

Boehmite als Nanofüllstoffe für Polypropylen-Nanocomposites und Nanopartikel-modifizierte Polypropylen/Kautschuk-Blends



INAUGURALDISSERTATION

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

Vorgelegt von
Rouven Cornelius Streller
aus Ludwigsburg

2008

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Rolf Schubert

Referent: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Koreferent: Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

Datum der Promotion: 30. Oktober 2008



Meiner Familie und Anita

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2005 bis August 2008 am Freiburger Materialforschungszentrum und am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das vielseitige und interessante Arbeitsgebiet und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Herrn Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich danke ich für die Übernahme des Koreferats und für die Unterstützung bei allen rheologischen Fragen.

Frau Prof. Dr. Caroline Röhr und Dr. Gero Frisch danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei allen Fragen zur anorganischen Chemie.

Dr. Yi Thomann und Dr. Ralf Thomann danke ich für das Nanoindenting und die Aufnahme der TEM-, REM-, ESEM- und AFM-Bilder sowie die hilfreiche Unterstützung bei der Diskussion der Ergebnisse. Rainer Wissert danke ich ebenfalls für die Aufnahme von ESEM-Bilder. Alexander Kurek und Tobias Halbach danke ich für die HT-GPC-Messungen.

Bei Alexander Rossel und Erik Hügler möchte ich mich für die schnelle und kompetente Hilfe bei technischen Problemen sowie für das Fräsen der Kerben bedanken.

Beate Gloderer, Ulrich Matthes und Wolfgang Schemionek danke ich für die Unterstützung bei allen Problemen die mit der Verarbeitung von Polymeren zu tun hatten.

Bei Frau Dr. Stefanie Meisen, Steffi Kuhl, Carmen Hermann und Kurt Ruf bedanke ich mich für die Hilfe bei allen administrativen Problemen. Nicola Weis danke ich für die große Hilfe bei allen bürokratischen Tücken des EU-Projekts.

Olaf Torno (Sasol Germany GmbH) danke ich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. Giovanni Camino danke ich für die Bereitstellung der Ergebnisse aus Cone-Kalorimetrischen Messungen.

Meinen Praktikanten Manuel Gillé, Jérôme Krämer und Manuel Benkler danke ich für ihre Hilfe und Engagement im Rahmen ihrer Mitarbeiterpraktika.

Bei Ralf Sorgenfrei und Martin Ade bedanke ich mich für die Hilfe bei Problemen rund um das Röntgendiffraktometer.

Anita Haberstroh, Matthias Gurr, Dr. Tobias Halbach, Timo Herrlich, Alexander Kurek, Michael Nedelcu und Meik Wissert danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herzlichen Dank gilt auch den Verarbeiter- und Bürokollegen Dr. Reinhard Bieber, Dan Cegla, Timo Herrlich, Michael Nedelcu, Christian Oelze, Daniel Rotta, Rainer Wissert und Meik Wissert.

Rainer Wissert und Dr. Tobias Halbach danke ich für die tolle Zusammenarbeit in Projekten.

Michael Nedelcu, Christian Unger, Alexander Potdevin und Thomas Pohl danke ich für die jahrelange Begleitung meines Studiums und der Promotion.

Den Kollegen Christine Beierlein, Melanie Anselm, Katharina Oelker, Marco Angarano, Carlos Cavalho, Chao Hon Ho, Axel Pfahler, Gil Scheuermann, Fabian Schüler, Peter Steurer, Robert Vogt, Yasmin Korth und Andreas Warmbold danke ich für ihre Hilfe und für das nette Arbeitsklima. Ich danke allen anderen Mitgliedern des AK Mülhaupt, AK Friedrich, AG Ludwigs und AK Tiller für die gute Atmosphäre und das angenehme Arbeitsklima.

Barbara Gall, Anne Fiedler, Dr. Tobias Halbach, Rainer Wissert, Meik Wissert, Dr. Jochen Ring, Dr. Rainer Xalter, Alexander Kurek, Michael Nedelcu, Reinhild Ladisch, Georg Müller und Matthias Gurr danke ich dafür, dass es auch ein „Leben neben der Promotion“ gab.

Meiner Freundin Anita Haberstroh danke ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

Großer Dank gebührt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten und mich in allen erdenklichen Lebenslagen unterstützten und immer an mich glaubten.

*„Auch aus Steinen, die einem in den Weg
gelegt werden, kann man Schönes bauen.“*

Johann Wolfgang von Goethe

Veröffentlichungen

1. R.C. Streller, R. Thomann, O. Torno, R. Mülhaupt: Isotactic PP nanocomposites based upon boehmite nanofillers, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 218-227.
2. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Preparation and properties of iPP/boehmite nanocomposites, *PMSE Preprints* **2007**, 97, 699-700.
3. R. C. Streller, R. Thomann, O. Torno, R. Mülhaupt: Morphology, Crystallization Behaviour and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Nanocomposites Based upon Organoboehmites: The Role of Organophilic Boehmite Modification, eingereicht bei Polymer.
4. S. Coiai, E. Passaglia, A. Hermann, S. Augier, D. Pratelli, R. C. Streller, F. Ciardelli: Polypropylene/Mg-Al layered double hydroxide composites via melt compounding: morphology and thermal properties, Manuskript liegt vor.
5. R. C. Streller, R. Thomann, O. Torno, R. Mülhaupt: Toughness improvement of Polypropylene/EPDM Nanocomposites based upon boehmite nanofillers, Manuskript liegt vor.

Berichte

1. R. C. Streller, R. Thoman, R. Mülhaupt: Organophiler Böhmit als Füllmaterial zur Verbesserung der Materialeigenschaften von isotaktischen Polypropylen, *FMF Jahresbericht* **2005**.
2. R. C. Streller, R. Thomann, R. Mülhaupt: Böhmit-Nanocomposites von isotaktischem Polypropylen, *FMF Jahresbericht* **2006**.
3. T. S. Halbach, R. C. Steller, R. Mülhaupt: Herstellung und Charakterisierung von Böhmit-Nanocompositen, *FMF Jahresbericht* **2007**.

Vorträge

1. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Polypropylen-Nanocomposite auf der Basis von Böhmit- und Hydrotalcit-Füllstoffen; Treffen mit Sasol, Freiburg, 18. Februar **2005**
2. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Preparation of Nanocomposites by Melt-Extrusion; Nanohybrid Projekttreffen; Florenz/Italien, 22. Juli **2005**.
3. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Organophiler Böhmit als Füllmaterial zur Verbesserung der Materialeigenschaften von isotaktischem Polypropylen; FMF Kolloquium, Titisee, 6. Oktober **2005**
4. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Einfluss der Kristallitgröße auf die mechanischen Eigenschaften von iPP/DISPERAL Nanocomposites; Treffen mit Sasol, Freiburg, 14. Dezember **2005**.

Veröffentlichungen

5. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Nanocomposite and nanocompomer by melt processing; Nanohybrid Projekttreffen, Freiburg, 15. März **2006**.
6. R. C. Streller, R. Wissert, R. Mülhaupt: Erhöhung der Organophilie von Schichtsilikaten auf der Basis von Aluminiumstearaten; Treffen mit der BASF AG, Freiburg, 07. April **2006**.
7. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Mechanical and thermal properties of Boehmite-Nanocomposites; SFB 428 Doktorandenkolleg, Waldau, 22. Juni **2006**.
8. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Preparation of nanocomposites by melt-compounding; Nanohybrid Projekttreffen, Brüssel/Belgien, 11. Oktober **2006**.
9. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Böhmit als Nanofüllstoff für isotaktisches Polypropylen; Treffen mit Sasol, Freiburg, 18. Januar **2007**.
10. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Nanocomposite and nanocompomer by melt processing; Nanohybrid Projekttreffen, Ferrara/Italien, 15. März **2007**.
11. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Nanocomposites by melt processing; Nanohybrid Projekttreffen, Bratislava/Slowakai, 09. Oktober **2007**.
12. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Böhmit als Nanofüllstoff für isotaktisches Polypropylen; Sasol Werk Brunsbüttel, 13. Dezember **2007**.
13. R. C. Streller, T. S. Halbach, R. Mülhaupt: Nanocomposites by melt processing; Nanohybrid Projekttreffen, Mailand/Italien, 19. Februar **2008**.
14. R. Xalter, T. Halbach, R. C. Streller, G. Müller, R. Mülhaupt; Makromolekulare NanoHybride; Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 29. Februar **2008**.

Posterpräsentationen

1. J. Erler, D. Kaempfer, C. Oelze, R. C. Streller, H. Weickmann, R. Mülhaupt: Polymere Nanocompomere und nanoverstärkte Blends und Composite; Makromolekulares Kolloquium Freiburg 2005, Freiburg, 24. Februar **2005**.
2. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Isotactic Polypropylene-Nanocomposites based on organophilic boehmite DSIPERAL OS2; Transferworkshop: Nanokomposite 2005, Dresden, 23. September **2005**.
3. R. C. Streller, R. Mülhaupt: Isotactic Polypropylene-Nanocomposites Based on nanosized Boehmite AlOOH; 234th ACS National Meeting, Boston, MA, August 19-23, **2007**, PMSE-393.

1	Einleitung	1
1.1	Isotaktisches Polypropylen	1
1.2	Gefüllte Polymere	3
1.2.1	Polypropylen-Füllstoffe	4
1.2.2	Nanocomposites	5
1.3	Böhmit als Nanofüllstoff	10
1.3.1	Eigenschaften und Herstellung von Böhmiten	10
1.3.2	Böhmit-Nanocomposites	13
1.4	Verarbeitungsmethoden für Polymere	14
1.4.1	Verarbeitung im Extruder	15
1.4.2	Verarbeitung von Thermoplasten im Spritzguss	18
1.5	Mechanische Eigenschaften	19
1.5.1	Das Zug/Dehnungs-Experiment	20
1.5.2	Untersuchung von Zähigkeiten	24
1.5.3	Theoretische Berechnungen der Steifigkeit	25
1.6	Rheologische Eigenschaften von Polymerschmelzen	27
1.6.1	Grundlagen und Modelle	27
1.6.2	Dynamisches Scherexperiment	29
1.6.3	Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS)	31
1.7	Mehrphasige polymere Werkstoffe	32
1.7.1	Morphologie polymerer Mehrphasensysteme	32
1.7.2	Einfluss von Nanopartikel auf polymere Mehrphasensysteme	33
2	Aufgabenstellung	35
2.1	Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit	35
2.1.1	Herstellung und Charakterisierung von Böhmit-Nanocomposites	35
2.1.2	Einfluss der Böhmitgeometrie auf die Eigenschaften von PP-Nanocomposites	36
2.1.3	Vergleich von Nano- und Mikrocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit	36
2.2	iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit	36
2.3	iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmit	37
2.4	Untersuchung von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis unmodifizierter und modifizierter Böhmit	37
2.5	Vergleich und Kombination von Böhmit-Nanocomposites mit anderen Füllstoffen	38

3	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifizierter Böhmit	39
3.1	Untersuchung von iPP Nanocomposites auf der Basis von nanometerdimensionalem Böhmit	39
3.1.1	Mechanischen Eigenschaften	39
3.1.1.1	Einfluss der Kristallitgröße der Böhmitpartikel	40
3.1.1.2	Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Füllgrad	47
3.1.1.3	Einfluss eines Phasenvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften	49
3.1.1.4	Vergleich der experimentelle Resultate mit theoretischen Werten	51
3.1.2	Morphologische Untersuchungen	57
3.1.3	Thermische Eigenschaften der Böhmit-Nanocomposites	62
3.1.3.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	63
3.1.3.2	Thermische Stabilität der iPP/Böhmit-Nanocomposites	69
3.1.4	Rheologisches Verhalten	74
3.1.4.1	Zeitabhängiges Verhalten der Morphologie der Nanocomposites	76
3.2	Untersuchung von iPP Nanocomposites auf der Basis von nanometerdimensionalem Böhmit mit erhöhtem Aspektverhältnis	82
3.2.1	Mechanische Eigenschaften	84
3.2.2	Morphologische Untersuchungen	87
3.3	Vergleich der iPP Nanocomposites mit iPP Mikrocomposites	89
3.3.1	Mechanische Eigenschaften der Nanocomposites und Mikrocomposites im Vergleich	90
3.3.2	Morphologie der iPP/AOH-Mikrocomposites	91
3.3.3	Vergleich des Kristallisationsverhaltens von iPP in Anwesenheit von Nano- und Mikroböhmit	92
3.3.4	Rheologisches Verhalten der Mikrocomposites	93
3.4	Kurzzusammenfassung	96
4	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit	99
4.1	Einfluss der OS2-Modifizierung auf die Eigenschaften von iPP/Böhmit-Nanocomposites	100
4.1.1	Mechanische Eigenschaften von organophil modifizierten iPP-Nanocompositen	102
4.1.1.1	Einfluss der mit OS2 modifizierten Nanoböhmit	102
4.1.1.2	Einfluss des Modifizierungsreagenzes OS2	109
4.1.2	Morphologische Untersuchungen der iPP/Organoböhmit-Nanocomposites	110

4.1.3	Mikromechanische Untersuchungen	112
4.1.4	Thermische Eigenschaften	115
4.1.4.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	115
4.1.4.2	Thermische Stabilität der iPP/DOS2-Nanocomposites	120
4.1.5	Rheologisches Verhalten	123
4.2	Einfluss der OS1-Modifizierung auf die Eigenschaften von iPP/Böhmit-Nanocomposites	130
4.2.1	Mechanische Eigenschaften von iPP/DOS1-Nanocompositen	131
4.2.2	Morphologische Betrachtung der OS1-Nanocomposites	132
4.2.3	Thermische Eigenschaften der OS1-Nanocomposites	134
4.2.3.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	134
4.2.3.2	Thermische Stabilität der OS1-Nanocomposites	135
4.3	Kurzzusammenfassung	136
5	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmit	139
5.1	Mechanische Eigenschaften der mit Carbonsäuren modifizierten Böhmit-Nanocomposites	141
5.2	Morphologische Betrachtung	146
5.3	Thermische Eigenschaften der CS-Nanocomposites	147
5.3.1	Schmelz- und Kristallisationsverhalten	147
5.3.2	Thermische Stabilität der CS-Nanocomposites	149
5.3.3	Rheologisches Verhalten der CS-Nanocomposites	153
5.4	Kurzzusammenfassung	155
6	Eigenschaften von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis von unmodifizierten und mit Sulfonsäure-modifizierten Böhmiten	158
6.1	Eigenschaften von iPP/EPDM/Böhmit-Nanocomposites	158
6.1.1	Mechanische Eigenschaften der EPP-Nanocomposites	159
6.1.2	Morphologie der EPP-Nanocomposites	162
6.1.3	Bruchmechanische Untersuchungen	166
6.1.4	Thermische Eigenschaften	170
6.2	Anwendung der Böhmit auf andere Blendsysteme	172
6.2.1	Mechanischen Eigenschaften verschiedener Blendsysteme	172
6.2.2	Morphologie ausgewählter Blendsysteme	174
6.3	Kurzzusammenfassung	176

7	Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen	178
7.1	Zusammensetzung und Struktur von Talk und organophil modifiziertem Schichtsilikat	178
7.2	Böhmit, Talk und Schichtsilikat-Composites auf der Basis von iPP	182
7.2.1	Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Talk-Composites und Böhmit-Nanocomposites	182
7.2.1.1	Vergleich der Nukleierwirkung von Talk und Böhmit	183
7.2.2	Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Böhmit-Nanocomposites mit Nanocomposites auf der Basis von organophil modifiziertem Schichtsilikat (MeODA)	185
7.3	Verwendung von Talk und organophilem Schichtsilikat in Kombination mit Böhmiten zu Erzeugung von Hybridmaterialien	186
7.3.1	Böhmit-Talk-Hybridcomposites auf der Basis von iPP/EPDM-Blends	186
7.3.1.1	Mechanische Eigenschaften von Böhmit/Talk-Hybrid-Composites	187
7.3.1.2	Morphologie der Böhmit/Talk-Hybridcomposite	188
7.3.2	Böhmit/Schichtsilikat-Hybridcomposites auf der Basis verschiedener iPP-Blends	189
7.3.2.1	Mechanische Eigenschaften von Böhmit/MeODA -Hybridcomposites	190
7.3.2.2	Morphologie der Böhmit/MeODA-EPP-Hybridcomposite	191
7.4	Kurzzusammenfassung	193
8	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	195
8.1	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifiziertem Böhmit	196
8.2	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit	202
8.3	Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmit	207
8.4	Eigenschaften von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis von unmodifizierten und mit Sulfonsäuren-modifizierten Böhmiten	210
8.5	Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen	213
8.6	Fazit und Ausblick	216

9	Experimenteller Teil	220
9.1	Verwendete Materialien	220
9.1.1	Verwendete Polymere	220
9.1.2	Verwendete Füllstoffe.	222
9.2	Herstellung der Proben	224
9.2.1	Vermahlung der Polymere	224
9.2.2	Herstellung der Composites im Extruder	224
9.2.3	Herstellung der Prüfkörper mittels Spritzguss.	227
9.2.4	Herstellung der Rheologie-Prüfkörper	229
9.3	Charakterisierungsmethoden	230
9.3.1	Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)	230
9.3.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	230
9.3.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	231
9.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	232
9.3.5	Atomic Force Microscopy (AFM)	232
9.3.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	232
9.3.7	Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)	233
9.3.8	Polarisations-Lichtmikroskopie	233
9.3.9	Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)	233
9.3.10	Cone-Kalorimetrie	233
9.3.11	Zug/Dehnungs-Versuch	234
9.3.12	Kerbschlagzähigkeitsversuch	234
9.3.13	Dynamisch Mechanische Thermische Analyse	234
9.3.14	Rheometrie	235
10	Kurzzusammenfassung	236
11	Lebenslauf	237
12	Literatur	238

Verwendete Abkürzungen

α	Kristallisationsgrad und iPP-Modifikation
A_0	Grundfläche
AC	Essigsäure
a_T	Horizontaler Shiftfaktor
AFM	Atomic Force Microscopy
ATH	Aluminiumtrihydroxyd
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
β	iPP-Modifikation
b_T	Vertikaler Shiftfaktor
c_1, c_2	WLF-Konstanten
C	Celsius
CS	Carbonsäure
δ	Phasenwinkel [°]
D	DISPERAL und Teilchendurchmesser
D_{50}	Mittlere Kristallitgröße
DIN	Deutsche Industrienorm
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Dynamischer Thermischer Analyse
$\varepsilon_{\text{Bruch}}$	Bruchdehnung
E	E-Modul, Young'scher Modul, Steifigkeit
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
E_a	Aktivierungsenergie
EN	Europäische Norm
ENB	Ethylidene-Norbornene
E/O	Ethen-Octen-Copolymer
EPBM	Elastisch-Plastische Bruchmechanik
EPDM	Ethylene-Propylene-Diene-Monomer
EP	Ethen/Propen
EPP	EPDM-modifiziertes iPP
EPR	Ethylene-Propylene-Rubber
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
η'	Dynamische Viskosität
HBA	4-Hydroxybenzoesäure
HSA	12-Hydroxystearinsäure
EU	Europäische Union
F	Kraft
FSM	Flammschutzmittel
g	Gramm
γ	Scherspannung und iPP-Modifikation
$\dot{\gamma}$	Deformationsgeschwindigkeit
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	Komplexer Modul
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal

Verwendete Abkürzungen

GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
h_{\max}	Maximale Eindringtiefe beim Nanoindenting
η	Viskosität
ΔH_{M10}	Schmelzenthalpie bei einer Heizrate von 10 K/min
H_B	Halbwertsbreite
HBA	4-Hydroxybenzoesäure
hkl-Werte	Miller'sche Indizes
HRR	Heat Release Rate
HSA	12-Hydroxystearinsäure
HT-GPC	Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie
iPP	Isotaktisches Polypropylen
IR	Infrarotes Licht
ISO	International Standard Organization
k	Kilo
K	Kelvin und Formfaktor
KSZ	Kerbschlagzähigkeit
λ	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung
L/D	Längen/Dicken-Verhältnis (Aspektverhältnis)
LEBM	Linear Elastische Bruchmechanik
μm	Mikrometer
max	Maximum
min	Minuten
mm	Millimeter
Δ_M	Massenverlust
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
MFI	Melt Flow Index
MPa	Megapascal
MSA	Maleinsäureanhydrid
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OA	Ölsäure
OIT	Oxidation Induction Time
OS1, pTSA	Para-Toluolsulfonsäure
OS2	Para-Alkylbenzylsulfonsäure (Marlon AS3)
p'	Formfaktor (2L/D)
φ	Volumenbruch
P_{\max}	Maximale Kraft beim Nanoindenting
Pa	Pascal
PA	Polyamid
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PMMA	Polymethylmetacrylat
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
ReH	Fließspannung
REM	Rasterelektronenmikroskop
σ	Spannung
S	Tangentensteigung

Verwendete Abkürzungen

SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
t	Tonne und Zeit
τ	Relaxationszeit
T	Temperatur
T_0	Referenztemperatur
T_C	Kristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_Z	Zersetzungstemperatur
T_M	Schmelztemperatur
Θ	Reflexionswinkel
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THR	Total Heat Release
TIG	Time of Ignition
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TSR	Total Smoke Release
TTS	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip
UA	10-Undecensäure
UV	Ultraviolettes Licht
V	Volumen
V_\emptyset	Durchschnittsvolumen
VGP	van Gurp's Plot
ω	Winkelgeschwindigkeit [rad/s]
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
WLF	Williams-Landel-Ferry
Z/D	Zug/Dehnung

Probencodes

Generell besitzen die Proben in der vorliegenden Arbeit folgende Bezeichnung:

[Gew.-%] [Böhmit] [*Sasol*-Code] [Modifizierungsreagenz][Zusatz]

Beispiel: **10D40OS2AR** bedeutet iPP mit **10** Gew.-% **OS2**-modifizierten **DISPERAL 40** mit 10 Gew.-% Licomont **AR504**.

Wird anstatt des iPP (HP500N) eine andere Matrix oder der Böhmit einer anderen Firma verwendet, so ändert sich die Formatierung zu:

[Gew.-%] [Matrixkürzel bzw. Böhmit] [*Sasol*-Code] [Modifizierungsreagenz][Zusatz]

Beispiel: **10EPP40OS2AR** bedeutet **EPDM/iPP**-Blend mit **10** Gew.-% **OS2**-modifizierten **DISPERAL 40** mit 10 Gew.-% Licomont **AR504**.

#	Böhmittyp (10, 20, 40, 60, 80)
440N	LyondellBasell EP440N (MFI = 12 dg/min)
548S	LyondellBasell EP548S (MFI = 44 dg/min)
548R	LyondellBasell EP548R (MFI = 21 dg/min)
AOH	APYRAL AOH
AR	Licomont AR504 (Phasenvermittler)
D#	DISPERAL + Sasol-Code [# = 4, 8, 10, 20, 40, 60, 80] Mit Ausnahme von 60 und 80 gleich der Kristallitgröße (D ₅₀)
D#AC	Böhmit mit Essigsäure modifiziert
D#OS1	Böhmit mit p-Toluolsulfonsäure modifiziert
D#OS2	Böhmit mit p-Alkylbenzylsulfonsäure modifiziert
D#HBA	Böhmit mit 4-Hydroxybenzoesäure modifiziert
D#HSA	Böhmit mit 12-Hydroxystearinsäure modifiziert
D#OA	Böhmit mit Ölsäure modifiziert
D#SA	Böhmit mit Stearinsäure modifiziert
D#UA	Böhmit mit 10-Undecensäure modifiziert
DNL	DISPERAL Needle like – Nadelartiger Böhmit
DX	DISPAL X-0 – Nadelförmiger Böhmit
E/O	Ethen/Octen (DupontDow Engage 8445; MFI = 3,5 dg/min)
OS2R	OS2-Reagenz
PA	Polyamid Lanxess Durethan B29 (MFI = 8,5 dg/min)
P/E	Polypropylen/EPDM-Blend (80/20)
Surlyn	DuPont Surlyn 9020 (MFI = 1 dg/min)

1 Einleitung

Der Wohlstand unserer heutigen Gesellschaft wäre ohne die Entwicklung neuer Materialien mit anwendungsgerecht maßgeschneiderten Eigenschaftsprofilen nicht möglich¹⁻⁴. Mit der vollsynthetischen Herstellung von Bakelit 1908 und *Staudingers* Konzept der Makromoleküle 1920 eröffnete sich der Zugang zu den Kunststoffen⁵⁻⁹. Mit einer weltweiten Jahresproduktion von 245 Mio. Tonnen (2006) stellen Kunststoffe einen nicht mehr wegzudenkenden Werkstoff dar¹⁰. Wie Abbildung 1.1 zeigt, sind Kunststoffe überall im täglichen Leben anzutreffen. Kunststoffe sind ökonomisch attraktiv und bieten auch ökologische Vorteile von leichter Rezyklierfähigkeit bis zur Energie-Effizienz bei Herstellung und beim Energiesparen zum Beispiel durch Gewichtseinsparung im Leichtbau und der Wärmedämmung.

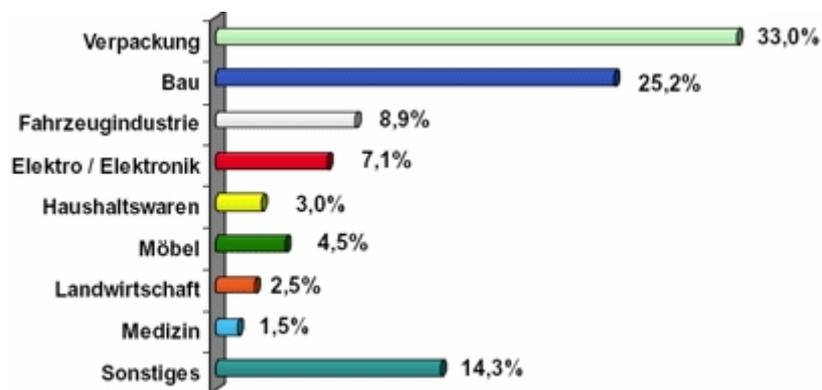


Abbildung 1.1: Verteilung der Kunststoffe in ihren Einsatzgebieten³.

1.1 Isotaktisches Polypropylen

Unter den Standardkunststoffen zeichnet sich das isotaktische Polypropylen (iPP) besonders durch seinen günstigen Preis, seine vielseitige Verarbeitbarkeit und sein attraktives Eigenschaftsspektrum aus^{11, 12}. Die Attraktivität von isotaktischem Polypropylen wird bei Betrachtung des rasanten Anwachsens der Produktion deutlich. Abbildung 1.2 zeigt, dass der Bedarf an PP allein in Deutschland mit fast 2 Mio. Tonnen pro Jahr nach Polyethylen gegenüber allen anderen Standardkunststoffen am größten ist und im Jahr 2007 mit 4,0 % den zweitgrößten Verbraucherzuwachs in Deutschland (PET 5,4 %) besitzt^{10, 13}.

Einleitung

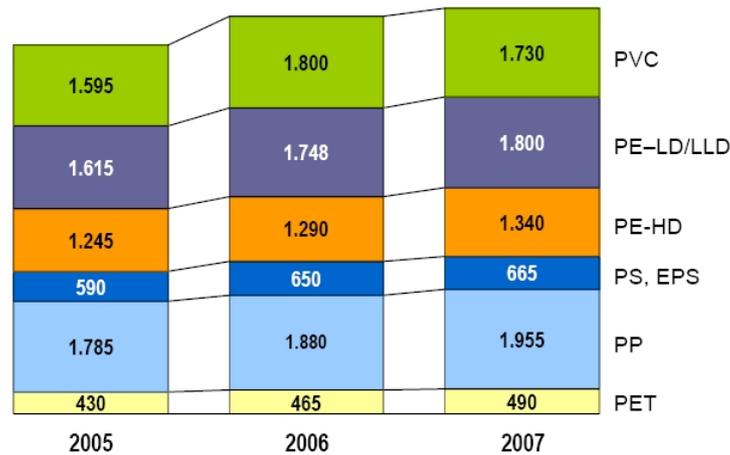


Abbildung 1.2: Verbrauch von Standardkunststoffen (in kT) in Deutschland¹⁰.

Durch Innovationen in der Synthese, Prozessentwicklung und Verarbeitung wurde Polypropylen zum attraktiven Werkstoff, der Metalle, Keramik, Holz und andere Kunststoffe immer mehr substituiert¹⁴⁻¹⁶. Das Anwendungsspektrum reicht von Verpackungsmaterialien und Textilien bis zu Folien und Bauteilen in der Automobilindustrie¹⁷⁻¹⁹. Ein entscheidender Vorteil von Polypropylen ist die einfache und umweltschonende Herstellung mittels hochaktiven und hochstereoselektiven Katalysatoren²⁰⁻²⁴. Auch stellt die Verwertung von Polypropylenabfall kein Problem dar, da das PP nach Ablauf der Produktlebensspanne rohstofflich, werkstofflich und energetisch verwertet werden kann. Durch Pyrolyse gelingt die rückstandslose Spaltung in Erdöl und Erdgas, weshalb Polyolefine oft auch als „schnittfestes Erdöl“ bezeichnet werden²⁵⁻²⁹. Je nach Qualität des Abfalls können aus dem gleichen Material Autostossfänger, Teppiche, Verpackungen, Folien, Babywindeln und andere moderne Vliesstoffe hergestellt werden³⁰⁻³². Isotaktisches Polypropylen (iPP) ist ein vergleichsweise junger Kunststoff. Er wurde 1951 zum ersten Mal von John Paul Hogan und Robert Banks (Phillips Petroleum) synthetisiert wobei der analytische Nachweis durch die Arbeiten von *Giulio Natta* 1954 erbracht wurde, der dafür 1963 zusammen mit *Karl Ziegler* den Nobelpreis für Chemie erhielt³³. Die großtechnische Synthese begann dann bereits vier Jahre später im Jahr 1957³⁴. Die Schwierigkeit war das Erreichen eines weitgehend hohen Grades an Isotaktizität. Im Unterschied zum Polyethylen besitzt das iPP Methin-Kohlenstoffe die durch stereospezifische Polymerisation über längere Kettenabschnitte die gleiche Konfiguration aufweisen (Abbildung 1.3A). Die Taktizität eines Polymers beeinflusst seinen räumlichen Aufbau. Die energetisch günstigste Konformation ist durch die Anwesenheit der Methylgruppe nur durch eine abwechselnde Folge von trans- und gauche-Stellungen der Hauptkette möglich³⁵. Daraus resultiert eine Helix, bei der sich alle drei Monomereinheiten

eine vollständige Umdrehung um die eigene Achse ergibt (Abbildung 1.3B). Durch die Anordnung der Helix in verschiedenen Kristallsystemen existieren beim iPP vier verschiedene Kristallmodifikationen. Je nach Kristallsystem wird dabei eine monokline α -³⁴, eine hexagonale β -³⁶⁻³⁸, eine trikline γ -³⁹ oder eine smektische Modifikation^{40, 41} unterschieden⁴².

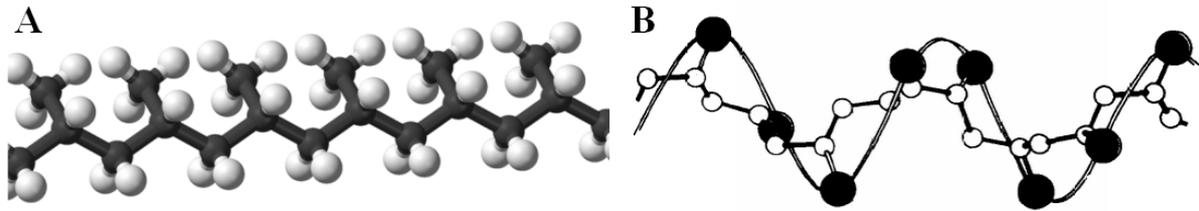


Abbildung 1.3: Molekulare Struktur von isotaktischen Polypropylen. (A) Konfiguration, (B) Ausbildung einer 3₁-Helix⁴³.

Diese molekulare Architektur ist dafür verantwortlich, dass iPP ein teilkristalliner Thermoplast ist und verleiht dem Material eine hohe Formstabilität und Chemikalienbeständigkeit mit einer Schmelztemperatur von 165 °C. Es kann kurzfristig auf 140° C erhitzt werden und besitzt eine obere Dauergebrauchstemperatur von 100°C. Zudem zeichnet es sich durch seine sehr geringe Dichte von 0,9 g/cm³ aus. Das in dieser Arbeit verwendete iPP ist vom Typ HP500N, wurde von der Firma *LyondellBasell* mittels dem Spheripol Prozess produziert und im Rahmen eines EU-Projekts zur Verfügung gestellt⁴⁴. Tabelle 1.1 beinhaltet Informationen über die physikalischen Eigenschaften des verwendeten Polymers.

Tabelle 1.1: Eigenschaften von Moplen HP500N

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol] ^{a)}	350000	T_m [°C] ^{b)}	163-165
M_n [g/mol] ^{a)}	83000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,9
M_w/M_n ^{a)}	4,2	MFI [g/10 min] ^{b)}	12

a) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

b) Angaben vom Hersteller *LyondellBasell*.

1.2 Gefüllte Polymere

Aufgrund seiner tertiären Kohlenstoffatome ist iPP sehr empfindlich gegenüber Oxidation⁴⁵. Aus diesem Grund müssen dem Kunststoff Additive wie Antioxidantien und UV-Absorber zugeführt werden um eine ausreichende Stabilität des Werkstoffs zu gewährleisten. Es besteht eine große Anzahl an Additiven, die nicht nur die Stabilität sichern, sondern auch andere

Gebrauchseigenschaften wie Verarbeitbarkeit oder Brandverhalten beeinflussen. Tabelle 1.2 beinhaltet einen Überblick über die in der Industrie für iPP häufig verwendeten Additive.

Tabelle 1.2: Auflistung moderner Additive und ihr Anwendungsgebiet.

Substanzgruppe	Wirkung	Beispiel
Antioxidantien	Radikalfänger	Irganox, Irgafos ⁴⁶
Metalldesaktivatoren	Desaktivierung von Katalysatorrückständen ⁴⁷	Hydrazone ⁴⁸ , Hydrazine Hydrotalcite
UV-Stabilisatoren	UV-Absorber	Ruß ⁴⁹ , Benzophenone ⁵⁰ Triazole
Optische Aufheller	Entsteht der Eindruck von Weiß	Stilbene ⁵¹
Flammschutz	Bilden Wasser	Al(OH) ₃ ; Mg(OH) ₂ ^{52, 53}
Nukleierungsmittel	Beschleunigen das Kristallwachstum	Talk, Sorbitol ^{12, 54-57}
Farbstoffe	Färben das Polymer	Pigmente ^{58, 59}
Antistatika	Verhindern elektrische Aufladung	intrinsisch leitfähige Kunststoffe ⁶⁰
Treibmittel	Zur Bildung von Schäume	Pentan, CO ₂ , N ₂ ⁶¹

1.2.1 Polypropylen-Füllstoffe

Die Anwendung von Füllstoffen als Extender in der Kunststoffindustrie war zunächst rein ökonomischer Natur. Heute werden Spezialfüllstoffe genutzt um gezielt Eigenschaftsprofile von Polyolefinen im Hinblick auf Steifigkeits/Schlagzähigkeitsblanz und Wärmeformbeständigkeit zu modifizieren^{62,63}.

In den letzten Jahren haben sich zur Verbesserung der Eigenschaften von Polypropylen eine Reihe von anorganischen Füllstoffen⁶⁴ etabliert. Die zwei mengenmäßig am häufigsten eingesetzten Füllstoffe sind Calciumcarbonat CaCO₃ (Calcit) und Talk Mg₃[Si₂O₅]₂(OH)₂^{12, 65, 66}. Weitere wichtige Füllstoffe für iPP sind Kaolin, Wollastonit, Glimmer und Bariumsulfat. Tabelle 1.3 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung und Eigenschaften der erwähnten Füllstoffe⁶⁷.

Tabelle 1.3: Zusammensetzung und Eigenschaften der PP-Füllstoffe

Füllstoff	Zusammensetzung	Dichte [g/cm ³]	Mohs Härte
Calcit	CaCO ₃	2,7	3
Talk	Mg ₃ [Si ₂ O ₅](OH) ₂	2,8	1
Kaolinit	Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄	2,6	2,5-3,0
Wollastonit	CaSiO ₃	2,9	4,5
Glimmer	(K,Na)(Al ₂ ,Mg ₃)(OH,F) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	2,8	2,0-2,5
Bariumsulfat	BaSO ₄	4,5	3,5

Der Verbrauch an Füllstoffen betrug im Jahr 2005 für alle Kunststoffarten 15 Mio. Tonnen, wobei allein die Modifizierung von Elastomeren mit Russ einen Anteil von 50 % besitzt. Immerhin 35 % werden für die Veredelung von Thermoplasten genutzt⁶⁸. Neben den anorganischen Füllstoffen finden aufgrund ökologischer Aspekte immer häufiger auch Naturprodukte wie Holzfasern Verwendung als Versteifungsmaterial⁶⁹.

1.2.2 Nanocomposites

Durch die erzielten Fortschritte in der Nanotechnologie werden immer mehr Verfahren entwickelt, mit denen Füllstoffe mit Korngrößen im Nanometerbereich hergestellt werden können. Darunter werden Füllstoffe verstanden, bei denen mindestens eine Dimension unter 100 nm liegt⁷⁰. Erfüllt ein Füllstoff diese Bedingung, so wird ein gefüllter Kunststoff als Nanocomposite definiert. Der entscheidende Vorteil der Nanofüllstoffe ist ihr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Wie Abbildung 1.4 schematisch darstellt, besitzen 10⁹ Nanopartikel (r = 1 nm) dasselbe Volumen und insgesamt eine 10⁶-fache Oberfläche wie ein Partikel mit einem Radius von r = 1 µm.

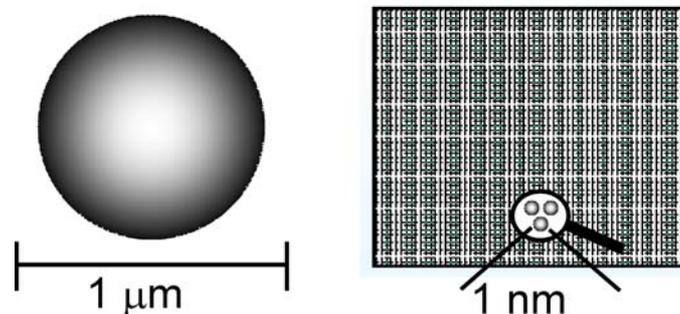


Abbildung 1.4: Summe der Partikel bei gleichem Volumen von Nanopartikeln und Mikropartikeln.

Durch die erhöhte Oberfläche besteht in Nanocomposites zwischen Polymer und Füllstoff eine gesteigerte Grenzfläche und eröffnet so neue Möglichkeiten der Eigenschaftsmodifizierung. Da bei gleichem Volumen eine viel höhere Anzahl an Partikeln besteht, ist bei Nanocomposites fast das gesamte Polymer an der Grenzfläche zum Nanofüllstoff lokalisiert⁷¹. Wurden bei herkömmlichen Füllmaterialien normalerweise 30 bis 70 Gew.-% benötigt, genügen bei den Nanofüllstoffen Konzentrationen von wenigen Gew.-%. Aufgrund der erhöhten Partikeldichte besteht bei Nanocomposites die Möglichkeit der Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerkstrukturen. Abbildung 1.5A zeigt schematisch, dass bei geringen Konzentrationen die Abstände für Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu groß sind. Bei genügend großer Anzahl schrumpft der interpartikuläre Abstand wodurch Perkolation eintritt (Abbildung 1.5B). Diese Ausbildung dreidimensionaler Überstrukturen ist notwendig um eine Verbesserung der Barriereeigenschaften⁷²⁻⁷⁴, Leitfähigkeit⁷⁵⁻⁷⁷ bzw. Isolation und Ionenleitfähigkeit^{78, 79} zu erzielen. Auf der anderen Seite stellt die erhöhte Affinität der Partikel zueinander das Problem dar, dass es zur verstärkten Bildung von Agglomeraten kommen kann, die nur mit großem Aufwand fragmentiert werden können⁸⁰.

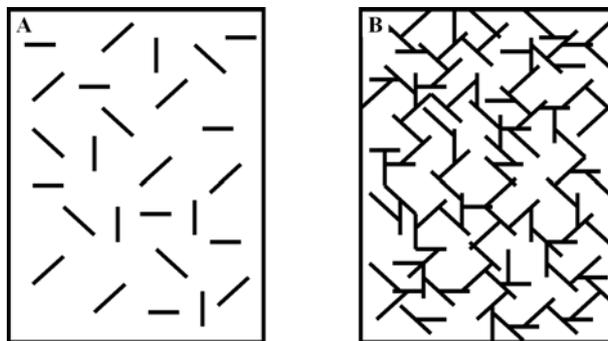


Abbildung 1.5: Wechselwirkung der Partikel. (A) Separate Verteilung der Partikel, (B) Perkolation der Nanopartikel zu dreidimensionalen Netzwerken.

Aufgrund der immensen Möglichkeiten, werden große Erwartungen in die Applikation von Nanocomposites gesetzt. Wie Abbildung 1.6 zeigt, sollen durch die Auswahl eines geeigneten Nanofüllstoffs nicht nur die bereits erwähnten Eigenschaften verbessert werden, sondern auch andere Funktionen wie Flammenschutz, thermische und chemische Stabilität sowie Kratzfestigkeit bewirken⁸¹⁻⁹².

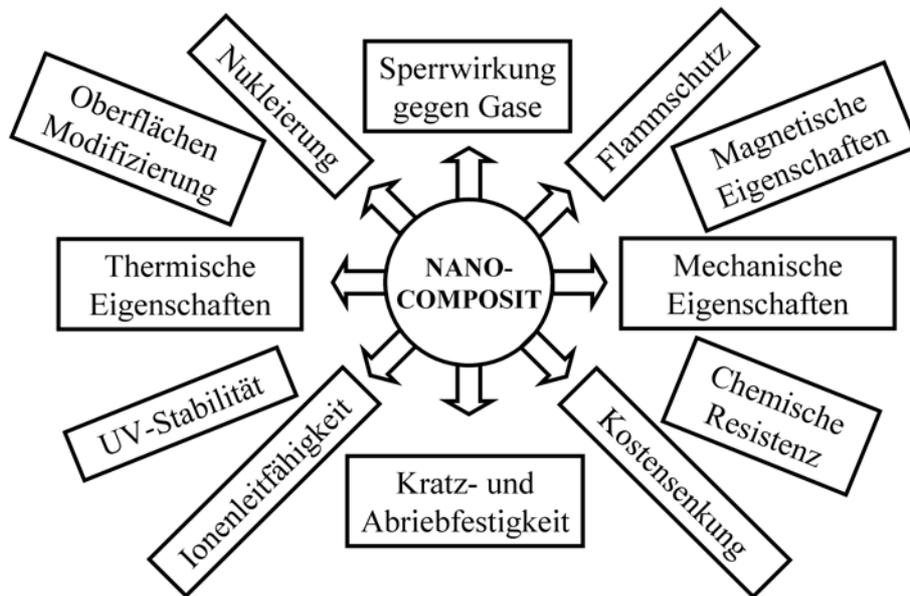


Abbildung 1.6: Mögliche Eigenschaften, die durch Nanocomposites verbessert werden.

Zur Verwirklichung der genannten Ziele eignen sich die unterschiedlichsten anorganischen und organischen Nanofüllstoffe, die oft auch als Tectone bezeichnet werden. Abbildung 1.7 zeigt eine Auswahl von häufig verwendeten Tectonen wie gefällte Silikat^{93, 94} oder Titandioxid-Partikel^{95, 96}, die mittels Sol-Gel-Prozesse hergestellt wurden. Sehr begehrt sind aufgrund ihrer Geometrie auch POSS⁹⁷, Nanowhisker⁹⁸⁻¹⁰¹, Zeolithe¹⁰²⁻¹⁰⁴, Glaskugeln¹⁰⁵, flüssigkristalline Polymere¹⁰⁶ sowie Kohlenstoff-¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ und Silicium-Nanoröhrchen¹¹⁰⁻¹¹².

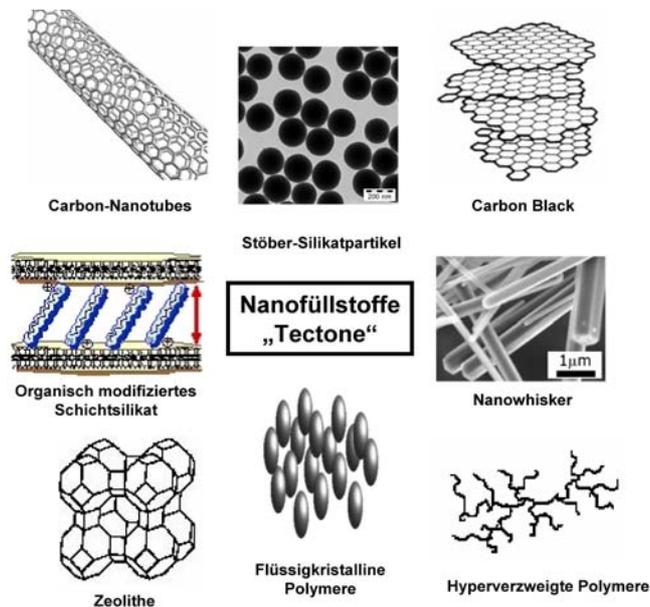


Abbildung 1.7: Nanofüllstoffe für polymere Nanocomposites.¹¹³⁻¹¹⁶

Hyperverzweigte Polymere finden als organische Tectone oft aufgrund ihrer rheologischen und oberflächenmodifizierenden Eigenschaften als Füllstoff Anwendung. Durch die Modifizierung der Oberfläche können Eigenschaften wie Bedruckbarkeit und Kratzfestigkeit verbessert werden⁸⁸.

Die Herstellung von Nanocomposites kann auf verschiedenen Wegen erfolgen⁹². Die industriell gebräuchlichsten und technisch relevantesten Verfahren sind die Verarbeitungsmethoden in der Schmelze. Da diese Methoden auch zur Herstellung der Nanocomposites dieser Arbeit verwendet wurden, werden sie in Kapitel 1.4 im Detail beschrieben.

Ist das Polymer in einem Lösungsmittel gut löslich, kann die Herstellung im Lösungsblend-Verfahren erfolgen. Wie Abbildung 1.8 zeigt, wird dazu der Füllstoff in einer Polymerlösung dispergiert und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die gute Dispergierung des Füllstoffs. Der Nachteil besteht in der Verwendung von Lösungsmitteln und eignet sich darum nur bei geringen Mengen.

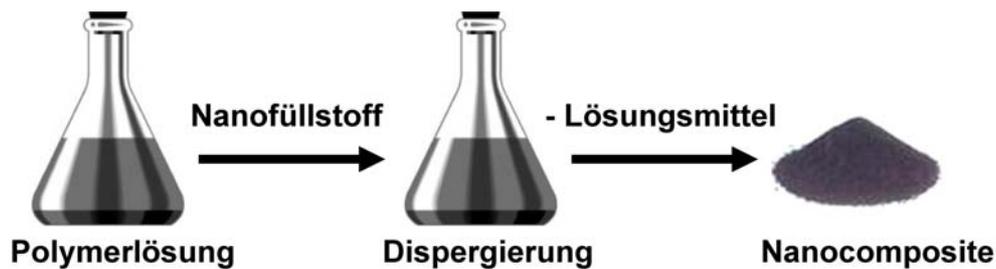


Abbildung 1.8: Herstellung des Nanocomposite im Lösungsblend-Verfahren.

Das zweite Herstellungsverfahren verläuft über die *in-situ* Polymerisation. Bei dieser Methode wird die Polymerisation des Kunststoffes in Gegenwart des Nanofüllstoffs durchgeführt. Diese Syntheseroute kann prinzipiell über drei Wege erfolgen. Zum einen kann der Füllstoff mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen versehen werden, so dass die Nanopartikel chemisch mit dem entstandenen Polymer verknüpft sind (Abbildung 1.9).

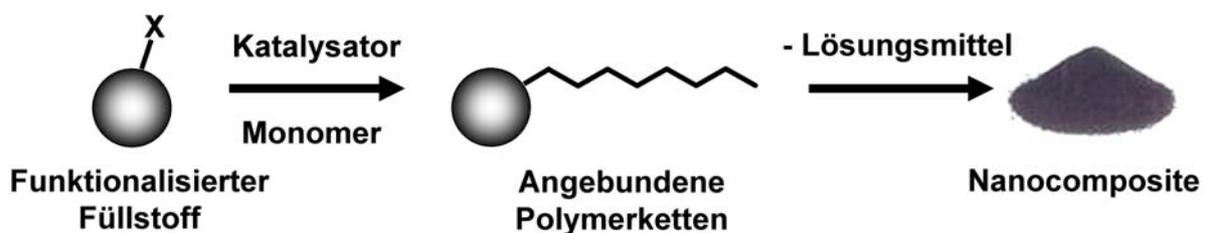


Abbildung 1.9: Herstellung von Nanocompositen über funktionalisierte Nanofüllstoffe für die *in-situ*-Polymerisation.

Zum anderen kann der zur Polymerisation benötigte Katalysator oder Initiator auf der Oberfläche des Füllstoffs aufgebracht werden. Die einsetzende Polymerisation erfolgt dann direkt von der Partikeloberfläche, wodurch der Partikel vom entstehenden Polymer eingeschlossen wird (Abbildung 1.10).

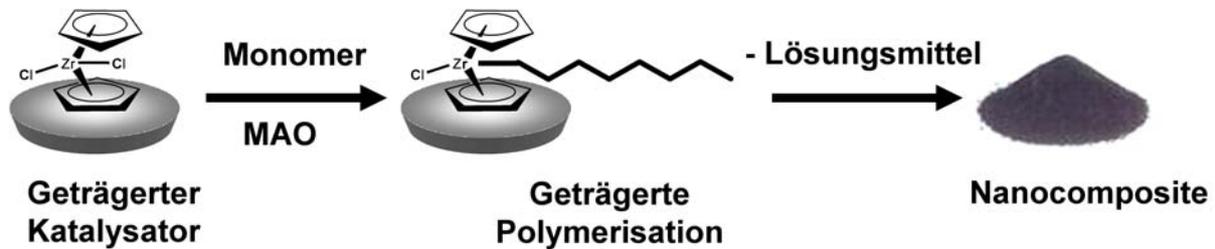


Abbildung 1.10: Herstellung von Nanocompositen über auf Nanofüllstoff getragene Katalysatoren für die *in-situ*-Polymerisation.

Ferner ist es auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart des Nanofüllstoffs durchzuführen. Wie Abbildung 1.11 veranschaulicht, wird hierbei zunächst der Füllstoff im Reaktionsmedium vordispersiert, danach der Katalysator zugegeben und anschließend die Polymerisation gestartet. Eine nachträgliche Fällung ergibt dann den Nanocomposit.



Abbildung 1.11: Herstellung von Nanocomposites über *in-situ* Olefinpolymerisation in Gegenwart eines Nanofüllstoffs.

Die Herstellung von Nanocomposites mittels *in-situ* Polymerisation ist nicht auf Polyolefine beschränkt. Auch andere Polymermatrices wie Epoxidharze¹¹⁷, PU¹¹⁸, PS^{119, 120}, PLA¹²¹⁻¹²³, PMMA¹²⁴, PA^{97, 125}, PET¹²⁶ und andere Polyester^{107, 127} bilden die Basis für Nanocomposite. Neben der katalytischen Polymerisation kamen auch Polykondensationen¹²⁸, radikalische Polymerisationen¹²⁹ und ATRP¹³⁰ zum Einsatz.

Vorteil der *in-situ*-Polymerisation ist die Herstellung von Nanocomposites mit einer homogenen Dispergierung der Nanopartikel in der Polymermatrix. Darüber hinaus ist durch das Arbeiten in Lösung die Exposition mit z. T. toxischen Füllstoffen minimiert. Allerdings sind diese Methoden nur für Füllstoffe geeignet, die im benötigten Lösungsmittel gut dispergierbar sind. Da Lösungsmittel zum Einsatz kommen, besitzen diese Methoden aus

ökonomischen und ökologischen Gründen wenig Relevanz für die industrielle Großproduktion.

1.3 Böhmit als Nanofüllstoff

1.3.1 Eigenschaften und Herstellung von Böhmiten

Böhmit ist ein in der Natur häufig vorkommendes Mineral aus der Substanzklasse der Oxide und Hydroxyde. Es wurde erstmals 1927 durch Lapparent in Frankreich entdeckt^{131, 132}. Der Ursprung des Mineralnamen geht auf den Geologen und Paleontologen J. Boehm (1857-1938) zurück¹³³. Der Böhmit ist ein Aluminiumoxidhydroxyd mit der Summenformel $\text{AlO}(\text{OH})$. Er stellt eine Zwischenstufe bei der Dehydratation von Aluminiumtrihydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu Aluminiumoxid Al_2O_3 dar. Dabei können zwei Modifikationen gebildet werden. Durch Dehydratation des Bayerits, welcher die α -Form des $\text{Al}(\text{OH})_3$ darstellt, entsteht das α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (Diaspor). Dagegen wird durch Dehydratation der γ -Form¹³⁴ des $\text{Al}(\text{OH})_3$, welche den Mineralnamen Hydrargillit bzw. Gibbsit trägt, der Böhmit erhalten. In der γ -Form des $\text{AlO}(\text{OH})$ sind die Al-Ionen oktaedrisch von Sauerstoff- bzw. Hydroxidionen, welche eine kubische Kugelpackung bilden, koordiniert (Abbildung 1.12A)¹³⁵. Die AlO_6 -Oktaeder bilden Doppelschichten, die sowohl kanten- als auch flächenverknüpft sind (Abbildung 1.12B). Zwischen den Doppelschichten bilden die Hydroxygruppen Wasserstoffbrücken, die für eine gute Haftung der Schichten untereinander sorgen.

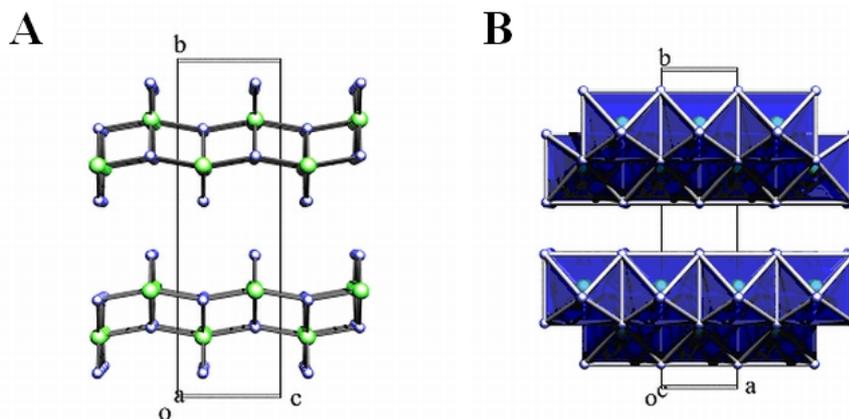


Abbildung 1.12: Struktur von Böhmit. (A) Kristallstruktur (H-Atome nicht dargestellt), (B) Verknüpfung der AlO_6 -Oktaeder.

Neben dem Abbau von natürlichem Böhmit lässt sich das γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ auch synthetisch herstellen. Die Gewinnung kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen. Wie zuvor erwähnt,

besteht eine Möglichkeit in der kontrollierten Dehydratation durch Erhitzen von Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$. Durch Tempern des Hydrargillits auf 300°C kann nach wenigen Stunden der Böhmit erhalten werden¹³⁶⁻¹³⁸. Folgende Gleichung stellt den schematischen Ablauf der Reaktion dar (Abbildung 1.13).

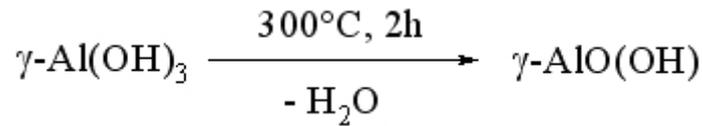


Abbildung 1.13: Reaktionsgleichung der Dehydratation von Hydrargillit zu Böhmit.

Bei Temperaturen von über 400°C entsteht unter weiterem Wasserverlust aus Böhmit das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das sich ab 1100°C in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) umwandelt^{139, 140}.

Eine zweite Möglichkeit der Synthese ist das Ausfällen aus wässrigen Aluminiumsalzlösungen (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3$). Die Fällung kann sowohl im Basischen (NH_3 , NaOH , Na_2CO_3)¹⁴¹⁻¹⁴⁵ als auch im sauren Milieu (CO_2 , HCl , HNO_3)¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ erfolgen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gelingt es, Böhmit mit unterschiedlichen Geometrien herzustellen. Auf diesem Weg ist es möglich, Böhmit mit einem enorm gesteigerten Aspektverhältnis¹⁵⁰⁻¹⁵² oder in Form von hohlen Kugeln herzustellen¹⁵³.

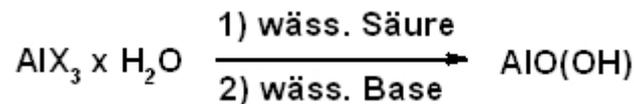


Abbildung 1.14: Fällung von Böhmit aus wässriger Aluminiumsalzlösung.

Heute werden die synthetischen Böhmit überwiegend durch Sol-Gel-Prozesse erhalten^{154, 155}. Hierzu werden üblicherweise Aluminiumtrialkoxide¹⁵⁶ verwendet, welche durch Hydrolyse mit Wasser den Böhmit ergeben. Auf diese Weise kann durch Kontrolle der Temperatur gezielt die α - oder γ -Form des $\text{AlO}(\text{OH})$ synthetisiert werden¹⁵⁶.

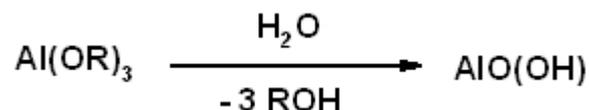


Abbildung 1.15: Synthese von Böhmit via Sol-Gel-Chemie.

Die in dieser Arbeit verwendeten Böhmit stammen von der Firma *Sasol*, deren Böhmit (DISPERALE) im industriellen Maßstab hergestellt werden. Dabei kommen zwei

unterschiedliche Verfahren zur Anwendung. Im Ziegler-ALFOL-Prozess (Abbildung 1.16 links) wird aus Aluminiummetall, Wasserstoff und Ethen Triethylaluminium gebildet, das durch weiteren Aufbau mit Ethen, anschließender Oxidation und nachfolgender Hydrolyse zu höheren Fettalkoholen umgesetzt wird. Als Nebenprodukt entsteht dabei der hochreine Böhmit. Im zweiten Prozess, dem SASOL-On-Purpose-Verfahren, wird aktiviertes Aluminiummetall direkt mit höheren Alkoholen zu Aluminiumalkoxiden umgesetzt und anschließend mit Wasser hydrolysiert (Abbildung 1.16 rechts). Der Vorteil dieses Verfahrens ist die umweltschonende und ressourcensparende Durchführung, da der bei der Hydrolyse entstehende Alkohol recycelt und dem Prozess wieder zurückgeführt werden kann^{157, 158}. Durch kontrollierte Alterung und durchdachte Anwendung von Trocknungsverfahren können Kristallitgröße, Porosität und Partikelgröße der Böhmit gezielt eingestellt werden.

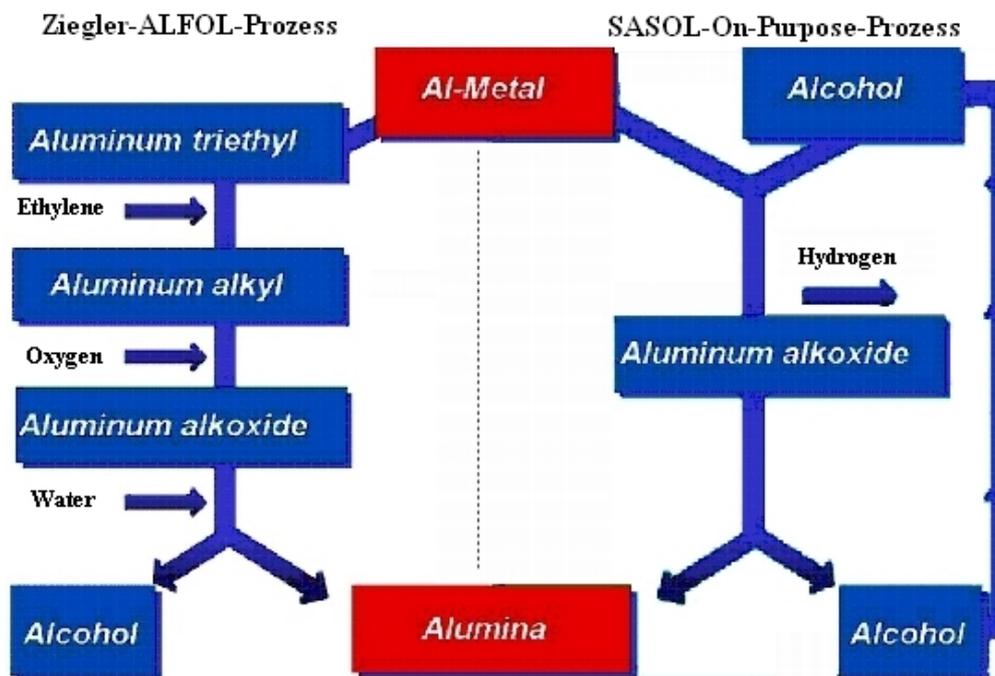


Abbildung 1.16: Herstellung von hochreinem Böhmit mittels des Ziegler-ALFOL-Prozesses und dem SASOL-On-Purpose-Verfahren.

Ein weiterer Vorteil des Sasol-Verfahrens ist die Möglichkeit, die Oberfläche der Böhmit durch die Verwendung anorganischer und organischer Säuren zielgerichtet zu modifizieren. Dabei kann im Herstellungsprozess das Modifizierungsreagenz vor oder auch nach der Hydrolyse dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. Über die Bindungsverhältnisse zwischen Böhmit und der Säuren wurden bisher keine fundierten Aussagen getroffen. Hochreiner Böhmit mit kleinen Kristallitgrößen findet u. A. vielfältige Anwendung in der Keramik-, Feuerfest-, Papier- und Textilindustrie¹⁴⁹. Aufgrund seiner amphoteren Eigenschaften bildet

der Böhmit stabile kolloidale Lösungen im sauren wässrigen Medium und kann so als Verdickungsmittel, Schleifmittel und Katalysatorträger eingesetzt werden^{157, 159}.

1.3.2 Böhmit-Nanocomposites

Der Einfluss von Nanofüllstoffen auf die mechanischen Eigenschaften wurde bereits an einer Vielzahl von anorganischen Füllstoffsystemen wie Talk, Calciumcarbonat oder Glaskugeln in thermoplastischen Polymermatrices untersucht. Am Freiburger Institut für Makromolekulare Chemie beschäftigten sich viele dieser Arbeit vorangegangenen Dissertationen mit Nanocompositesystemen auf der Basis von modifizierten Dreischichtsilikaten¹⁶⁰⁻¹⁶³. In der Literatur existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die Modifizierungen von Compositeigenschaften wie Morphologie, Mechanik, Rheologie, Flammenschutz oder Sperrwirkung gegenüber Gasdiffusion durch den Einsatz von Schichtsilikaten beschreiben. Eine wesentlich geringere Anzahl beschreibt dagegen die Verwendung von Böhmiten als Füllstoff für Kunststoffe. Auch diese Füllstoffe sind in der Lage, die polymeren Eigenschaften zu verändern. *Özdilek* z.B. konnte mittels Dynamisch Mechanischer Analyse (DMA) zeigen, dass Böhmit-Nadeln eine Verbesserung des Speichermoduls von Polyamid bewirken^{164, 165}. Analoge Ergebnisse erhält *Siengchin* bei der Verwendung von Böhmitpartikeln in Polystyrol¹⁶⁶. Die Benutzung ist dabei nicht nur auf Thermoplasten beschränkt. *Florjanczyk* berichtet von einer Steigerung des E-Moduls von über 40% bei der Verwendung von Acrylsäuremodifizierten Böhmiten in Styrol/Butadien-Latices¹⁶⁷. *Gatos* erzielte vergleichbare Ergebnisse mit Polyurethan-Latices als Polymermatrix¹⁶⁸. Desgleichen konnte die Mechanik von Duromeren wie Epoxidharzen durch die Arbeitsgruppe um *Barron* gesteigert werden^{169, 170}. Neben den mechanischen Eigenschaften wird ebenso über die Modifikation anderer Eigenschaften berichtet. Durch den Einsatz von Böhmiten konnte die elektrische Leitfähigkeit¹⁷¹, photooxidativen Eigenschaften¹⁷² und der Flammenschutz¹⁷³ verbessert werden. Dabei diente nicht nur die Schmelzextrusion als Herstellungsmethode. Auch andere Verfahren zur Erzeugung von Böhmit-Composites kamen zum Einsatz. *Adhikari* berichtet über die Herstellung von Nanocomposites von SDS-Blockcopolymeren mit *p*-Toluolsulfonsäure-modifizierten Böhmiten (DISPERAL OS1), die über das Lösungsblend-Verfahren hergestellt wurden¹⁷⁴. *Halbach* und *Xalter* dispergierten Böhmitpartikel direkt bei der Herstellung von Polyolefinen mittels katalysierter *in-situ* Polymerisation¹⁷⁵⁻¹⁷⁹.

1.4 Verarbeitungsmethoden für Polymere

Damit Polymere verwendet werden können, müssen sie nach der Polymerisation verarbeitet und damit in eine bestimmte Form gebracht werden. Im Allgemeinen werden die Verarbeitungsverfahren nach den Aggregatzuständen der zu verarbeitenden Werkstoffe eingeteilt. Polymere können dabei in Lösung, in der Schmelze oder als Feststoff vorliegen.

Die Verarbeitung in Lösungen und Dispersionen wird vorwiegend bei Lacken angewendet. Als Kunststofflacke werden Polymerlösungen bezeichnet, die nach Auftragung und Verdampfung des Lösungsmittels einen Polymerfilm ausbilden. Dabei kann die sich ausbildende Schicht durch Verschlaufung der Polymerketten, bei Reaktivlacken durch einsetzende chemische Reaktionen erfolgen. Feste Polymere wie z.B. Epoxidharze oder Polyurethane werden entweder spanlos durch Schneiden und Stanzen, oder spanabhebend durch Sägen und Fräsen verarbeitet¹⁸⁰. Thermoplaste zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich in einem bestimmten Temperaturbereich reversibel verformen lassen. Für die Verarbeitung in der Schmelze stehen dem Anwender eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Neben dem Extruder und dem Spritzguss, die im Anschluss genauer beschrieben werden, besitzen der Kalandrierer und der Knetzer eine zentrale Bedeutung. Als Kalandrieren wird das Ausformen von Thermoplasten und kautschukartigen Werkstoffen zwischen zwei oder mehreren Walzen zu endlosen Bahnen verstanden (Abbildung 1.17A). Die daraus resultierenden Folien können verschiedene Dicken besitzen und durch spanlose Verarbeitung weiterverarbeitet werden. Im Knetzer wird der Werkstoff in den plastischen Zustand versetzt und mit den zugefügten Füllstoffen und Additiven durch die Scherung gegenläufiger Knetrollen gut vermischt (Abbildung 1.17B).

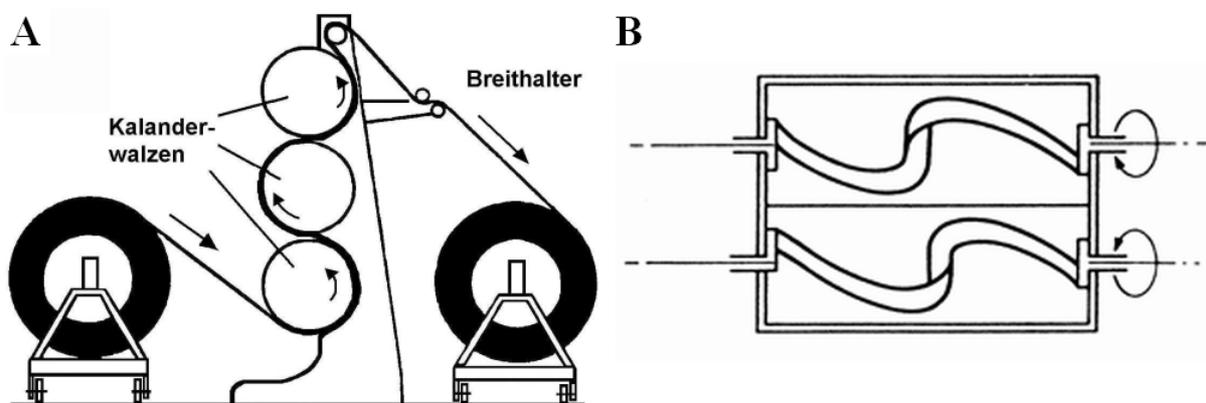


Abbildung 1.17: Verarbeitung von Kunststoffen in (A) einem Kalandrierer und (B) im Knetzer^{181, 182}.

1.4.1 Verarbeitung im Extruder

Unter dem Begriff Extruder (lat. extrudere: "herauspressen") werden Fördergeräte zusammengefasst, die nach dem Funktionsprinzip der Archimedischen Schraube Polymerschmelzen unter hohem Druck und hoher Temperatur gleichmäßig aus einer formgebenden Öffnung herauspressen. Die durch Extrusion gefertigte Produktpalette erstreckt sich von einfachen Halbzeugen wie Rohren, Tafeln und Folien bis hin zu komplizierten Profilen. Als Begründer der Extrudiertechnik gilt der Engländer Joseph Bramah, der bereits 1797 eine handbetriebene Kolbenpresse zur Herstellung nahtloser Bleirohre verwendete¹⁸³. 1845 konnten dann schon warmplastische Werkstoffe auf dem ersten nach dem Archimedischen Schraubenprinzip basierenden Extruder, die 1855 dann automatisiert wurden, verarbeitet werden. 18 Jahre später wurden die ersten nahtlosen Überseetelefonkabel bei den Phönix-Gummiwerken mit einem Einschneckenextruder hergestellt¹⁸⁴. Der Einsatz von Zweisneckenextrudern trug 1869 zur industriellen Wurstfabrikation bei und wurde zum ersten Mal auch für die Lebensmittelproduktion eingesetzt¹⁸⁵.

Je nach Anwendung kann der Extruder zur reinen Förderung oder in Form eines Aufbereitungsextruders als Reaktor für chemische Reaktionen bzw. physikalische Modifizierungen dienen^{186, 187}. Als reine Förderextruder kommen in der Regel Einwellenextruder (Abbildung 1.18) zum Einsatz.

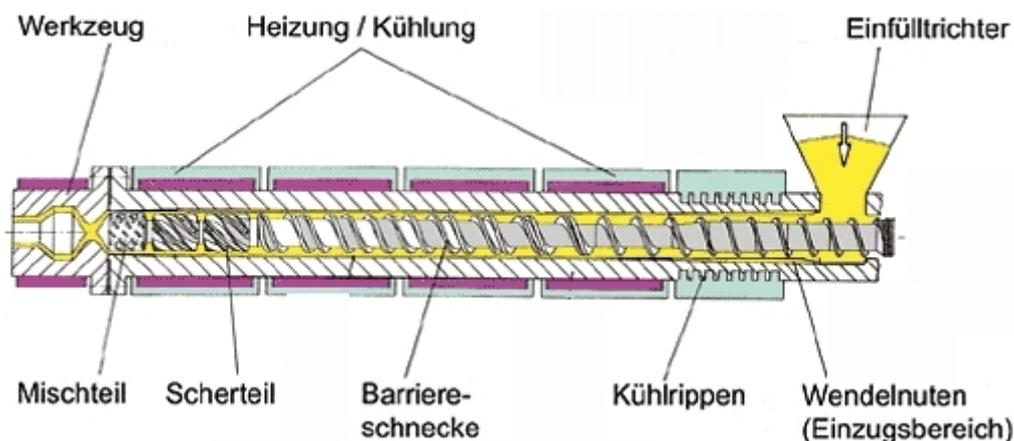


Abbildung 1.18: Schematische Darstellung eines Einwellenextruder (Quelle: EXTRUDEX GmbH).

Der konventionelle Einschneckenextruder, dessen Hauptaufgabe es ist, Polymergranulat aufzuschmelzen und durch ein Werkzeug in Form zu bringen, besitzt einen glatten Zylinder.

Das eingezogene Material wird durch Feststoffreibung zwischen den Materialteilchen selbst, sowie zwischen den Teilchen und der Zylinderwand gefördert.

Neben dem konventionellen Einschneckenextruder existiert eine Vielzahl spezieller Geräte, deren Zylindergeometrie oder Schneckenprofil spezifischen Anforderungen angepasst sind. Exemplarisch zu nennen ist hierbei der fördersteife Einschneckenextruder. Dieser besitzt in der Zylinderwand auslaufende Längsnuten, die eine bessere Förderung und damit Verdichtung des Materials bewirken. In der Industrie werden bevorzugt Doppelschneckenextruder eingesetzt. Diese bieten die Möglichkeit, Polymerisationen und Pfpfungsreaktionen kontinuierlich durchzuführen. Zudem eignen sie sich hervorragend für die Einarbeitung und Durchmischung von Additiven und Füllstoffen in Polymermatrices. Vorteil der Doppelschnecken ist der hohe Durchsatz bei kurzer Verweilzeit, so dass bei hohen Temperaturen auch empfindliche Materialien ohne Schädigung verarbeitet werden können. Je nach Drehrichtung der Schnecken werden die Doppelschneckenextruder in Gleichlaufend bzw. Gegenlaufend unterteilt. Der Unterschied liegt in der Beanspruchung des Materials. Bei einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder rotieren die Schnecken in die entgegengesetzte Richtung und bewirken damit einen gleichgerichteten Schmelzfluss zwischen den Schnecken (Abbildung 1.19A).

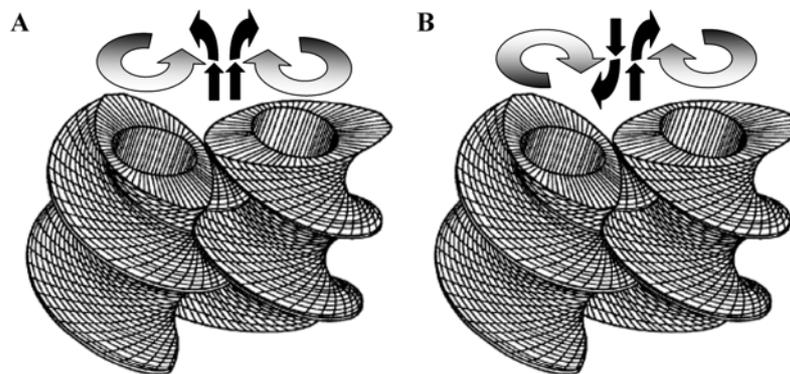


Abbildung 1.19: Schematische Darstellung von (A) gegenläufigen bzw. (B) gleichläufigen Extruderschnecken¹⁸⁸.

