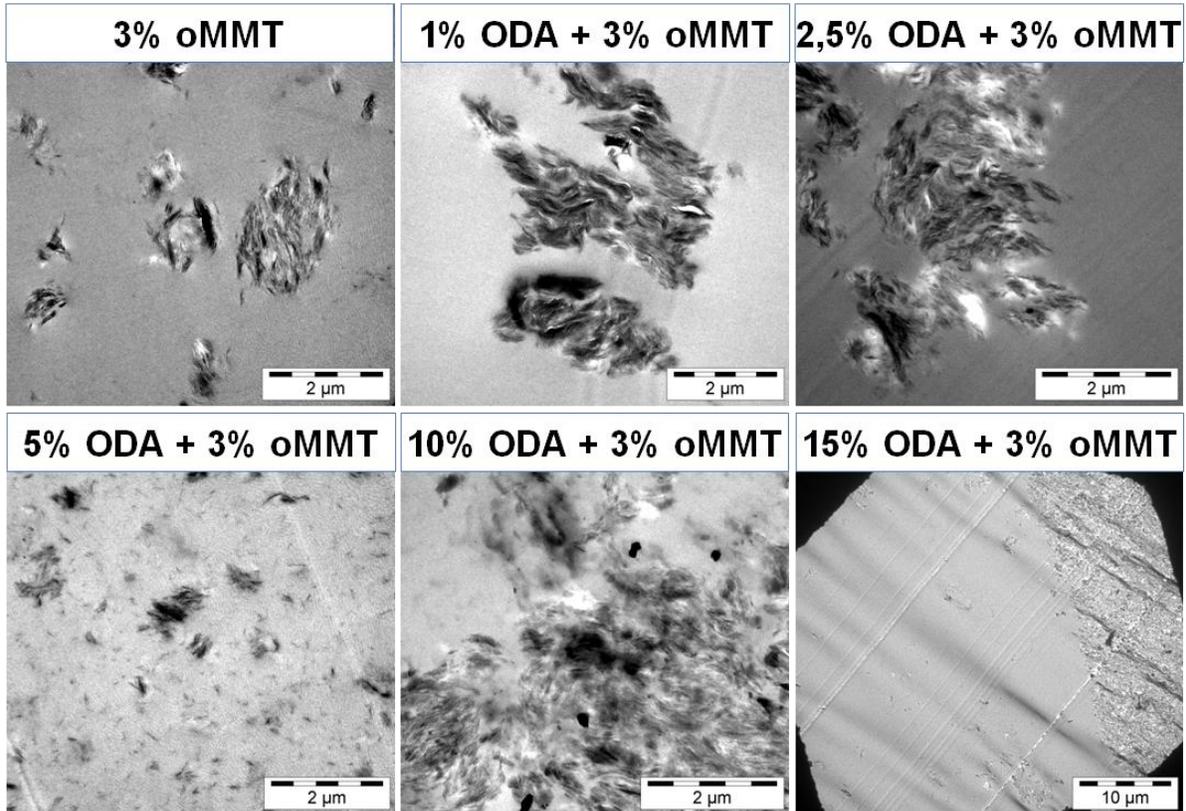
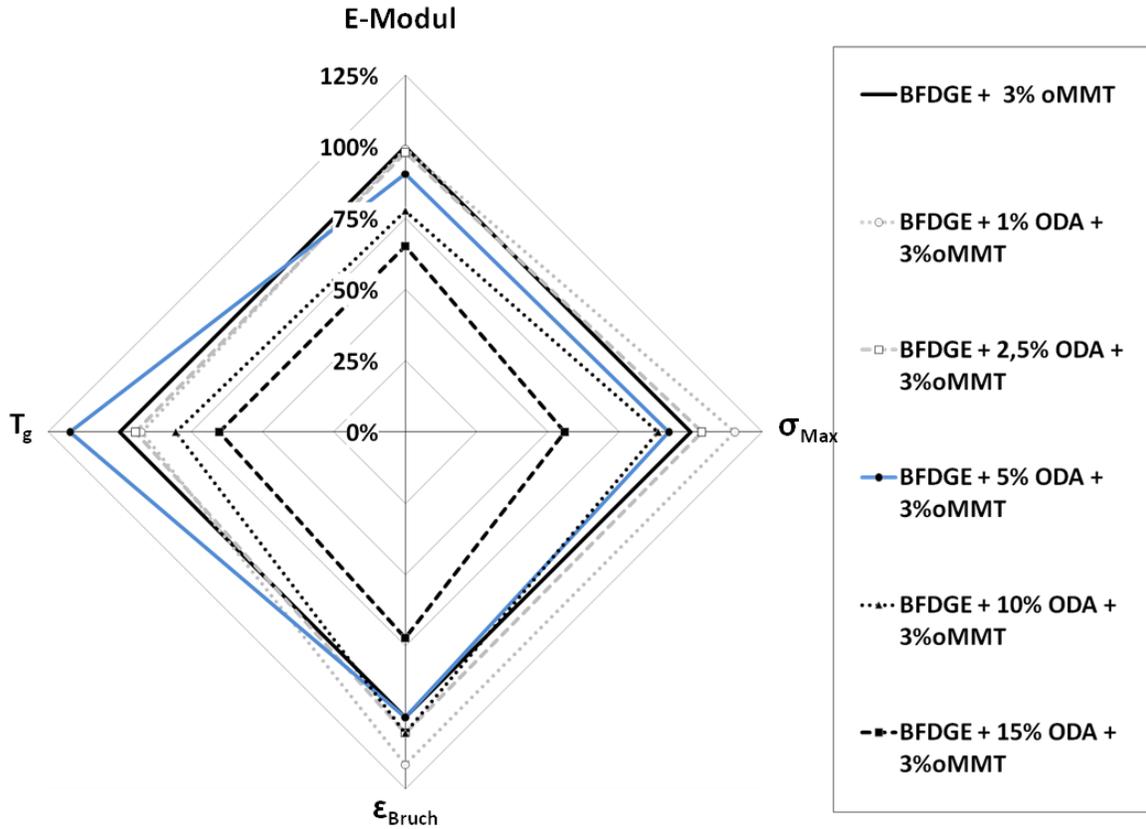


Abbildung 6.6: TEM-Aufnahmen: Morphologien, sowie mechanische und thermische Eigenschaftsprofile von BFDGE-Kompositen mit oMMT und variierendem ODA-Anteil zur Adduktierung.

Durch die Compoundierung des Schichtsilikates in eine Epoxidharz-Matrix wird der Glasübergang des Materials durch Verringerung der Netzwerkdicke abgesenkt.^[168-170] Dies findet umso ausgeprägter statt, je größer die Partikelagglomerate sind und damit die Ausbildung des Matrix-Netzwerks gestört wird. Durch die Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA konnte diese Absenkung des T_g vermindert werden und der Compound besaß mit 108 °C einen um 16 °C höheren T_g als das adduktfreie ebenfalls mit 3 Gew.-% gefüllte BFDGE-Harz. Der Füllstoff wurde durch die Adduktierung wesentlich homogener dispergiert und lag teilweise exfoliert in der Matrix vor. Die gesteigerte Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der Matrix führte zu einer Verminderung der Segmentbeweglichkeit in der Partikelperipherie, wodurch zusammen mit der sehr homogenen und guten Dispergierung der Partikel zusätzliche physikalische Vernetzungspunkte entstanden. Somit wurde die Glasübergangstemperatur im Vergleich zum adduktfreien oMMT-Komposit gesteigert.^[194-196] Bei einer geringeren ODA-Menge war die Wechselwirkung nicht ausreichend und führte zu einem Glasübergang, welcher mit 85 – 87 °C etwas unterhalb des Bereichs des ODA-freien Systems lag (92 °C). Ein höherer Anteil führte aufgrund der flexibilisierenden Wirkung des ODA und der schlechten Dispergierung des Silikats hingegen zu einer starken Absenkung auf bis zu 60 °C.

Der relative Vergleich der mechanischen Eigenschaften der adduktierten oMMT-Compounds mit dem Benchmark zeigt, dass das ODA die Versteifung mit zunehmendem Anteil verringerte und somit als Flexibilisator fungierte. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung wurden zunächst durch geringe Mengen an ODA erhöht. Bei 5 Gew.-% ODA lagen die Werte leicht unterhalb des Benchmarks. Die Probe mit 5 Gew.-% ODA-Adduktierung wurde auf Grund der homogenen Füllstoffverteilung auf das Potenzial zur Verminderung von elektrischen Erosionen getestet. Durch das Schichtsilikat konnte die elektrische Festigkeit deutlich gesteigert und die max. Erosionstiefe auf ca. (57 ± 23) % des reinen Epoxidharzes reduziert werden.

Eine analoge Adduktierung eines höher viskoserer Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol-A (BADGE) mit 5 Gew.-% ODA zeigte, dass die Adduktierung nicht beliebig auf unterschiedliche Harze anwendbar ist. In Abbildung 6.7 sind die Morphologien mit und ohne Adduktierung der beiden Harze sowie die zugehörigen mechanischen Kenngrößen und Glasübergänge zum Vergleich aufgetragen.

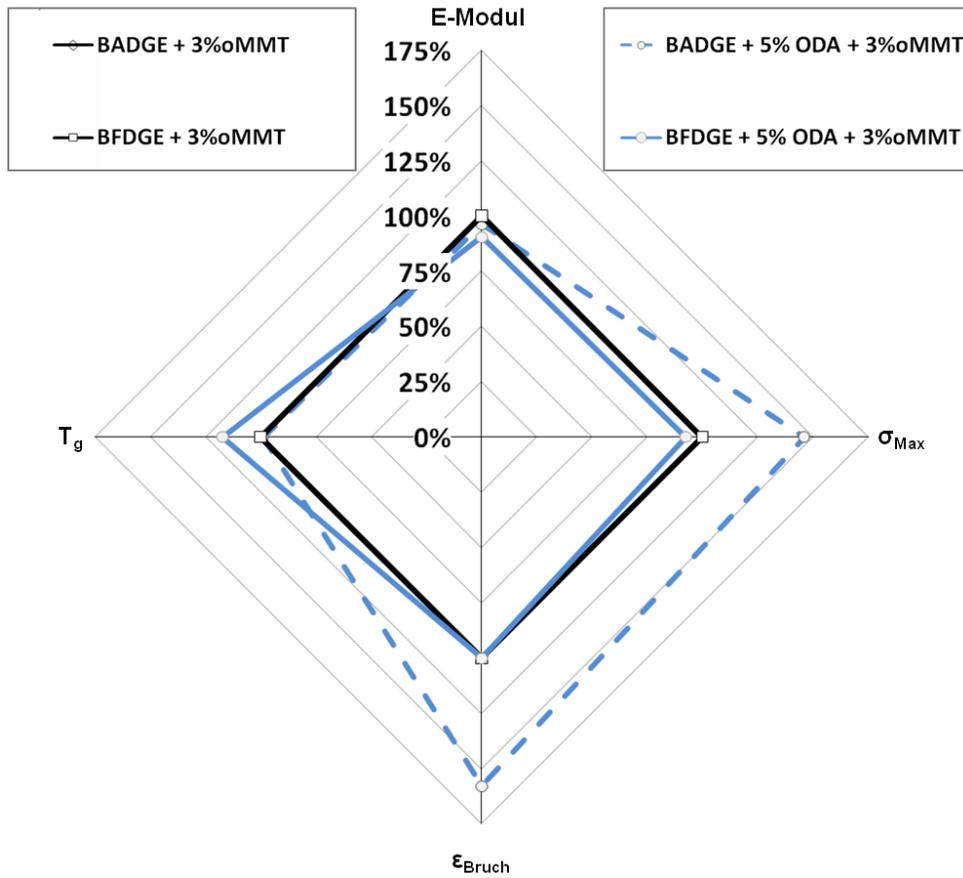
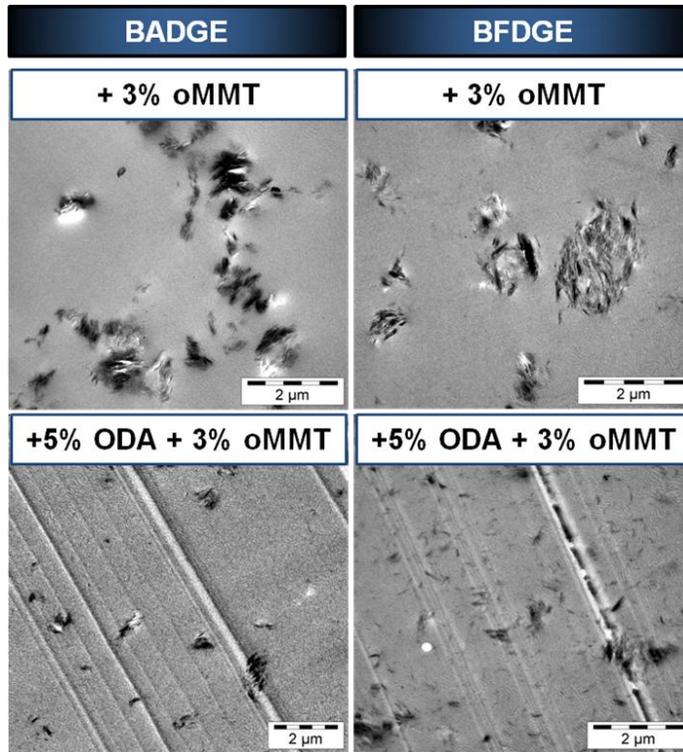


Abbildung 6.7: Mechanische Eigenschaften und Glasübergangstemperatur der oMMT-Komposite (3 Gew.-%) mit und ohne ODA-Adduktierung; Vergleich BADGE vs. BFDGE. Gezeigt sind die zugehörigen TEM-Aufnahmen mit einem jeweiligen Maßstab von 2 μm .

Beim BADGE-Harz konnte die Homogenisierung nicht wie beim BFDGE erzielt werden. Die Agglomerate konnten etwas in ihrer Größe reduziert werden, jedoch fand keine Delamination statt. Durch die höhere Viskosität wird eine Exfolierung verhindert und die Wechselwirkung zwischen der adduktierten Matrix und den Alkylresten des Silikatmodifikators (Zwischenschichttraum) ist eingeschränkt. Es entstanden somit keine physikalischen Vernetzungspunkte und die Netzwerkdicke wurde durch die Füllstoffpartikel abgesenkt, was in einer annähernd gleichen Glasübergangstemperatur resultierte (106 °C [adduktfrei] bzw. 107 °C [ODA-Addukt]). Der E-Modul wurde wie im BFDGE-Analogon etwas vermindert, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung aber im Vergleich zum konventionellen oMMT-Compound auf > 150 % gesteigert. Bezüglich der thermischen Stabilität konnten keine Einflüsse der Adduktierung festgestellt werden.

Durch die Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA an das BFDGE-Harz konnte für die Compoundierung mit einem oMMT (3 Gew.-%) abhängig vom Harz eine bisher auf rein chemischen Weg einzigartige Desagglomeration erzielt werden. Einzelne Schichtpakete und exfolierte Einzelschichten wurden sehr homogen in der Matrix dispergiert. Allerdings zeigte sich, dass dies von der Viskosität der Formulierung abhängig ist. Bei Verwendung von höher viskosen Systemen, wirkt sich die Adduktierung in wesentlich geringerem Umfang auf die Morphologie aus, jedoch eröffnet sich dann eine neue Möglichkeit dem Verlust an Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei Compoundierung mit organophilen Schichtsilikat entgegen treten zu können.

6.2 Isotrop / anisotrope Füllstoffblends

Neben dem Ziel eine Exfolierung von organophilen Schichtsilikaten in Epoxidharzen rein chemisch zu bewirken, war die Bildung und Untersuchung von Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe Bestandteil dieser Arbeit. Es sollte evaluiert werden, ob durch die Zugabe isotroper Füllstoffkomponenten die Dispergierung des oMMTs verbessert werden kann und darüber hinaus ein höherer Füllstoffgehalt realisierbar ist. Zur Darstellung der Füllstoffblends wurden der organophile Montmorillonit bzw. der Dryblend (13,5 Gew.-% ESO-Gehalt) mit Böhmitpartikeln bzw. amorphen SiO₂-Partikeln kombiniert (s. Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Eingesetzte Füllstoffe und ihre Modifizierungen und Aspektverhältnisse (Schichtsilikate; oben) bzw. Korngrößen D₅₀ (unten).

Füllstoff	Füllstoff-Typ	Modifizierung	L/D-Verhältnis D ₅₀ [nm]
oMMT	Organophiler Montmorillonit	Octadecylammonium	200 – 400 (L/D)
DB(13,5%)	Organophiler Montmorillonit	Octadecylammonium + ESO	200 – 400 (L/D)
Disperal OS1	Böhmit	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	10
Disperal OS2	Böhmit	<i>p</i> -Alkylbenzolsulfonsäure	10
Nanopol XP 20/0319	Sphärische SiO ₂ -Partikel (Dispersion in <i>i</i> -PrOH)	Silanisiert	20

Besonders im Vordergrund war die Fragestellung, ob sich die Füllstoffe selektiv aneinander anlagern (s. Abbildung 6.8 links unten) oder unabhängig voneinander in der Matrix dispergieren lassen (rechts unten). Neben etwaiger Einflüsse auf die Füllstoffdispergierung sollte weiterhin untersucht werden, ob sich die mechanischen Kennwerte additiv aus den Einzelkomponenten zusammensetzen und somit vorhersagbar sind, oder ob sich diese ohne erkennbaren Zusammenhang aus den jeweiligen Füllstoffanteilen zusammensetzen.

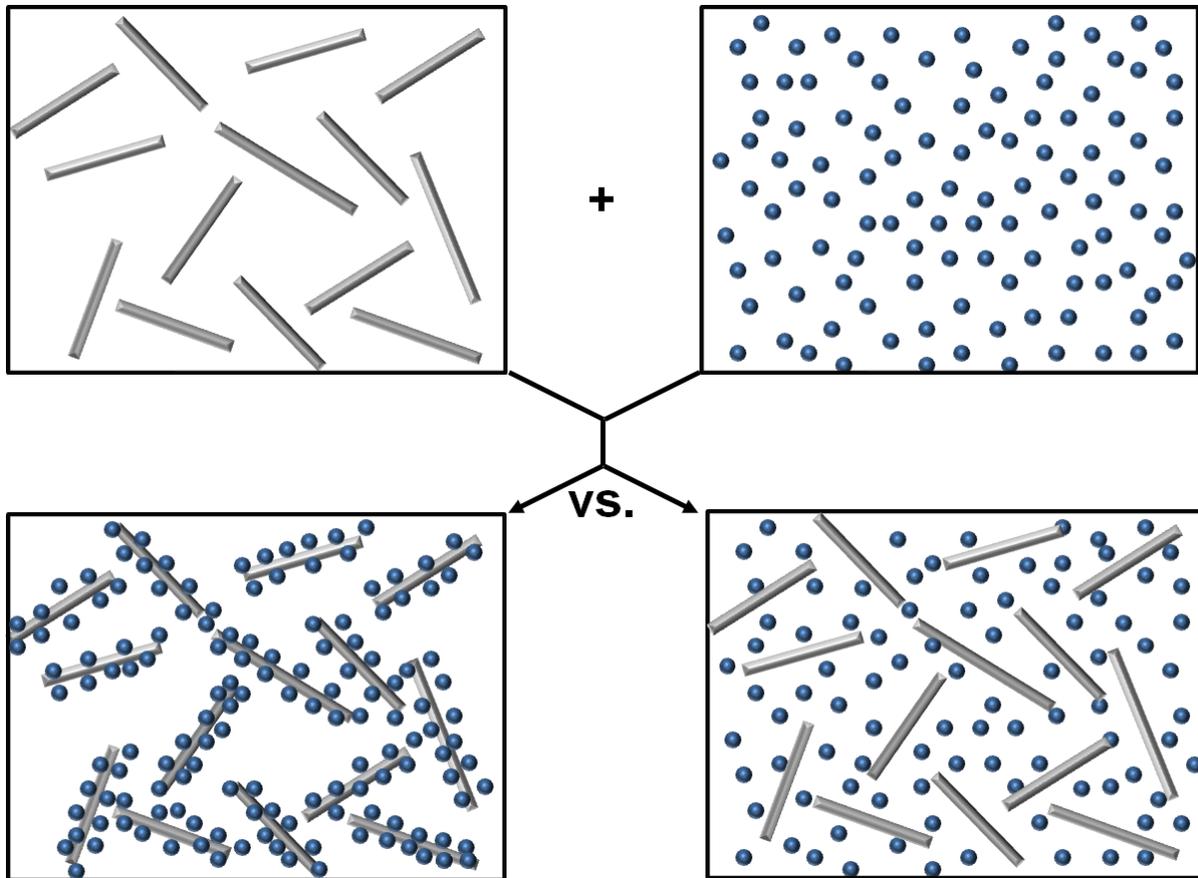


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der möglichen Morphologien bei Kombination isotroper und anisotroper Füllstoffe (Idealfall der vollständigen Exfolierung der anisotropen Füllstoffkomponente).