Beim gleichläufigen Doppelschneckenextruder rotieren die Schnecken in gleicher Drehrichtung. Wie Abbildung 1.19B schematisch veranschaulicht, kommt es zwischen den Schnecken zu einem entgegengesetzten Schmelzfluss, wobei das Material einer stärkeren Scherung ausgesetzt und dadurch besser durchmischt wird. Durch die hohe Scherkraft entsteht zusätzliche Wärme, welche bei hitzeempfindlichen Materialien, z. B. PVC, zum

Überschreiten der Schädigungsgrenze führt. Der gleichläufige Doppelschneckenextruder wird daher hauptsächlich zur Aufbereitung von Polyolefinen eingesetzt.

Das Kernstück des Extruders bilden die Schnecken. Je nach Geometrie und Aufbau erfüllen sie Aufgaben wie Einziehen, Fördern, Aufschmelzen oder Homogenisierung von Kunststoffen. Eine wichtige charakteristische Größe bildet dabei das Verhältnis zwischen Länge und Durchmesser L/D , welches die Leistungsfähigkeit des Extruders wiedergibt. Zur besseren Homogenisierung der Schmelze können neben progressiven Gang- und Kernänderungen auch zusätzliche Knet-, Misch- und Rückförderelemente eingebaut werden. Unter progressiven Gang- bzw. Kernänderungen wird die stufenartig fortschreitende Verkleinerung des Gangabstandes bzw. des Kerndurchmessers verstanden. Abbildung 1.20 zeigt schematisch eine Schneckengeometrie, wie sie theoretisch durch Verwendung progressiver, rückfördender-, Knet- und Mischelemente zum Einsatz kommen könnte.

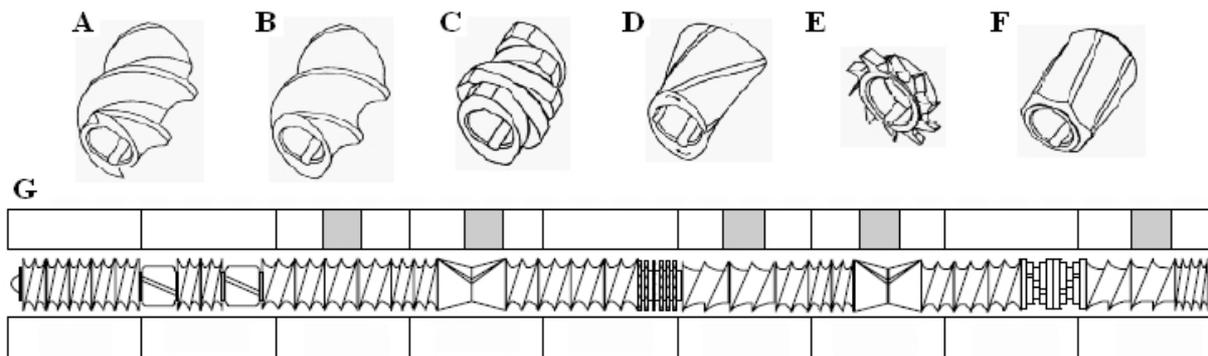


Abbildung 1.20: Schematische Darstellung von Schneckenelementen und ihrer möglichen Zusammensetzung. (A) Einfaches Fluchtgewinde mit langem Gewindegang, (B) Förderelement mit Erdmenger-Profil, (C) Knetblock, (D) Farrel Asymmetric Modular Mixing Element, (E) Turbinenmischelement, (F) Nichtkämmendes Element mit Polygonprofil, (G) mögliche Schneckengeometrie unter Einsatz verschiedener Elemente^{189, 190}.

In dieser Arbeit kamen zwei unterschiedliche Extruder zum Einsatz. Beim Collin TeachLine ZK-25-T handelt es sich um einen gleichläufigen, dichtkämmenden Laborextruder mit einem L/D von 18. Der zweite Extruder ist ebenfalls ein gleichläufiger, dichtkämmender Laborextruder aber vom Typ Werner & Pfleiderer ZSK 25 (heute Coperion) mit einem L/D von 42. Beide Extruder verfügen über ein enges Verweilzeitspektrum und gute Durchmischung. Durch das Vorhandensein einer Vakuumpumpe bieten beide Typen die Möglichkeit zur effizienten Entgasung der Polymerschmelze. Durch ein computergesteuertes Dosier- und Wägesystem ist es möglich, Komponenten unterschiedlicher Korngröße in genau vorgegebenem Masseverhältnis zu dosieren.

1.4.2 Verarbeitung von Thermoplasten im Spritzguss

Keine andere Methode in der Polymerverarbeitung besitzt eine so große Formgebungsvielfalt wie das Spritzgussverfahren. Dabei handelt es sich um ein Urformverfahren, bei dem sich wirtschaftlich direkt verwendbare Formteile in großer Stückzahl herstellen lassen. Da trotz hoher Taktzeiten fertig geformte Teile mit komplexer Geometrie und in nahezu beliebiger Größe in einem einzigen Arbeitsschritt ohne, oder nur mit geringer Nacharbeit hergestellt werden können, stellt das Spritzgussverfahren eine materialsparende und preiswerte Technik dar. Abbildung 1.21 zeigt den schematischen Aufbau einer Spritzgussanlage.

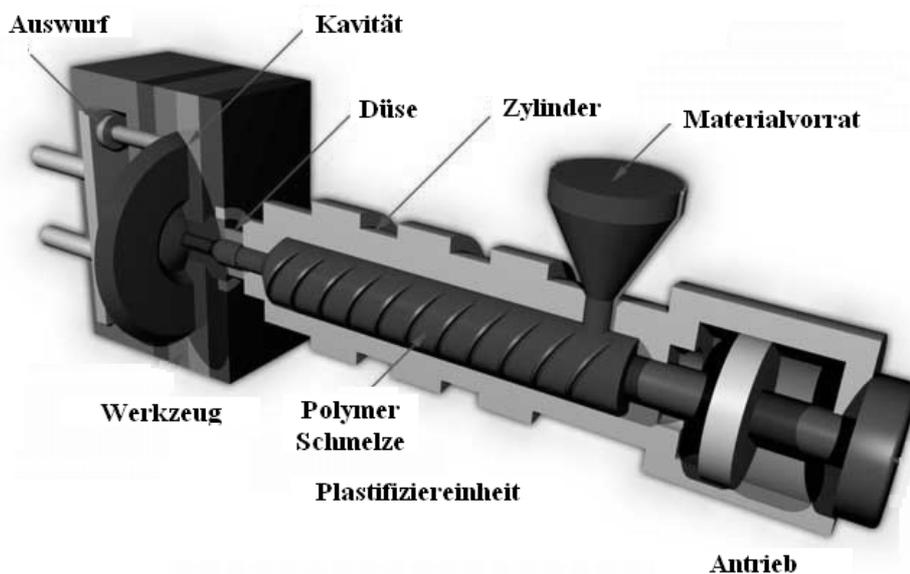


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung einer Spritzgussanlage¹⁹¹.

Der Zyklus, den ein Formteil beim Spritzguss durchläuft, ist in mehrere Teilschritte untergliedert. Zunächst wird das zu verarbeitende Polymer in der Plastifiziereinheit dosiert und plastifiziert. Das Prinzip der Plastifiziereinheit ist analog dem eines Einschneckenextruders, dessen Schnecke sich in einem beheizbaren Zylinder befindet. Der Unterschied zum Extruder liegt in der Beweglichkeit der Schnecke. Durch Rotation wird die benötigte Menge an Polymer zur Schneckenspitze gefördert und in den viskoelastischen Zustand versetzt. Durch den sich an der Schneckenspitze aufbauenden Druck wird die Schnecke wie ein Stempel nach hinten gedrückt. Nach Beendigung des „Aufziehvorgangs“ wird die Düse an der Zylinderspitze geöffnet, und das Polymer wie bei einer Spritze durch

einen beheizten Zwischengang in den Hohlraum des geschlossenen Werkzeugs eingespritzt (Abbildung 1.22A). Im Werkzeug kühlt das Material ab, wobei durch Nachdruck von Polymer der Entstehung von Lunker vorgebeugt wird, die durch Volumenschwund entstehen können. Im Anschluss wird das Werkzeug geöffnet, das fertige Formteil entnommen und ein neuer Zyklus gestartet (Abbildung 1.22A).

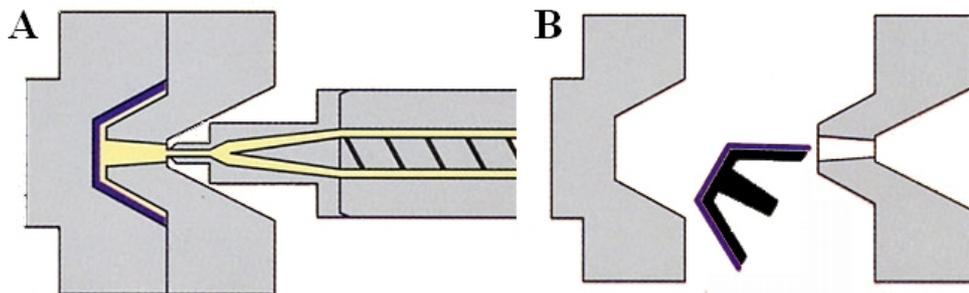


Abbildung 1.22: Schematische Darstellung der Teilschritte des Spritzgusszyklus. (A) Einspritzen des Polymers in das Werkzeug, (B) Auswurf des Formteils.

In dieser Arbeit wurde eine Spritzgussmaschine vom Typ K 40E der Firma *Ferromatik Milacron* zur Produktion von Probenkörper für mechanische und rheologische Untersuchungen verwendet. Aufgrund konstant gleichbleibender Qualität konnte garantiert werden, dass jeder Probenkörper die gleiche Geometrie und thermische Vorgeschichte besitzt.

1.5 Mechanische Eigenschaften

Die weiterhin steigende Nutzung und die Erweiterung der Einsatzgebiete von Polypropylen sind durch die gezielte Einstellung auf den jeweiligen Anwendungsfall des Werkstoffs durch Füllung oder Blendbildung begründet. Damit der Werkstoff die ihm zugeordnete Aufgabe erfüllen kann, muss eine vollständige Charakterisierung vorliegen. Nur so kann gewährleistet werden, dass das Material seinen Anforderungen gerecht wird. Bei der Produktion von Bauteilen aus Kunststoff steht die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften im Vordergrund, da diese im täglichen Gebrauch die Stabilität und ausreichende Sicherheit gegenüber den verschiedenen Möglichkeiten des Versagens gewährleisten. Wichtige Größen der mechanischen Charakterisierung stellen die Steifigkeit, die Festigkeit, das Bruchverhalten und die Zähigkeit eines Werkstoffs dar. Mit relativ wenig Aufwand lassen sich diese Größen mit genormten Prüfkörpern aus Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten ermitteln.

1.5.1 Das Zug/Dehnungs-Experiment

Das Zug/Dehnungs-Experiment stellt die industriell häufigste Untersuchungsmethode dar. Durch die Deformation genormter Prüfkörper lassen sich Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung ermitteln. Abbildung 1.23 zeigt den Versuchsaufbau einer Zug/Dehnungs-Maschine. Mittels pneumatisch betriebener Probenhalter lassen sich genormte Prüfkörper rutschfest einspannen und durch die Aufwärtsbewegung der Traverse deformieren. Das Herzstück bilden die Dehnungsaufnehmer (Extensiometer). Durch präzise Messungen der Deformation im Mikrometerbereich lassen sich Steifigkeitswerte mit geringem Fehler bestimmen. Zur Bestimmung der aufgetragenen Spannung dient eine kalibrierte Kraftmessdose.

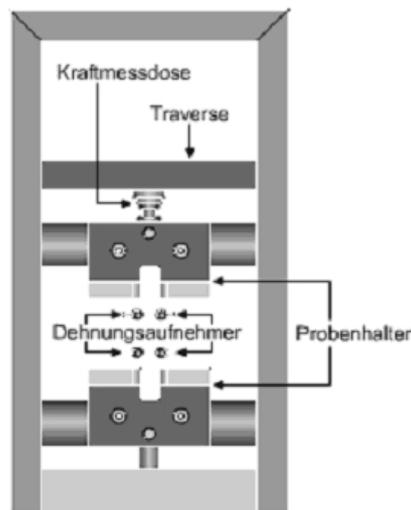


Abbildung 1.23: Schematischer Aufbau einer Zug/Dehnungs-Maschine.

Durch eine computergesteuerte Versuchsdurchführung kann zu jedem Zeitpunkt der Messung die Kraft und Deformation gemessen werden, die durch Umrechnung und Auftragung das Zug/Dehnungs-Diagramm ergeben. Abbildung 1.24 zeigt einen beispielhaften Verlauf des Zug/Dehnungs-Diagramms, wie es für die Messung eines fließfähigen Thermoplasten erhalten wird.

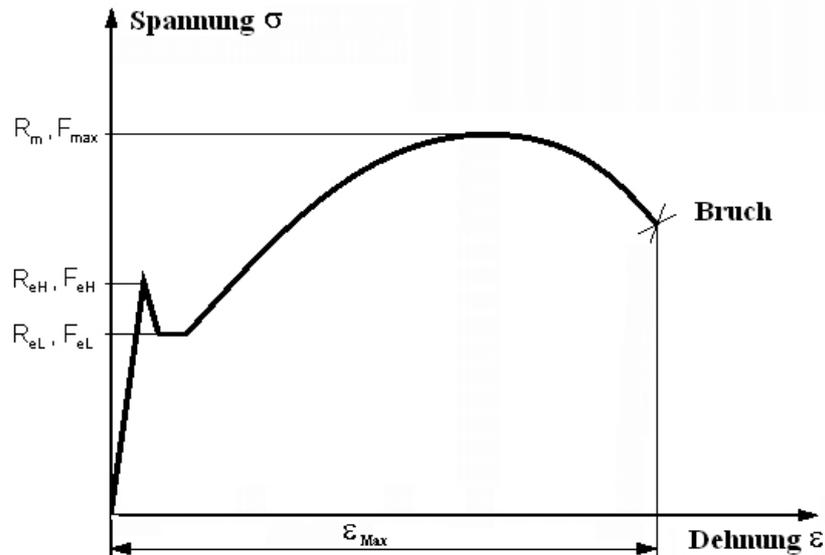


Abbildung 1.24: Verlauf eines Zug/Dehnungs-Diagramms eines fließfähigen Thermoplasten.

Die Spannung ist als die Kraft je Einheitsfläche definiert, die an einer Ebene im Werkstoff angreift.

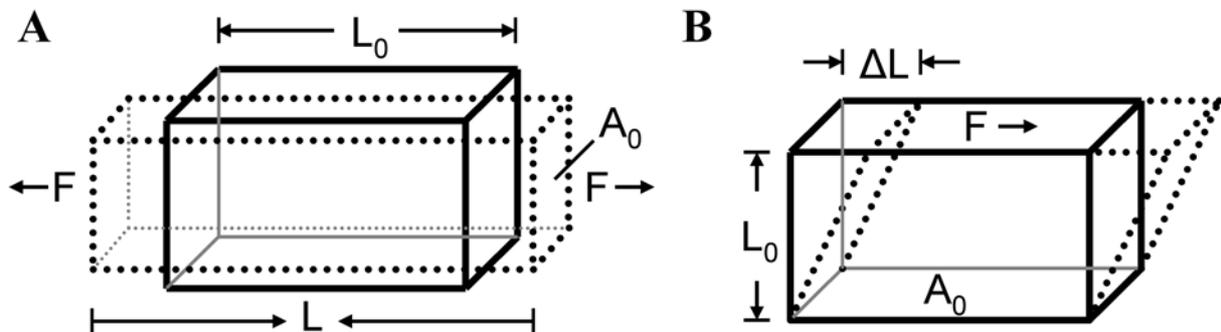


Abbildung 1.25: Schematische Darstellung unterschiedlicher Belastungsarten: (A) Uniaxiale Normalspannungsbeanspruchung, (B) Scherspannungsbeanspruchung.

Bei uniaxialer Beanspruchung prismatischer Prüfkörper (Abbildung 1.25A) ergibt sich für die Spannung das Verhältnis der gemessenen Kraft F zur Querschnittsfläche des Probenkörpers A_0 (Gleichung 1). Stehen Kraftangriffsrichtung und Angriffsfläche senkrecht zueinander (Abbildung 1.25B), so wird die resultierende Spannung Schub- oder Scherspannung genannt.

Gleichung 1:
$$\sigma_{el} = \frac{F}{A_0} \text{ (A) bzw. } \sigma_{vis} = \frac{F}{A_0} \text{ (B)}$$

Die an einen Prüfkörper angelegten Spannungen bewirken relative Formänderungen, die als Dehnung bzw. Scherung bezeichnet werden. Bei einfacher uniaxialer Beanspruchung ergibt sich für die Dehnung ε als dimensionslose Größe:

Gleichung 2:
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \text{ mit } \Delta L = L - L_0 \text{ (A) bzw. } \gamma = \frac{\Delta L}{L_0} \text{ (B)}$$

Oft wird die Dehnung ε mit 100% multipliziert und in Prozent angegeben.

Eine wichtige Größe der mechanischen Eigenschaften stellt die Steifigkeit dar. Sie wird durch den Elastizitätsmodul (E-Modul oder auch Young'scher Modul) ausgedrückt und beschreibt den Widerstand, den ein Material gegen die ihm auferlegte Deformation aufbringt. Er wird aus der Tangentensteigung der Zug/Dehnungskurve gemäß Gleichung 3 zwischen 0,05 und 0,25 % Dehnung bestimmt.

Gleichung 3:
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{F_2 - F_1}{0,002 \cdot A_0}$$

Wird der Kurvenverlauf des Zug/Dehnungs-Diagramms verfolgt, so steigt die Spannung mit fortschreitender Dehnung an und erreicht mit dem so genannten Yield-Punkt ein lokales Maximum, was den Beginn von kaltem Fließen markiert. An diesem Punkt kommt es zu einer Ver Streckung mit Fließzonenbildung, wobei die einzelnen Polymerketten ver streckt werden und sich dabei aus dem unverstreckten Teil des Prüfkörpers gleichsam herausziehen. Die an diesem Punkt gemessene Spannung wird als Fließspannung ReH bezeichnet. Aufgrund der Inkompressibilität der meisten Werkstoffe verjüngt sich der Probenquerschnitt mit zunehmender Deformation (Necking). Da die Berechnung der Spannung auf die Ausgangsfläche des Probenkörpers bezogen wird, kann bei weiterem Verlauf zunächst ein scheinbares Absinken der Fließspannung beobachtet werden. Bei geringen Deformationsgeschwindigkeiten nahe dem Gleichgewichtszustand kann es bei fortschreitendem Fließen zu einem hohen Grad an Orientierung der Polymerketten kommen. In diesem Fall wird die Belastung dann nicht mehr durch die zwischenmolekularen Kräfte, sondern durch die Hauptvalenzbindungen getragen, was sich in einem erneuten Anstieg der Spannung äußert. Sind die Deformationen zu groß, kommt es zum Bruch des Materials. Die erreichte Dehnung wird als Bruchdehnung ε_{Max} bezeichnet.

Die Festigkeit eines Werkstoffs ist ein Maß für die maximale Belastung, die das Material ertragen kann. Im Zugversuch wird sie als Zugfestigkeit bezeichnet, und entspricht dem maximal erreichten Spannungswert. Besitzen die Zugfestigkeit und die Spannung am Yield-Punkt die gleichen Werte, wird bevorzugt die Fließspannung als Festigkeit angegeben.

In mehrphasigen Systemen können die Festigkeitswerte auch als Kriterium für die Bindungsstärke zwischen den Komponenten herangezogen werden.

Wie Abbildung 1.26 zeigt, ist die Bestimmung der beschriebenen Kenngrößen von vielen experimentellen Faktoren abhängig. Je nach Feuchtigkeit, Temperatur oder Deformationsgeschwindigkeit verhält sich das Material unterschiedlich. Um daher eine Vergleichbarkeit mit anderen Messungen zu garantieren, ist es unbedingt erforderlich, Prüfnormen, die einen genauen Versuchsablauf beschreiben, zu befolgen.

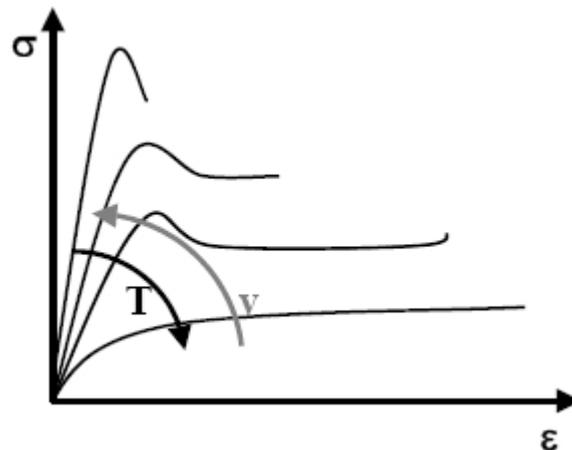


Abbildung 1.26: Abhängigkeit des Deformationsverhalten von der Temperatur T und der Deformationsgeschwindigkeit v ¹⁹².

Neben den Prüffaktoren spielen auch materialbedingte Faktoren wie Kristallisationsgrad oder Molekulargewicht eine wichtige Rolle. Nur wenn alle Faktoren übereinstimmen, kann ein hinreichend exakter Vergleich zwischen Werkstoffen durchgeführt werden. Darüber hinaus sollte durch mehrmalige Messung ein statistischer Mittelwert zur Beurteilung der Materialeigenschaften herangezogen werden.

1.5.2 Untersuchung von Zähigkeiten

Der Bruch ist die häufigste Versagensursache von Kunststoffbauteilen. Aus diesem Grund muss für eine vollständige mechanische Charakterisierung neben der Steifigkeit und Festigkeit auch die Zähigkeit untersucht werden. Die Zähigkeit kann als Widerstand gegenüber stabiler und instabiler Rissausbreitung bzw. Bruch definiert werden¹⁹³. Eine genaue Untersuchung der Zähigkeit erfolgt durch genaue Betrachtung der einzelnen Stadien der Rissausbreitung. Da sich spröde Materialien und plastische Materialien verschieden verhalten, kommen unterschiedliche Untersuchungsmethoden zum Einsatz. Spröde Materialien folgen der Linear Elastische Bruchmechanik (LEBM), bei der die Zähigkeit durch den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} als Kennwert beschrieben wird. Besitzt das Material erhöhte Plastizität, so findet die Elastisch-Plastische Bruchmechanik (EPBM) Anwendung. Der wichtigste Kennwert der EPBM ist der Initiierungswert J_i . Beide Theorien erfordern jedoch einen hohen experimentellen Aufwand. Aus diesem Grund wird in den meisten Fällen die konventionelle Kerbschlagzähigkeit zur Beurteilung der Zähigkeit herangezogen. Dabei handelt es sich um eine integrale Größe, die zwar keinen differenzierten Aufschluss über Kraft und Verformungskomponenten zulässt, dennoch eine Aussage über die Empfindlichkeit eines Werkstoffes gegenüber schlagartiger Krafteinwirkung ermöglicht. Die Versuchsdurchführung ist schnell und mit niedrigem Arbeits- und Geräteaufwand verbunden und wird darum von der Industrie bevorzugt eingesetzt. Ermittelt wird die Kerbschlagzähigkeit an genormten Prüfkörpern mittels eines Pendelschlagwerks (Abbildung 1.27A). Durch einen genormten Schlaghammer wird die zum Durchschlagen eines gekerbten Stabs notwendige Arbeit bestimmt. Die Kerbschlagzähigkeit ergibt sich dann aus der benötigten Arbeit geteilt durch die durchschlagene Fläche. Die Werte werden somit in KJ/m^2 angegeben.

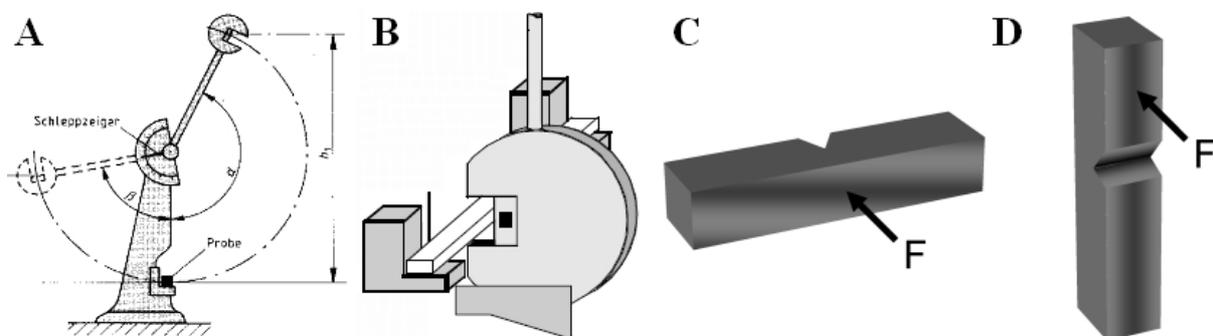


Abbildung 1.27: Kerbschlagzähigkeit. (A) Versuchsaufbau, (B, C) Methode nach CHARPY, (C) Methode nach Izod.

Für die Beurteilung der Zähigkeit ist allerdings nicht allein die verbrauchte Kerbschlagarbeit, sondern auch die Bruchfläche selbst, Trennbruch oder Verformungsbruch, entscheidend. Außerdem hat der Spannungszustand in der Kerbe wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis, weshalb die Ergebnisse von Versuchen mit unterschiedlicher Probengeometrie nicht vergleichbar sind. In der Industrie werden zwei gängige Varianten, die sich in der Versuchsanordnung unterscheiden, verwendet. Bei der Variante nach CHARPY ist die Kerbe in der Mitte des Probenkörpers lokalisiert, welcher an beiden Enden aufliegt und von vorne am Pendelwerk anlehnt. Der Durchschlag erfolgt dann auf der der Kerbe gegenüberliegenden Seite (Abbildung 1.27B). Bei der Methode nach Izod ist die Kerbe 1 cm aus der Mitte versetzt und der längere Teil der Probe fest eingespannt. Der Pendeldurchschlag erfolgt hier auf der gekerbten Seite. Beide Varianten liefern ähnliche Werte, wobei die Zähigkeiten nach CHARPY meist etwas höher sind.

1.5.3 Theoretische Berechnungen der Steifigkeit

Durch die Kenntnis der Eigenschaften der Einzelkomponenten ist es möglich, Voraussagen über die Steifigkeit von polymeren Mehrphasensystemen zu machen. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe von Theorien zur Steifigkeit entwickelt, die letztendlich alle auf *Einstein's* Arbeiten zur Viskosität von Suspensionen mit harten, kugelförmigen Einschlüssen in einer Newton'schen Flüssigkeit basieren^{194, 195}.

Gleichung 4:
$$E = E_m \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi_f)$$

E_m ist der E-Modul der Matrix, φ_f der Volumenbruch der dispersen Phase. Da bei der Betrachtung von Einstein die Wechselwirkung zwischen Fließ- und Dehnungsfeldern unberücksichtigt bleiben, wurde das Modell durch Einführung eines Wechselwirkungsterms von *Guth* und *Smallwood* erweitert^{196, 197}.

Gleichung 5:
$$E = E_m \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi_f + 14,1 \cdot \varphi_f^2)$$

Diese Ansätze haben den Nachteil, dass sie die Eigenschaften der dispersen Phase vernachlässigen. Darüber hinaus spielt die Anbindung der dispersen Phase an die Matrix eine gewichtige Rolle. *Hashin* betrachtet jede Phase als separates Volumenelement und führt bei der Bestimmung der Steifigkeit zwei Grenzfälle ein¹⁹⁸⁻²⁰⁰.

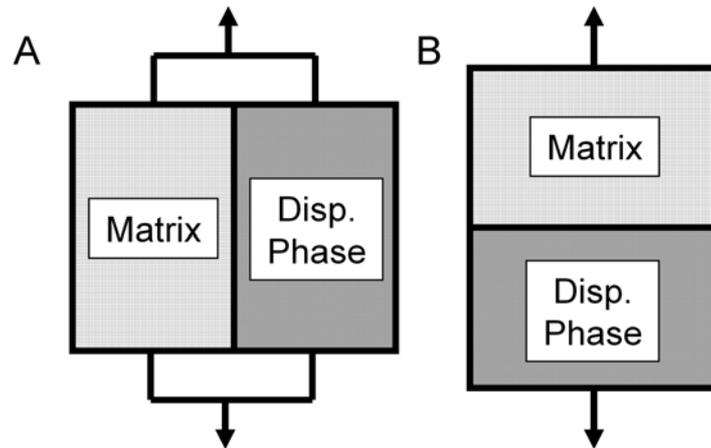


Abbildung 1.28: Grenzfälle der Adhäsion zwischen Matrix und disperser Phase. (A) parallele Kopplung, (B) serielle Kopplung.

Bei idealer Anbindung der dispersen Phase an die Matrix sind die Komponenten parallel angeordnet und somit der gleichen Deformation ausgesetzt (Abbildung 1.28A). In diesem Fall wird von paralleler Kopplung gesprochen und beschreibt eine obere Grenze des E-Moduls. Das E-Modul setzt sich additiv aus den E-Moduln der Einzelkomponenten in ihrem Volumenverhältnis zusammen (Gleichung 6)¹⁹⁵.

Gleichung 6:
$$E = E_m \varphi_m + E_f \varphi_f$$

Eine untere Grenze des Moduls wird bei fehlender Anbindung der dispersen Phase an die Matrix erhalten. In diesem Fall kann die serielle Kopplung angewendet werden, die eine gleiche Spannungsverteilung auf beide Phasen bewirkt (Abbildung 1.28B). Durch Addition der Dehnungen ergibt sich für den E-Modul des Composite¹⁹⁵:

Gleichung 7:
$$E = \frac{E_m \cdot E_f}{E_m \varphi_f + E_f \varphi_m}$$

Da die parallele und serielle Kopplung nur Grenzfälle beschreiben, ist der reale Zusammenhang in der Kombination aus beiden Ansätzen zu suchen. Das bedeutendste Modell, das diesen Anforderungen gerecht wird, ist das *Kerner*-Modell, da es gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert²⁰¹. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Systems ist eine homogene Matrix mit einem einheitlichen hydrostatischen Druck. Basierend auf der Annahme, dass die disperse Phase äquidistant in der Matrix angeordnet ist, kann bei Verwendung von hochmoduligen Füllstoffen das E-Modul gefüllter Polymere berechnet werden. Durch die Einführung der Poisson-Zahl ν_m

(Querkontraktionszahl) der Matrix durch *Nielsen*²⁰² und der Berücksichtigung des Moduls der dispersen Phase gilt nach *Tsai*^{203, 204}:

$$\text{Gleichung 8: } E = E_m \cdot \frac{1 + A_f B_f \varphi_f}{1 - B_f \varphi_f} \quad \text{mit} \quad A_f = \frac{7 - 5 \cdot \nu_m}{8 - 10 \cdot \nu_m} \quad \text{und} \quad B_f = \frac{E_f - E_m}{E_f + A_f \cdot E_m}$$

Da diese Gleichung nur für sphärische Partikel Gültigkeit besitzt, wurde die Gleichung durch die Einführung eines Formfaktors p' erweitert. Dieser ist als die zweifache Länge des Partikels in Zugrichtung dividiert durch die Dicke definiert. Nach *Tsai* und *Halpin* berechnet sich das E-Modul schließlich zu²⁰⁴⁻²⁰⁶:

$$\text{Gleichung 9: } E = E_m \cdot \frac{1 + p' B_f \varphi_f}{1 - B_f \varphi_f} \quad \text{mit} \quad p' = \frac{2L_f}{D_f}$$

1.6 Rheologische Eigenschaften von Polymerschmelzen

Unter Rheologie (griechisch: rhei „fließen“ und logos „Lehre“) wird die Wissenschaft des Verformungs- und Fließverhaltens von Materialien verstanden. Im Bereich der Kunststoffe wird diese Materialwissenschaft zur Erforschung von Polymerlösungen sowie Polymerschmelzen herangezogen.

1.6.1 Grundlagen und Modelle

Polymerschmelzen sind viskoelastische Systeme, d. h. sie besitzen sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften. Die Elastizität wird dabei qualitativ durch das Gesetz von *Hook*, die Viskosität durch das Gesetz von *Newton* beschrieben. Diese Unterteilung wird in einigen Fällen durch die Plastizität um ein drittes Glied erweitert. Abbildung 1.29 zeigt mechanische Pendants zur Veranschaulichung der Deformationseigenschaften.

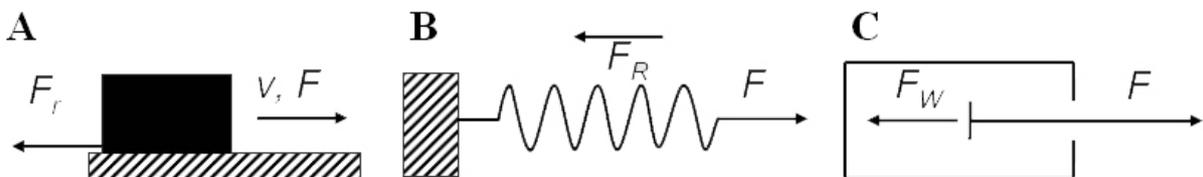


Abbildung 1.29: Mechanische Pendants zur Veranschaulichung der Deformationseigenschaften. (A) Plastizität an einem Saint-Venant-Körper, (B) Elastizität anhand einer Feder und (C) Viskosität am Beispiel eines Dämpfers.

Das linear elastische Deformationsverhalten kann bei kleinen Deformationen und niedriger Schubspannung näherungsweise mit dem *Hook'schen* Gesetz beschrieben werden. Anstelle der Federkonstante tritt hierbei der Speichermodul G , der wie die Federkonstante ein Maß für die gespeicherte Energie darstellt.

Gleichung 10:
$$\sigma_{el} = G \cdot \gamma$$

Viskoses Fließen liegt vor, wenn die Spannung zeitunabhängig proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist. Das linear viskose Fließverhalten kann somit durch das *Newton'sche* Gesetz beschrieben werden, wobei die Proportionalitätskonstante die Viskosität η darstellt.

Gleichung 11:
$$\sigma_{vis} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Zur Beschreibung der linearen Viskoelastizität, also der Kombination von elastischem und viskosem Verhalten, werden zwei Modellen verwendet. Wird wie in Abbildung 1.29 das elastische Verhalten durch eine Feder, das viskose Verhalten durch einen Dämpfer dargestellt, können diese in der Kombination entweder in Reihe oder parallel geschaltet werden. Werden die beiden Elemente in Reihe geschaltet, so wird das viskoelastische Verhalten durch das *Maxwell-Modell* beschrieben. Bei der seriellen Kombination wird das *Kelvin-Voigt-Modell* erhalten.

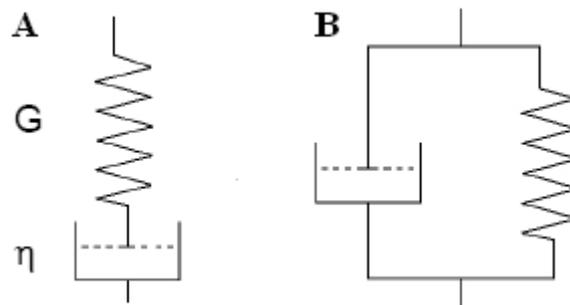


Abbildung 1.30: Rheologische Modelle zur Beschreibung von viskoelastischen Materialien. (A) *Maxwell-Modell*, (B) *Kelvin-Voigt-Modell*.

Da es sich in dieser Arbeit um Polymerschmelzen handelt, ist das *Maxwell-Modell* zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens besser geeignet als das *Kelvin-Voigt-Modell*.

Durch die instationäre Durchführung der rheologischen Messungen ergibt sich für das elastische und viskose Verhalten eine zeitliche Abhängigkeit.

Durch Differenzierung der Gleichung 10 und Gleichung 11 nach der Zeit ergibt sich:

Gleichung 12: $\dot{\sigma}_{el} = G \cdot \dot{\gamma}_{el}$ bzw. $\sigma_{vis} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{vis}$

Im Falle des *Maxwell*-Modells besitzen beide Elemente dieselbe Spannung, die auch der Gesamtspannung entspricht, während sich die Gesamtdeformation aus den Einzeldeformationen additiv zusammensetzt. Durch Zusammenlegen und Umformen der Gleichung 12 ergibt sich für das *Maxwell*-Modell folgende Differentialgleichung:

Gleichung 13: (A) $\dot{\gamma} = \frac{1}{G} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$ (B) $\eta \cdot \dot{\gamma} = \tau \cdot \dot{\sigma} + \sigma$ mit $\tau = \frac{\eta}{G}$

Durch Einführung einer für das Element charakteristischen Relaxationszeit τ kann Gleichung 13A zu Gleichung 13B umgeformt werden. Im Falle eines Relaxationsexperiments, bei dem die Deformation konstant gehalten wird, vereinfacht sich Gleichung 13B zu einer homogenen Differentialgleichung mit der Lösung:

Gleichung 14: $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-(t/\tau)}$

Das Einsetzen der Lösung aus Gleichung 14 in Gleichung 10 ergibt die resultierende Relaxationsfunktion.

Gleichung 15: $G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{-(t/\tau)} = G \cdot e^{-(t/\tau)}$

1.6.2 Dynamisches Scherexperiment

Die vorgestellten rheologischen Grundlagen beziehen sich auf Sprungexperimente, bei denen das Material je nach Anwendung sprunghaften Änderungen der Spannung oder Deformation ausgesetzt, und diese dann konstant gehalten werden. In dieser Arbeit wurden deformationskontrollierte Experimente mit einer sinusförmig angelegten Deformation durchgeführt. Die dem Experiment entsprechende Deformationsgleichung und Deformationsgeschwindigkeit lautet:

Gleichung 16: (A) $\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$ bzw. (B) $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t)$

Wie Abbildung 1.31 zeigt, wird durch eine aufgebrauchte Deformation γ das Material angeregt, wobei ein Antwortsignal der Spannung σ mit der Amplitude σ_0 phasenverschoben zur Deformationsamplitude erzeugt wird.

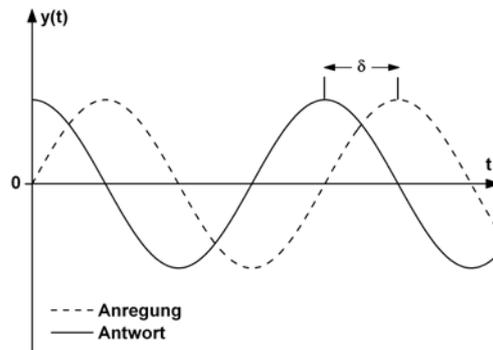


Abbildung 1.31: Dynamisches Scherexperiment.

Somit ergibt sich für die Spannung σ mit der Phasenverschiebung δ :

Gleichung 17:
$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$$

Folgt auf die auferlegte Spannung direkt eine Antwort kann keine Phasenverschiebung δ ($\delta = 0^\circ$) beobachtet werden. Das Material verhält sich demnach wie ein *Hook'scher* Festkörper. Ist die Antwort verzögert ($\delta > 0^\circ$), liegt viskoelastisches Verhalten vor. Bei vollständiger Viskosität ist die Antwort maximal verschoben ($\delta = 90^\circ$) und das Material besitzt Eigenschaften einer *Newton'schen* Flüssigkeit. Durch Einführung eines Speichermoduls G' , der die Elastizität widerspiegelt, und Verlustmodul G'' , der ein Maß für die in Wärme dissipierte Energie ist, kann Gleichung 17 folgendermaßen umgeformt werden:

Gleichung 18:
$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \cos(\omega \cdot t)]$$
 mit $G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta$ und $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta$

Durch Einsetzen von Gleichung 18 in Gleichung 13B ergibt sich für das Maxwell-Element:

Gleichung 19:
$$G' = G \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \text{ und } G'' = G \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Als Dämpfung des Systems kann der Verlustfaktor $\tan \delta$ herangezogen werden. Er beschreibt lediglich das Verhältnis der beiden dynamischen Moduln G''/G' .

1.6.3 Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS)

Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS) verknüpft das viskoelastische Verhalten mit der Temperaturabhängigkeit von Kunststoffen²⁰⁷. Es wurde gefunden, dass eine Temperaturerhöhung bzw. Geschwindigkeiterniedrigung eine Verschiebung der dynamischen Moduln G' und G'' zu kürzeren Zeiten bzw. höheren Frequenzen erlaubt. Dies bedeutet, dass die Messkurven der einzelnen Isothermen durch Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse bei einer Referenztemperatur T_0 zu einer Masterkurve vereinigt werden dürfen. Durch Erweiterung des Frequenzbereichs, können Dank diesem Verfahren Prozesse beobachtet werden, die aufgrund gerätebedingter Messgrenzen sonst nicht zugänglich wären.

Das Ausmaß der Verschiebung der Isothermen wird durch den horizontalen Verschiebungsfaktor a_T und den vertikalen Verschiebungsfaktor b_T ausgedrückt. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren a_T kann semi-empirisch durch die Gleichung von Williams, Landel und Ferry (WLF-Gleichung) beschrieben werden²⁰⁸.

Gleichung 20:
$$\log a_T = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = - \frac{c_1 \cdot (T - T_0)}{c_2 + T - T_0}$$

Die materialspezifischen WLF-Konstanten c_1 und c_2 sind von der Referenztemperatur T_0 abhängig. Desweiteren kann bei Kenntnis der WLF-Konstanten die Aktivierungsenergie E_a des Fließvorgangs in Polymerschmelzen bestimmt werden. Besonders für teilkristalline Polymere im Bereich von mehr als 100°C oberhalb des Glasübergangs gilt nach Arrhenius:

Gleichung 21:
$$\eta_0(T) = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 20 in Gleichung 21 und anschließender Umformung gilt für die Aktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit der WLF-Konstanten:

Gleichung 22:
$$E_a(WLF) = 2,303 \cdot R \cdot \frac{c_2 \cdot c_1 \cdot T^2}{(c_2 + T - T_0)^2}$$

1.7 Mehrphasige polymere Werkstoffe

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, nimmt das iPP unter den Polyolefinen eine herausragende Stellung durch seine geringe Dichte, leichte Verarbeitbarkeit und Recyclefähigkeit ein. Aufgrund seines hohen Glasübergangs T_g (ca. 0°C) zeigt es bei niedrigen Temperaturen eine mäßige Schlagzähigkeit. Um dieses Manko auszugleichen werden dem Homopolymer Elastomere wie EPR (Ethylene-Propylene-Rubber) oder EPDM (Ethylen-Propylene-Diene-Monomer) zugesetzt, mit dem Ziel, dass sich die guten Eigenschaften der jeweiligen Komponenten zu kombinieren. Die Herstellung von schlagzähmodifizierten Polymerblends aus härteren Polymeren mit Elasten gewinnt daher immer mehr Bedeutung.

1.7.1 Morphologie polymerer Mehrphasensysteme

Da die Morphologie der Polymerkombinationen die Eigenschaften des Blends vorgibt, kann durch gezielte Auswahl der jeweiligen Blendkomponente die Morphologie gesteuert werden. Je nach Verträglichkeit der Komponenten werden zwei Haupttypen von Morphologien unterschieden. Sind die Komponenten untereinander unverträglich, so kommt es zur Ausbildung einer Kugelmorphologie wie sie in Abbildung 1.32A gezeigt ist.

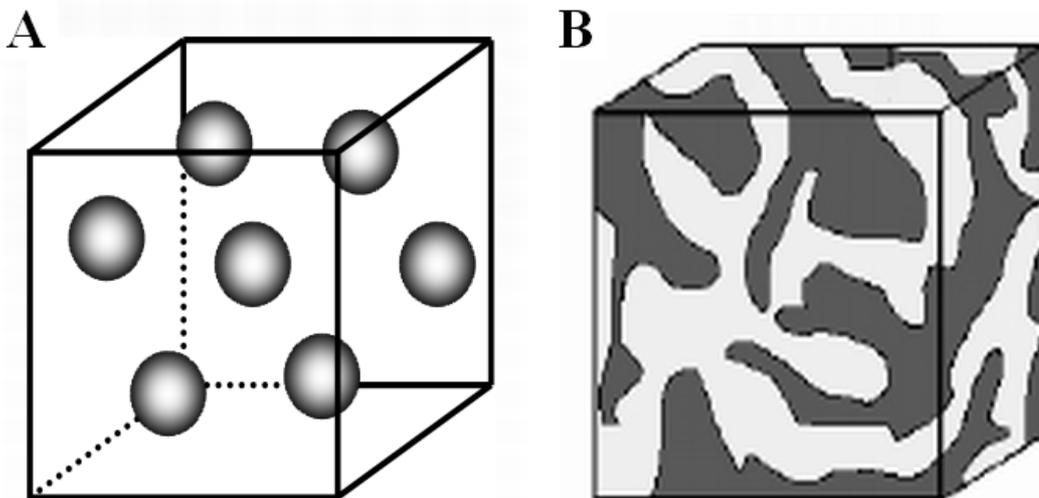


Abbildung 1.32: Morphologietypen vom Polymerblends: (A) Kugelmorphologie, (B) Cokontinuierliche Phase²⁰⁹.

Bei ihr liegt die Unterschuss-Komponente als separate Einheit in der Überschuss-Komponente dispergiert vor. Die Größe und Verteilung der Kugelphase wird durch die

angelegte Scherung bei der Herstellung vorgegeben. Besitzen die Komponenten eine gute Verträglichkeit oder wird diese durch Zusatz von Promotoren erzeugt, kann es zur Ausbildung einer kokontinuierlichen Phase kommen (Abbildung 1.32B). Bei ihr erzeugen die beiden Polymerkomponenten ein jeweils für sich durchdringendes geschlossenes Netzwerk²¹⁰.

1.7.2 Einfluss von Nanopartikel auf polymere Mehrphasensysteme

Ein in der Industrie viel verwendetes Elastomer zur Schlagzähmodifizierung von iPP ist das 1969 von *Coran* und *Patel* zum ersten Mal hergestellte Etyhlene-Propylene-Diene-Monomer Elastomer (EPDM)²¹¹⁻²¹⁴. Je nach Volumengehalt lassen sich damit hervorragende Zähigkeitssteigerungen realisieren. Ungünstigerweise wirkt sich die Blendbildung aufgrund des geringeren E-Moduls der Elastomere nachteilig auf die Steifigkeit des resultierenden Werkstoffs aus. Durch die Herstellung ternärer Blendsysteme mit hochmoduligen Füllstoffen kann der Steifigkeitserniedrigung entgegengesteuert werden. Die mechanischen Eigenschaften der ternären Nanocomposites werden dabei sehr stark durch ihre Morphologie beeinflusst. In der Literatur wird zur Steigerung der Zähigkeit von ternären Blendsystemen das Vorkommen von drei unterschiedlichen strukturellen Anordnungen der Komponenten beschrieben²¹⁵. Wie Abbildung 1.33A zeigt, können die Füllstoffpartikel und die EPDM-Phase separiert in der iPP-Matrix dispergiert vorliegen²¹⁶. Im zweiten Fall ist durch Zusatz kompatibilisierender Substanzen wie Phasenvermittler eine Ummantelung der Füllstoffpartikel durch den Kompatibilisator (schwarz dargestellt) möglich, die separat neben der EPDM-Phase dispergiert sind (Abbildung 1.33B)²¹⁷. Die dritte Möglichkeit besteht in der Einkapselung des Füllstoffs in der TPE-Phase unter Bildung von Kern-Schale-Partikeln²¹⁸⁻²²¹.

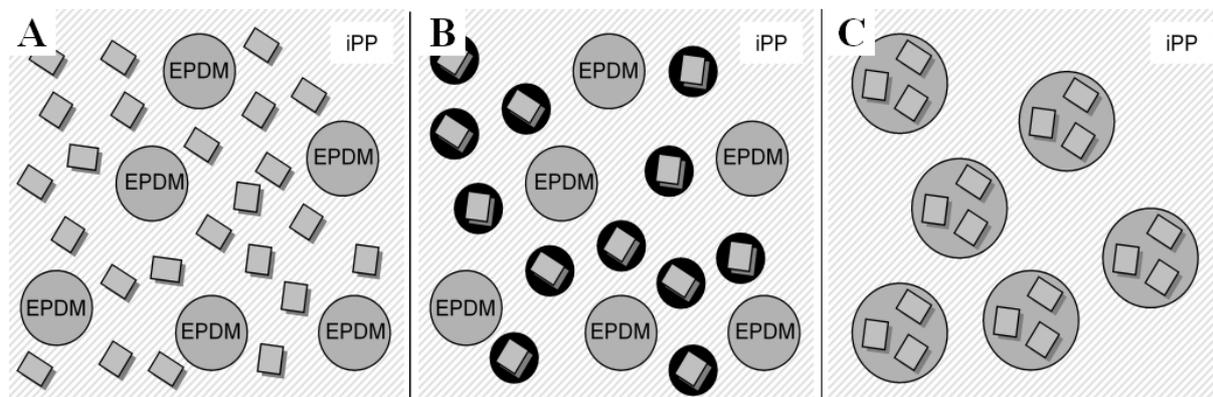


Abbildung 1.33: Schematische Darstellung morphologischer Strukturen von Hybrid-Composites. (A) Separierte Verteilung der Elastomerphase und der Füllstoffpartikel in der iPP-Matrix, (B) iPP-ummantelte Füllstoffpartikel neben Elastomerphase und (C) Elastomerumkapselte Füllstoffpartikel.

Das Konzept, hochmodulige Füllstoffe in schlagzähmodifiziertes Polypropylen einzuarbeiten ist nicht neu. In der Literatur befinden sich einige Füllstoffe, die zur Steifigkeitssteigerung von iPP/EPDM-Blends verwendet wurden. Sehr viele Untersuchungen wurden an ternären Blends, die mit siliziumhaltigen Füllstoffen wie SiO_2 ²²²⁻²²⁵ und Glaskugeln^{215, 226-229} gefüllt wurden, durchgeführt. Auch Talk^{218, 230}, Dreischichtsilikate²³¹⁻²³⁸ und Glasfasern²³⁹⁻²⁴³ finden aufgrund ihres erhöhten Aspektverhältnisses viel Anwendung als Versteifungsfüllstoffe in iPP/EPDM-Blends. Weitere gängige Füllstoffe für iPP wie CaCO_3 und Mg(OH)_2 wurden ebenfalls eingearbeitet und intensiv untersucht²⁴⁴⁻²⁴⁷. Neben den anorganischen Füllstoffen erweisen sich auch natürliche Flachsfasern²⁴⁸ sowie Graphit²⁴⁹ und Kohlenstoff-Nanoröhren²⁵⁰ als effiziente Füllstoffe für Tercomposite. Je nach Polarität des Füllstoffs konnte ggf. durch Verwendung kompatibilisierender Zusätze die in Abbildung 1.33 skizzierten Morphologien realisiert werden. Durch die gezielte Steuerung der Morphologie lassen sich auch bei den iPP/Blends die mechanischen, thermischen, rheologischen Eigenschaften sowie Diffusionsprozesse und Leitfähigkeiten maßschneidern.

2 Aufgabenstellung

Die Materialeigenschaften von Standardkunststoffen können durch Zugabe anorganischer Füllstoffe gezielt variiert und den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Dabei liegt das Hauptinteresse auf einem verbesserten Verhältnis von Steifigkeit zu Zähigkeit, sowie einer Verbesserung der thermischen und rheologischen Eigenschaften. Grundvoraussetzung dieser Materialfortentwicklungen ist eine homogene Verteilung des Füllstoffs in der Polymermatrix, wodurch die Kompatibilisierung der Komponenten untereinander einen zentralen Punkt der Nanocompositenforschung darstellt. In der Industrie kommen für Polypropylen hauptsächlich Talk oder Calciumcarbonat als anorganische Füllstoffe zum Einsatz. Während sich die große Mehrheit von Forschungsinstituten mit der Modifizierung und Verarbeitung von Schichtsilikaten beschäftigt, soll in dieser Arbeit der Fokus auf die Verwendung von Böhmit als Nanofüllstoff für die Herstellung und Charakterisierung von Nanocomposites auf der Basis von isotaktisches Polypropylen gelegt werden. Dazu wurden von der Firma *Sasol* mittels Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden hergestellte Böhmit über Pulverdosierung in die Schmelze eingearbeitet und die resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Nanocomposites ermittelt.

Im Folgenden sind die Aufgaben dieser Arbeit systematisch zusammengefasst.

2.1 Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit

2.1.1 Herstellung und Charakterisierung von Böhmit-Nanocomposites

Im ersten Teil dieser vorliegenden Arbeit soll der Einfluss von unmodifizierten Böhmiten auf die Eigenschaften von isotaktischen Polypropylen untersucht werden. Durch die Einarbeitung unterschiedlich großer Böhmit (10, 20, 40, 53 und 60 nm) kann die Abhängigkeit der mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften von der Kristallitgröße bestimmt werden. Anhand Untersuchungen einer Konzentrationsreihe soll die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Füllgrad betrachtet werden. Es soll weiterhin geprüft werden, inwiefern die Anwesenheit eines Phasenvermittlers die ermittelten Ergebnisse beeinflusst.

An Ultradünnschnitten der Nanocomposites soll mittels intensiver elektronenmikroskopischer Evaluierungen die Morphologie der Nanocomposites aufgeklärt und mit den mechanischen Ergebnissen aus Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten sowie DMTA diskutiert und in

Verbindung gebracht werden. Anhand von theoretischen Modellen soll die Struktur-Eigenschafts-Beziehung diskutiert und erklärt werden.

Thermische Untersuchungen wie DSC, TGA und Cone-Kalorimetrie sollen Auskünfte über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, sowie über das thermische und oxidative Zersetzungsverhalten der Nanocomposites geben. Durch die Durchführung von rheologischen Tests sollen Erkenntnisse der Stabilität, Struktur und Mechanik erhalten und mit den zuvor erlangten Ergebnissen verglichen werden.

2.1.2 Einfluss der Böhmitgeometrie auf die Eigenschaften von PP- Nanocomposites

Die Geometrie von Füllstoffpartikel ist ein entscheidender Faktor bei der Beurteilung von strukturbezogenen Eigenschaften. Dabei spielt das Aspektverhältnis, d. h. das Verhältnis von Länge zu Dicke, bei der Erzielung höherer Steifigkeiten eine wichtige Rolle. Durch geeignete Modifizierungen des Herstellungsprozesses gelang es der Firma *Sasol*, Böhmit mit einem erhöhten Aspektverhältnis zu synthetisieren. Aus diesem Grund sollen die Herstellung sowie die mechanische, thermische und strukturelle Charakterisierung von Nanocomposites auf der Basis nadelförmiger Böhmit beschrieben werden.

2.1.3 Vergleich von Nano- und Mikrocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit

Die Erwartungen an Nanocomposites sind aufgrund der theoretischen Möglichkeiten sehr hoch. Ob und inwiefern diese Erwartungen erfüllt werden können, soll ein Vergleich der Nanocomposites mit Composites auf der Basis von Mikroböhmiten zeigen. Zu diesem Zweck sollen Böhmit der Firma *Nabaltec* mit Kristallitgrößen im Mikrometerbereich eingearbeitet und mechanisch, thermisch sowie rheologisch charakterisiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sollen mit den Ergebnissen der Nanocomposites verglichen und diskutiert werden.

2.2 iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit

Vorraussetzung guter mechanischer, thermischer und rheologischer Eigenschaften ist eine gute Verteilung der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix, da nur so gute Grenzflächeneigenschaften und homogene Dispersionen realisierbar sind. Aufgrund der Hydroxygruppen an der Oberfläche besitzt der Böhmit einen polaren Charakter. Das Polypropylen dagegen ist aufgrund seines Kohlenwasserstoffgerüsts sehr unpolar. Um die

Polaritäten der beiden Komponenten aneinander anzugleichen existieren zwei Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, bei der Herstellung der Nanocomposites teure Phasenvermittler zuzusetzen. Dies bedeutet die Anwesenheit einer dritten Komponente, die neben der Phasenvermittlung weitere unerwünschte Veränderungen bewirken kann. Die zweite Methode besteht in der organophilen Modifizierung der Böhmitoberfläche. Durch die Verknüpfung der Hydroxygruppen mit unpolaren organischen Substanzen soll der Polaritätsunterschied zwischen Füllstoff und Matrix minimiert werden. Der Firma *Sasol* gelang es durch Zugabe organischer Sulfonsäuren die Oberfläche des Böhmits nach dem Hydrolyseprozess zu modifizieren. Aufgabe dieses Kapitels ist die Herstellung und Charakterisierung von Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmiten. Neben der Abhängigkeit von der Kristallitgröße soll der Einfluss der Konzentration auf die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Entwicklung der Morphologie untersucht werden.

2.3 iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmiten

Neben den Sulfonsäuren eignen sich auch Carbonsäuren zur Modifizierung der Böhmitoberfläche. Um die Auswirkungen unterschiedlicher funktioneller Gruppen wie Hydroxygruppen, ungesättigte Endgruppen oder Aromaten zu untersuchen, sollen verschiedene Carbonsäuren als Modifizierungsreagenz zur Anwendung kommen. Durch optimierte Prozessführung gelang es der Firma *Sasol*, Böhmiten mit 12-Hydroxystearinsäure, 4-Hydroxybenzoesäure und 10-Undecensäure mit unterschiedlichen Kristallitgrößen darzustellen. Ziel dieses Kapitels war die Herstellung und Charakterisierung der mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften von Nanocomposites auf der Basis von Carbonsäure-modifizierten Böhmiten.

2.4 Untersuchung von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis unmodifizierter und modifizierter Böhmiten

Aufgrund des tiefliegenden Glasübergangs von iPP ist durch die Sprödigkeit bei Temperaturen unter 0°C die Anwendung von iPP-Nanocomposites limitiert. Um den Anwendungsbereich dieser Werkstoffe zu erhöhen, kann das Material durch Zugabe thermoplastischer Elastomere schlagzäh modifiziert werden. Nachteil dieser Modifizierung ist die Reduzierung der elastischen Eigenschaften aufgrund der meist sehr niedrigen Steifigkeit der Elastomerkomponente. Um diesen Nachteil auszugleichen, können dem Blend

anorganische Füllstoffe zur Steigerung des E-Moduls beigefügt werden. Ziel dieses Kapitels war die Herstellung und Charakterisierung von unterschiedlichen iPP-Nanocomposite-Blends auf der Grundlage unmodifizierter und Sulfonsäure-modifizierter Böhmit. Dabei stehen die morphologische Entwicklung und die daraus resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von iPP/EPDM-Blends im Vordergrund.

2.5 Vergleich und Kombination von Böhmit-Nanocomposites mit anderen Füllstoffen

Wie einleitend beschrieben stellt Talk einen in der Industrie bereits etablierten und viel verwendeten Füllstoff für Polypropylen dar. In der Nanocompositenforschung dagegen wird viel Interesse in die Entwicklung organisch modifizierter Schichtsilikate investiert. Um eine Einschätzung des Potentials von unmodifizierten und organophil modifizierten Böhmiten als Nanofüllstoff zu erhalten, ist es notwendig, den Böhmit mit Talk und organophil modifiziertem Schichtsilikat zu vergleichen. Im ersten Teil dieses Kapitels war es daher die Aufgabe, unter Verwendung aller drei Füllstoffe iPP-Composite und Composite-Blends herzustellen, diese mechanisch und thermisch zu charakterisieren und in einem Vergleich gegenüberzustellen. Im zweiten Teil dieses Kapitels soll der Böhmit zum einen in Kombination mit Talk und zum anderen in Kombination mit organophilen Schichtsilikat zur Herstellung von Hybridcompositen und Hybridcomposite-Blends verwendet werden. Die erhaltenen Werkstoffe sollen im Anschluss hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften sowie ihrer Morphologie untersucht und diskutiert werden.

3 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifizierter Böhmit

In der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen stellt die Schmelzextrusion ein gängiges Verfahren dar, mit Hilfe dessen durch Mischen von Polymeren und Füllstoffen ein gewünschtes Eigenschaftsprofil eines Werkstoffs für spezifische Anwendungen erzielt werden kann. Dabei steht oft die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, hauptsächlich durch Erreichen eines gesteigerten Steifigkeit-Zähigkeit-Verhältnisses, im Vordergrund. Immer mehr wird der Fokus auf eine gezielte Steuerung der Morphologie, das Kristallisationsverhalten sowie auf die rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze gerichtet. Um eine zielgerichtete Änderung der Eigenschaften zu erreichen, ist es notwendig, das Zusammenspiel zwischen Matrix und Füllstoff im Detail zu verstehen. Dabei spielt nicht nur die Formulierung sondern auch die Eigenschaften der Einzelkomponenten wie Partikelgröße und -geometrie, deren räumliche Verteilung bzw. Anordnung sowie deren gegenseitige Wechselwirkungen eine wichtige Rolle^{70, 251-254}. Im Rahmen dieses Kapitels soll der Einfluss von Böhmiten auf die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften von isotaktischen Polypropylen sowie einen Einblick in den strukturellen und räumlichen Aufbau der Nanocomposites vorgestellt werden.

3.1 Untersuchung von iPP Nanocomposites auf der Basis von nanometerdimensionalem Böhmit

3.1.1 Mechanischen Eigenschaften

Die Eigenschaften von Composites werden durch viele Faktoren beeinflusst. Für die mechanischen Eigenschaften sind drei Parameter ausschlaggebend. Erstens bestimmt die Partikelgröße, zweitens die räumliche Anordnung des Füllstoffs maßgebend die Zähigkeit und Deformierbarkeit des Werkstoffs. Darüber hinaus ist drittens die Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden wird nun die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Kristallitgröße, die Auswirkungen des Füllstoffgehalts sowie der Einfluss eines Phasenvermittlers vorgestellt.

3.1.1.1 Einfluss der Kristallitgröße der Böhmitpartikel

Der *Sasol*-Prozess bietet nicht nur die Möglichkeit Böhmit sehr rein darzustellen, es lassen sich auch Partikel mit definierten Kristallitgrößen durch zeitlich gesteuerte Alterung herstellen. Tabelle 3.1 gibt Auskunft über Name, verwendete Abkürzung und Kristallitgröße der von der Firma *Sasol* zur Verfügung gestellten Böhmit, die in diesem Kapitel verwendet wurden.

Tabelle 3.1: Informationen über Kristallitgröße und Bezeichnung der verwendeten Böhmit (DISPERAL von Sasol)

Handelsname	Abkürzung	Kristallit-größe [nm] ²⁵⁵
DISPERAL S	D10	10
DISPERAL 20	D20	20
DISPERAL 40	D40	40
DISPERAL 60	D60	53
DISPERAL 80	D80	60

Nach der Hydrolyse und Alterung wird die wässrige Böhmitdispersion für den Verkauf sprühgetrocknet. Dabei findet eine Akkumulation der einzelnen Kristallite zu großen Aggregaten statt. Da die Böhmit als weisses Pulver geliefert und zum Einsatz kamen, wurden Vergrößerungen mittels einem Atmosphären-Rasterelektronenmikroskop (ESEM) angefertigt.

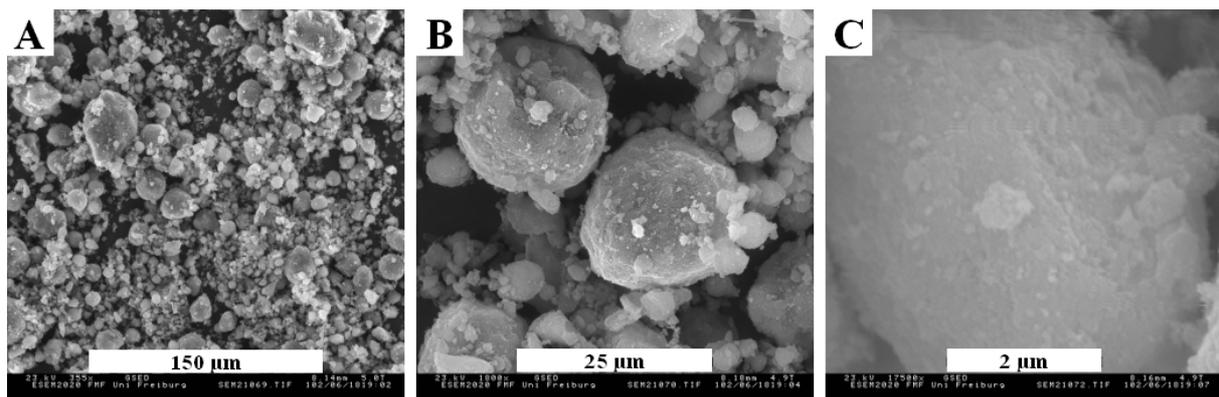


Abbildung 3.1: ESEM Aufnahmen von D10-Pulverpartikeln mit verschiedenen Vergrößerungen: Messbalken A) 150 µm; B) 25 µm und C) 2 µm.

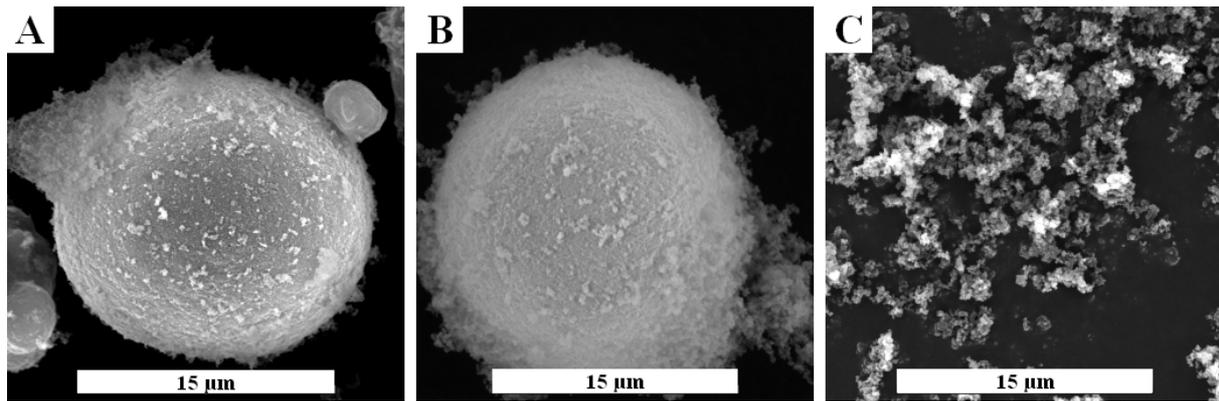


Abbildung 3.2: ESEM Pulveraufnahmen von Böhmiten mit verschiedenen Kristallitgrößen im Vergleich: A) D40 (15 µm); B) D60 (15 µm) und C) D80 (15 µm).

Abbildung 3.1 zeigt ESEM-Aufnahmen von Pulverpartikel des Böhmits D10 mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Es ist deutlich erkennbar, dass beim Sprühtrocknungsprozess die einzelnen Kristallite große Agglomerate mit Dimensionen von 20 bis 25 µm bilden. Wie Abbildung 3.2 verdeutlicht, hat die Kristallitgröße keinen Einfluss auf die Agglomeratgröße. Eine Ausnahme bildet das D80 (Abbildung 3.2C). Das D80-Pulver wurde nicht wie die anderen Böhmit sprühtrocknet, sondern mit einem Kontaktverfahren getrocknet. Aus diesem Grund bildet das D80-Pulver fransenartige- und keine sphärischen Agglomerate.

Diese unterschiedlich großen Böhmit eignen sich hervorragend zur Bestimmung der Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Eigenschaften von der Kristallitgröße. Um eine homogene Dispersion der einzelnen Kristallite in der iPP Matrix zu erhalten, ist es notwendig, mittels starker Scherung die Mikrometer großen Agglomerate in seine Primärpartikel zu fragmentieren und diese fein in der Matrix zu verteilen. Aus diesem Grund erfolgte die Verarbeitung mittels Extrusion in einem gleichläufigen Zweisechneckenextruder (Laborextruder Collin ZK-25 Teachline, vgl. Kapitel 9.2.2). Für die Untersuchung wurden iPP-Proben mit jeweils 10 Gewichtsprozent (Gew.-%) des jeweiligen Böhmit (D10, D20, D40, D60 und D80) hergestellt. Angaben zum verwendeten Temperatur- und Schneckenprofil finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit in Kapitel 9. Da bei der Extrusion Temperaturen von 200 °C auftreten, musste gewährleistet werden, dass der Füllstoff dieser Temperatur standhält, ohne eine Phasenumwandlung oder gar Zersetzung einzugehen. Zu diesem Zweck wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) der Böhmit durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt den Massenverlust, der durch die Verflüchtigung des bei der Dehydratisierung entstehenden Wassers resultiert, in Abhängigkeit von der Temperatur, bei

der die Dehydratisierung erfolgt. Die zur Abbildung 3.3 gehörenden Daten können Tabelle 3.2 entnommen werden.

Tabelle 3.2: Thermisches Abbauverhalten der Böhmit bestimmt durch TGA (N₂, 10 K/min; 75 ml/min Durchfluss).

Böhmit	T _{Dehyd} ^{Onset} [°C]	T _{Dehyd} ^{0,5%} [°C]	Δ _M [Gew.-%]
D10	392	169	15,8
D20	408	219	15,6
D40	454	255	15,0
D60	475	261	14,5
D80	482	360	13,1

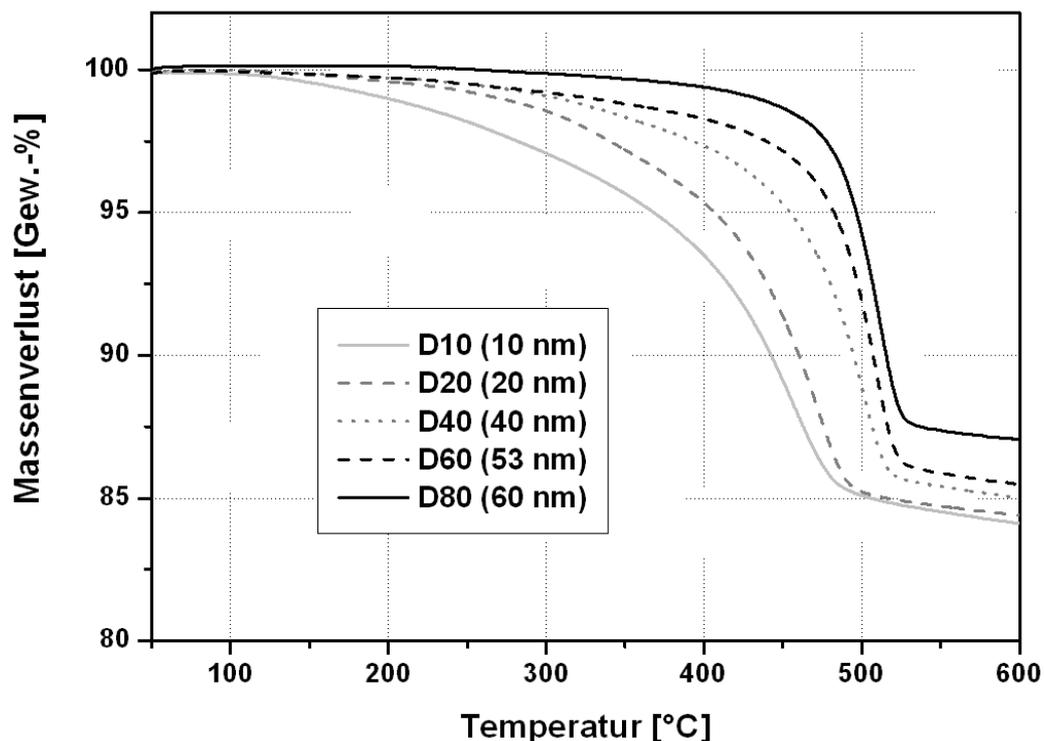


Abbildung 3.3: Thermogravimetrische Analyse der Böhmit. Ermittlung des Wasserverlusts bei der Dehydratation von AlO(OH) zu Al₂O₃ bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Zur Bestimmung der Dehydratisierungstemperatur können zwei Auswerteverfahren herangezogen werden. Aus pragmatischen Gründen (Reproduzierbarkeit, Unabhängigkeit von Probenmasse und Wärmeleitfähigkeit) wird vorwiegend die extrapolierte Onset-Temperatur T_{Dehyd}^{Onset} verwendet. Dazu wird die Basislinie in den Bereich der Umwandlung verlängert und

der Schnittpunkt mit der Wendetangente ermittelt. Dieses Verfahren besitzt allerdings nur bei scharfen Temperaturübergängen ausreichende Präzision. Die zweite Methode beschreibt die Temperatur $T_{\text{Dehyd}}^{0,5\%}$, bei der die Probe einen Massenverlust von 0,5 Gew.-% erfährt. Dieses Verfahren birgt die Gefahr, dass es durch Restfeuchte oder anderen niedermolekularen Verschmutzungen zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt.

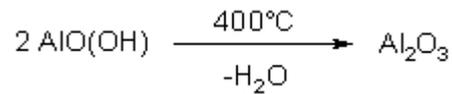


Abbildung 3.4: Reaktionsgleichung der Dehydratisierung von γ -AlO(OH) zu γ -Al₂O₃.

Wie Abbildung 3.4 beschreibt, wandelt sich der Böhmit bei 400°C unter Wasserabspaltung zu Al₂O₃ um²⁵⁶, was in guter Übereinstimmung mit den Onset-Temperaturen steht. Dabei ist auffällig, dass die Dehydratisierung mit steigender Kristallitgröße bei immer höher werdenden Temperaturen einsetzt. Eine Erklärung begründet sich in der geringeren Oberfläche der größeren Partikel. Durch den dynamischen Aufheizprozess (10 K/min) besteht im Inneren der Partikel eine niedrigere Temperatur wie die dem Messprogramm übertragene Ofentemperatur. Dieser Temperaturgradient wirkt sich auf den Böhmit D80 sogar so stark aus, dass selbst bei einer Ofentemperatur von 600 °C keine vollständige Dehydratation stattfand. Aus diesem Grund erfuhr der Böhmit D80 nur einen Massenverlust von ca. 13 Gew.-% und nicht wie laut Abbildung 3.4 15 Gew.-%. Mit Hilfe der TGA wurde auch überprüft, ob der bei der Präparation der Proben beabsichtigte Füllgrad mit dem tatsächlichen Füllgrad übereinstimmt. Abbildung 3.33 zeigt die TGA-Kurven der extrudierten Proben. Wird der Verlust an Wasser, das bei der Umwandlung des Böhmits zu Al₂O₃ entsteht, berücksichtigt, stimmen die theoretischen Füllgrade mit den realen sehr gut überein.

Für die Evaluierung der mechanischen Eigenschaften mittels dynamisch mechanischer thermischer Analyse (DMTA), Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten wurden Probenkörper durch Spritzguss gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 hergestellt. Die mechanischen Ergebnisse bezüglich des E-Moduls, der Zugfestigkeit (ReH), der Bruchdehnung ϵ_{max} und der Izod-Kerbschlagzähigkeit (KSZ) sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Tabelle 3.3: Mechanische Eigenschaften der auf Böhmit basierenden iPP-Nanocomposites.

Code	Böhmit	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	E _{Bruch} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS222	Ohne	0	1480 ± 10	36,3 ± 0,2	71 ± 11	2,1 ± 0,1
RS223	D10	10	1870 ± 10	36,6 ± 0,1	13 ± 01	1,7 ± 0,1
RS224	D20	10	1910 ± 10	38,5 ± 0,1	12 ± 01	1,5 ± 0,1
RS225	D40	10	1890 ± 10	37,8 ± 0,1	13 ± 01	1,7 ± 0,1
RS226	D60	10	1860 ± 10	37,0 ± 0,1	22 ± 09	2,2 ± 0,1
RS227	D80	10	1860 ± 10	36,4 ± 0,1	19 ± 02	2,5 ± 0,1

In Abbildung 3.5 ist die Abhängigkeit des E-Moduls von der Kristallitgröße dargestellt. Damit zwei Eigenschaften in einer gemeinsamen Graphik dargestellt werden können, wurden die Werte relativ zum Referenzsystem, dem reinen iPP (= 100 %), prozentual aufgetragen. Wird der Fehler der Messwerte berücksichtigt, ist kein signifikanter Einfluss der Kristallitgröße auf den E-Modul erkennbar.

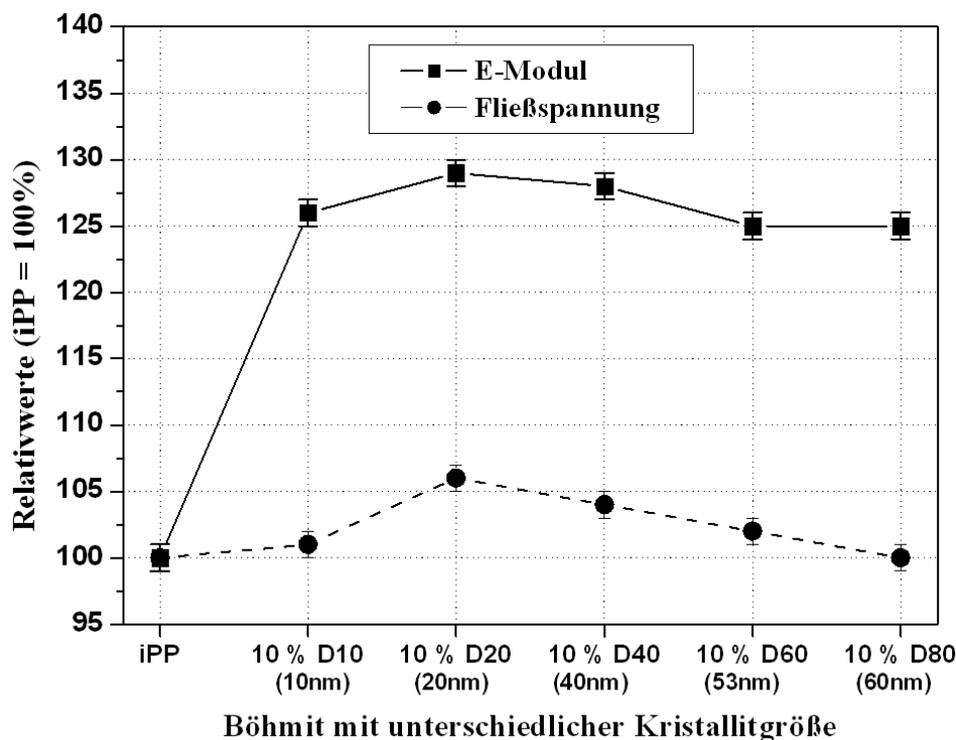


Abbildung 3.5: E-Modul und Fließspannung von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP.

Alle dargestellten Nanocomposites zeigen eine Erhöhung der Steifigkeit um ca. 30% gegenüber der Steifigkeit des reinen iPP. Wird der Fehler vernachlässigt, ist lediglich eine Tendenz sichtbar. Abgesehen von der Probe mit 10 Gew.-% D10 zeigen die kleineren Kristallitgrößen eine um 3 % stärkere Steifigkeitszunahme als die größeren. Bei Betrachtung der Fließspannung ist diese Tendenz viel ausgeprägter. Wird abermals von dem Wert für die Probe mit 10 Gew.-% D10 abgesehen, nehmen die Festigkeitswerte mit zunehmender Kristallitgröße kontinuierlich ab. Während für die Probe mit 10 Gew.-% D20 noch eine Festigkeitssteigerung von 6 % gemessen wird, befindet sich die Festigkeit der Probe mit 10 Gew.-% D80 auf demselben Niveau wie das reine iPP.

Mit der Steifigkeits- und Festigkeitserhöhung ist eine starke Reduzierung der Bruchdehnung verbunden. Abbildung 3.6 zeigt, dass die Bruchdehnung der Proben, die mit Böhmiten kleiner Kristallitgröße gefüllt sind, bis zu 83 % vermindert ist. Zwar deutet sich an, dass die Proben mit Böhmiten >50 nm Kristallitgröße eine erhöhte Deformierbarkeit aufweisen, dies aber hinsichtlich des Fehlerbereichs nicht exakt zu beurteilen ist.

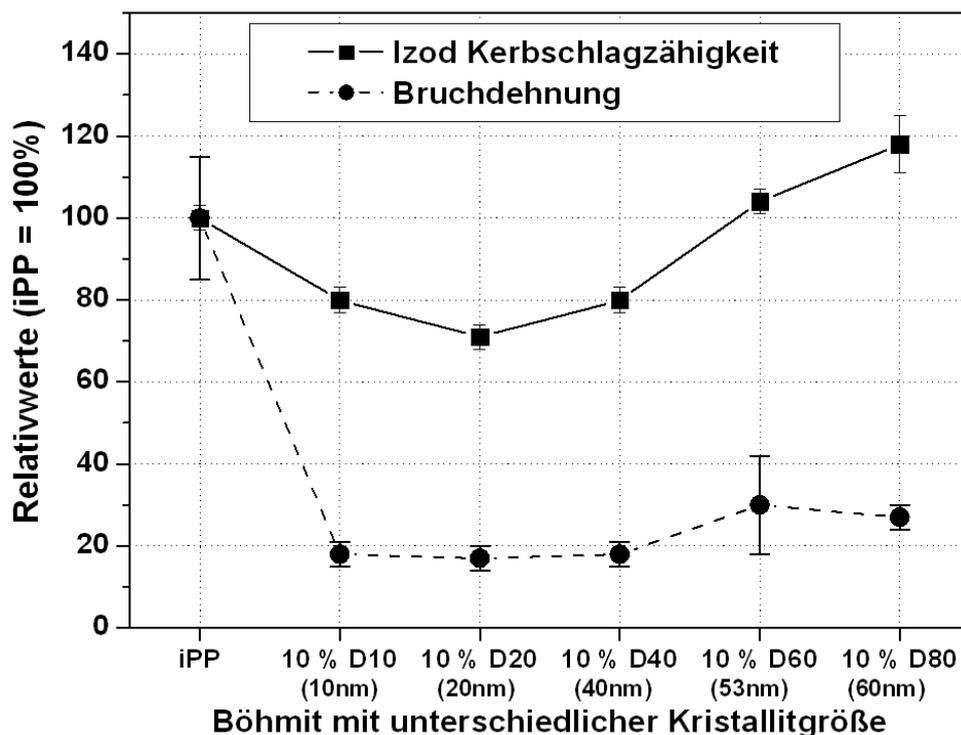


Abbildung 3.6: Izod Kerbschlagzähigkeit und Bruchdehnung von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP.

Im Gegensatz zur Bruchdehnung ist diese Tendenz bei Betrachtung der Izod-Kerbschlagzähigkeit eindeutig sichtbar. Während bei kleineren Kristallitgrößen der

Nanocomposite gegenüber dem reinen iPP versprödet, zeigen Proben, die mit Böhmiten > 50 nm gefüllt sind, eine Zähigkeitssteigerung. Probe 10D80 zeigte eine um ca. 18 % höhere Kerbschlagzähigkeit als das reine iPP. Somit konnte mit D80 als Füllstoff eine simultane Erhöhung der Steifigkeit und der Zähigkeit erzielt werden.

Die durch Zug/Dehnungs-Experimente erhaltenen Ergebnisse werden auch durch dynamisch mechanische thermische Analyse (DMTA) bestätigt. Die DMTA stellt eine Methode dar, mit der quantitative Aussagen über das viskoelastische Verhalten polymerer Materialien als Funktion der Temperatur, Zeit und Frequenz gemacht werden können. Durch das Messen der Deformationsamplitude, die durch eine vorgegebene sinusförmig oszillierende Kraft bedingt wird, lassen sich Speichermodul E' , Verlustmodul E'' sowie das Dämpfungsverhalten durch den Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmen. Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch den Kurvenverlauf des Speichermoduls E' (durchgezogene Linie) der Probe 10D20 und die des reinen iPP in Abhängigkeit von der Temperatur. Erwartungsgemäß verringert sich der Speichermodul mit zunehmender Temperatur. Es zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 23 °C, bei der auch die Zug/Dehnungs-Experimente durchgeführt wurden, die Steifigkeit ebenfalls um ca. 30 % gesteigert ist.

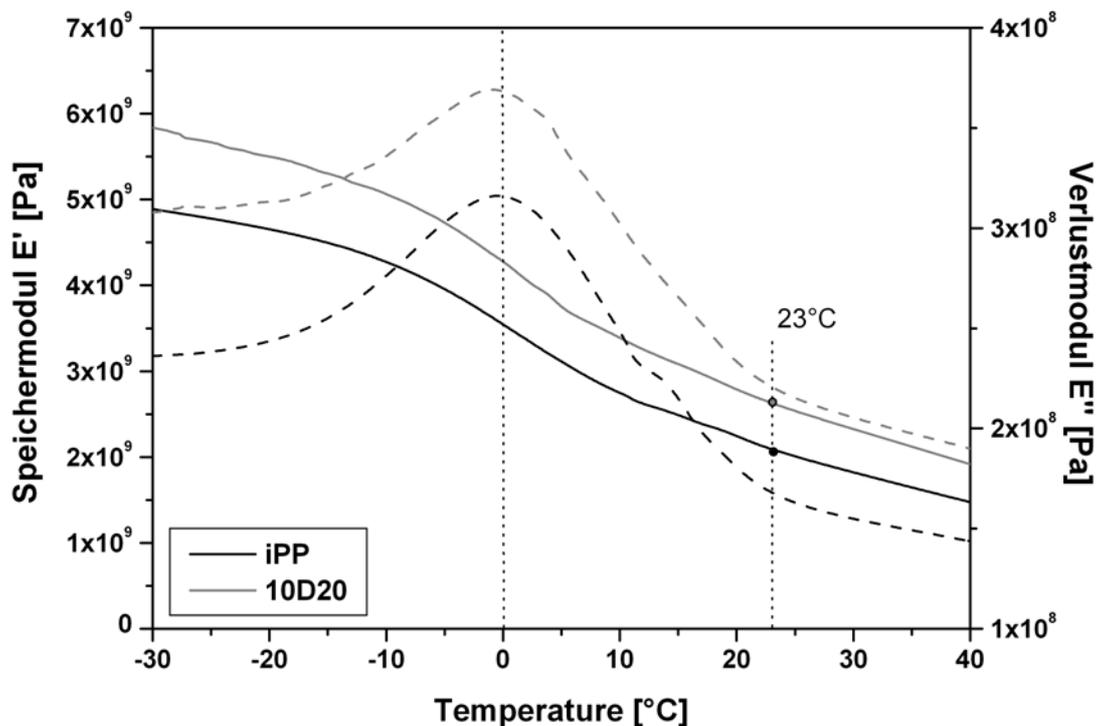


Abbildung 3.7: DMTA-Messung des Speicher- und Verlustmoduls von iPP und des D20-Nanocomposite (10 Gew.-%).

Die Glasübergangstemperatur T_g von Kunststoffen bezeichnet einen materialspezifischen Temperaturbereich, bei dem die Moleküle des Kunststoffs gerade genug Energie besitzen um Rotationen und Schwingungen ausüben zu können. Durch diese molekularen Bewegungen wird Energie über den gesamten Kunststoff dissipiert. Dieser markante Temperaturbereich hat somit Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des betreffenden Materials. Wie schon erwähnt, nimmt die Steifigkeit mit steigender Temperatur ab, wobei der nominale Verlust am T_g maximal ist. Dies drückt sich durch einen Wendepunkt im Kurvenverlauf des Speichermoduls E' aus. Zum anderen kann der T_g als Maximum des Verlustmoduls E'' , der ein Maß für die Energiedissipation im Material darstellt, detektiert werden. Alternativ kann auch die Dämpfung, ausgedrückt durch den Verlustfaktor $\tan \delta$, verwendet werden. Dieser zeigt am T_g ebenfalls ein Maximum, da er lediglich das Verhältnis von E'' zu E' darstellt. Die aus der DMTA ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Speichermodul und Glasübergangstemperaturen aus DMTA von iPP und dem D20-Nanocomposite (10 Gew.-%).

Code	Probe	$E'(23^\circ\text{C})$ [Pa]	$T_g(E')$ [$^\circ\text{C}$]	$T_g(E'')$ [$^\circ\text{C}$]	$T_g(\tan \delta)$ [$^\circ\text{C}$]
RS222	iPP	$2,06 \cdot 10^9$	0	-1	5
RS224	10D20	$2,65 \cdot 10^9$	0	-1	5

In der Literatur wird beschrieben²⁵⁷, dass T_g -Werte, die mittels dem Verlustmodul E'' ermittelt wurden, am ehesten mit den aus DSC-Experimenten bestimmbareren übereinstimmen. Demzufolge besitzen iPP und 10D20 einen Glasübergang bei -1°C . Daraus kann gefolgert werden, dass Böhmit als Füllstoff die Glasübergangstemperatur von iPP nicht beeinflusst.

3.1.1.2 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Füllgrad

Wird ein Füllstoff bei einem Kunststoff als Extender zur Kostenreduzierung eingesetzt, gilt der einfache lineare Zusammenhang, dass, je höher der Füllgrad, desto kostengünstiger das Produkt ist. Bei der Modifizierung von mechanischen Eigenschaften mittels Füllstoffen darf nicht von diesem einfachen Zusammenhang ausgegangen werden. Je nach Konzentration an Füllstoff kann ein Material unterschiedliches Verhalten zeigen. Švehlová berichtet, dass bei Talk gefülltem iPP bei niedrigen Konzentrationen zunächst die Fließspannung und die Kerbschlagzähigkeit steigen, diese aber bei hohen Füllgraden wieder abnehmen.²⁵⁸ Um die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Füllgrad zu untersuchen, wurden iPP/Böhmit-Nanocomposites mit unterschiedlichen Konzentrationen von D40 mittels

Schmelzextrusion hergestellt. Tabelle 3.5 zeigt die mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 3.5: Mechanische Eigenschaften der iPP/D40 Nanocomposites in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration.

Code	Probe	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	E _{Bruch} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS68/5	iPP	0	1480 ± 10	36,3 ± 0,2	71 ± 11	2,1 ± 0,1
RS203	2D40	2	1640 ± 10	37,6 ± 0,3	34 ± 19	1,9 ± 0,1
RS205	4D40	4	1630 ± 10	36,4 ± 0,1	23 ± 13	1,8 ± 0,1
RS206	6D40	6	1680 ± 20	36,1 ± 0,1	24 ± 12	1,9 ± 0,1
RS207	8D40	8	1740 ± 10	36,4 ± 0,1	16 ± 1	1,7 ± 0,1
RS102	10D40	10	1890 ± 10	37,8 ± 0,1	13 ± 1	1,7 ± 0,1

In Abbildung 3.8 ist der Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung gegen die Füllstoffkonzentration aufgetragen.

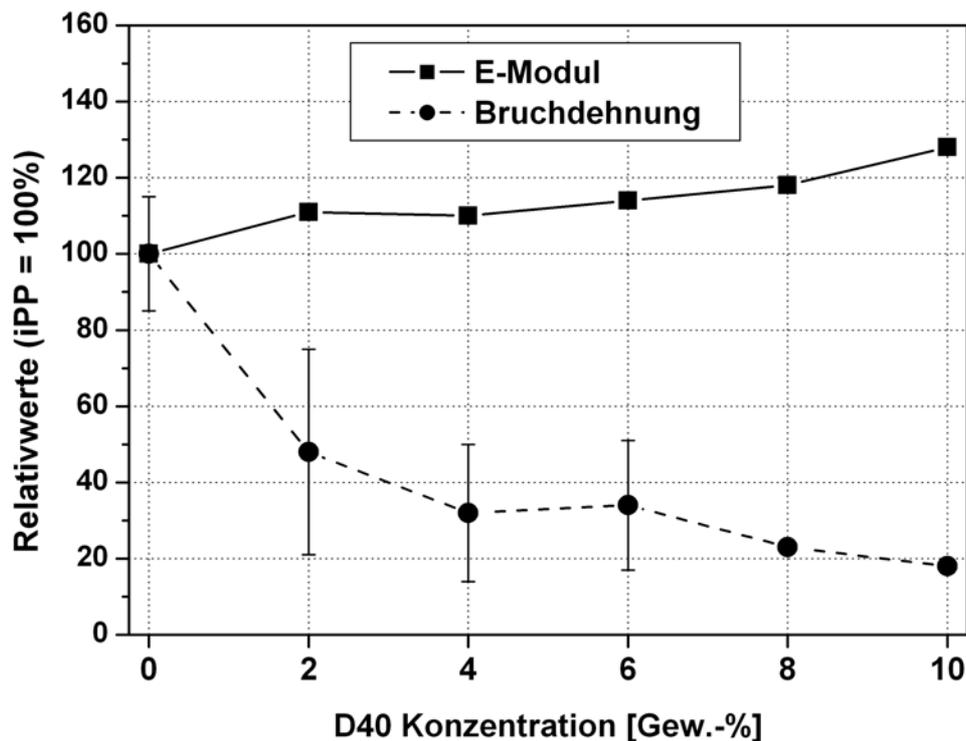


Abbildung 3.8: E-Modul und Bruchdehnung der iPP/D40 Nanocomposites in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration.

Die beiden Eigenschaften zeigen eine gegensätzliche Abhängigkeit vom Füllgrad. Die Steifigkeit nimmt mit steigendem D40 Gehalt stetig zu. Bereits mit 2 Gew.-% D40 konnte der E-Modul von 1480 MPa auf 1640 MPa gesteigert werden, was einem Zuwachs um ca. 11 % entspricht. Dagegen verringert sich die Deformierbarkeit kontinuierlich und beträgt schon bei 2 Gew.-% nur noch etwa die Hälfte der Bruchdehnung des ungefüllten Systems. Ursache für das frühzeitige Versagen sind Teilchenagglomerate. Diese reißen leichter auf als die Polymermatrix wobei Risse überkritischer Länge entstehen. Durch höhere Füllstoffkonzentrationen kommt es zum vermehrten Auftreten solcher Agglomerate und damit zu einer höheren Wahrscheinlichkeit eines Bruchs. Dieser Tatbestand spiegelt sich auch bei Betrachtung der Fehlerbalken wieder. Ab einem Füllstoffgehalt von 8 Gew.-% ist die Wahrscheinlichkeit eines Bruchs bereits so hoch, dass für die Bruchdehnung keine signifikante Varianz der Messwerte mehr auftritt.

3.1.1.3 Einfluss eines Phasenvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften

Böhmit besitzt durch seine Hydroxygruppen auf der Oberfläche einen polaren Charakter. Isotaktisches Polypropylen dagegen ist ein reiner Kohlenwasserstoff und damit äußerst unpolar. Durch den Einsatz eines Phasenvermittlers, der dieselbe Funktion wie ein Tensid besitzt, soll die Verträglichkeit der beiden gegensätzlichen Charaktere verbessert werden. Ein in der Industrie häufig verwendeter Phasenvermittler ist das mit Maleinsäureanhydrid (MSA) gepfropfte Polypropylen (iPP-g-MSA). Wie Abbildung 3.9 verdeutlicht, sorgen die polaren Maleinsäureanhydridgruppen für eine Anbindung an den Böhmit, das unpolare Rückgrat des Phasenvermittlers sorgt für die Verträglichkeit mit dem iPP.

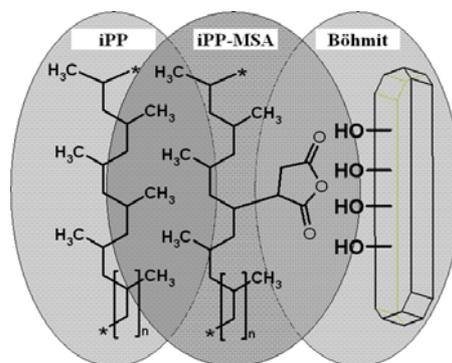


Abbildung 3.9: Funktionsprinzip von Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylen als Phasenvermittler.

iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit

Für die Evaluierung der mechanischen Eigenschaften wurden mittels Schmelzextrusion iPP Nanocomposite mit 10 Gew.-% D40 einmal mit 10 Gew.-% MSA-g-iPP und einmal ohne Phasenvermittler hergestellt. Diese wurden im Spritzgussverfahren zu Prüfkörpern weiterverarbeitet. Als Phasenvermittler diente das von der Firma *Clariant* hergestellte Licomont® AR504 (AR, $M_w = 9000$ g/mol, 3,9 Gew.-% MSA). Die durch Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimente ermittelten mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Tabelle 3.6: Mechanischen Eigenschaften von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit eines Phasenvermittlers (AR).

Code	Probe	Gew. D40 [%]	Gew. AR [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS336	iPP	0	0	1300 ± 30	31,7 ± 0,4	260 ± 16	2,2 ± 0,2
RS337	10D40	10	0	1700 ± 10	33,8 ± 0,2	25 ± 12	1,7 ± 0,1
RS339	10AR	0	10	1270 ± 20	30,5 ± 0,2	155 ± 34	1,7 ± 0,1
RS340	10D40AR	10	10	1510 ± 10	33,3 ± 0,2	157 ± 37	1,7 ± 0,1

In Abbildung 3.10 sind die in Tabelle 3.6 aufgeführten Werte graphisch dargestellt. Wird dem reinen iPP 10 Gew.-% des Phasenvermittlers zugesetzt kann eine Verschlechterung der Steifigkeit, Festigkeit, der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit beobachtet werden. Die Verluste sind nicht überraschend, da das Licomont AR504 nur ein Polypropylenwachs mit einer viel geringeren Molmasse ($M_w = 9000$ g/mol) als das iPP ($M_w = 300000$ g/mol) darstellt. Die kürzeren Ketten besitzen nicht nur eine geringere Steifigkeit und Festigkeit, durch das Fehlen von langen „tie-molecules“ wird auch die Zähigkeit erniedrigt.

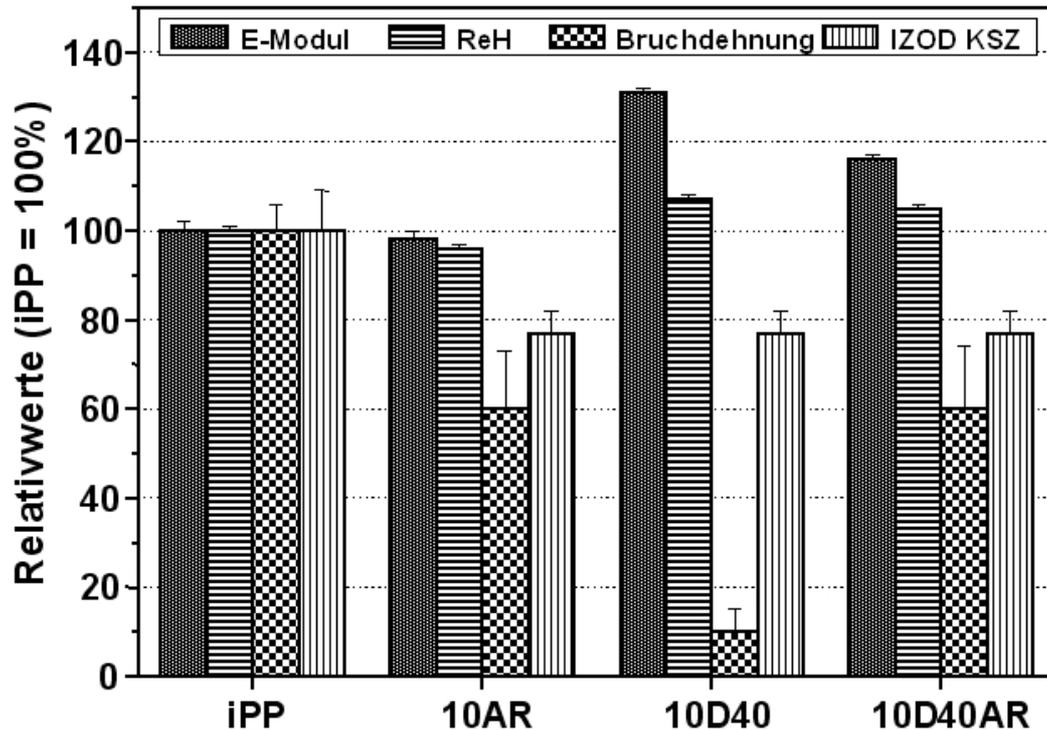


Abbildung 3.10: Mechanischen Eigenschaften von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit eines Phasenvermittlers (AR).

Der direkte Vergleich der mit 10 Gew.-% D40 gefüllten Systeme zeigt, dass der Phasenvermittler eine Verschlechterung des E-Moduls bewirkt. Die Steigerung gegenüber dem reinen iPP beträgt nur noch 15 %, was einer Halbierung bezüglich der Probe ohne Phasenvermittler entspricht. Einfluss auf die Fließspannung und Izod Kerbschlagzähigkeit konnte nicht beobachtet werden. Beide Eigenschaften zeigen das gleiche Niveau unabhängig von der Präsenz des Phasenvermittlers. Eine Verbesserung bewirkte der Phasenvermittler lediglich bei der Bruchdehnung. Während das gefüllte System ohne Phasenvermittler eine Reduzierung um 90 % erfuhr, erniedrigte sie sich mit Phasenvermittler nur um 40 %.

3.1.1.4 Vergleich der experimentelle Resultate mit theoretischen Werten

In Kapitel 1.5.3 wurden verschiedene Theorien zur Berechnung des E-Moduls vorgestellt. Durch die Anwendung von Gleichung 6, Gleichung 7, und Gleichung 9 soll überprüft werden, inwiefern Theorie und Praxis übereinstimmen.

3.1.1.4.1 Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Geometrie von Böhmit

Für alle Berechnungen der theoretischen Steifigkeit der Composites ist die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften der Einzelkomponenten eine grundlegende Voraussetzung. Da in der Literatur aktuell kein Wert für das E-Modul des Minerals Böhmit gefunden werden konnte, wurde mittels Nanoindentierung ein Wert bestimmt. Die Nanoindentierung stellt eine direkte Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wie Härte oder Steifigkeit dar. Durch das Eindringen eines Indenters (üblicherweise eine Diamantspitze) mit vorgegebener Geometrie (Abbildung 3.11A und B) in eine Probe wird der Widerstand, den das Material gegen diesen Vorgang leistet, aufgezeichnet (Abbildung 3.11C). Aus der simultanen Messung von Kraft und Eindringtiefe (Abbildung 3.11D) kann mittels der Auswertmethode von *Oliver und Pharr*^{259, 260} der Widerstand eines Materials gegen plastische Verformung, dem reduzierten E-Modul, bestimmt werden.

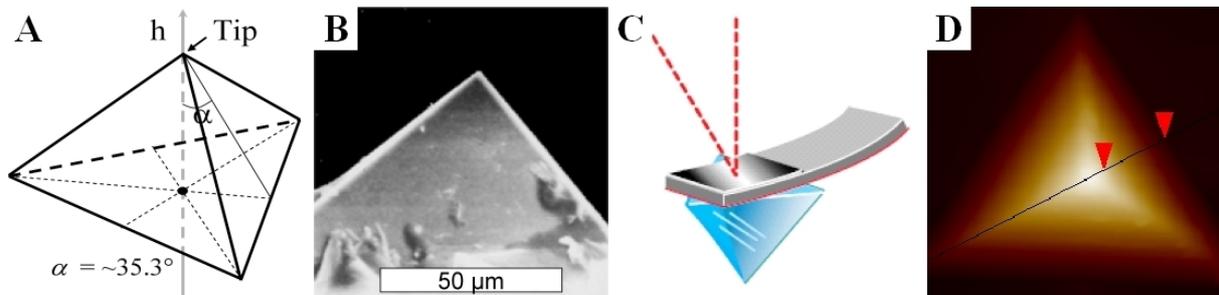


Abbildung 3.11: Schema zur Verdeutlichung der Nanoindentierung. (A) Spitzengeometrie; (B) ESEM-Aufnahme des verwendeten Indenters (Maßstab 50 µm); (C) Messgeometrie; (D) AFM-Aufnahme des Eindrucks in iPP nach Indentierung²⁶¹.

Für die Bestimmung des E-Moduls wurde ein Böhmit der Firma *Nabaltec AG* (APYRAL AOH20) mit einem Durchmesser von ca. 1 µm verwendet. Abbildung 3.12 zeigt AFM-Aufnahmen des Böhmitkristalls nach der Indentierung im Höhen- (A, B) und Phasenmodus (C, D). Bei genauer Betrachtung sind im Zentrum der Bilder die Abdrücke der Diamantspitze zu erkennen.

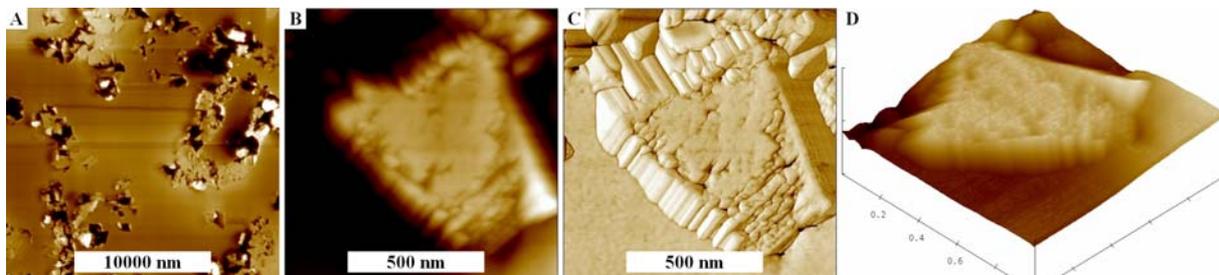


Abbildung 3.12: AFM-Aufnahmen des Böhmitkristalls nach der Nanoindentierung. (A) Höhenmodus der Übersichtsaufnahme; (B) Höhenmodus der Nahaufnahme; (C) Phasenmodus der Nahaufnahme; (D) Höhenmodus der 3D-Nahaufnahme.

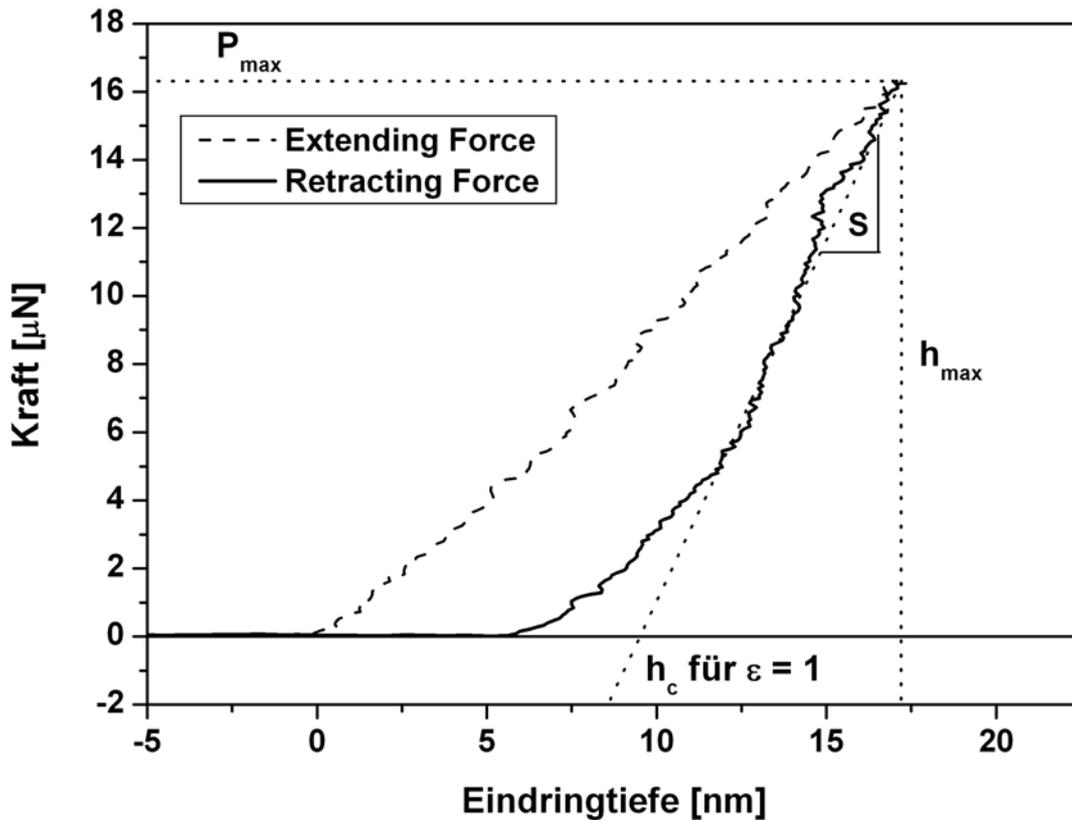


Abbildung 3.13: Kraft-Weg-Kurve zur Bestimmung des reduzierten E-Moduls von Böhmit mittels Nanoindenting nach der Methode von *Oliver* und *Pharr*.

Abbildung 3.13 zeigt die Kraft-Weg-Kurve der Nanoindentierung des Böhmits. Aus ihr lassen sich die für die Berechnung des reduzierten E-Moduls relevanten Parameter bestimmen. Hierbei bedeutet P_{\max} die maximale Kraft, h_{\max} die maximale Eindringtiefe und S die Tangentensteigung. Mit dem Indenterwinkel von $35,3^\circ$ lässt sich das E-Modul des Böhmits mit Gleichung 23 berechnen.

Gleichung 23:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\frac{3}{\tan(30^\circ)}} \cdot \tan \alpha} \cdot \frac{S}{h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S}}$$

Um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus den Zug/Dehnungs-Experimenten zu gewährleisten, wurde das E-Modul der reinen iPP-Matrix ebenfalls mittels Nanoindentierung ermittelt. Abbildung 3.14 zeigt AFM-Aufnahmen der auf der Oberfläche zurückgebliebenen Indenterabdrücke. Durch die unterschiedlichen Eindringtiefen des Indenters zeigt sich sehr deutlich die höhere Härte des Böhmits im Vergleich mit reinem iPP.

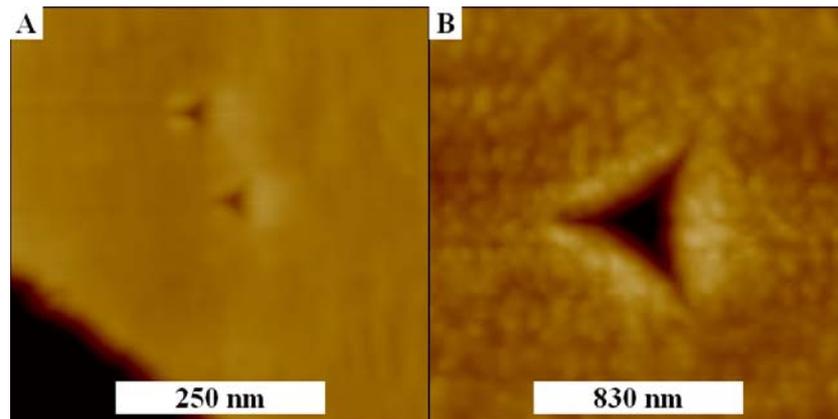


Abbildung 3.14: AFM-Aufnahmen der entstandenen Abdrücke der Indenterspitze nach der Messung. (A) Auf der Böhmitoberfläche; (B) in reinem iPP.

Mittels einer in der Arbeitsgruppe Liehr am Freiburger Materialforschungszentrum entwickelten Auswertesoftware, konnte, inklusive Kalibrierung, das reduzierte E-Modul bestimmt werden. Aus mehrfach durchgeführten Messungen ergab sich für den E-Modul des Böhmits ein Mittelwert von 120 GPa und für die reine iPP-Matrix ein E-Modul von 1,4 GPa.

Zur Bestimmung der Partikelgeometrie und damit dem Aspektverhältnis der unterschiedlich großen Böhmitpartikel wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 3.15 zeigt TEM-Aufnahmen von D10 (A), D40 (B) und D80 (C). In Tabelle 3.7 ist die durchschnittliche Kantenlänge und Partikeldicke sowie das daraus berechnete Volumen und Aspektverhältnis aufgelistet.

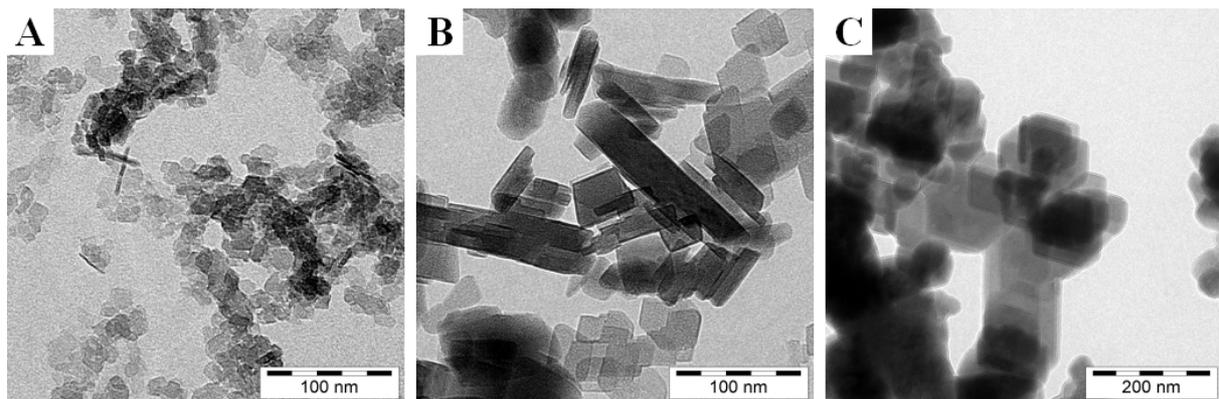


Abbildung 3.15: TEM-Aufnahmen von Böhmiten unterschiedlicher Kristallitgröße zur Bestimmung des Aspektverhältnisses. (A) D10, (B) D40 und (C) D80.

Tabelle 3.7: Parameter zur Berechnung der theoretischen Steifigkeit.

Probe	Füllgrad [Gew.-%]	D ₅₀ [nm]	Dicke ^{a)} [nm]	V _{Ø(Partikel)} ^{b)} [cm ³]	V-Bruch ^{c)} φ _{Böhmit}	[L/D] ^{d)}
10D10	10	10	3	3,0·10 ⁻¹⁹	0,032	3,3
10D20	10	20	5	2,0·10 ⁻¹⁸	0,032	4,0
2D40	2	40	9	1,4·10 ⁻¹⁷	0,006	4,4
4D40	4	40	9	1,4·10 ⁻¹⁷	0,012	4,4
6D40	6	40	9	1,4·10 ⁻¹⁷	0,019	4,4
8D40	8	40	9	1,4·10 ⁻¹⁷	0,025	4,4
10D40	10	40	9	1,4·10 ⁻¹⁷	0,032	4,4
10D60	10	53	12	3,4·10 ⁻¹⁷	0,032	4,4
10D80	10	60	14	5,0·10 ⁻¹⁷	0,032	4,3

a) Bestimmt durch Abschätzung aus Abbildung 3.15; b) $V_{Ø(Partikel)} = (D_{50})^2 \cdot \text{Dicke}$; c) Volumenbruch: $\phi_{Böhmit} = V_{Böhmit}/V_{Gesamt}$; d) Längen/Dicken-Verhältnis (Aspektverhältnis).

3.1.1.4.2 Vergleich der theoretischen Steifigkeit mit den experimentell ermittelten E-Moduln

Mit den in Kapitel 3.1.1.4.1 ermittelten Parametern konnte nun nach den Theorien der seriellen und parallelen Kopplung und der erweiterten *Kerner*-Gleichung von *Halpin* und *Tsai* theoretische Werte für die Steifigkeit der Böhmit-Nanocomposites berechnet werden. Tabelle 3.8 stellt die durch die beschriebenen Ansätze erworbenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.8: Theoretisch berechnete und aus Zug/Dehnungs-Experimenten ermittelte E-Moduln von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Konzentration.

Probe	Füllgrad [Gew.-%]	Seriell	Parallel	Halpin- Tsai	Zug/ Dehnung
iPP	0	1400	1400	1400	1480
10D10	10	1446	4614	1745	1870
10D20	10	1446	4614	1805	1910
2D40	2	1408	2006	1482	1640
4D40	4	1417	2630	1567	1630
6D40	6	1426	3272	1656	1680
8D40	8	1436	3933	1748	1740
10D40	10	1446	4614	1845	1890
10D60	10	1446	4614	1843	1860
10D80	10	1446	4614	1831	1860

Wie Abbildung 3.16 zeigt, nehmen die E-Moduln der Composites mit steigendem Füllstoffgehalt stetig zu. Alle Werte liegen innerhalb der Grenzen, die durch die serielle und parallele Kopplung vorgegeben sind. Die parallele Kopplung bildet gemäß Gleichung 6 die obere Grenze, die serielle Kopplung laut Gleichung 7 die untere Grenze der E-Moduln. Die Erweiterung der *Kerner*-Gleichung durch *Nielsen*, *Halpin* und *Tsai* liefert E-Modul-Werte, die überraschend gut mit den experimentell bestimmten E-Moduln übereinstimmen.

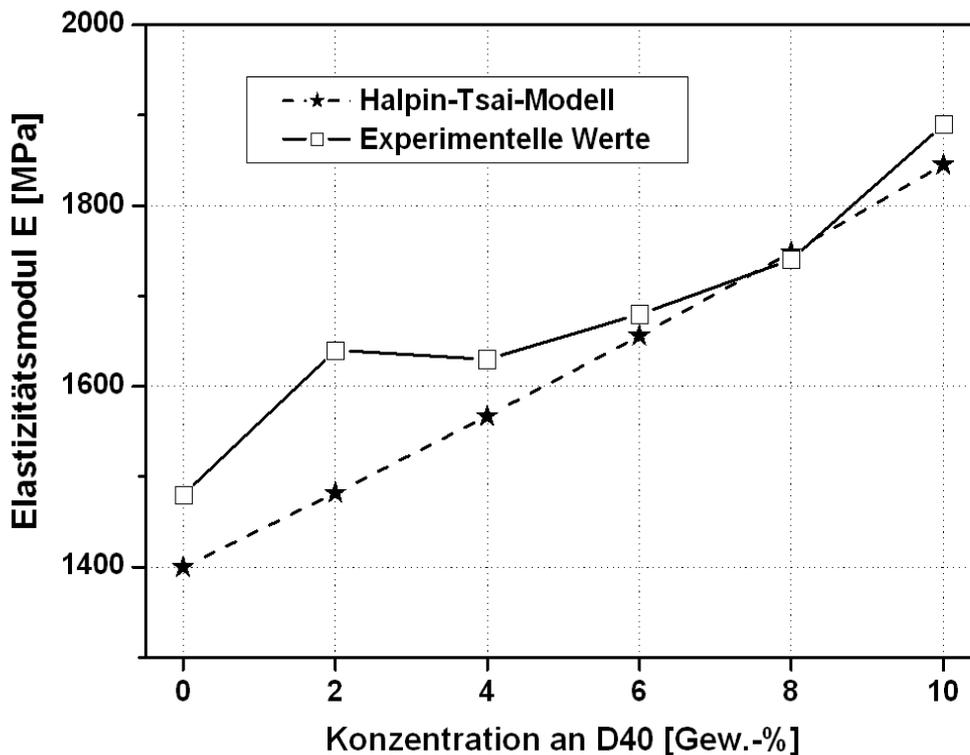


Abbildung 3.16: Darstellung der theoretisch berechneten und aus Zug/Dehnungs-Experimenten ermittelten E-Moduln von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Abhängigkeit der E-Moduln von der Kristallitgröße ist bei der theoretischen Betrachtung durch das Aspektverhältnis vorgegeben. Ein höheres Aspektverhältnis bewirkt auch einen höheren E-Modul. Da sich das Längen-Dicken-Verhältnis bei den unterschiedlich großen Böhmiten kaum verändert, besitzen auch die berechneten E-Moduln annähernd das gleiche Niveau. Wie Abbildung 3.17 zeigt, stimmen auch hier die theoretischen Vorhersagen durch die Berechnung nach *Halpin* und *Tsai* gut mit den durch Zug/Dehnungs-Experimente ermittelten Werten überein.

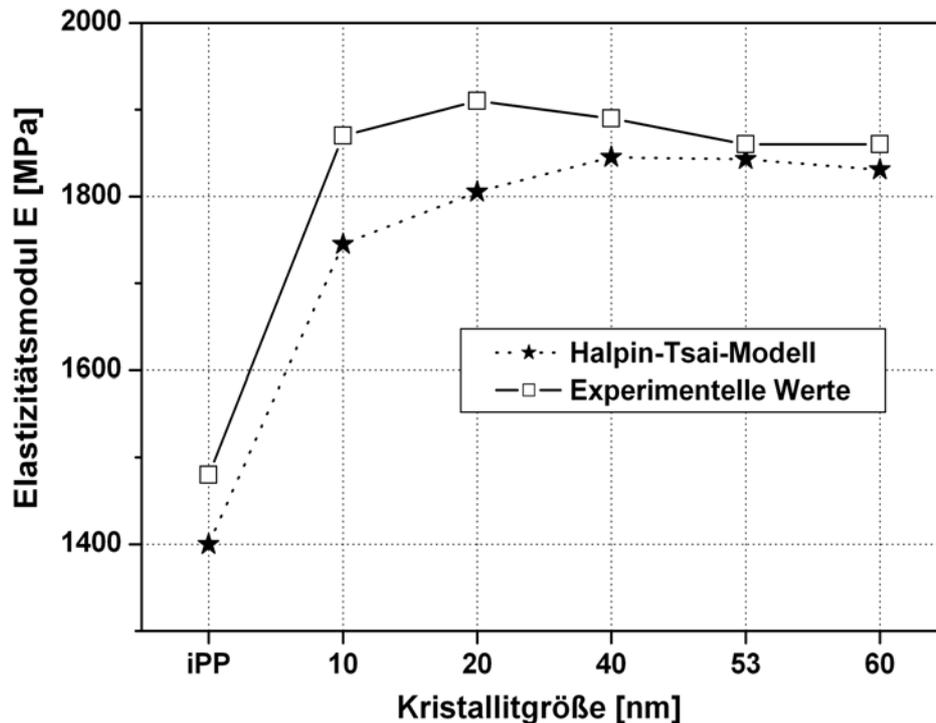


Abbildung 3.17: Darstellung der theoretisch berechneten und aus Zug/Dehnungs-Experimenten ermittelten E-Moduln von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

3.1.2 Morphologische Untersuchungen

Die Materialeigenschaften eines teilchengefüllten Kunststoffes werden maßgeblich durch seine Morphologie bestimmt. Die Morphologie wird durch die Größe, Gestalt und räumliche Verteilung der Füllstoffpartikel und deren Grenzflächenverhalten beeinflusst. Mit ihrer Kenntnis lassen sich detaillierte Aussagen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wie mikromechanische Grundeffekte machen. Wie in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben, bilden die im *Sasol*-Prozess durch Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten synthetisierten nanometerdimensionierten Kristallite bei der Trocknung mikrometer-große Agglomerate (vgl. Abbildung 3.18). Diese galt es durch Anlegung hoher Scherkräfte mittels Schmelzextrusion zu fragmentieren und fein in der iPP-Matrix zu dispergieren.

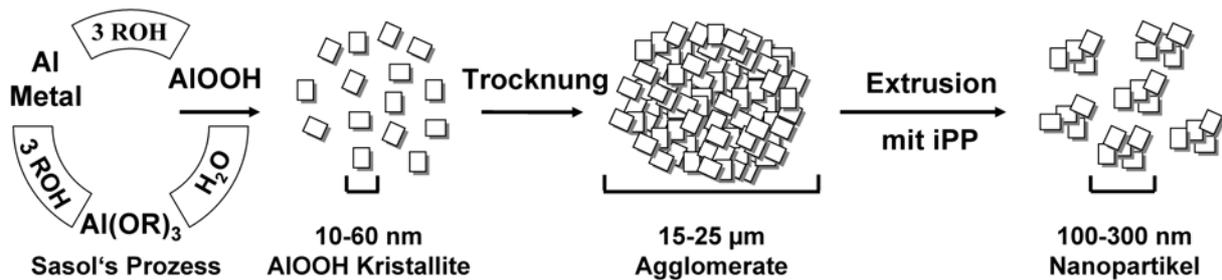


Abbildung 3.18: Syntheseroute zur Herstellung von Böhmitkristallen via Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten (Sasol Prozess) und Bildung von Agglomeraten durch anschließende Trocknung. Deagglomeration zu nanometer-dimensionierten Böhmit-Clustern mittels Schmelzextrusion.

Eine leistungsstarke Methode zur Untersuchung des strukturellen Aufbaus einer Probe stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dar. Abbildung 3.19 bis Abbildung 3.23 zeigen TEM-Aufnahmen der Proben mit jeweils 10 Gew.-% Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße. Abbildung 3.19A zeigt die räumliche Verteilung der D10 Partikel. Zwar besitzen die einzelnen Kristallite im Durchschnitt eine Größe von nur 10 nm, dennoch bilden sie in der Polymermatrix Agglomerate, mit Dimensionen von 100 nm bis zu 2 μm . Mit Hilfe einer Auswertesoftware konnte der mittlere Agglomeratdurchmesser $D_{\emptyset(\text{Agglomerat})}$ aus den jeweiligen Abbildungen ermittelt werden. Um einen repräsentativen Durchschnitt zu erhalten, wurde der Durchmesser von mehr als 100 Agglomeraten vermessen. Tabelle 3.9 stellt die Ergebnisse aus den folgenden Abbildungen zusammen. Abbildung 3.19B zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Durchschnittswert für die Größe der D10-Agglomerate von 300 nm. Mit zunehmender Kristallitgröße werden die Agglomerate nicht größer, sondern verringern sich im Durchmesser (Abbildung 3.20 bis Abbildung 3.23). Dabei sinkt die durchschnittliche Anzahl der Kristallite, die das jeweilige Agglomerat formen.

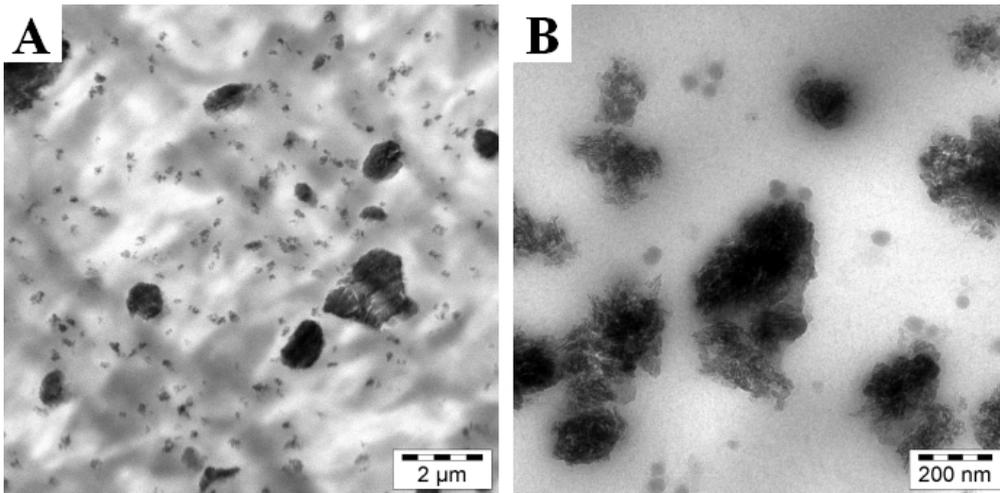


Abbildung 3.19: TEM Aufnahmen von D10-Nanocomposites (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

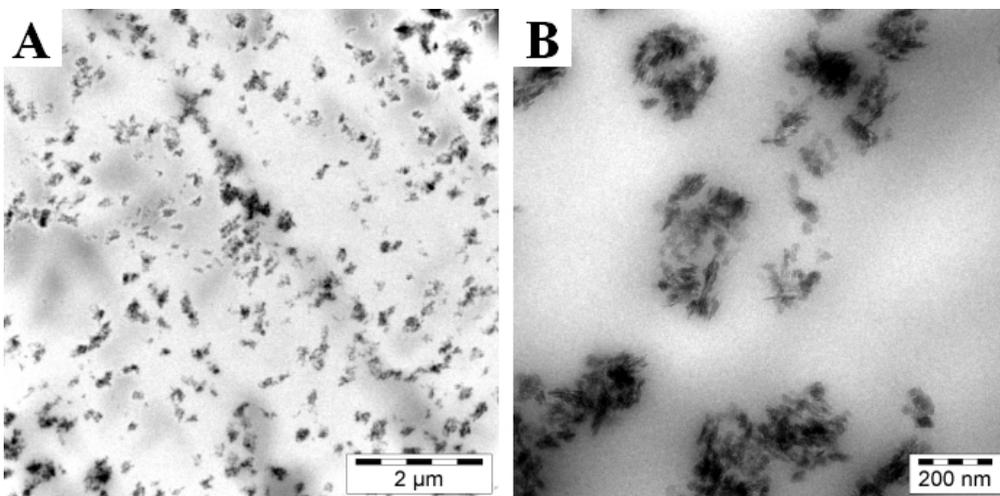


Abbildung 3.20: TEM Aufnahmen von D20-Nanocomposites (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

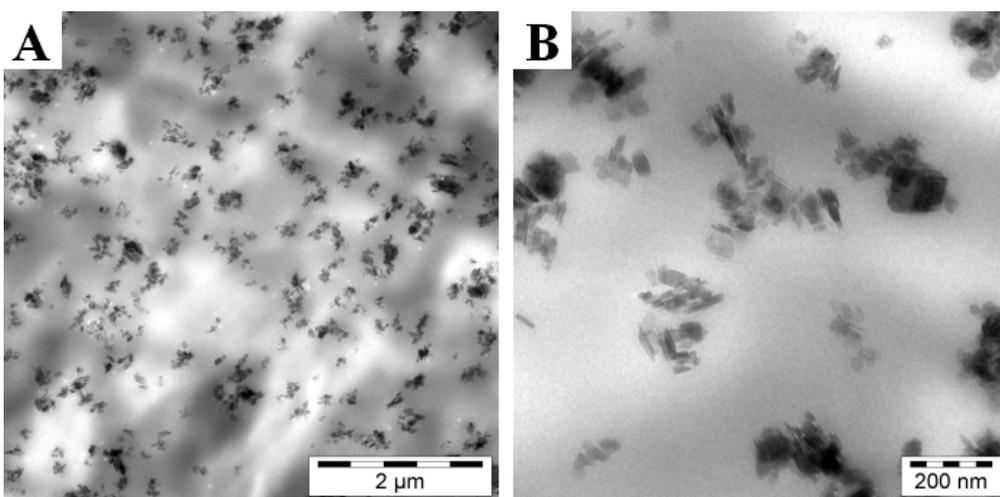


Abbildung 3.21: TEM Aufnahmen von D40-Nanocomposites (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

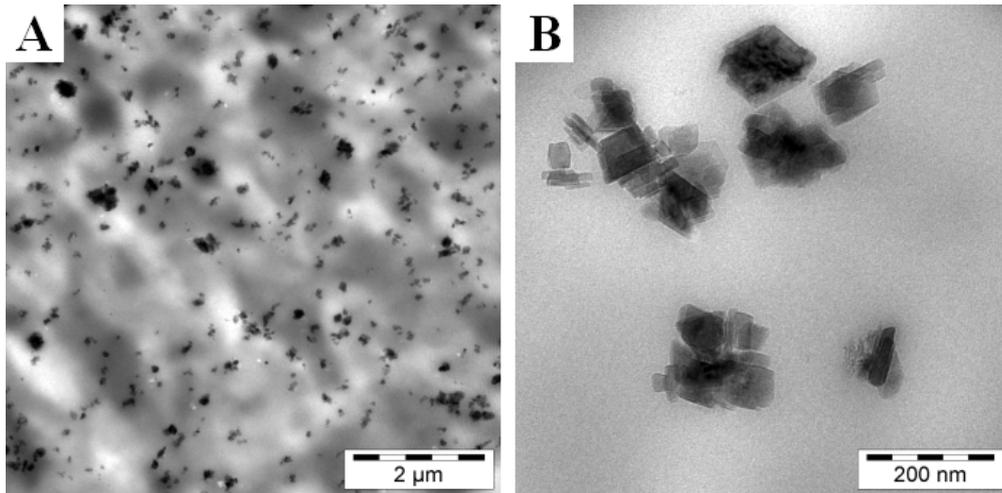


Abbildung 3.22: TEM Aufnahmen von D60-Nanocomposites (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

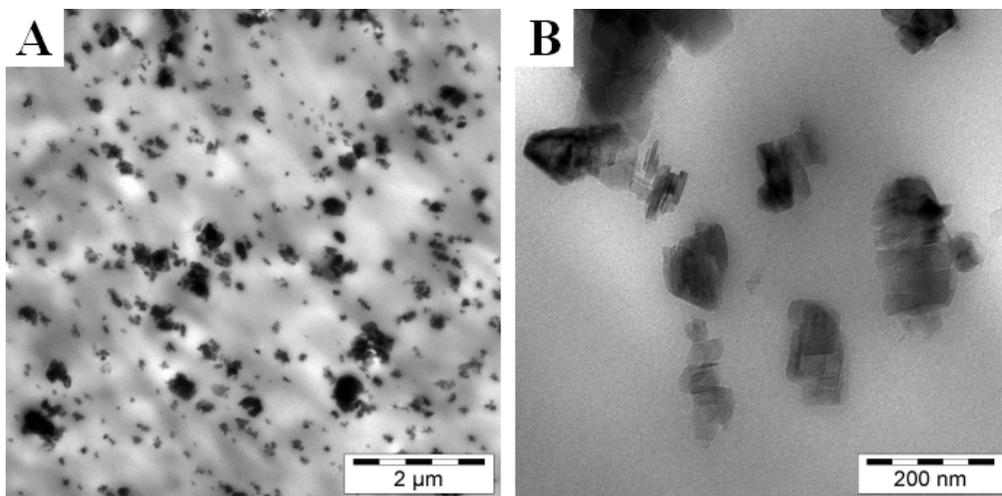


Abbildung 3.23: TEM Aufnahmen von D80-Nanocomposites (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

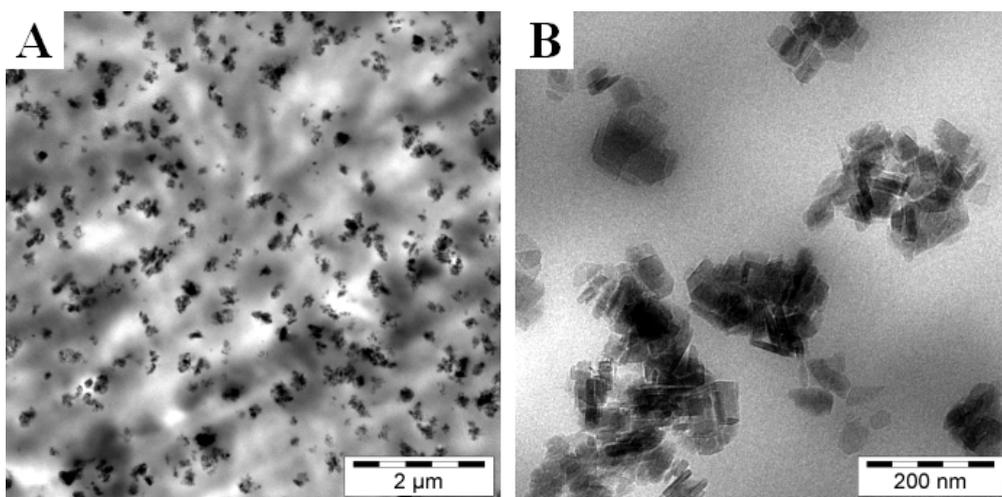


Abbildung 3.24: TEM Aufnahmen von phasenvermittelten D40-Nanocomposites (je 10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) Messbalken 2 µm; B) Messbalken 200 nm.

Die Abnahme der Teilchenanzahl innerhalb der Agglomerate wird bei Betrachtung der Anzahl der Partikel N_{Partikel} pro Gramm Nanocomposite verständlich. Diese wurden aus dem durchschnittlichen Volumen, das durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.15 abgeschätzt wurde, bestimmt, und können der Tabelle 3.9 entnommen werden. Zur Verdeutlichung der Mengenverhältnisse wurde der Multiplikationsfaktor auf der Basis von D80 mit angegeben. Wird die Anzahl der Böhmitpartikel in den verschiedenen Nanocomposites miteinander verglichen, so befinden sich rund 170-mal so viele Partikel in dem Nanocomposite mit D10 als in dem Nanocomposite mit D80.

Tabelle 3.9: Anzahl und Agglomeratgröße der Böhmit-Partikel in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Probe	Füllgrad [Gew.-%]	$V_{\emptyset(\text{Partikel})}^{\text{a)}$ [cm ³]	$N_{\emptyset(\text{Partikel})}^{\text{b)}$ [g ⁻¹]	Faktor (D80 = 1)	$D_{\emptyset(\text{Agglomerat})}^{\text{c)}$ [nm]
10D10	10	$3,0 \cdot 10^{-19}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	168	290 ± 230
10D20	10	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	25	170 ± 70
10D40	10	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{15}$	3,5	150 ± 60
10D60	10	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$9,8 \cdot 10^{14}$	1,5	95 ± 50
10D80	10	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$6,5 \cdot 10^{14}$	1,0	95 ± 60

a) Bestimmt durch Abschätzung aus Abbildung 3.15; b) ermittelt aus dem Volumen ($D_{50}^2 \cdot \text{Dicke}$), der Dichte ($\rho = 3,03 \text{ g/cm}^3$) und dem Füllgrad (0,1) mit $N_{\text{Partikel}} = 0,1/(V \cdot \rho)$; c) Auswertung aus mindestens 100 Agglomeraten mit ImageJ²⁶²

Abbildung 3.24 zeigt die Verteilung von 10 Gew.-% D40 in Gegenwart der äquivalenten Menge an Phasenvermittler. Im Vergleich zur Probe ohne Kompatibilisator ist kein Unterschied zu erkennen. Dieser Vergleich illustriert, dass keine Notwendigkeit in der Phasenvermittlung besteht und unterstreicht die gute Dispergierfähigkeit der polaren Böhmit-Partikel in der unpolaren iPP-Matrix.

Durch die Kenntnis der Morphologie lässt sich das in Kapitel 3.1.1 beschriebene mechanische Verhalten interpretieren. Es zeigte sich, dass die Verwendung des Böhmits mit den kleinen Kristallitgrößen (10, 20 und 40 nm) eine Versprödung des Materials zur Folge hatte. Erst ab einer Kristallitgröße von $> 50 \text{ nm}$ konnte eine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit im Vergleich mit reinem iPP erzielt werden. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass durch die im Durchschnitt kleiner werdenden Agglomerate der interpartikuläre Abstand vergrößert ist, so dass sich die benachbarten Spannungsfelder, die durch die Agglomerate in der iPP Matrix initiiert werden, nicht mehr überlagern können²⁶³. Dies führt zu einer verringerten resultierenden Spannung innerhalb des Materials und damit zu einer höheren Zähigkeit.

Weitere Erklärungen begründen sich in der unterschiedlichen Anzahl von einzelnen Kristalliten, aus denen die Agglomerate aufgebaut sind. Wie Abbildung 3.25A schematisch demonstriert, können bei Beanspruchung des Materials aufgrund des geringen inneren Zusammenhangs lange Risse im Agglomerate entstehen, die beim Eintreten in die Polymermatrix sich fortpflanzen und zum Bruch des Materials führen²⁶³. Ein weiterer Grund besteht darin, dass bei größeren Kristalliten die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass ein sich durch die Matrix ausbreitender Riss durch Auftreffen auf einen Böhmitpartikel gestoppt wird (Crack-Pinning-Mechanismus, Abbildung 3.25B)²⁶⁴. Darüber hinaus besteht die Option, dass der Riss bei genügend großen Partikeln abgelenkt wird (Abbildung 3.25C). Diese Ablenkung umfasst sowohl das Umlaufen des Risses um einen Partikel als auch seine Verzweigung. Beide Mechanismen führen zu längeren Wegen durch die Matrix und damit zur Vergrößerung wirksamer Bruchflächen²⁶⁵. Zusätzlich besitzt die sich ausbreitende Risspitze bei den Agglomeraten mit kleinen Kristalliten mehr Gelegenheiten, durch Auftreffen zwischen zwei Kristalliten das Agglomerat aufzureißen (vgl. Abbildung 3.25D).

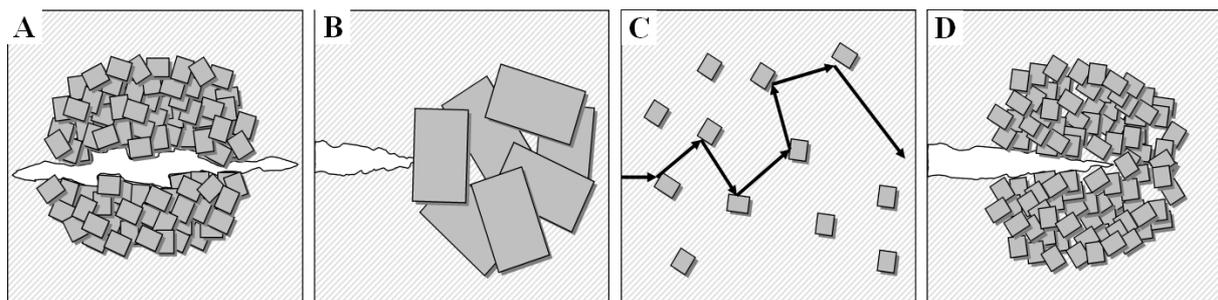


Abbildung 3.25: Mikromechanische Mechanismen zur Erläuterung des Bruchverhaltens. (A) Rissinitiation im Agglomerat, (B) Rissstop am Partikel, (C) Rissumleitung und (D) Aufreißen eines Agglomerats.

3.1.3 Thermische Eigenschaften der Böhmit-Nanocomposites

Die Temperatur ist ein zentraler Parameter wenn es um die Beschreibung von materialspezifischen Merkmalen eines Kunststoffes geht. Mit ihr können sich die Eigenschaften des Werkstoffs dramatisch ändern. Für eine gezielte Anwendung ist es daher unumgänglich, das veränderte Verhalten des Kunststoffes bei Erwärmung sowie bei Kühlung zu kennen. Das Ausmaß der Temperaturabhängigkeit wird dabei durch den makromolekularen Aufbau und den daraus resultierenden Bindungsverhältnissen bestimmt. Bei teilkristallinen Polymeren wie iPP spielen neben den Hauptvalenzbindungen auch die Nebervalenzbindungen eine entscheidende Rolle. Während die Hauptvalenzbindungen die

thermische Stabilität der Kohlenstoffkette vorgeben, bestimmen die Nebenvalenzkräfte die Kristallisation und damit den strukturellen Aufbau des Polymers.

3.1.3.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Wird ein teilkristalliner Kunststoff erhitzt, bestehen in dessen Temperaturverlauf drei Zustandsbereiche, die durch drei charakteristische Temperaturen unterteilt werden. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Polymer im elastischen Zustand vor und verhält sich wie ein Glas. Dieser Bereich endet beim Erreichen des Glasübergangsbereichs, der durch die Glas temperatur T_g beschrieben wird (vgl. Kapitel 3.1.1.1). Oberhalb des T_g wird der Kunststoff viskoelastisch, d. h. er zeigt sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten. Wird dem Kunststoff soviel thermische Energie zugeführt, dass die Nebenvalenzkräfte überwunden werden, befindet sich das Polymer im Schmelzbereich. Bei diesem durch die Schmelztemperatur T_M bezeichneten Zustandsbereich lösen sich die kristallinen Bereiche im Polymer auf. Im umgekehrten Fall ordnen sich bei sinkender Temperatur die Molekülketten und formen wieder die kristallinen Bereiche. Das Einsetzen der Kristallisation wird durch die Kristallisationstemperatur T_C beschrieben. Wird der Kunststoff zu hoch erhitzt, kommt es durch die hohe Beweglichkeit der Molekülsegmente zum Bruch der Hauptvalenzkräfte und damit zur Schädigung des molekularen Aufbaus. Die Temperatur bei der der Kettenabbau einsetzt wird Zersetzungstemperatur T_Z genannt.

Die Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) eignet sich hervorragend zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhalten. Durch Differenzmessung zu einer Referenzprobe kann neben den Phasenübergangstemperaturen auch deren Energieumsatz bestimmt werden. Tabelle 3.10 fasst Schmelztemperatur T_M und -enthalpie ΔH_{M10} , Kristallisationstemperatur und Kristallisationsgrad α zusammen, die mit einer Abkühl- bzw. Aufheizrate von 10 K/min gemessen wurden.

Tabelle 3.10: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	T _M [°C]	T _C [°C]	ΔH _{M10} [J/g]	ΔH _{M10} ^{100% a)} [J/g]	α ^{b)} [%]
RS222	iPP	164	117	82,2	82,2	40
RS223	10D10	165	127	76,6	85,1	41
RS224	10D20	165	130	75,3	83,7	40
RS225	10D40	165	131	75,3	83,7	40
RS226	10D60	164	129	77,1	85,7	41
RS227	10D80	164	128	76,4	84,9	41

a) Die Schmelzenthalpie ΔH_{M10} wurde auf 100% iPP hochgerechnet

b) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert von 207 J/g für ein 100% kristallines iPP angenommen²⁵⁷.

Abbildung 3.26 zeigt die zweite Aufheiz- und die darauf folgende Abkühlkurve der mit 10 Gew.-% Böhmit gefüllten Nanocomposites. Im Rahmen der Messgenauigkeit schmelzen alle Proben bei derselben Schmelztemperatur (Peakmaximum). Bei Betrachtung der Abkühlkurve hingegen zeigen alle Proben eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen. Dabei zeigt die Probe mit 10 Gew.-% D40 mit 14 °C die höchste Temperaturverschiebung im Vergleich mit reinem iPP. Die bei höheren Temperaturen einsetzende Kristallisation kann durch die Nukleierwirkung der Böhmitpartikel erklärt werden. Diese wirken als zusätzliche Kristallisationskeime und sorgen somit für ein vermehrtes und bei höheren Temperaturen einsetzendes Spherulithwachstum.

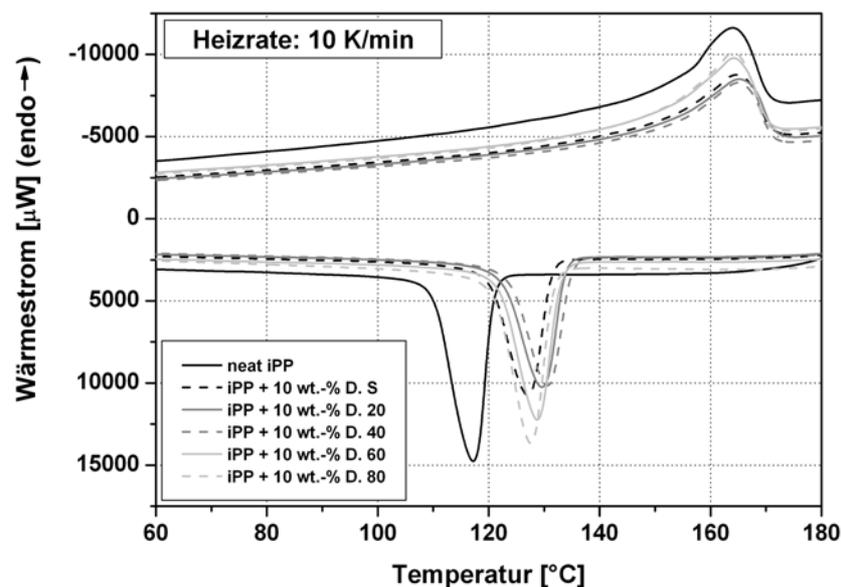


Abbildung 3.26: DSC-Messungen von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

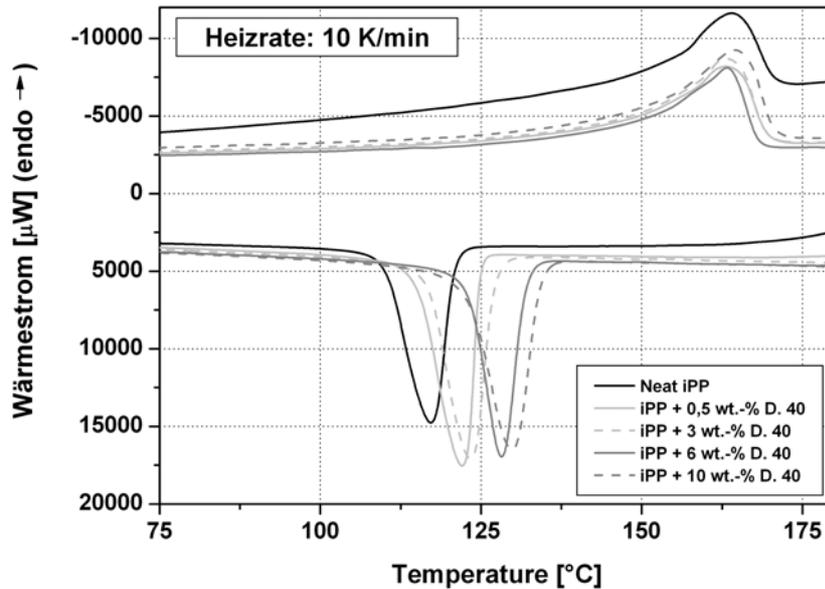


Abbildung 3.27: DSC-Messungen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentrationen.

Abbildung 3.27 zeigt DSC-Kurven von iPP-Proben, die mit unterschiedlichen Konzentrationen an D40 enthalten. Erwartungsgemäß steigt die Kristallisationstemperatur mit der Anzahl an Böhmit-Partikeln, die dem iPP beigemischt wurden. Die nukleierende Wirkung konnte auch durch polarisierte Lichtmikroskopie nachgewiesen werden.