6.2.1 Füllstoffblends auf Basis von Epoxid-ESO-Dryblend-Nanokompositen

Im ersten Teil der Arbeit konnten zwei Ansätze vorgestellt werden wodurch eine Desagglomeration und teilweise Delamination vom organophilen Schichtsilikat bewerkstelligt wurde. Aufbauend auf dem ESO-oMMT-Dryblend wurden Füllstoffblends mit *para*-Toluolsulfonsäure-modifiziertem Böhmit OS1 (*Sasol*) und amorphen SiO₂-Nanopartikeln Nanopol XP 20/0319 (*i*-PrOH-Dispersion; *nanoresins AG*) compoundingiert. Die Materialien wurden mit Compounds des oMMTs auf Basis des Octadecylammoniums verglichen. Die Darstellung der Dryblend-Compounds erfolgte ausgehend vom Scale-Up-Dryblend mit 13,5 Gew.-% ESO-Gehalt. Eine Übersicht der mechanischen Eigenschaften, der Glasübergangstemperaturen und der Morphologien sind anhand der Füllstoffblends mit höchstem Anorganik-Anteil, die in den jeweiligen Silikat-Systemen mit beiden isotropen Füllstoffen erzielt werden konnten, in Abbildung 6.9 dargestellt. Als Benchmark-System wurden die Compounds ohne isotropen Füllstoff ausgewählt. Diese enthalten 3 Gew.-% oMMT bzw. 3,4 Gew.-% DB(13,5%) (\cong 3 Gew.-% oMMT).

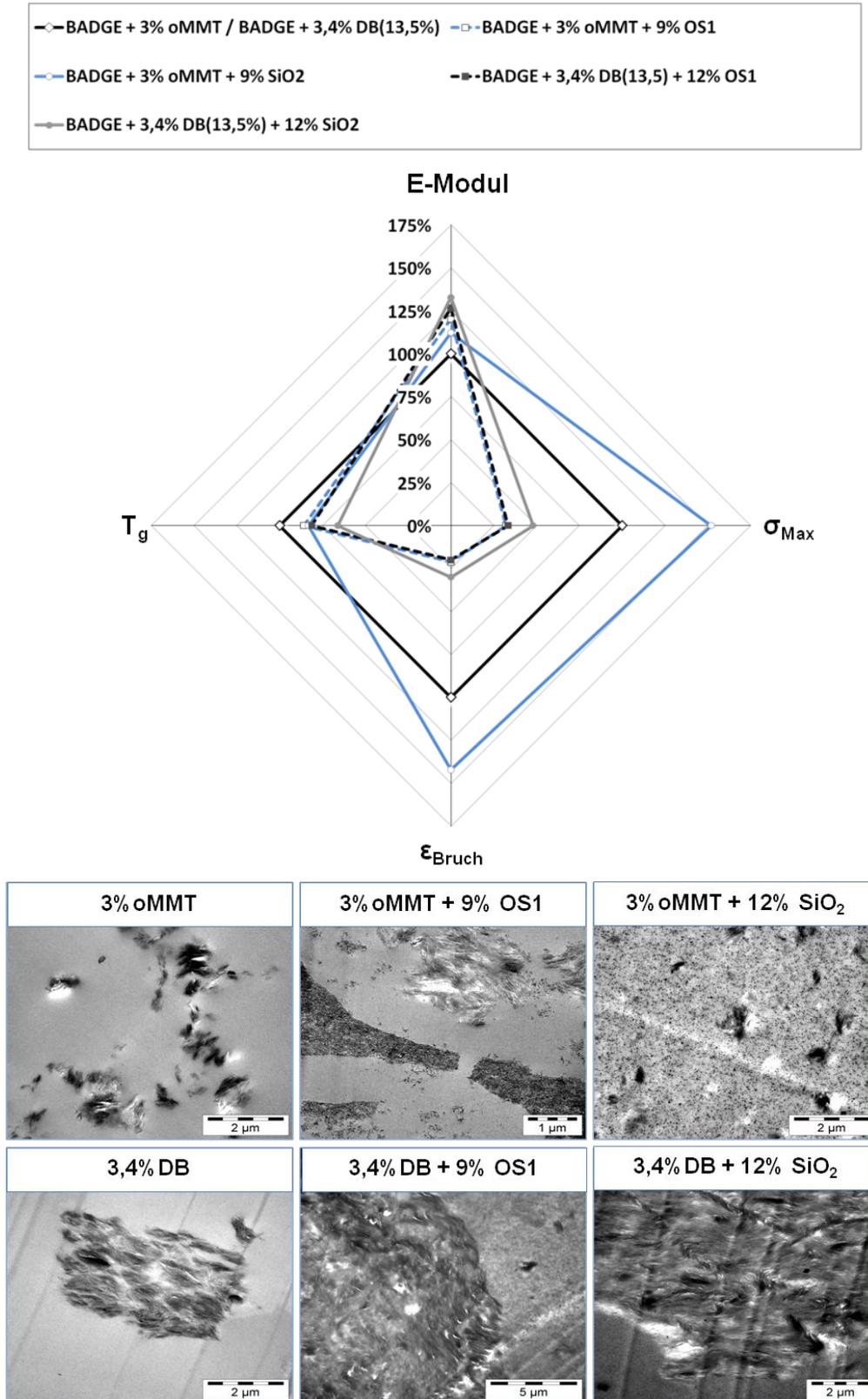


Abbildung 6.9: Übersicht und Vergleich der mechanischen Eigenschaften, der Glasübergangstemperaturen und der Morphologie einiger repräsentativer Compounds mit Füllstoffblends auf Basis von oMMT (3 Gew.-%) bzw. einem ESO-oMMT-Dryblend (3,4 Gew.-%; 13,5% ESO-Gehalt) und dem Böhmit OS1 bzw. SiO₂-Partikeln.

Bei der Bildung der Füllstoffblends wirkten sich die isotropen Partikel unterschiedlich auf die Morphologie der Schichtsilikat-Komponenten aus. Der Böhmit führte zu einer verschlechterten Desagglomeration der schichtartigen Füllstoffe, wobei dieser Effekt beim Dryblend wesentlich stärker ausgeprägt war. Der Dryblend lag agglomeriert mit Durchmessern im zweistelligen Mikrometerbereich vor. Die SiO₂-Partikel hingegen hatten einen unterschiedlichen Einfluss auf die Morphologie der Silikat-Komponenten. Während bei der Verwendung des Dryblends hier ebenfalls eine schlechte Desagglomeration vorlag, verbesserte sich beim oMMT dies und das Schichtsilikat lag homogener in der Matrix verteilt vor.

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen war bezüglich der Zersetzungstemperatur der Ammoniumkopfgruppe des Silikat-Tensids bei beiden isotropen Füllstoffen dieselbe Tendenz zu beobachten. Der Onset war in Abhängigkeit der isotropen Füllstoffmenge zu höheren Temperaturen verschoben. So betrug der Onset bei einer Menge von 12 Gew.-% Böhmit OS1 ca. 210 °C bzw. lag bei 12 Gew.-% SiO₂-Partikeln bei 233 °C, während beim Compoundieren der Schichtsilikatkomponente ohne isotropen Füllstoff die Hofmann-Eliminierung bei ca. 180 °C mittels TGA ermittelt wurde. Dieser verzögerte ermittelte Onset des Abbaus beruhte auf die durch die isotropen Partikel entstehende Diffusionsbarriere und somit dem verzögerten Entweichen der gasförmigen Abbauprodukte, wobei die Barrierewirkung beim Füllstoffblend oMMT-SiO₂ aufgrund der morphologischen Synergie am größten war. Einen unterschiedlichen Einfluss besaßen die Nanofüllstoffe bei der Zersetzung der organischen Bindungen (Matrix, Modifikatoren). Der Böhmit führte mit steigendem Anteil, wie schon von *Gatos* in Polyurethan-Latex-Systemen beobachtet wurde, zu einem früheren Abbau.^[161] Die SiO₂-Partikeln hatten hingegen keinen Einfluss auf die Zersetzung der Matrix und des Modifikators. Eine weitere thermische Charakterisierung fand durch Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) bezüglich des Glasübergangs statt. Die Glasübergangstemperatur wurde durch die Zugabe der isotropen Füllstoffe etwas abgesenkt. Dies fand im Falle des Böhmits unabhängig von dessen Anteil im Füllstoffblend statt. Beim Einsatz des SiO₂ hingegen war die Absenkung des T_g abhängig von der isotropen Füllstoffmenge.

Bei den mechanischen Eigenschaften war durch die Erhöhung des Füllstoffgehalts der isotropen Partikel der E-Modul erhöht. Diese Versteifung war, mit Ausnahme bei den Kompositen der oMMT-SiO₂-Mischung, nur in Verbindung mit einem starken Zugfestigkeits- und Bruchdehnungsverlust erzielt worden. Bei den Böhmithaltigen Kompositen war dieser Effekt stärker

ausgeprägt als beim Siliziumdioxid. Bei der Kombination des organophilen Montmorillonits mit den SiO₂-Partikeln konnte eine simultane Erhöhung des E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung im Vergleich zum Benchmark-Compound, einem mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten BADGE-Harz erhalten werden. Bei Vergleich der mechanischen Füllstoffblendeigenschaften mit denjenigen der Compounds der einzelnen Füllstoffkomponenten konnte keine additive Zusammensetzung der Werte beobachtet werden. Bei Kombination der Füllstoffe veränderten sich wie bereits erwähnt die Morphologien der einzelnen Füllstoffkomponenten und besaßen somit unterschiedliche Grenzflächenwechselwirkungen wodurch eine kombinatorische Voraussage der Blendeigenschaften nicht mehr möglich war.

Anhand der Analytikergebnisse konnte gefolgert werden, dass sich die Co-Interkalation von ESO in einem octadecylammonium-modifizierten Montmorillonit nicht als Komponente für einen Komposit-Werkstoff aus Epoxidharz und Füllstoffblends eignete. Weder mit modifiziertem Böhmit, noch mit amorphen SiO₂-Nanopartikeln ließ sich die erwünschte Dispergierung und Delamination im Komposit erreichen, was sich in den verschlechterten mechanischen Kenngrößen widerspiegelte. Sehr vielversprechend ist die Kombination aus einer SiO₂-Dispersion (*i*-PrOH) mit oMMT. Durch einen Matrixaustausch in Anwesenheit des organophilen Schichtsilikats konnten diese ohne Verlust der Homogenität in das Epoxidharz überführt werden und wirkten sich darüber hinaus positiv auf dieses aus. Im Vergleich zu einer alleinigen Compoundierung des Schichtsilikates konnten die mechanischen Eigenschaften erhöht werden. Lediglich der Glasübergang nahm mit steigendem SiO₂-Gehalt ab. Diese Kombination bietet unter der Bedingung, dass der verringerte Glasübergang (86 °C vs. 107 °C) für den Einsatz tragbar ist, eine sehr interessante Alternative zur Verwendung von bisherigen konventionellen Epoxidharz-Schichtsilikaten-Materialien. Gleichzeitig sind diese Systeme ökonomisch effizienter darstellbar.

6.2.2 Füllstoffblends auf Basis Matrix-modifizierter Epoxidharzen

In Kapitel 4 wurde eine vielversprechende Kompatibilisierungsmaßnahme durch Absenkung der Matrixpolarität in Folge einer Adduktierung mit Octadecylamin an die Harzkomponente vorgestellt. Die desagglomerierende und delaminierende Wirkung war hierbei abhängig von der eingesetzten Harzkomponente. Beim BFDGE-Addukt konnte der oMMT sehr gut dispergiert werden und lag in Form von Primärpartikeln $\leq 1 \mu\text{m}$ und teilweise exfolierten Schichten oder delaminierten Schichtpaketen in der Matrix dispergiert vor. Beim BADGE-Addukt konnte dies

nicht beobachtet werden und die Agglomerate wurden nur minimal verkleinert. Aufbauend auf dieser Matrixkompatibilisierung wurden Compounds mit Füllstoffblends hergestellt, um das Potential der ODA-Adduktierung zur Darstellung von Kompositen mit hohem Anteil an fein dispergierten Füllstoffen zu überprüfen. Weiterhin sollte untersucht werden, ob Wechselwirkungen zwischen den isotropen Partikeln und dem oMMT als zusätzliche Triebkraft zu einer Desagglomeration und Delamination beitragen und somit eine chemische Exfolierung verstärkt werden kann. Für die Compoundierung der Füllstoffmischungen wurden der *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierte Böhmit OS1, sowie der *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierte Böhmit OS2 eingesetzt. Als dritter isotroper Füllstoff wurde das amorphe SiO₂ eingesetzt, welches zuvor schon erfolgreich als Füllstoffblend mit dem Benchmark-oMMT in einer BADGE-Matrix zum Einsatz kam. Die Eigenschaften der Komposite mit Füllstoffblends auf Basis ODA-addukturierter-Epoxidharze sind stark abhängig vom eingesetzten Harz (BADGE vs. BFDGE).

Füllstoffblends auf Basis eines ODA-adduktierten BADGE-Harzes

Die Kombination von 3 Gew.-% oMMT mit isotropen Füllstoffen führte in einer BADGE-Matrix zu einer großen Morphologiediversität. Diese Vielfalt war abhängig von der isotropen Komponente, der gegebenenfalls vorliegenden Matrixmodifizierung durch Adduktierung (ODA). Ein sehr komplexes System stellte die Kombination aus oMMT mit dem Böhmit OS1 dar. Die Compoundierung im konventionellen BADGE-Harz führte zu einer unveränderten Morphologie des oMMTs und zu einer mäßigen Dispergierung von OS1-Clustern. Durch die ODA-Adduktierung aus Kapitel 4 wurde diese Morphologie vollständig verändert. Die Erniedrigung der Matrixpolarität führte zu einer Separation der Füllstoffe in riesige, anorganische Mischphasen. Diese Entmischung konnte allerdings durch Vorvernetzung der Formulierung unter Ausschluss des Böhmits bis kurz vor Erreichen des Gelierpunktes verhindert werden. Durch die jetzt erst erfolgende Dispergierung des Böhmits konnte dessen homogene Verteilung im Komposit eingefroren und erhalten werden. Der Böhmit war hier sehr homogen verteilt, allerdings konnte die Morphologie des oMMTs nicht durch die Kombination mit dem Böhmit beeinflusst werden und er lag analog wie im BADGE-Addukt-Compound ohne isotropen Füllstoff vor. Ein einfacheres Verhalten bestand beim Böhmit OS2.

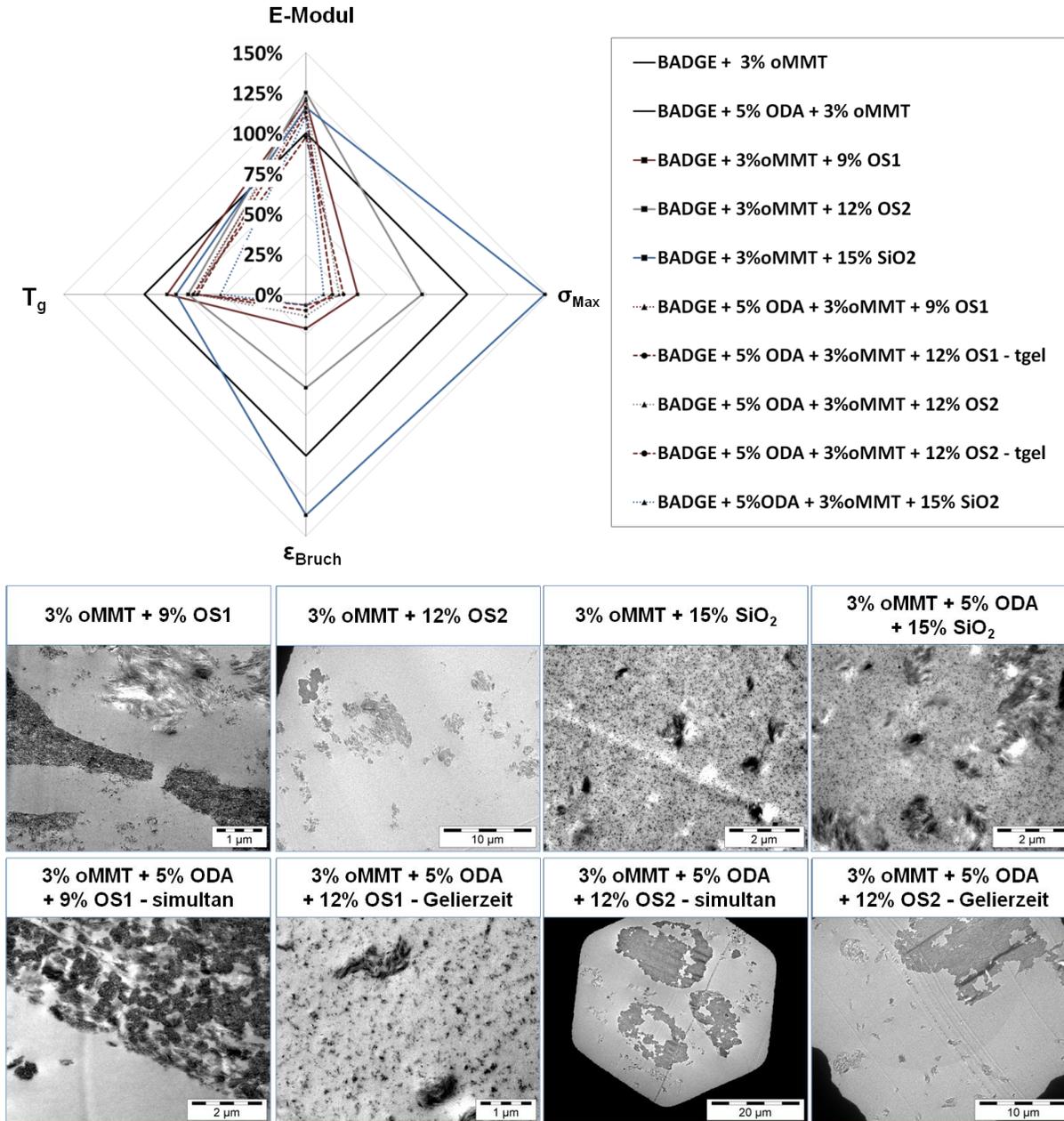


Abbildung 6.10: Übersicht und Vergleich der mechanischen Eigenschaften, der Glasübergangstemperaturen und der Morphologie der BADGE-Compounds mit Füllstoffblends. Abgebildet sind die Proben mit jeweils höchstem compoundingierten Füllstoffanteil.