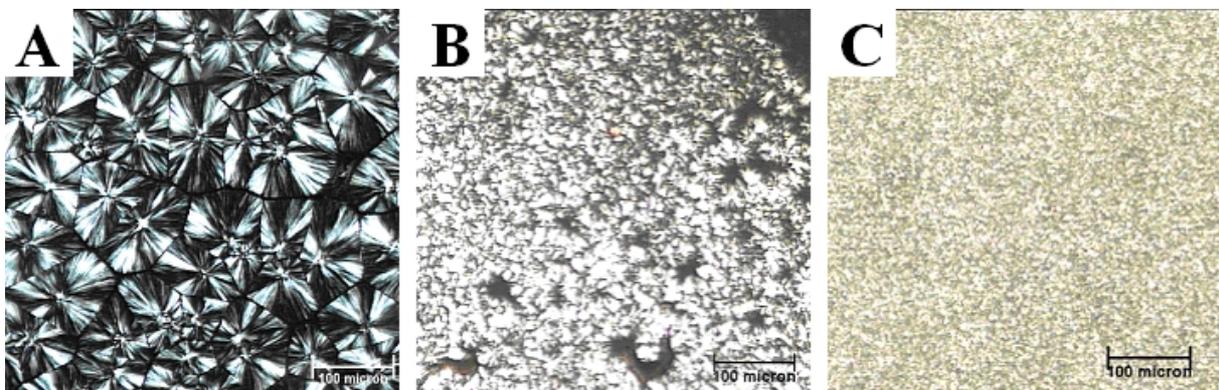


Abbildung 3.28: Aufnahmen mittels polarisierter Lichtmikroskopie von iPP mit unterschiedlichen Konzentrationen von D40 nach isothermer Kristallisation bei 140°C. (A) iPP, (B) 0,5 Gew.-% D40 und (C) 3 Gew.-% D40. Maßstab: je 100 µm.

Abbildung 3.28 zeigt polarisiert-lichtmikroskopische Aufnahmen von unmodifizierten iPP (A), 0,5D40 (B) und 3D40 (C). Im Vergleich mit reinem iPP ist bereits bei einem Füllgehalt von 0,5 Gew.-% D40 eine deutliche Erhöhung der Sphärolithanzahl erkennbar. Diese besitzen viel kleinere Dimensionen, da durch den begrenzten Platz kein Anwachsen zu größeren Sphärolithen möglich ist. Durch Zugabe von mehr Füllstoff steigt die Anzahl der Sphärolithe

und damit verkleinern sich auch ihre Durchmesser. Bei einem Füllgrad von 3 Gew.-% sind die Sphärolithe bereits so zahlreich und klein, dass sie im Lichtmikroskop schwer voneinander zu unterscheiden sind. Um die Dimensionen und die räumliche Gestalt der Sphärolithe besser erkennen zu können, wurden zusätzliche Aufnahmen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) angefertigt. Abbildung 3.29 zeigt AFM Aufnahmen von reinem iPP (A) und von iPP mit 1 Gew.-% D20 (B). Durch die höhere Auflösung wird deutlich, dass durch eine hohe Sphärolithdichte bereits so wenig Platz vorhanden ist, dass ein radiales Wachstum nicht mehr möglich ist (vgl. Abbildung 3.29C).

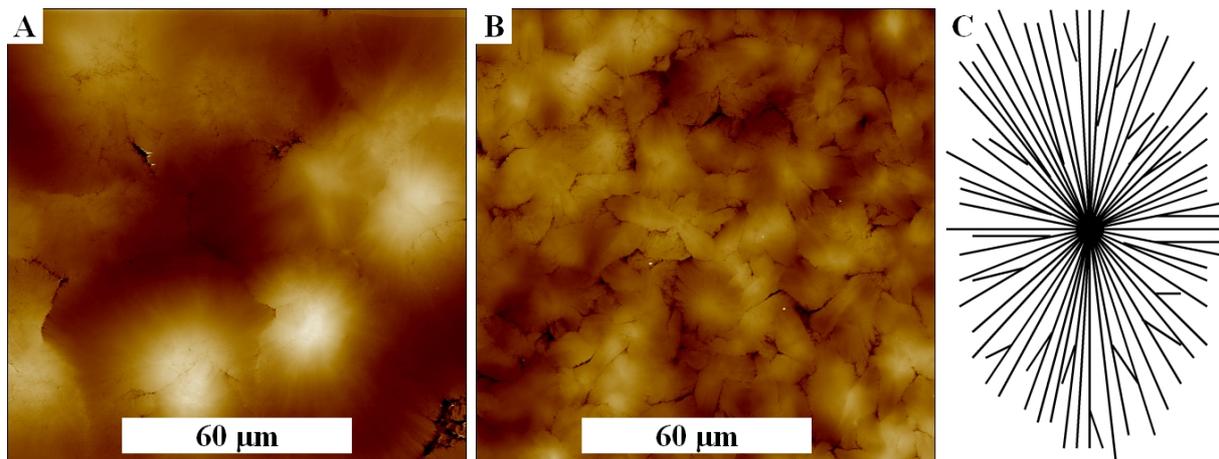


Abbildung 3.29: AFM Aufnahmen von iPP und D20-Nanocomposites. (A) reines iPP, (B) 1 Gew.-% D20. Bildgröße: 50 x 50 µm. (C) Schematische Darstellung einer Sphärolithstruktur.

Wie in der Einleitung (Kapitel 1.1.) bereits beschrieben, kristallisiert isotaktisches Polypropylen je nach Bedingung in der α -, β -, γ - oder smektischen Modifikation. Es ist bekannt, dass bestimmte Nukleierungsmittel gezielt die Bildung einer dieser Modifikationen begünstigen. Benzoesäure²⁶⁶, Natriumbenzoat²⁶⁷, Alkalisalze der Dehydroabietinsäure²⁶⁸ und Talk²⁶⁹ sind nur einige Beispiele, die iPP in der α -Modifikation nukleieren. Der Farbstoff Quinacridon dagegen fördert die Bildung der β -Modifikation²⁷⁰⁻²⁷². Da Böhmit auch in der Lage sind, iPP zu nukleieren, war zu klären, ob eine bestimmte Modifikation durch die Anwesenheit der Böhmit-Partikel favorisiert wird. Da die unterschiedlichen Modifikationen ein differenziertes Kristallgitter aufweisen, kann mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) das vorherrschende Bravaisgitter durch die relative Lage der Reflexe zum Primärstrahl bestimmt werden. Dadurch kann anhand von spezifischer 2Θ -Werte die jeweilige Modifikation leicht charakterisiert werden. Tabelle 3.11 zeigt die relative Lage der charakteristischen Reflexe (d.h. Reflexe mit erhöhter Intensivität) der jeweiligen iPP-

Modifikationen und ordnet sie den jeweiligen Kristallebenen zu (Millersche Indizes, hkl-Werte)^{273, 274}.

Tabelle 3.11: Charakteristische Reflexe (2 Θ -Werte) von iPP-Modifikationen.

Modifikation	Ebene (hkl)	2 Θ [°]*	Modifikation	Ebene (hkl)	2 Θ [°]*
α -Modifikation	(110)	14,1	β -Modifikation	(300)	16,2
	(040)	16,9		(301)	21,2
	(130)	18,5	γ -Modifikation	(111)	13,8
	(111)	21,2		(008)	16,7
	(130)	22,0		(117)	20,1
			(026)	21,9	

*) angegeben sind nur die Reflexe bei denen die relative Intensität mindestens 50% betrug.

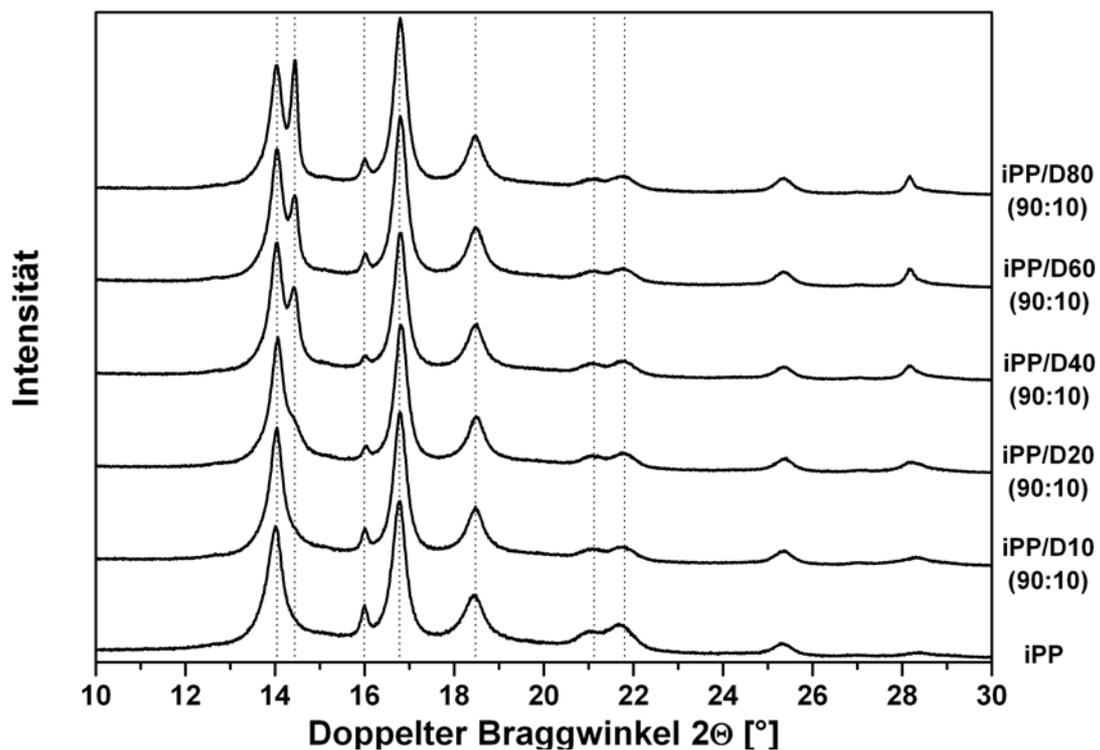


Abbildung 3.30: WAXS-Aufnahmen mit Reflexen von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Abbildung 3.30 zeigt WAXS-Aufnahmen von reinem iPP (unterste Kurve) und den iPP/Böhmit Nanocomposites. Dabei wurde die Intensität der erhaltenen Reflexe gegen die relative Lage des Primärstrahls, ausgedrückt durch den Beugungswinkel 2 Θ , aufgetragen. Bei 2 Θ = 14,1°, 16,9°, 18,5°, 21,2° und ca. 22,0° sind deutlich die charakteristischen Reflexe der

α -Modifikation zu erkennen. Ein Reflex mit vergleichsweise geringer Intensität bei $2\Theta = 16,2^\circ$ deutet auf eine Spur β -Modifikation hin. Dies ist aber nicht unerwartet, da das Auftreten von geringen Anteilen an β -Modifikation bei kommerziellen iPP, das Scherung ausgesetzt wurde (wie z.B. Spritzguss), üblich ist^{275, 276}. Durch das Ausbleiben der charakteristischen Reflexe bei $2\Theta = 13,8^\circ$, $16,7^\circ$ und $20,1^\circ$, kann die Bildung der γ -Modifikation ausgeschlossen werden. Die Kristallisation der Nanocomposites in der α -Modifikation kann auch anhand AFM-Aufnahmen verifiziert werden. Ein besonderes Charakteristikum der α -Modifikation ist das sogenannte „cross-hatching“. Unter „cross-hatching“ wird das epitaktische Aufwachsen von Tochterlamellen auf bereits bestehende Mutterlamellen in einem Winkel von 80° bzw. 100° verstanden (vgl. Abbildung 3.31A)²⁷⁷. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 3.31B zeigt das „cross-hatching“ anhand der Probe mit 10 Gew.-% D40 und beweist somit die Existenz der α -Modifikation.

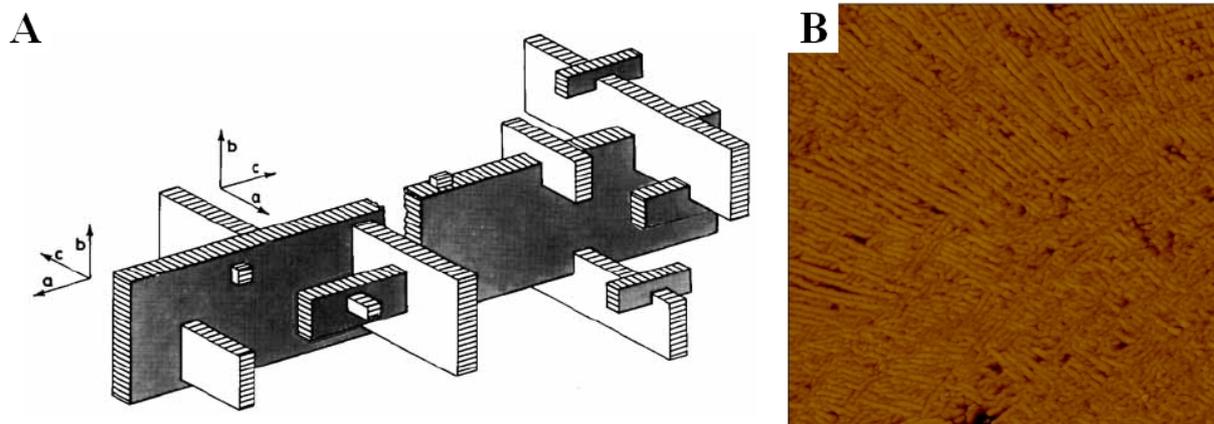


Abbildung 3.31: (A) Schematische Darstellung²⁷⁷ und (B) AFM-Aufnahme des „cross-hatching“ der α -Modifikation einer iPP-Nanocomposites auf der Basis von D20 (3 Gew.-%).

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 3.30 fällt auf, dass bei $2\Theta = 14,4^\circ$ zunächst nur eine Schulter, dann mit steigender Kristallitgröße ein scharfer Reflex zu beobachten ist. Dieser Reflex stammt von dem eingearbeiteten Böhmit. Abbildung 3.32 zeigt WAXS-Aufnahmen der Böhmit D10, D20, D40 und D80. Alle vier Füllstoffe zeigen Röntgenbeugung bei einem Winkel von $2\Theta = 14,4^\circ$. Während bei den kleinen Kristalliten mit 10 nm Durchmesser ein verbreitertes Signal zu sehen ist, werden die Reflexe des Böhmits mit zunehmender Kristallitgröße schmaler und gewinnen an Intensität. Der Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Kristallitgröße wird quantitativ durch die Debye-Scherrer-Gleichung (Gleichung 24) beschrieben²⁷⁸.

Gleichung 24:
$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta}$$

Dabei bedeutet H_B die Halbwertsbreite, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, θ den Beugungswinkel, K einen Formfaktor und D den Teilchendurchmesser senkrecht zur reflektierenden Netzebene.

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass je kleiner die Kristallite, d.h. je weniger Netzebenen zum Beugungsreflex beitragen, desto stärker ist die Reflexverbreiterung ist.

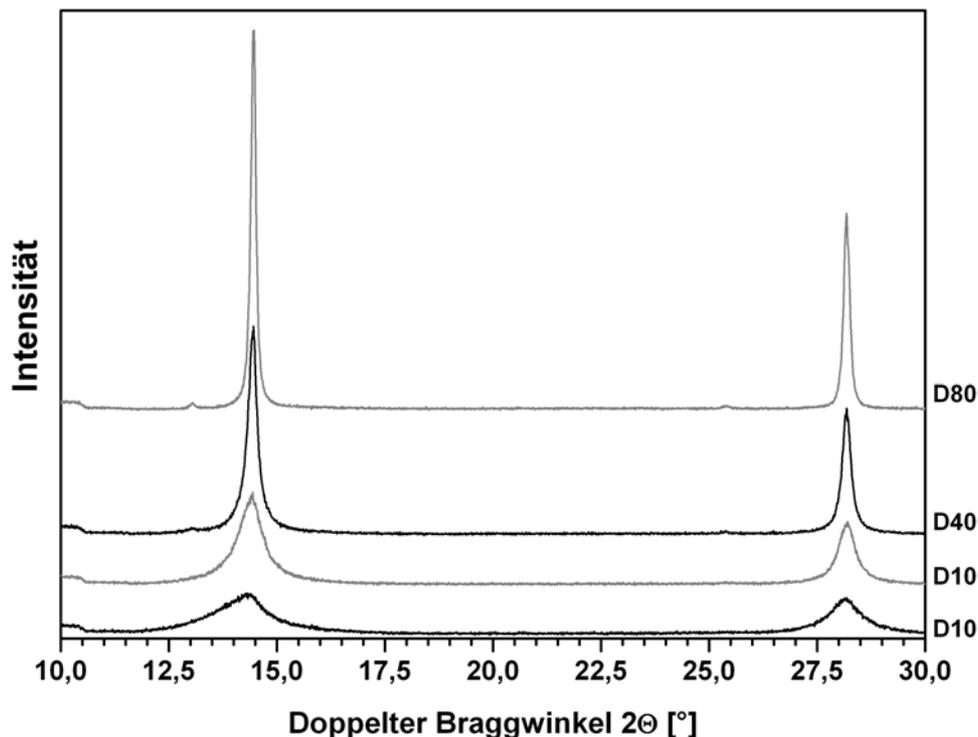


Abbildung 3.32: WAXS-Aufnahmen von Pulverproben der Böhmitfüllstoffe in Abhängigkeit von der Kristallitgröße (10, 20, 40 und 60 nm).

3.1.3.2 Thermische Stabilität der iPP/Böhmit-Nanocomposites

Der große Vorteil thermoplastischer Polymere ist die leichte und mehrfach durchführbare Formgebung durch Schmelzen des Werkstoffs. Beim Schmelzvorgang erfährt der Werkstoff eine thermische Belastung. Wird der Kunststoff durch zu hohe Temperaturen thermisch überfordert, kommt es zu Zersetzungsprozessen und damit zur Zerstörung des Materials. Um dies zu vermeiden, werden in der Praxis dem Kunststoff Additive und Füllstoffe, so genannte Flammenschutzmittel (FSM), zugesetzt. Als Additive werden heute vorwiegend bromierte Phenolderivate wie Tetrabrombisphenol A (TBBA) oder bromierte cyclische Verbindungen wie Hexabromcyclododecan (HBCD) verwendet^{279, 280}. Auch halogenfreie FSM auf

Phosphatbasis finden immer mehr Anwendung im Polyolefinsektor²⁸¹. Als Füllstoff bewährt haben sich für Polyolefine die Halogensalze und Oxide des Antimons²⁸². Aufgrund der Toxizität und Umweltunverträglichkeit der halogenierten FSM und der Antimonsalze geht der Trend immer mehr zu physiologisch unbedenklichen Füllstoffen wie Aluminiumtrihydroxyd (ATH) $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Magnesiumdihydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^{52, 283, 284}. Letztere haben die Funktion, bei hohen Temperaturen Wasser abzuspalten, das durch seine Verdunstungswärme für Kühlung sorgt und als Wasserdampf zu einer Verdünnung der brennbaren Gasen führt²⁸⁵. Böhmit sind ebenfalls im Besitz einer Hydroxygruppe und damit in gleicher Weise befähigt, bei hohen Temperaturen Wasser abzuspalten. Da der Böhmit erst bei 400 °C zu dehydratisieren beginnt, besitzt er gegenüber dem ATH, das bereits bei 200 °C Wasser abspaltet, eine wesentlich höhere Temperaturstabilität¹⁵⁹. Dies ist ein entscheidendes Kriterium wenn es um Polymere geht, die eine Verarbeitung bei höheren Prozesstemperaturen voraussetzen. Im Folgenden soll das Verhalten der iPP/Böhmit-Nanocomposites bei hohen Temperaturen betrachtet werden.

Zunächst wurde die rein thermische Zersetzung der Nanocomposites unter Ausschluss von Sauerstoff untersucht. Abbildung 3.33 zeigt TGA-Kurven, die unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen wurden. Die der TGA entnommenen Daten sind in Tabelle 3.12 zusammengestellt.

Tabelle 3.12: Thermisches Abbauverhalten von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	Füllgrad [Gew.-%]	Füllstoff	$T_{\text{Abbau}}^{\text{Onset}}$ [°C]	Δ_M [Gew.-%]
RS222	iPP	0		442	99
RS223	10D10	10	D10	449	92
RS224	10D20	10	D20	449	92
RS225	10D40	10	D40	448	91
RS226	10D60	10	D60	448	91
RS227	10D80	10	D80	449	90

Wird die Onset-Abbautemperatur $T_{\text{Abbau}}^{\text{Onset}}$ der iPP/Böhmit-Nanocomposite betrachtet, so wird bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% Böhmit eine Erhöhung im Vergleich mit reinem iPP festgestellt. Ein Einfluss der Kristallitgröße der Böhmitpartikel kann hierbei nicht beobachtet werden. Alle betrachteten Nanocomposites zeigen die gleiche Erhöhung der $T_{\text{Abbau}}^{\text{Onset}}$ von ca. 7 °C.

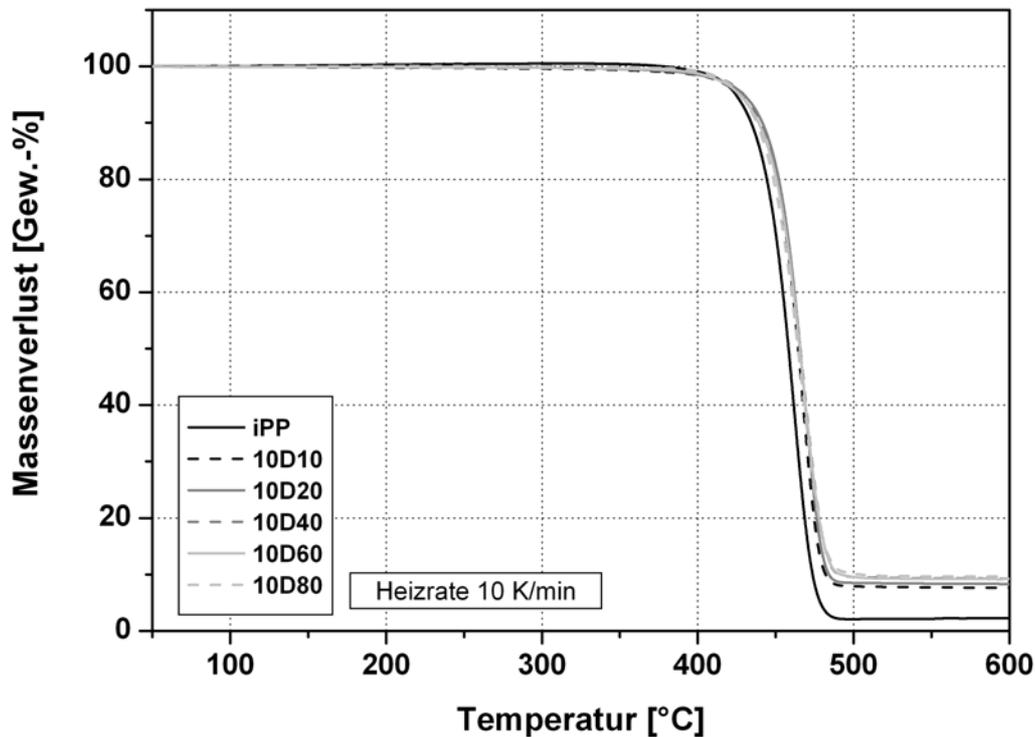


Abbildung 3.33: Thermogravimetrische Analyse von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Um das Oxidationsverhalten der Nanocomposites zu untersuchen, wurde das Abbauverhalten in Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet, indem die sogenannte Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) mittels Dynamischer Thermischer Analyse (DTA) bestimmt wurde. Gemäß ISO 11357-6 wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre auf die Verarbeitungs-temperatur von 200 °C aufgeheizt und anschließend bei dieser Temperatur unter Luft gehalten. Das Umschalten von Stickstoff auf normale sauerstoffhaltige Atmosphäre markiert den Anfangspunkt der OIT-Messung. Die OIT wird als die Zeit bezeichnet, die vom Umschalt- punkt bis zum Abbau, der durch die exotherme Veränderung des DTA-Signals registriert wird, verstrichen ist. Abbildung 3.34 zeigt die DTA-Kurven von reinem iPP und dem iPP-Nanocomposite, das 10 Gew.-% D40 enthält. Nach einer Aufheizphase von 38 Minuten wurde die Atmosphäre von Stickstoff auf Luft umgestellt. Während die reine iPP-Probe fast 70 Minuten stabiles Verhalten zeigt, findet bei der Probe mit 10 Gew.-% D40 bereits nach ca. 14 Minuten Oxidation statt. Mögliche Ursache für die verkürzte Stabilität besteht zum einen in einem erhöhten Verbrauch an dem iPP zugesetzten Stabilisatoren durch die Böhmit-Partikel. Zum anderen könnte der Böhmit durch erhöhte Anlagerung von Sauerstoff an die Oberfläche die Bildung von Hydroperoxiden, die bei der oxidativen Zersetzung eine Zwischenstufe darstellen, begünstigen.

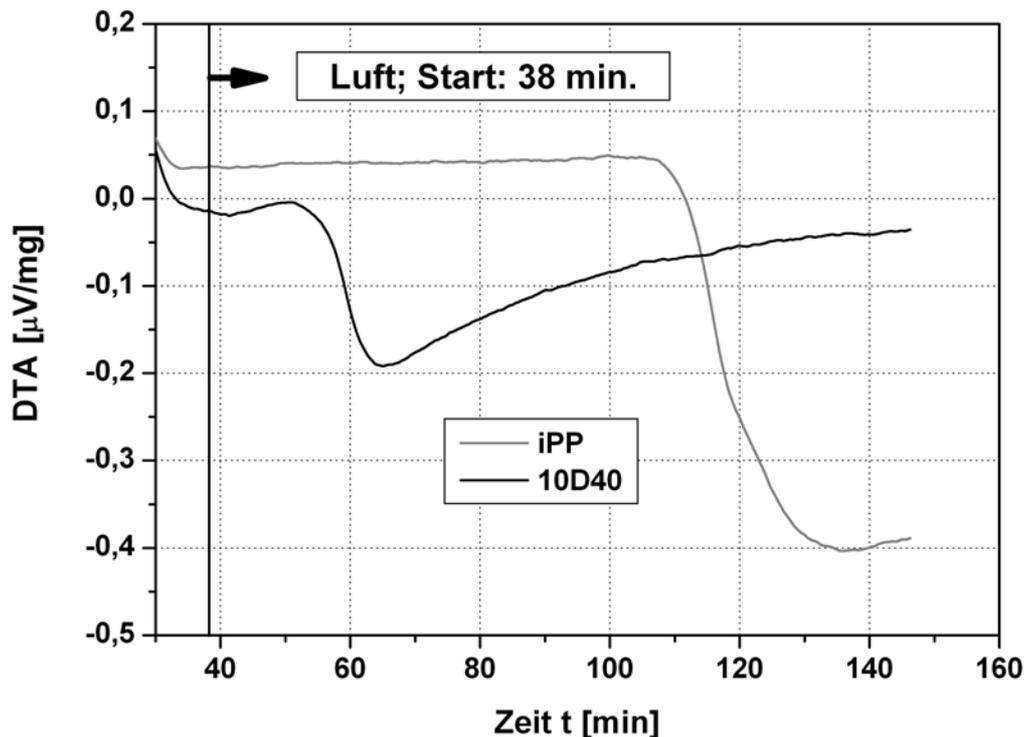


Abbildung 3.34: DTA-Messungen zur Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit OIT von reinem iPP und dem D40-Nanocomposite (10 Gew.-%) bei 200°C. Atmosphärentausch von N_2 nach Luft erfolgte nach 38 Minuten.

Um eine qualitative Aussage über das Brandrisiko der iPP/Böhmit-Nanocomposites zu erhalten, muss das Verhalten im Brandfall mittels Cone-Kalorimetrie untersucht werden. Quantitativ kann das Brandverhalten durch die Bestimmung der Wärmefreisetzungsrate (HRR, eng. **H**eat **R**elease **R**ate), der totalen Wärmeabgabe (THR, eng. **T**otal **H**eat **R**elease), der totalen Rauchabgabe (TSR, eng. **T**otal **S**moke **R**elease) und der Entzündungszeit (TIG, eng. **T**ime of **I**gnition) beschrieben werden. Bei der Cone-Kalorimetrie handelt es sich um eine Messmethode, bei der ein genormter Prüfkörper (ISO 5660) unter kontrollierten Bedingungen in einem Konusheizer zur Zündung gebracht wird. Durch Computergesteuerte Hardware kann die freiwerdende Wärmemenge, der Zeitpunkt der Zündung und die Rauchentwicklung gemessen werden²⁸⁶. In Kooperation mit *Giovanni Camino* vom *Center for the plastic engineering* in Turin wurden die iPP-Proben mit jeweils 10 Gew.-% D20 und D80 untersucht²⁸⁷. Tabelle 3.13 stellt die aus der Cone-Kalorimetrie ermittelten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.13: Parameter zur Beschreibung des Brandverhaltens von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	HRR _{max} [kW/m ²]	THR [MW/m ²]	TIG [s]	TSR
RS68	iPP	1670	210 ± 2	31 ± 2	5197
RS100	10D20	861	216 ± 2	27 ± 1	3324
RS120	10D80	938	202 ± 2	26 ± 2	2690

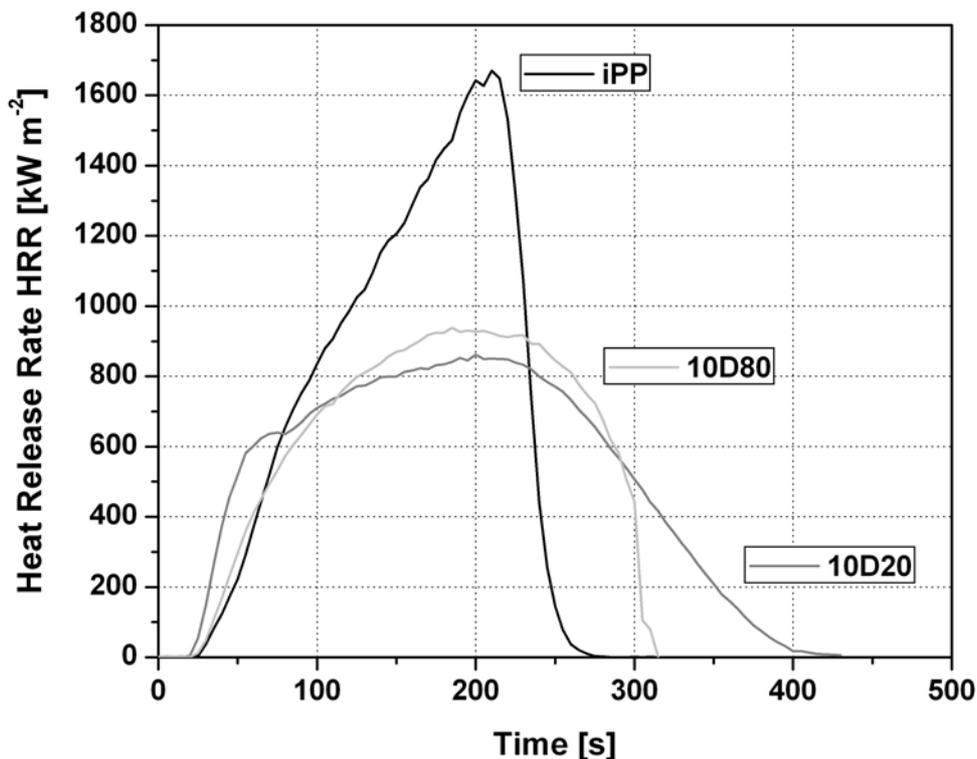


Abbildung 3.35: Wärmefreisetzungsrate HRR aus Cone-Kalorimetrie von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Abbildung 3.35 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wärmeabgaberate für reines iPP und die Proben 10D20 und 10D80. Bei Betrachtung der Zündungszeit ist keine Verkürzung durch die Anwesenheit des Füllstoffs zu beobachten. Dagegen zeigen die HRR-Maxima deutlich, dass die mit Böhmit gefüllten Systeme eine nur halb so große akute Wärmeabgaberate zeigen wie das ungefüllte Polymer. Die Totale Wärme THR ist zwar bei den Nanocomposites dieselbe wie bei dem reinen iPP, wird aber in einem geringeren Maße über einen längeren Zeitraum abgegeben. Beide Effekte sind gleichbedeutend mit einer Verbesserung der Flammseigenschaften und können im tatsächlichen Brandszenario das schlagartige Überspringen des Feuers („Flash-Over“) auf andere Objekte verzögern oder sogar verhindern.

Ein ähnlicher Verlauf wird bei Auftragung der Verbrennungsgase Kohlenstoffdioxid CO_2 und Kohlenstoffmonoxid CO in Abhängigkeit der Zeit beobachtet (vgl. Abbildung 3.36). Durch den schnelleren Verbrennungsverlauf bei der reinen iPP-Probe entstehen in kürzerer Zeit mehr Verbrennungsgase. In Anwesenheit der Böhmit wird der Verbrennungsvorgang verlangsamt, was zu einer verringerten Konzentration an Kohlenstoffoxide im Gasvolumen führt.

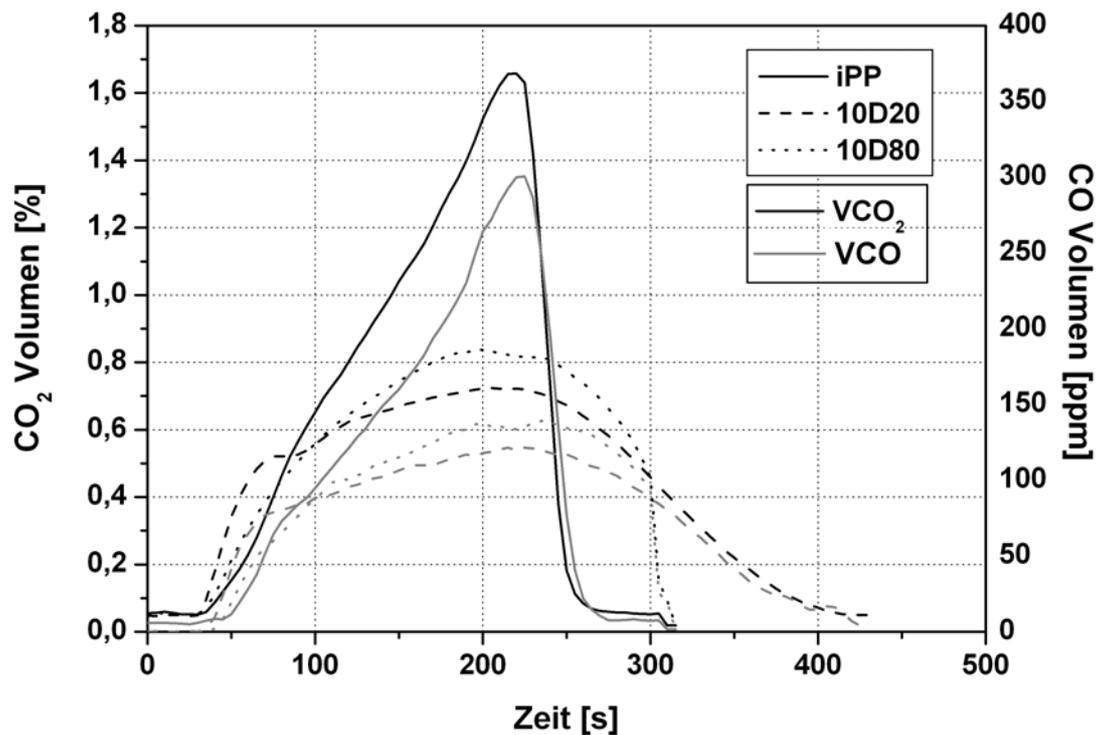


Abbildung 3.36: Auftragung des Volumengehalt der Verbrennungsgase Kohlenstoffdioxid CO_2 und Kohlenstoffmonoxid CO gegen den Verbrennungsverlauf von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifizierten Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Ein Maß für die entstandene Rauchentwicklung stellt der TSR Parameter in Tabelle 3.13 dar. Dieser zeigt deutlich, wie durch die Verwendung von 10 Gew.-% D80 eine Halbierung der Rauchentwicklung erzielt wurde.

3.1.4 Rheologisches Verhalten

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, nimmt die Größenverteilung und die Dispergierung der Böhmitpartikel einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der iPP/Böhmit Nanocomposites. Die räumliche Lage der Partikel konnte dabei gut mit TEM-Aufnahmen in Kapitel 3.1.2 abgebildet werden. Dennoch ist es mit dieser Methode schwer möglich,

Aussagen über die dreidimensionale Überstruktur, wie die Ausbildung von Netzwerken zu machen. Durch die Untersuchung der Nanocomposite-Schmelze mittels der Rheologie können elegant Informationen über elastische Eigenschaften wie Netzwerkausbildung oder viskose Eigenschaften wie Fließprozesse gewonnen werden²⁸⁸⁻²⁹². Da die rheologischen Untersuchungen überwiegend in der Schmelze durchgeführt wurden, ist das Material für einen längeren Zeitraum hohen Temperaturen ausgesetzt. Wie im vorherigen Kapitel 3.1.3 beschrieben, ist die thermische Stabilität der Nanocomposites bei hohen Temperaturen begrenzt. Um sicherzustellen, dass während der rheologischen Messungen kein Polymerabbau und keine Vernetzungsreaktionen auftreten, wurde zunächst ein thermischer Langzeitversuch mit der reinen iPP-Probe und dem D40-Nanocomposite (10 Gew.-%) durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einem Platte-Platte-Rheometer unter Stickstoffatmosphäre bei 200 °C in die Schmelze überführt und mit konstanter Frequenz (1 rad/s) deformiert (5 %).

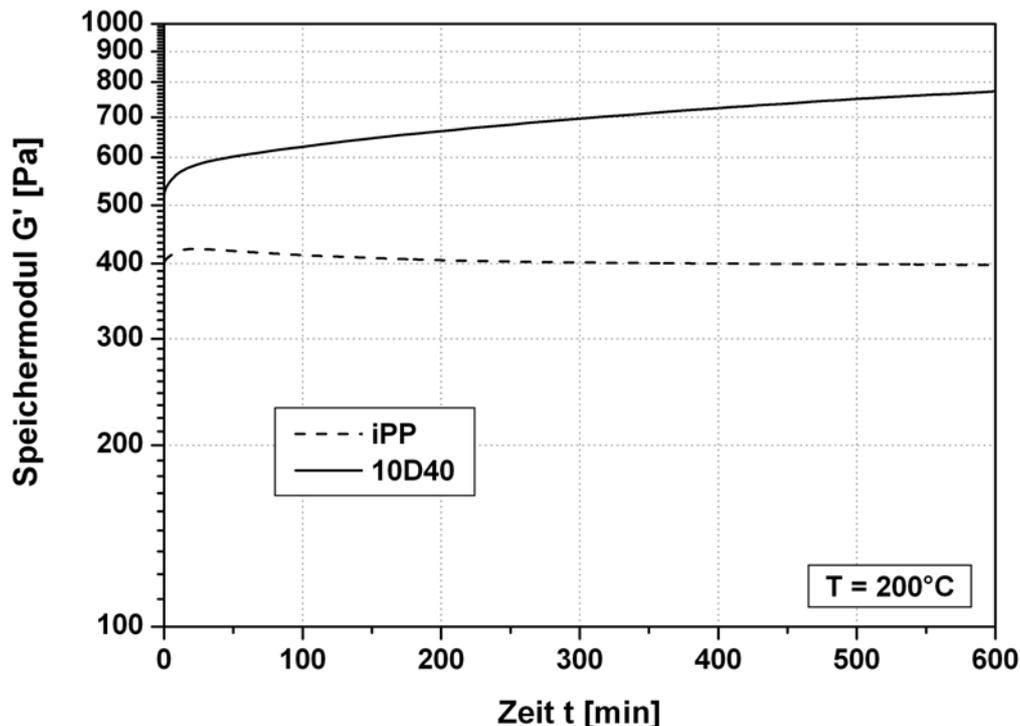


Abbildung 3.37: Überprüfung der thermischen Stabilität anhand des Speichermoduls G' von iPP und dem iPP-Nanocomposite auf der Basis von D40 (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Zeit.

Abbildung 3.37 zeigt den Speichermodul von iPP und 10D40 im Verlauf von 10 Stunden bei 200 °C. Während das Speichermodul sich bei reinem iPP nicht signifikant ändert, erfährt es bei der Probe 10D40 einen leichten Anstieg. Da aber die Zunahme im Messzeitraum von 2,5 h mit ca. 100 Pa sehr gering ist, kann eine für die folgenden Messungen hinreichende thermische Stabilität der vermessenen Proben angenommen werden.

3.1.4.1 Zeitabhängiges Verhalten der Morphologie der Nanocomposites

Wie in Kapitel 1.6.3 beschrieben, kann mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS) der Frequenzbereich durch die Durchführung der Messungen bei verschiedenen Temperaturen erweitert werden. Damit das TTS Gültigkeit besitzt, muss nicht nur die thermische Stabilität gewährleistet sein, es dürfen auch keine inneren Spannungen, die in der Schmelze während der Messung relaxieren könnten, vorhanden sein. Aus diesem Grund wurde zunächst ein „van Gulp’s Plot“ (VGP) erstellt²⁹³. Bei dieser Darstellung handelt es sich um eine Auftragung des Betrages des komplexen Moduls $|G^*|$ gegen den Phasenwinkel δ . Da der *van Gulp’s Plot* eine zeitinvariante Darstellung ist, müssen die gemessenen Isothermen zur Deckung kommen damit das TTS erfüllt ist. Abbildung 3.38 zeigt den VGP mit den Isothermen der Probe 10D40. Da die einzelnen Isothermen recht gut aufeinander liegen kann davon ausgegangen werden, dass das TTS erfüllt ist.

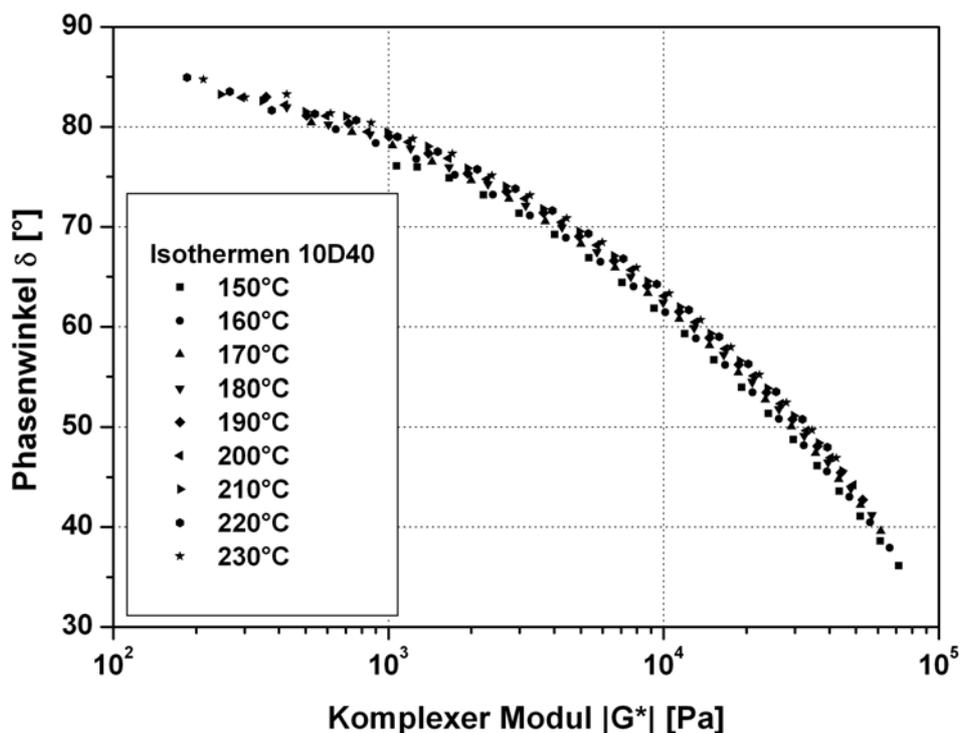


Abbildung 3.38: Van Gulp’s Plot (VGP) der Isothermen (150-230 °C) des iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 (10 Gew.-%).

Die Darstellung der Daten im VGP eignet sich zudem, um Aussagen über die dreidimensionale Überstruktur zu erhalten. Wie in der Einleitung beschrieben, wird im rheologischen Experiment durch das Anlegen einer sinusförmigen Spannung eine ebenfalls sinusförmige, aber phasenverschobene Antwort erhalten. Diese Phasenverschiebung ist ein Maß mit dem der elastische Anteil der viskoelastischen Probe beschrieben werden kann.

Unvernetzte Polymere zeigen in der Schmelze üblicherweise nahezu *Newton*'sches Verhalten mit einer Phasenverschiebung unweit 90°. Wird durch Perkolation des Füllstoffs nun eine netzwerkartige Struktur aufgebaut besitzt das Material mehr elastische Anteile was sich bei niedrigen Frequenzen durch eine geringere Phasenverschiebung zu kleineren Winkeln äußert. Abbildung 3.39 zeigt den Phasenwinkel der 200 °C-Isothermen von iPP mit unterschiedlichen Konzentrationen an D40 in Abhängigkeit vom Betrag des komplexen Moduls als VGP dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bis zu einer Konzentration von 10 Gew.-% die Kurven übereinander liegen und bei einer Frequenz gegen Null viskoses Verhalten zeigen. Die Kurve der Probe 20D40 hingegen zeigt kleinere Phasenwinkel und besitzt damit einen höheren elastischen Anteil. Demnach tritt bei der Verwendung von D40 Perkolation ab Konzentrationen zwischen 10 und 20 Gew.-% auf.

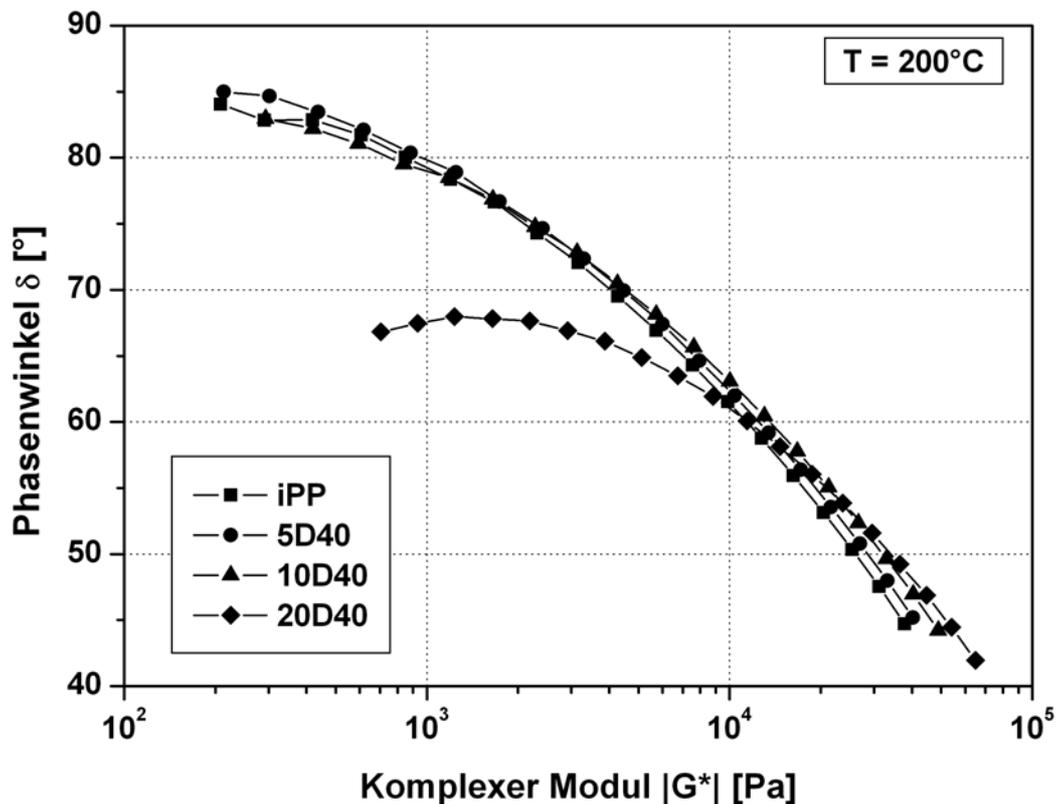


Abbildung 3.39: Van Gorp's Plot (VGP) der 200°C-Isothermen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentrationen.

Die Perkolationsschwelle ist dabei nicht von der Kristallitgrößen abhängig. Wie Abbildung 3.40 zeigt, konnte bei allen untersuchten Kristallitgröße (10, 20,40, 53 und 60 nm) bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% noch keine Perkolation beobachtet werden.

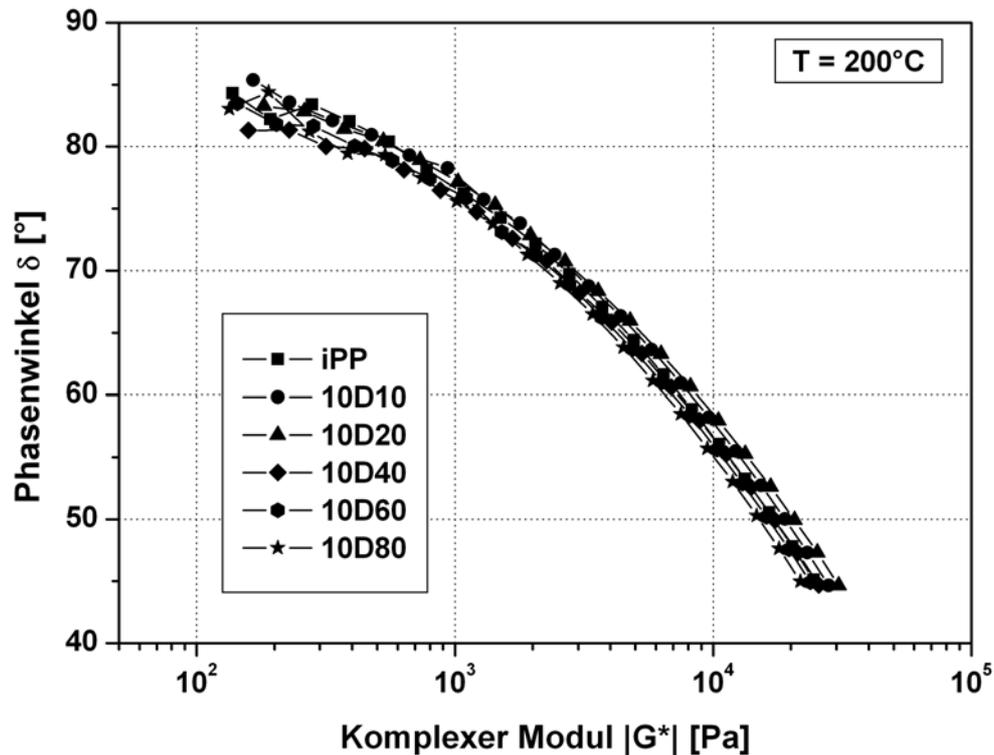


Abbildung 3.40: Van Gorp's Plot (VGP) der 200°C-Isothermen von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Durch rheologische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen war es möglich, mit Hilfe des TTS die jeweiligen Isothermen zu einer Masterkurve mit einer Referenztemperatur von $T_0 = 200 \text{ °C}$ zusammenzufügen. Abbildung 3.41 zeigt die horizontalen (a_T) und vertikalen (b_T) Shiftfaktoren. Da Temperaturverschiebungen vorwiegend zu horizontalen Verschiebungen führen, ändern sich die vertikalen Shiftfaktoren b_T nur marginal und besitzen etwa den Wert von 1. Die Temperaturabhängigkeit der horizontalen Shiftfaktoren a_T ist ausgeprägter. Mit steigender Temperatur verringern sich die erhaltenen Shiftfaktoren a_T . Während die mit 5 und 10 Gew.-% D40 gefüllten Proben im Vergleich mit reinem iPP ähnliche Steigungen des WLF-Fit aufweisen, zeigt die Probe mit 20 Gew.-% eine wesentlich größere Steigung.

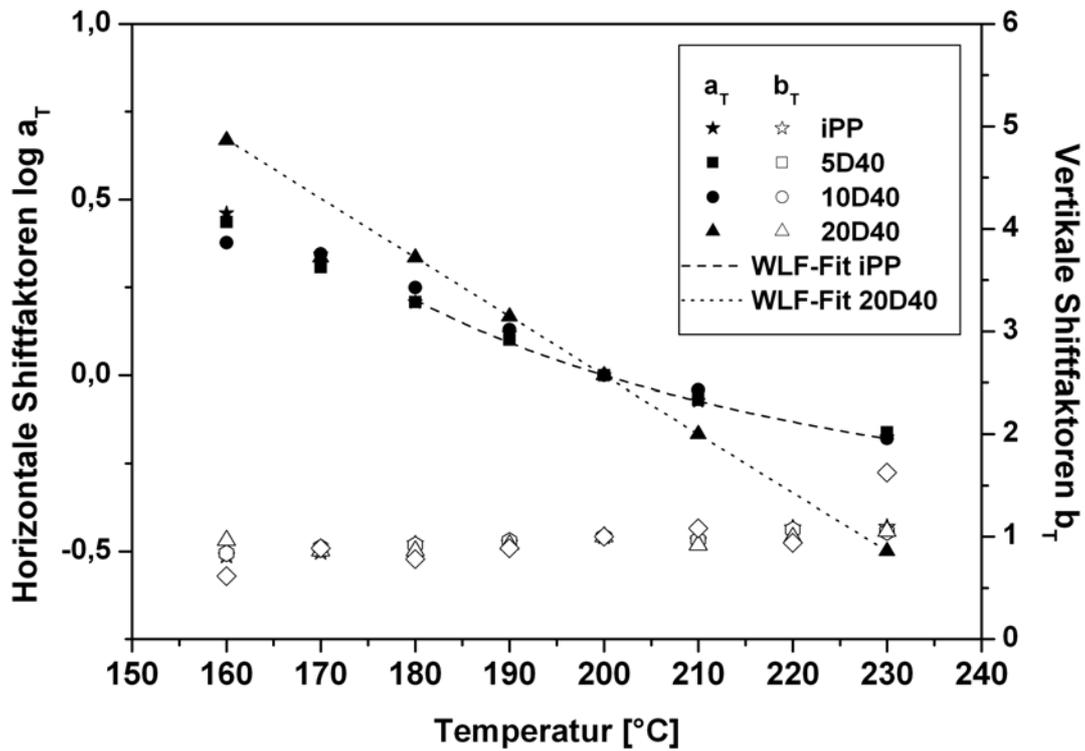


Abbildung 3.41: Darstellung der Shiftfaktoren a_T und b_T von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

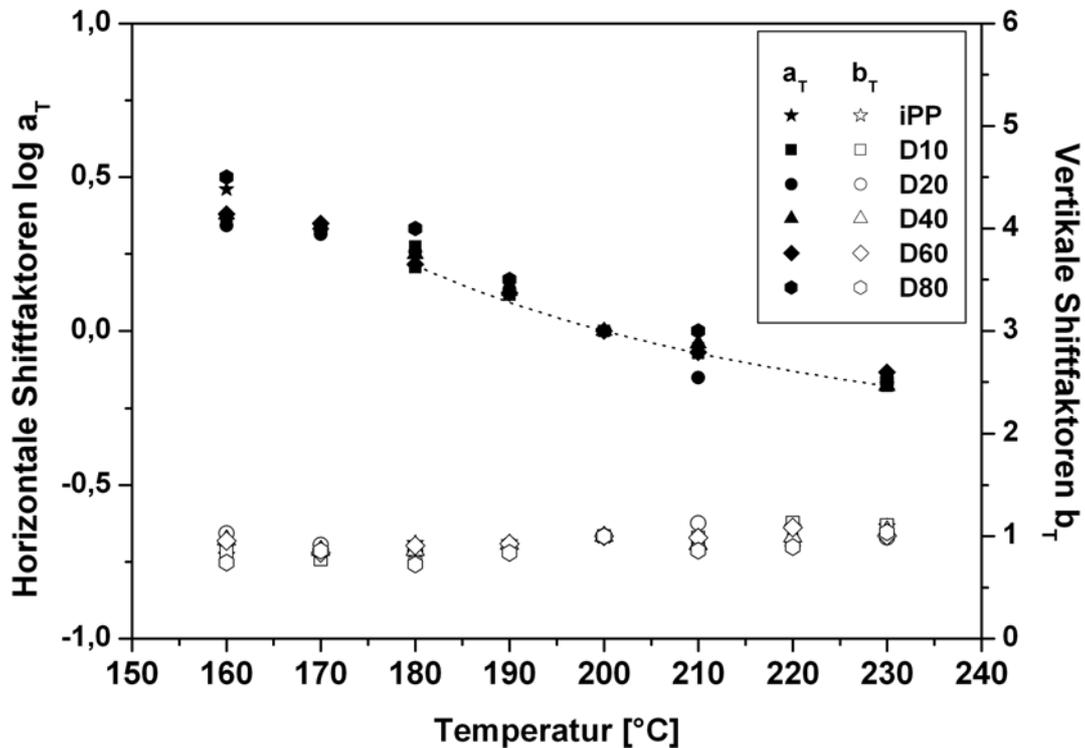


Abbildung 3.42: Darstellung der Shiftfaktoren a_T und b_T von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Temperatur.

Abbildung 3.42 zeigt die Shiftfaktoren in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Bei Berücksichtigung des Fehlers besitzen alle Proben mit 10 Gew.-% Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße ähnliche horizontale Shiftfaktoren. Wie in der Einleitung erläutert, kann die Temperaturabhängigkeit der horizontalen Shiftfaktoren a_T durch einen empirisch gefundenen Ansatz beschrieben werden. *Williams, Landel und Ferry* (WLF)²⁰⁸ beschreiben die Temperaturabhängigkeit von $\log(a_T)$ mit zwei Koeffizienten c_1 und c_2 . *Lomellini*²⁹⁴ und *Kulkarni*²⁹⁵ zufolge besitzt diese Gleichung bis zu einem Temperaturbereich von $T_g + 300K$ Gültigkeit. Durch geeignete Fit-Methoden konnte mit Hilfe der WLF-Gleichung (Gleichung 20) die Parameter c_1 und c_2 aus Abbildung 3.41 und Abbildung 3.42 bestimmt werden. Aus den WLF-Parametern lässt sich durch Gleichung 22 die Aktivierungsenergie des Fließens berechnen. Die mittels Fit-Methoden ermittelten Parameter c_1 , c_2 und daraus berechneten Aktivierungsenergien E_a sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

Tabelle 3.14: WLF-Parameter (c_1 , c_2) und Aktivierungsenergie (E_a) von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Konzentration und der Kristallitgröße.

Code	Probe	Böhmit	Gew.-%	c_1	c_2 [°C]	E_a [kJ/mol]
RS222	iPP	-	0	$0,68 \pm 0,14$	84 ± 16	$34,6 \pm 0,7$
RS223	10D10	D10	10	$0,51 \pm 0,07$	57 ± 6	$38,3 \pm 1,4$
RS224	10D20	D20	10	$0,55 \pm 0,27$	61 ± 24	$38,6 \pm 6,2$
RS221	5D40	D40	5	$0,57 \pm 0,05$	74 ± 6	$33,0 \pm 0,2$
RS225	10D40	D40	10	$0,53 \pm 0,14$	62 ± 13	$36,6 \pm 2,5$
RS468	20D40	D40	20	146 ± 24	8718 ± 1442	$71,6 \pm 0,1$
RS226	10D60	D60	10	$0,42 \pm 0,11$	58 ± 12	$31,0 \pm 2,1$
RS227	10D80	D80	10	$0,37 \pm 0,16$	42 ± 11	$37,7 \pm 8,7$

Es ist deutlich erkennbar, dass mit Ausnahme der Probe mit 20 Gew.-% D40 im Rahmen des Fehlers keine Unterschiede in den Aktivierungsenergien beobachtet werden können.

Abbildung 3.43 zeigt die Masterkurven von D40-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$. Die Auftragung des Speichermoduls G' gegen die Frequenz verdeutlicht, dass die Steifigkeit der Matrix mit zunehmender Konzentration über den ganzen Frequenzbereich erhöht wird. Wie schon im VGP (Abbildung 3.39) dargestellt, tritt bei der Probe mit 20 Gew.-% D40 Perkolations auf,

was sich durch das Abweichen der Steigung des G' von ca. zwei im terminalen Frequenzbereich ergibt.

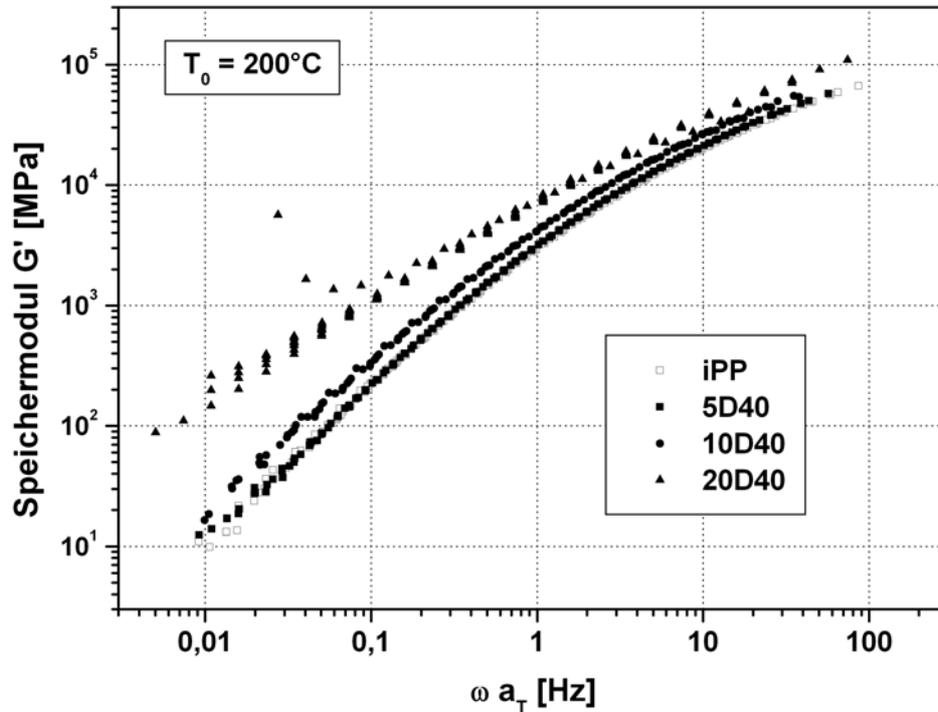


Abbildung 3.43: Darstellung des Speichermoduls G' der Masterkurven von iPP und iPP-Nanocompositen auf der Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

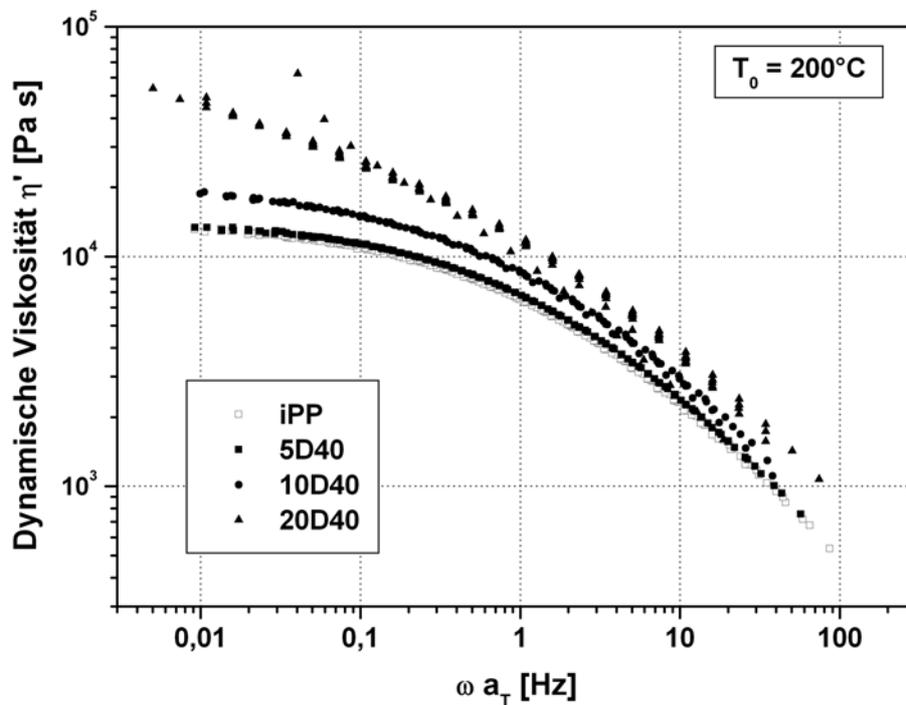


Abbildung 3.44: Darstellung der Dynamische Viskosität der Masterkurven von iPP und iPP-Nanocompositen auf der Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

Die Ausbildung eines Netzwerkes zwischen den Füllstoffpartikeln äußert sich auch in einer Zunahme der dynamischen Viskosität. Wie Abbildung 3.44 zeigt, ist die dynamische Viskosität η' bei der Probe mit 5 Gew.-% D40 nur geringfügig erhöht. Zwar ist die Erhöhung bei der Probe mit 10 Gew.-% Füllstoff etwas ausgeprägter, aber dennoch kein Vergleich zu der Viskositätssteigerung, die durch Perkolation mit 20 Gew.-% D40 erzeugt wird.

3.2 Untersuchung von iPP Nanocomposites auf der Basis von nanometerdimensionalem Böhmit mit erhöhtem Aspektverhältnis

Wie in Kapitel 3.1.1 bereits beschrieben, hat die Geometrie des Füllstoffs einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposites. Besonders im Hinblick auf die matrixverstärkenden Eigenschaften wie Steifigkeit oder Festigkeit, spielt das Aspektverhältnis der Nanofüllstoffe eine zentrale Rolle. Beim Aspektverhältnis handelt es sich je nach Geometrie des Teilchens um das Längen-Breiten- bzw. Längen-Höhen-Verhältnisses (vgl. Abbildung 3.45)

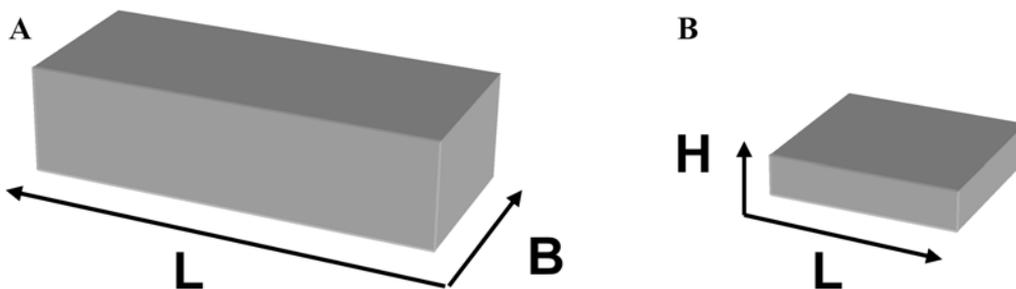


Abbildung 3.45: Schematische Darstellung des Aspektverhältnisses. (A): Längen-Breiten-Verhältnis, (B) Längen-Höhen-Verhältnis.

Durch unterschiedliche Geometrien lassen sich nahezu alle Aspekt-Verhältnisse realisieren. Abbildung 3.46 zeigt gängige Partikelgeometrien mit den dazugehörigen Aspektverhältnissen.

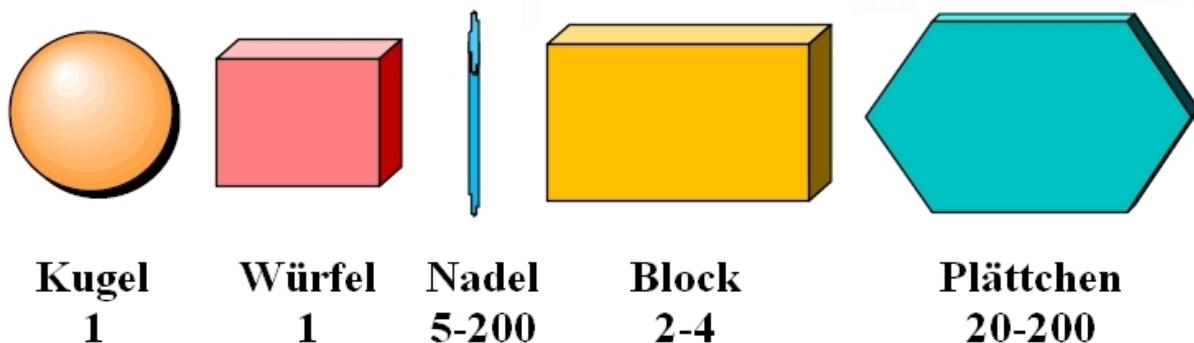


Abbildung 3.46: Partikelgeometrien mit den dazugehörigen Aspektverhältnissen²⁹⁶.

Sphärische Partikel wie z. B. Glaskugeln besitzen nur ein Aspektverhältnis von 1 und bewirken nur eine geringe Steigerung der Steifigkeit während sich mit Glasnadeln bzw. Glasfasern enorme Matrixverstärkungen realisieren lassen²⁹⁷. Ein in der Nanocomposite-Forschung häufig verwendeter Füllstoff stellt das Schichsilikat dar, da dessen Plättchenform bei guter Exfolierung ein hohes Aspektverhältnis aufweist. Die Böhmit, die in Kapitel 3.1 eingesetzt wurden, besitzen Blockstruktur und haben ein Aspektverhältnis von etwa 3,5-4,5 (vgl. Abbildung 3.47A). Um höhere Steifigkeits- und Festigkeitswerte zu erzielen, sollen im Kapitel 3.2 Böhmit mit höherem Aspektverhältnis zum Einsatz kommen. Dazu wurden von der Firma *Sasol* zwei unterschiedliche, nadelförmige Böhmit hergestellt. Wie die Vergrößerung durch TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.48A zeigt, stellt das DISPAL X-0 (DX) einen nadelförmigen Böhmit mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von ca. 7 dar (Abbildung 3.47B). Das DISPERAL NEEDLE LIKE (DNL) bildet aus ca. 20-30 nm langen und 10-12 nm breiten Böhmitblöcken einen nadelförmigen „Stick“ mit einem Aspektverhältnis von ca. 10 (vgl. Abbildung 3.47C und Abbildung 3.48B).

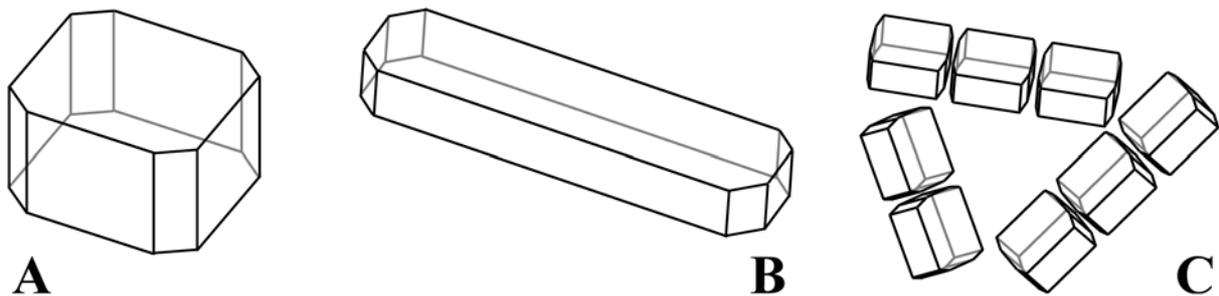


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung der Geometrien von verwendeten Böhmitpartikel: (A) DISPERAL, (B) DISPAL-X und (C) DISPERAL NEEDLE LIKE.

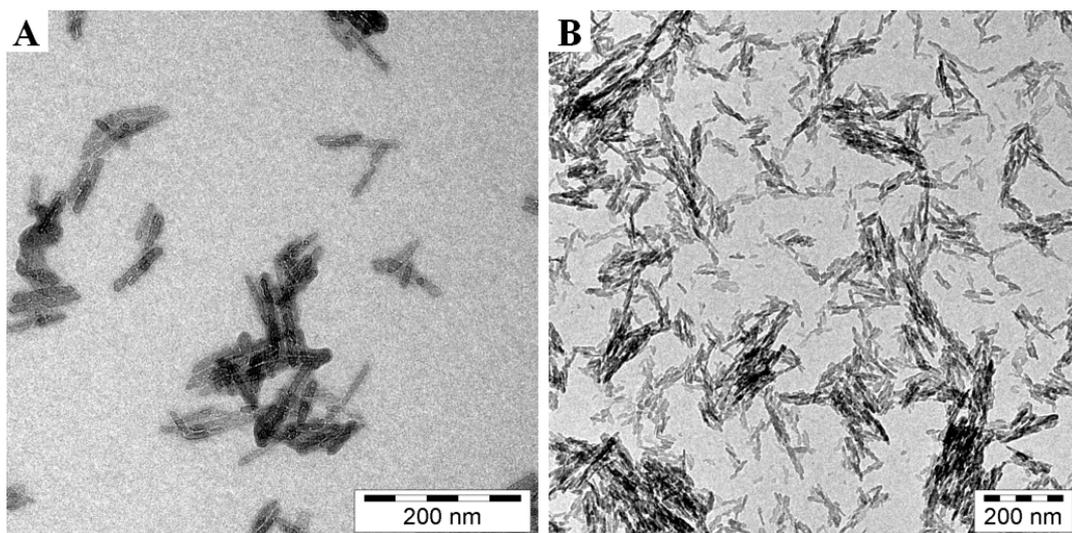


Abbildung 3.48: TEM Aufnahmen von Böhmiten mit erhöhtem Aspektverhältnis: (A) nadelförmigen Böhmit DISPAL X-0 und (B) nadelartige Böhmitsticks DISPERAL NEEDLE LIKE.

Auch diese Böhmiten wurden in Form von Pulver, das durch Sprühtrocknung erhalten wurde, eingesetzt. Abbildung 3.49 zeigt ESEM-Aufnahmen von DISPAL X-0-Pulver. Analog den blockstrukturierten Böhmiten aus Kapitel 3.1 bilden auch die Böhmit-Nadeln mehrere Mikrometer große Agglomerate nach dem Sprühtrocknungsprozess. Ähnliches Verhalten ist auch bei den „Stick“-artigen Böhmiten DISPERAL NEEDLE LIKE zu beobachten (Abbildung 3.50).

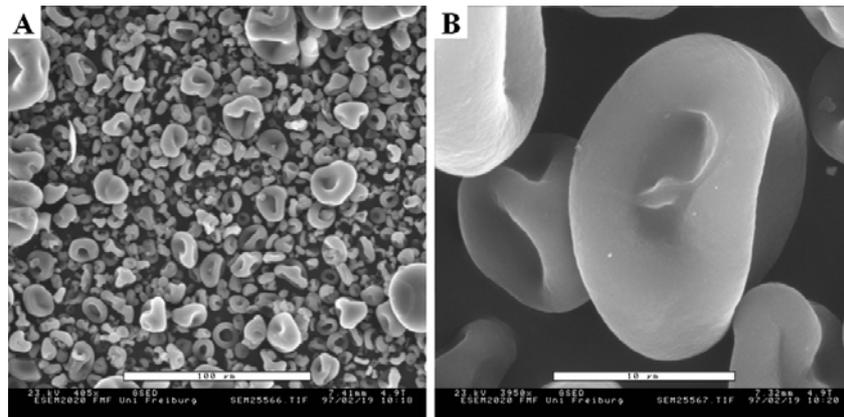


Abbildung 3.49: ESEM Aufnahmen von DISPAL X-0 (DX) Pulver mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Maßstab: A) 100 µm; B) 10 µm.

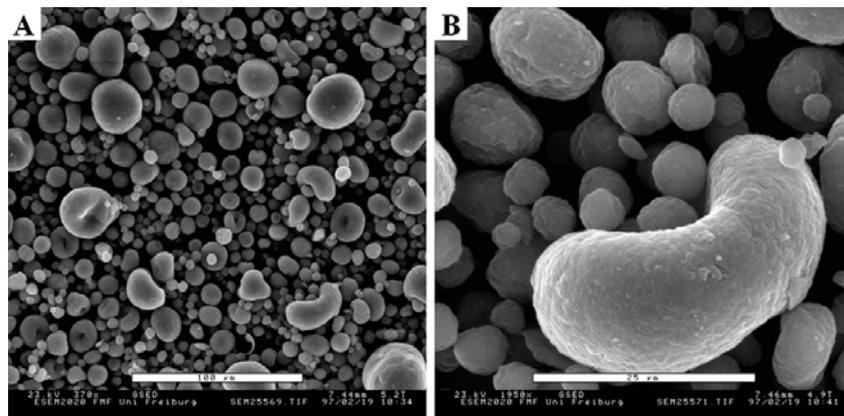


Abbildung 3.50: ESEM Aufnahmen von DISPERAL NEEDLE LIKE (DNL) Pulver mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Maßstab: A) 100 µm; B) 25 µm.

Um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erzielen, ist es notwendig, diese Agglomerate zu fragmentieren und homogen in der iPP-Matrix zu dispergieren.

3.2.1 Mechanische Eigenschaften

Mittels Schmelzextrusion wurden iPP-Nanocomposites mit je 10 Gew.-% DX und DNL hergestellt. Für die Evaluierung der mechanischen Eigenschaften mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten wurden Probenkörper durch Spritzguss gemäß der Norm DIN EN

ISO 3167 hergestellt. Die mechanischen Ergebnisse bezüglich des E-Moduls, der Zugfestigkeit (ReH), der Bruchdehnung ϵ_{\max} und der Izod Kerbschlagzähigkeit (KSZ) sind in Tabelle 3.15 zusammengestellt.

Tabelle 3.15: Mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites Auf der Basis von Böhmiten mit erhöhtem Aspektverhältnis.

Code	Böhmit	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS302	Ohne	0	1380 ± 25	32,7 ± 1,0	240 ± 40	1,8 ± 0,1
RS304	DX	10	1720 ± 10	32,9 ± 0,3	20 ± 10	1,7 ± 0,1
RS310	DNL	10	1830 ± 30	34,6 ± 0,4	10 ± 5	1,5 ± 0,1
RS225	D40	10	1890 ± 10	37,8 ± 0,1	13 ± 1	1,7 ± 0,1

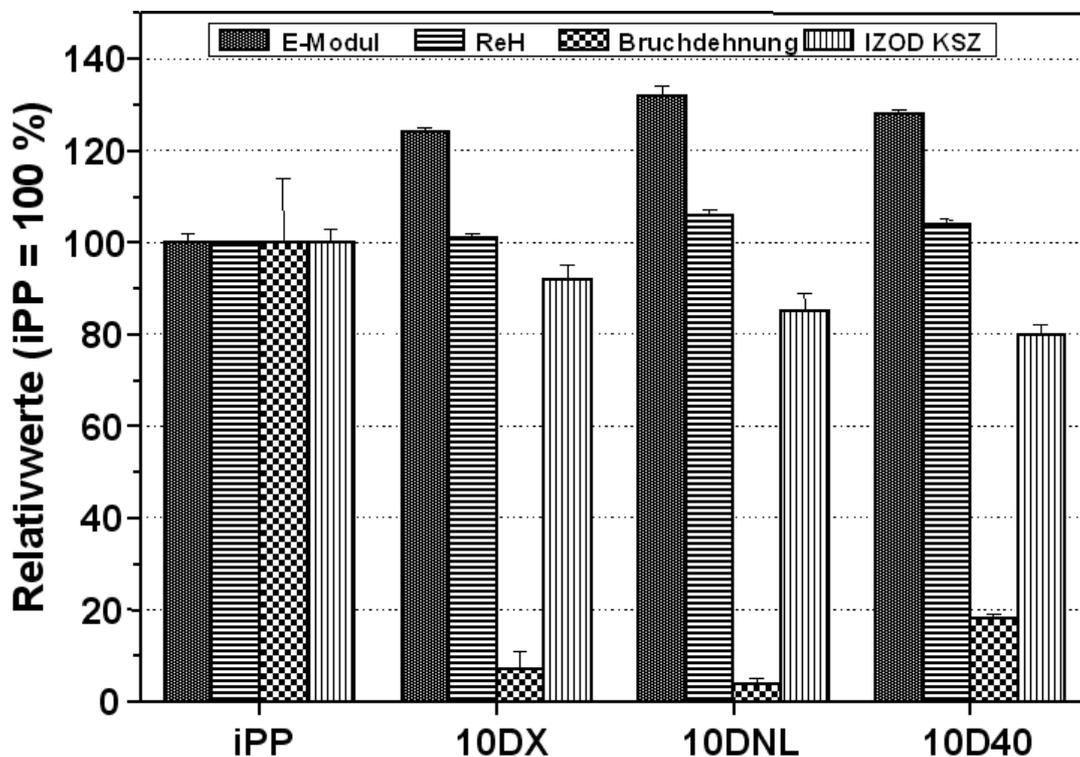


Abbildung 3.51: Mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelförmiger Böhmit (10 Gew.-%) im Vergleich mit D40 (10 Gew.-%) relativ zu reinem iPP.

Abbildung 3.51 zeigt die Auftragung der mechanischen Eigenschaften relativ zur ungefüllten Vergleichsprobe iPP. Beide nadelförmigen Füllstoffe bewirken eine Zunahme der Steifigkeit. Der nadelartige Böhmit DNL zeigt hierbei eine Erhöhung des E-Moduls um ca. 33 % und damit eine um 7 % bessere Steigerung als der nadelförmige Böhmit DX. Dennoch zeigen beide Böhmit keine signifikante Verbesserung der Steifigkeit im Vergleich zum blockartigen

iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit

Böhmit D40, obwohl theoretische Berechnungen nach *Tsai* und *Halpin* bei diesem Aspektverhältnis einen E-Modul von ca. 2400 MPa vorhersagen. Bei Betrachtung der Fließspannung ergibt sich dasselbe Bild. Es konnten keine signifikanten Steigerungen gegenüber dem blockartigen Böhmit erzielt werden. Auch bewirken die nadelförmigen Böhmit eine Reduzierung der Izod Kerbschlagzähigkeit und der Bruchdehnung im Vergleich mit reinem iPP. Dabei zeigt die Probe mit 10 Gew.-% DNL die schlechteren Ergebnisse wie die Probe mit 10 Gew.-% DX.

Durch die Verwendung von Licomont AR504 (AR), ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen, soll der Einfluss eines Phasenvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurden 10 Gew.-% des nadelförmigen Böhmits DX und der gleichen Menge an Phasenvermittler mit iPP-Pulver vorgemischt und schmelzcompoundiert. Die mechanischen Kennwerte wurden ebenfalls mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten ermittelt und in Tabelle 3.16 zusammengestellt.

Tabelle 3.16: Mechanischen Eigenschaften von phasenvermittelten iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelförmigem Böhmit DX.

Code	Böhmit	Gew. [%]	AR [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS336	Ohne	0	0	1300 ± 30	31,7 ± 0,4	260 ± 15	2,2 ± 0,2
RS376	DX	10	10	1540 ± 10	33,7 ± 0,1	15 ± 5	1,9 ± 0,1

Abbildung 3.52 zeigt die mechanischen Eigenschaften der iPP/DX-Nanocomposites in Gegenwart und in Abwesenheit des Phasenvermittlers relativ zur reinen Referenzprobe iPP. Abgesehen von der Fließspannung konnte in Anwesenheit des Phasenvermittlers keine Verbesserung erzielt werden. Durch die erhöhte Fließspannung zeigt sich zwar eine verbesserte Anbindung des Füllstoffs an die iPP-Matrix, diese trägt aber nicht dazu bei, andere negative Einflüsse, die zur Verschlechterung der übrigen Eigenschaften führten, zu kompensieren.

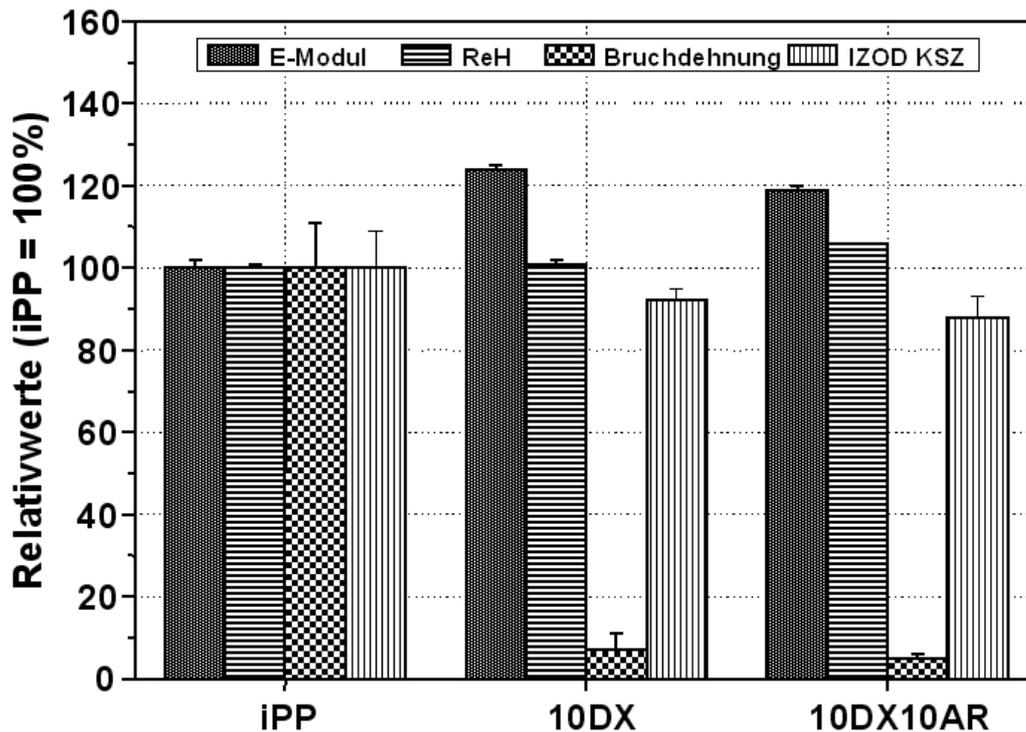


Abbildung 3.52: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von phasenvermittelten iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelförmigem Böhmit DX relativ zum reinen iPP.

3.2.2 Morphologische Untersuchungen

Die TEM-Untersuchungen der Morphologie der Nanocomposites mit DX und DNL als Füllstoff wurden an Ultradünnschnitten durchgeführt. Abbildung 3.53 zeigt TEM-Aufnahmen des DX-Nanocomposite (10 Gew.-%). Es ist deutlich zu erkennen, dass die nadelförmigen Böhmit nicht wie die DISPERALE mit Blockstruktur homogen dispergiert sind, sondern große Agglomerate mit Dimensionen von bis zu 2 μm bilden. Dennoch können partiell im Umfeld der großen Agglomeraten kleine, ca. 200 nm große Nadelbündel beobachtet werden (Abbildung 3.53B). Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Untersuchung der Morphologie die durch die nadelartigen Böhmit DNL gebildet wird. Auch hier schließen sich die einzelnen Böhmitpartikel, wie in Abbildung 3.54 ersichtlich, zu großen Agglomeraten mit bis zu 2 μm im Durchmesser zusammen. Vereinzelt zeigen sich ebenfalls kleinere Anhäufungen, bei denen noch die Stapelstruktur der einzelnen Elemente zu sehen ist.

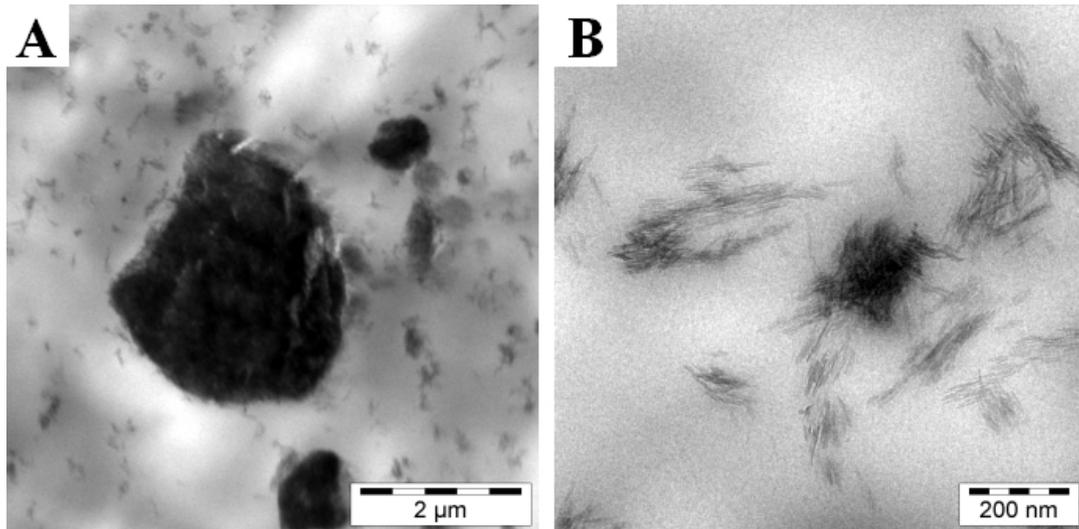


Abbildung 3.53: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelförmigen Böhmit DX (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 2 μm; B) 200 nm.

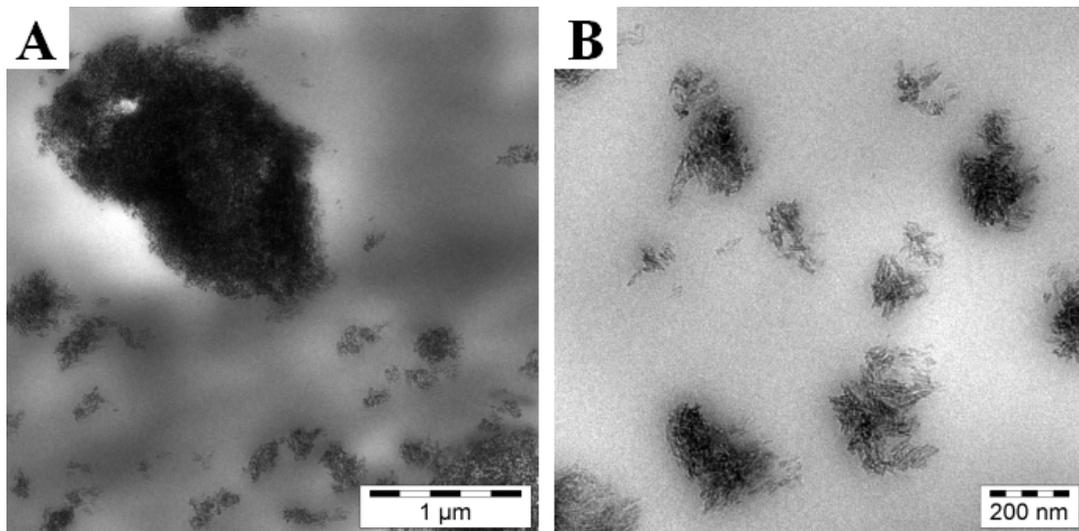


Abbildung 3.54: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelartigen Böhmit DNL (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 1 μm; B) 200 nm.

Durch die Kenntnis der Morphologie werden auch die unerwartet schlechten Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften erklärt. Durch die Ausbildung der Agglomerate agiert der nadelförmige Böhmit nicht mehr als Nanofüllstoff mit großem Aspektverhältnis, sondern zeigt das Verhalten eines konventionellen Mikrofüllstoffes, der eine sphärische Geometrie, also ein Aspektverhältnis von ca. eins, besitzt.

3.3 Vergleich der iPP Nanocomposites mit iPP Mikrocomposites

In der Einleitung wurde beschrieben, welche Erwartungen in die Verwendung von nanometerdimensionierten Füllstoffen gegenüber den Mikrocomposites gesetzt werden. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel der Vergleich zwischen Nanoböhmit und Mikroböhmit als iPP-Füllstoff diskutiert werden. Als Mikrofüllstoff wurden zwei von der Firma *Nabaltec* AG durch Fällungsreaktion hergestellte Böhmit, APYRAL AOH 20 (AOH20) und APYRAL AOH 60 (AOH60) verwendet. Nähere Informationen über die Mikroböhmit befinden sich in Tabelle 3.17.

Tabelle 3.17: Kristallitgröße und Bezeichnung der verwendeten Böhmit.

Handelsname	Abkürzung	Kristallitgröße D ₅₀ [nm]	Hersteller
DISPERAL 40	D40	40 ²⁵⁵	<i>SASOL</i>
APYRAL AOH 60	AOH60	900 ¹⁵⁹	<i>Nabaltec</i>
APYRAL AOH 20	AOH20	7000 ¹⁵⁹	<i>Nabaltec</i>

Abbildung 3.55 zeigt ESEM-Aufnahmen des AOH20-Pulvers. Wie die sprühgetrockneten DISPERALE der Firma *Sasol* bilden auch die Mikroböhmit der Firma *Nabaltec* Agglomerate mit Durchmessern von bis zu 25 µm. Wie auch in der Natur vorkommend²⁹⁸, zeigen die Vergrößerungen in Abbildung 3.55B und C, dass der Böhmit hier überwiegend prismatische Struktur besitzt. Zwar gibt die Firma *Nabaltec* für AOH20 einen D₅₀-Wert von 7 µm an¹⁵⁹, bei genauerer Betrachtung konnte jedoch kein Böhmit-Partikel gefunden werden, der die Kristallitgröße von 3 µm überschritt.

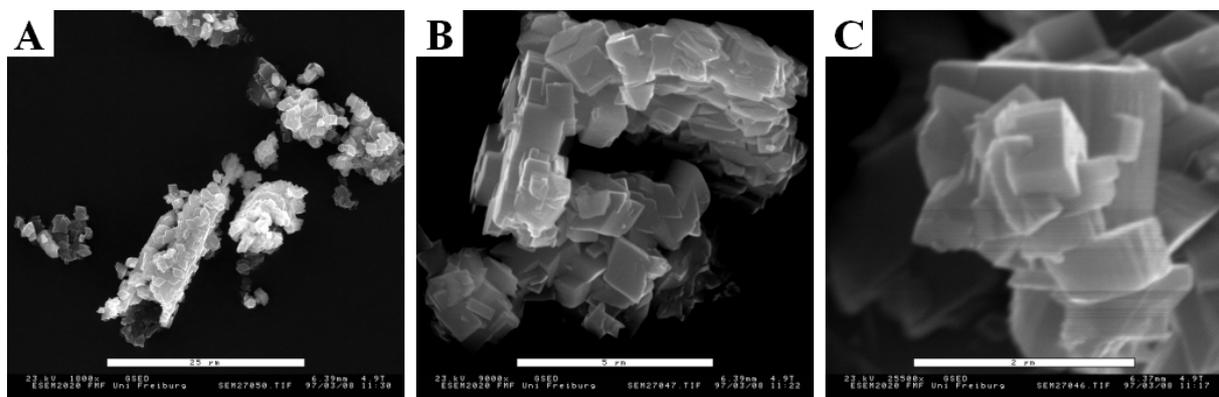


Abbildung 3.55: ESEM Aufnahmen von APYRAL AOH20 (AOH20) Pulver mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Maßstab: A) 25 µm; B) 5 µm; C) 2 µm.

3.3.1 Mechanische Eigenschaften der Nanocomposites und Mikrocomposites im Vergleich

Um einen Vergleich in den mechanischen Eigenschaften zu erhalten wurden je 10 Gew.-% der Mikroböhmit in die iPP-Matrix durch Schmelzextrusion (Collin ZK25 Teachline; 200°C) eingearbeitet. Aus den entstandenen Mikrocomposites wurden mittels Spritzguss Probenkörper für die mechanische Charakterisierung hergestellt und mit der Probe 10D40 aus Kapitel 3.1 verglichen. Die mechanischen Ergebnisse sind in Tabelle 3.18 zusammengestellt.

Tabelle 3.18: Mechanischen Eigenschaften von D40-Nanocomposites und AOH-Mikrocomposites.

Code	Böhmit	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS222	Ohne	0	1480 ± 10	36,3 ± 0,2	70 ± 10	2,1 ± 0,1
RS225	D40	10	1890 ± 10	37,8 ± 0,1	10 ± 5	1,7 ± 0,1
RS377	Ohne	0	1515 ± 40	33,7 ± 0,6	250 ± 50	1,8 ± 0,1
RS404	AOH20	10	1760 ± 5	32,8 ± 0,1	110 ± 50	1,8 ± 0,1
RS405	AOH60	10	1790 ± 40	33,2 ± 0,5	130 ± 40	1,9 ± 0,1

Für einen qualitativen Vergleich wurden die mechanischen Eigenschaften des Nanocomposite und der Mikrocomposites relativ zu ihren ungefüllten Referenzproben in Abbildung 3.56 gegenübergestellt. Der Nanocomposite 10D40 zeigt eindeutig eine verbesserte Steifigkeitserhöhung gegenüber den Mikrocomposites. Während mit D40 eine Steigerung um ca. 30 % erzielt wurde, konnte mit den APYRALEN keine Steigerung des E-Moduls von mehr als 20 % realisiert werden. Durch die sehr viel größere Oberfläche der Nanopartikel zeigte sich ebenfalls für den Nanofüllstoff eine verbesserte Anbindung an die iPP-Matrix, was sich in einer verbesserten Fließspannung abzeichnet. Dagegen ist die Fließspannung für die Mikrocomposite im Vergleich mit reinem iPP geringfügig erniedrigt. Im Kontrast dazu erzielten die Mikrofüllstoffe bessere Ergebnisse bei der Bruchdehnung und Izod Kerbschlagzähigkeit. Zwar ist auch hier die Bruchdehnung gegenüber dem reinen iPP erniedrigt, doch zeigt sie mit 50 % Verlust eine wesentlich geringere Reduzierung als der Nanocomposite, der einen Verlust der Bruchdehnung von 80 % aufweist. Bei Betrachtung der Kerbschlagzähigkeit zeigen die Nanoböhmit (D40, 40 nm) eine verringerte, die Mikroböhmit im Rahmen des Fehlers eine identische Zähigkeit als die ungefüllte iPP-Matrix.

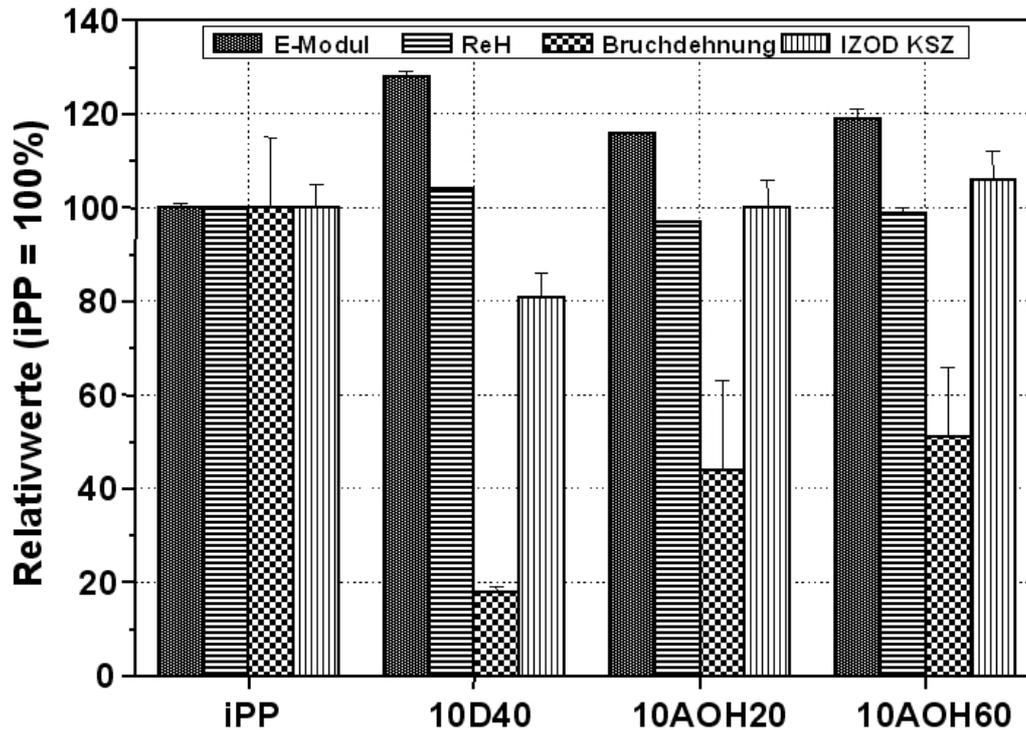


Abbildung 3.56: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von D40-Nanocomposites und AOH-Mikrocomposites relativ zum reinen iPP.

3.3.2 Morphologie der iPP/AOH-Mikrocomposites

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.57 zeigen die Morphologie des iPP-Mikrocomposite, das 10 Gew.-% AOH60 enthält. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen mikrometergroßen Böhmit-Partikel nicht agglomerieren, sondern als individuelle Kristallite homogen in der iPP-Matrix dispergiert sind. Dennoch existiert im Vergleich zum Nanoböhmit aufgrund der geringeren Anzahl an Partikeln und damit reduzierter Oberfläche weniger Grenzfläche zum Polymer, was zu einer verminderten Fähigkeit führt, die iPP-Matrix zu versteifen. Abbildung 3.57B veranschaulicht nochmals die prismatische Struktur der Böhmit in aller Deutlichkeit.

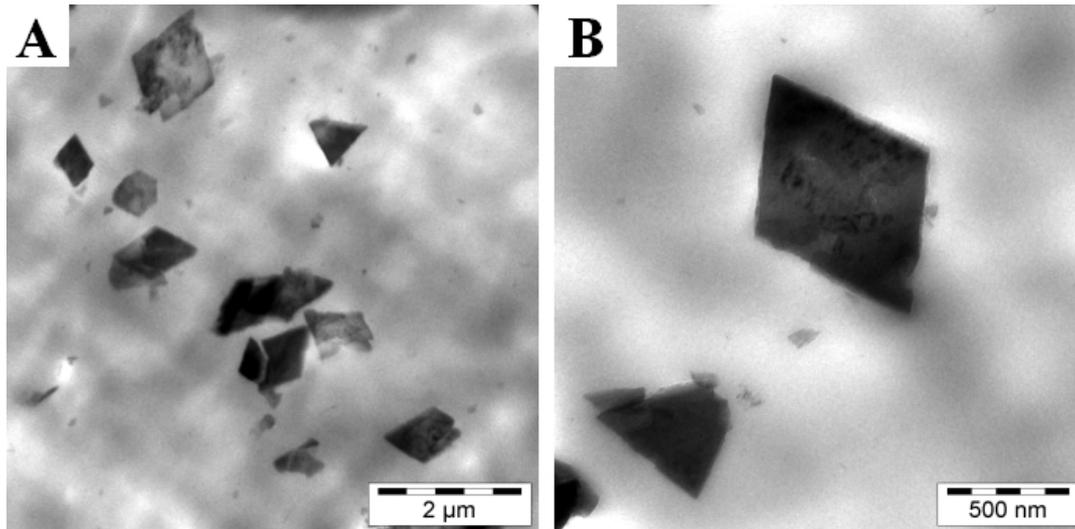


Abbildung 3.57: TEM Aufnahmen von iPP-Mikrocomposites auf der Basis von AOH60 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 2 µm; B) 500 nm.

3.3.3 Vergleich des Kristallisationsverhaltens von iPP in Anwesenheit von Nano- und Mikroböhmit

In Kapitel 3.1.3.1 konnte gezeigt werden, dass die Nanoböhmit in der Lage sind, die Kristallisationstemperatur der Nanocomposites zu erhöhen und damit als Nukleierungsmittel wirken. Abbildung 3.58 zeigt DSC-Messungen der iPP/Böhmit-Mikrocomposites im Vergleich mit dem Nanocomposit 10D40. Die in der DSC ermittelten thermischen Übergangstemperaturen sind in Tabelle 3.19 zusammengefasst.

Tabelle 3.19: Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von D40-Nanocomposites und AOH-Mikrocomposites.

Code	Probe	T _M [°C]	T _C [°C]
RS377	iPP	164	115
RS225	10D40	165	131
RS404	10AOH20	163	123
RS405	10AOH60	163	124

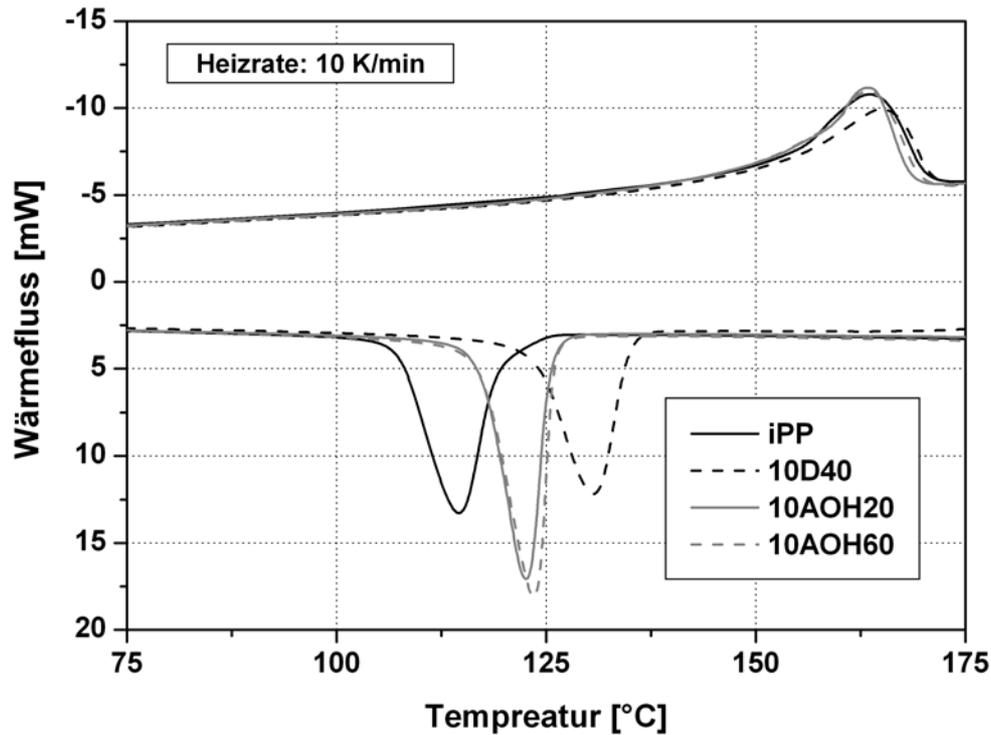


Abbildung 3.58: Darstellung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von D40-Nanocomposites und AOH-Mikrocomposites im Vergleich zu reinem iPP.

Im Vergleich mit reinem iPP zeigen auch die Mikrocomposites eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Aufgrund der geringeren Anzahl und Grenzfläche ist die Nukleierwirkung der Mikrobohmites nicht so stark ausgeprägt wie die der Nanoböhmiten. Während das D40 die Kristallisationstemperatur um 14 °C erhöht, wird durch das AOH60 nur eine Erhöhung um 9 °C erreicht.

3.3.4 Rheologisches Verhalten der Mikrocomposites

Der große Vorteil der Nanocomposites gegenüber den Mikrocomposites ist die erhöhte Anzahl an Füllstoffpartikeln bei gleichem Gewichtsanteil. Bei einer großen Anzahl von Partikeln ist die Bildung dreidimensionaler Überstrukturen wie physikalische Netzwerke begünstigt. Die Existenz solcher Überstrukturen bedingt im Allgemeinen eine Veränderung der viskosen Eigenschaften der Matrix. Aus diesem Grund wurden rheologische Untersuchungen an den mit 10 Gew.-% Mikrobohmit gefüllten iPP-Proben durchgeführt. Abbildung 3.59 zeigt den Phasenwinkel gegen den Betrag des komplexen Moduls in einem Van Gurp Plot dargestellt. Die drei Isothermen ($T = 200^{\circ}\text{C}$) von iPP und den Mikrocomposites zeigen alle eine Phasenverschiebung von ca. 86° . Zwar entspricht dieser

Wert noch keinem rein Newton'schen Verhalten, zeigt aber die geringe Elastizität der Schmelze. Der Nanocomposite zeigt zwar ebenfalls keine Perkolation, besitzt aber durch die erhöhte Anzahl an Füllstoffpartikel mit einer Phasenverschiebung von ca. 81° mehr Elastizität als die Mikrocomposites.

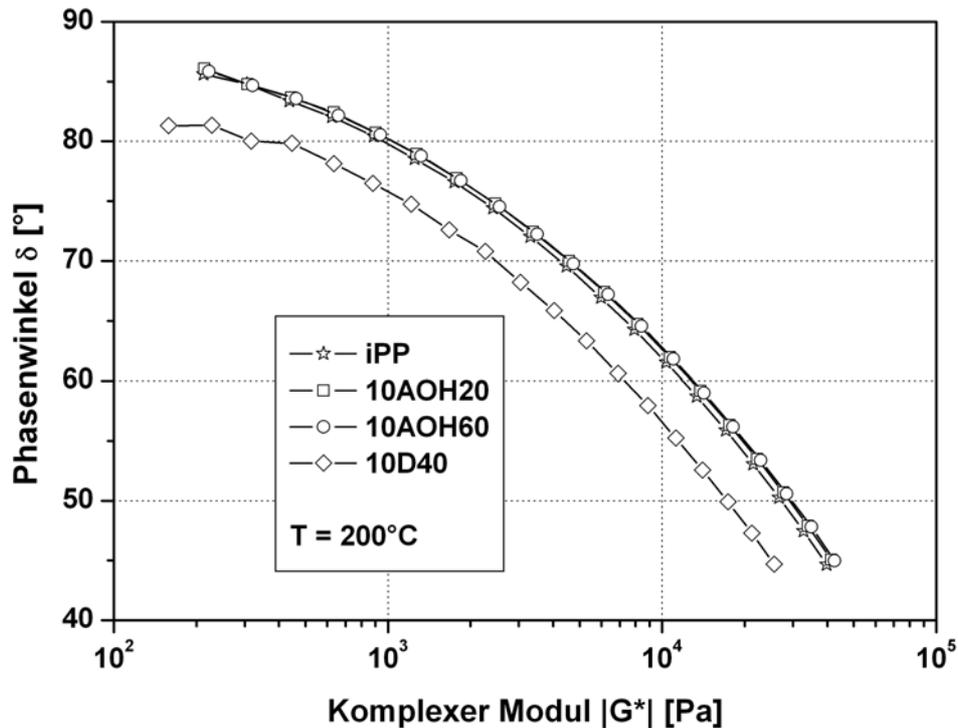


Abbildung 3.59: Darstellung des Van Gurp Plot von iPP und den iPP-Mikrocomposites auf der Basis von AOH in Abhängigkeit von der Kristallitgröße im Vergleich mit D40-Nanocomposites (10-Gew.%).

Abbildung 3.60 zeigt die durch Bildung von Masterkurven ermittelten horizontalen und vertikalen Shiftfaktoren. Auch hier sind die Temperaturverschiebungen vorwiegend horizontal, so dass sich nur die horizontalen Shiftfaktoren von 1 unterscheiden. Durch Anwendung der WLF-Gleichung, konnten durch Anlegen eines Fits die WLF-Faktoren und damit die Aktivierungsenergien des Fließens bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.20 aufgelistet.

Tabelle 3.20: WLF-Parameter (c_1 , c_2) und Arrhenius-Aktivierungsenergie (E_a) von AOH-Mikrocomposites und D40-Nanocomposites.

Code	Probe	Böhmit	Gew.-%	c_1	c_2 [°C]	E_a [kJ/mol]
RS377	iPP	-	0	$0,63 \pm 0,09$	83 ± 10	$32,5 \pm 0,8$
RS404	10AOH20	AOH20	10	$0,58 \pm 0,09$	79 ± 12	$31,4 \pm 0,1$
RS405	10AOH60	AOH60	10	$0,69 \pm 0,12$	91 ± 15	$32,4 \pm 0,3$

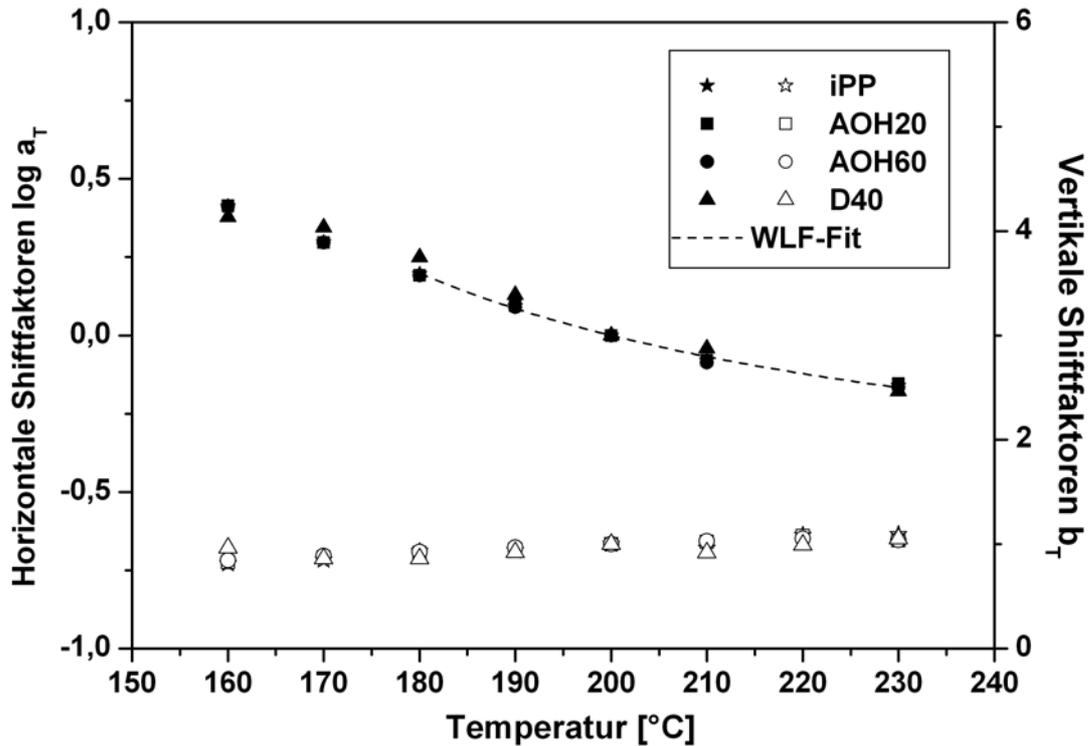


Abbildung 3.60: Darstellung der Shiftfaktoren a_T und b_T von iPP und den iPP-Mikrocomposites auf der Basis von AOH in Abhängigkeit von der Kristallitgröße im Vergleich mit D40-Nanocomposites (10-Gew.%).

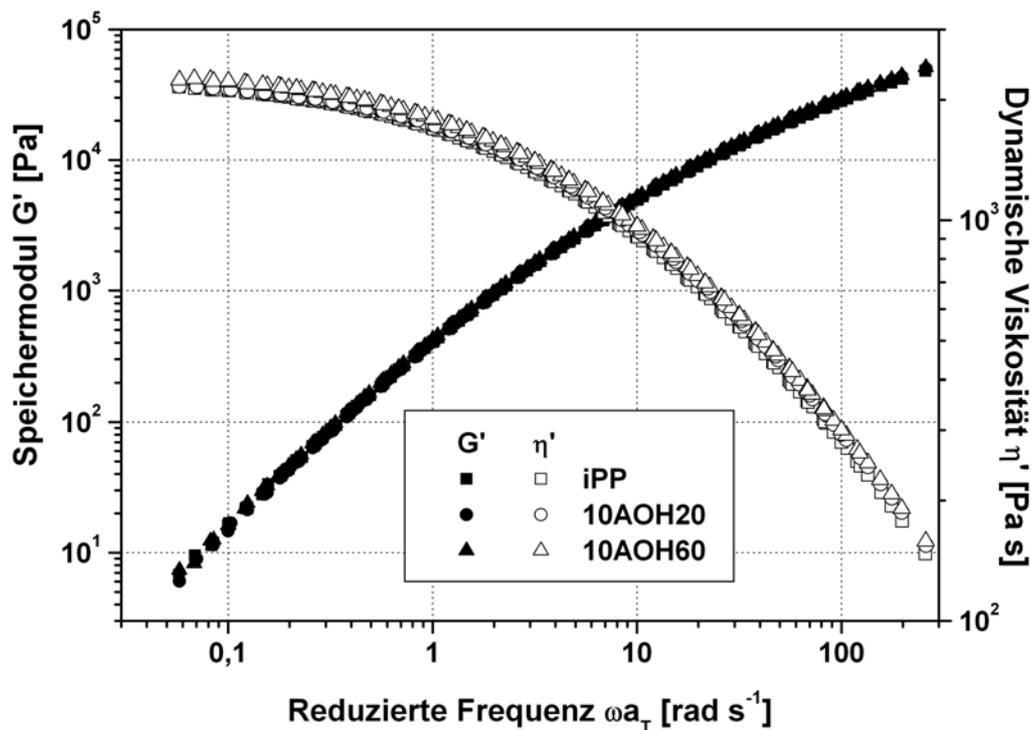


Abbildung 3.61: Darstellung des Speichermoduls und der dynamische Viskosität als Masterkurven der AOH-Mikrocomposites im Vergleich zum reinen iPP bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

Da die horizontalen Shift-Faktoren in Abbildung 3.60 recht gut zur Deckung gebracht werden können, ist es nicht verwunderlich, dass sich die Aktivierungsenergien der Mikrocomposites nicht signifikant von der reinen iPP-Matrix unterscheiden. Die durch Zug/Dehnungs-Experimenten bestimmte geringe Steifigkeitszunahme zeigt sich auch bei der Betrachtung der Masterkurve des Speichermoduls G' in Abbildung 3.61. Die beiden Mikrocomposites zeigen die gleiche Steifigkeit wie die reine iPP-Probe. Dasselbe Ergebnis zeigt sich auch bei den viskosen Eigenschaften. Durch die Verwendung der Mikroböhmiten konnte keine Erhöhung der dynamischen Viskosität im Vergleich mit reinem iPP beobachtet werden.

3.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Morphologie von iPP-Composites auf der Basis von unmodifizierten Böhmiten untersucht. Dazu wurden Böhmiten mit unterschiedlicher Kristallitgröße und Partikelgeometrie in unterschiedlichen Konzentrationen per Schmelzextrusion in die iPP-Matrix mit und ohne Phasenvermittler eingearbeitet. Durch anschließendes Spritzgießen der Composites zu Prüfkörpern, konnten die mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit sowie das thermische und rheologische Verhalten bestimmt werden. Anhand von Ultradünnschnitten der Composites, die mit Hilfe eines Mikrotoms angefertigt wurden, konnten TEM-Aufnahmen der Morphologie und damit Begründungen für das erhaltene mechanische Verhalten gemacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von nanodimensionalem Böhmit der Firma *Sasol* (DISPERAL) Erhöhungen in der Steifigkeit und der Festigkeit erzielt werden konnten. Dabei konnte kein Einfluss der Kristallitgröße der Nanoböhmiten beobachtet werden. Mit Kristallitgrößen von 10 nm bis 60 nm konnten E-Modul-Steigerungen von bis zu 30% erreicht werden. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei der Betrachtung der Zähigkeit ein wesentlicher Einfluss der Kristallitgröße. Böhmiten mit durchschnittlichen Partikelgrößen < 50 nm zeigten Versprödung während die Böhmiten mit Kristallitgrößen > 50 nm eine Verbesserung der Izod Kerbschlagzähigkeit von bis zu 18% im Vergleich mit reinem iPP zeigten. Um den Polaritätsunterschied zwischen der Matrix und dem Böhmit zu kompensieren wurde dem Nanocomposite 10 Gew.-% an Maleinsäureanhydrid gepfropftem iPP zugegeben. Die Zugabe des Phasenvermittlers führte jedoch zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie zeigte gute Übereinstimmung mit den durch die *Halpin-Tsai*-Gleichung berechneten Werten. Die dafür benötigten E-Moduln des Böhmits und

der iPP-Matrix wurden mittels Nanoindentierung anhand eines Mikrometer-dimensionierten Böhmits der Firma *Nabaltec* und einer spritzgegossenen iPP-Probe bestimmt. Mittels der *Oliver-Pharr*-Methode konnte für den Böhmit ein E-Modul von 120 GPa, für die iPP-Matrix ein E-Modul von 1,4 GPa ermittelt werden. Untersuchungen der Morphologie zeigten eine gute Dispergierung der polaren Böhmitpartikel in der unpolaren iPP-Matrix. Die durch Sprühtrocknung gebildeten Böhmit-Pulver-Agglomerate mit Durchmessern von 20 bis 25 μm , konnten durch die Scherkräfte des Extruders in Nanoagglomerate mit Durchmessern von 200 bis 400 nm fragmentiert werden. Dabei zeigte sich nur ein kleiner Unterschied im Durchmesser der Nanoagglomerate in Abhängigkeit von der Kristallitgröße, jedoch ein großer Unterschied in der Anzahl der Primärpartikel, aus denen sie bestehen. Ein Nanoagglomerat mit Primärpartikeln von 10 nm Durchmesser ist aus ca. 170-mal soviel Kristalliten aufgebaut als ein Nanoagglomerat mit Primärpartikeln von 60 nm Durchmesser. Durch den geringeren Zusammenhalt der Partikel untereinander entstehen bei Deformation der Nanocomposites mit Böhmiten < 50 nm Risse innerhalb der Agglomerate, die beim Übergang in die iPP-Matrix ein frühzeitiges Materialversagen bewirken. Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Nanocomposites wurde mittels DSC untersucht und zeigte eine bei höheren Temperaturen einsetzende Kristallisation. Durch die Anwesenheit der Böhmitpartikel wurde der Kristallisationsbereich um bis zu 14 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Die darauf zugrunde liegende Nukleierwirkung konnte auch durch AFM-Aufnahmen und Aufnahmen mit Polarisations-Lichtmikroskopie verifiziert werden. Durch die Anwesenheit der Böhmitpartikel entstand bei der Kristallisation ein Vielfaches an Kristallisationskeimen, die zu einem vermehrten Spherulitwachstum führten. Aufgrund der hohen Dichte der Spherulite war durch deren Aufeinandertreffen kein Wachstum zu großen Spheruliten mehr möglich. Durch Röntgenweitwinkelmessungen wurde gezeigt, dass auch mit der Böhmitnukleierung das iPP überwiegend in der α -Modifikation kristallisiert. Durch TGA konnte der thermische Abbau in einer Stickstoffatmosphäre verfolgt werden. Dabei zeigte sich eine marginale Erhöhung der Zersetzungstemperatur im Vergleich mit reinem iPP. Im Gegensatz dazu zeigten die Böhmit-Nanocomposites bei DTA-Messungen in Anwesenheit von Sauerstoff eine um 80% reduzierte Oxidations-Induktions-Zeit, was vermutlich mit einer Deaktivierung der Stabilisatoren durch den Böhmit begründet ist. Dennoch demonstrierten Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie eine Flammenschutzwirkung der Böhmit. Es konnte gezeigt werden, dass im Vergleich mit reinem iPP die bei der Verbrennung der Nanocomposites freiwerdende Wärme über einen längeren Zeitraum aber mit verringerter Intensität abgegeben wird. Dieses

verlangsamte Brandverhalten der Nanocomposites bewirkte zudem eine verringerte Rauchemission während der Verbrennung. Rheologische Experimente und daraus angefertigte Masterkurven wiesen bei Einbringung von 10 Gew.-% Böhmit in die iPP-Matrix eine Erhöhung der dynamischen Viskosität auf. Eine Perkolation der Partikel konnte aber unabhängig von der Kristallitgröße erst bei hohen Füllstoffkonzentrationen festgestellt werden. Durch Extrapolation der Shiftfaktoren mit geeigneten Fit-Methoden wurden die WLF-Faktoren bestimmt und daraus die Aktivierungsenergien für den Fließvorgang berechnet. Im Bereich des Fehlers konnte allerdings keine Abweichung vom reinen iPP festgestellt werden.

Aufgrund des geringen Längen-Dicken-Verhältnis der DISPERALE wurden Nanocomposites mit Böhmiten, die ein doppelt so hohes Aspektverhältnis besitzen, ebenfalls per Schmelzextrusion hergestellt. Diese zeigten jedoch keine Verbesserung der Steifigkeit und Festigkeit, da, wie TEM-Aufnahmen belegten, die nadelförmige Böhmit μm -große sphärische Agglomerate ausbildeten. Einen Vergleich von Composites mit Böhmiten, deren Primärpartikel durchschnittliche Größen im Mikrometer-Bereich besitzen, bestätigten die Erwartungen an die Nanocomposites. Mit gleichem Massenanteil konnte mit den Mikrocomposites nicht die gleiche Steigerung in Steifigkeit und Festigkeit erzielt werden, obwohl sie gut in der iPP-Matrix dispergiert als isolierte Kristallite vorliegen. Aufgrund des größeren Volumens der Kristallite steht im Vergleich mit Nanoböhmit bei gleichem Masseanteil während der Kristallisation eine verringerte Anzahl an Böhmitpartikeln zur Keimbildung zur Verfügung. Diese reduzierte Nukleierfähigkeit äußerte sich in DSC-Abkühlkurven durch eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur von nur 9 °C gegenüber 14 °C bei Benutzung des Nanoböhmits.

4 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, übt die Verteilung des Füllstoffs in der Polymermatrix einen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Werkstoffs aus. Diese ist in der Regel nicht einfach zugänglich, da das Polymer und der Füllstoff oft unterschiedliche Polaritäten besitzen. Um dennoch eine gute Dispergierung des Nanofüllstoffs in der Polymermatrix zu ermöglichen, ist es notwendig, die Verträglichkeiten des Polymers und der Füllstoffe aneinander anzupassen. In der Regel existieren drei Vorgehensweisen, die der verbesserten Kompatibilisierung dienen. Zum einen besteht bereits bei der Herstellung der Nanocomposites die Möglichkeit, auf die sich ausbildende Morphologie Einfluss zu nehmen. *Halbach* beschreibt in seiner Dissertation die Synthese von Masterbatches mittels *in-situ* Polymerisation, welche nach der Extrusion mit Matrixpolymer eine verbesserte Dispergierung als die direkte Schmelzcompounding von Füllstoff und Polymer zeigen¹⁷⁸. Aufgrund der verbesserten Dispergierfähigkeit in Lösungsmitteln konnte während der Polymerisation eine Reagglomeration der Füllstoffpartikel unterbunden werden. Eine lösungsmittelfreie und industriell attraktivere Methode stellt die Zugabe von Phasenvermittlern dar. Als Phasenvermittler finden in der Regel Copolymere Anwendung, die konstitutionelle Struktureinheiten der beteiligten Komponenten miteinander vereinen und somit für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung sowie für den Ausgleich von Polaritätsunterschieden sorgen. Durch die Verwendung von Phasenvermittlern sollte eine verbesserte Benetzbarkeit der anorganischen Partikel an die Polymermatrix gewährleistet sein, was dennoch nicht immer, wie in Kapitel 3.1.1.3 beschrieben, zum Erfolg führt. Eine elegante Methode stellt die Oberflächenmodifizierung der Füllstoffpartikel mit Tensiden dar. Tenside bzw. Emulgatoren stellen eine Stoffklasse dar, die aus einer polaren funktionellen Gruppe und einem unpolaren Rest aufgebaut sind. Durch die funktionelle Gruppe ist eine Anbindung des Tensids an die polare Oberfläche des Füllstoffs möglich, wobei der organische unpolare Rest (meist eine Alkylkette) die neue Oberfläche bildet. Durch die Abschirmung der polaren Oberfläche mit unpolaren organischen Tensiden kann der Polaritätsunterschied zwischen Füllstoff und Polymermatrix ausgeglichen werden und somit zu einer Absenkung der Oberflächenspannung führen. Dieses Prinzip wurde bereits sehr intensiv bei der Verwendung von Schichtsilikaten untersucht. Durch die Verwendung von organisch langkettigen quartären Ammoniumionen konnte die Organophilie der Schichtsilikate deutlich erhöht werden und diese dadurch in unpolaren Polymeren, wie isotaktisches Polypropylen exfoliert und homogen dispergiert

werden²⁹⁹. Da der Böhmit aufgrund seines strukturellen Aufbaus keine austauschbaren Ionen besitzt, scheitert eine einfache Austauschreaktion zur Organophilierung der Oberfläche. Aus diesem Grund hat die Firma *Sasol* ihren Herstellungsprozess von Böhmiten soweit verfeinert, dass durch Zugabe von organischen Säuren zum Reaktionsgemisch eine organische Oberflächenmodifizierung möglich ist³⁰⁰. Typische Vertreter der Tensidchemie sind die Salze von organischen Sulfonsäuren. Für den Modifizierungsprozeß der Böhmitoberflächen stellten sich zwei im Produktportfolio der Firma *Sasol* befindliche Organosulfonsäuren als geeignet heraus. Zum einen wurde ein Gemisch aus unterschiedlichen Alkylbenzylsulfonsäuren (n-C₁₀-C₁₃-Alkylbenzylsulfonsäure), Marlon AS3 (OS2), zum anderen *p*-Toluolsulfonsäure (OS1) auf der Böhmitoberfläche immobilisiert. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Oberflächenmodifizierung mit OS2³⁰¹.

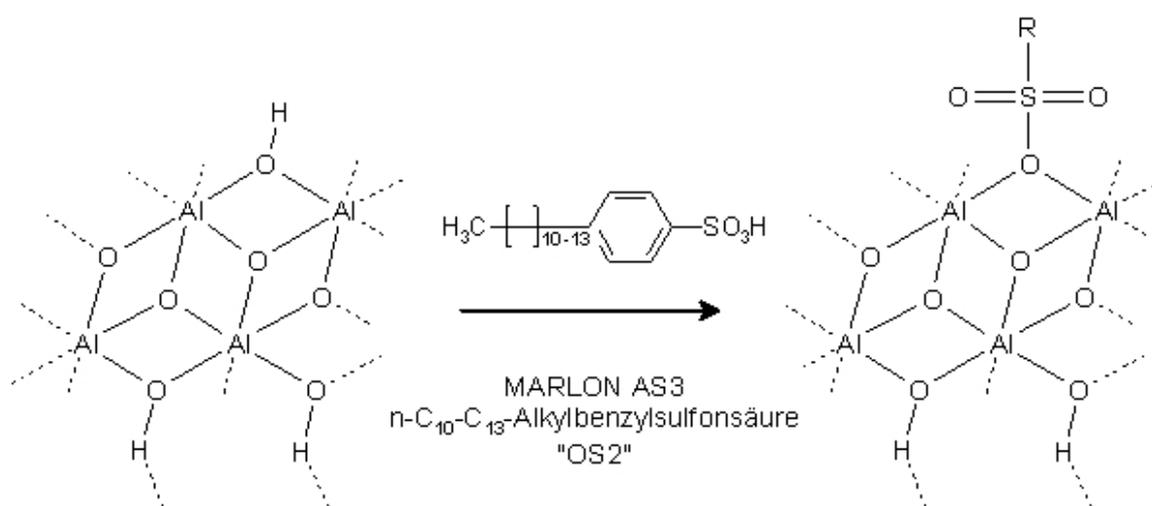


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Böhmit-Modifizierung mit Marlon AS3 (n-C₁₀-C₁₃-Alkylbenzylsulfonsäuren).

4.1 Einfluss der OS2-Modifizierung auf die Eigenschaften von iPP/Böhmit-Nanocomposites

Um den Einfluss des OS2-Reagenzes zu untersuchen, wurden drei Böhmiten mit unterschiedlichen Kristallitgrößen (10, 40 und 60 nm) mit OS2 modifiziert. Dazu wurde im Böhmitherstellungsprozess das Modifizierungsreagenz unmittelbar nach der Hydrolyse dem Reaktionsgemisch zugesetzt und anschließend der Böhmit sprühtrocknet. Abbildung 4.2 zeigt ESEM-Aufnahmen der verwendeten Organoböhmit-Pulver D10OS2 (A), D40OS2 (B) und D80OS2 (C). Es ist deutlich die durch Sprühtrocknung entstandene sphärische Struktur der Kristallitagglomerate zu erkennen. Wie die unmodifizierten Böhmiten bilden auch die Organoböhmiten Agglomerate mit Dimensionen zwischen 15 und 25 µm (vgl. Abbildung 3.1).

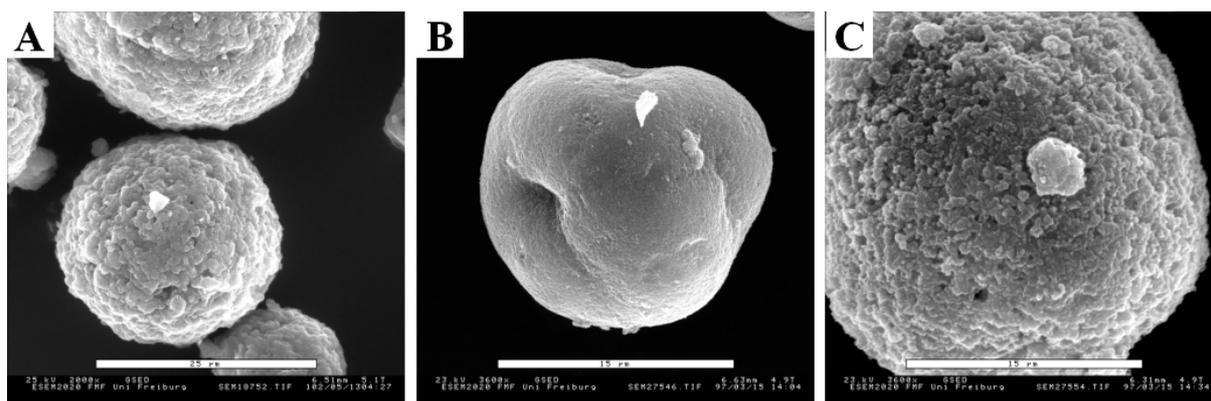


Abbildung 4.2: ESEM Pulver-Aufnahmen von OS2-modifizierten Böhmitpulvern in Abhängigkeit von der Kristallitgröße (A) D10OS2 (25 µm), (B) D40OS2 (15 µm) und (C) D80OS2 (15 µm).

Der Gewichtsanteil des Modifizierungsreagenzes OS2 auf den Nanoböhmiten wurde mittels TGA unter Stickstoffatmosphäre bestimmt. Die Ergebnisse und Informationen über die Bezeichnung der mit OS2 modifizierten Böhmit sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Bezeichnung, Kristallitgröße und Modifizierungsgrad der OS2 modifizierten Böhmit.

Handelsname	Abkürzung	Kristallit-größe [nm] ²⁵⁵	Modifizierungs- grad [Gew.-%]
DISPERAL OS2	D10OS2	10	12
DISPERAL 40 OS2	D40OS2	40	13
DISPERAL 80 OS2	D80OS2	60	14
Marlon AS3	OS2R	-	-

Abbildung 4.3 zeigt die TGA-Kurven des Modifizierungsreagenzes und der Organoböhmit im Vergleich mit den ihnen zugrunde liegenden unmodifizierten Böhmiten aus Kapitel 3.1. Die Differenz im Massenverlust zwischen unmodifiziertem und modifiziertem Böhmit der gleichen Kristallitgröße entspricht dem Gewichtsanteil des Modifizierungsreagenzes OS2. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zersetzung der Organoböhmit im Vergleich zu ihren unmodifizierten Pendanten bereits bei niedrigeren Temperaturen eintritt. Dies ist eindeutig mit der niedrigeren Zersetzungstemperatur des Modifizierungsreagenzes zu begründen. Dieses selbst zersetzt sich bereits bei ca. 250 °C. Dennoch belegen die TGA-Messungen, dass während der Verarbeitung bei 200 °C weder die Modifizierung noch die Organoböhmit sich zersetzen.

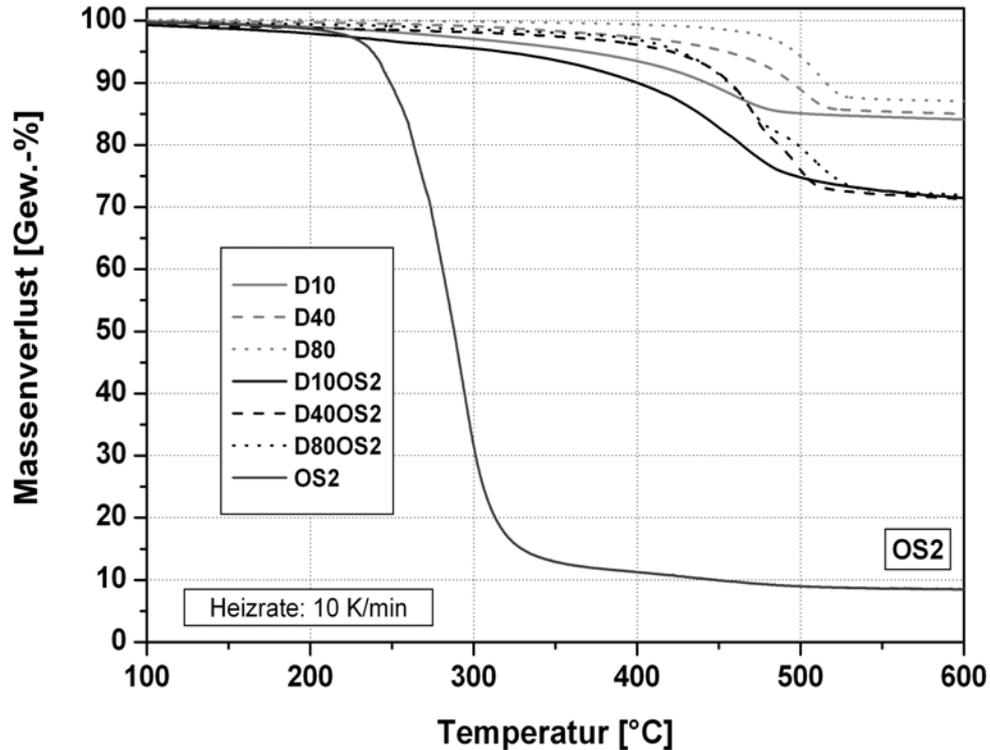


Abbildung 4.3: Thermogravimetrische Analyse von OS2-modifizierten Böhmiten im Vergleich zu unmodifizierten Böhmiten und reinem Modifizierungsreagenz OS2 zur Ermittlung des Modifizierungsgrads. Bestimmung erfolgte bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

4.1.1 Mechanische Eigenschaften von organophil modifizierten iPP-Nanocompositen

4.1.1.1 Einfluss der mit OS2 modifizierten Nanoböhmiten

Die Oberflächenmodifizierung der Nanoböhmiten führen zu einer drastischen Änderung der Grenzflächeneigenschaften zwischen iPP und Böhmit. Durch die Polaritätsveränderung der Böhmitoberfläche kann sich nicht nur die Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix verändern, sondern auch die Kohäsion der Böhmitpartikel untereinander. Um die Bedeutung der Oberflächenmodifizierung durch OS2 zu untersuchen, wurden iPP-Nanocomposites mit je 5, 10 und 20 Gew.-% der unterschiedlich großen Organoböhmiten mittels Schmelzextrusion hergestellt. Um die Nanocomposites mechanisch zu charakterisieren wurden Probenkörper für Zug/Dehnungs- und Kerbschlag-Experimente mittels Spritzguss gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 bei 200 °C angefertigt. Tabelle 4.2 zeigt eine Zusammenstellung der mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 4.2: Mechanische Eigenschaften von iPP –Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS68/12	iPP	0	1460 ± 20	32,6 ± 0,3	375 ± 30	1.7 ± 0.1
RS247	5D10OS2	5	1415 ± 10	31,7 ± 0,4	420 ± 50	1.7 ± 0.1
RS249	10D10OS2	10	1470 ± 10	31,9 ± 0,2	370 ± 40	1.9 ± 0.1
RS252	20D10OS2	20	1570 ± 30	32,1 ± 0,5	200 ± 120	1.5 ± 0.2
RS0253	5D40OS2	5	1400 ± 20	31,5 ± 0,1	>520 ^{a)}	1.7 ± 0.1
RS0254	10D40OS2	10	1400 ± 40	30,6 ± 0,6	500 ± 20	1.8 ± 0.1
RS0255	20D40OS2	20	1530 ± 20	30,6 ± 0,3	320 ± 200	2.0 ± 0.1
RS0256	5D80OS2	5	1380 ± 20	31,2 ± 0,1	>520 ^{a)}	1.8 ± 0.1
RS0257	10D80OS2	10	1430 ± 20	30,7 ± 0,4	410 ± 60	2.1 ± 0.1
RS0258	20D80OS2	20	1560 ± 10	30,2 ± 0,2	270 ± 120	2.5 ± 0.1

a) no break; die höchste Deformation, die mit der Zwick Z005 gemessen werden konnte betrug 520%.

Abbildung 4.4 zeigt die Abhängigkeit des E-Moduls von der Kristallitgröße und dem Füllstoffgehalt im relativen Vergleich mit reinem iPP. Im starken Kontrast zu den unmodifizierten Böhmiten, sind die Organoböhmit nicht befähigt, die gleiche E-Modul-Erhöhung zu erzielen. Es zeigt sich sogar, dass im Vergleich mit reinem iPP die Verwendung von 5 und 10 Gew.-% eine Erniedrigung der Steifigkeit bewirken. Erst bei einem Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% kann eine marginale Steigerung von gerade mal 5 % erreicht werden. Dabei scheint die unterschiedliche Kristallitgröße keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben. Im Bereich des Fehlers zeigen alle drei Größen dieselbe Tendenz. Dieses Verhalten der Organoböhmit ist sehr ungewöhnlich, da sich in der Regel bei Verwendung von anorganischen Füllstoffen bei diesen Konzentrationen viel höhere Steifigkeitswerte erzielen lassen. Ein kongruentes Verhalten weisen die Organoböhmit auch bei der Betrachtung der Fließspannung in Abbildung 4.5 auf. Selbst bei Konzentrationen von 20 Gew.-% ist eine Erniedrigung der Festigkeit im Vergleich mit reinem iPP zu beobachten. Dies bedeutet, dass der Organoböhmit trotz gesteigerter hydrophober Oberfläche eine verschlechterte Anbindung an die iPP-Matrix zeigt.

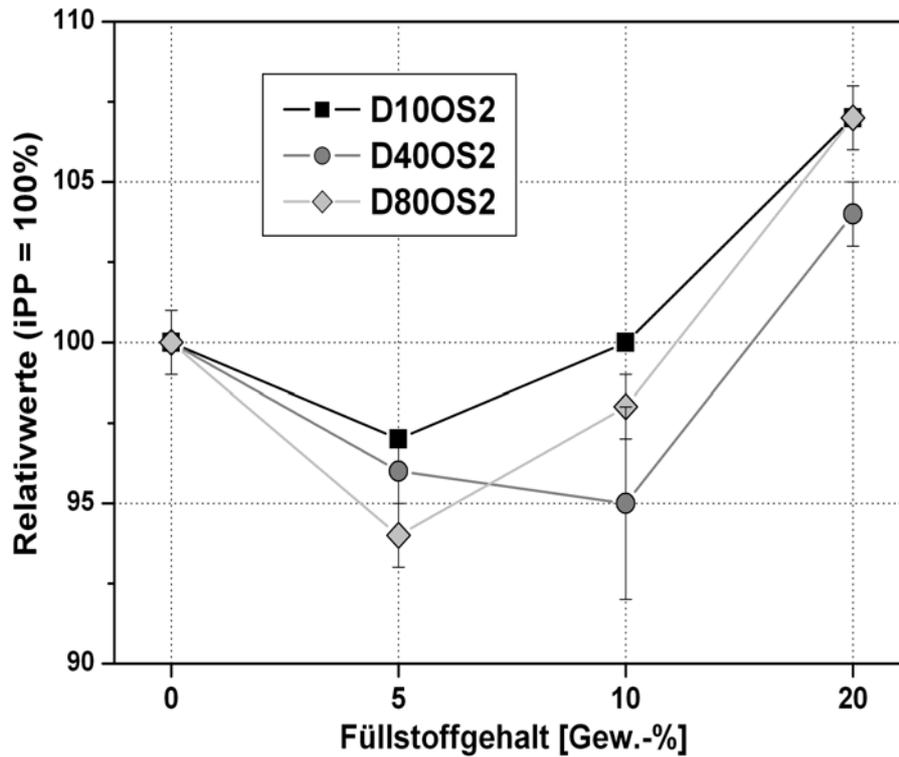


Abbildung 4.4: Darstellung des E-Moduls von iPP –Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Konzentration relativ zu reinem iPP.

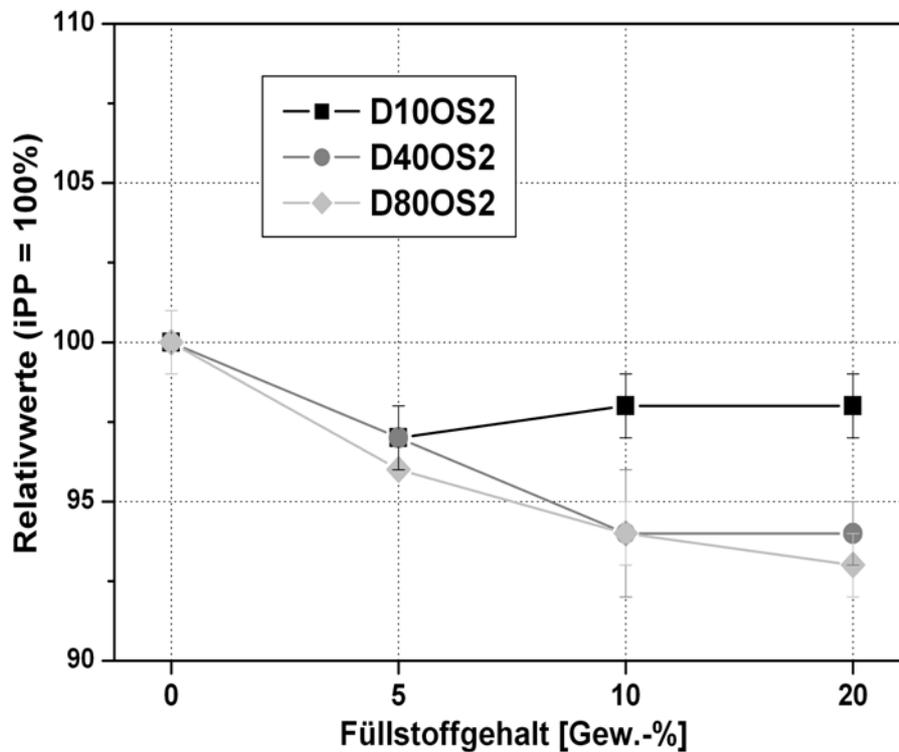


Abbildung 4.5: Darstellung der Fließspannung von iPP –Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Konzentration relativ zu reinem iPP.

Ein komplett gegensätzliches Verhalten zeigen die Organoböhmiten in den Auftragungen der Izod Kerbschlagzähigkeit (Abbildung 4.6) bzw. der Bruchdehnung (Abbildung 4.7) in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration und der Kristallitgröße. Im Gegensatz zur Steifigkeit und Festigkeit weisen die Zähigkeitswerte der Nanocomposites eine deutliche Abhängigkeit von der Kristallitgröße der Organoböhmiten auf. Während die Zugabe von kleinen Organoböhmiten mit Größen < 50 nm die Zähigkeit eher verschlechtert, konnte analog zu den unmodifizierten Böhmiten mit den großen Kristallitgrößen (60 nm) eine Steigerung der Izod-Kerbschlagzähigkeit von bis zu 45% im Vergleich mit reinem iPP erzielt werden.

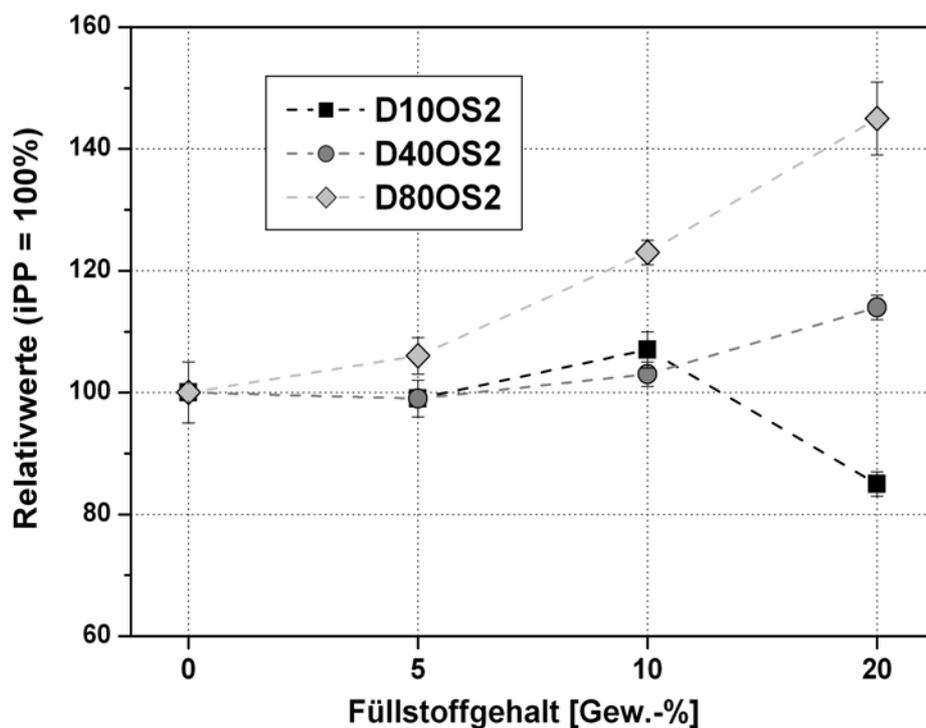


Abbildung 4.6: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeit von iPP –Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmiten in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Konzentration relativ zu reinem iPP.

Die unerwartet niedrigen Steifigkeitswerte der Nanoböhmiten für Konzentrationen unterhalb 10 Gew.-% sind begleitet von extrem hohen Werten der Bruchdehnung (Abbildung 4.7). Mit einem Füllgrad von 5 Gew.-% zeigen die Proben 5D40OS2 und 5D80OS2 sogar so große Deformationen, dass sie innerhalb der gerätebedingten Dehnungsgrenzen keinen Bruch dokumentierten. Aus diesem Grund wurde für die Auftragung der maximale Wert der Prüfmaschine von 520 % angegeben, was einer Steigerung von über 40 % gegenüber der Referenzprobe entspricht. Bei höheren Füllstoffkonzentrationen zeigt sich das übliche Verhalten für anorganische Füllstoffe. Mit 20 Gew.-% zeigen alle unterschiedlich großen

Organoböhmit eine Reduzierung der Bruchdehnung im Vergleich mit reinem iPP. Analog zur Izod-Kerbschlagzähigkeit zeigen die kleineren Partikel eine intensivere Verschlechterung als die großen Partikel.