Dieser war mit dem Epoxidharz in einer Weise inkompatibel, dass er, unabhängig von einer Matrix-Adaption und von einem Vorvernetzen, Mikrophasenseparation aufwies. Synergistische Wechselwirkungen traten bei Kombination des oMMTs mit den Silika-Partikeln auf. Das Siliziumdioxid, welches sich bei alleiniger Compoundingierung nicht stabil dispergieren ließ und sich zu Mikrophasen separierte, konnte bei Blendbildung mit dem oMMT perfekt homogenisiert werden. Auf das Schichtsilikat hingegen wirkte sich die Synergie etwas geringer aus. Der oMMT

konnte etwas desagglomeriert und in Form von Primärpartikeln im Submikrometerbereich homogenisiert werden. Eine Erniedrigung der Matrix-Polarität durch Adduktierung wirkte allerdings dieser Synergie entgegen. Während das SiO₂ noch nahezu perfekt homogenisiert werden konnte, war die Desagglomeration des oMMTs durch die SiO₂-Partikel außer Kraft gesetzt worden und der oMMT lag mit Durchmessern von bis zu mehreren Mikrometern vor. Die thermischen Eigenschaften (Stabilität, Glasübergang) wurden durch die Kombination der isotropen Partikel mit dem oMMT ebenfalls beeinflusst. Durch die Blendbildung mit den isotropen Füllstoffen war der Onset der Tensidersetzung aufgrund erhöhter Barrierewirkung gegenüber den flüchtigen Abbauprodukten der Hofmann-Eliminierung bei höheren Temperaturen registriert. Die thermische Stabilität der organischen Matrix- und Modifikatorenbindungen hingegen nahm mit steigendem Böhmitanteil, analog dem Dryblendsystem ab, während diese bei den Silika-Partikeln unbeeinflusst blieb. Der Glasübergang wurde durch die Zugabe der isotropen Komponenten und daraus resultierender Störung bei der Netzwerkbildung abgesenkt. In der Abbildung 6.10 sind die Änderungen der Glasübergangstemperaturen zusammen mit dem jeweiligen morphologischen Befund der verschiedenen Blend-Komposite mit maximalem Füllstoffanteil dargestellt. Trotz der Erhöhung des E-Moduls ist aufgrund der drastischen Abnahmen der Zugfestigkeiten und der Bruchdehnungen auf unter 25 % der Einsatz der Compounds mit Böhmit als isotropen Füllstoff limitiert. Analoges galt für die Kombination des SiO₂ in einem adduktierendem BADGE-Harz. Sehr interessant war allerdings die Zugabe von sphärischen unmodifizierten SiO₂-Partikeln zu einem konventionellen oMMT-BADGE-Compound. Die Zugabe des Silika führte zu einer simultanen Erhöhung aller untersuchten mechanischen Eigenschaften, wobei die Erhöhung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung mit > 45 % in Bezug auf den zugrundeliegenden oMMT-Compound beachtlich ausfielen. Lediglich der Glasübergang war etwas abgesenkt, wodurch das Einsatzpotential etwas limitiert wird.

Füllstoffblends auf Basis eines ODA-adduktierten BFDGE-Harzes

Ein deutlich einheitlicheres Bild wurde für die Füllstoffblends mit einem BFDGE-Harz gefunden. Der Böhmit OS2 wurde aufgrund der mangelnden Dispergierfähigkeit im BFDGE, die im Vergleich zum BADGE-Harz schlechter ist, nicht weiter zur Darstellung von Füllstoffblends herangezogen. Die Böhmit-Modifikation OS1 konnte ebenfalls nicht hinreichend dispergiert werden.

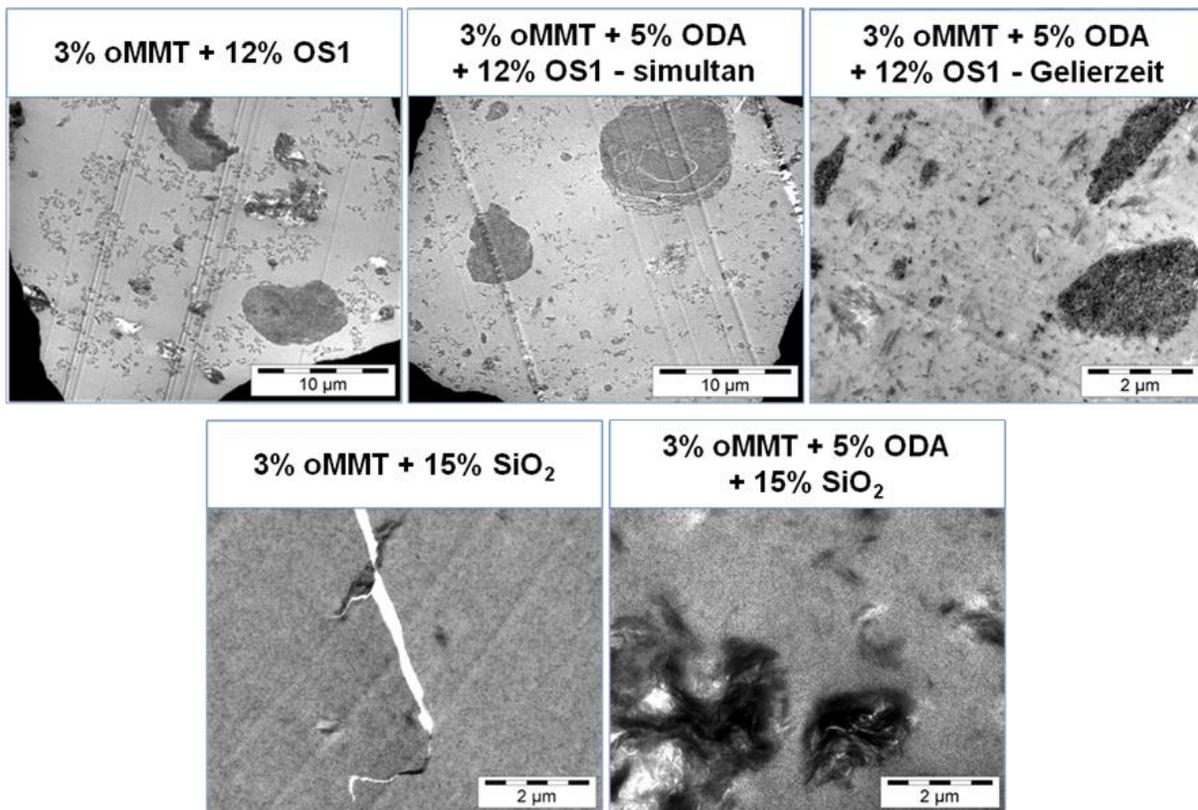
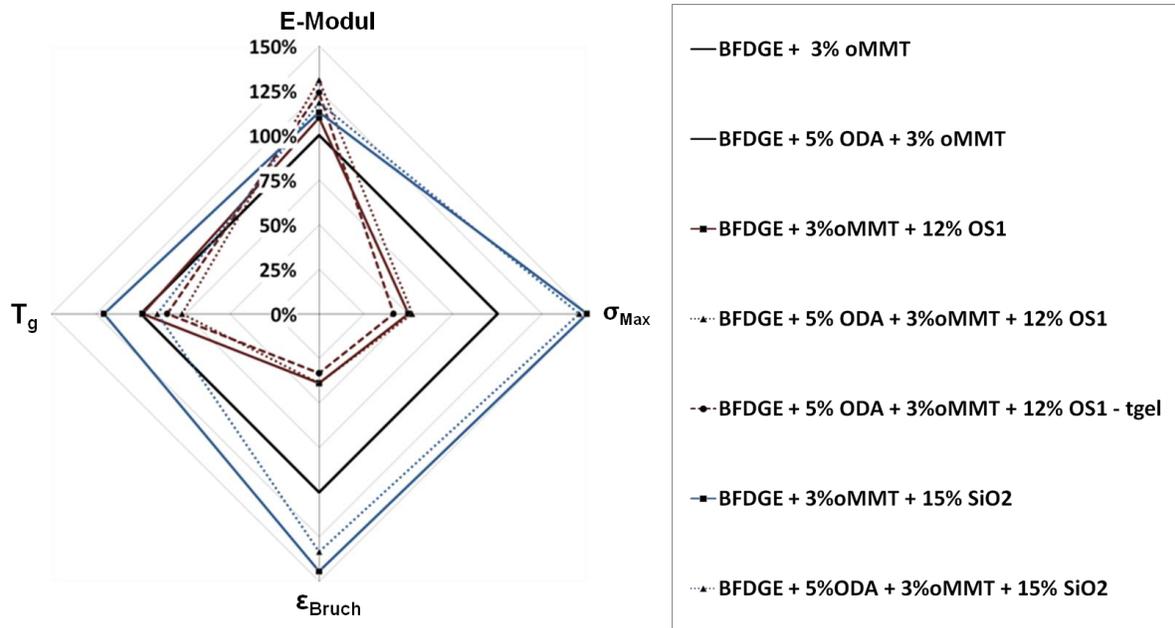


Abbildung 6.11: Übersicht und Vergleich der mechanischen Eigenschaften, der Glasübergangstemperaturen und der Morphologie der BFDGE-Compounds mit Füllstoffblends. Abgebildet sind die Proben mit jeweils höchstem compoundingierten Füllstoffanteil.

Dieser Sachverhalt gestaltete sich unabhängig davon, ob das Harz adduktiert bzw. ob die Formulierung vorvernetzt wurde oder nicht. Statt der homogenen Dispergierung wurde im

Vergleich zum BADGE auch hier eine Mikrophasenseparation beobachtet. Die in Kapitel 4 vorgestellte ODA-Adduktierung, verlor bei Verwendung eines OS1-oMMT-Gemisches die stark desagglomerierende und delaminierende Wirkung. Bei Anwendung des ODA-Konzeptes unter Ausschluss des Böhmits und Zugabe dessen unter Beachtung der Gelierzeit konnte wie bereits erläutert dieser nicht wie in der BADGE-Matrix homogen dispergiert werden. Allerdings griff hier das Adduktierungskonzept, welches sich jedoch geringer wie bei einer OS1-freien Compoundierung auswirkte. Wie in Abbildung 6.11 zu sehen, war der oMMT deutlich stärker desagglomeriert und homogenisiert, als bei dem ODA-freien System. Die SiO_2 -Partikel hatten bei Verwendung des unmodifizierten Harzes keinen Einfluss auf die Morphologie des oMMTs, zeigen allerdings eine hohe Affinität zu den oMMT-Agglomeraten und lagern sich an diese an. Die Blendbildung in einer Matrix mit angepasster Polarität durch ODA-Adduktierung, reduziert die starke Desagglomeration und Delamination des Schichtsilikates. Trotz dieser verminderten Wirkung war auffällig, dass zwischen den SiO_2 -Partikeln einzelne exfoliierte Silikatschichten vorhanden sind.

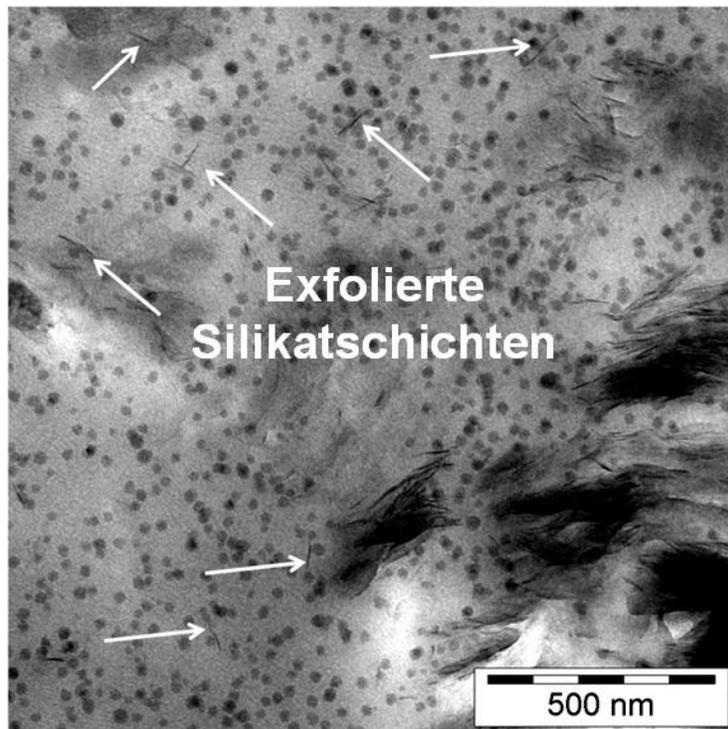


Abbildung 6.12: TEM-Aufnahme de mit ODA-adduktierten BFDGE-Matrix mit 3 Gew.-% oMMT und 6 Gew.-% SiO_2 [MW-P-192]; Maßstab 500 nm.

Beim konventionellen BFDGE-Harz konnte durch die Blendbildung mit Siliziumdioxid eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur erzielt werden, wobei sich diese Erhöhung schwankend im

Bereich zwischen 105 °C und 114 °C befand. Dieses unstete Verhalten war schon von *Liang* und *Yao*^[192, 193] beschrieben und ist auf Änderungen im Freien Volumen der Grenzschicht zurückgeführt. Bei den restlichen Systemen war eine Erniedrigung des Glasübergangs die Folge der Kombination mit den isotropen Partikeln SiO₂ und Böhmit OS1. Bei Betrachtung der thermischen Stabilität wurde wie bei den bereits vorgestellten Füllstoffblends aufgrund der Barrierewirkung gegenüber den Zersetzungsprodukten ein verzögerter Onset der Hofmann-Eliminierung ermittelt. Auffällig war, dass bei den SiO₂-oMMT-Mischungen in einer ODA-adduktierten BFDGE-Matrix keine Tensidzersetzung mit einem definierten Onset mehr ermittelt werden konnte. Die Diffusionsbarriere war so stark, dass anstelle eines scharfen und ausgeprägten Abbaus ein langsamer Masseverlust beobachtet wurde, der bis 250 °C 1,4 - 1,6 % beträgt. Die Stabilität der Matrix und der Modifikatororganik wurde durch den Böhmit mit steigendem Gehalt deutlich abgesenkt. Die Silika-Partikel dagegen besaßen auf die Matrix- und Modifikatorstabilität keinen Einfluss.

Die Probe mit der Kombination aus 3 Gew.-% oMMT und 12 Gew.-% OS1 in einer adduktierten BFDGE-Matrix wies bei elektrischen Teilentladungsbelastungen eine um 70 % verringerte Erosionstiefe auf und war somit für den Gebrauch als Isolationsmaterial durchaus interessant. Auf Grund der mechanischen Eigenschaften ergab sich de facto nur ein sehr geringes Anwendungspotential. Der Böhmit bewirkte eine Versteifung des Materials zwischen 110 % (adduktfreies System) und 131 % (ODA-Adduktierung und simultane Füllstoffzugabe), führte aber zu einem drastischen Abfall der Zugfestigkeit (< 52 %) bzw. der Bruchdehnung (< 39 %). Im Gegenzug dazu waren die Kombinationen aus SiO₂ und oMMT äußerst attraktiv. In den beiden Systemen konnte der E-Modul (13 – 18 %) und gleichzeitig σ_{Max} (~50 %) sowie ϵ_{Bruch} (45 - 50 %) erhöht werden. Beim konventionellen BFDGE-Harz ohne Adduktierung war darüber hinaus der Glasübergang etwas gesteigert und ist somit äußerst interessant als Werkstoff. Eine additive Zusammensetzung der mechanischen Kennwerte aus den Eigenschaftsveränderungen der Compounds bestehend aus den jeweiligen Einzelkomponenten war auch hier nicht zu erkennen.

6.3 Fazit & Ausblick

Die Exfolierung von Schichtsilikaten ist in Epoxidharzen aufgrund der gängigen Verarbeitungsmöglichkeiten duroplastischer Kunststoffe bisher nur durch unattraktive Methoden wie lösungsmittelunterstützter Ultraschallbehandlung möglich.^[86-88, 90]

In dieser Arbeit konnte durch Co-Interkalation eines organophilen Montmorillonits (oMMT) mit einem epoxidiertem Sojabohnenöl (ESO) eine Desagglomeration der Silikatpartikel begünstigt werden. Die homogenisierende Wirkung zeigte eine Abhängigkeit des im oMMT-Zwischenschichtraum enthaltenen ESO-Anteils im Dryblend. So konnte bei einem ersten Dryblend im Kleinmaßstab ein ESO-Gehalt von ca. 25 Gew.-% [DB(25%)] erzielt werden, dessen Compounds sehr homogene desagglomerierte Primärpartikel enthielten. Ein Scale-Up der Dryblend-Synthese hatte verfahrenstechnisch bedingt einen geringeren ESO-Gehalt (ca. 13,5 Gew.-%) zur Folge. Durch Compoundierung mit einem BADGE-Harz zeigte sich, dass der reduzierte ESO-Gehalt sich negativ auf die Desagglomeration auswirkte. Die Agglomerate waren zwar stark aufgelockert, dennoch zu großen Partikel-Verbänden organisiert. Die desagglomerierte Struktur des DB(25%) spiegelte sich ebenfalls im mechanischen und thermischen Eigenschaftsprofil wieder. Der Verlust an Zugfestigkeit und Bruchdehnung und die Verringerung der Glasübergangstemperatur durch die Compoundierung des BADGE-Harzes mit dem oMMT konnte durch den Einsatz des Dryblends bei einer vergleichbaren Versteifung verringert werden.

Durch die Co-Modifizierung eines organophilen Montmorillonits mit epoxidiertem Sojabohnenöl konnte in Abhängigkeit des ESO-Gehalts eine Desagglomeration begünstigt werden. Eine vollständige Exfolierung wurde allerdings nicht erreicht. Weiterführende Arbeiten könnten zeigen, ob eine weitere Steigerung des ESO-Gehalts im Zwischenschichtraum des Silikates eine Exfolierung forcieren kann. Eine besondere Herausforderung ist dabei das Erzielen höherer ESO-Anteile. Dies könnte durch Wiederholung des Co-Modifizierungsprozess anhand eines schon co-interkalierten oMMTs (Dryblend) eine stufenweise Steigerung des ESO-Anteils erreicht werden.

Ein zweiter in dieser Arbeit verfolgter Ansatz zur chemischen Exfolierung war die Kompatibilisierung der Epoxidharzmatrix mit dem oMMT, um so eine Minimierung der Polaritätsunterschiede zu erreichen. Hierfür wurde die Matrixpolarität durch Adduktierung mit Octadecylamin (ODA) erniedrigt. ODA stellt das zur Organophilierung des Montmorillonits korrespondierende Amin dar und sollte somit ideal für die Kompatibilisierung sein. Die Adduktierung wurde durch Variation des ODA-Anteils anhand eines Bisphenol-F-

Diglycidylethers durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass ein ODA-Anteil von 5 Gew.-% eine beträchtliche Steigerung der Desagglomeration und v.a. der Delamination bewirkte. Diese so erzielte Morphologie ist bisher auf rein chemischem Wege, d.h. ohne Verwendung von Ultraschall und Lösungsmitteln, noch nicht in der Literatur beschrieben. Eine Steigerung des ODA-Anteils erwies sich aufgrund einer stark verminderten Dispergierfähigkeit als nachteilig. Der Komposit des Adduktes (5 Gew.-% ODA) auf Basis von 3 Gew.-% oMMT war in den mechanischen Eigenschaften vergleichbar zu dem analogen ODA-freien Compound. Allerdings konnte die Glasübergangstemperatur durch die Reduzierung der Partikelgrößen um ca. 20 °C gesteigert werden. Elektrische Untersuchungen (Toeplersche Gleitanordnung; s. Kapitel 8.8) belegten das Potential von homogen verteiltem Schichtsilikat zur Erhöhung der Teilentladungsbeständigkeit. Die durchschnittliche maximale Erosionstiefe konnte um ca. 43 % vermindert werden. Ein Transfer der Adduktierung mit 5 Gew.-% ODA auf ein höher viskoseres BADGE-System offenbarte, dass die Adduktierung nicht 1:1 auf ein beliebiges Epoxidharz übertragbar ist, sondern sehr komplexen Rahmenbedingungen unterliegt. Die Morphologie konnte durch das ODA kaum beeinflusst werden, allerdings machte sich eine flexibilisierende Wirkung bemerkbar. Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung zeigten bei etwa gleichbleibender Versteifung und Glasübergangstemperatur höhere Werte als ein ODA-freier BADGE-oMMT-Compound mit gleichem Füllstoffanteil.

Durch Adduktierung der Epoxidharzkomponente konnte einerseits die Morphologie eines Schichtsilikat-Komposits wesentlich homogenisiert werden, andererseits die mechanischen Eigenschaften sehr stark verbessert werden. Inwiefern eine Beeinflussung der genannten Eigenschaften stattfindet, ist von der eingesetzten Matrix abhängig. Die unterschiedliche Wirkung wird hierbei der Viskosität zugeschrieben, da eine Exfolierung vor der Gelierung erfolgen muss und somit die Morphologie bei einem niederviskoserem Harz stärker beeinflussbar ist. Wie stark die Exfolierung durch z.B. Reduzierung und Anpassung der Viskosität oder durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst bzw. optimiert werden kann bedarf weiteren Untersuchungen. Durch die Möglichkeit ein Schichtsilikat in einer Epoxidharzmatrix delaminieren und exfolieren zu können, eröffnet die vorgestellte Prozessführung einen einfachen, sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten, hoch interessanten Weg zur Darstellung von Epoxidharz-Schichtsilikat-Kompositen.

Epoxidharz-Schichtsilikat-Compounds haben den Nachteil, dass hohe Füllstoffanteile nicht einfach zu realisieren sind. Die Homogenisierung nimmt mit zunehmendem Schichtsilikatanteil ab, was sich in einer Vergrößerung der Agglomerate und somit in einer Reduzierung der Partikel-Matrix-Grenzfläche im Verhältnis zum Füllstoffvolumen äußert. Des Weiteren ist eine starke Versprödung der Materialien die Folge, so dass sie sich unter mechanischen Aspekten nicht als mechanisch belastbare Werkstoffe eignen. Aufgabe des zweiten Teils dieser Arbeit war die Darstellung neuartiger Compounds auf Basis von Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe, ausgehend von 3 Gew.-% oMMT als anisotrope Komponente. Weiterhin sollte überprüft werden, ob die Zugabe die Dispergierung des oMMTs verbessern kann und ob die mechanischen Eigenschaften dieser Compounds sich aus den Werten der Komposite der Einzelkomponenten zusammensetzen.

Ein erster Ansatz war die Kombination des entwickelten Dryblends mit dem *para*-Toluolsulfonsäure-modifizierten Böhmit OS1, sowie amorphen SiO₂-Partikeln (*i*-PrOH-Dispersion) in einer BADGE-Matrix. Eine Verbesserung der Eigenschaften konnte durch die Kombination des oMMTs mit dem Siliziumdioxid erzielt werden. Die Homogenisierung des Schichtsilikates wurde verbessert und die mechanischen Eigenschaften konnten im Vergleich zum reinen oMMT-Compound wesentlich gesteigert werden. Eine Kombination des Dryblends und des oMMTs (Benchmark) mit dem Böhmit führte zu einer wesentlich schlechteren Dispergierung der Schichtsilikat-Komponenten. Auch die Kombination des Dryblends mit den SiO₂-Partikeln zeigte denselben Effekt auf die Dispergierung der Schichtsilikatpartikel. Die mechanischen Eigenschaften verschlechterten sich darüber hinaus deutlich in der Steifigkeits-Zugfestigkeits- bzw. Steifigkeits-Bruchdehnungsbilanz.

Weitere Füllstoffmischungen wurden anhand der Matrixkompatibilisierung durch ODA-Adduktierung untersucht. Auch hier hatte der Böhmit OS1 und darüber hinaus der *para*-Alkylbenzolsulfonsäure-modifizierte Böhmit OS2 eine Verschlechterung der Eigenschaften in den resultierenden Compounds zur Folge. Des Weiteren wurde festgestellt, dass eine Kombination des Böhmit OS1 und des oMMTs in einer ODA-adduktierten BADGE-Matrix sich zu großen gemischten Füllstoffphasen separiert. Es konnte hier aber gezeigt werden, dass eine getrennte Füllstoffcompoundierung, d.h. Zugabe der isotropen Komponente kurz vor Erreichen des Gelierpunktes ein wirksames Mittel zur Homogenisierung der Füllstoffe ist. Allerdings konnte die oMMT-Morphologie im Vergleich zum böhmitfreien Compound nicht verbessert

werden. Bei Verwendung des BFDGE-Harzes konnte der Böhmit nicht homogenisiert werden, allerdings wurde bei Separation der Füllstoffzugabe das Schichtsilikat erneut stark desagglomeriert und homogen in der Matrix dispergiert. Eine Untersuchung auf die Teilentladungsbeständigkeit verdeutlichte die Wirksamkeit einer Erhöhung des Füllstoffanteils durch die Blendbildung mit dem Böhmit. Die mittlere maximale Erosionstiefe konnte um ca. 70 % reduziert werden. Allerdings besitzt auch dieses Material, wie alle Compounds auf Basis der oMMT-Böhmit-Blends, stark reduzierte Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen. Die Mischung des oMMTs mit den SiO₂-Partikeln stellte sich mit Ausnahme des adduktierten BADGE-Harzes als ein sehr vielversprechendes Füllstoffsystem dar. Durch die Compoundierung des Siliziumdioxids in oMMT-Epoxidharz-Kompositen konnten die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden. Somit ist diese Methode eine vielversprechende Alternative zur Herstellung von Werkstoffen auf Basis von Epoxidharzen und organophilen Schichtsilikaten.

Es hat sich herausgestellt, dass die Darstellung von Schichtsilikat-Füllstoffblends mit isotropen Komponenten ein hohes Potential für Epoxidharz-Werkstoffe (z.B. Elektrogießharze mit erhöhter Teilentladungsresistenz) enthält, die Zusammenhänge zwischen Eigenschaftsprofil und Kompositzusammensetzung jedoch sehr komplex sind. Bei keinem Compound konnte eine additive Zusammensetzung der mechanischen und gegebenenfalls elektrischen Eigenschaften beobachtet werden. Die Kennwerte der Füllstoffblends zeigten in den einzelnen Systemen variierende Zusammensetzungen und waren in der Morphologievielfalt begründet. Die Änderung der Viskosität sowie der Matrixpolarität, die Natur des isotropen Füllstoffes und das Compoundierungsverfahren seien hier als Faktoren erwähnt welche die Morphologien und somit die Eigenschaften dieser Komposite wesentlich beeinflussen. So konnte durch den Böhmit OS1 die elektrische Teilentladungsbeständigkeit eines mit BFDGE-oMMT-Komposits weiterhin gesteigert werden. Bei der Darstellung von oMMT-Epoxidharz-Compounds wird eine Versteifung auf Kosten der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erzielt (vgl. Kapitel 3 & 4). Durch Kombination des oMMT mit den SiO₂-Partikeln konnte bei einer weiteren Steigerung des E-Moduls das Ausmaß des Bruchdehnungs- bzw. Festigkeitsverlustes deutlich reduziert werden. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig um die Zusammenhänge zu verstehen und somit einen Zugang zu neuen Materialien auf Basis von Blends isotroper und anisotroper Füllstoffe in einer Epoxidharzmatrix mit einem vielversprechenden Eigenschaftsprofil zu eröffnen.

7 Experimentelles

7.1 Verwendete Matrixmaterialien

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche anhydridgehärtete Epoxidharzsysteme verwendet. Ein System basierte auf Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) und Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA) als Härterkomponente (jeweils Huntsman Advanced Materials). Das andere war ein niederviskoseres Bisphenol-F-Diglycidylether-Harz (BFDGE), welches mit Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) (jeweils Hexion Specialty Chemicals) gehärtet wurde. Beim Einsatz des BADGE-Systems ist im Härter bereits ein Beschleuniger enthalten, während beim BFDGE-System ein tertiäres Amin als Beschleuniger sowie ein Polysiloxan als Entschäumer separat zugegeben werden musste. Die einzelnen Komponenten der beiden Systeme und die jeweiligen Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

7.2 Verwendete Füllstoffe

Tabelle 7.1: Übersicht der eingesetzten anorganischen Füllstoffe.

Produkt	Füllstoff-Typ	Modifizierung
oMMT	Organophiles Schichtsilikat	Octadecylammonium
Disperal OS1	Böhmit	<i>Para</i> -Toluolsulfonsäure
Disperal OS2	Böhmit	<i>Para</i> -Alkylbenzolsulfonsäure
Nanopol XP 20/0319	Sphärische SiO ₂ -Partikel	Silanisiert

Zur Herstellung der EP-Komposite wurde als anisotrope Komponente ein mit Octadecylammonium-Ionen-modifizierter Montmorillonit (s. Kapitel 7.2.1) verwendet. Zur Darstellung der Füllstoffblends wurden die beiden Böhmit Disperal OS1 und Disperal OS2 der Firma *Sasol*, sowie die isotropen in *i*-PrOH-dispergierten SiO₂-Partikel Nanopol XP 20/0319 (30 %ig) (*nanoresins AG*) eingesetzt (s. Tabelle 7.1).

Tabelle 7.2: Verwendete Matrixmaterialien; Bisphenol-A-Diglycidylether- (oben) und Bisphenol-F-Diglycidylether-System (unten).

Chemische Bezeichnung	Verwendung	Mischungs-Verhältnis [MT]^a	Viskosität bei 25 °C [Pa·s]^a	Handelsname	Hersteller
BADGE	EP-Harz	100	8,50-15,00	Araldit CY 225	Huntsman Advanced Materials
MTHPA	Härter	80	0,25-0,45	Aradur HY 925	Huntsman Advanced Materials
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
BFDGE	EP-Harz	100	1,0-1,4	Epikote EPR 158	Hexion Specialty Chemicals
MHHPA	Härter	90	0,065	Epikure EPH 866	Hexion Specialty Chemicals
2,4,6-Tri-(dimethylamino-methyl)phenol	Beschleuniger	1	—	Epikure EPC 101	Hexion Specialty Chemicals
Polysiloxan	Entschäumer	1	—	BYK A 506	BYK Chemie

^a Herstellerangaben

7.2.1 Organophiles Schichtsilikat

Tabelle 7.3: Chemikalien zur Organophilierung des Schichtsilikats und zur Darstellung des Dryblends.

Chemikalie	Hersteller
Na-Montmorillonit (<i>Nanomer® PGV</i>)	Nanocor
Octadecylamin (tech., 90 %)	Acros Organics
HCl (37%)	VWR
Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO) Epoxol D 65	Avokal Heller

Um den natürlichen Montmorillonit *Nanomer® PGV* (L/D-Verhältnis = 150-200; CEC = 145 meq/100g) der Firma *Nanocor* für den Einsatz in einer polymeren Matrix zu kompatibilisieren, wurde dieser mittels Octadecylammonium-Ionen organophil modifiziert. Die Modifizierung erfolgte durch Dispergieren des MMTs (1000 g) in vollständig deionisiertem Wasser (15 L) in einem 20L-Rührreaktor unter Erhitzen auf 80 °C. Anschließend wurde eine heiße Mischung (80 °C) aus Octadecylamin (390,8 g, 1,45 mol, 1 eq.) und konzentrierter Salzsäure (37 %ig, 143,6 mL, 1 eq.) in vollständig deionisiertem Wasser (2 L) zugegeben und der Ionenaustausch über einen Zeitraum von 12 h durchgeführt. Nach Ablassen der Dispersion über ein Bodenventil wurde diese zentrifugiert (*Laborzentrifuge Typ LS der Firma CEPA GmbH*).

Zur Aufreinigung wurde der Filterkuchen in der Zentrifuge solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis mittels $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ keine Chlorid-Ionen mehr nachgewiesen werden konnte. Weiteres Zentrifugieren für 10 min diente der Vortrocknung, bevor das Produkt durch mehrtägige Lagerung bei 60 °C vollständig getrocknet wurde. Zur Weiterverarbeitung wurde der organophile Montmorillonit (oMMT) mit einer Zentrifugalmühle (*ZM 200, Retsch*) auf eine Korngröße von 80 µm gemahlen.

Der so erhaltene oMMT wurde, wie in Abbildung 7.2 zu sehen ist, mittels thermogravimetrischer Analyse bezüglich der Zersetzungstemperatur und dem Beladungsgrad, sowie mittels Pulverdiffraktometrie (s. Abbildung 7.3) auf die Schichtaufweitung hin untersucht. In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse der Analytiken zusammengefasst.

Tabelle 7.4: Thermogravimetrische und röntgenographische Ergebnisse des oMMTs.

OSS	Anteil Organik ^[a] [Gew.-%]	1. T _d (Onset) ^[a] [°C]	2. T _d (Onset) ^[a] [°C]	Schichtabstand ^[b] [nm]
MMT	—	—	—	~1 ^[67]
oMMT	35 ± 1	290 ± 5	390 ± 5	2,6 ± 0,1

^[a] TGA: 10 K/min; N₂, Onset

^[b] Pulverdiffraktometrie

Aus der TGA-Kurve lassen sich zwei Zersetzungstemperaturen ermitteln. Tabelle 7.4 ist zu entnehmen, dass die erste Zersetzungstemperatur einen Onset von etwa 290 °C besitzt und ist der C-N-Bindungsbrechung als schwächste Bindung im Ammonium-Ion zuzuschreiben (Hofmann-Eliminierung; s. Abbildung 7.1).^[184]

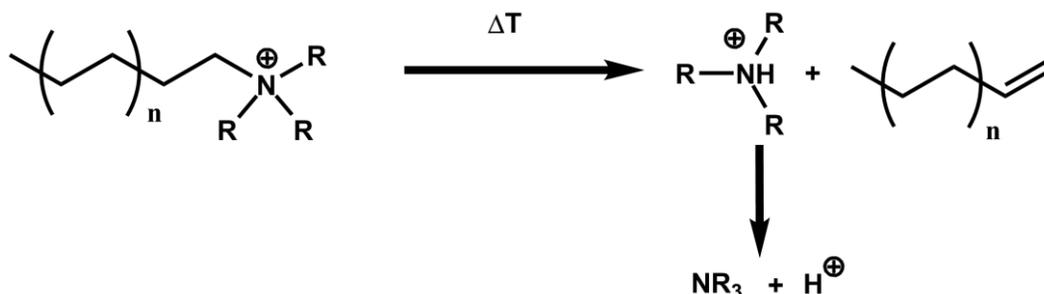


Abbildung 7.1: Hofmann-Eliminierung von Alkylammonium-Verbindungen.

Der restliche organische Bestandteil des Modifikators beginnt bei einer Temperatur von ca. 390 °C sich zu zersetzen, wodurch der Belegungsgrad zu etwa 35 Gew.-% Organik-Anteil ermittelt werden kann.

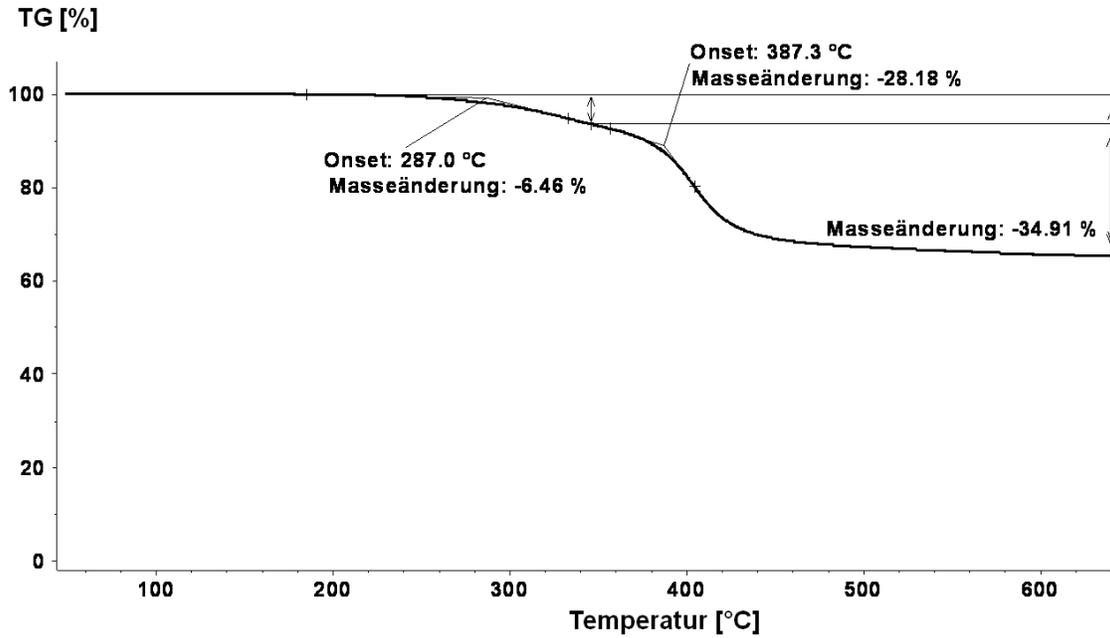


Abbildung 7.2: TGA-Kurve des oMMT; 1. Onset: Hofmann-Eliminierung der Ammoniumkopfgruppe, 2. Onset: Zersetzung des Octadecylrestes des Modifikators.

Die Schichtabstände im Silikat wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (s. Abbildung 7.3).