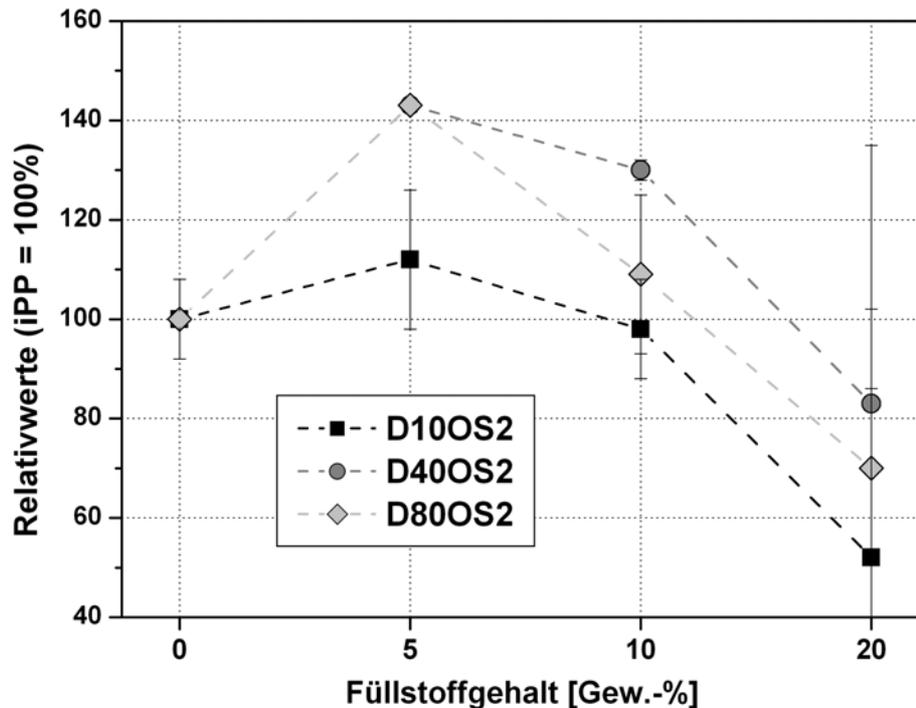


Abbildung 4.7: Darstellung der Bruchdehnung von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Konzentration relativ zu reinem iPP.

Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur wurde mittels DMTA untersucht. Abbildung 4.8 zeigt das Speichermodul E' und das Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Konzentration an D10OS2. Wie schon durch Zug/Dehnungs-Experimente demonstriert, ist es durch Verwendung der OS2-modifizierten Böhmit als Nanofüllstoff nicht möglich, die Steifigkeit der Matrix signifikant zu erhöhen. Mit zunehmender Temperatur zeigen die D10OS2-Nanocomposite oberhalb des T_g sogar einen stärkeren Abfall im Speichermodul als das reine ungefüllte iPP. Interessant ist der Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die Entwicklung des Verlustmoduls. Bis zu einem Füllgrad von 10 Gew.-% liegen die Kurven unterhalb der Referenzprobe iPP. Erst ab einer Konzentration von 12,5 Gew.-% D10OS2 sind die viskosen Eigenschaften deutlich oberhalb dem reinen iPP. Hinzu kommt, dass wie in Tabelle 4.3 angegeben, das E'' -Maximum der gefüllten iPP-Proben im Vergleich mit reinem iPP zu höheren Temperaturen verschoben ist. Aufgrund der geringen Temperaturdifferenzen von ca. 2°C kann aber noch nicht von einer signifikanten Änderung des Glasübergangs ausgegangen werden. Das scheinbar nicht abweichende Verhalten der

Probe 10D10OS2 ist dadurch zu erklären, dass im Zuge des Vergleichs der Kristallitgröße diese Probe zu einem anderen Zeitpunkt vermessen wurde. Korrekterweise müsste die Darstellung dieser Probe im Vergleich mit reinem iPP der gleichen Versuchsreihe dargestellt werden.

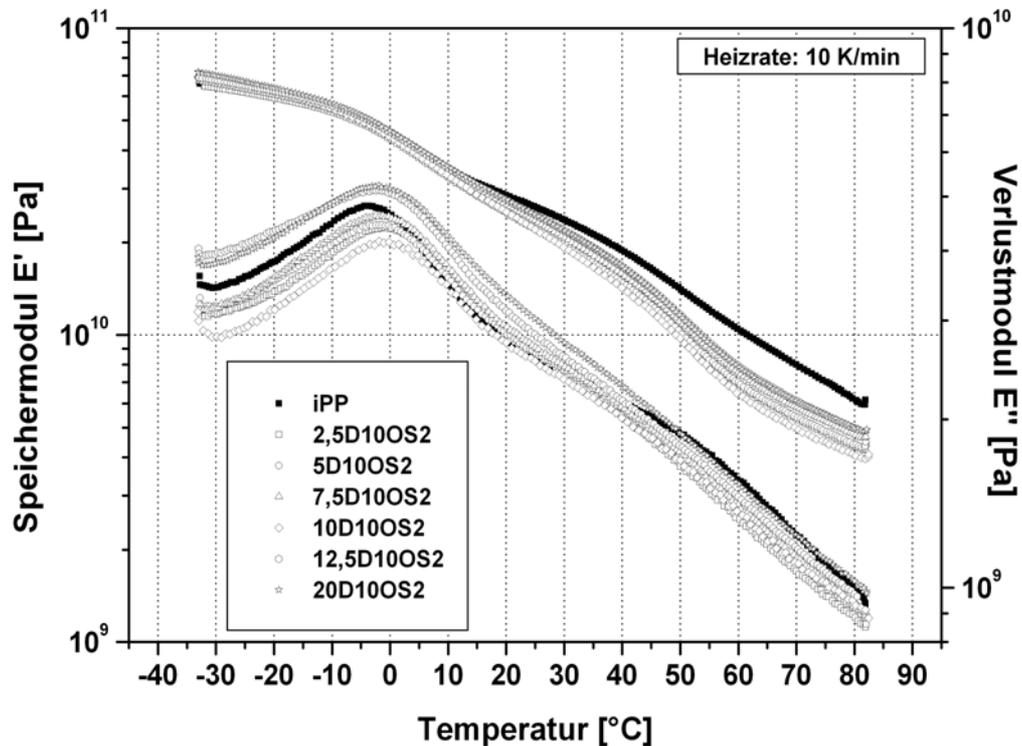


Abbildung 4.8: Darstellung der Dynamisch-mechanisch-thermischen Eigenschaften von iPP –Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration im Vergleich mit reinem iPP.

Tabelle 4.3: Glasübergangstemperaturen der iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit.

Code	Probe	Böhmit	[Gew.-%]	$T_g(E')$ [°C]	$T_g(E'')$ [°C]	$T_g(\tan \delta)$ [°C]
RS68/12	iPP	-	0	-1,3	-3,7	2,2
RS246	2,5D10OS2	D10OS2	2,5	01,1	-1,0	7,3
RS247	5D10OS2	D10OS2	5	0,3	-1,4	7,3
RS248	7,5D10OS2	D10OS2	7,5	1,2	-2,4	7,0
RS250	12,5D10OS2	D10OS2	12,5	-0,1	-1,9	7,1
RS252	20D10OS2	D10OS2	20	-1,8	-2,0	7,4
RS68/12	iPP	-	0	-0,6	-1,7	7,0
RS249	2,5D10OS2	D10OS2	10	0,5	-1,9	7,3
RS254	2,5D10OS2	D40OS2	10	0,6	0,0	7,4
RS257	2,5D10OS2	D80OS2	10	0,2	-1,9	7,3

Der Einfluss der Kristallitgröße auf die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 4.9 veranschaulicht. Bei Betrachtung des Speichermoduls konnte kein signifikanter Unterschied durch die Verwendung unterschiedlich großer Böhmitpartikel beobachtet werden. Im Gegensatz dazu besteht ein deutlicher Einfluss der Kristallitgröße auf das Verlustmodul. Analog zu den Krebschlagzähigkeitsexperimenten konnte bei den größeren Partikeln mit einem Durchmesser von 60 nm eine erhöhte Fähigkeit zur Energiedissipation festgestellt werden. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 50 °C erfährt das Verlustmodul des reinen iPP ein zweites lokales Maximum während das Verlustmodul der Nanocomposites diese nicht zeigt und weiter stetig abnimmt. Dadurch kommt es zum Schnittpunkt der Kurven und zu einem Absinken der Verlustmodule unter den des reinen iPP's. Das zweite lokale Maximum des iPP wird der α_c -Relaxation zugeordnet³⁰². Unter der α_c -Relaxation wird ein intramolekularer Umformungsprozess verstanden, bei dem sich helixförmige Segmente verschiedener Länge und entgegengesetztem Drehsinn umorganisieren³⁰³. Wie in Kapitel 4.1.4.1 noch detaillierter beschrieben wird, ist der Kristallisationsprozess der DOS2-Nanocomposite von dem des reinen iPP abweichend, so dass es nicht zu der Entstehung der für die α_c -Relaxation verantwortlichen Inhomogenitäten kommt.

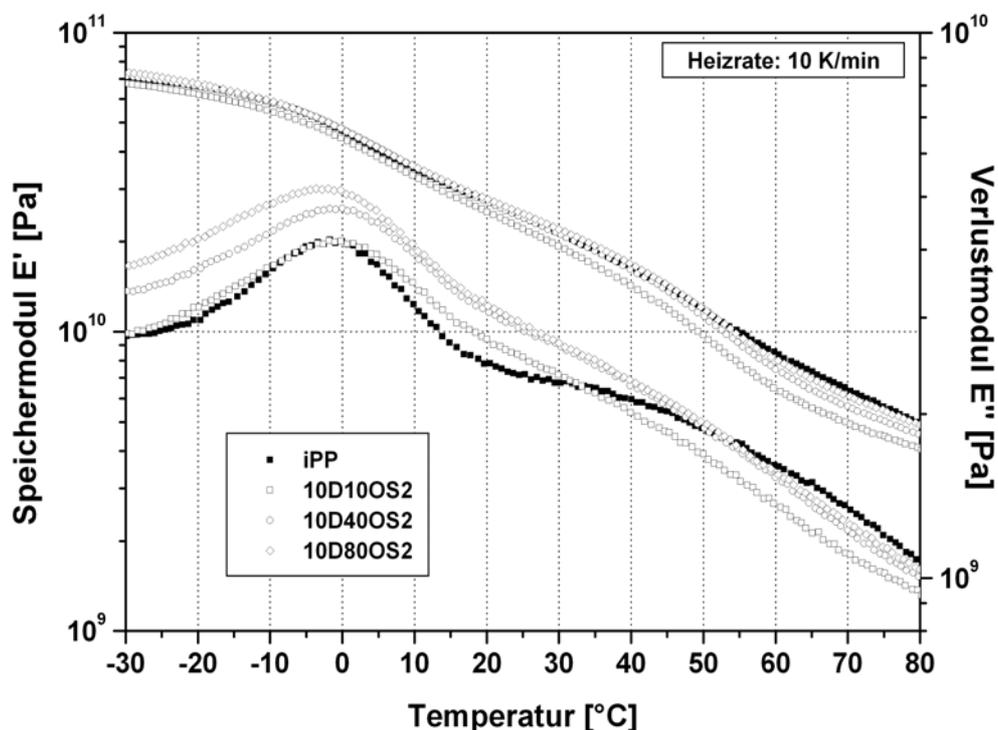


Abbildung 4.9: Darstellung der dynamisch-mechanisch-thermischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (je 10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

4.1.1.2 Einfluss des Modifizierungsreagenzes OS2

Um den Einfluss des OS2-Reagenzes auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden zusätzlich zum Vergleich iPP-Composite mit 1, 5 und 10 Gew.-% OS2-Reagenz mittels Schmelzextrusion hergestellt. Dazu wurde das OS2 in Aceton gelöst und mit iPP-Pulver vermengt. Anschließend konnte das Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung bei verminderten Druck abgetrennt und das pulverförmige Gemisch schmelzcompoundiert werden. Nachfolgend wurden analog zu den Böhmit-Nanocomposites Probenkörper mittels Spritzguss gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 bei 200 °C angefertigt. Die Ergebnisse der mechanischen Evaluierung sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.4: Mechanische Eigenschaften der iPP-Composite auf der Basis von Marlon AS3 (OS2) in Abhängigkeit von der Konzentration.

Code	Probe	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0397	iPP	0	1515 ± 40	33,7 ± 0,6	250 ± 50	1,8 ± 0,1
RS0398	1OS2	0	1350 ± 10	31,6 ± 0,3	180 ± 30	1,6 ± 0,1
RS0399	5OS2	0	1270 ± 20	30,1 ± 0,2	220 ± 40	1,9 ± 0,1
RS0400	10OS2	0	1250 ± 10	29,3 ± 0,2	100 ± 40	2,1 ± 0,1

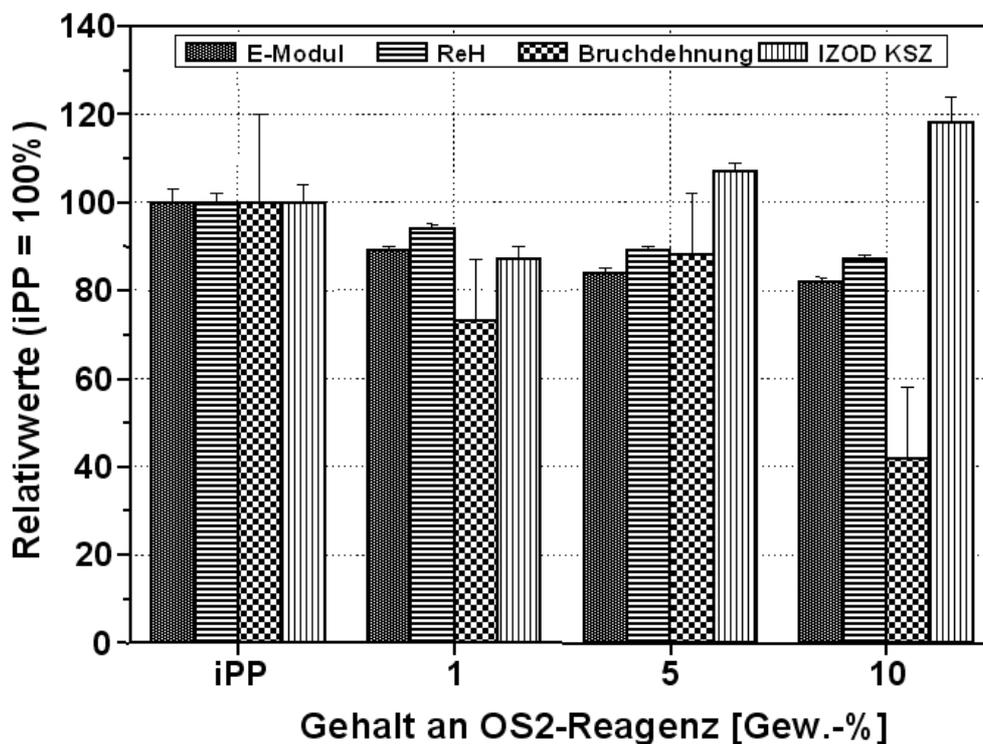


Abbildung 4.10: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Composite auf der Basis von Marlon AS3 (OS2) in Abhängigkeit von der Konzentration relativ zu reinem iPP.

Abbildung 4.10 zeigt die mechanischen Eigenschaften relativ zum reinen iPP in einem Balkendiagramm. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung des reinen Modifizierungsreagenzes OS2 eine Verschlechterung des E-Moduls, der Fließspannung und der Bruchdehnung zur Folge hat. Lediglich die Zähigkeit verzeichnet eine Verbesserung. Der Vergleich der Organoböhmiten zeigt deutlich, dass die geringen Steifigkeits- und Festigkeitswerte auf den Einfluss des Modifizierungsreagenzes zurückzuführen sind, nicht aber die ungewöhnlich hohen Deformationen.

4.1.2 Morphologische Untersuchungen der iPP/Organoböhmit-Nanocomposites

Die Morphologie der iPP/Organoböhmit-Nanocomposites wurde an Ultradünnschnitten mittels TEM untersucht. Im Gegensatz zu den unmodifizierten Böhmiten aus Kapitel 3.1.2 formen die Organoböhmiten viel kleinere Agglomerate mit Dimensionen zwischen 20 und 100 nm, was nahezu den Ausmaßen einzelner separierter Kristallite entspricht. Offensichtlich ist die Scherkraft des Extruders stark genug um die OS2-Organoböhmiten sehr effektiv zu deagglomerieren. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, dass OS2-Organoböhmiten sich sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol dispergieren lassen. Mit steigender Kristallitgröße vergrößern sich auch die Organoböhmit-Agglomerate. Während der Nanocomposit 10D10OS2 (Abbildung 4.11) noch Agglomerate mit Dimensionen von 20 bis 100 nm bildet, erhöht sich der durchschnittliche Durchmesser der Agglomerate bei 10D40OS2 (Abbildung 4.12) bereits auf 200 nm und schließlich auf 300 nm für 10D80OS2 (Abbildung 4.13). Dabei nimmt die Anzahl der Kristallite, die das Agglomerat bilden kontinuierlich ab. Sind es im Durchschnitt bei 10D10OS2 pro Agglomerat noch 20 Kristallite, reduziert sich diese Anzahl auf 3-5 Kristallite in der Probe 10D80OS2. Da die Anbindung des Füllstoffs, ausgedrückt durch die Fließspannung, gegenüber den Nanocompositen mit unmodifizierten Böhmiten erniedrigt ist, ist nicht der Polaritätsausgleich durch die Oberflächenmodifizierung für die verbesserte Dispergierung verantwortlich. Vermutlich ist durch das OS2 der Zusammenhalt der Partikel untereinander geschwächt, so dass durch die angelegte Scherung die Organoböhmiten leichter zu deagglomerieren und damit besser in der iPP-Matrix zu verteilen sind.

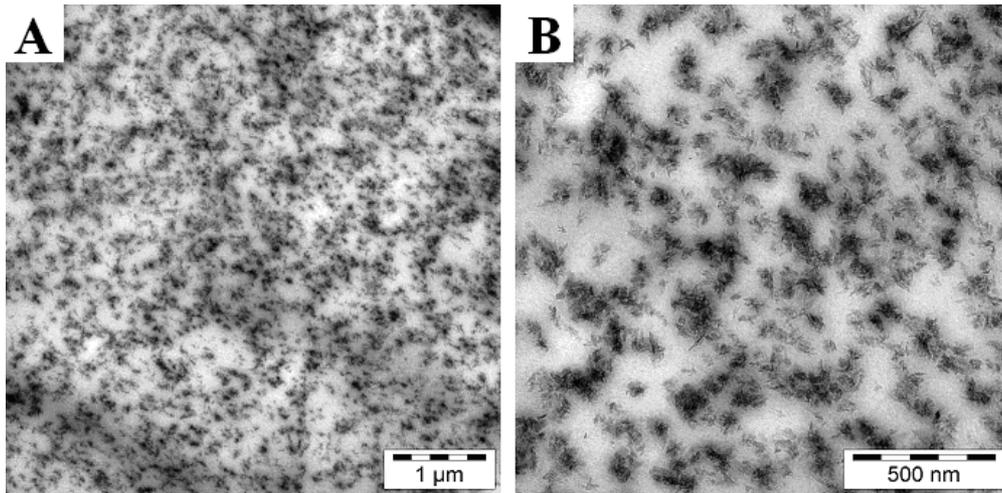


Abbildung 4.11: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 1 μm; B) 500 nm.

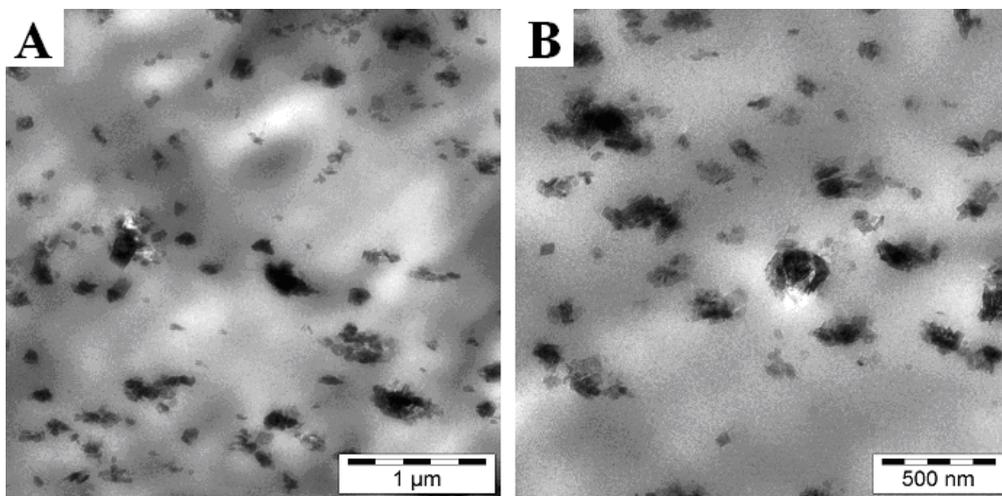


Abbildung 4.12: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 1 μm; B) 500 nm.

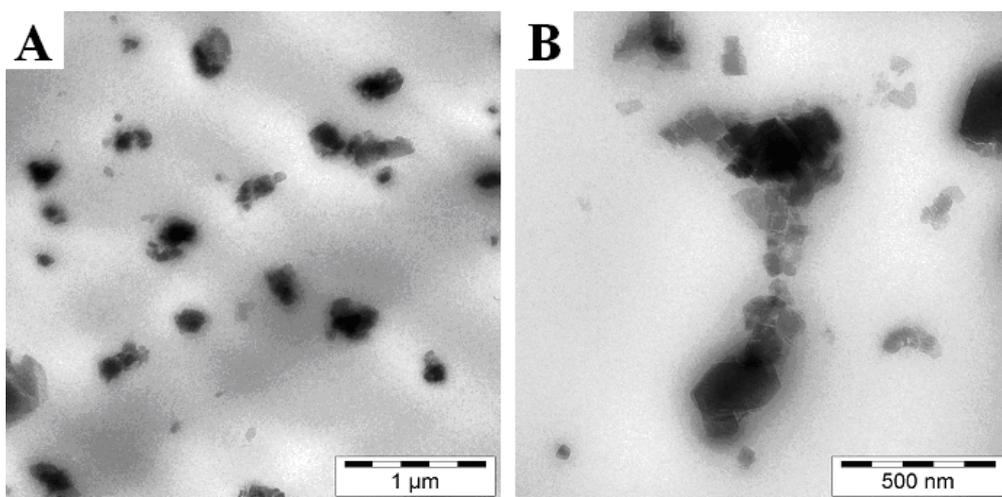


Abbildung 4.13: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D80OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. A) 1 μm; B) 500 nm.

4.1.3 Mikromechanische Untersuchungen

Um die extrem hohen Bruchdehnungen der OS2-modifizierten Böhmit-Nanocomposites zu verstehen, ist es notwendig, Kenntnis über die mikromechanischen Prozesse während der Deformation zu haben. Aus diesem Grund wurden dünne Bruchflächen aus deformierten Probenkörpern der Probe 5D80OS2 mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) untersucht. Die Experimente orientieren sich dabei an der von Kim und Michler veröffentlichten Vorgehensweise³⁰⁴⁻³⁰⁸. Ausschlaggebend für die mikromechanischen Prozesse ist die Adhäsion zwischen dem Füllstoffpartikel und der ihn umgebenden Matrix^{309, 310}. Existiert wie in diesem Fall weitgehend keine oder nur eine geringe Anbindung, treten Spannungskonzentrationen an den Phasengrenzflächen auf. Durch das Anlegen einer geringen mechanischen Belastung werden die Modifikatorteilchen aufgrund der Spannungskonzentration um sie herum leicht in Richtung der Zugbeanspruchung verformt. Wenn die Spannung dann einen kritischen Wert erreicht, kommt es zur Ablösung der Matrix vom Füllstoff und damit zur Hohlräumbildung (vgl. Schema 4.1A)^{263, 311}. Abbildung 4.14 zeigt REM-Aufnahmen von Bruchflächen (Tieftemperatur-Sprödbbruch) der Probe 5D80OS2, die um 0,25% deformiert wurden. Es ist deutlich die Hohlräumbildung im Umkreis der Nanopartikel zu erkennen. Bei fortschreitender Deformation wachsen die Hohlräume, wobei sie selbst deformieren und durch Matrixstege räumlich voneinander getrennt werden (Schema 4.1B). Wie Abbildung 4.15 veranschaulicht, werden die Matrixstege dabei plastisch deformiert, wobei die Verstreckung bis zur Fibrillierung reichen kann. Beide Prozesse, Hohlräumbildung und Verstreckung der Matrixstege, bewirken effektiv eine Dissipierung der Deformationsenergie über das ganze Probenvolumen.

Damit die genannten energieabsorbierenden und damit für hohe Bruchdehnungen erforderlichen mikromechanischen Prozesse eintreten, müssen drei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen dürfen keine großen Agglomerate auftreten, da sonst wie in Abbildung 3.25A beschrieben, Risse innerhalb der Agglomerate entstehen, die bei Eintritt in die Polymermatrix zur Rissfortpflanzung führen. Zum anderen muss eine homogene räumliche Verteilung der Füllstoffpartikel in der Polymermatrix gewährleistet sein. Bei schlechter Dispergierung kann es zur Koaleszenz benachbarter Hohlräume und damit zur Initiierung von Rissen überkritischer Länge kommen (vgl. Schema 4.1B). Als dritter Punkt ist eine enge Teilchengrößenverteilung erforderlich³¹². Sind die Füllstoffteilchen zu groß, kann es bereits durch die Hohlräumbildung zu Löchern bruchgefährlicher Längen kommen.

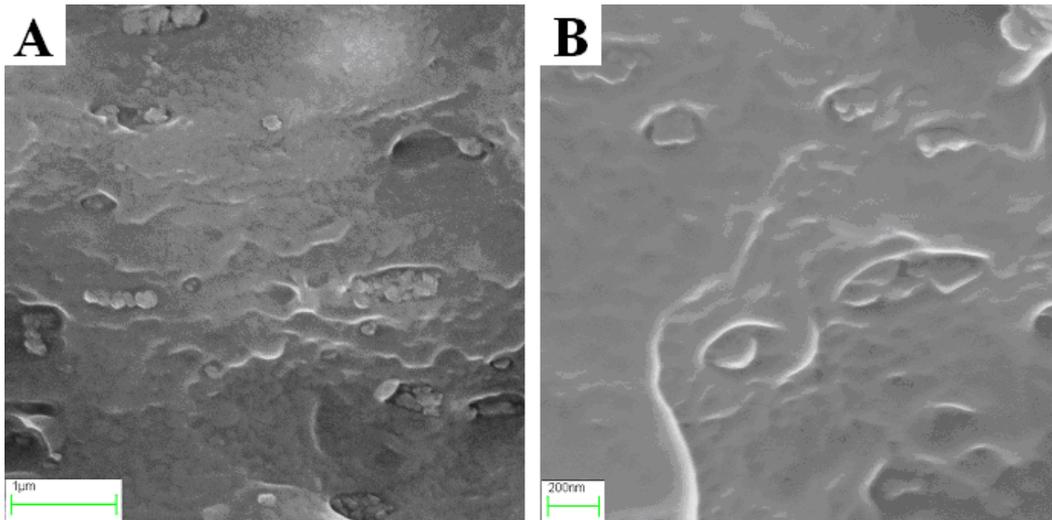
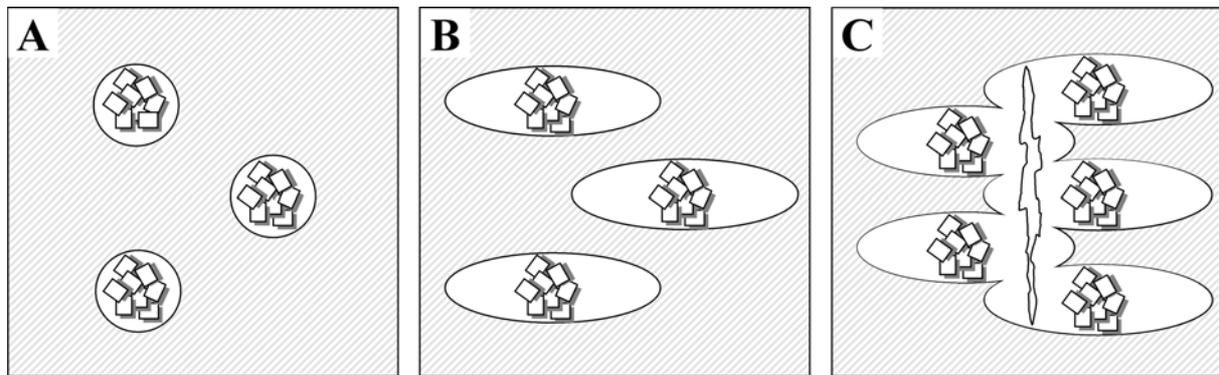


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von deformierten Prüfkörpern (0,25 %) der Probe 5D80OS2 (5 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten (Dehnungsrate von 1 mm/min). (A) 1 µm; (B) 200 nm.



Schema 4.1: Mikromechanische Prozesse während der Deformation: (A) Hohlräumenstehung durch Phasenseparation; (B) Fortschreitende Dehnung mit Expansion der Hohlräume; (C) Rissbildung durch Koaleszenz der Hohlräume.

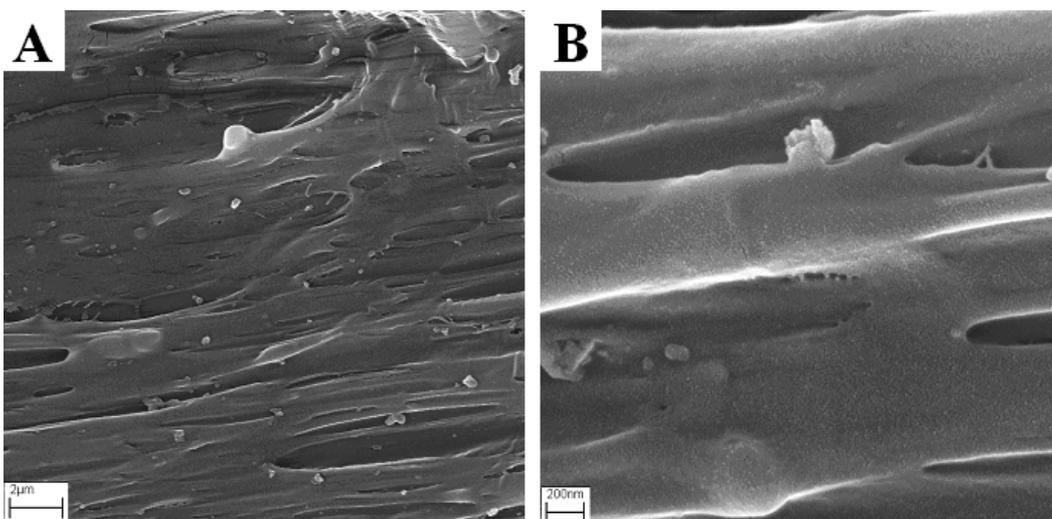


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von deformierten Prüfkörpern (200 %) der Probe 5D80OS2 (5 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten (Dehnungsrate von 50 mm/min). (A) 1 µm; (B) 200 nm.

Das Deformationsverhalten der OS2-Organoböhmit-Nanocomposites unterscheidet sich grundlegend von dem des reinen iPP. Abbildung 4.16 zeigt die Oberflächen von gedehnten Prüfkörpern der Probe 5D80OS2 und von reinem iPP. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Deformation von reinem iPP die Fibrillenbildung im Vergleich zu der der Probe mit 5 Gew.-% D80OS2 nicht so stark ausgeprägt ist.

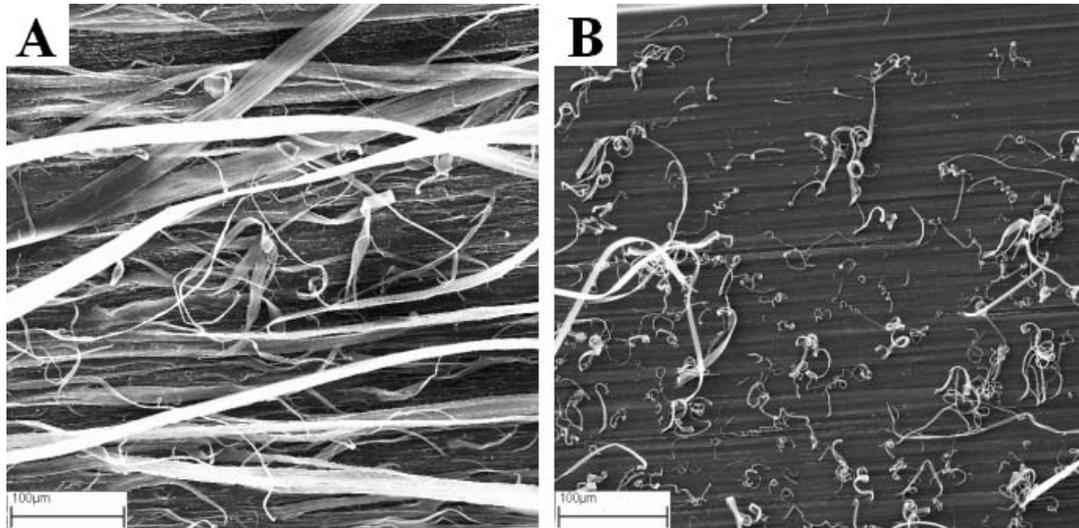
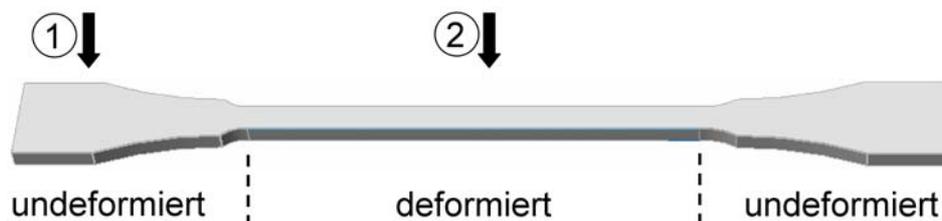


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen der Oberflächen von deformierten Prüfkörpern. (A) 5D80OS2 (100 µm) und (B) reines iPP (100 µm).

Das unterschiedliche Dehnverhalten zeigt sich auch bei der Betrachtung der kristallinen Anteile im Polymer vor und nach der Deformation. Um den Kristallisationsgrad zu bestimmen, wurden den jeweiligen Prüfkörpern wie in Schema 4.2 dargestellt Proben aus dem undeformierten (Position 1) und deformierten (Position 2) Bereich entnommen und mittels DSC analysiert.



Schema 4.2: Beschreibung der Position der Probenentnahme zur Bestimmung des Kristallisationsgrads bei deformierten Proben.

Tabelle 4.5 zeigt die Schmelzenthalpien der ersten Aufheizkurve und die daraus berechneten Kristallisationsgrade der undeformierten und gedehnten Proben.

Tabelle 4.5: Schmelzenthalpien und Kristallisationsgrade der undeformierten- und gedehnten Prüfkörper von iPP und D80OS2-Nanocomposites.

Code	Probe	Position Schema 4.2	Zustand	$\Delta H_{M10}^{100\% \text{ a)}$ [J/g]	$\alpha^{\text{b)}$ [%]
RS68/12	iPP	1	undeformiert	90,7	44
RS68/12	iPP	2	deformiert	92,5	45
RS256	5D80OS2	1	undeformiert	86,0	42
RS256	5D80OS2	2	deformiert	105,0	51

a) Die Schmelzenthalpie ΔH_{M10} wurde auf 100% iPP hochgerechnet.

b) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert von 207 J/g für ein 100% kristallines iPP angenommen²⁵⁷.

Beim reinen iPP zeigt sich durch die Deformation partielle Ausrichtung der Polymerketten und damit Dehnkristallisation, was sich in einem leichten Anstieg im Kristallisationsgrad äußert. Wie beschrieben liegt bei der Deformation der OS2-Organoböhmit gefüllten Nanocomposites ein anderer mikromechanischer Prozess vor. Durch die hohen Dehnungen kommt es zur Verstreckung der gebildeten Matrixstege und damit zur Bildung von Fibrillen. Durch die Fibrillenbildung existiert ein hoher Grad an paralleler Ausrichtung der Polymerketten und damit ein Anstieg der kristallinen Anteile im Polymer um 9 % auf zu einem Kristallisationsgrad von 51%.

4.1.4 Thermische Eigenschaften

Durch die überlegte Auswahl des Modifizierungsreagenzes ist es möglich, das thermische Verhalten der Füllstoffe und damit auch deren Composites zu steuern³¹³. Leszczynska et al.³¹⁴ beschreibt, wie sich die thermische Stabilität von iPP/Montmorillonit-Nanocomposites mit der Konstitution der organischen Modifizierung verändern kann. Um den Einfluss von OS2 als Modifizierungsreagenz zu analysieren, wurden die mit OS2-modifizierten Böhmit-Nanocomposites mittels TGA und DSC untersucht.

4.1.4.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Mittels DSC konnte analog zu den unmodifizierten Böhmit-Nanocomposites in Kapitel 3.1.3.1 das Schmelz- und Kristallisationsverhalten untersucht werden. Um den Einfluss der Kristallitgröße zu bestimmen, wurden von den verschiedenen Größen (10, 40 und 60 nm) die Proben mit einem Füllstoffanteil von 10 Gew.-% Organoböhmit verwendet. Tabelle 4.6 fasst

die aus der DSC ermittelten Ergebnisse, die mit einer Abkühl- bzw. Aufheizrate von 10 K/min gemessen wurden, zusammen.

Tabelle 4.6: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	T _M [°C]	T _C [°C]	ΔH _{M10} ^{100% a)} [J/g]	α ^{b)} [%]
RS68/12	iPP	164	117	82,2	40
RS249	10D10OS2	162	113	81.9	40
RS254	10D40OS2	164	112	81.6	39
RS257	10D80OS2	163	114	79.0	38

a) Die Schmelzenthalpie ΔH_{M10} wurde auf 100% iPP hochgerechnet

b) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert von 207 J/g für ein 100% kristallines iPP angenommen²⁵⁷.

Abbildung 4.17 zeigt die zweite Aufheiz- und Abkühlkurve der mit 10 Gew.-% Organoböhmit gefüllten Nanocomposites. Im Bereich der Fehlertoleranz zeigen alle Proben dieselbe Schmelztemperatur wie das reine iPP.

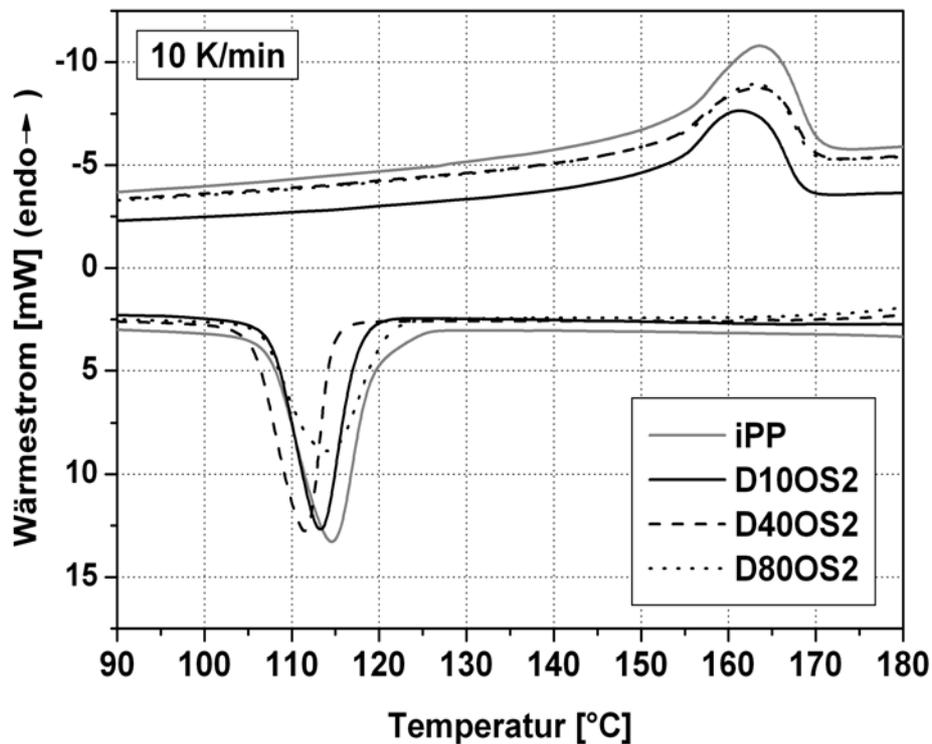


Abbildung 4.17: Darstellung der DSC-Messungen von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Es konnte eine Erniedrigung der Kristallisationstemperaturen um bis zu 5 °C beobachtet werden. Dies wird auch bei der Betrachtung des Kristallisationsgrad deutlich. Mit

zunehmender Kristallitgröße verringern sich die kristallinen Anteile im Polymer von 40% auf 38 %. Dieses Kristallisationsverhalten steht im völligen Kontrast zu den Nanocomposites, die auf unmodifizierten Böhmiten basieren. Diese zeigen eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur und damit die Fähigkeit isotaktisches Polypropylen zu nukleieren. Um die gleiche Nomenklatur zu verwenden, müsste die Inhibition der Kristallisation durch die OS2-Organoböhmit als „Antinukleierung“ bezeichnet werden.

Durch die „Antinukleierung“ zeigt sich ein komplett anderes Bild im polarisierten Lichtmikroskop. Abbildung 4.18 zeigt die durch polarisiertes Licht sichtbare Polymer-Spherulite des Nanocomposite 10D40OS2 (A) und des reinen iPP (B). Im Vergleich mit ungefülltem iPP entsteht bei der Kristallisation der DOS2-Nanocomposites eine geringere Anzahl an Kristallisationskeime. Durch die geringere Keimdichte steht den wachsenden Spheruliten mehr Platz zur Verfügung wodurch sie sehr viel großflächigere Dimensionen erreichen können. Auf diese Weise kommt es zu iPP-Spheruliten, deren Durchmesser bis zu 1 mm betragen.

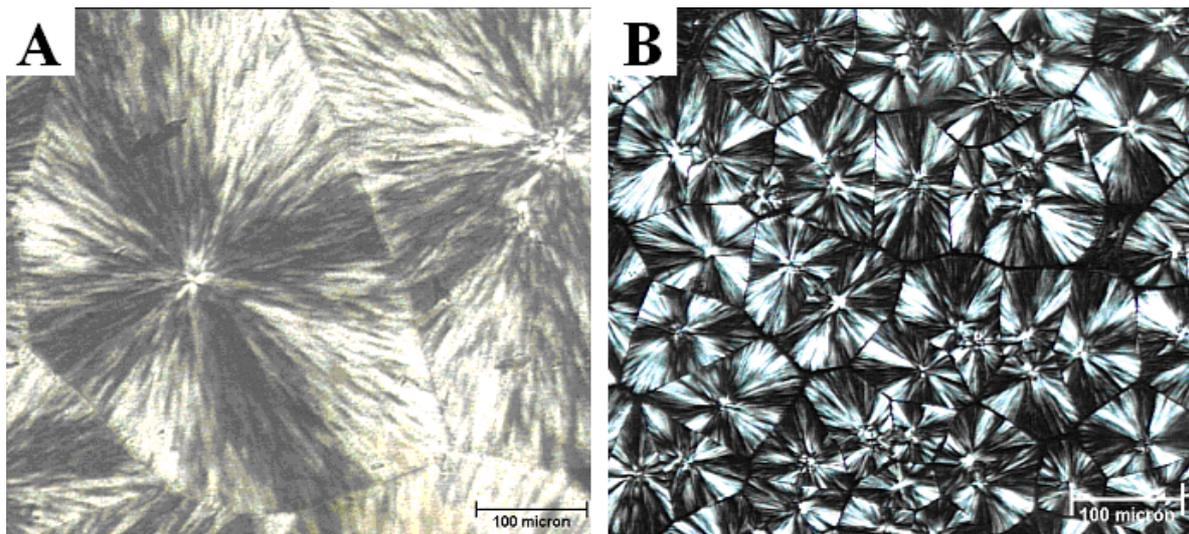


Abbildung 4.18: Polarisierte lichtmikroskopische Aufnahmen von (A) iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS2 (10 Gew.-%) und (B) reinem iPP nach isothermischer Kristallisation bei 140°C (Maßstab: je 100 µm).

Bei der Diskussion um den Einfluss von organophil modifizierten Füllstoffen in Nanocomposites muss immer berücksichtigt werden, dass es sich um ein zusammengesetztes System aus zwei Komponenten handelt. In dem hier diskutierten System handelt es sich um die Komponenten Böhmit und dem Modifizierungsreagenz *p*-Alkylbenzylsulfonsäure (*p*-AS). Um herauszufinden, ob nur eine oder die Synergie aus beiden Komponenten für die thermischen Eigenschaften verantwortlich ist, wurden Composite mit 1, 5 und 10 Gew.-%

p-AS ebenfalls mittels DSC untersucht. Tabelle 4.7 gibt einen Überblick über die durch DSC ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 4.7: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) in Abhängigkeit von der Konzentration.

Code	Probe	<i>p</i> -AS [Gew.-%]	T _M [°C]	T _C [°C]	ΔH _{M10} ^{100% a)} [J/g]	α ^{b)} [%]
RS377	iPP	0	164	115	89,4	43
RS398	1 <i>p</i> -AS	1	163	112	83,9	40
RS399	5 <i>p</i> -AS	5	164	112	82,3	40
RS400	10 <i>p</i> -AS	10	162	112	83,3	40

a) Die Schmelzenthalpie ΔH_{M10} wurde auf 100% iPP hochgerechnet

b) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert von 207 J/g für ein 100% kristallines iPP angenommen²⁵⁷.

Abbildung 4.19 zeigt DSC-Kurven von iPP das 1, 5 und 10 Gew.-% *p*-AS enthält. Auch hier sind die exothermen Kristallisationspeaks zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dabei ist auffällig, dass bereits 1 Gew.-% *p*-AS genügt um die „Antinukleierung“ zu bewirken. Eine höhere Konzentration an *p*-AS verursacht keine weitere Verschiebung zu noch tieferen Temperaturen.

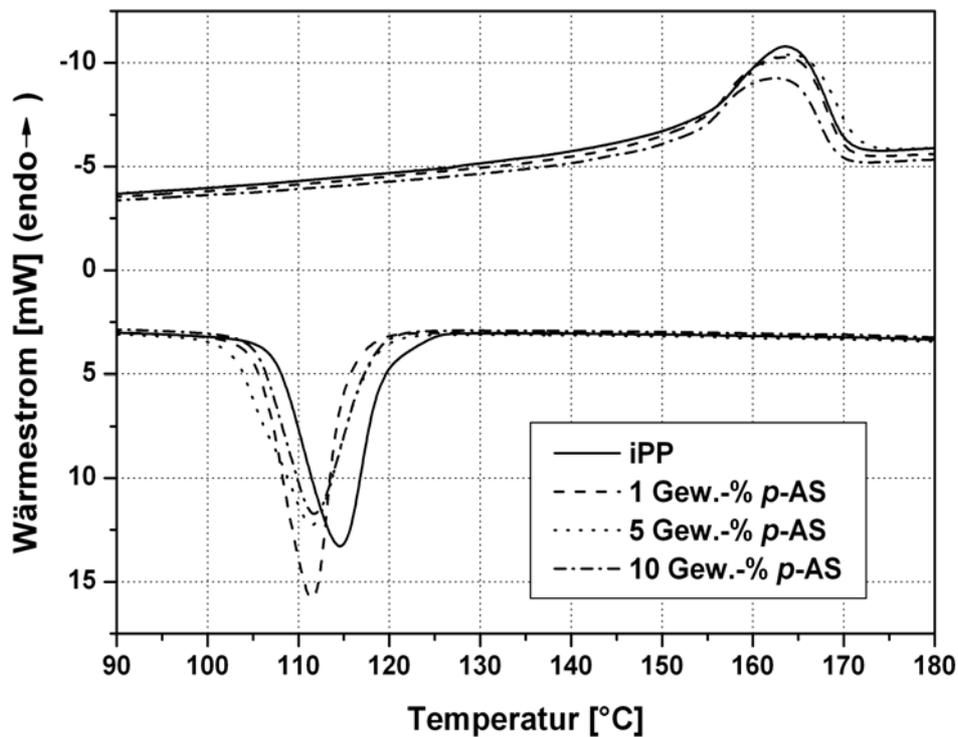


Abbildung 4.19: Darstellung der DSC-Messungen von iPP und iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) in Abhängigkeit von der Konzentration.

Das Ergebnis der DSC konnte durch Aufnahmen der Kristallisation von Composites mit *p*-AS mittels polarisierter Lichtmikroskopie verifiziert werden. Analog zu den OS2-Organoböhmiten existieren auch bei der Probe mit 1 Gew.-% *p*-AS im Vergleich mit reinem iPP (Abbildung 4.20A) eine viel geringere Anzahl an Spheruliten. Diese besitzen daher mehr Raum zur Ausbreitung, was zu Spherulithen mit sehr großen Durchmessern von bis zu 1 mm führt.

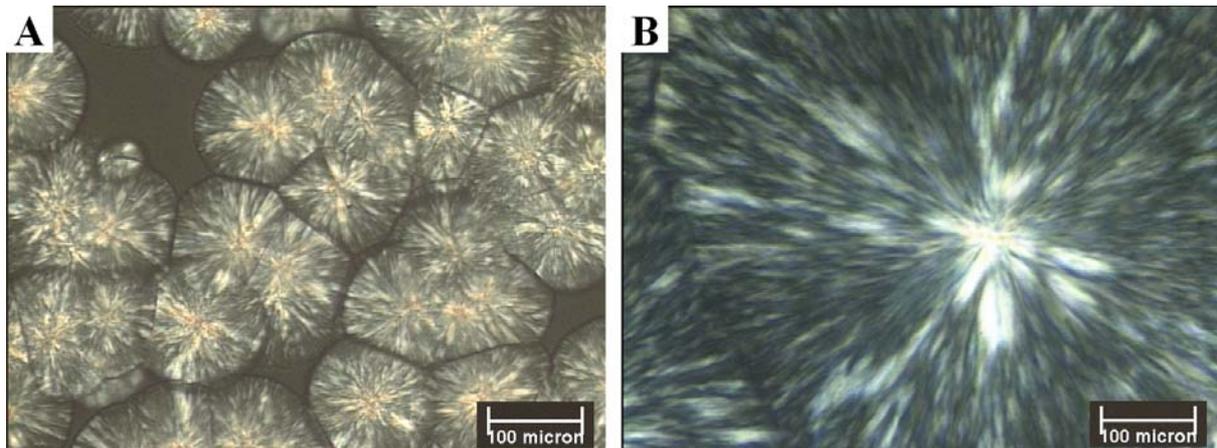


Abbildung 4.20: Polarisierte lichtmikroskopische Aufnahmen von (A) iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) (1 Gew.-%) und (B) reinem iPP nach isothermischer Kristallisation bei 140 °C (Maßstab: je 100 µm).

Eine mögliche Erklärung für diese „Antinukleierung“ begründet sich eventuell in der Unverträglichkeit der *p*-AS mit der iPP-Matrix. Ein Beleg für diese Vermutung zeigen REM-Aufnahmen von cryogebrochenen iPP-Proben mit 1 Gew.-% (A) und 5 Gew.-% *p*-AS (B) (Abbildung 4.21).

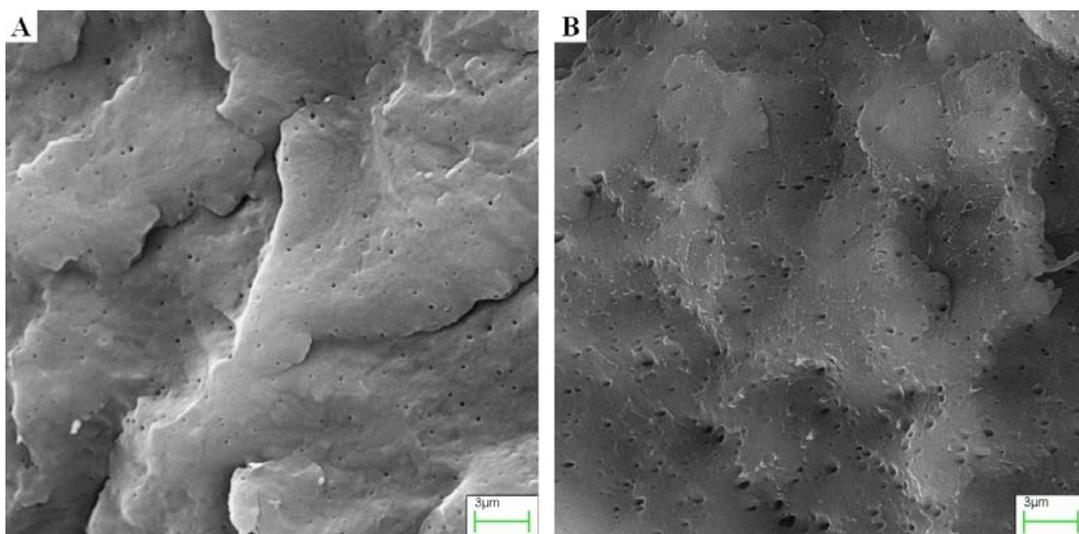


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen von cryogebrochenen Prüfkörpern von iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) in Abhängigkeit von der Konzentration. (A) 1 Gew.-% *p*-AS; (B) 5 Gew.-% *p*-AS (Maßstab: je 100 µm).

Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% *p*-AS sind deutlich kleine, fein verteilte, im Druchschnitt ca. 200 nm große Tröpfchen des Modifizierungsreagenzes zu sehen. Mit steigender Konzentration vergrößern sich die Tröpfchen und erreichen Dimensionen von ca. 300 nm. Es besteht die Option, dass durch den Mischungsprozess während der Extrusion die Oberflächen von Schmutzpartikeln analog zu den Böhmitpartikeln mit *p*-AS modifiziert werden. Dadurch stehen die Schmutzpartikel nicht mehr für eine sekundäre Keimbildung zur Verfügung, was sich in einer verringerten Anzahl von Spheruliten geltend macht.

4.1.4.2 Thermische Stabilität der iPP/DOS2-Nanocomposites

Wie eingangs erwähnt, hat das Modifizierungsreagenz einen entscheidenden Einfluss auf die thermische Stabilität der Nanocomposites. Um die rein thermische Zersetzung der DOS2-Nanocomposites unter Ausschluss von Sauerstoff zu untersuchen, wurden die Proben mittels TGA unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min analysiert. Abbildung 4.22 zeigt TGA-Kurven von iPP und iPP-Nanocomposites mit je 10 Gew.-% OS2-Organoböhmit unterschiedlicher Kristallitgröße (10, 40 und 60 nm). Zum Vergleich ist zusätzlich das reine Modifizierungsreagenz *p*-AS abgebildet.

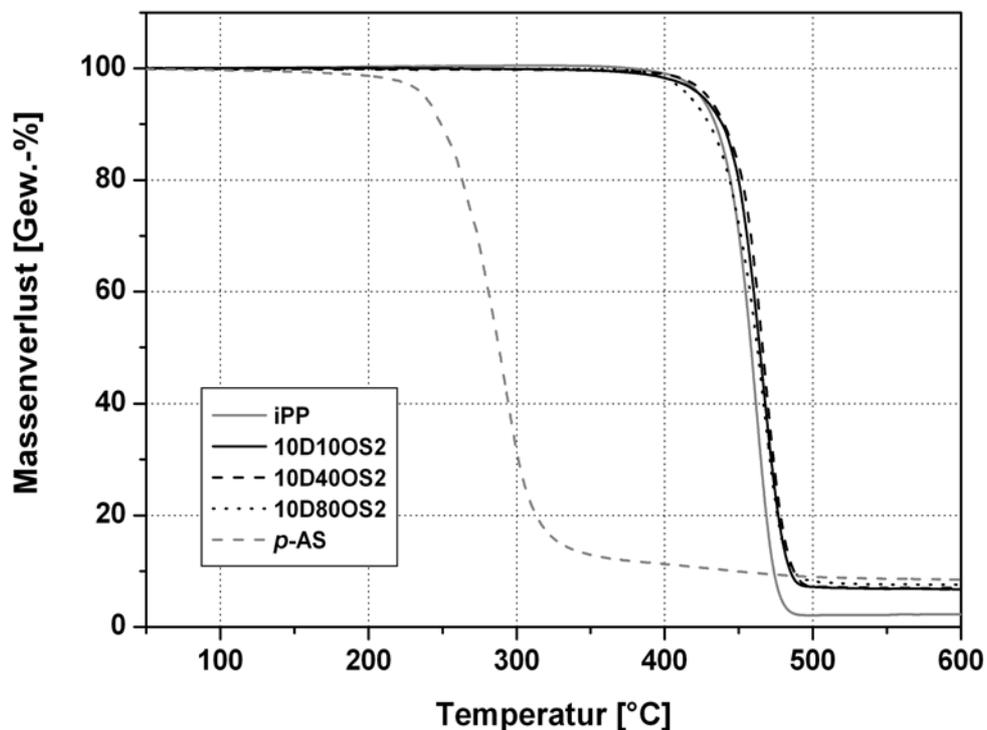


Abbildung 4.22: Darstellung der thermogravimetrische Analyse von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße im Vergleich zum Marlon AS3 (*p*-AS) bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Die aus Abbildung 4.22 ermittelten Messwerte sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Thermisches Abbauverhalten von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße im Vergleich zum Marlon AS3 (*p*-AS).

Code	Probe	Füllgrad [Gew.-%]	Füllstoff	T _{Abbau} ^{Onset} [°C]	Δ _M [Gew.-%]
RS222	iPP	0	-	440	98
RS249	10D10OS2	10	D10OS2	445	93
RS254	10D40OS2	10	D40OS2	448	93
RS258	10D80OS2	10	D80OS2	440	93
<i>p</i> -AS	<i>p</i> -AS	-	<i>p</i> -AS	255	91

Bei Betrachtung der Onset-Abbautemperaturen der iPP/DOS2-Nanocomposites kann im Rahmen der Messgenauigkeit bei einem Füllgrad von 10 Gew.-% DOS2 kein verändertes Abbauverhalten im Vergleich mit reinem iPP festgestellt werden. Ein Einfluss der Kristallitgröße der Böhmitpartikel ist auch hierbei nicht zu beobachten. Alle Composite zeigen etwa die gleiche Abbautemperatur zwischen 440 und 450 °C. Keiner der DOS2-Nanocomposites zeigt einen vorzeitigen Abbau der Oberflächenmodifizierung. Die reine *p*-AS unterliegt einer Zersetzung bei bereits 255 °C. Aus diesem Resultat begründet sich die Aussage, dass das Modifizierungsreagenz *p*-AS eine gute Anhaftung an der Oberfläche der Böhmitpartikel besitzt. Für die Bestimmung des Oxidationsverhaltens der DOS2-Nanocomposites in Anwesenheit von Sauerstoff wurde die Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) mittels DTA gemäß ISO 11357-6 ermittelt. Abbildung 4.23 zeigt DTA-Kurven der OS2-modifizierten Böhmit-Nanocomposites im Vergleich mit reinem iPP, dem D40-Nanocomposite (10 Gew.-%) und dem *p*-AS-Composite (1 Gew.-%). Analog zu den unmodifizierten Böhmiten findet bei der Probe mit 10 Gew.-% DOS2 unabhängig von der Kristallitgröße eine vorzeitige Zersetzung im Vergleich mit reinem iPP statt. Bereits 2 Minuten nach Umstellung von Stickstoff-Atmosphäre auf Luft konnte eine exotherme Veränderung des DTA-Signals detektiert werden.

Interessanterweise zeigt das DTA-Signal der Probe 1*p*-AS keinen exothermen Abfall. Dennoch zeigen HT-GPC-Messungen (Hochtemperatur Gelpermeationschromatographie), dass die Molmasse der mit 1 Gew.-% *p*-AS versetzten Probe um 20 % reduziert wurde. Die mittels HT-GPC ermittelten Molmassen sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt.

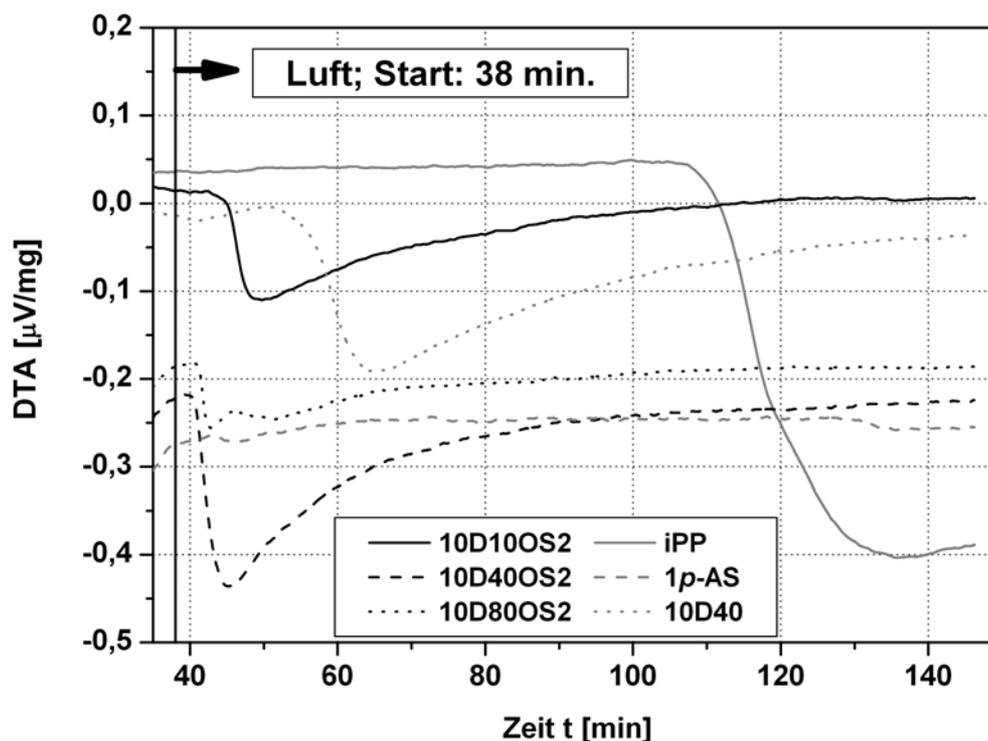


Abbildung 4.23: DTA-Messungen zur Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit OIT von reinem iPP und den iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße im Vergleich zum Marlon AS3 (*p*-AS) bei 200°C. Atmosphärentausch von N_2 nach Luft erfolgte nach 38 Minuten.

Tabelle 4.9: Molmassen von iPP und iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) (10 Gew.-%) bestimmt durch HT-GPC^{a)}.

Code	RS377	RS400
Probe	iPP	10 <i>p</i> -AS
M_w [g/mol]	348000	286000
M_n [g/mol]	83000	80000
M_w/M_n	4,2	3,6

a) HT-GPC mit Polystyrolstandard kalibriert.

Bei Betrachtung der HT-GPC-Kurven wird auffällig, dass beim Abbau nur die Moleküle mit hohem Molekulargewicht vom Abbau betroffen sind. Dies wird verständlich, wenn bedacht wird, dass laut Statistik die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung langer Polymerketten höher ist als bei kurzen Polymerketten. Grund für den Abbau ist vermutlich die Absorption und damit Desaktivierung der Stabilisatoren durch den lipophilen Alkylrest der *p*-Alkylbenzylsulfonsäure.

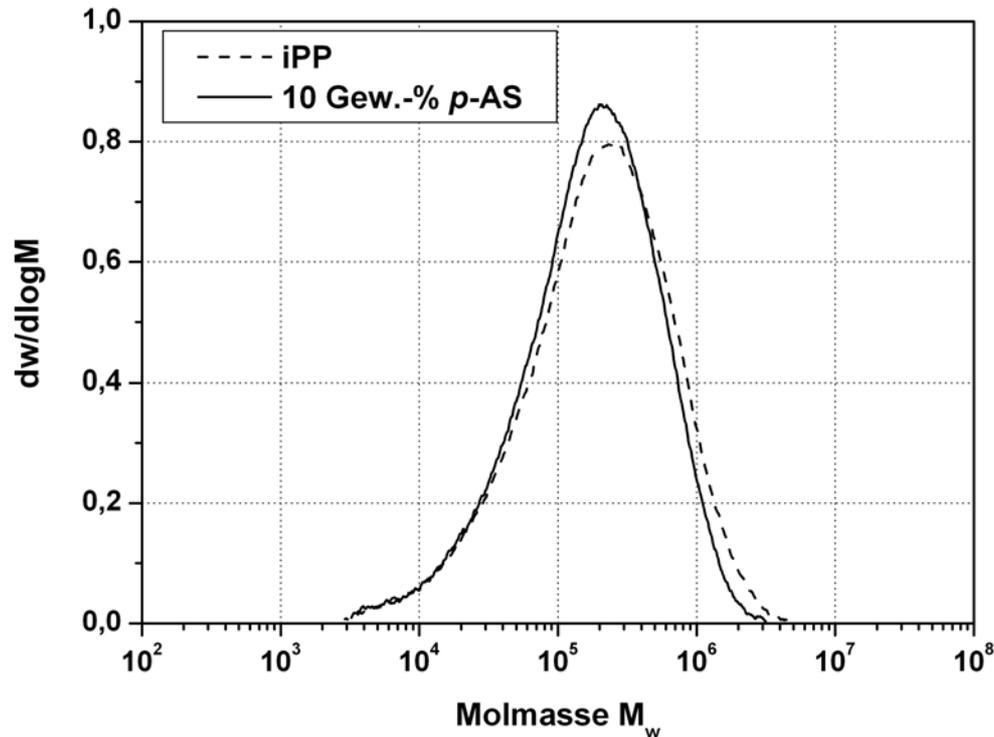


Abbildung 4.24: Darstellung der HT-GPC-Kurven von iPP-Composites auf der Basis von Marlon AS3 (*p*-AS) (10 Gew.-%) im Vergleich zu reinem iPP (extrudiert).

4.1.5 Rheologisches Verhalten

Die Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften der DOS2-Nanocomposites wurden in der gleichen Weise wie die in Kapitel 3.1.4 durchgeführt. Um auch hier die thermische Beständigkeit der Proben während den rheologischen Messungen zu betrachten, wurde ein Langzeitversuch mit reinem iPP, dem Nanocomposite D40 (10 Gew.-%) und dem *p*-AS-Composite (1 Gew.-%) in einem Platte-Platte-Rheometer (N_2 ; 200 °C; 1 rad/s; 5 %) durchgeführt. Wie in Abbildung 4.25 zu sehen, verringert sich zunächst der Speichermodul der Probe 1*p*-AS, durchläuft ein lokales Minimum und steigt danach wieder leicht an. Wie durch OIT- und HT-GPC-Messungen bereits gezeigt, initiiert das Modifizierungsreagenz einen Abbau der vorwiegend hochmolekularen Polymerketten, die dadurch niedrigere Modulwerte zeigen. Ein davon abweichendes Verhalten ist beim Nanocomposite 10D10OS2 zu beobachten. Dieser zeigt zunächst einen Anstieg der nach ca. 2 Stunden abflacht und auf dem erreichten Niveau verbleibt. Vermutlich wird beim Abbau des Polymers auch das Modifizierungsreagenz verbraucht, so dass nach 2 h der unmodifizierte Böhmit vorliegt und eine Erhöhung des Speichermoduls analog Abbildung 3.37 bewirkt. Zwar sind die Änderungen von G' in einem akzeptablen Bereich (maximale Änderung bei 10D10OS2

beträgt < 700 Pa), dennoch muss aufgrund einer Versuchsdauer von ca. 2,5 h bei der Beurteilung der weiteren Ergebnisse diese Abweichungen vom reinen iPP bedacht werden

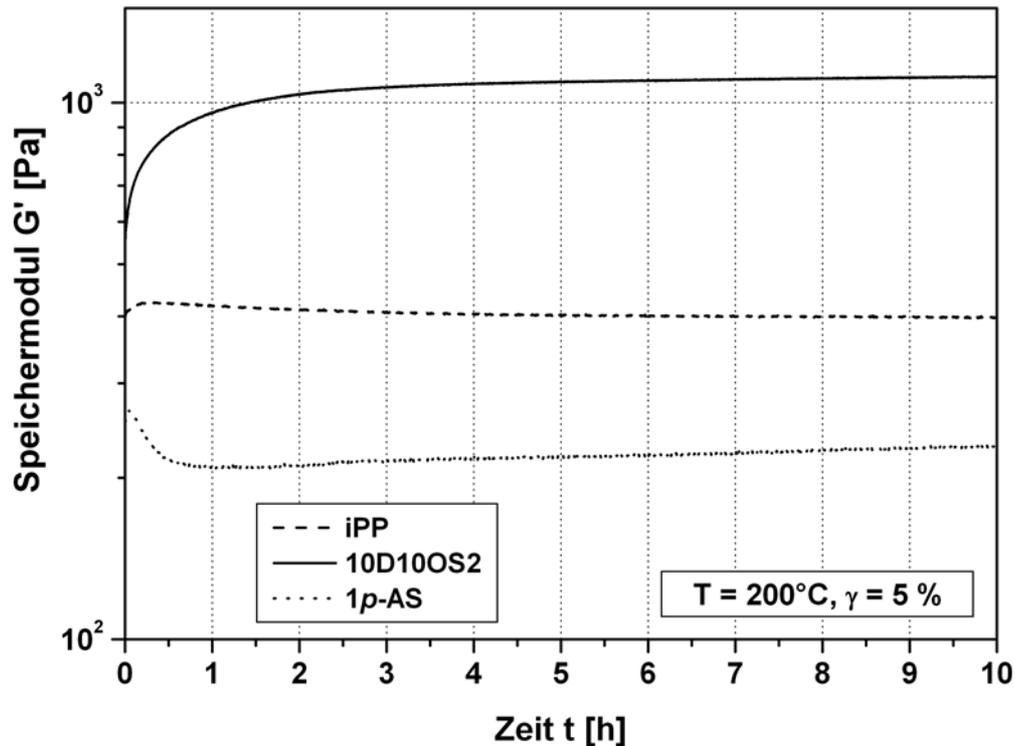


Abbildung 4.25: Überprüfung der thermischen Stabilität anhand des Speichermoduls G' von iPP und dem iPP-Nanocomposite auf der Basis von D10OS2 (10 Gew.-%) im Vergleich zum iPP-Composite auf der Basis von Marlon AS3 (p -AS) (1 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Zeit.

Mit Hilfe des Van Gorp's Plot (VGP) wurde analog zu den unmodifizierten Böhmiten die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositions Prinzip (TTS) überprüft. Abbildung 4.26 zeigt die Isothermen der Probe 10D10OS2. Abgesehen von minimalen Abweichungen im terminalen Bereich, zeigen die erhaltenen Messwerte eine gute Übereinstimmung. Damit besteht für die Proben mit D10OS2 im angegebenen Temperaturbereich Gültigkeit für das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, was das Anfertigen von Masterkurven durch Shiften der einzelnen Isothermen erlaubt.

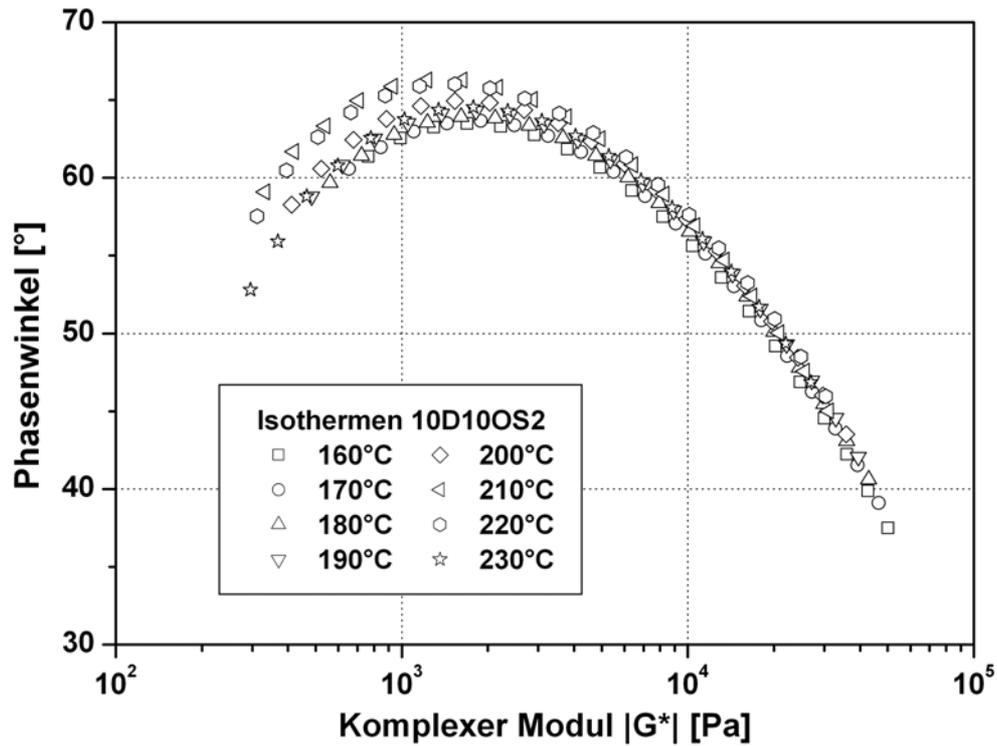


Abbildung 4.26: Darstellung des Van Gurp's Plots (VGP) der Isothermen (160-230 °C) des iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 (10 Gew.-%).