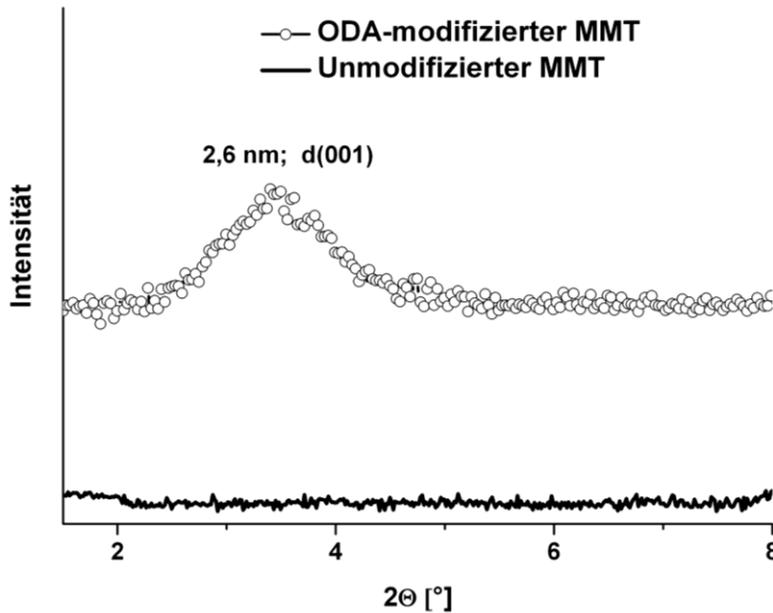


Abbildung 7.3: Pulverdiffraktogramm des MMTs (unten) und des oMMTs (oben; $2\theta \cong 3,45^\circ \cong 2,6 \text{ nm}$).

Während beim natürlichen Montmorillonit kein Reflex detektiert werden konnte, war nach der Organophilierung ein breiter Reflex bei einem Reflexionswinkel von $2\theta \approx 3,45^\circ$, der einem Schichtabstand von ca. 2,6 nm zuzuordnen ist, sichtbar.

7.2.2 Schichtsilikat-Epoxidiertes Sojabohnenöl-Dryblend (oMMT-ESO-DB)

Die Co-Modifizierung des oMMTs mit ESO erfolgte in einem *Fluidmischer FM 4L* der Firma *Thyssen-Henschel*. Der Mischer hat ein Fassungsvermögen von 4L und kann mit einer maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 U/min bis 70 °C beheizt werden. Zur Darstellung des Dryblends wurde der organophile Montmorillonit im Mischer vorgelegt und über die Ventilöffnung das epoxidierte Sojabohnenöl aus einem Tropftrichter langsam zugetropft. Während des Tropfvorgangs wurde der Mischer mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von anfangs 4000 U/min, bei steigendem ESO-Anteil mit 2000 U/min betrieben. Die Mengen des zugetropften ESOs wurden durch Gegenwiegen des Tropftrichters ermittelt. In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze durchgeführt, die auf Grund der unterschiedlichen Ansatzgrößen eine verschiedene Menge an ESO zugetropft bekamen. Beim Scale-Up-Versuch konnte im Vergleich zum kleineren Ansatz nur eine geringe Menge an epoxidiertem Sojabohnenöl zugetropft werden. Dies war durch einen schnellen Temperaturanstieg im Mischer auf Grund des höheren Drehmomentes durch die größere Füllmasse und einem beobachteten Zusammenkleben des feinen organophilen Montmorillonits mit zunehmendem ESO-Gehalt begründet, wodurch der Versuch vorzeitig gestoppt wurde. In folgender Tabelle 7.5 sind die Einwaagen der beiden durchgeführten Ansätze aufgelistet.

Tabelle 7.5: Übersicht der Dryblends und ermittelte effektive ESO-Anteile^[a].

oMMT [g]	zugetropftes ESO [g]	zugetropftes ESO [Gew.-%]	Massenanteil ESO im DB ^[a] [Gew.-%]	Probencode
250	167	40	25	DB(25%)
750	250	25	13,5	DB(13,5%)

^[a]TGA; 10 K/min; N₂; Temperaturbereich 50 °C – 650 °C

7.3 Epoxidharz-Compounds-Darstellung

Die Darstellung der anhydridgehärteten Epoxidharz-Compounds erfolgte durch sorgfältiges Durchmischen der Reaktivharzsystem-Komponenten mittels eines Hochscherdispergierers (*Ultra-Turrax® T 25 der Firma IKA*) und anschließender Entgasung in einem temperierten Planetenrührer (*Planimax der Firma Molteni*). Im Folgenden werden die detaillierten experimentellen Vorgänge der beiden eingesetzten Epoxidharz-Systeme erläutert. Ein allgemein gültiges Compoundierungsschema ist in Abbildung 7.4 abgebildet.

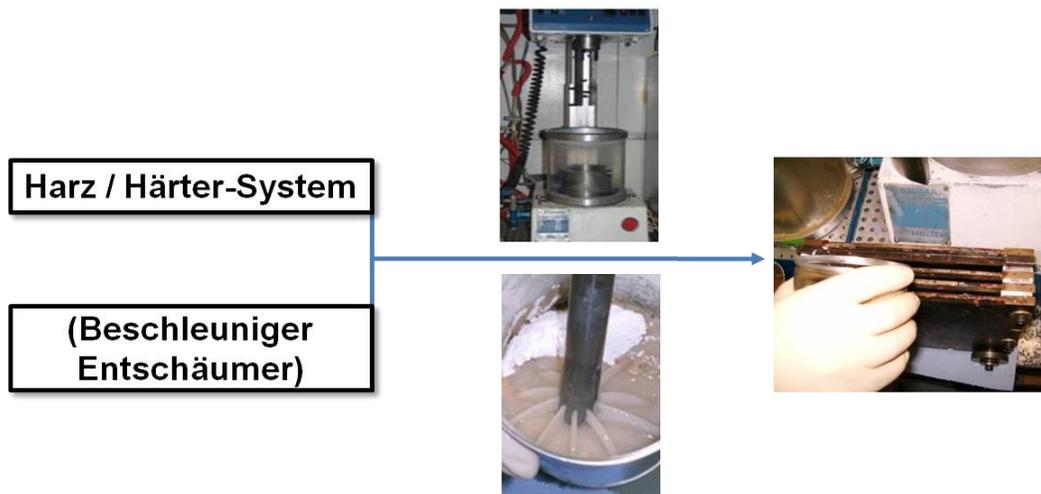


Abbildung 7.4: Schema der Epoxidharz-Compoundierung.

- BADGE-System:

Wurde als Harzmatrix Bisphenol-A-Diglycidylether (*Araldit CY 225*) verwendet, wurde dieses zusammen mit dem Härter (MTHPA; *Aradur HY 925*) in einem Massenverhältnis von 100:80 MT in eine Aluminiumdose eingewogen und 3-5 min mit einem Hochscherdispergierer bei einer maximalen Drehzahl von 24000 min^{-1} homogenisiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei 80 °C im Planetenrührer bei einer Frequenz von 20 – 25 Hz, was einer Drehzahl des Planetengetriebes von $140\text{-}175 \text{ min}^{-1}$ bzw. einer Drehzahl der Werkzeuge von $280\text{-}350 \text{ min}^{-1}$ entspricht, gerührt und anschließend bis zu einem Druck von 10 mbar entgast. Nach erfolgter Entgasung wurde die Vergussmasse in vorgeheizte (140 °C) und mit Formtrennmittel (*QZ13; Huntsman Advanced Materials*) behandelte Stahlformen gegossen und nach Aushärtung (140 °C , 14 h) so die $200\text{x}200\text{x}4 \text{ mm}^3$ großen Compoundplatten erhalten. Die Einwaagen typischer Ansätze sind folgender Tabelle 7.6 zu entnehmen.

Tabelle 7.6: Einwaagen zur Darstellung reiner BADGE-Compounds; Ansatz für 3 Platten à 200 g.

Ansatz [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
600,00	333,33	266,67

- BFDGE-System:

Äquivalent dem Herstellungsprozess des BADGE-Harzes wurden zur Darstellung der BFDGE-Compounds, das BFDGE-Harz (*Epikote EPR 158*) zusammen mit dem Härter (MHHPA; *Epikure 866*) in einem Massenverhältnis von 100:90 MT in eine Aluminiumdose eingewogen (s. Tabelle 7.7). Im Gegensatz zum BADGE-System bedurfte das BFDGE-System allerdings die separate Zugabe eines Beschleunigers (*Epikure EPC 101*), sowie eines Entschäumers (*BYK A 506*) mit jeweiligen Massenanteilen von 1 MT. Die Homogenisierung, Entgasung und Aushärtung erfolgte gemäß der Darstellung der BADGE-Compounds.

Tabelle 7.7: Einwaagen für die Herstellung von BFDGE-Compounds; Ansatz für 3 Platten à 220 g.

Ansatz [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
660,00	343,75	309,38	3,44	3,44

7.3.1 EP-Füllstoff-Compounds

- oMMT; Böhmit OS1; OS2:

In einer Aluminiumdose wurde das Epoxidharz vorgelegt und der entsprechende Füllstoff (3, 6, 12 Gew.-% im Falle des oMMTs bzw. 3, 6, 9, 12, 15 Gew.-% im Falle der Böhmit) langsam zugegeben. Um ein Aufstäuben zu vermeiden, wurde der Füllstoff zuerst vorsichtig mit einem Spatel untergemischt, bevor die Masse mit der *Ultra-Turrax*® homogenisiert wurde. Weitere Homogenisierung erfolgte bei 80 °C für 1 h im Planetenrührer, bevor der Härter, gegebenenfalls der Beschleuniger und der Entschäumer im vom Hersteller empfohlenen Verhältnis zugegeben wurden (Einwaagen s. Tabelle 7.8 und ^[a] Nur Böhmit OS1 bzw. OS2

Tabelle 7.9). Erneute Behandlung mit der *Ultra-Turrax*® vervollständigte die Zusammenstellung der Reaktivmasse, sodass nach Entgasung bei 80 °C und vermindertem Druck (10 mbar) im

Planetenrührer der Plattenverguss und der Aushärteprozess analog dem BADGE-System erfolgten.

Tabelle 7.8: Einwaagen der mit oMMT (Ausnahme: 9 und 15 Gew.-% Füllstoffgehalt) bzw. Böhmit gefüllten BADGE-Komposite.

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
220,00	3,0	6,60	118,56	94,84
220,00	6,0	13,20	114,89	91,91
220,00	9,0 ^a	19,80	111,22	88,98
220,00	12,0	26,40	107,56	86,04
220,00	15,0 ^a	33,00	103,89	83,11

^[a] Nur Böhmit OS1 bzw. OS2

Tabelle 7.9: Einwaagen der mit oMMT (Ausnahme: 9 und 15 Gew.-% Füllstoffgehalt) bzw. Böhmit gefüllten BFDGE-Komposite.

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
275,00	3,0	8,25	138,93	125,04	1,39	1,39
275,00	6,0	16,50	134,64	121,17	1,35	1,35
275,00	9,0 ^a	24,75	130,34	117,30	1,30	1,30
275,00	12,0	33,00	126,04	113,44	1,26	1,26
275,00	15,0 ^a	41,25	121,74	109,57	1,22	1,22

➤ SiO₂-Partikel (30 %ige Dispersion in *i*-PrOH):

Die Compoundierung des Epoxidharzes mit den sphärischen Silikat-Partikeln als Füllstoff verlief analog dem Herstellungsprozess der Materialien mit dem organophilen Montmorillonit oder den Böhmiten. Einzig das Entfernen des Isopropanols nach einstündigem Dispergieren im Planetenrührer erfolgte als zusätzlicher Zwischenschritt. Die Reaktionsmasse, bestehend aus Epoxidharz und der Silika-Dispersion, wurde dazu in einen Kolben (500 ml) überführt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 60 °C langsam unter vermindertem Druck entfernt.

Im Anschluss daran wurde wie bisher beschrieben das Gemisch mit den restlichen Komponenten versetzt. Die Gesamtformulierung wurde in die Aluminiumdose überführt und nach wiederholter Homogenisierung mit dem Hochscherdispergierer der Entgasungsprozess eingeleitet und die Reaktivmasse vergossen (s. Abbildung 7.5).

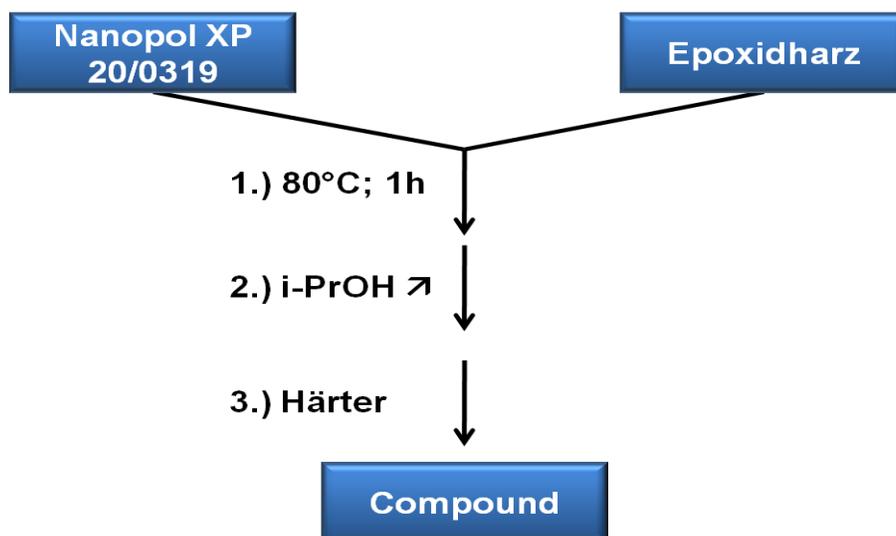


Abbildung 7.5: Schema zur Compoundierung der SiO₂-*i*-PrOH-Dispersion in BADGE.

Die jeweils eingewogenen Mengen an Matrix-Komponenten und der Nanopol-Dispersion sind Tabelle 7.10 und Tabelle 7.11 zu entnehmen.

Tabelle 7.10: Einwaagen der mit SiO₂-Partikeln gefüllten BADGE-Komposite unter Verwendung von Nanopol XP 20/0319 (30 %ige SiO₂-Dispersion in *i*-PrOH).

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
220,00	3,0	6,60	22,00	118,56	94,84
220,00	6,0	13,20	44,00	114,89	91,91
220,00	9,0	19,80	66,00	111,22	88,98
330,00	12,0	39,60	132,00	161,33	129,07
220,00	15,0	33,00	110,00	103,89	83,11

Tabelle 7.11: Einwaagen der mit SiO₂-Partikeln gefüllten BFDGE-Komposite unter Verwendung von Nanopol XP 20/0319 (30 %ige SiO₂-Dispersion in i-PrOH).

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
275,00	3,0	8,25	27,50	138,93	125,04	1,39	1,39
275,00	6,0	16,50	55,00	134,64	121,17	1,35	1,35
275,00	9,0	24,75	82,50	130,34	117,30	1,30	1,30
275,00	12,0	33,00	110,00	126,04	113,44	1,26	1,26
275,00	15,0	41,25	137,50	121,74	109,57	1,22	1,22

7.3.1.1 OSS-ESO-Dryblend – Compounds

Bei der Darstellung der EP-Compounds mit dem oMMT-ESO-Dryblend wurde der Füllstoff zusammen mit 3 Gew.-% Al(acac)₃ (bezogen auf den ESO-Anteil im Dryblend) anstelle im Harz in der Härterkomponente vorgelegt und bei 80 °C für 1 h im Planetenrührer geschert. So konnte gewährleistet werden, dass die acetylacetonat-katalysierte Reaktion von, den zwischen den oMMT-Schichten eingelagerten, Oxirangruppen des ESOs und nicht von den Matrix-Epoxidgruppen ausgeht. Zur Überprüfung ob, die durch den katalytischen Härtungsmechanismus entstehenden Carboxylate auch die Oxirangruppen des ESOs beim Quellen des Dryblends in der Härterkomponente öffnen, wurden Ansätze basierend auf dem 25 Gew.-% ESO-Dryblend ohne Katalysator durchgeführt. Die Einwaagen sind in den nachstehenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle 7.12: Einwaagen der BADGE-DB(25%)-Komposite ohne Katalysator.

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
250,00	4,0	10,00	133,33	106,67
250,00	8,0	20,00	127,78	102,22
250,00	16,0	40,00	116,67	93,33

Tabelle 7.13: Einwaagen der BADGE-DB(25%)-Komposite mit 3 Gew.-% Al(acac)₃ bezogen auf den ESO-Anteil im Dryblend als Katalysator.

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Al(acac)₃ [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
275,00	4,0	11,00	0,08	146,71	117,37
275,00	8,0	22,00	0,16	140,46	112,37
275,00	16,0	44,00	0,33	128,15	102,52

Tabelle 7.14: Einwaagen der BADGE-DB(13,5%)-Komposite mit 3 Gew.-% Al(acac)₃ bezogen auf den ESO-Anteil im Dryblend als Katalysator.

Ansatz [g]	Füllstoff [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Al(acac)₃ [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
220,00	3,4	7,48	0,03	118,05	94,44
220,00	6,9	15,18	0,06	113,76	91,00
220,00	13,9	30,58	0,12	105,17	84,13

Des Weiteren wurden Versuche durchgeführt, die einen Aufschluss über einen möglichen Einfluss der Katalysatormenge geben sollte, da diese in Abhängigkeit vom eingesetzten Dryblend in Bezug auf die Gesamtmenge der Harz-Formulierung variiert. Hierzu wurden 0,01 (≙ Katalysatormenge bei Verwendung des DB(13,5%)), 0,02 Gew.-% bzw. 0,04 Gew.-% (≙ Katalysatormenge bei DB(25%)) Al(acac)₃ bezogen auf die Gesamtmasse unter Verwendung des oMMTs und der beiden Dryblends DB(25%) und DB(13,5%) verwendet. Die Einwaagen dieser Versuche sind Tabelle 7.15 zu entnehmen.

Tabelle 7.15: Einwaagen der BADGE-Komposite mit variierendem Al(acac)₃-Gehalt bezogen auf die Gesamtmasse: 0,01 Gew.-% (\pm 3 Gew.-% bezogen auf den ESO-Anteil im DB(13,5%)), 0,02 Gew.-% und 0,04 Gew.-% (\pm 3 Gew.-% bezogen auf den ESO-Anteil im DB(25%)).

Ansatz [g]	Eingesetzter Füllstoff	oMMT [Gew.-%]	Füllstoff [g]	Al(acac) ₃ [Gew.-%] Bez. auf Gesamtmasse	Al(acac) ₃ [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
185,59	oMMT	3,0	5,57	0,01	0,02	100,00	80,00
185,61	oMMT	3,0	5,57	0,02	0,04	100,00	80,00
185,64	oMMT	3,0	5,57	0,04	0,07	100,00	80,00
186,48	DB(13,5%)	3,0	6,44	0,02	0,04	100,00	80,00
186,52	DB(13,5%)	3,0	6,44	0,04	0,08	100,00	80,00
187,44	DB(25%)	3,0	7,42	0,01	0,02	100,00	80,00
187,46	DB(25%)	3,0	7,42	0,02	0,04	100,00	80,00

Darüber hinaus wurde die Notwendigkeit der Co-Modifizierung des oMMT mit ESO untersucht. Zur Untersuchung der Co-Interkalation wurden Compounds dargestellt, in denen das ESO separat ohne Aufziehen auf das Schichtsilikat zugegeben wurde (s. Tabelle 7.16).

Tabelle 7.16: Einwaagen der BADGE-oMMT-Komposite mit separater ESO-Zugabe. Zur Überprüfung der Notwendigkeit der Co-Interkalation des ESOs in den oMMT; Katalysatoranteil 3 Gew.-% bezogen auf den ESO-Gehalt.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ESO [Gew.-%]	ESO [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
187,56	3,0	5,63	1,0	1,88	100,00	80,00
190,61	3,0	5,71	2,5	4,76	100,00	80,00
195,94	3,0	5,87	5,0	9,78	100,00	80,00

7.3.1.2 ODA-Matrix-Modifizierung

Die Kompatibilisierungsmaßnahme zwischen Epoxidharz und oMMT durch Adduktierung von Octadecylamin an die Epoxidharzkomponente wurde *in-situ* in Anwesenheit des organophilen Schichtsilikats durchgeführt. Dazu wurden das Epoxidharz, ODA, sowie der oMMT auf 80 °C

temperiert, um das bei Raumtemperatur im festen Zustand vorliegende ODA aufzuschmelzen und während des Mischvorgangs flüssig zu halten. Nach kurzen Vermischen mit einem Spatel wurde die Formulierung bei 80 °C für 1 h im Planetenrührwerk stark gerührt, bevor nach kurzem Dispergieren mit der *Ultra-Turrax*® die restlichen zur Aushärtung benötigten Komponenten zugeführt und nochmals mehrere Minuten mit dem Hochscherdispergierer homogenisiert wurde. Nach anschließender Entgasung wurde die Gießharzmasse wie in Kapitel 7.3 ausführlich beschrieben zu Platten der Dimensionen (200x200x4) mm³ vergossen und ausgehärtet. In der folgenden Tabelle 7.17 bzw. Tabelle 7.18 sind die Einwaagen der jeweiligen Proben aufgelistet:

Tabelle 7.17: Einwaagen der BFDGE-ODA-adduktierten oMMT-Komposite.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ODA [Gew.-%]	ODA [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
220,00	0,0	0,00	5,0	11,00	108,85	97,97	1,09	1,09
275,00	3,0	8,25	1,0	2,75	137,50	123,75	1,38	1,38
275,00	3,0	8,25	2,5	6,88	135,35	121,81	1,35	1,35
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	131,78	118,59	1,32	1,32
220,00	6,0	13,20	5,0	11,00	101,98	91,78	1,02	1,02
220,00	12,0	26,40	5,0	11,00	95,10	85,59	0,95	0,95
250,00	3,0	7,50	10,0	25,00	113,28	101,95	1,13	1,13
250,00	3,0	7,50	15,0	37,50	106,77	96,09	1,07	1,07

Tabelle 7.18: Einwaagen der BADGE-ODA-adduktierten oMMT-Komposite.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ODA [Gew.-%]	ODA [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
220,00	0,0	0,00	5,0	11,00	116,11	92,89
220,00	3,0	6,60	5,0	11,00	112,44	89,96
220,00	6,0	13,20	5,0	11,00	108,78	87,02
220,00	12,0	26,40	5,0	11,00	101,44	81,16

7.3.1.3 Compounds isotroper/anisotroper Füllstoffblends

Die Darstellung der isotropen/anisotropen Füllstoffblend-Compounds war wiederum abhängig vom System, d.h. welche Füllstoffe miteinander kombiniert wurden und welche Kompatibilisierungsmaßnahme durchgeführt wurde. Die Einwaagen waren unabhängig von der Compoundierungsmethode und den beiden Verfahrensweisen der simultanen und separaten Zugabe der anisotropen und isotropen Füllstoffkomponenten gültig.

- Compounds auf Basis des konventionellen organophilen Schichtsilikat und Böhmit bzw. Siliziumdioxid als isotrope Komponente

Zur Darstellung der Füllstoffblend-Compounds, aufbauend auf dem konventionellen organophilen Schichtsilikat, wurden die Füllstoffe (oMMT + Böhmit OS1/OS2 bzw. SiO₂-Dispersion) simultan ins Epoxidharz eingewogen. Die Mischung wurde mittels eines Hochschermischers (*Ultra-Turrax*[®]) für 3-5 min bei einer max. Drehzahl von 24000 U/min homogenisiert und bei 80 °C für 1h im Planetenrührer *Planimax* bei einer Frequenz von 20 - 25 Hz gerührt. Im Falle der Silika-Dispersion wurde im Anschluss das Isopropanol bei 60 °C am Rotationsverdampfer entfernt. Bei der Verwendung des Böhmits entfiel dieser Arbeitsschritt. Nach Zugabe der restlichen Komponenten (Härter; ggf. Beschleuniger und Entschäumer) wurde wiederholt mit der *Ultra-Turrax*[®] homogenisiert und im Planetenrührer für ½ h bei 80 °C entgast. Nach Verguss e in temperierte Stahlformen (140 °C) der Maße 200 x 200 x 4 mm³, erfolgte die Aushärtung bei 140 °C über einen Zeitraum von 14 h. In Tabelle 7.19 (Böhmit OS1 bzw. OS2) und Tabelle 7.20 (SiO₂) sind die Einwaagen der BADGE-Compounds auf Basis des oMMTs als anisotrope Füllstoffkomponente aufgelistet. In Tabelle 7.21 und Tabelle 7.22 sind die Einwaagen der äquivalenten Komposite mit BFDGE als Matrixharz aufgelistet.

Tabelle 7.19: Einwaagen der BADGE-Compounds mit Füllstoffblends auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und variierender Menge an Böhmit OS1, bzw. OS2 als isotrope Komponente.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	Böhmit [Gew.-%]	Böhmit [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
275,00	3,0	8,25	3,0	8,25	143,61	114,89
220,00	3,0	8,25	6,0	16,50	139,03	111,22
220,00	3,0	8,25	9,0	24,75	125,28	100,22

Tabelle 7.20: Einwaagen der BADGE-Komposite mit Füllstoffblends auf Basis des oMMTs und den SiO₂-Partikeln (*i*-PrOH-Dispersion Nanopol XP 20/0319)).

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	SiO ₂ [Gew.-%]	SiO ₂ [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
275,00	3,0	8,25	3,0	8,25	27,50	143,61	114,89
275,00	3,0	8,25	6,0	16,50	55,50	139,03	111,22
275,00	3,0	8,25	9,0	24,75	82,50	134,44	107,56
275,00	3,0	8,25	12,0	33,00	110,00	129,86	103,89
275,00	3,0	8,25	15,0	41,25	137,50	125,28	100,22

Tabelle 7.21: Einwaagen der BFDGE-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und Böhmit OS1 bzw. OS2 als isotrope Komponente.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%] / [g]	Böhmit [Gew.-%] / [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
200,00	3,0 / 6,00	3,0 / 6,00	97,92	88,13	0,98	0,98
200,00	3,0 / 6,00	6,0 / 12,00	94,79	85,31	0,95	0,95
200,00	3,0 / 6,00	9,0 / 18,00	91,67	82,50	0,92	0,92
200,00	3,0 / 6,00	12,0 / 24,00	88,54	79,69	0,89	0,89

Tabelle 7.22: Einwaagen der BFDGE-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und SiO₂-Partikeln (i-PrOH-Dispersion Nanopol XP 20/0319)).

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%] / [g]	SiO ₂ [Gew.-%] / [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
200,00	3,0 / 6,00	3,0 / 6,00	20,00	97,92	88,13	0,98	0,98
200,00	3,0 / 6,00	6,0 / 12,00	40,00	94,79	85,31	0,95	0,95
200,00	3,0 / 6,00	9,0 / 18,00	60,00	91,67	82,50	0,92	0,92
200,00	3,0 / 6,00	12,0 / 24,00	80,00	88,54	79,69	0,89	0,89
200,00	3,0 / 6,00	15,0 / 30,00	100,00	85,42	76,88	0,85	0,85

- Compounds mit Füllstoffblends bestehend aus einem ESO-oMMT-Dryblends und Böhmit bzw. Siliziumdioxid als isotrope Komponente

Wie bereits in Kapitel 7.3.1.1 erläutert, erfolgte die Compoundierung durch Vermischen des Dryblends und weiterer Füllstoffe in der Härterkomponente mittels Hochschermischer und anschließender Vorreaktion der Mischung bei 80 °C für 1 h in Anwesenheit von 3 Gew.-% Al(acac)₃ (bezogen auf den ESO-Anteil). Analog der Compounds auf Basis des oMMTs wurde im Falle des Siliziumdioxids das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Unabhängig vom eingesetzten isotropen Füllstoff folgte auf die Vorreaktion die Zugabe des Epoxidharzes, sowie des Beschleunigers und Entschäumers beim BFDGE-System. Nochmaliges Dispergieren mittels *Ultra-Turrax*[®] und Entgasen im Planetenrührer bei 80 °C vervollständigten die Herstellung der Reaktivmasse. Durch Verguss in heiße Formen (140 °C) und Aushärtung bei 140 °C für 14 h wurden die Kompositmaterialien erhalten. Für die Darstellung der Compounds mit Füllstoffblends unter Verwendung des 13,5 Gew.-%-ESO-haltigen oMMT-ESO-Dryblends (DB(13,5%)) sind die Einwaagen, im Falle des Böhmits OS1 als isotroper Füllstoff, in Tabelle 7.23 erläutert. Wurde anstelle des Böhmits das Siliziumdioxid in Form einer Dispersion in Isopropanol als Nanofüllstoff verwendet, sind die eingewogenen Mengen in der darauffolgenden Tabelle 7.24 aufgelistet.

Tabelle 7.23: Einwaagen der BADGE-Compounds auf Basis von 3,4 Gew.-% DB(13,5%) und Böhmit OS1 als isotrope Komponente.

Ansatz [g]	DB(13,5%) [Gew.-%]	DB(13,5%) [g]	Al(acac) ₃ [Gew.-% bez. auf ESO-Gehalt]	Al(acac) ₃ [g]	Böhmit OS1 [Gew.-%]	Böhmit OS1 [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
192,45	3,4	6,67	3,0	0,03	3,0	5,77	100,00	80,00
198,83	3,4	6,90	3,0	0,03	6,0	11,93	100,00	80,00
205,64	3,4	7,13	3,0	0,03	9,0	18,51	100,00	80,00
212,94	3,4	7,39	3,0	0,03	12,0	25,55	100,00	80,00

Tabelle 7.24: Einwaagen der BADGE-Compounds auf Basis von 3,4 Gew.-% DB(13,5%) und der SiO₂-Dispersion.

Ansatz [g]	DB(13,5%) [Gew.-%]	DB(13,5%) [g]	Al(acac) ₃ [Gew.-% bez. auf ESO-Gehalt]	Al(acac) ₃ [g]	SiO ₂ [Gew.-%]	SiO ₂ [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
192,45	3,4	6,67	3,0	0,03	3,0	5,77	19,24	100,00	80,00
198,83	3,4	6,90	3,0	0,03	6,0	11,93	39,77	100,00	80,00
205,64	3,4	7,13	3,0	0,03	9,0	18,51	61,69	100,00	80,00
212,94	3,4	7,39	3,0	0,03	12,0	25,55	85,18	100,00	80,00
220,57	3,4	7,61	3,0	0,03	15,0	32,93	109,76	100,00	80,00

- Compounds mit Füllstoffblends aus oMMT und Böhmit bzw. Siliziumdioxid als isotrope Komponente EP-ODA-Addukts

Bei der Compoundierung von Füllstoffblends über die Adduktierung-Strategie kam es beim Einsatz des Böhmits OS1 zu einer Entmischung der Füllstoffe von der Matrix. Aus diesem Grund wurde ein zusätzlicher Syntheseweg eingeschlagen. Zuerst wurde die Adduktierung in Anwesenheit des oMMTs durchgeführt und nach Zugabe des Härters und gegebenenfalls Beschleunigers vorgeliert. Erst dann wurde der Böhmit zugemischt und die Komposite dargestellt. Die Einwaagen und Details der beiden Synthese-Routen (simultane Füllstoffzugabe, Gelierzeit-Route) werden im Folgenden erläutert.

➤ Prinzip der simultanen Füllstoffzugabe:

Bei dieser Verfahrensabfolge wurde der oMMT zusammen mit dem entsprechenden Nanofüllstoff vor Durchführung der Adduktierungsreaktion dem Harz zugemischt. Die Füllstoffe wurden mit dem Harz vermennt und mit einem Hochschermischer (*Ultra-Turrax*[®], max. 24000 U/min, 3-5 min) dispergiert. Nach Versetzen mit dem ODA wurde bei 80 °C für 1 h im Planetenrührer oder im Kolben gerührt. Durch Zugabe des Härterers und gegebenenfalls Entschäumers und Beschleunigers wurde die Gesamtformulierung vervollständigt und nochmalig mit der *Ultra-Turrax*[®] dispergiert. Nach Entgasung im Planetenrührer bei 80 °C erfolgten der Verguss und die Aushärtung (140 °C, 14 h). Wie zuvor beschrieben musste im Falle der SiO₂-Dispersion als Isotrop-Komponente, nach einstündiger Vermischung im Planetenrührer zuerst das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt werden, bevor die restlichen Komponenten hinzugefügt und analog den vorherigen Ansätzen weiterverfahren wurde. Die Tabelle 7.25 und Tabelle 7.26 zeigen die Einwaagen für die Compoundierung mit dem BFDGE-Harz und 5 Gew.-% ODA zur Adduktierung.

Tabelle 7.25: Einwaagen der BFDGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und Böhmit OS1 als isotrope Komponente.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%] / [g]	ODA [Gew.-%] / [g]	Böhmit [Gew.-%] / [g]	Harz EPR 158 [g]	Härter EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	3,0 / 6,60	101,98	91,78	1,02	1,02
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	6,0 / 13,20	98,54	88,69	0,99	0,99
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	9,0 / 19,80	95,10	85,59	0,95	0,95
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	12,0 / 26,40	91,67	82,50	0,92	0,92

Tabelle 7.26: Einwaagen der BFDGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und variierender Menge der SiO₂-Dispersion Nanopol XP 20/0319.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%] / [g]	ODA [Gew.-%] / [g]	SiO ₂ [Gew.-%] / [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz EPR 158 [g]	Harz EPH 866 [g]	Härter EPC 101 [g]	Beschleuniger BYK A 506 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	3,0 / 6,60	22,00	101,98	91,78	1,02	1,02	1,02
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	6,0 / 13,20	44,00	98,54	88,69	0,99	0,99	0,99
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	9,0 / 19,80	66,00	95,10	85,59	0,95	0,95	0,95
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	12,0 / 26,40	88,00	91,67	82,50	0,92	0,92	0,92
220,00	3,0 / 6,60	5,0 / 11,00	15,0 / 33,00	110,00	88,23	79,41	0,88	0,88	0,88

Tabelle 7.27: Einwaagen der BADGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und Böhmit OS1 bzw. OS2 als isotrope Komponente.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ODA [Gew.-%]	ODA [g]	Böhmit [Gew.-%]	Böhmit [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	3,0	8,25	135,97	108,78
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	6,0	16,50	131,39	105,11
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	9,0	24,75	126,81	101,44
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	12,0	33,00	122,22	97,78

Tabelle 7.28: Einwaagen der BADGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und variierender Menge der SiO₂-Dispersion Nanopol XP 20/0319.

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ODA [Gew.-%]	ODA [g]	SiO ₂ [Gew.-%]	SiO ₂ [g]	Nanopol XP 20/0319 [g]	Harz CY 225 [g]	Härter HY 925 [g]
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	3,0	8,25	55,0	135,97	108,78
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	6,0	16,50	82,5	131,39	105,11
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	9,0	24,75	110,0	126,81	101,44
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	12,0	33,00	137,5	122,22	97,78
275,00	3,0	8,25	5,0	13,75	15,0	41,25	165,0	117,64	94,11

➤ Gelierzeit-Route:

In einigen Fällen war eine simultane Füllstoffzugabe kontraproduktiv und es bedurfte eine separate und zeitlich getrennte Zugabe der jeweiligen Füllstoffe. Um die zeitliche Trennung maximieren und somit die gegenseitige Beeinflussung der Füllstoffkomponenten minimieren zu können, wurden Gelierzeit-Messungen (s. Kapitel 8.2) durchgeführt. In diesen Fällen wurde der anisotrope Füllstoff oMMT wie bisher beschrieben im Harz (100 g) vorgelegt, gegebenenfalls das Adduktierungsmittel (ODA) hinzugefügt und im *Planimax* 1 h bei angepasster Temperatur (s. Kapitel 8.2) stark gerührt. Anschließend wurde der Härter, sowie gegebenenfalls der Beschleuniger und Entschäumer zugegeben und erneut im *Planimax* bis kurz vor Erreichen des Gelpunktes ($t_{\text{gel}} - 30 \text{ min}$) gerührt. Erst jetzt erfolgten die Zugabe und die erneute Homogenisierung des isotropen Füllstoffes mittels *Ultra-Turrax*®, sowie die Entgasung der Reaktionsmischung im *Planimax*. Der Verguss der Reaktivmasse erfolgte wiederum in auf 140 °C vorgeheizte Stahlgussformen der Hohlmaße (200x200x4) mm³. Die Einwaagen der zur Gelierzeitmessung und Compoundierung der Proben mit separater Füllstoffzugabe verwendeten Formulierungen sind in der Tabelle 7.29 (BADGE-Komposite), bzw. der Tabelle 7.30 (BFDGE) zu entnehmen.

Tabelle 7.29: Einwaagen der BADGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und Böhmit OS1 bzw. OS2 als isotrope Komponente bei separater Füllstoffzugabe unter Berücksichtigung von t_{gel} .

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%]	oMMT [g]	ODA [Gew.-%]	ODA [g]	Böhmit [Gew.-%]	Böhmit [g]	Harz CY 225 [g]	Harz HY 925 [g]
202,25	3,0	6,07	5,0	10,11	3,0	6,07	100,00	80,00
209,30	3,0	6,28	5,0	10,47	6,0	12,56	100,00	80,00
216,87	3,0	6,51	5,0	10,84	9,0	19,52	100,00	80,00
225,00	3,0	6,75	5,0	11,25	12,0	27,00	100,00	80,00

Tabelle 7.30: Einwaagen der BFDGE-ODA-Addukt-Compounds auf Basis von 3 Gew.-% oMMT und Böhmit OS1 bzw. OS2 als isotrope Komponente bei separater Füllstoffzugabe unter Berücksichtigung von t_{gel} .

Ansatz [g]	oMMT [Gew.-%] / [g]	ODA [Gew.-%] / [g]	Böhmit [Gew.-%] / [g]	Harz EPR 158 [g]	Harz EPH 866 [g]	Beschleuniger EPC 101 [g]	Entschäumer BYK A 506 [g]
215,73	3,0 / 6,47	5,0 / 10,79	3,0 / 6,47	100,00	90,00	1,00	1,00
223,26	3,0 / 6,70	5,0 / 11,16	6,0 / 13,40	100,00	90,00	1,00	1,00
231,33	3,0 / 6,94	5,0 / 11,57	9,0 / 20,82	100,00	90,00	1,00	1,00
240,00	3,0 / 7,20	5,0 / 12,00	12,0 / 28,80	100,00	90,00	1,00	1,00

8 Charakterisierungsmethoden

8.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektren wurden mit einem *Bruker Vector 22* FT-IR-Spektrometer, ausgerüstet mit einer *Golden Gate*[®] und einfacher Reflexions-ATR-Einheit, durchgeführt. Die Proben wurden flüssig oder als Pulver auf das Sichtfenster aufgetragen. Zur Betrachtung der katalytischen Wirkung des $\text{Al}(\text{acac})_3$ bei der Anhydridhärtung der Dryblend-Compounds bzw. zur Untersuchung der Amin-Adduktierung des ODAs an das Epoxidharz, wurde das Sichtfenster über ein externes Heizelement auf 80 °C geheizt und bei konstant gehaltener Temperatur wiederholt Messungen durchgeführt.