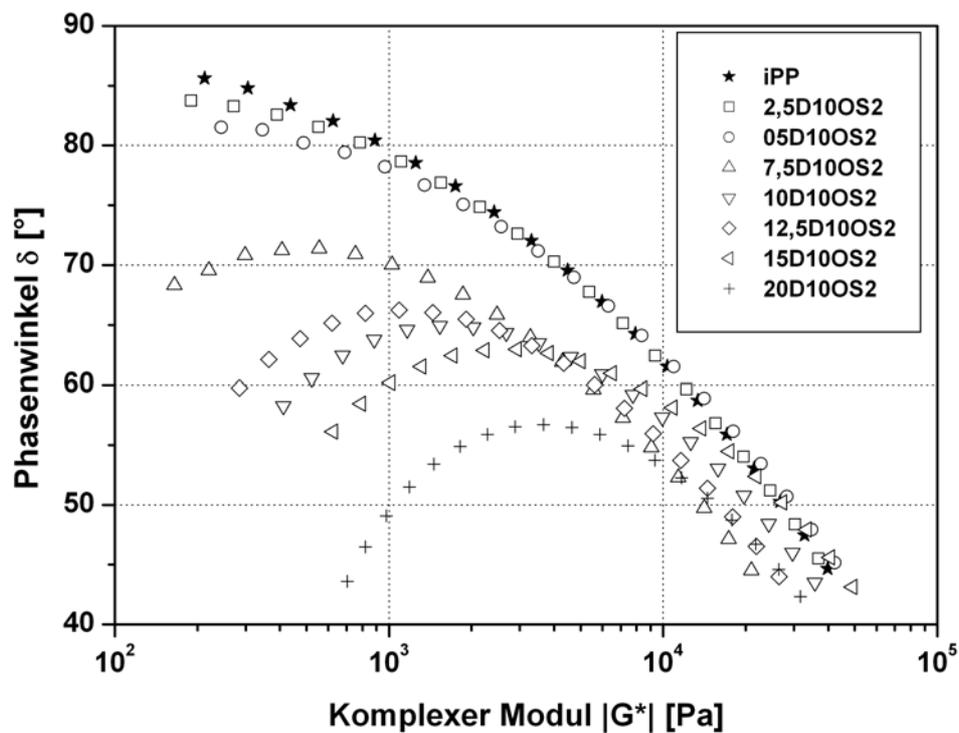


Abbildung 4.27: Darstellung des Van Gurp's Plots (VGP) der 200°C-Isothermen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentrationen.

Durch die Auftragung im VGP kann in Abhängigkeit vom Füllgrad die Fähigkeit zur Perkolation des Füllstoffs betrachtet werden. Abbildung 4.27 zeigt die 200 °C-Isothermen der iPP-Nanocomposites mit unterschiedlicher Konzentration an D10OS2. Bereits bei einer Konzentration von 2,5 Gew.-% ist eine Abweichung vom Verhalten des reinen iPP's erkennbar. Ab einem Füllgehalt von 7,5 Gew.-% ist bereits im Messbereich erkennbar, dass kein Plateau erhalten, sondern nur ein Maximum durchlaufen wird. Mit weiter zunehmenden Füllgrad nimmt die Elastizität des durch Perkolation erzeugten Netzwerkes immer weiter zu, was zu immer niedrigeren Phasenwinkeln führt.

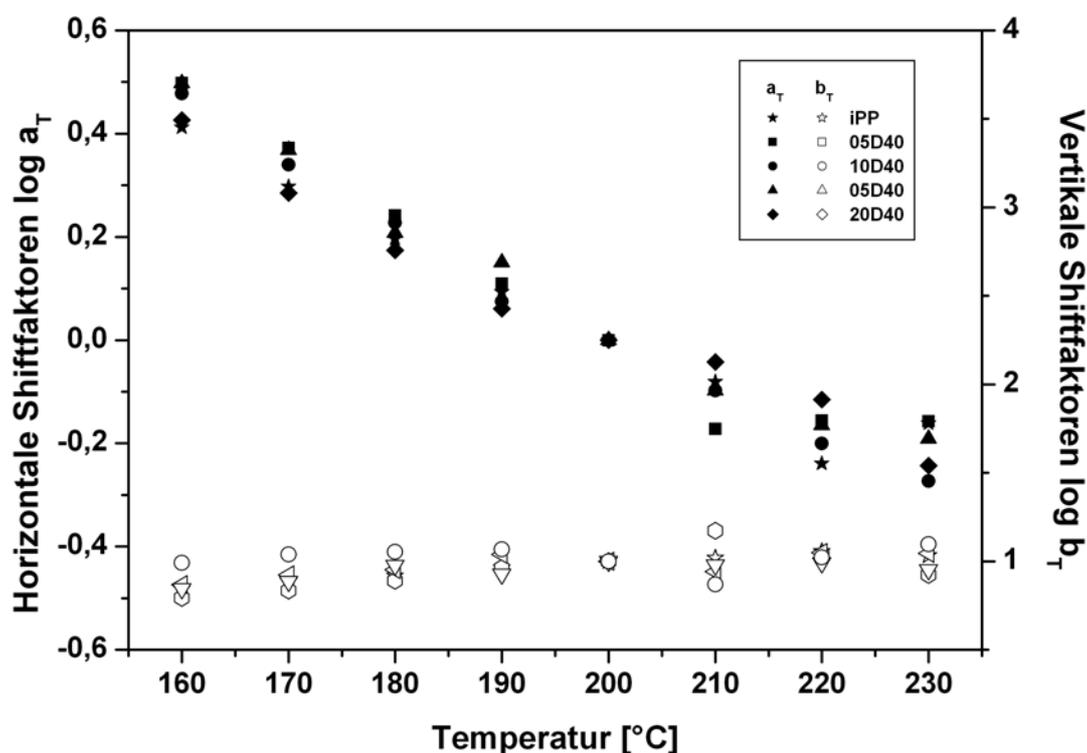


Abbildung 4.28: Darstellung der Shiftfaktoren a_T und b_T von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur.

In Abbildung 4.28 sind die horizontalen und vertikalen Shiftfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass zwar die einzelnen Punkte der jeweiligen Proben nicht zur Deckung gebracht werden können, sie aber im Mittel dieselbe Steigung besitzen. Mit Hilfe der Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF) konnten durch Anwendung von Fit-Methoden die WLF-Faktoren bestimmt werden. Mit deren Kenntnis ist es möglich, die Aktivierungsenergien für das Fließen zu berechnen. Die WLF-Faktoren und die daraus berechneten Energien sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: WLF-Parameter (c_1 , c_2) und Aktivierungsenergien (E_a) von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration.

Code	Probe	c_1	c_2 [°C]	E_a [kJ/mol]
RS068	iPP	$0,63 \pm 0,10$	83 ± 10	32500 ± 800
RS246	02D10OS2	$1,72 \pm 0,20$	194 ± 20	37100 ± 800
RS247	05D10OS2	$0,90 \pm 0,30$	109 ± 25	35300 ± 4100
RS248	07D10OS2	$1,20 \pm 0,50$	123 ± 40	41700 ± 6700
RS249	10D10OS2	$2,75 \pm 0,20$	270 ± 20	43600 ± 300
RS250	12D10OS2	$2,10 \pm 0,30$	201 ± 20	44700 ± 1000
RS251	15D10OS2	$1,01 \pm 0,20$	119 ± 20	36300 ± 1900
RS252	20D10OS2	$2,13 \pm 0,90$	247 ± 90	36900 ± 2600

Abbildung 4.29 zeigt die Aktivierungsenergien der D10OS2-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Konzentration.

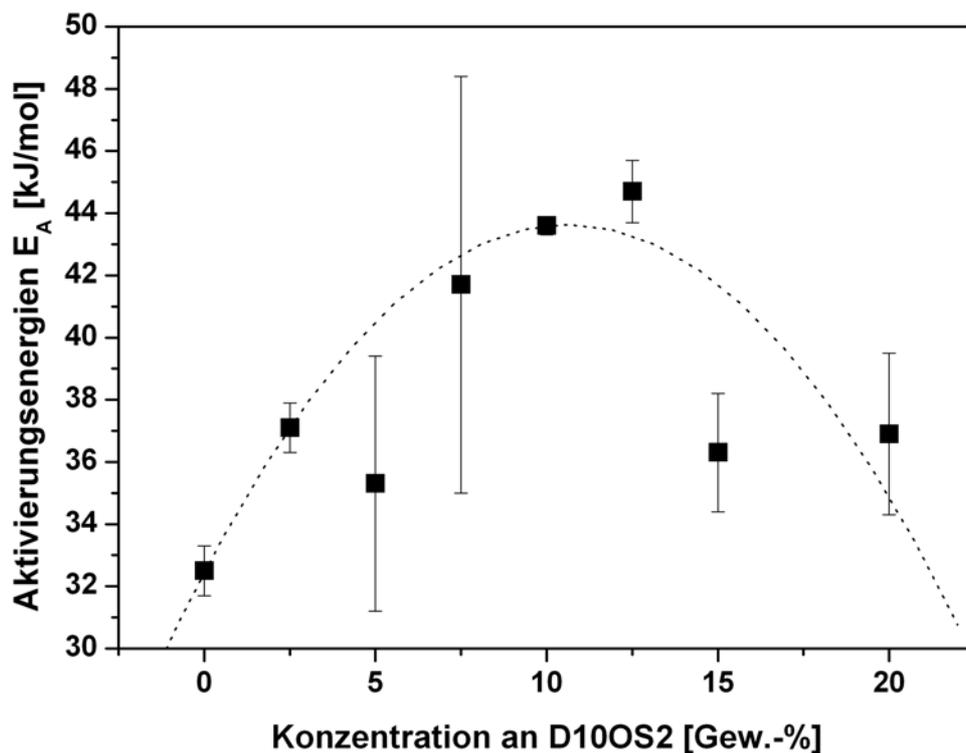


Abbildung 4.29: Darstellung der Aktivierungsenergien von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration, berechnet aus WLF-Faktoren.

Werden die Werte bei 5 und 15 Gew.-% D10OS2 vernachlässigt bzw. deren Fehler berücksichtigt, so liegen die Werte auf einer Kurve die einer Funktion zweiten Grades entspricht. Die Krue besitzt ein Maximum, das zwischen den Konzentrationen von 7,5 und

12,5 Gew.-% zu liegen scheint. Die rheologischen Experimente bestätigen somit die Daten aus den Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten, da auch sie bezeugen, dass für die Deformation des Materials eine höhere Energie benötigt wird.

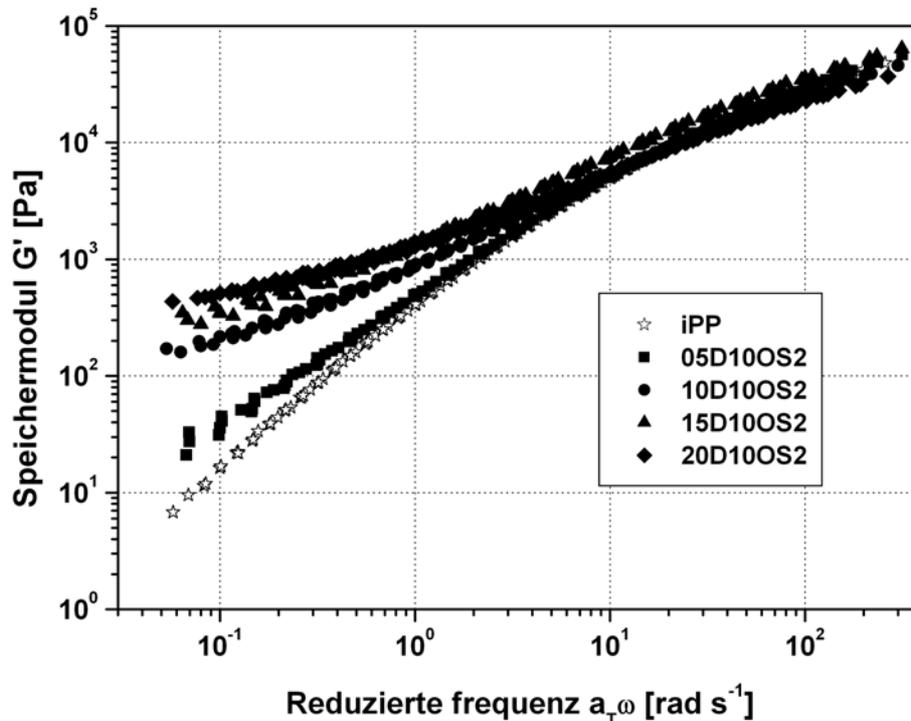


Abbildung 4.30: Darstellung des Speichermoduls als Masterkurven von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

Abbildung 4.30 gibt den Speichermodul der durch Verschiebung der Isothermen gewonnen Masterkurven bei einer Referenztemperatur von 200°C wieder. Wie in der Einleitung erläutert, werden bei höheren Frequenzen Informationen über die lokalen Eigenschaften, bei niedrigen Frequenzen, im Fließbereich, Informationen über den strukturellen Aufbau der Segmente erhalten. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Frequenzen der geringe anorganische Anteil nicht ausreicht, die Matrix zu versteifen. Dies liegt am Modifizierungsreagenz OS2, das, wie bereits in Kapitel 4.1.4.2 beschrieben, einen Abbau der iPP-Matrix bewirkt. Abbildung 4.31 macht deutlich, dass bei einer Frequenz von 30 rad/s erst ab hohen Füllgraden der anorganische Anteil ausreicht, um diesen Effekt zu kompensieren und somit identische Werte wie die iPP-Matrix zu erreichen. Im Gegensatz dazu fallen bei niedrigeren Frequenzen die strukturellen Eigenschaften ins Gewicht. Wie bereits der VGP zeigte, kommt es durch Perkolation zum Aufbau eines Netzwerkes, was in einem starken Anstieg der Elastizität bemerkbar wird.

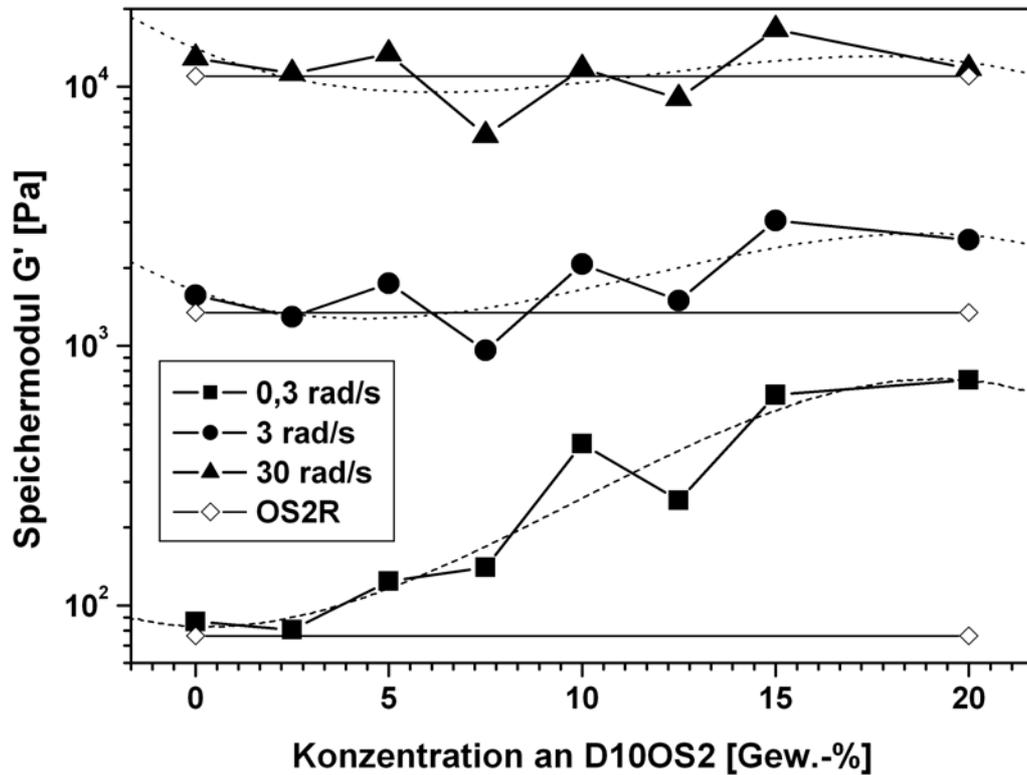


Abbildung 4.31: Darstellung des Speichermodus G' von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration und der Frequenz.

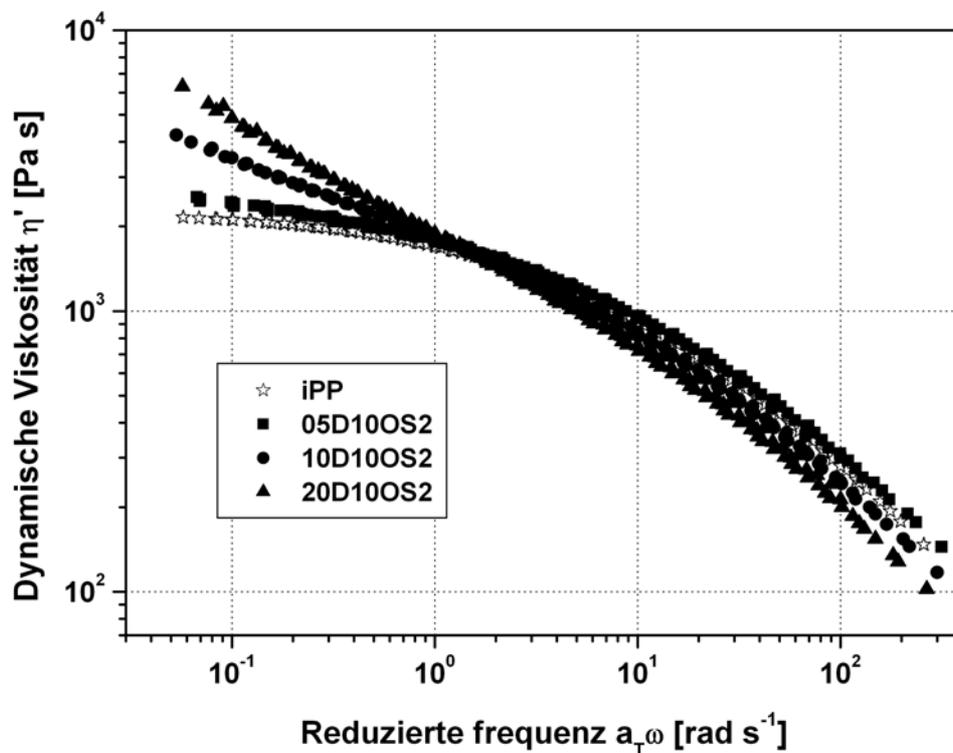


Abbildung 4.32: Darstellung der dynamische Viskosität als Masterkurven von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

Abbildung 4.32 zeigt die dynamische Viskosität der DOS2-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Konzentration. Auch hier zeigt sich bei hohen Frequenzen deutlich der Abbau durch das Modifizierungsreagenz. Bei Konzentrationen von 10 und 20 Gew.-% D10OS2 reicht der Anteil an Modifizierungsreagenz aus, das iPP so stark abzubauen, dass die Viskosität der Nanocomposites unterhalb der ungefüllten Matrix liegt. Im Fließbereich macht sich wiederum das Netzwerk bemerkbar, was zu viel höheren Viskositäten führt.

4.2 Einfluss der OS1-Modifizierung auf die Eigenschaften von iPP/Böhmit-Nanocomposites

Um den Einfluss der *p*-Toluolsulfonsäure (*p*TSA) als Modifizierungsreagenz zu untersuchen, wurden zwei Böhmit mit unterschiedlichen Kristallitgrößen (10 und 40 nm) mit der Oberflächenmodifizierung versehen. Der Modifizierungsprozess wurde analog zu den OS2-modifizierten Böhmiten durchgeführt. Wie ESEM-Aufnahmen in Abbildung 4.33 zeigen, bilden auch die *p*TSA-modifizierten Böhmit (DOS1) beim Sprühtrocknungsprozess μ m-große sphärische Agglomerate.

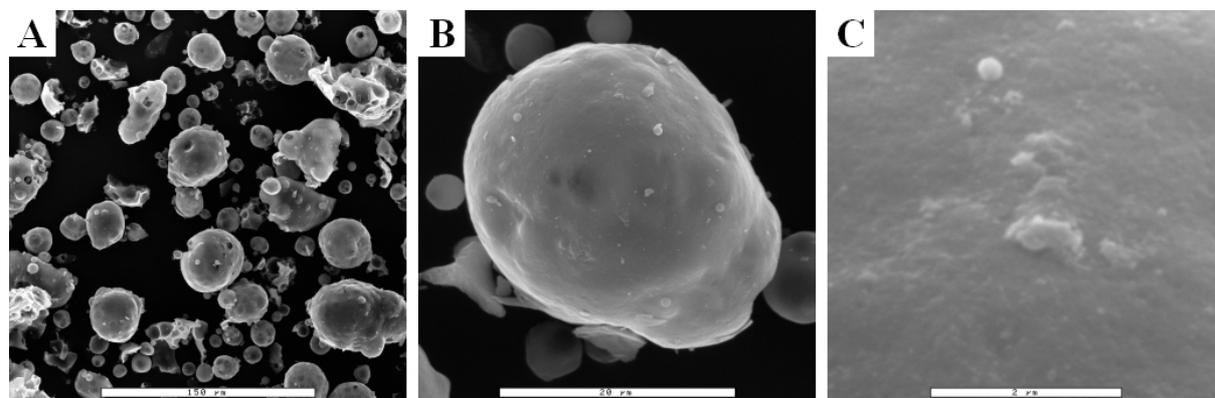


Abbildung 4.33: ESEM-Pulveraufnahmen von DISPERAL OS1 mit unterschiedlichen Vergrößerungen: (A) Maßstab 150 μ m, (B) 20 μ m und (C) 2 μ m.

Tabelle 4.11 zeigt die mittels TGA bestimmten Abbautemperaturen und den Modifizierungsgrad der mit *p*-Toluolsulfonsäure modifizierten Böhmit.

Tabelle 4.11: Thermisches Abbauverhalten von OS1-modifizierten Böhmiten bestimmt durch TGA bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Böhmit	Abkürzung	$T_{\text{Dehyd}}^{\text{Onset}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Dehyd}}^{0.5\%} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta_{\text{M}} [\text{Gew.}\%]$
DISPERAL OS1	D10OS1	400	154	7
DISPERAL 40 OS1	D40OS1	441	213	8

4.2.1 Mechanische Eigenschaften von iPP/DOS1-Nanocompositen

Mittels Schmelzextrusion wurden 5 und 10 Gew.-% der *p*TSA-modifizierten Böhmit mit Kristallitgrößen von 10 und 40 nm in die iPP-Matrix eingearbeitet. Zur Evaluierung der mechanischen Eigenschaften wurden aus den erhaltenen Nanocomposites Prüfkörper gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 durch Spritzguss hergestellt. Die aus Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 zusammengestellt.

Tabelle 4.12: Mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS1-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Konzentration und der Kristallitgröße.

Code	Böhmit	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS070	Ohne	0	1400 ± 60	35,3 ± 0,8	61 ± 17	1,9 ± 0,1
RS073	D10OS1	5	1740 ± 25	35,9 ± 0,3	17 ± 4	1,9 ± 0,1
RS074	D10OS1	10	1840 ± 20	35,0 ± 0,4	17 ± 3	1,6 ± 0,1
RS103	D40OS1	5	1460 ± 18	33,7 ± 0,2	79 ± 49	3,3 ± 0,1
RS104	D40OS1	10	1740 ± 10	35,6 ± 0,1	34 ± 7	1,7 ± 0,1

Abbildung 4.34 zeigt die in Tabelle 4.12 aufgeführten mechanischen Eigenschaften relativ zum reinen iPP. Im Gegensatz zu den OS2-Nanocomposites weisen die mit *p*TSA modifizierten OS1-Nanocomposites vergleichbare mechanische Eigenschaften wie die unmodifizierten Böhmit. Mit 10 Gew.-% D10OS1 konnte eine Steigerung des E-Moduls von bis zu 30 % erzielt werden. Erwartungsgemäß ist diese Steifigkeitssteigerung mit einer starken Reduzierung der Bruchdehnung verbunden. Davon komplett verschieden zeigte sich das mechanische Verhalten der Probe mit 5 Gew.-% D40OS1. Anders als bei der Probe mit 5 Gew.-% D10OS1 ist hier die Steigerung in der Steifigkeit nur marginal. Im Gegensatz dazu konnten aber die zähen Eigenschaften erhöht werden. Analog zu den OS2-Nanocomposites zeigte diese Probe eine erhöhte Bruchdehnung sowie eine enorm gesteigerte Izod-Kerbschlagzähigkeit von bis zu 75%.

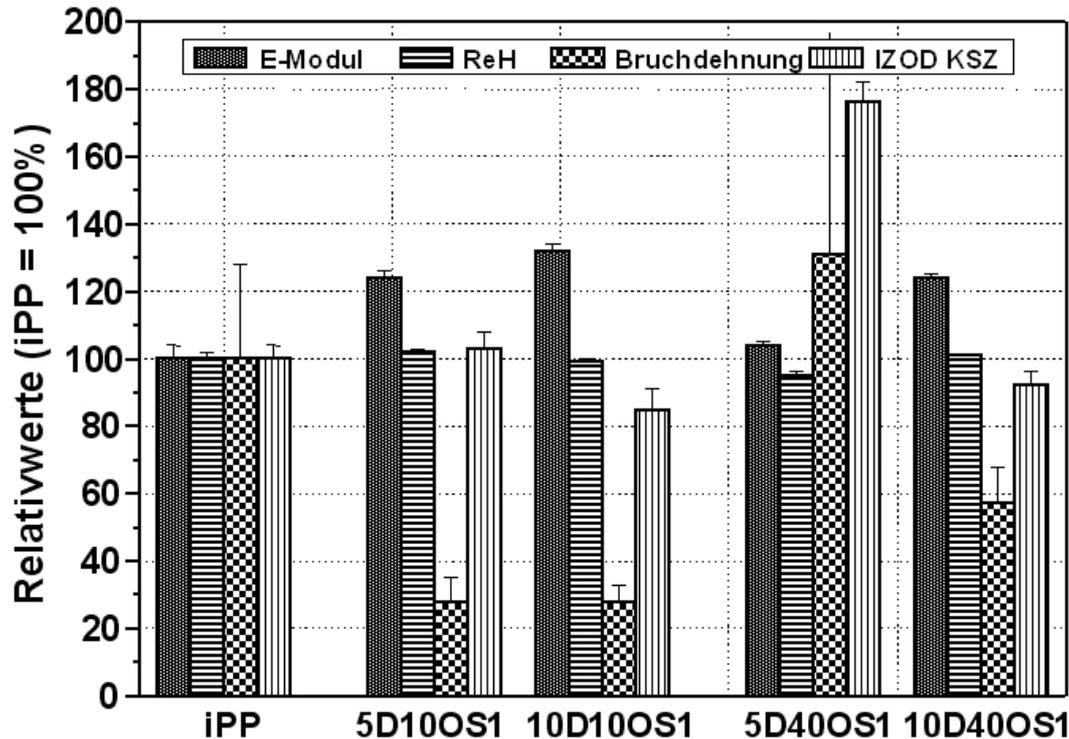


Abbildung 4.34: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS1-modifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Konzentration und der Kristallitgröße.

4.2.2 Morphologische Betrachtung der OS1-Nanocomposites

Die Morphologie der OS1-Nanocomposites wurde an Ultradünnschnitten mittels TEM untersucht. Abbildung 4.35 zeigt TEM-Aufnahmen von iPP mit 10 Gew.-% D10OS1. Bei Kristallitgrößen von 10 nm bilden sich sehr große Agglomerate mit Durchmessern von bis zu 1 μm . Diese Cluster (Abbildung 4.35B) sind die Ursache für die stark reduzierte Bruchdehnung der Nanocomposites. Wie in Abbildung 3.25 erläutert, kommt es aufgrund von Spannungen zum Riss innerhalb des Agglomerats der sich in der Matrix fortpflanzen und damit zum Bruch des Nanocomposite führen kann.

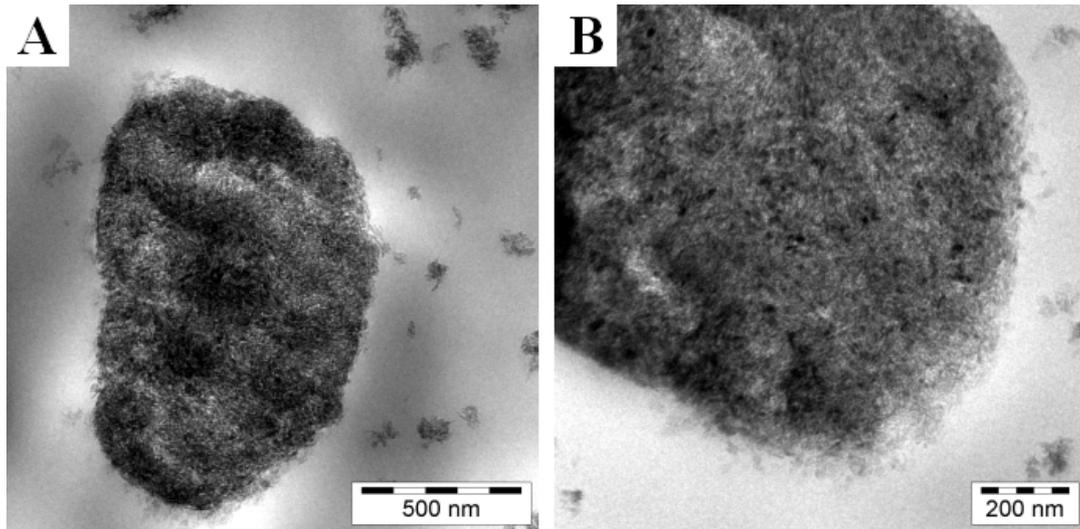


Abbildung 4.35: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS1 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. Maßstab: (A) 500 nm und (B) 200 nm.

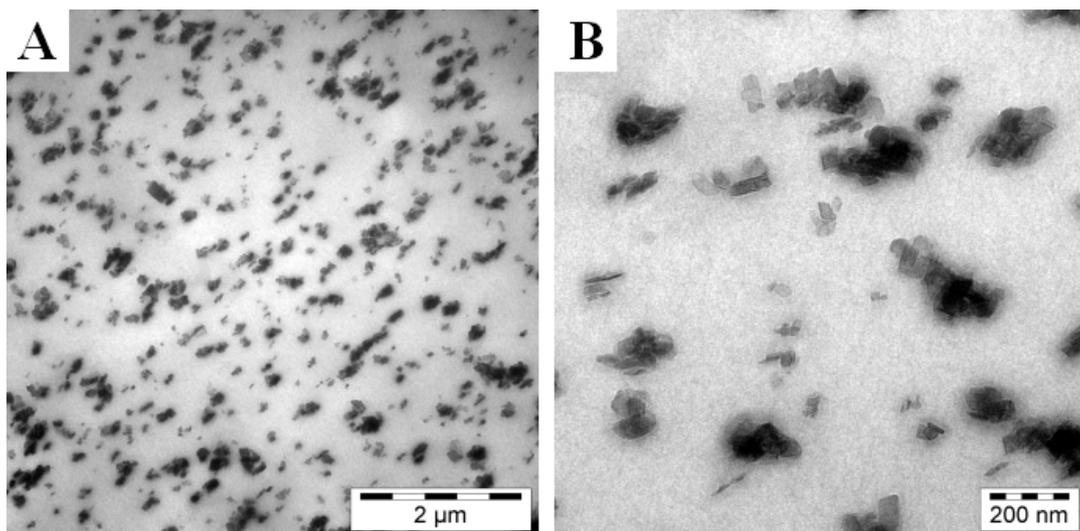


Abbildung 4.36: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS1 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. Maßstab: (A) 2 µm und (B) 200 nm.

Wesentlich besser sind die OS1-modifizierten Böhmit mit einer Kristallitgröße von 40 nm dispergiert. Abbildung 4.36 zeigt TEM-Aufnahmen der mit 10 Gew.-% D40OS1 gefüllten iPP Probe. Zwar findet auch hier Aggregation der Nanopartikel statt, doch die entstehenden Agglomerate besitzen viel kleinere Dimensionen von 100 bis 200 nm. Vermutlich besitzen die Nanoagglomerate neben der hervorragenden Verteilung in der iPP-Matrix auch den für die Mikrohohlraumbildung erforderlichen Abstand zueinander, was die erhöhte Bruchdehnung und Izod Kerbschlagzähigkeit der Probe 5D40OS1 erklären würde.

4.2.3 Thermische Eigenschaften der OS1-Nanocomposites

Um Kenntnis über den Einfluss der *p*-Toluolsulfonsäure auf die thermischen Eigenschaften zu erlangen, wurden die OS1-Nanocomposites mittels DSC, TGA und Cone-Kalorimetrie analysiert.

4.2.3.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der OS1-Nanocomposites wurde mittels DSC untersucht. Die aus der DSC bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelte Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sind in Tabelle 4.13 zusammengestellt.

Tabelle 4.13: Schmelz- und Kristallisationstemperatur von iPP-Nanocomposites auf der Basis von OS1-modifizierter Böhmit (5 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	T _M [°C]	T _C [°C]
RS070	iPP	163	115
RS074	5D10OS1	163	122
RS104	5D40OS1	163	125

Die erhöhten Kristallisationstemperaturen der OS1-Nanocomposites verdeutlichen, dass die auf der Oberfläche immobilisierte *p*-Toluolsulfonsäure die Nukleierfähigkeit der Böhmit nicht beeinträchtigt. Bereits mit 5 Gew.-% D40OS1 kann die DSC-Kristallisationstemperatur um 10 °C im Vergleich mit reinem iPP erhöht werden.

4.2.3.2 Thermische Stabilität der OS1-Nanocomposites

Mittels TGA wurde die thermische Stabilität der OS1-Nanocomposites unter Ausschluss von Sauerstoff untersucht. In Tabelle 4.14 sind die unter Stickstoffatmosphäre gemessenen Onset-Abbautemperaturen angegeben.

Tabelle 4.14: Onset-Abbautemperatur von iPP-Nanocomposites auf der Basis von OS1-modifizierter Böhmiter in Abhängigkeit von der Konzentration und der Kristallitgröße bestimmt durch TGA bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Code	Probe	Füllgrad [Gew.-%]	$T_{\text{Abbau}}^{\text{Onset}}$ [°C]
RS070	iPP	0	450
RS073	05D10OS1	5	446
RS074	10D10OS1	10	450
RS103	05D40OS1	5	449
RS104	10D40OS1	10	448

Im Bereich des Apparatefehlers ist kein signifikanter Unterschied im thermischen Zersetzungsverhalten zwischen den OS1-Nanocomposites und reinem iPP zu beobachten.

Das Brandverhalten der OS1-Nanocomposites wurde mittels Cone-Kalorimetrie im „Center for the plastic engineering“ in Turin untersucht. Tabelle 4.15 beinhaltet die ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 4.15: Parameter zur Beschreibung des Brandverhaltens von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS1 (5 Gew.-%).

Code	Probe	HRR_{max} [kW/m ²]	THR [MW/m ²]	TSR
RS68	iPP	1670	210 ± 2	5200
RS103	5D40OS1	970	220 ± 2	3200

Abbildung 4.37 zeigt die Wärmeabgabe in Abhängigkeit von der Zeit für iPP und den Nanocomposite 5D40OS1. Der zeitliche Verlauf ist ähnlich dem der Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmiter. Auch hier zeigt sich, dass der OS1-Nanocomposite zwar in der Summe eine minimal höhere Wärmeabgabe (THR) besitzt, diese aber auf einen längeren Zeitraum ausgedehnt ist. Das Maximum der akuten Wärmeentwicklung ist dabei um mehr als 70% reduziert. Darüber hinaus ist trotz der aromatischen Modifizierung der Böhmitoberfläche eine verringerte Rauchentwicklung im Vergleich mit reinem iPP zu verzeichnen. Die totale

Rauchabgabe (TSR) verringerte sich durch die Verwendung von 5 Gew.-% D40OS1 von 5200 auf 3200.

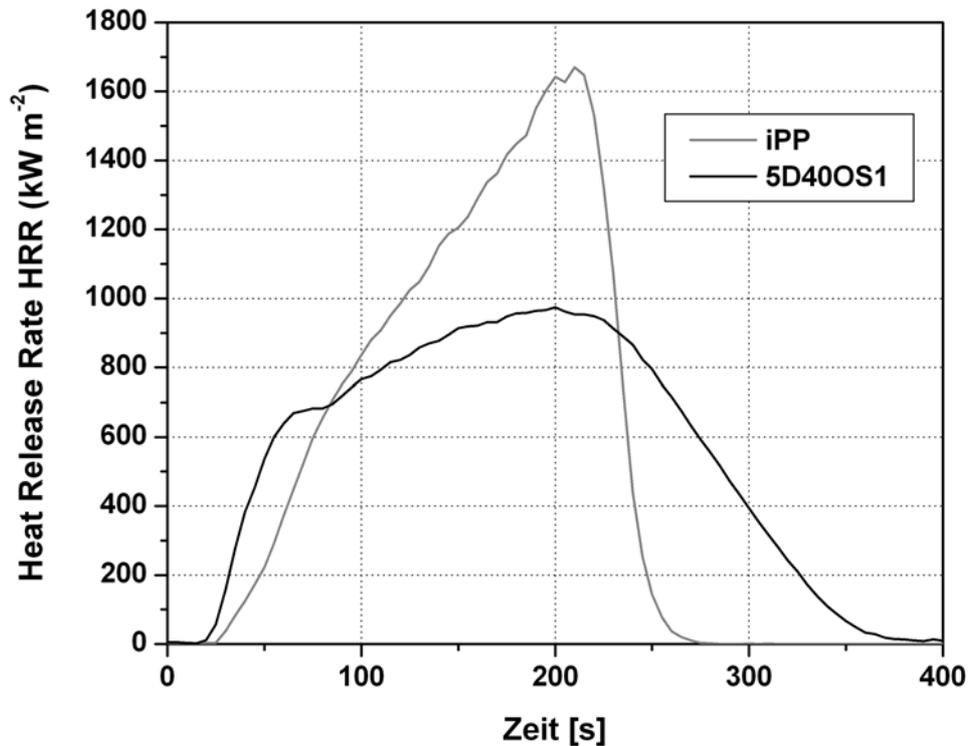


Abbildung 4.37: Wärmefreisetzungsrate HRR aus Cone-Kalorimetrie von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS1 (5 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

4.3 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel stand die Untersuchung von Sulfonsäure-modifizierten Böhmiten als Nanofüllstoff für isotaktisches Polypropylen im Vordergrund. Dazu wurden im ersten Teil dieses Kapitels unterschiedlich große Böhmiten (10, 40 und 60 nm), deren Oberfläche mit einem Gemisch aus Alkylbenzylsulfonsäuren (OS2) modifiziert wurde, in unterschiedlicher Konzentration in die iPP-Matrix mittels Schmelzextrusion eincompoundiert. Aus den erhaltenen Nanocomposites wurden anschließend Prüfkörper für mechanische, thermische und rheologische Experimente mittels Spritzguss hergestellt. Die Ergebnisse aus Zug/Dehnungs-Experimenten zeigten eine fehlende Anbindung der Füllstoffpartikel an die Polymermatrix, was sich durch sehr geringe Fließspannungen ausdrückte. Dadurch konnte trotz Füllstoffmengen von 10 Gew.-% keine Versteifung des Materials erzielt werden. Erst ab Konzentrationen von 20 Gew.-% konnte eine Steigerung des E-Moduls um 7 % erreicht werden. Ein signifikanter Einfluss der Kristallitgröße wurde dabei nicht beobachtet. Im

Gegensatz zu den elastischen Eigenschaften konnte die Zähigkeit stark erhöht werden. Hier zeichnete sich eine starke Abhängigkeit von der Kristallitgröße ab. Während die kleineren Größen (10 und 40 nm) nur marginale Steigerungen erzielten, konnte mit den 60 nm großen Organoböhmiten eine Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit von 45 % erreicht werden. Die gleiche Abhängigkeit von der Partikelgröße wurde beim Bruchverhalten beobachtet. Mit Konzentrationen von 5 und 10 Gew.-% der 40 und 60 nm großen Böhmiten wurden extrem gesteigerte Bruchdehnungen von über 520 % Deformation erhalten. Teilweise kam es innerhalb des messbaren Maschinenbereichs nicht zum Bruch. Durch Untersuchungen der Morphologie und Mikromechanik mittels elektronenmikroskopischer Methoden konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Mikrohohlräumen und Verstreckung der Matrixstege zu Fibrillen Grund für die hohe Deformierbarkeit ist. Diese aber nur aufgrund der hervorragenden homogenen Verteilung der Organoböhmiten in der iPP-Matrix möglich ist.

Durch Bestimmung des Kristallisationsverhaltens mittels DSC wurde eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Diese „Antinukleierung“ zeigte sich auch bei polarisierten lichtmikroskopischen Aufnahmen. Durch die Anwesenheit der Organoböhmiten entstehen bei der Kristallisation im Vergleich mit reinem iPP weniger Keime, die aufgrund des erhöhten Platzes größere Spherulite formten. Ein Vergleich mit iPP-Composites, die nur das Modifizierungsreagenz enthielten, zeigte, dass das aufgrund der Unverträglichkeit der Komponenten untereinander das OS2 für den veränderten Kristallisationsprozess verantwortlich ist. Darüber hinaus konnte durch OIT- und HT-GPC-Messungen gezeigt werden, dass das Alkylbenzylsulfonsäuregemisch einen Abbau der vorwiegend hochmolekularen Polymerketten initiiert. Dieses Ergebnis bestätigten auch rheologische Untersuchungen. Durch Scherversuche über einen Zeitraum von 10 h konnte eine Veränderung des Speichermoduls zu höheren Werten beobachtet werden, was auf Abbau unter gleichzeitiger Freisetzung der Böhmitoberfläche hindeutet. Dennoch konnte im Gegensatz zu den unmodifizierten Böhmiten eine Perkolation schon bei geringen Konzentrationen von 2,5 Gew.-% festgestellt werden. Durch die Erstellung von Masterkurven konnte die Existenz eines Netzwerkes durch gesteigerte Modulwerte und erhöhte Viskositäten im Fließbereich nachgewiesen werden. Durch Berechnung der Aktivierungsenergien aus den WLF-Faktoren, die mit Hilfe der WLF-Gleichung aus den horizontalen Shiftfaktoren bestimmt wurden, konnte ein erhöhter Energiebedarf des Fließens ermittelt werden. Dies deckt sich mit den mikromechanischen Aussagen, die aufgrund erhöhter Energiedissipation die Erhöhung der Zähigkeit und Bruchdehnung beschreiben.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden analog zu den OS2-modifizierten Böhmiten je 10 Gew. 10 und 40 nm große Böhmiten, die mit *p*-Toluolsulfonsäure (OS1) modifiziert wurden, in die iPP-Matrix eingearbeitet, spritzgegossen und mechanisch sowie thermisch charakterisiert. Im Gegensatz zu den OS2-Nanocomposites zeigten die OS1-Nanocomposites eine Erhöhung des E-Moduls von bis zu 30 %. Dabei zeigten die 10 nm großen Böhmiten bessere Werte als die Böhmiten mit 40 nm. Im Gegensatz dazu erhöhte sich die Zähigkeit und die Bruchdehnung nur bei den größeren Böhmiten, jedoch auch nur bis zu Konzentrationen von 5 Gew.-%. Ursache dafür war die unterschiedliche Dispergierfähigkeit der unterschiedlich großen Partikel in der iPP-Matrix. Während das D40OS1 homogen als Nanoagglomerate von maximal 200 nm vorlag, bildete das D10OS1 Agglomerate deren Dimensionen sich im Mikrometerbereich befanden. Die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens zeigte Nukleierung von iPP, da DSC-Messungen analog zu den unmodifizierten Böhmiten eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen ergaben. Cone-Kalorimetrische Tests zeigten, dass die OS1-Nanocomposites im Brandfall eine um mehr als 70 % reduzierte akute Wärmeentwicklung und trotz aromatischer Modifizierung eine verringerte Rauchentwicklung besitzen.

5 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmit

In diesem Kapitel wird analog zu den Sulfonsäure-modifizierten Nanoböhmiten, die Eigenschaften von organophilen Böhmiten welche mit Carbonsäuren (CS) modifiziert wurden, diskutiert. Die Synthese der Böhmit sowie die anschließende Modifizierung mit Carbonsäuren erfolgte kongruent zur Herstellung der Sulfonsäure-modifizierten Böhmit DOS1 und DOS2. Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Modifizierungsprozess mit Carbonsäuren.

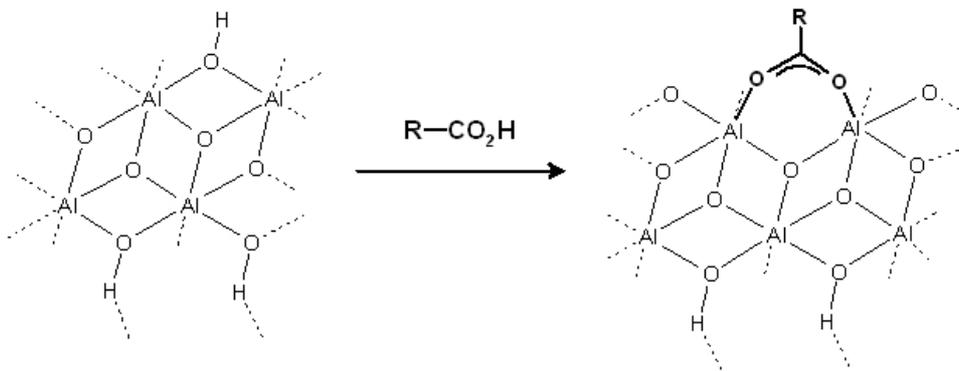


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Böhmit-Modifizierung mit Carbonsäuren.

Für die Modifizierung der Böhmitoberfläche kann prinzipiell jede Carbonsäure verwendet werden. In dieser Arbeit wurde nur auf ausgewählte, im Produktportfolio der Firma *Sasol* befindliche Carbonsäuren zurückgegriffen. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Carbonsäuren und die Bezeichnung der damit modifizierten Böhmit.

Tabelle 5.1: Bezeichnung, Kristallitgröße und Modifizierung der mit Carbonsäuren (CS) modifizierten Böhmit.

Böhmit	Abkürzung	Verfügbare D_{50} [nm] ²⁵⁵	Carbonsäure (Abkürzung)
DISPERAL 12-Hydroxystearinsäure	DHSA	4, 8, 40	HSA
DISPERAL 4-Hydroxybenzoesäure	DHBA	4, 8, 40, 60	HBA
DISPERAL 10-Undecensäure	DUA	4, 8, 40, 60	UA
DISPERAL Stearinsäure	DSA	4, 8	SA
DISPERAL Ölsäure	DOA	10	OA
DISPERAL Essigsäure	DAC	4	AC

Für die Evaluierung der mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Entwicklung der Morphologie wurden exemplarisch nur die Böhmit mit einer Kristallitgröße von 40 nm detailliert untersucht. Als CS-modifizierte Böhmit standen dazu die Böhmit D40HSA, D40HBA und D40UA zur Verfügung. Tabelle 5.2 beinhaltet Auskunft über die mittels TGA bestimmte Oberflächenbelegung und thermische Stabilität.

Tabelle 5.2: Kristallitgröße, Modifizierungsgrad und thermisches Abbauverhalten von mit HSA, HBA und UA modifizierten Böhmit.

Böhmit	Abkürzung	D ₅₀ [nm] ^{a)}	ΔM C-Gehalt [%] ^{a)}	ΔM_{TGA} [Gew.-%]	T _{Abbau} ^{Onset} [°C]
DISPERAL 40	D40	40	-	-	454
DISPERAL 12-Hydroxystearinsäure	DHSA	40	3,90	3	440
DISPERAL 4-Hydroxybenzoesäure	DHBA	40	2,08	3	445
DISPERAL 10-Undecensäure	DUA	40	2,43	3	443

a) Informationen laut Hersteller Sasol²⁵⁵.

Wie auch die Sulfonsäure-modifizierten Böhmit wurden auch die CS-modifizierten Böhmit nach der Modifizierung sprühgetrocknet. Abbildung 5.2 zeigt ESEM-Aufnahmen der Pulver-Partikel von D40HSA (A), D40HBA (B) und D40UA (C).

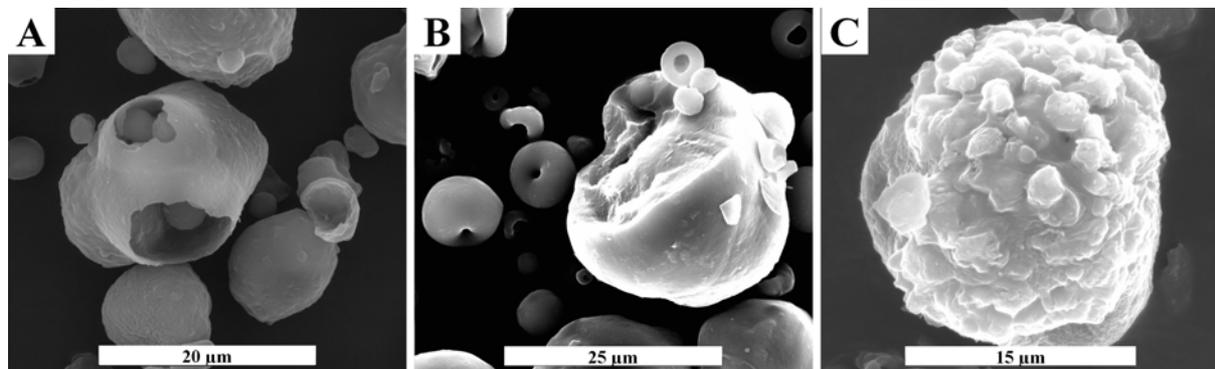


Abbildung 5.2: ESEM Pulver-Aufnahmen von CS-modifizierten Böhmiten in Abhängigkeit von der Carbonsäure. (A) HSA (20 µm); (B) HBA (25 µm) und (C) UA (15 µm).

Es zeigt sich, dass auch die mit CS-modifizierten Böhmit Mikrometer große Agglomerate bilden. Diese gilt es wiederum durch Anlegen von starker Scherung in ihre Primärpartikel zu fragmentieren und homogen in der iPP-Matrix zu verteilen. Aus diesem Grund wurden je 10 Gew.-% der vorgestellten Böhmit mittels Schmelzextrusion (Collin Z25 Teachline; 200 °C) in die iPP-Matrix eingearbeitet. Die erhaltenen CS-Nanocomposites wurden gemäß der Norm 140

DIN EN ISO 3167 zu Prüfkörpern spritzgegossen und anschließend mechanisch, thermisch sowie rheologisch charakterisiert.

5.1 Mechanische Eigenschaften der mit Carbonsäuren modifizierten Böhmit-Nanocomposites

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der CS-Nanocomposites erfolgte mittels Zug/Dehnungs- (DIN EN SIO 527) und Kerbschlagexperimenten (ISO 180/1A). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tabelle 5.3: Mechanische Eigenschaften von iPP –Nanocomposites auf der Basis CS -modifizierter Böhmit.

Code	Böhmit	Gew. [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS070	iPP	0	1400 ± 60	35,3 ± 0,8	61 ± 17	1,9 ± 0,1
RS108	D40HSA	10	1740 ± 20	36,6 ± 0,2	30 ± 20	2,0 ± 0,1
RS110	D40HBA	10	1790 ± 10	35,9 ± 0,1	20 ± 5	1,9 ± 0,1
RS112	D40UA	10	1690 ± 10	36,1 ± 0,1	20 ± 5	1,8 ± 0,1

Abbildung 5.3 zeigt den E-Modul und die Fließspannung der CS-Nanocomposites im direkten Vergleich mit iPP. Unabhängig von der Oberflächenmodifizierung zeigen alle drei CS-Nanocomposites annähernd die gleiche Steigerung der Steifigkeit. Analog zu den unmodifizierten Böhmiten konnte mit 10 Gew.-% D40HBA eine Steifigkeitserhöhung von 28 % erzielt werden. Durch die organophile Oberflächenmodifizierung konnte die Anbindung des Füllstoffs an die unpolare Matrix nicht signifikant gesteigert werden. Im Bereich des Fehlers liegen die Festigkeitswerte auf gleichem Niveau wie die der ungefüllten iPP-Matrix.

Abbildung 5.4 zeigt die Zähigkeit und das Deformationsverhalten der CS-Nanocomposite im Vergleich mit reinem iPP in Abhängigkeit von der Böhmit-Oberflächenmodifizierung. Im Gegensatz zu den unmodifizierten Böhmiten tritt bei der Verwendung von 40 nm großen Kristalliten keine signifikante Versprödung ein. Im Bereich des Fehlers besitzen alle drei Proben dieselbe Izod-Kerbschlagzähigkeit als das reine iPP. Bei Betrachtung der Bruchdehnung kann eine starke Reduzierung von bis zu 70 % beobachtet werden. Dies entspricht in etwa der gleichen Verringerung wie sie bei der Verwendung von D40 festgestellt wurde.

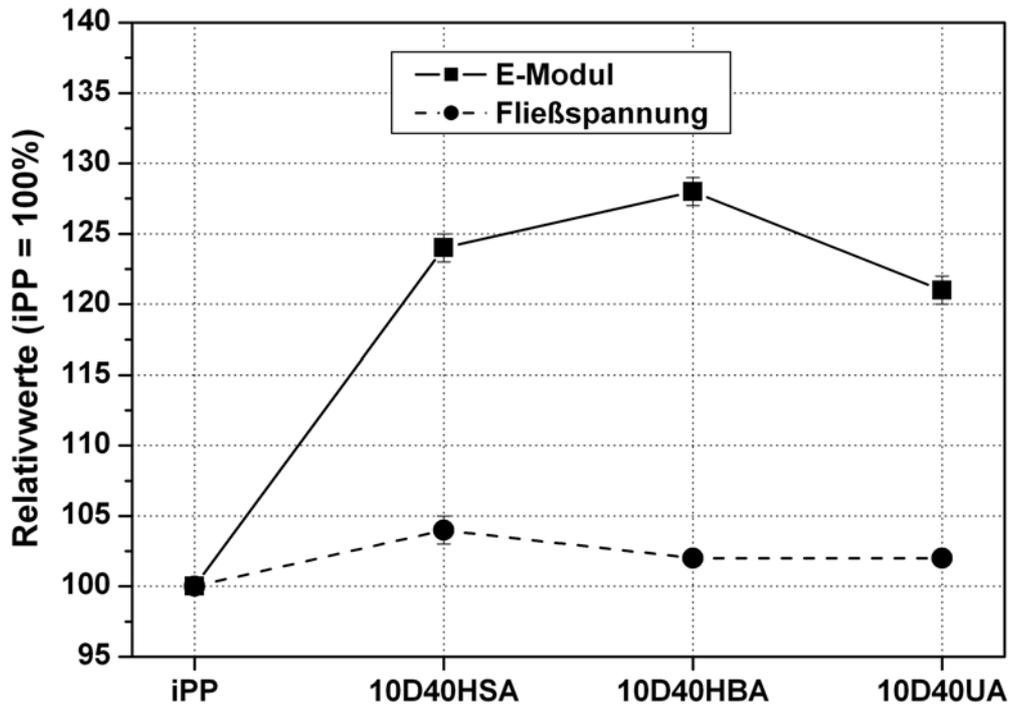


Abbildung 5.3: Darstellung des E-Moduls und der Fließspannung von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%).

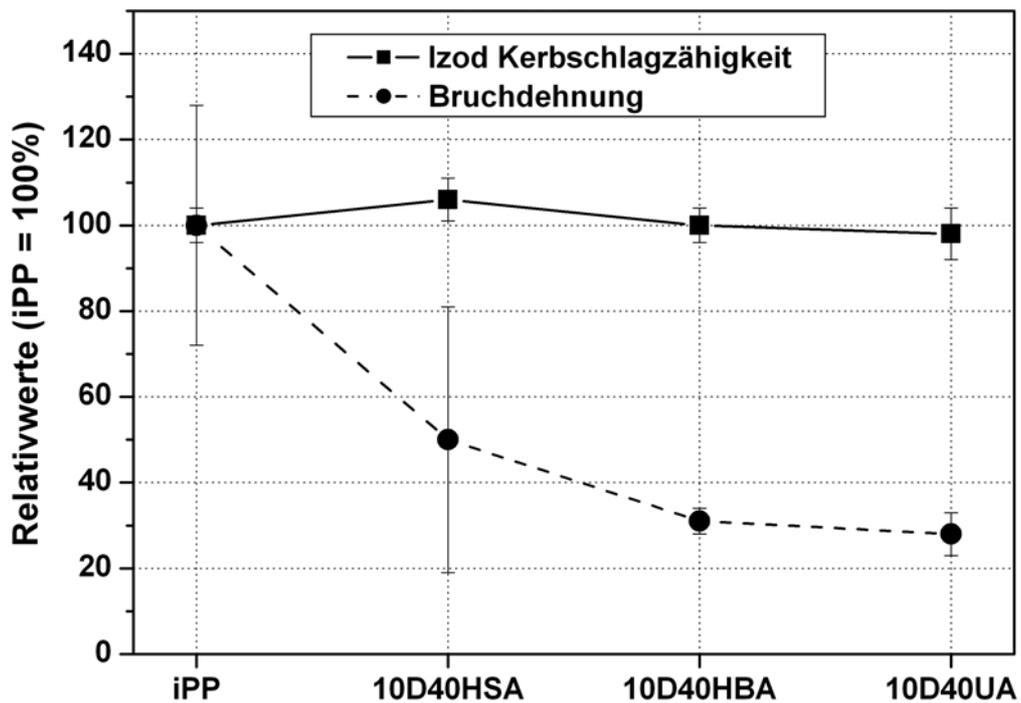


Abbildung 5.4: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeit und Bruchdehnung von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%).

Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur wurde mittels DMTA untersucht. Abbildung 5.5 zeigt den Speichermodul E' und den Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Temperatur und der Oberflächenmodifizierung.

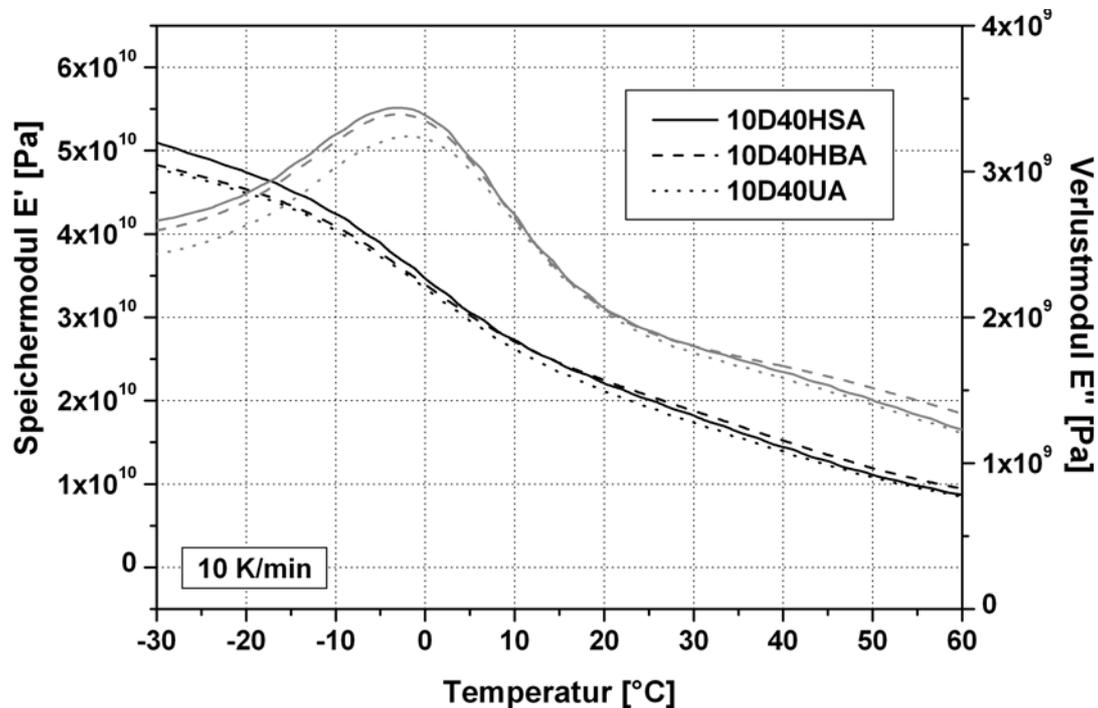


Abbildung 5.5: Darstellung der Dynamisch-mechanisch-thermischen Eigenschaften von iPP –Nanocomposites auf der Basis von CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) im Vergleich mit reinem iPP.

Alle drei Auswerteverfahren ergeben Glastemperaturen, die mit den Werten des reinen iPP übereinstimmen. Demzufolge besitzt auch hier die Oberflächenmodifizierung keinen Einfluss auf den Glasübergangsbereich. Tabelle 5.4 beinhaltet die aus Abbildung 5.5 ermittelten Glasübergangstemperaturen.

Tabelle 5.4: Glasübergangstemperaturen der iPP-Nanocomposites auf der Basis von CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) im Vergleich mit reinem iPP.

Code	Probe	$T_g(E')$ [°C]	$T_g(E'')$ [°C]	$T_g(\tan \delta)$ [°C]
RS222	iPP	- 0,9	- 2,3	4,0
RS108	10D40HSA	- 0,7	- 2,4	3,5
RS110	10D40HBA	- 0,3	- 3,0	3,0
RS112	10D40UA	- 0,2	- 1,9	5,2

Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, wurden in Zusammenarbeit mit der Firma *Sasol* weitere Carbonsäuren als Modifizierungsreagenzien eingesetzt. Durch die Modifizierung von

Böhmiten unterschiedlicher Kristallitgrößen soll der Einfluss dieser auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine Bibliothek unterschiedlich großer und verschieden modifizierter CS-Nanocomposites angelegt und mechanisch charakterisiert. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die Ergebnisse der Steifigkeit und der Izod-Kerbschlagzähigkeit separat in dreidimensionalen Pyramidendiagrammen dargestellt. Die dargestellten Pyramiden repräsentieren durch ihre mittels Farbcode gekennzeichnete Pyramidenhöhe (Abbildung 5.6; schwarz = niedrig, weiß = hoch) und ihrer Grundfläche die Ergebnisse relativ zu reinem iPP (iPP = 100 %).

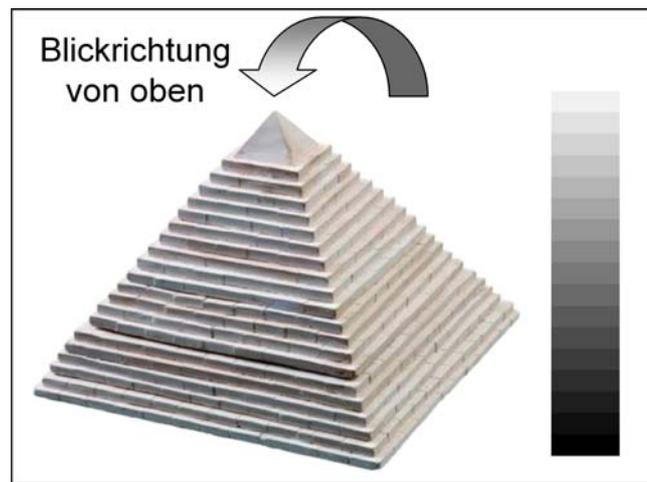


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung einer Ergebnispyramide zur Erläuterung der Pyramidendarstellung.

Abbildung 5.7 zeigt die E-Modul-Werte der untersuchten CS-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der Oberflächenmodifizierung als Pyramiden dargestellt. Zum Vergleich wurden die unmodifizierten Böhmiten-Nanocomposites mit in die Graphik aufgenommen. Durch die Übersicht ist ein ganz klarer Trend erkennbar; mit größer werdender Kristallitgröße sinkt die Effektivität der Böhmiten, die Matrix zu versteifen. Bezüglich der Oberflächenmodifizierung konnte durch Verwendung von Carbonsäuren, die sich in Kettenlänge und Polarität unterscheiden, kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Abhängigkeit der Zähigkeiten der CS-Nanocomposites von der Kristallitgröße steht im Kontrast zur Steifigkeit. Wie Abbildung 5.8 illustriert, zeigen vorwiegend die Böhmiten mit den größeren Kristallitgrößen Steigerungen in der Izod-Kerbschlagzähigkeit im Vergleich mit reinem iPP. Trotz der strukturellen Unterschiede der Carbonsäuren konnten auch bei Betrachtung der Zähigkeit keine qualitativen Aussagen über den Einfluss der Modifizierung gemacht werden.

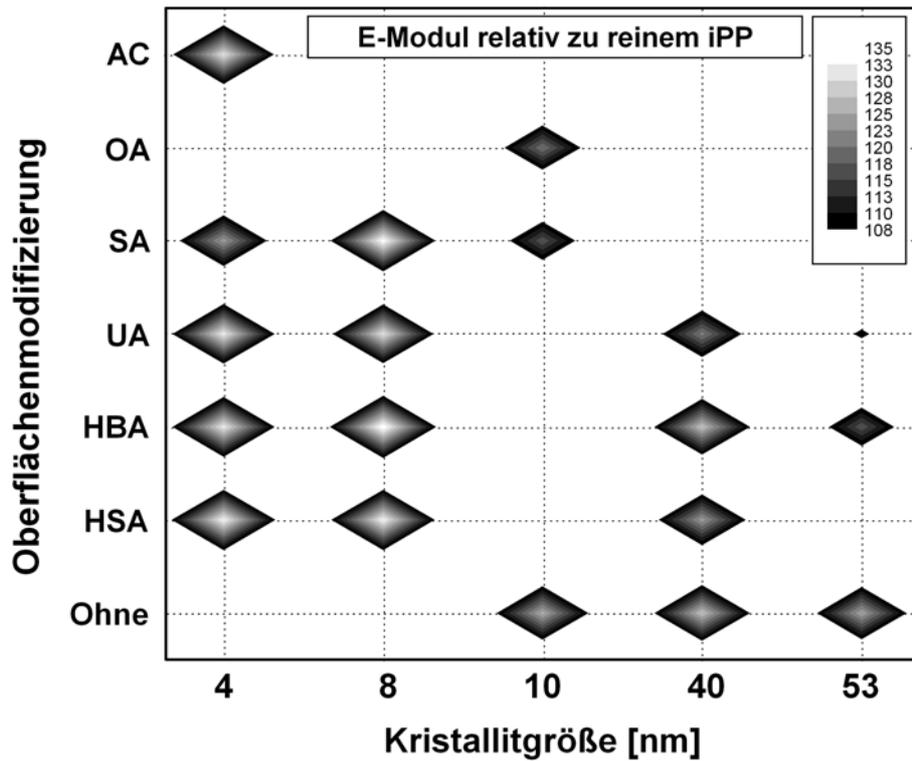


Abbildung 5.7: Darstellung des E-Moduls von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP in einer Pyramidendarstellung.

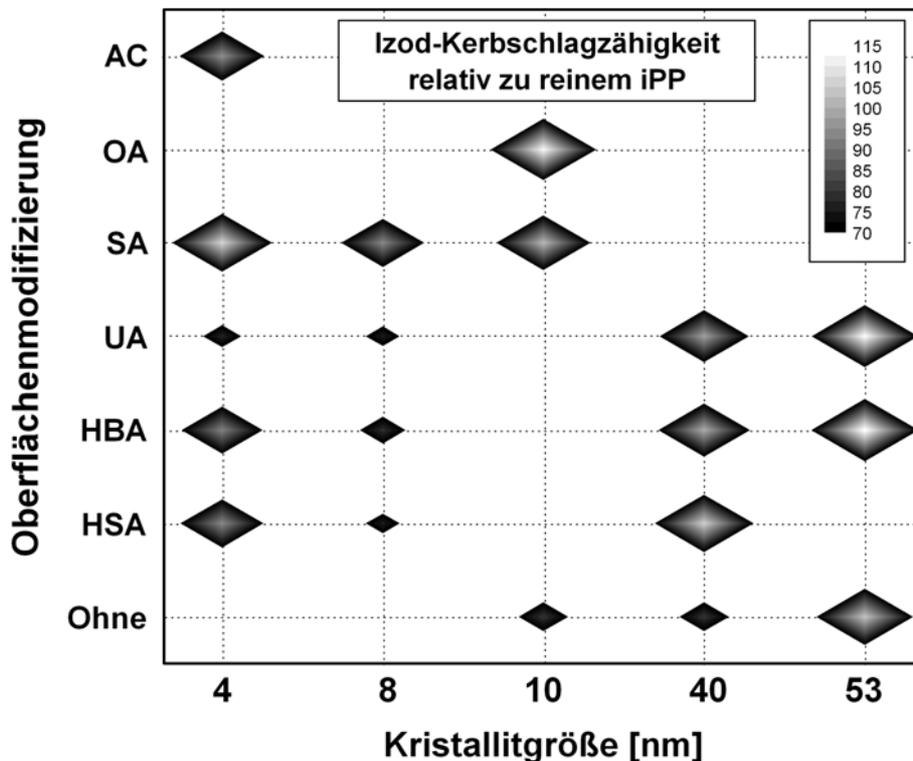


Abbildung 5.8: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeiten von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP in einer Pyramidendarstellung.

5.2 Morphologische Betrachtung

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde untersucht, welche Auswirkung die Modifizierung der Böhmitoberfläche durch Carbonsäuren auf die Entwicklung der Morphologie der CS-Nanocomposites hat. Dazu wurde an Ultradünnschnitten der CS-Nanocomposites, die je 10 Gew.-% D40HSA, D40HBA und D40UA enthalten, Aufnahmen mittels TEM angefertigt. Abbildung 5.9 zeigt TEM-Aufnahmen von 10D40HSA. Wie auch die Proben 10D40HBA (Abbildung 5.10) und 10D40UA (Abbildung 5.11) sind die CS-modifizierten Böhmit sehr gut in der iPP-Matrix verteilt. Zwar konnte nur vereinzelt eine Fragmentierung der in Abbildung 5.2 abgebildeten Böhmit-Pulver-Agglomerate in separate Primärteilchen realisiert werden, dennoch überschreiten die verbleibenden Nanoagglomerate nicht Dimensionen von 500 nm.

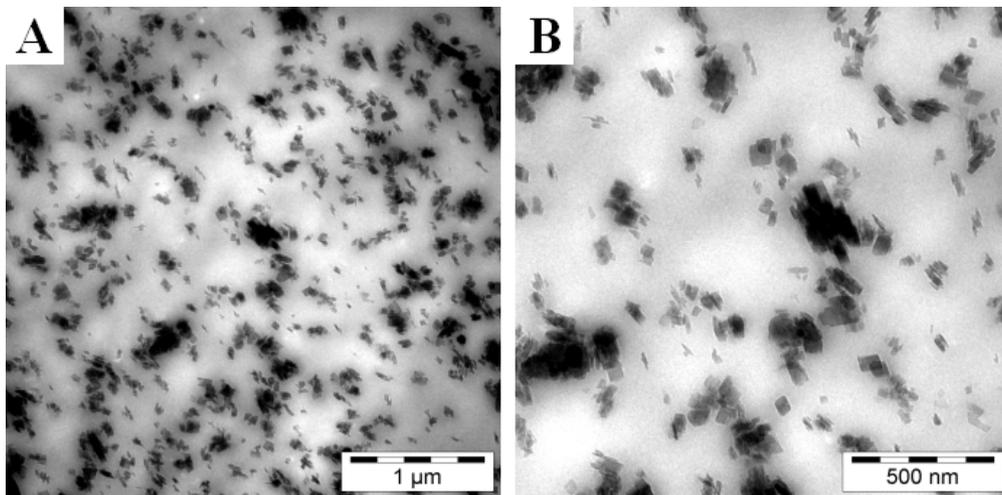


Abbildung 5.9: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40HSA (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm; (B) 500 nm.

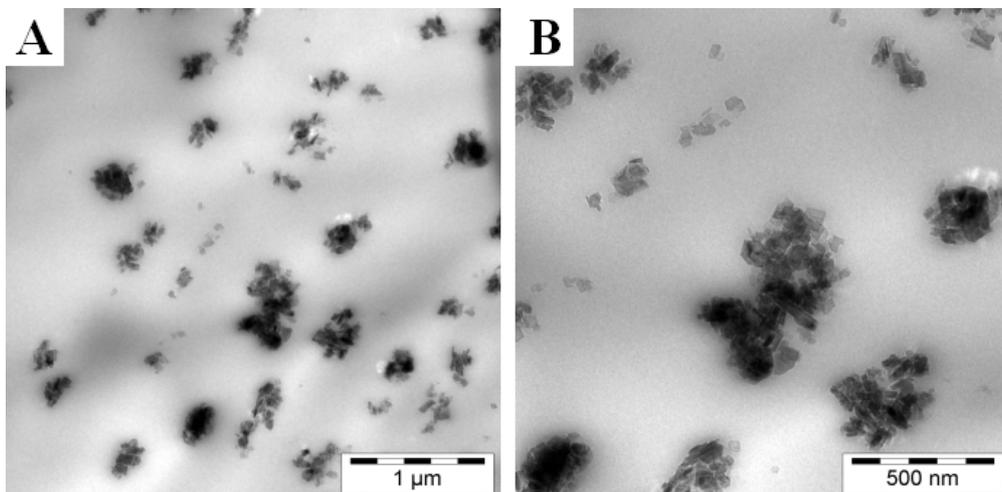


Abbildung 5.10: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40HBA (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm; (B) 500 nm.

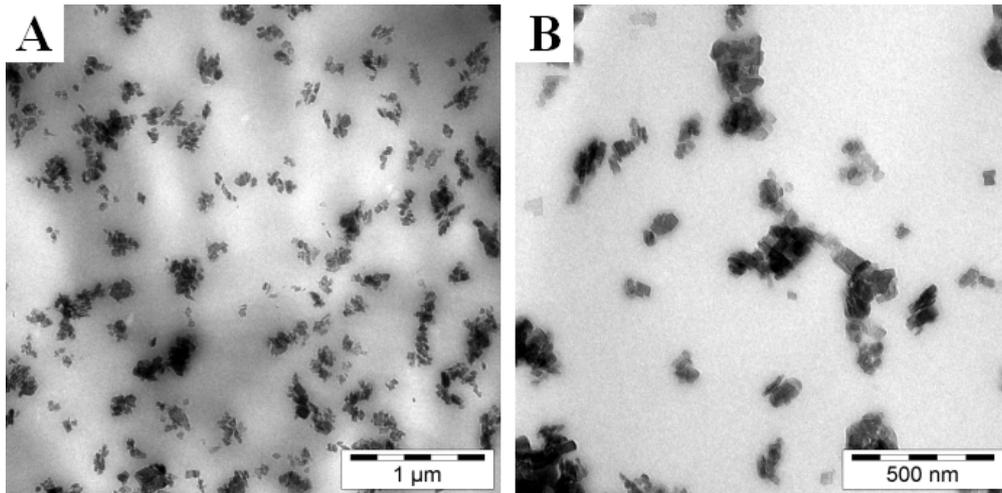


Abbildung 5.11: TEM Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40UA (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm; (B) 500 nm.

5.3 Thermische Eigenschaften der CS-Nanocomposites

Wie bei der Untersuchung der Sulfonsäure-modifizierten Böhmiten soll auch der Einfluss von Carbonsäuren auf die thermischen Eigenschaften der CS-Nanocomposites untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Thermogravimetrische Analysen, Dynamische - sowie Cone-Kalorimetrische Messungen an den mit 10 Gew.-% gefüllten CS-Nanocomposites durchgeführt.

5.3.1 Schmelz- und Kristallisationsverhalten

Das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der CS-Nanocomposites wurde mittels DSC untersucht. Abbildung 5.12 zeigt die 2. Aufheiz- und Abkühlkurve der CS-Nanocomposites in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich mit reinem iPP. Die aus der Auftragung bestimmten und berechneten Parameter sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Tabelle 5.5: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%).