8.2 Gelierzeitmessungen

Zur Ermittlung der Gelierzeit der jeweiligen Mischungen wurden jeweils 100 g Reaktionsharz auf ± 1 g Genauigkeit in einen Becher eingewogen. Die vom Hersteller (*Huntsman Advanced Materials; Hexion Specialty Chemicals*) empfohlenen Mengen an Härter, sowie gegebenenfalls Beschleuniger und Entschäumer, sowie gegebenenfalls Füllstoffe wurden auf 0,01 g Genauigkeit zugesetzt. Die Komponenten wurden sorgfältig homogenisiert und die Prüfmischung **(9)** (s. Abbildung 8.1). In ein Reagenzglas **(7)** (160 mm x Ø 16 mm, Eigengewicht ca. 10 g) bis zu einer Höhe von ca. 70 mm eingefüllt, wobei das Gesamtgewicht von Reagenzglas und der eingefüllten Harzmischung ca. 22 g betragen sollte (\Leftrightarrow Prüfmischung ca. 12 g). Nach Einführen eines Aluminium-Messstempels **(3)** in die Prüfmasse wurde das Reagenzglas mit einer Haltefeder **(6)** in den vorgeheizten Messkopf eingeführt und am Mikroschalter **(5)** eingehängt. Nach Einspannen des Messstempels am Klemmhalter **(1)** konnten die Messungen gestartet werden. Dabei wurde die Zeitmessung gestartet und der Messstempel mit einem Hubzyklus von 10 Sekunden in der Reaktivmasse auf und ab bewegt. Beim Erreichen des Gelierpunktes wurde das Reagenzglas vom Messstempel hochgezogen und über die Entlastung des Mikroschalters die Zeitmessung gestoppt.

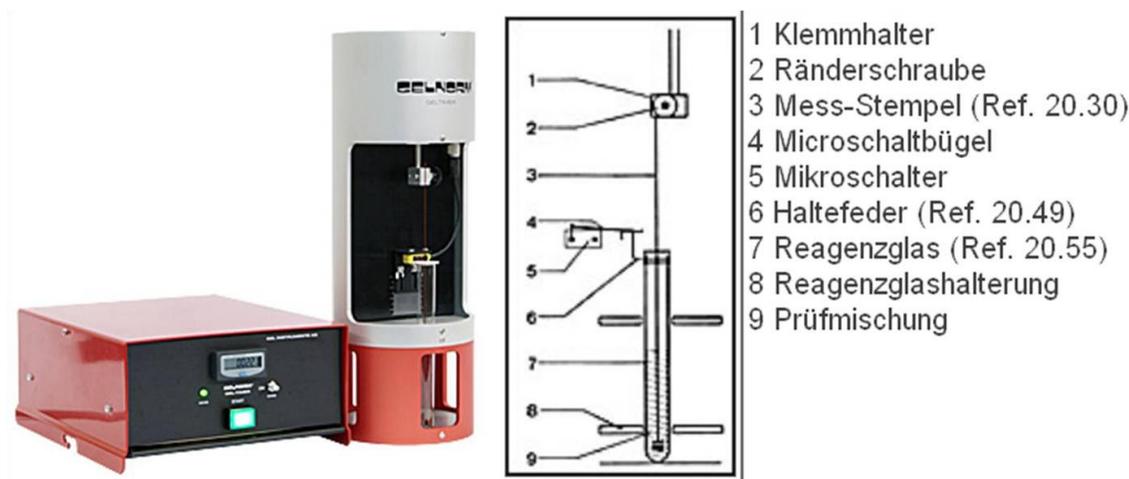


Abbildung 8.1: Gelierzeitmessung; Links: Apparatur (*Gelnorm*[®] - *Gel Timer*); Rechts: Aufbau-Schema.^[197]

8.3 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die morphologischen Untersuchungen erfolgten durch TEM-Messungen mit einem *LEO 912 Omega* Mikroskop der Firma *Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. Die Messungen der Polymerproben erfolgten an ~ 70 nm dicken, ca. 1 mm^2 großen Dünnschnitten, die mit einem Ultramikrotom *Ultracut E* der Firma *Reichert-Jung* aus einem Pyramidenstumpf geschnitten und auf einem Kupfergrid aufgenommen wurden.

8.4 Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

Mit Weitwinkelröntgenstreuung lassen sich Aussagen über Nahordnungseffekte (Exfolierungsgrad des Füllstoffes innerhalb einer Probe, Schichtabstände) treffen. In dieser Arbeit wurden WAXS-Analytiken zur Untersuchung der Schichtabstände des Silikats innerhalb der Epoxidharzmatrix genutzt. Für die durchgeführten Messungen wurde ein *Siemens D500* 4-Kreis-Röntgendiffraktometer verwendet. Die Wellenlänge der von einer Kupferanode emittierten Röntgenstrahlung lag bei $0,15418 \text{ nm}$ (Cu-K_α -Strahlung). Ein Proportionalitätszählrohr diente als Detektor. Der Streuwinkel wurde bei einer Schrittweite von $0,1^\circ$ von 1 bis 10° mit einer jeweiligen Scanzeit von 12 s aufgenommen. Die Schichtabstände der Füllstoffe (organophiles Schichtsilikat, ESO-OSS-Dryblend) wurden mit einem *Siemens D500* Röntgendiffraktometer ermittelt. Die Messungen verliefen mit einer Schrittweite von $0,0156^\circ$ zwischen $1,5^\circ$ und 10° mit einer jeweiligen Scanzeit von 3 s . Als Probengefäß wurden Markröhrchen aus Sodaglas mit einem Außendurchmesser von $0,7 \text{ mm}$ und einer Wanddicke von $0,01 \text{ mm}$ verwendet.

8.5 Dynamische-Mechanische-Thermische Analyse

Dynamische-Mechanische-Thermische Analysen wurden mit einem *Rheometrics Solid Analyzer RSA II* aufgenommen, indem quaderförmige Probenkörper (50 mm/ 4 mm/ 2 mm, L/B/H) horizontal eingespannt wurden. Die Messung wurde im 3-Punkt-Biege-Modus durchgeführt, wobei die Last sinusförmig mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Deformation von 0,1 % in einem Temperaturintervall von 30 °C bis 140 °C variiert wurde. Die Heizrate der Messung betrug 5 K/min. Aus der DMTA-Messung wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) der Probenkörper aus dem Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ bestimmt.

8.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei einer TGA-Messung wird die Gewichtsabnahme einer Polymerprobe bei steigender Temperatur gemessen. Mit Hilfe des Massenverlusts, der Molmasse und der eingewogenen Menge können durch die TG-Analyse Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung und den Abbaumechanismus ermittelt und hergeleitet werden. Die TGA-Messungen wurden mit einer *Netzsch STA 409* im Temperaturbereich von 50 °C bis 650 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Zur Messung wurden dabei ca. 10-15 mg der zu untersuchenden Probe in einen bei 1000 °C für zehn Stunden ausgeglühten Korundtiegel eingewogen. Nach Evakuieren des Messraums wurde Stickstoff auf die Apparatur gegeben, um einen oxidativen Abbau der Füllstoffe durch Sauerstoff zu verhindern. Während der Messung wurde der Probenraum mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom mit einer Durchflussrate von 75 mL/min durchgespült. Eine Auswertung der TGA-Messungen erfolgte mit Hilfe der *Netzsch Proteus Analysis* Software, wobei die Onset-Temperaturen nach der Tangentenmethode ermittelt wurden.

8.7 Zug-Dehnungs-Experimente

Aus den Gießplatten wurden jeweils 4 mm dicke, 10 mm breite und 150 mm lange Zugknochen mittels einer CAD-Fräse *Diadrive2000* der Firma *Mutronic* gefräst und mit einer Prüfmaschine (*Zwick Z005*) gemäß ISO-Vorschrift 527 (DIN 53455) vermessen. Der Abstand der pneumatisch betriebenen Spannköpfe betrug 115 mm. Die Spannung wurde mit einer 5 kN Messdose aufgezeichnet und gegen die angelegte Dehnung aufgetragen. Der E-Modul wurde gemäß ISO 1873-2 bei einer Querhauptgeschwindigkeit von 1 mm/min und einer Messlänge von 50 mm unter Verwendung eines Extensometer ermittelt. Die Auswertung erfolgte anhand einer Sekante,

die durch die Messpunkte der Dehnung $\varepsilon = 0,05 \%$ und $\varepsilon = 0,25 \%$ gelegt wurde. Der E-Modul ist als Proportionalitätsfaktor im linearen Bereich der Zug-Dehnungs-Diagramme gegeben und ist ein Maß für die Steifigkeit. Die Ermittlung der Zugfestigkeit erfolgte bei einer Querschnittsgeschwindigkeit von 50 mm/min. Insgesamt wurden jeweils sechs Zugknochen einer Probe vermessen. Die Berechnung des arithmetischen Mittels und die Standardabweichung erfolgte automatisch durch die Prüf- und Auswertesoftware *Zwick Test Xpert Software Version 11.0*.

8.8 Erosionstest / Toepler-Anordnung

Die elektrische Festigkeit und das elektrische Erosionsverhalten wurden durch die Siemens AG in Anlehnung an DIN EN 60343 anhand der Toepler-Anordnung untersucht. Hierzu wurden auf eine 1mm starke Probenplatte mit einer Flächenausdehnung von (100 x 100) mm² eine Stabelektrode aufgesetzt. Als Gegenelektrode dient eine Kupferplatte (s. Abbildung 8.2). Die elektrische Belastung der Probe erfolgte bei einer Teilentladungsspannung von 13 kV für einen Zeitraum von 240 h. Anschließend wurde die Oberflächentopographie laserbasierend und hochaufgelöst (konfokale Lasertriangulation) mittels eines *cyberSCAN Vantage®* der *cyberTechnologies™* erfasst. Die elektrische Festigkeit wurde durch einen relativen Vergleich der maximalen Erosionstiefen beurteilt.

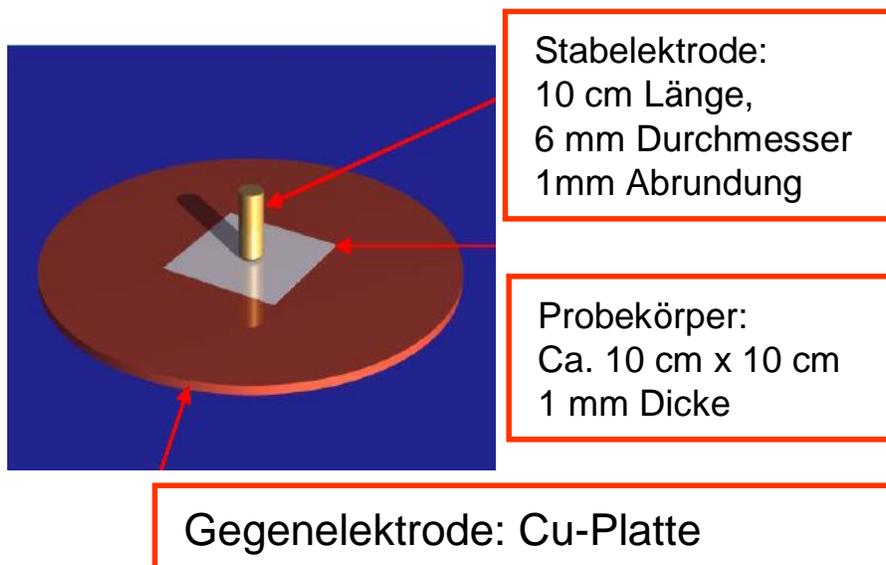


Abbildung 8.2: Aufbau der Toeplerschen Anordnung zur Untersuchung der elektrischen Festigkeit anhand der elektrischen Erosion.^[102]

9 Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte die Exfolierung eines mit Octadecylammonium-Kationen organophil modifizierten Montmorillonits (oMMT) in einer anhydrid-gehärteten Epoxidharzmatrix auf rein chemischen Weg erzielt werden. Aufbauend auf diesen neuen Systemen wurden Füllstoffblends von anisotropen oMMT-Füllstoffen mit isotropen SiO₂-Partikeln bzw. organophil modifizierten Böhmiten dargestellt. Die Compoundierung erfolgte durch Hochscherdispargierung und anschließendem Verguss zu Platten. Die mechanischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften wurden untersucht.

Ein erster Ansatz zur chemischen Exfolierung war eine Co-Interkalation von epoxidierten Sojabohnenöl in den Zwischenschichttraum des oMMT. In diesen sogenannten Dryblends wurde eine zusätzliche von der ESO-Menge abhängende Schichtaufweitung beobachtet (1,0 – 1,3 nm), und darüber hinaus funktionelle Gruppen zwischen die Schichten eingebracht. Bei der Compoundierung hatte die ESO-Menge einen großen Einfluss auf die Morphologie und somit auf die Eigenschaften der Komposite. Ein Dryblend mit 13,5 Gew.-% ESO ([DB(13,5%)]) konnte nur in Form großer Agglomerate dispergiert werden, wogegen ein Dryblend mit einem ESO-Gehalt von 25 Gew.-% [DB(25%)] stark desagglomeriert mit Partikel < 1 µm homogen vorlag. Die großen Agglomerate des DB(13,5%) führten verglichen mit dem oMMT zu einer schlechteren Steifigkeits-Festigkeits-Bilanz. Der Einsatz des Dryblends mit 25 Gew.-% ESO-Anteil dagegen, verbesserte die Bilanz der untersuchten mechanischen Eigenschaften. Bei gleichen Mengen oMMT (3 Gew.-%) wurde der E-Modul auf ca. 117 % gesteigert, wobei die simultan stattfindende Verringerung der Zugfestigkeit (σ_{Max}) und Bruchdehnung (ϵ_{Bruch}) mit ca. 77 % bzw. 42 % beim DB(25%) geringer ausfiel, als beim oMMT (61 % bzw. 33 %). Der T_g wurde in allen Kompositen mit steigendem Füllstoffgehalt abgesenkt.

Als zweite Variante eine chemische Exfolierung zu realisieren wurde die Verminderung der Epoxidharzpolareität untersucht. Die Kompatibilisierung erfolgte durch *in-situ*-Adduktierung von Octadecylamin (ODA) an ein BFDGE-Harz. Eine sehr gute Homogenisierung und Teilexfolierung wurden durch 5 Gew.-% ODA bei 3 Gew.-% oMMT erhalten. Der T_g dieses Komposit lag mit 108 °C 16 °C über derjenigen des ODA-freien Compounds mit gleichem oMMT-Anteil. Der E-Modul wurde bei Adduktierung und 3 Gew.-% oMMT-Anteil um 5 % verringert, wohingegen die ODA-freie Variante eine Steigerung um 4 % erbrachte. Die Absenkung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung war weitestgehend von der Adduktierung unabhängig. Die bessere Verteilung des Schichtsilikats im ODA-adduktierten Komposit führte bei durchgeführten elektrischen Teilentladungsexperimenten zu deutlich reduzierten Erosionstiefen. Die ODA-Adduktierung bei einem viskoserem BADGE-Harz führte im Vergleich zum BFDGE-Harz nicht zur Delamination und Homogenisierung der Partikel.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Compounds mit Füllstoffblends aus oMMT bzw. Dryblend DB(13,5%) mit den Böhmiten Disperal OS1 (*p*-Toluolsulfonsäure-modifiziert) und OS2 (*p*-Alkylsulfonsäure-modifiziert) bzw. SiO₂-Partikel (*i*-PrOH-Dispersion) dargestellt und charakterisiert. Zur Bildung der Füllstoffblends eignete sich der Dryblend nicht. In allen dargestellten Kompositen wurde im Vergleich zu den Compounds auf Basis des oMMTs (3 Gew.-%) die Dispergierung der Füllstoffe sowie die mechanischen und thermischen Eigenschaften verringert. Bei Verwendung einer ODA-adduktierten BADGE-Matrix zur Füllstoffblendbildung mit dem Böhmit OS1 entmischten sich die Füllstoffe, was durch separate Zugabe des Böhmits kurz vor Erreichen des Gelpunktes der oMMT-haltigen Harzmischung verhindert wurde. Hier wurde der Böhmit OS1 sehr homogen dispergiert, der oMMT zeigte allerdings keine Veränderung der Morphologie im Vergleich zum adduktfreien System. Beim BFDGE-Harz verhinderte der Böhmit bei simultaner Compoundierung die im ersten Teil der Arbeit festgestellte desagglomerierende Wirkung des ODA auf den oMMT und bildete Phasen > 10µm aus. Bei separater Zugabe des Böhmits bildete dieser vereinzelt Phasen von einigen µm aus, wogegen der oMMT stark desagglomeriert und teilexfoliiert wurde. Die Steifigkeits-Festigkeits- bzw. Steifigkeits-Bruchdehnungsbilanz konnten bei den ODA-adduktierten Kompositen mit steigendem Böhmitgehalt aufgrund der stärkeren Versteifung (ca. 30 % vs. 10 % o. Adduktierung) bei geringfügiger Reduzierung von σ_{Max} (50 – 52 %) bzw. ϵ_{Bruch} (ca. -42 %) bei 12 Gew.-% OS1 verbessert werden. Darüber hinaus konnte die elektrische Erosion durch die Füllstoffblendbildung in einer ODA-adduktierten BFDGE-Matrix weiter reduziert (30 % des ungefüllten Harzes; 53% des mit 3 Gew.-% oMMT gefüllten Systems). Der Böhmit OS2 konnte dagegen in keinem System homogen dispergiert werden. Ein Synergieeffekt konnte beim Einsatz der SiO₂-Partikel und dem oMMT in der ODA-freien Matrix festgestellt werden. Die oMMT-Agglomerate lagen mit einem Durchmesser < 1 µm homogen verteilt in der Matrix vor und gleichzeitig wurde hier das SiO₂ perfekt homogenisiert, was bei einer alleinigen Compoundierung nicht gelang. Durch die Kombination der Füllstoffe wurde im Vergleich zum Epoxidharz-oMMT-Compound der E-Modul weiter gesteigert (> 12,5 %) sowie F_{Max} (> 45 %) sowie ϵ_{Bruch} (> 37 %) erhöht werden. Bei allen dargestellten Compounds auf Basis der Füllstoffblends konnte keine additive bzw. andersweitig systematische Zusammensetzung der Eigenschaften der Einzelkomponenten ermittelt werden.

10 Literatur

- [1] <http://www.vci.de> Foliensatz "Industrieland Deutschland stärken", **abgerufen am 25.06.2010**
- [2] G. Menges, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5. völlig überarb. u. erw. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2002**
- [3] http://www.wecobis.de/jahia/Jahia/Home/Grundstoffe/Kunststoffe_GS/Epoxidharze_GS, **abgerufen am 14.03.2011**
- [4] E. Baur, S. Brinkmann, T. Osswald and E. Schmachtenberg, *Saechting Kunststoff-Taschenbuch*, 30. Ausg., Carl Hanser Verlag, München, **2007**
- [5] <http://www.vke.de/de/infomaterial/download/>, Kunststofferzeugung in Deutschland 2009, **abgerufen am 25.06.2010**
- [6] <http://www.vci.de/presse/statistik> Chemiewirtschaft in Zahlen 2009 - 03 Umsatz, **abgerufen am 25.06.2010**
- [7] Informationen auf <http://www.vke.de/de/markt/produktion>, **abgerufen am 23.06.2010**
- [8] R. Janda, *Kunststoffverbundsysteme Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**
- [9] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium*, 6. Auflage, Vogel Verlag und Druck GmbH und Co. KG, Würzburg, **1984**
- [10] W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2006**
- [11] W. Hellerich, G. Harsch and S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe*, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1989**
- [12] G. Menges, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 3. völlig überarb. u. erw. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1990**
- [13] W. Retting, *Mechanik der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1992**
- [14] H. G. Elias, *Makromoleküle, Band 3 Industrielle Polymere und Synthesen*, 6. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**,
- [15] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako and T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2006**, 13, 319-26
- [16] L. Shechter and J. Wynstra, *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, **1956**, 48, 86-93
- [17] F. L. Blumer, *DE 576177*, **1933**

- [18] C. TREY AKTIENGESELLSCHAFT GEBR D, (Gebr. De Trey Akt.-Ges.). *CH 211116*, **1940**
- [19] J. W. Muskopf and S. B. McCollister, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A9, 5th ed.*, VCH, Weinheim, **1987**
- [20] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium, 6. Auflage*, Vogel Verlag und Druck GmbH und Co. KG, Würzburg, **1984**,
- [21] R. Janda, *Kunststoffverbundsysteme Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung, 1. Auflage*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**,
- [22] G. W. Becker and D. Braun, *Kunststoff-Handbuch; Band 10, 2. völlig neu bearb. Auflage* Hanser, München-Wien, **1988**, 106ff
- [23] H. Gempeler and W. Schneider, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A18, 5th ed.*, VCH, Weinheim, **1991**, 404 - 07
- [24] H. Batzer, D. Porret and F. Lohse, *Makromol. Chem.*, **1966**, 91, 195-211
- [25] J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 2567-91
- [26] W. Hellerich, G. Harsch and S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe, 5. Auflage*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **1989**,
- [27] J. Xu, M. Holst, M. Wenzel and I. Alig, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2008**, 46, 2155-65
- [28] R. J. Morgan, *Adv. Polym. Sci.*, **1985**, 72, 1-43
- [29] J. M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, **1985**, 72, 111-54
- [30] M. Fedtke and I. Mirsojew, *Plaste Kautsch.*, **1981**, 28, 369-71
- [31] L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal and K. Dusek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21, 2873-85
- [32] A. N. Mauri, N. Galego, C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1616-20
- [33] H. Starck and F. Schlenker, (Chemische Werke Albert). *US 2801228*, **1957**
- [34] R. B. Steele, H. H. Weyland and A. Katzakian, Jr., (Aerojet-General Corp., USA). *DE 2525248*, **1976**
- [35] F. Schlenker and H. Stark, (Chemische Werke Albert). *DE 910727*, **1954**
- [36] J. J. Miyashiro and A. W. Seiling, (Morton International Inc.). *DE 2019816*, **1970**
- [37] A. Akimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1973**, 11, 2247-55

- [38] J. J. Miyashiro and A. W. Seiling, (Morton International, Inc.). *US 3624032*, **1971**
- [39] J. Roesch and R. Muelhaupt, *Polym. Bull. (Berlin)*, **1993**, 31, 679-85
- [40] K. D. Ziegel and A. Romanov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17, 1133-42
- [41] H. S. Katz and J. V. Milewski, *Handbook of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1987**
- [42] H. G. Elias, *Makromoleküle, Band 4 Anwendungen, 6. vollst. überarb. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- [43] H. H. Kausch and G. H. Michler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 105, 2577-87
- [44] G. H. Michler, *Kunststoffmikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag, München Wien, **1992**
- [45] M. Xanthos, *Functional fillers for plastics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**
- [46] M. Alexandre and P. Dubois, *Mater. Sci. Eng., R*, **2000**, R28, 1-63
- [47] R. Muelhaupt, *Kunststoffe*, **2004**, 94, 76-80,82-85,87-88
- [48] R. C. Streller, *Dissertation, Universität Freiburg* **2008**
- [49] R. Muelhaupt, T. Engelhardt and N. Schall, *Kunststoffe*, **2001**, 91, 178,80,82,84,86-88,90
- [50] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *MRS Bull.*, **2001**, 26, 394-401
- [51] R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **2001**, 34, 9189-92
- [52] L. N. Sridhar, R. K. Gupta and M. Bhardwaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 8282-89
- [53] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer and H. Warth, *Polymer*, **2004**, 45, 739-48
- [54] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann and R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 316-27
- [55] G. Kickelbick, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 46-53
- [56] N. Gupta, T. C. Lin and M. Shapiro, *Jom*, **2007**, 59, 61-65
- [57] E. P. Giannelis, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **1996**, 8, 29-35
- [58] M. Zanetti, S. Lomakin and G. Camino, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 279, 1-9
- [59] X. Y. Meng, Z. Wang and T. Tang, *Mater. Sci. Technol.*, **2006**, 22, 780-86
- [60] *Informationen auf <http://www.roempp.com/prod/>, abgerufen am 13.09.2010*,

- [61] F. Liebau, *Naturwissenschaften*, **1962**, 49, 481-91
- [62] R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie, übersetzt und bearbeitet von J. Pickardt und E. Riedel*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1976**
- [63] R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th ed.*, Wiley, New York, **1992**, 977 - 1031
- [64] Informationen auf <http://www.mineralienatlas.de>, **abgerufen am 03.09.2010**,
- [65] G. Lagaly and K. Jasmund, *Tonminerale Und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen Und Einsatz in Industrie Und Umwelt*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1993**, **S. 1-88**
- [66] S. M. Nedelcu, *Dissertation, Universität Freiburg* **2010**
- [67] U. Hofmann, *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 53-61
- [68] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Muelhaupt and G. Stoeppelmann, *Acta Polym.*, **1998**, 49, 116-23
- [69] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1017-22
- [70] A. Weiss, *Angew. Chem.*, **1963**, 75, 113-22
- [71] T. Tanaka, G. C. Montanari and R. Muelhaupt, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2004**, 11, 763-84
- [72] P. C. LeBaron, Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15, 11-29
- [73] K. Masenelli-Varlot, G. Vigier, A. Vermogen, C. Gauthier and J. Y. Cavaille, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2007**, 45, 1243-51
- [74] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, Jr., E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton and S. H. Phillips, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1866-73
- [75] T. Imai, F. Sawa, T. Yoshimitsu, T. Ozaki and T. Shimizu, *Annu. Rep. - Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, **2004**, 402-05
- [76] D. J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, **1963**, 18, 647-64
- [77] N. Ogata, S. Kawakage and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66, 573-81
- [78] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal and J. C. Galvan, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **1995**, 7, 180-4
- [79] R. Levy and C. W. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 50, 442-50
- [80] Y. Rao, *Polymer*, **2007**, 48, 5369-75

- [81] M. A. Osman, V. Mittal and U. W. Suter, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208, 68-75
- [82] P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann and R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 275, 8-17
- [83] M. Ganter, W. Gronski, H. Semke, T. Zilg, C. Thomann and R. Mülhaupt, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2001**, 54, 166-71
- [84] C. Zilg, R. Thomann, R. Mülhaupt and J. Finter, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **1999**, 11, 49-52
- [85] O. Becker, Y.-B. Cheng, R. J. Varley and G. P. Simon, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1616-25
- [86] C. Chen and T. B. Tolle, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2004**, 42, 3981-86
- [87] I. Hackman and L. Hollaway, *Composites, Part A*, **2006**, 37A, 1161-70
- [88] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung and H.-y. Ling, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 1369-72
- [89] T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2144-50
- [90] H. Miyagawa, L. T. Drzal and J. A. Carsello, *Polym. Eng. Sci.*, **2006**, 46, 452-63
- [91] B. Ryznarova, J. Zelenka, F. Lednicky and J. Baldrian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 109, 1492-97
- [92] K. Yucai, L. Jiankun, Y. Xiaosu, Z. Jian and Q. Zongneng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 808-15
- [93] N. Karak, *J. Polym. Mater.*, **2006**, 23, 1-20
- [94] K.-N. Kim, H. Kim and J.-W. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **2001**, 41, 1963-69
- [95] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8000-09
- [96] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7990-99
- [97] P. D. Kaviratna, T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1994**, 35, 788-9
- [98] T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1994**, 71, 527-8
- [99] T. Lan and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2216-19
- [100] L. F. Drummy, H. Koerner, K. Farmer, A. Tan, B. L. Farmer and R. A. Vaia, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 17868-78
- [101] X. Kornmann, H. Lindberg and L. A. Berglund, *Polymer*, **2001**, 42, 4493-99

- [102] X. Kornmann, H. Lindberg and L. A. Berglund, *Polymer*, **2000**, *42*, 1303-10
- [103] J. M. Hutchinson, S. Montserrat, F. Roman, P. Cortes and L. Campos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 3751-63
- [104] T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, *57*, 1005-10
- [105] X. Kornmann, R. Thomann, R. Mulhaupt, J. Finter and L. A. Berglund, *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, *42*, 1815-26
- [106] C. Zilg, *Dissertation, Universität Freiburg* **2000**
- [107] C. Zilg, R. Thomann, J. Finter and R. Mulhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, *280/281*, 41-46
- [108] <http://www.dgfett.de/material/fszus.htm>, **abgerufen am 04.06.2010**
- [109] M. R. Klaas and S. Warwel, *Ind. Crops Prod.*, **1999**, *9*, 125-32
- [110] J. Erler, *Dissertation, Universität Freiburg* **2005**
- [111] X. Liu and Q. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, **2002**, *287*, 180-86
- [112] S. H. Patel, *Silica as an Anti-Blocking Filler* Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 358-66
- [113] O. W. Flörke, B. Martin, L. Benda, S. Paschen, W. O. Roberts, H. E. Bergna, W. A. Welsh, M. Ettlinger, D. Kerner, P. Kleinschmit, J. Meyer, H. Gies and S. D., *Silica Modifications and Products*, VCH, Weinheim, **1993**, 584-647
- [114] D. R. Sempolinski and P. M. Schermerhorn, *Silica*, Wiley, New York, **1992**, 977 - 1031
- [115] J. F. Hyde, (Corning Glass Works). *US 2272342*, **1942**
- [116] S. S. Kistler, *Nature (London, U. K.)*, **1931**, *127*, 741
- [117] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, **1932**, *36*, 52-64
- [118] W. Stoeber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, *26*, 62-9
- [119] H. Zou, S. Wu and J. Shen, *Chem Rev*, **2008**, *108*, 3893-957
- [120] R. Pantaleon and J. Gonzalez-Benito, *Polym. Compos.*, *31*, 1585-92
- [121] X. Yao, X. Tian, X. Zhang, K. Zheng, J. Zheng, R. Wang, S. Kang and P. Cui, *Polym. Eng. Sci.*, **2009**, *49*, 799-807
- [122] F.-A. Zhang, D.-K. Lee and T. J. Pinnavaia, *Polym. Chem.*, *1*, 107-13
- [123] A. Al-Arbash, F. Al-Sagheer, A. A. M. Ali and Z. Ahmad, *Kuwait J. Sci. Eng.*, **2009**, *36*, 87-99

- [124] R. Baskaran, M. Sarojadevi and C. T. Vijayakumar, *Nano Sci. Nano Technol.: Indian J.*, **4**, 1-5
- [125] Z. Jiang, S. Siengchin, L.-M. Zhou, M. Steeg, J. Karger-Kocsis and H. C. Man, *Composites, Part A*, **2009**, *40A*, 273-78
- [126] X. Wen, Y. Lin, C. Han, L. Han, Y. Li and L. Dong, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 415-19
- [127] J. Adam, T. Adebahr, M. Pyrlík, C. Roscher and R. Wiczorrek, (Hanse Chemie G.m.b.H., Germany). *EP 1236765*, **2002**
- [128] J. Baller, N. Becker, M. Ziehmer, M. Thomassey, B. Zielinski, U. Muller and R. Sanctuary, *Polymer*, **2009**, *50*, 3211-19
- [129] C. Chen, R. S. Justice, D. W. Schaefer and J. W. Baur, *Polymer*, **2008**, *49*, 3805-15
- [130] J. Ma, M.-S. Mo, X.-S. Du, P. Rosso, K. Friedrich and H.-C. Kuan, *Polymer*, **2008**, *49*, 3510-23
- [131] P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich and S. Sprenger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *100*, 1849-55
- [132] C.-F. Ou and M.-C. Shiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2648-53
- [133] R. Karmouch and G. G. Ross, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 665-69
- [134] G. G. Christoph, C. E. Corbato, D. A. Hofmann and R. T. Tettenhorst, *Clays Clay Miner.*, **1979**, *27*, 81-6
- [135] W. O. Milligan and J. L. McAtee, *J. Phys. Chem.*, **1956**, *60*, 273-7
- [136] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 100th edition ed.*, de Gruyter, Berlin, **1985**, **S. 880**
- [137] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzman-Castillo and F. Hernandez-Beltran, *J. Solid State Chem.*, **2001**, *159*, 32-40
- [138] M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol and C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4279-89
- [139] D. Kuang, Y. Fang, H. Liu, C. Frommen and D. Fenske, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 660-62
- [140] T. S. Halbach, Y. Thomann and R. Muelhaupt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 2755-65
- [141] N. Brown, (Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Germany). *EP 366825*, **1990**
- [142] T. Fukuda, (Yoshida Kogyo K.K., Japan). *EP 563653*, **1993**
- [143] B. S. Gevert and Z.-S. Ying, *J. Porous Mater.*, **1999**, *6*, 63-67

- [144] K. Takemura, Y. Kawamura and K. Kitano, (Sumitomo Chemical Company, Limited, Japan). *US 2008015299*, **2008**
- [145] J. Peric, R. Krstulovic and M. Vucak, *J. Therm. Anal.*, **1996**, *46*, 1339-47
- [146] T. Sato, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, *391*, 69-78
- [147] B. Pacewska, O. Kluk-Ploskonska and D. Szychowski, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, *85*, 351-59
- [148] H. Ginsberg, W. Huttig and H. Stiehl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, *309*, 233-44
- [149] A. Meyer, K. Noweck and A. Reichenauer, (Condea Chemie G.m.b.H., Fed. Rep. Ger.). *DE 3823895*, **1989**
- [150] N. Brown, (Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Fed. Rep. Ger.). *EP 278469*, **1988**
- [151] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Soll and W. R. Kroll, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1960**, *629*, 121-66
- [152] K. Ziegler, F. Krupp and K. Zosel, *Angew. Chem.*, **1955**, *67*, 425-6
- [153] K. Ziegler, F. Krupp and K. Zosel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1960**, *629*, 241-50
- [154] G. Albert, M. Kamps, K. Noweck, A. Reichenauer, E. Scherf and U. Ziegler, (Condea Chemie G.m.b.H., Fed. Rep. Ger.). *DE 3244972*, **1984**
- [155] K. Diblitz, O. Torno and A. Malvschew, (Sasol Germany G.m.b.H., Germany). *DE 102004009582*, **2005**
- [156] R. C. Streller, R. Thomann, O. Torno and R. Muelhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **2009**, *294*, 380-88
- [157] N. Shahid, R. G. Villate and A. R. Barron, *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, *65*, 2250-58
- [158] C. Oezdilek, K. Kazimierczak, D. van der Beek and S. J. Picken, *Polymer*, **2004**, *45*, 5207-14
- [159] S. Siengchin, J. Karger-Kocsis and R. Thomann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *105*, 2963-72
- [160] R. C. Streller, R. Thomann, O. Torno and R. Muelhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, **2008**, *293*, 218-27
- [161] K. G. Gatos, J. G. Martinez Alcazar, G. C. Psarras, R. Thomann and J. Karger-Kocsis, *Compos. Sci. Technol.*, **2007**, *67*, 157-67
- [162] R. Xalter, T. S. Halbach and R. Muelhaupt, *Macromol. Symp.*, **2006**, *236*, 145-50
- [163] M. Holst, *Dissertation, Technische Universität Freiburg* **2001**

- [164] M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; 4. überarbeitete Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1991**, S. 46ff.
- [165] M. K. Antoon and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 549-70
- [166] G. C. Stevens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 4279-97
- [167] G. C. Stevens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 4259-78
- [168] R. Becker, *Plaste Kautsch.*, **1975**, 22, 790-4, 98
- [169] L. Shan, K. N. E. Verghese, C. G. Robertson and K. L. Reifsnider, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1999**, 37, 2815-19
- [170] C. S. Wu, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 2952-9
- [171] M. Sangerano, E. Pallaro, I. Roppolo and G. Rizza, *J. Mater. Sci.*, **2009**, 44, 3165-71
- [172] L. Shechter, J. Wynstra and R. P. Kurkijy, *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)*, **1956**, 48, 94-7
- [173] V. Fiala and M. Lidarik, *Makromol. Chem.*, **1972**, 154, 81-8
- [174] J. Klee, H. H. Hoerhold and H. Schuetz, *Acta Polym.*, **1987**, 38, 293-9
- [175] J. Klee, H. Hoerhold and H. Schuetz, *Acta Polym.*, **1991**, 42, 17-20
- [176] M. Hess, M. Hiller and H. Schneider, (Sika Chemie G.m.b.H., Germany). *DE 19751143*, **1998**
- [177] W. Peng, D. Chen, Z. Zhou, A. Zhong and Z. Du, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 69, 247-54
- [178] M. P. J. Heuts and L. Jones, (Valspar Sourcing, Inc., USA). *WO 2003076536*, **2003**
- [179] I. Brnardic, M. Ivankovic, H. Ivankovic and H. J. Mencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100, 1765-71
- [180] K. Haubennestel, U. Krappe and J. Boemer, (Byk-Chemie G.m.b.H., Germany). *EP 1650246*, **2006**
- [181] F. Fraga, E. C. Vazquez, E. Rodriguez-Nunez and J. M. Martinez-Ageitos, *Polym. Adv. Technol.*, **2008**, 19, 1623-28
- [182] E. Mertzal, Koenig, J. L., *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, 75, 74 - 112
- [183] X. Kornmann, R. Thomann, R. Mulhaupt, J. Finter and L. Berglund, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 2643-52
- [184] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh and R. Vaia, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2979-90

- [185] Abschlussbericht, *Nanotechnologie im Isoliersystem für innovative elektrische Anwendungen (NanoIso)*; BMBF-Förderkennzeichen 03X4505A, Technische Informationsbibliothek und Universitätsbibliothek Hannover, **2010**
- [186] M. Wissert, *Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg*, **2007**,
- [187] C. Oelze, *Freiburger Materialforschungszentrum, unveröffentlichte Arbeiten*,
- [188] H. Hojo, W. Toyoshima, M. Tamura and N. Kawamura, *Polym. Eng. Sci.*, **1974**, *14*, 604-9
- [189] H.-Y. Jin, Y.-Q. Yang, L. Xu and S.-E. Hou, *J. Appl. Polym. Sci.*, *121*, 648-53
- [190] C. Zilg, R. Muelhaupt and J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 661-70
- [191] S. Deng, L. Ye and K. Friedrich, *J. Mater. Sci.*, **2007**, *42*, 2766-74
- [192] Y. L. Liang and R. A. Pearson, *Polymer*, **2009**, *50*, 4895-905
- [193] X. F. Yao, H. Y. Yeh, D. Zhou and Y. H. Zhang, *J. Compos. Mater.*, **2006**, *40*, 371-81
- [194] A. Hale, *Handb. Therm. Anal. Calorim.*, **2002**, *3*, 295-354
- [195] A. Hale, C. W. Macosko and H. E. Bair, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2610-21
- [196] F. Hauptert and B. Wetzel, *Polym. Compos.*, **2005**, 45-62
- [197] Informationen auf <http://www.gelinstrumente.ch/>, **abgerufen am 28.05.2010**