Code	Probe	T_M [°C]	T_C [°C]	$\Delta H_{M10}^{100\%}$ [J/g]	A^a [%]
RS222	iPP	164	117	82.2	40
RS108	10D40HSA	164	123	83.7	41
RS110	10D40HBA	164	126	83.7	41
RS112	10D40UA	163	123	90.3	44

a) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert angenommen²⁵⁷.

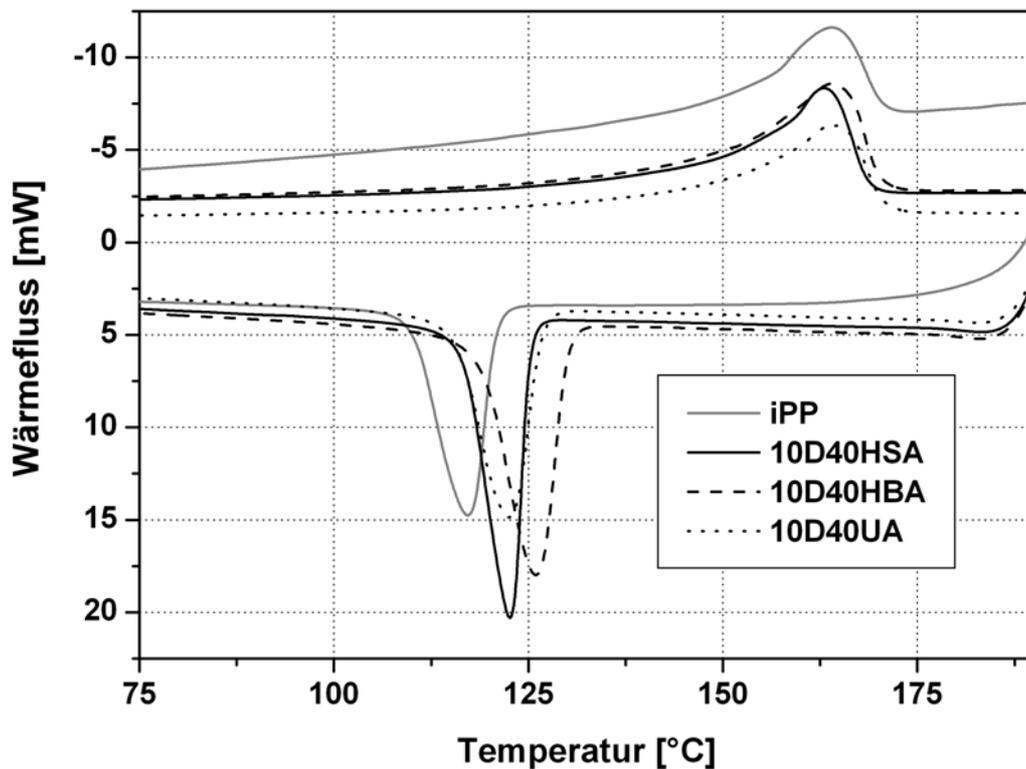


Abbildung 5.12: Darstellung der DSC-Messungen von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.%) bei einer Heizrate von 10 K/min.

Analog zu den unmodifizierten Böhmiten ist auch die Kristallisation der CS-Nanocomposites zu höheren Temperaturen verschoben. Im Gegensatz zu den Sulfonsäure-modifizierten Böhmiten scheint die Oberflächenmodifizierung mit Carbonsäuren die Fähigkeit der Böhmit, iPP zu nukleieren, nicht signifikant zu beeinträchtigen. Möglicherweise ist die Beladung der Oberfläche mit nur 3 Gew.-% Carbonsäure zu gering um den Effekt aufzuheben. Dennoch ist die Nukleierung gegenüber den unmodifizierten Böhmiten nicht so stark ausgeprägt. Während das unmodifizierte D40 eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur um 14 °C bewirkte, ist bei der Verwendung von 10D40HBA nur eine Erhöhung von 9 °C zu beobachten. Wie mikroskopische Aufnahmen der Proben 10D40UA (B), 10D40HSA (C) und 10D40HBA (D) mit polarisiertem Licht zeigen (Abbildung 5.13), vergrößert sich gegenüber dem reinen iPP (A) die Anzahl an Spheruliten. Aus dem resultierenden Platzmangel ist es den Spheruliten daher nicht mehr möglich, große sphärische Spherulite auszubilden, wie es beim reinen iPP der Fall ist.

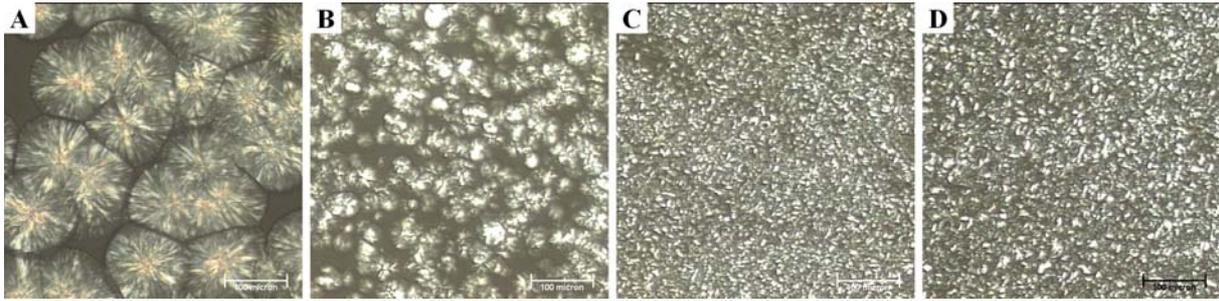


Abbildung 5.13: Polarisierte lichtmikroskopische Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.%) nach isothermischer Kristallisation bei 140°C. (A) iPP, (B) D40UA, (C) D40HSA und (D) D40HBA. Maßstab: je 100 µm.

5.3.2 Thermische Stabilität der CS-Nanocomposites

Das Verhalten der CS-Nanocomposites bei hoher thermischer Beanspruchung wurde mittels TGA, DTA und Cone-Kalorimetrie untersucht. Dazu wurde zunächst die thermische Zersetzungstemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre bestimmt. Abbildung 5.14 zeigt den Masseverlust der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min. Aus dem Onset der Kurven wurden die Zersetzungstemperaturen der CS-Nanocomposite bestimmt und in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

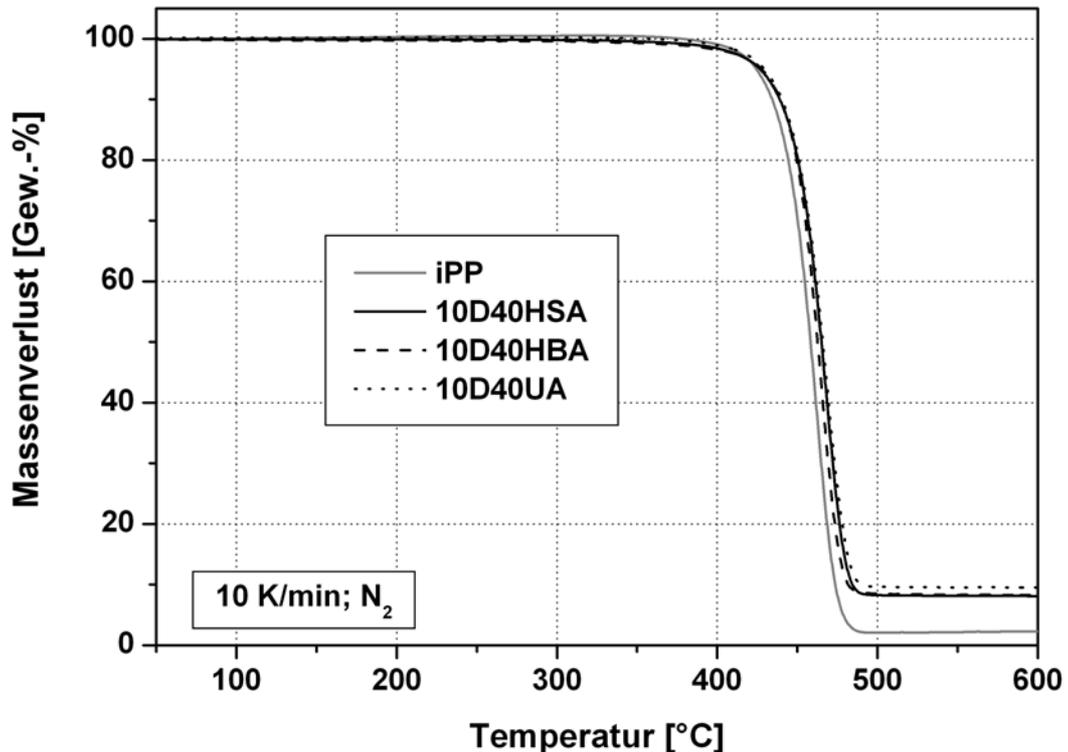


Abbildung 5.14: Darstellung der thermogravimetrische Analyse von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.%) bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 5.6: Thermisches Abbauverhalten von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%).

Code	Probe	Füllgrad [Gew.-%]	Füllstoff	$T_{\text{Abbau}}^{\text{Onset}}$ [°C]	Δ_M [Gew.-%]
RS068	iPP	0	-	442	99
RS225	10D40	10	D40	448	91
RS108	10D40HSA	10	D40HSA	448	92
RS110	10D40HBA	10	D40HBA	447	92
RS112	10D40UA	10	D40UA	447	91

Werden die Onset-Abbautemperaturen betrachtet, so zeigen die CS-Nanocomposites eine geringfügige Erhöhung von ca. 5 °C im Vergleich mit reinem iPP. Da die Probe mit 10 Gew.-% D40 die gleiche Erhöhung zeigt, kann daraus gefolgert werden, dass die Oberflächenmodifizierung keinen Einfluss auf die thermische Zersetzungstemperatur ausübt. Wird das Modifizierungsreagenz und das durch Dehydratisierung der Böhmiten entweichende Wasser berücksichtigt, so zeigt der theoretisch angestrebte Füllgrad eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Böhmitengehalt.

Das Oxidationsverhalten der CS-Nanocomposites unter normaler Atmosphäre wurde durch die Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) bei 200 °C gemäß ISO 11357-6 charakterisiert. Abbildung 5.15 zeigt die DTA-Kurven der CS-Nanocomposites im Vergleich mit reinem iPP. Es zeigt sich, dass 70 Minuten nach der Umstellung der Ofenatmosphäre von Stickstoff auf sauerstoffhaltige Luft, die DTA-Kurve des reinen iPP einen exothermen Anstieg verzeichnet. Dies bedeutet, dass die im Polymer vorhandenen Stabilisatoren aufgebraucht sind und das Material oxidativem Abbau unterliegt. Unerwartet zeigen die CS-Nanocomposites eine viel später einsetzende Oxidation. Während die Probe mit 10 Gew.-% D40HBA nach ca. 100 Minuten zu oxidieren beginnt, liegen die Zersetzungspunkte der Proben 10D40HSA und 10D40UA außerhalb der Versuchsdauer.

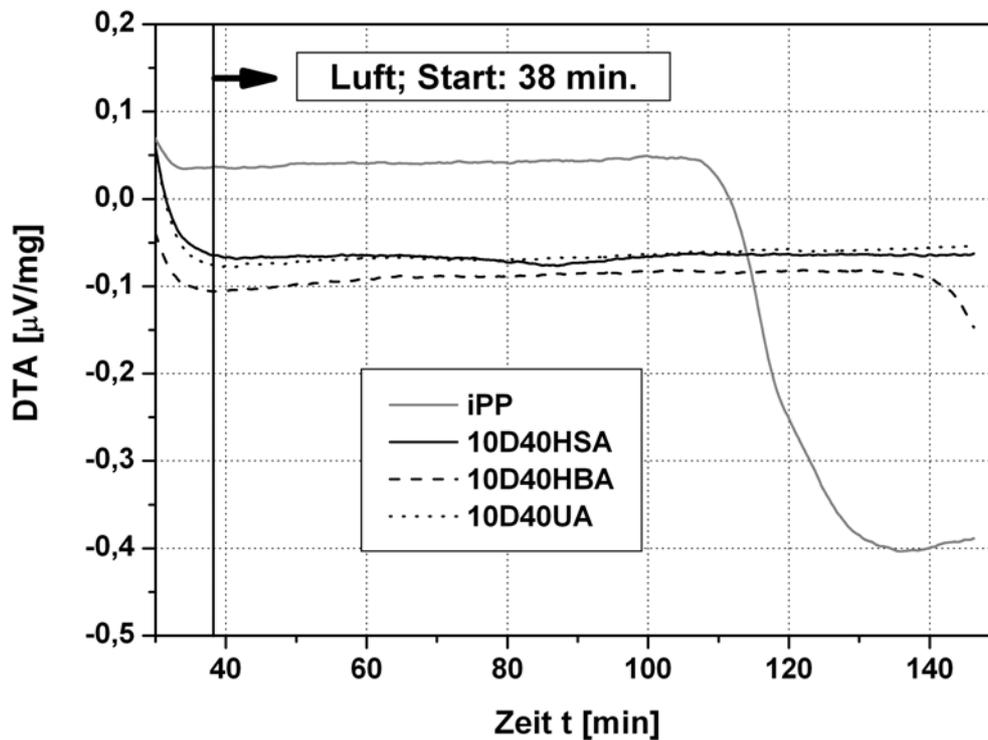


Abbildung 5.15: DTA-Messungen zur Bestimmung der Oxidations-Induktions-Zeit OIT von reinem iPP und den iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiter (10 Gew.-%). Atmosphärentausch von N₂ nach Luft erfolgte nach 38 Minuten.

Die Ergebnisse in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben bei der Verwendung des unmodifizierten Böhmiters D40 einen oxidativen Abbau bereits nach 14 Minuten. Für den verlängerten Oxidationsschutz gegenüber den unmodifizierten Böhmiten werden zwei mögliche Ursachen angenommen. Zum einen besteht die Option, dass durch die Oberflächenmodifizierung der Verbrauch an oxidativen Stabilisatoren unterbunden wird, und zum anderen, dass diese selbst als Stabilisator wirkt.

Das Brandverhalten wurde analog zu den unmodifizierten und OS1-modifizierten Böhmiten mittels Cone-Kalorimetrie in Zusammenarbeit mit *Giovanni Camino* vom *Center for the plastic engineering* in Turin untersucht²⁸⁷. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper der Nanocomposites mit je 10 Gew.-% der Böhmiter D40HSA, D40HBA gemäß ISO 5660 hergestellt. Die freiwerdende Wärmemenge, der Zeitpunkt der Zündung und die entstehende Rauchentwicklung sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Parameter zur Beschreibung des Brandverhaltens von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%).

Code	Probe	HRR _{max} [kW/m ²]	THR [MW/m ²]	TIG [s]	TSR
RS68	iPP	1670	210 ± 2	31 ± 2	5197
RS108	10D40HSA	1083	202 ± 1	27 ± 2	7700
RS110	10D40HBA	937	197 ± 3	26 ± 3	13213

Der zeitliche Verlauf der Wärmeabgabe von iPP und der Proben 10D40HSA und 10D40HBA ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Sowohl das Maximum als auch die Summe der Energiefreisetzung ist bei den CS-Nanocomposites im Vergleich mit reinem iPP reduziert. Durch die Anwesenheit der CS-modifizierten Böhmit wird die Energie mit verringerter Intensität über einen verlängerten Zeitraum abgegeben. Dadurch wird der Brandverlauf verlangsamt und verringert damit die Wahrscheinlichkeit eines „Flash-over“. Bei der Verbrennung der Carbonsäuren wird ein höheres Maß an Rauchpartikel erzeugt. Die Rauchentwicklung wird durch die Anwesenheit der aromatischen Gruppe in HBA sogar noch gefördert. Wie die Werte in Tabelle 5.7 belegen, liegt bei der Verbrennung von 10D40HBA eine mehr als doppelt so hohe Rauchentwicklung (TSR) vor.

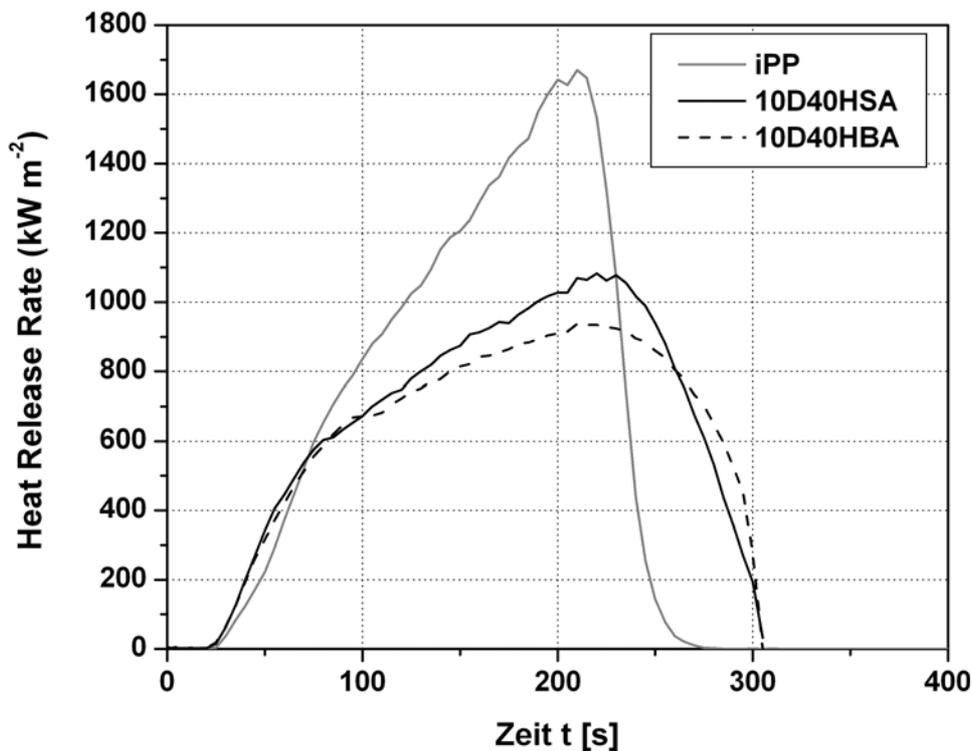


Abbildung 5.16: Wärmefreisetzungsrate HRR aus Cone-Kalorimetrie von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%).

5.3.3 Rheologisches Verhalten der CS-Nanocomposites

Das rheologische Verhalten der CS-Nanocomposites wurde mittels einem Platte-Platte-Rheometer der Firma *Rheometrics* untersucht. Analog zu den vorhergehenden rheologischen Untersuchungen wurde zunächst die thermische Stabilität überprüft. Dazu wurden die CS-Nanocomposites 10 Stunden lang bei einer Deformation von 5 % und einer Frequenz von 1 rad/s geschert. Abbildung 5.17 zeigt den zeitlichen Verlauf des Speichermoduls G' . Im Vergleich mit reinem iPP ist bei den CS-Nanocomposites ein Anstieg des Speichermoduls zu beobachten. Dies deutet auf das Auftreten von Vernetzungsreaktionen hin. Da sich die größten Änderungen in dem Zeitfenster, in dem auch die späteren Messungen durchgeführt wird, befindet, muss bei der Beurteilung der Ergebnisse diese Nebenreaktionen berücksichtigt werden.

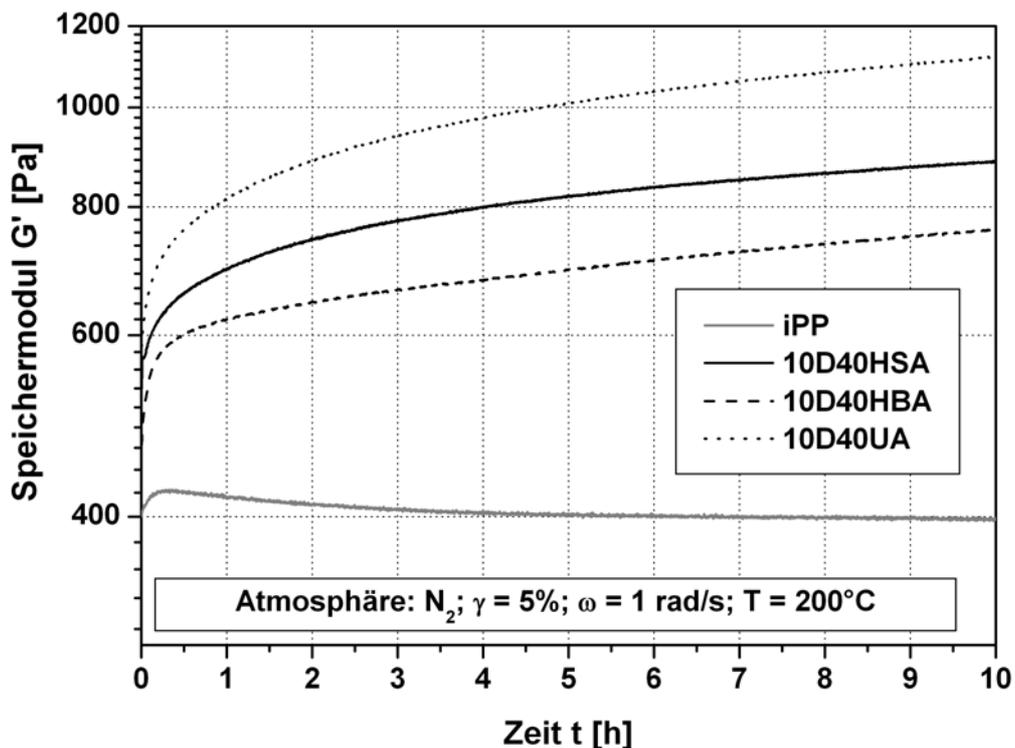


Abbildung 5.17: Überprüfung der thermischen Stabilität anhand des Speichermoduls G' von iPP und dem iPP-Nanocomposite auf der Basis CS-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Zeit.

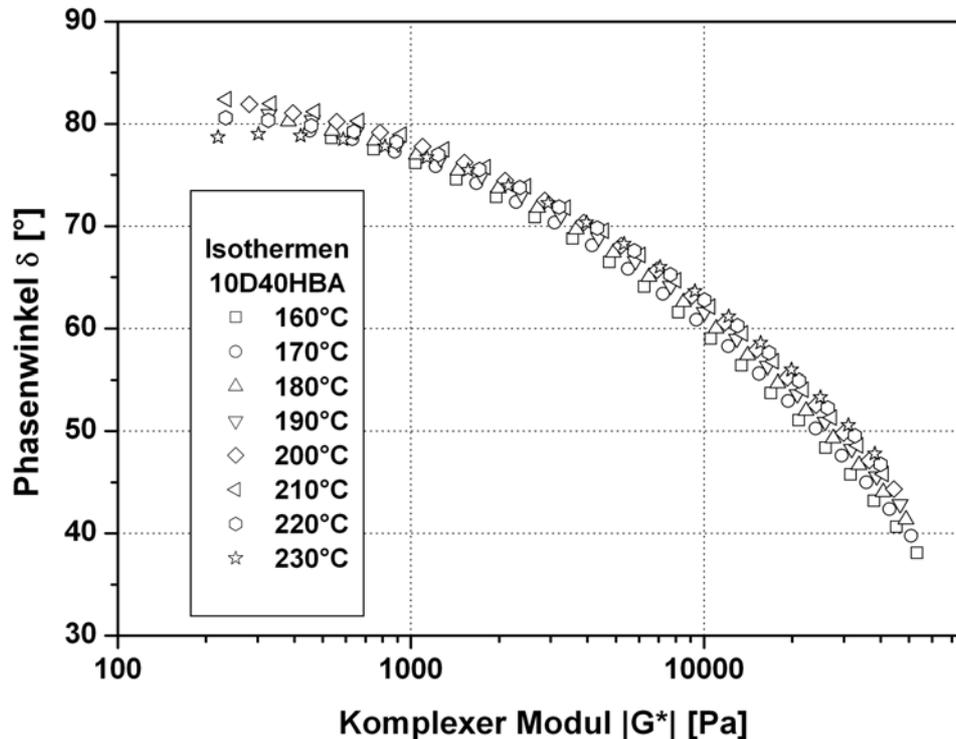


Abbildung 5.18: Darstellung des Van Gurp's Plots (VGP) der Isothermen (160-230 °C) des iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40HBA (10 Gew.-%).

Durch die Auftragung des Phasenwinkels der Isothermen gegen den Betrag des komplexen Moduls wird, wie bei den unmodifizierten Böhmiten, die Gültigkeit des TTS überprüft. Wie Abbildung 5.18 anhand der Probe 10D40HSA exemplarisch zeigt, kommen die einzelnen Isothermen gut zur Deckung. Demnach ist das Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzip gültig und die Bildung einer Masterkurve durch Verschiebung der einzelnen Isothermen erlaubt. Durch geeignete Fit-Methoden lassen sich aus den Shift-Faktoren die WLF- Faktoren c_1 , c_2 bestimmen. Durch Anwendung von Gleichung 22 lassen sich die Aktivierungsenergien E_a des Fließens berechnen. In Tabelle 5.8 sind die ermittelten Parameter im Vergleich mit reinem iPP aufgelistet. Im Bereich des Fehlers besitzen die Proben 10D40HSA und 10D40HBA eine vergleichbare Aktivierungsenergie, die sich von reinem iPP nicht signifikant unterscheidet. Die Aktivierungsenergie der Probe 10D40UA ist zwar mit einem großen Fehler behaftet, dennoch ist sie gegenüber den anderen Proben stark erhöht. Es besteht die Option, dass bei den hohen Messtemperaturen eine Reaktion des iPP mit der Doppelbindung der Undecensäure stattfand, was zu einer verstärkten Anbindung des Füllstoffs an die Matrix führen würde. Dies würde auch die starke Zunahme des Speichermoduls im Stabilitätstest erklären. Während bei den Nanocomposites 10D40HSA und 10D40HBA eine Zunahme von nur 200-300 Pa beobachtet wurde, steigerte sich die Probe 10D40UA um über 500 Pa.

Tabelle 5.8: WLF-Parameter (c_1 , c_2) und Aktivierungsenergien (E_a) von iPP und iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%).

Code	Probe	c_1	c_2 [°C]	E_a [kJ/mol]
RS222	iPP	$0,63 \pm 0,09$	83 ± 10	$32,5 \pm 0,8$
RS108	10D40HSA	$0,31 \pm 0,01$	45 ± 1	$29,5 \pm 0,9$
RS110	10D40HBA	$0,60 \pm 0,01$	78 ± 1	$32,9 \pm 0,1$
RS112	10D40UA	$0,59 \pm 0,45$	62 ± 36	$40,8 \pm 17,6$

Die Erhöhung der Aktivierungsenergie der Probe 10D40UA ist auch bei Betrachtung der Masterkurven der dynamischen Viskosität in Abbildung 5.19 zu sehen. Gegenüber den anderen CS-Nanocomposites zeigt diese Probe die stärkste Viskositätszunahme.

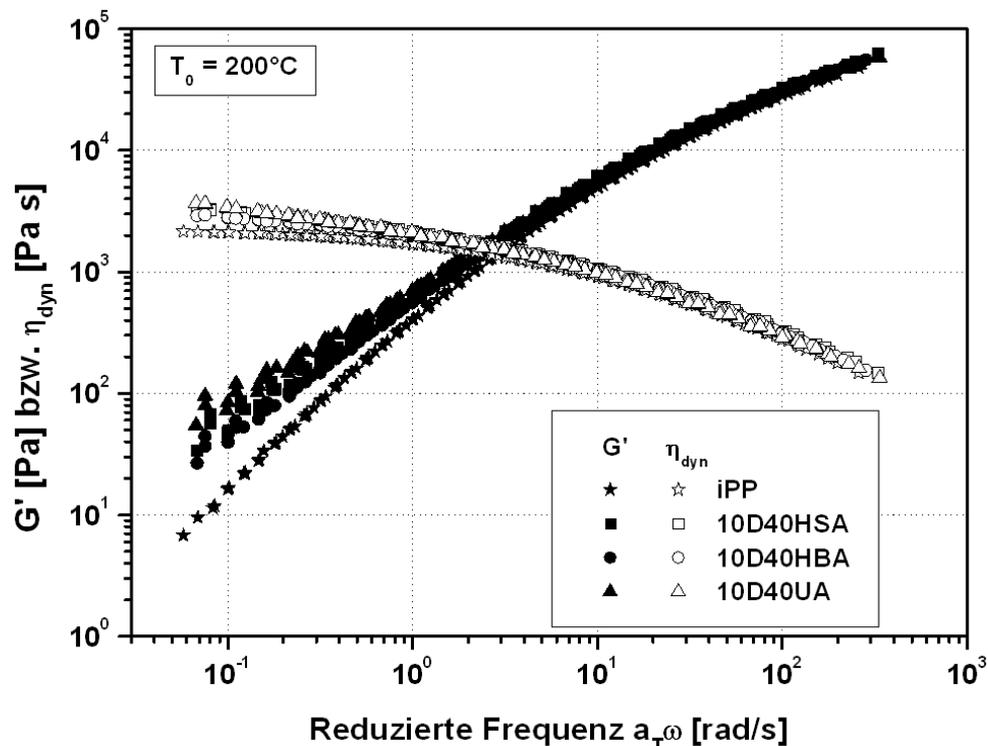


Abbildung 5.19: Darstellung des Speichermoduls und der dynamische Viskosität als Masterkurven der iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%) im Vergleich zum reinen iPP bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

5.4 Kurzzusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war die Untersuchung der mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Entwicklung der Morphologie von iPP-Nanocomposites auf der Basis von Carbonsäuren-modifizierten Böhmiten. Hierzu kamen Böhmiten unterschiedlicher Kristallitgröße zum Einsatz, auf deren Oberfläche organische Carbonsäuren wie Essigsäure

(AC), Ölsäure (OS), Stearinsäure (SA) und im Speziellen 12-Hydroxystearinsäure (HSA), 4-Hydroxybenzoesäure (HBA) und 10-Undecensäure (UA) immobilisiert wurden. Mittels eines gleichläufigen Zweischnellenextruders (Collin ZK25 Teachline) wurden bei 200 °C die iPP-Nanocomposites zusammen mit 10 Gew.-% des jeweiligen organophilen Böhmit schmelzcompoundiert, granuliert und anschließend zu Prüfkörpern für die analytische Charakterisierung spritzgegossen. Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten ermittelt. Eine detaillierte Untersuchung der iPP-Nanocomposites auf Basis HSA-, HBA- und UA-modifizierter Böhmit ergab eine E-Modul-Steigerung von 25 % relativ zu reinem iPP. Durch die organophile Oberflächenmodifizierung konnte die Anbindung des Füllstoffs an die Matrix gegenüber den unmodifizierten Böhmiten nicht signifikant verbessert werden. Analog zu den unmodifizierten Böhmiten reduzierte sich die Bruchdehnung. Durch die Verwendung der CS-modifizierten Böhmit wurde die Deformierbarkeit der Prüfkörper um bis zu 70% vermindert. Im Gegensatz zur Bruchdehnung wurde die Zähigkeit nicht erniedrigt. Im Bereich des Fehlers konnte im Vergleich mit reinem iPP keine Versprödung beobachtet werden. Durch den Vergleich der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Modifizierung und Kristallitgröße in einer Pyramiden-Darstellung konnten zwei allgemeine Trends erkannt werden. Die mit Carbonsäuren modifizierten sowie die unmodifizierten Böhmit bewirkten mit abnehmender Kristallitgröße eine höhere Steifigkeitszunahme während sie mit zunehmender Kristallitgröße die Zähigkeit steigern. Einen Trend in Abhängigkeit der verwendeten Carbonsäure wurde nicht registriert. Mittels dynamischer mechanischer Analyse konnte gezeigt werden, dass sich die Glastemperatur der iPP-Matrix durch die Benutzung der CS-modifizierten Böhmit nicht verändert. Eine Analyse der Morphologie anhand von TEM-Aufnahmen zeigte eine hervorragende Dispergierung der Böhmitpartikel in der iPP-Matrix. Die einst Mikrometer großen Pulver-Agglomerate konnten durch die Scherkräfte des Extruders in Nanoagglomerate mit Dimensionen < 500 nm fragmentiert und homogen verteilt werden. Bei der Betrachtung des Kristallisationsverhaltens konnte analog zu den unmodifizierten Böhmiten eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen beobachtet werden. Diese Verschiebung ist mit 9 °C nicht so ausgeprägt wie bei der Benutzung von D40 (14 °C), dennoch zeigte sich im polarisierten Lichtmikroskop eine vergleichbar effektive Nukleierwirkung. Die Böhmit-Partikel wirkten trotz organophiler Oberflächenmodifizierung als Sekundärkeime und initiierten die Bildung vermehrter Spherulite im Vergleich mit reinem iPP. Thermogravimetrische Analysen und OIT-

Messungen zeigten eine erhöhte Stabilität gegen thermische Zersetzung und Oxidation. Während der unmodifizierte Böhmit die OIT im Vergleich mit reinem iPP verkürzte, setzte die Oxidation des iPP's bei der Verwendung CS-modifizierter Böhmit sehr viel später ein. Zudem wurde durch Cone-Kalorimetrische Messungen festgestellt, dass die bei der Verbrennung entstehende Wärme im Vergleich mit reinem iPP über einen längeren Zeitraum in verminderter Intensität abgegeben wird. Durch rheologische Untersuchungen wurde die thermische Stabilität überprüft. Diese zeigten jedoch, dass die Proben besonders während der ersten drei Stunden einer Vernetzungsreaktion unterliegen, was als Anstieg des Speichermoduls detektiert wurde. Dabei zeigte die Probe 10D40UA den größten Anstieg, was die Option beinhaltet, dass die Doppelbindung der Undecensäure in das iPP eingebaut wurde. Durch die Anfertigung von Masterkurven zeigte sich ebenfalls für den mit 10 Gew.-% D40UA gefüllten Nanocomposite eine verstärkte Zunahme der dynamischen Viskosität und eine gegenüber den anderen Proben erhöhte Aktivierungsenergie des Fließens. Perkolations der Füllstoffpartikel konnte jedoch mit Hilfe eines VGP nicht nachgewiesen werden.

6 Eigenschaften von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis von unmodifizierten und mit Sulfonsäure-modifizierten Böhmiten

Wie in Kapitel 1.1 beschrieben, besitzt Polypropylen hervorragende Eigenschaften bezüglich Verarbeitbarkeit, Steifigkeit und Recyclefähigkeit, aber, aufgrund des niedrigen Glasübergangs bei ca. 0 °C, eine geringe Zähigkeit bei tiefen Temperaturen. Durch die Herstellung von „high impact“ PP mittels Coextrusion von iPP mit Elastomeren soll dieses Defizit ausgeglichen werden. Allerdings wirkt sich die Zugabe von Elastomeren meist negativ auf andere mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit oder Festigkeit aus. In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Potenzial von Böhmiten in Bezug auf Erhöhung von Steifigkeit und Zähigkeit vorgestellt (Kapitel 3.1). In diesem Kapitel soll nun der Einfluss von Böhmitpartikeln unterschiedlicher Kristallitgröße mit und ohne Oberflächenmodifizierung auf die mechanische Eigenschaften und Morphologie von iPP-Blends untersucht werden.

6.1 Eigenschaften von iPP/EPDM/Böhmit-Nanocomposites

Für die Herstellung ternärer Blends wurde in diesem Kapitel Etyhlene-Propylene-Diene-Monomer Elastomer (EPDM)²¹¹⁻²¹⁴ zur Schlagzähmodifizierung von iPP verwendet. Beim EPDM handelt es sich um ein Terpolymer, das sich aus den drei Monomeren Ethen (69,5 %), Propen (30 %) und Ethylidennorbornen (0,5 %) zusammensetzt. Mittels Extrusion wurden iPP, EPDM und Böhmit im Verhältnis 72/18/10 Gew.-% schmelzcompoundiert. Somit betrug der polymere Anteil 90 Gew.-%, wobei sich die Matrix aus 80 Gew.-% iPP und 20 Gew.-% EPDM (Nordel IP 3745P) zusammensetzt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Matrix als EPP (**E**lastomermodifiziertes **iPP**) bezeichnet. Zum Einsatz kamen unmodifizierte Böhmit mit durchschnittlichen Kristallitgrößen von 10, 40 und 60 nm sowie die in Kapitel 4 beschriebenen, mit OS2 modifizierten Böhmit, ebenfalls mit mittleren Kristallitgrößen von 10, 40 und 60 nm. Für die Untersuchungen wurden Prüfkörper analog den Homopolymer-Nanocomposites gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 hergestellt.

6.1.1 Mechanische Eigenschaften der EPP-Nanocomposites

Die mechanische Charakterisierung der EPP-Nanocomposites erfolgte mittels Zug/Dehnungs- (DIN EN ISO 527) und Izod-Kerbschlagexperimenten (ISO 180A). Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Mechanische Eigenschaften der EPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und mit OS2-modifizierter Böhmiten in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	Gew. Böhmit [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS426	EPP	0	1100 ± 10	23,8 ± 0,1	223 ± 17	3,2 ± 0,1
RS427	10EPP10	10	1310 ± 10	24,4 ± 0,2	47 ± 21	3,5 ± 0,2
RS429	10EPP40	10	1320 ± 10	24,7 ± 0,1	78 ± 34	4,4 ± 0,2
RS431	10EPP80	10	1330 ± 10	23,7 ± 0,2	121 ± 24	4,7 ± 0,2
RS428	10EPP10OS2	10	1140 ± 10	23,2 ± 0,1	212 ± 41	3,7 ± 0,1
RS430	10EPP40OS2	10	1110 ± 20	22,8 ± 0,2	300 ± 53	3,9 ± 0,2
RS432	10EPP80OS2	10	1090 ± 30	22,4 ± 0,4	270 ± 39	4,3 ± 0,4

Abbildung 6.1 zeigt den E-Modul der Nanocomposite-Blends relativ zur reinen EPP -Matrix. Analog zu den iPP-Nanocomposites erhöhen die unmodifizierten Böhmiten den E-Modul, während die OS2-modifizierten Böhmiten keine Steifigkeitserhöhung bewirken. Durch die Verwendung unterschiedlicher Kristallitgrößen konnte im Bereich des Fehlers kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Für alle drei eingesetzten, unmodifizierten Böhmiten ergaben sich E-Modul-Steigerungen von ca. 20%.

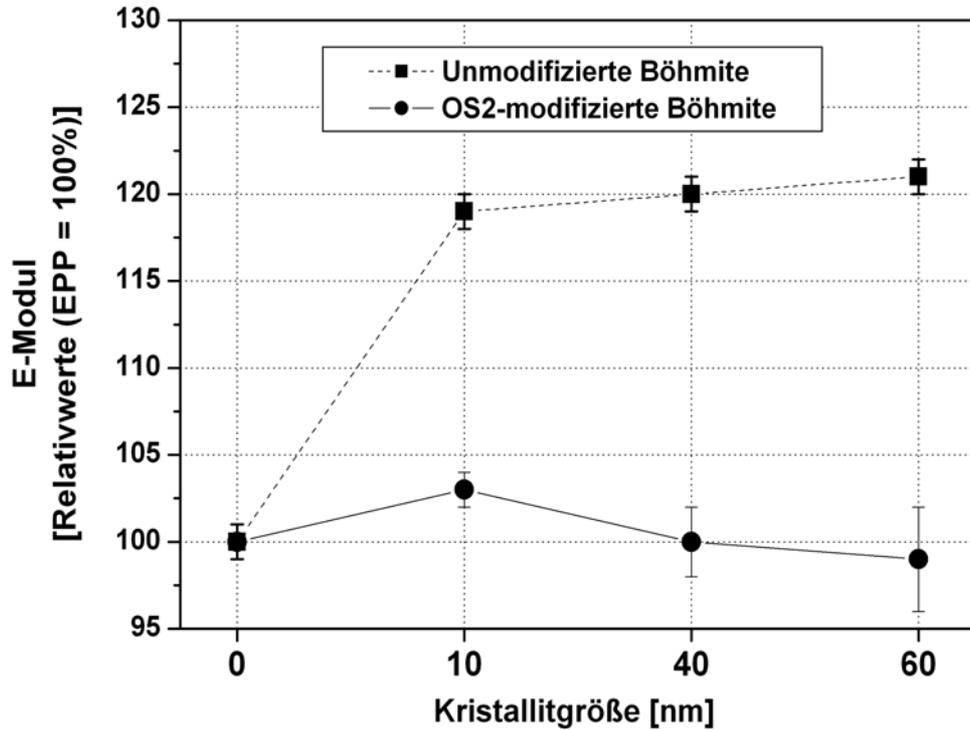


Abbildung 6.1: Darstellung des E-Moduls von EPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmitte (je 10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP.

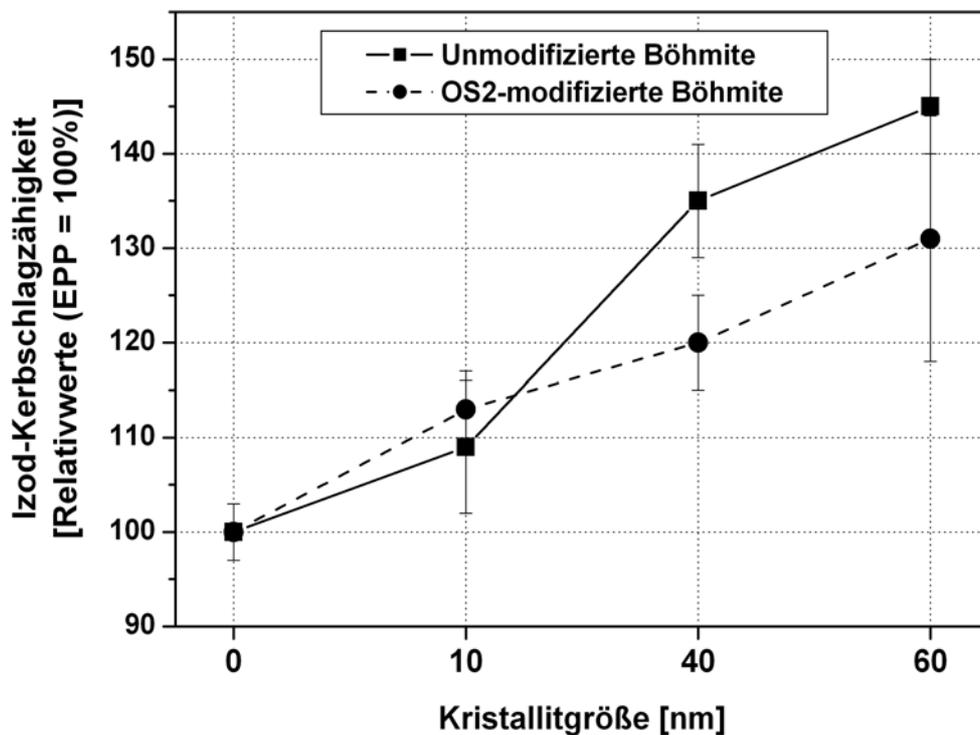


Abbildung 6.2: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeit von EPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmitte (je 10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP.

Abbildung 6.2 zeigt den Einfluss unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße auf die Zähigkeit des EPP-Blends. Durch die Zugabe von 10 Gew.-% Böhmit konnte die Zähigkeit des an sich schon schlagzäh modifizierten Polypropylenblend weiter gesteigert werden, wobei sich die Böhmit mit den größeren Kristalliten am effektivsten zeigten. Bei Verwendung der unmodifizierten Böhmit konnte im Vergleich zur reinen EPP-Matrix eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit von ca. 45% erzielt werden. Um den Einfluss eines Phasenvermittlers zu untersuchen, wurden zwei Proben mit jeweils 10 Gew.-% D40 und D40OS2 zusammen mit 10 Gew.-% MSA-g-iPP (AR) schmelzcompoundiert und zu Prüfkörpern weiterverarbeitet. Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung sind in Tabelle 6.2 abgebildet und graphisch im Vergleich mit den Proben ohne Phasenvermittler in Abbildung 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.2: Mechanische Eigenschaften von EPP–Nanocomposites auf der Basis von D40 und D40OS2 (je 10 Gew.-%) mit und ohne Phasenvermittler AR504.

Code	Probe	Gew. AR [%]	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS451	EPP	0	1060 ± 20	24,1 ± 0,2	213 ± 14	3,9 ± 0,3
RS452	10EPP40AR	10	1230 ± 10	25,0 ± 0,1	73 ± 8	2,0 ± 0,2
RS453	10EPP40OS2AR	10	1190 ± 10	24,7 ± 0,2	27 ± 2	1,9 ± 0,2

Durch Zusatz von Phasenvermittler wurde eine Verschlechterung des E-Moduls und der Izod-Kerbschlagzähigkeit beobachtet. Wurden in Abwesenheit des Phasenvermittlers (AR) Steigerungen der Zähigkeit um bis zu 45 % erhalten, reduzierte sich diese bei Anwesenheit des Phasenvermittlers um 40 % im Vergleich mit der reinen EPP-Matrix. Ein ähnlicher Verlust der zähen Eigenschaften wurde auch bei den OS2-modifizierten Böhmiten beobachtet. Hinzu kommt, dass in Gegenwart des Phasenvermittlers der Effekt der Mikrohohlraumbildung (Vgl. Kapitel 4.1.3) durch die Nanopartikel neutralisiert wurde, was eine starke Reduzierung der Bruchdehnung zur Folge hatte. Im Gegensatz dazu konnte durch die kompatibilisierende Wirkung des Phasenvermittlers die Anbindung des OS2-modifizierten Böhmits an die unpolare Matrix verbessert werden und damit eine Steigerung im E-Modul von ca. 10 % erzielt werden.

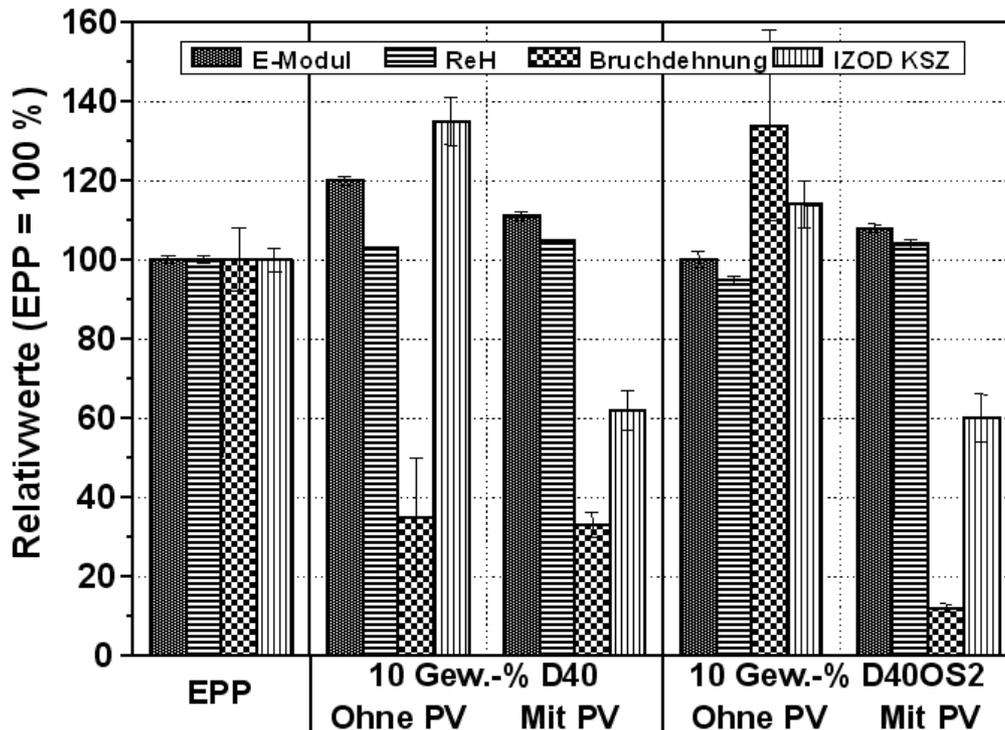


Abbildung 6.3: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 und D40OS2 (je 10 Gew.-%) mit und ohne Phasenvermittler AR504.

6.1.2 Morphologie der EPP-Nanocomposites

Die Untersuchungen der Morphologie von EPP-Nanocomposites mit unterschiedlich großen Böhmiten wurden mittels TEM an Ultradünnschnitten durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt die Partikelverteilung der Probe 10EPP10. Die EPDM-Phase ist als dunkler Schatten in Form von radialen Flächen erkennbar. Bei genauer Betrachtung wird deutlich, dass die Böhmit-Partikel sich nur an der Grenzfläche zwischen iPP und EPDM befinden. Die Affinität der Böhmitpartikel zur EPDM-Phase ist bei den Böhmitpartikeln mit einer Kristallitgröße von 40 nm in Abbildung 6.5 noch deutlicher zu sehen. Die Partikel bilden ein „gepanzertes Elastomer“, bei dem die EPDM Phase von den Böhmitpartikeln ummantelt wird. Interessanterweise ist diese Morphologie bei den Böhmiten mit 60 nm Kristallitgröße nicht zu beobachten. Wie Abbildung 6.6 zeigt, formen die D80-Partikel kein „gepanzertes Elastomer“ mehr sondern zeigen eine homogene Verteilung in der iPP-Matrix. Möglicherweise begründet sich diese morphologische Entwicklung durch die Probenpräparation. Da bei der Herstellung der Nanocomposites zunächst ein Masterbatch aus 20 Gew.-% Böhmit und iPP angefertigt und anschließend in einem zweiten Extrusionsschritt mit der entsprechenden Menge an EPDM und iPP verdünnt wurde, verhinderte die hohe Viskosität des iPP eine Wanderung der großen Böhmiten an die EPDM-Phase.

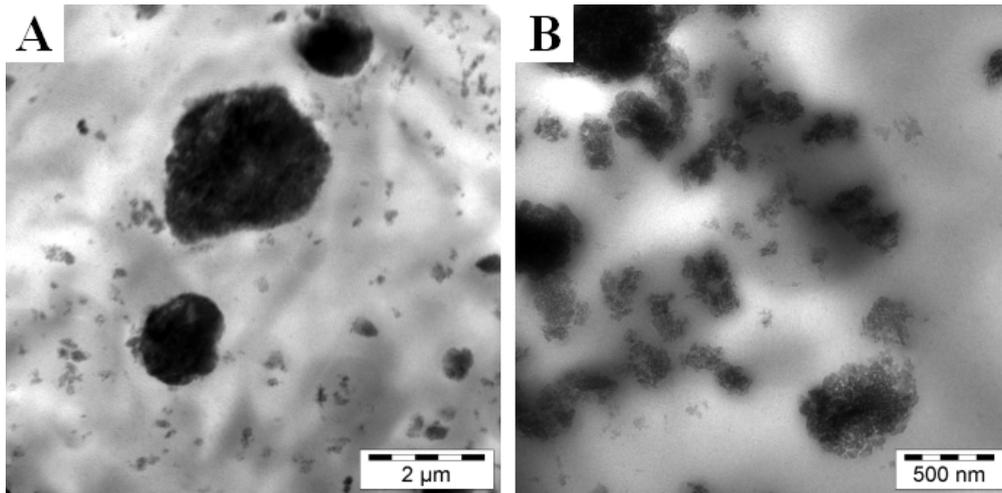


Abbildung 6.4: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D10 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 2 µm, (B) 500 nm.

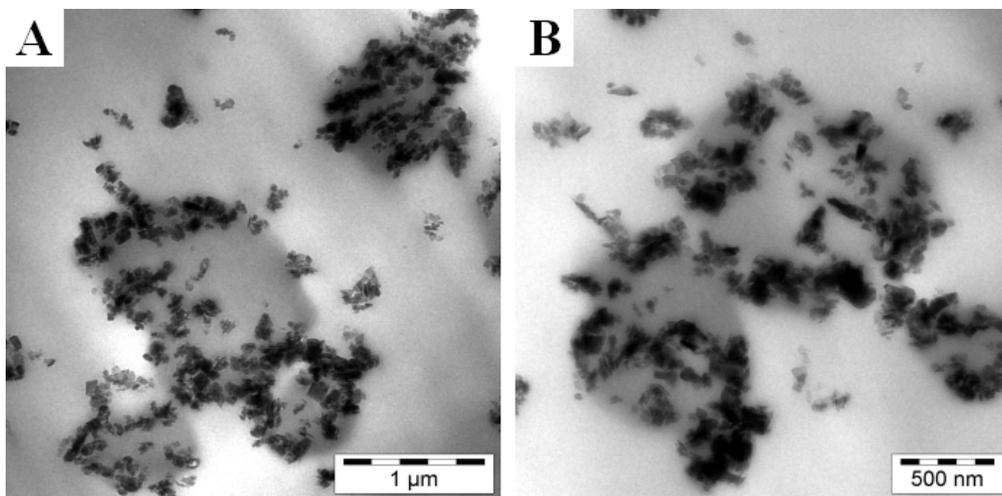


Abbildung 6.5: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm, (B) 500 nm.

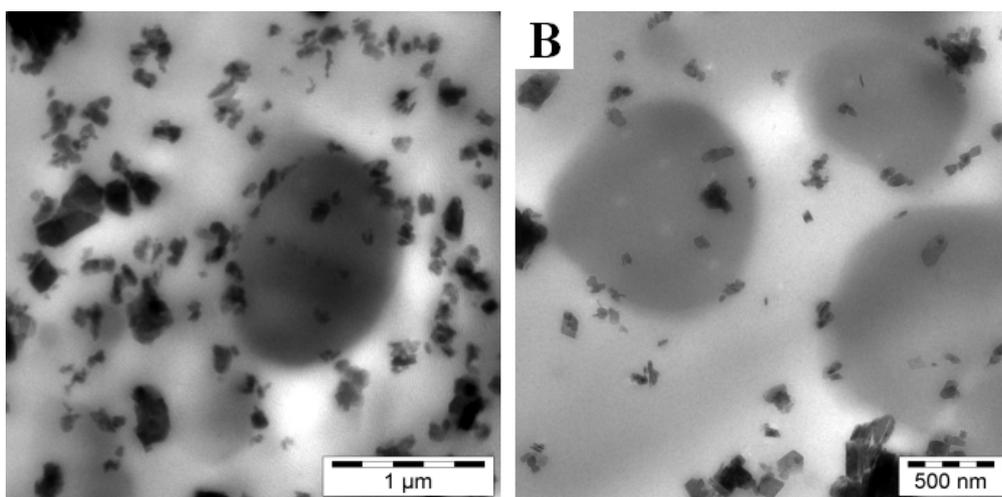


Abbildung 6.6: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D80 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm, (B) 500 nm.

Durch die Oberflächenmodifizierung mit OS2 ist bei Betrachtung der Morphologie der EPP-Nanocomposites mit 10 Gew.-% Organoböhmite das komplette Gegenteil zu sehen. Wie Abbildung 6.7 zeigt, befinden sich die 10 nm großen Böhmite überwiegend in der iPP-Matrix ohne Affinität zu der EPDM-Phase. Ein analoges Bild offenbart sich auch bei der Verwendung von D40OS2 (Abbildung 6.8) und D80OS2 (Abbildung 6.9). Auch hier sind die Partikel bevorzugt in der iPP-Matrix lokalisiert. Jedoch liegen im Unterschied zu den kleinen Böhmitepartikel die 40 und 60 nm großen Böhmite nicht separat als Primärpartikel vor, sondern sind in Form von Nanoagglomeraten mit Durchmessern von ca. 200 bis 300 nm in der iPP-Matrix verteilt.

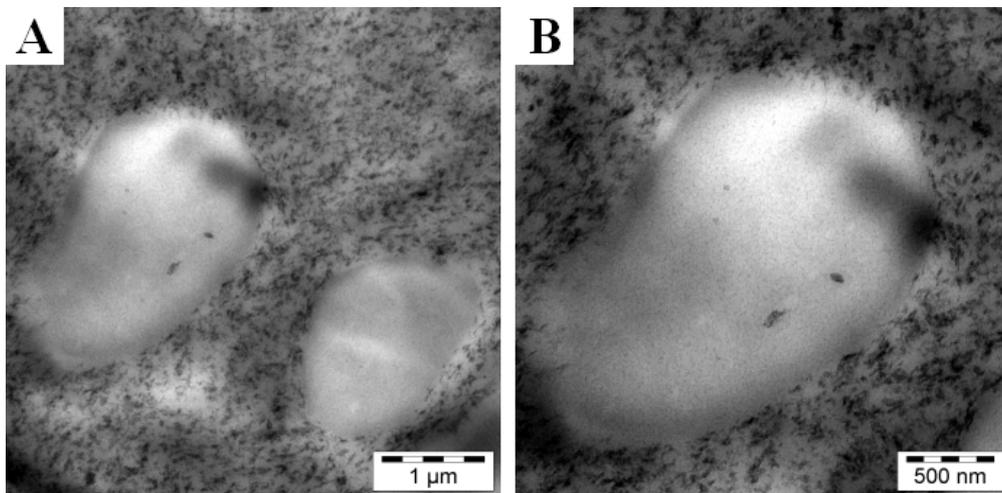


Abbildung 6.7: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D10OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm, (B) 500 nm.

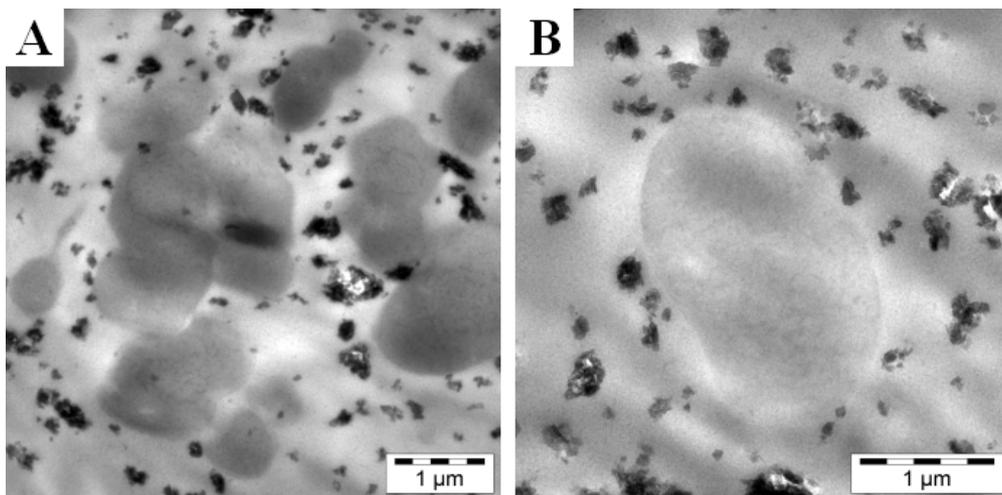


Abbildung 6.8: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D40OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten.: (A) 1 µm, (B) 1 µm.

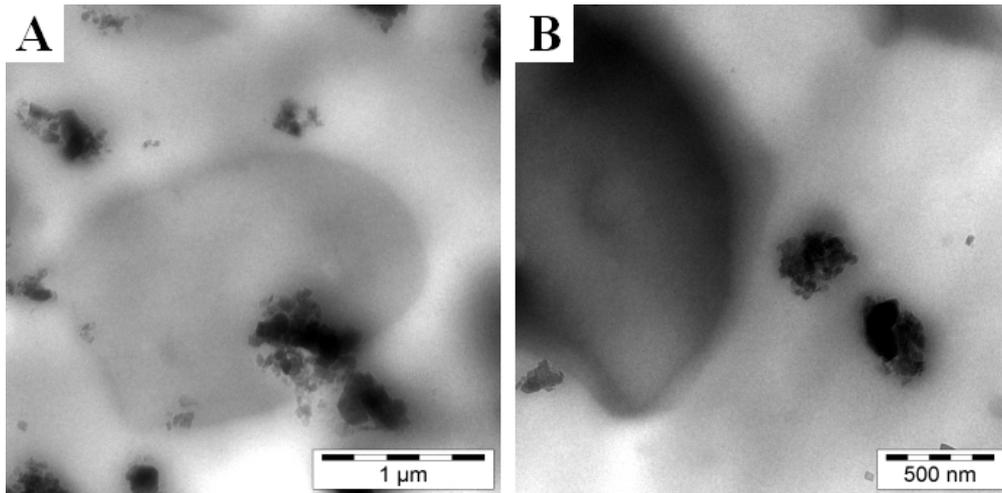


Abbildung 6.9: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von D80OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 µm, (B) 500 nm.

Analog zu der organophilen Oberflächenmodifizierung mit OS2 bewirkt die Zugabe von Phasenvermittler eine Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen Böhmit und iPP-Matrix. Abbildung 6.10A zeigt die Morphologie von 10EPP40 mit 10 Gew.-% iPP-g-MSA. Aufgrund der erhöhten Kompatibilität durch den Phasenvermittler befinden sich auch die unmodifizierten Böhmit nicht mehr an der Grenzfläche zwischen Matrix und EPDM-Phase, sondern sind wie die OS2-modifizierten Böhmit vorwiegend in der Matrix als Nanoagglomerate dispergiert. Wie in Abbildung 6.10B zu sehen, konnte durch die Zugabe von 10 Gew.-% Phasenvermittler keine Veränderung der Morphologie bewirkt werden, da die Organoböhmit an sich schon überwiegend in der iPP-Matrix vorliegen.

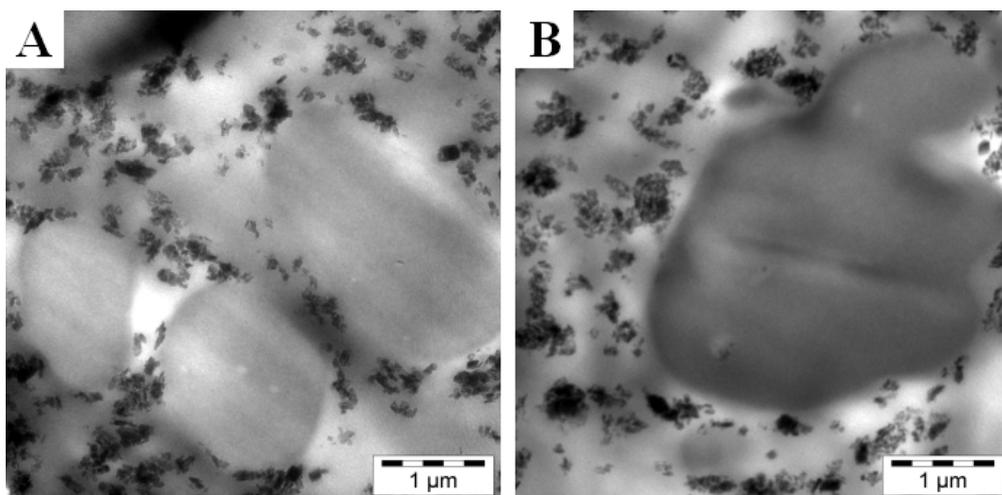


Abbildung 6.10: TEM Aufnahmen von EPP-Nanocomposites auf der Basis von phasenvermittelten Böhmiten (je 10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 10EPP40AR und (B) 10EPP40OAR. Maßstab: jeweils 1 µm.

6.1.3 Bruchmechanische Untersuchungen

Wie in der Einleitung (Kapitel 1.7.2) beschrieben, werden die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposites sehr stark durch ihre Morphologie beeinflusst. In der Literatur wird zur Steigerung der Zähigkeit von ternären Blendsystemen das Vorkommen von drei unterschiedlichen strukturellen Anordnungen der Komponenten beschrieben (Abbildung 1.33)²¹⁵. Durch die Kenntnis des Zusammenspiels zwischen Matrix, Elastomer-Phase und Füllstoff lassen sich mit Hilfe der TEM-Aufnahmen des vorherigen Kapitels die in Kapitel 6.1.1 diskutierten Kerbschlagzähigkeitserhöhungen erklären. Dabei müssen die unmodifizierten Böhmiten getrennt von den OS2-modifizierten Böhmiten betrachtet werden, da sie unterschiedliche zähigkeitssteigernde Mechanismen bewirken.

Werden die TEM-Aufnahmen der OS2-modifizierten Böhmit-Nanocomposite-Blends (Abbildung 6.7-Abbildung 6.9) betrachtet, so bilden die Böhmit-Partikel eine Morphologie, wie sie in Abbildung 6.11A skizziert ist.

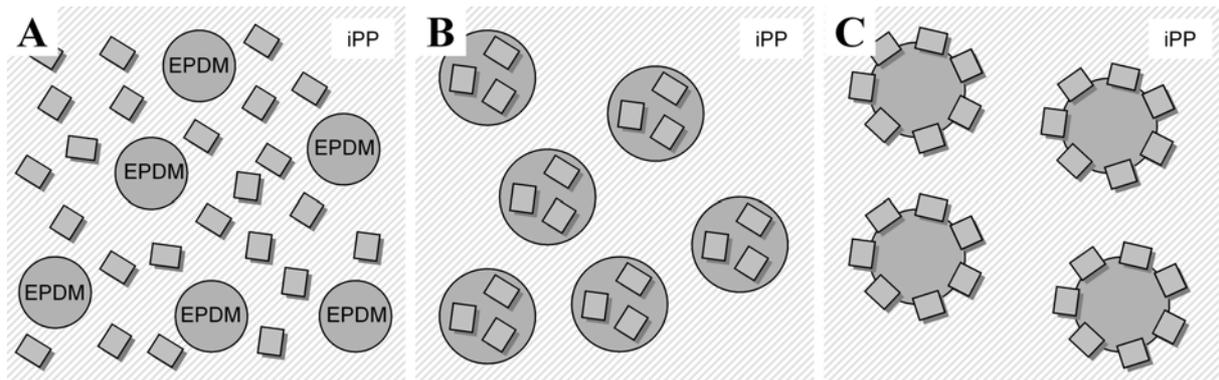


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der morphologischen Strukturen von Hybridcomposites. (A) Separierte Verteilung der OS2-Böhmiten und der EPDM-Phase in der iPP-Matrix, (B) Armierter EPDM-Phase mit unmodifizierten Böhmiten.

Da bei dieser Anordnung die dispersen Komponenten getrennt voneinander vorliegen, liefert jedes Element für sich einen Beitrag zur Zähigkeitssteigerung²²⁸. Die zähigkeitssteigernde Wirkung der OS2-modifizierten Böhmitpartikel wurde bereits in Kapitel 4.1.3 behandelt und diskutiert. Die Bildung von Hohlräumen und Verstreckung des sich zwischen den Hohlräumen befindlichen Polymers sorgt für eine erhöhte Energiedissipation. Der Effekt der EPDM-Phase beruht hingegen auf einem anderen Phänomen. Der hier vorliegende Mechanismus basiert auf der Grundlage, dass es sich bei den erzeugten Nanocomposites aufgrund der EPDM-Phasengröße um spröde Mischungen handelt. Wu demonstrierte anhand seiner Arbeiten an schlagzähmodifizierten Polyamidblends, dass der Übergang von spröde zu

zäh von einem materialspezifischen kritischen Partikelabstand der dispersen Phase und damit von der Partikelgröße bzw. Volumenanteil abhängt^{315, 316}. Karger-Kocsis ermittelte die maximale Größe der dispersen Phase für duktile Polymermischungen bei iPP zu $1\ \mu\text{m}$ ^{317, 318}. Durch das Ausmessen vieler EPDM-Phasen unterschiedlicher TEM-Aufnahmen wurde bei den hier vorliegenden Systemen ein Mittelwert von $1,4\ \mu\text{m}$ gefunden.

Dies bestätigen auch REM-Aufnahmen der Bruchfläche die nach dem Kerbschlagexperiment aufgenommen wurden. Abbildung 6.12 zeigt deutlich die relativ glatte Oberfläche, wie sie nach einem Sprödbruch erwartet wird³¹⁹. Es sind deutlich die Löcher, die nach Aufreißen und anschließenden „Zurückschnappen“ der EPDM-Phase entstanden sind, zu erkennen.

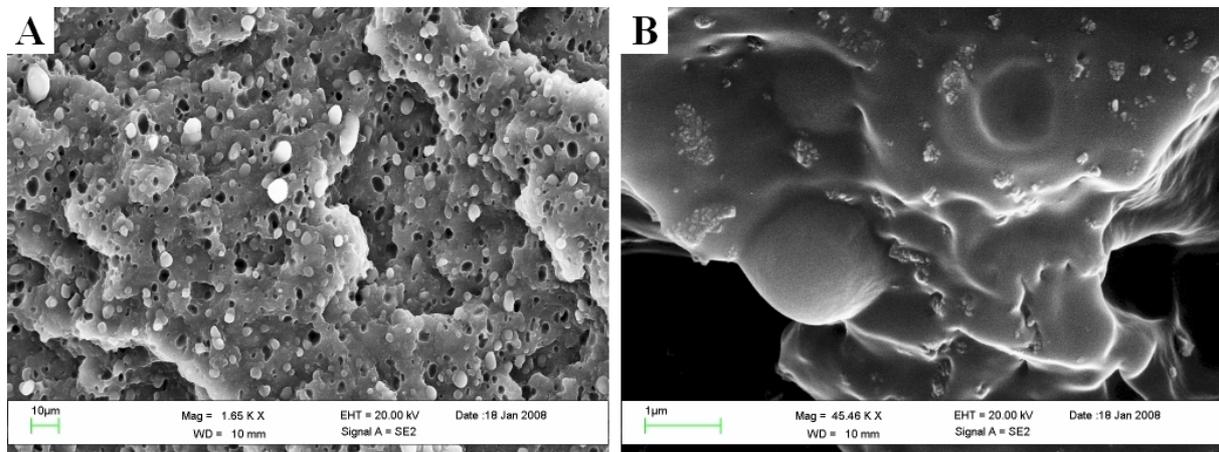


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen der Oberflächen von gebrochenen Izod-Prüfkörpern der Probe 10EPP40OS2 nach dem Kerbschlagtest mit unterschiedlicher Auflösung. Maßstab: (A) $10\ \mu\text{m}$, (B) $1\ \mu\text{m}$.

Aufgrund des Dichteunterschieds von iPP ($\rho = 0,900\ \text{g/cm}^3$) und EPDM ($\rho = 0,854\ \text{g/cm}^3$) kommt es bei Abkühlung spritzgegossener Prüfkörper zum Volumenschwund. Darüber hinaus besitzen beide Polymere stark unterschiedliche E-Moduln. Beide Faktoren führen zu triaxialen Spannungsfeldern im Umfeld der EPDM-Phase und damit zu einer Schwächung der Phasenbindung³²⁰⁻³²⁴. Für die Zähigkeitserhöhung sind zwei Effekte verantwortlich. Zum einen werden bei Deformation durch die Anwesenheit der Elastomer-Partikel Mikrohohlräume erzeugt, die analog zu den OS2-Böhmiten eine Energiedissipation bewirken³²⁵. Der andere Effekt beruht auf der Bildung von Mikrorissen (Crazes). Wird das Material durch äußere Einflüsse zusätzlich belastet, wird die zur Crazebildung benötigte Energie überschritten^{326, 327}. Die Bildung von Mikrorissen steht im starken Zusammenhang mit der Entstehung von Mikrohohlräumen^{328, 329}. Zur Ausbildung neuer Oberflächen wird ebenfalls Energie benötigt, wodurch die im Material vorliegenden Spannungen abgebaut werden. Mit dem Abbau überkritischer Spannungen wird die Ausbildung von Rissen, die für

das letztendliche Materialversagen verantwortlich sind, unterbunden. Abbildung 6.13A zeigt ESEM-Aufnahmen von „gekrümmten“ Oberflächen der Prüfkörper des reinen iPP/EPDM-Blends. Es zeigt sich, dass die Bildung von Mikrohohlräumen der dominierende zähigkeitssteigernde Effekt ist. Dieser Effekt wird durch die OS2-modifizierte Böhmit verstärkt, was sich durch vermehrtes Auftreten von Mikrohohlräumen äußert (Abbildung 6.13B).

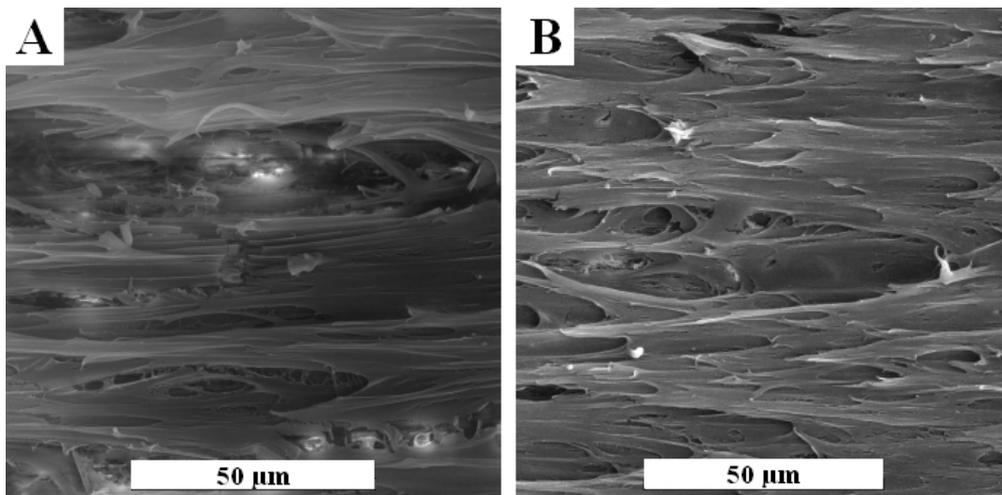


Abbildung 6.13: ESEM-Aufnahmen „gekrümmter“ Oberflächen von Izod-Prüfkörpern. (A) ungefüllter EPP-Blend, (B) 10EPP40OS2.

Bei der Beurteilung der Bilder muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Kerbschlagzähigkeitsmessungen bei viel höherer Geschwindigkeit durchgeführt wurden, als dies bei der Probenpräparation für das ESEM der Fall war³³⁰. Allerdings beobachtet *Gensler*³³¹, dass Energiedissipationen bei Testgeschwindigkeiten von > 50 mm/s vorwiegend durch Multiples Crazing getragen werden.

Die in Abbildung 6.11B skizzierte Morphologie stellt eine oft beobachtete Verteilung von anorganischen Füllstoffen in Elastomer-modifizierten iPP-Blends dar, da die Elastomermatrix durch ihre geringere Viskosität meist eine bessere Vertäglichkeiten mit dem Füllstoff zeigt. *Wang* beschreibt die Schlagzähmodifizierung von iPP, indem er die Einkapselung von Calciumcarbonat in EPDM mit einem Sandsack vergleicht²⁴⁷. *Bazgir*²²² und *Smit*²³⁴ berichten von der Einkapselung von SiO_2 bzw. Wollastonit CaSiO_3 . Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen der unmodifizierten Böhmit-Nanocomposite-Blends (Abbildung 6.4-Abbildung 6.6) wird eine inverse Struktur der Abbildung 6.11B skizzierten Morphologie beobachtet (Abbildung 6.11C). Zwar ist ein geringer Teil der Partikel auch in der EPDM-Phase eingekapselt, der größere Teil ist jedoch an der Grenzfläche zwischen Matrix und EPDM-Phase lokalisiert.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Bruchoberflächen (Abbildung 6.14) zeigen, dass auch nach dem Bruch die Böhmitpartikel an der EPDM-Phase haften, aber auch die verbleibenden Löcher durch den Füllstoff ausgekleidet werden.

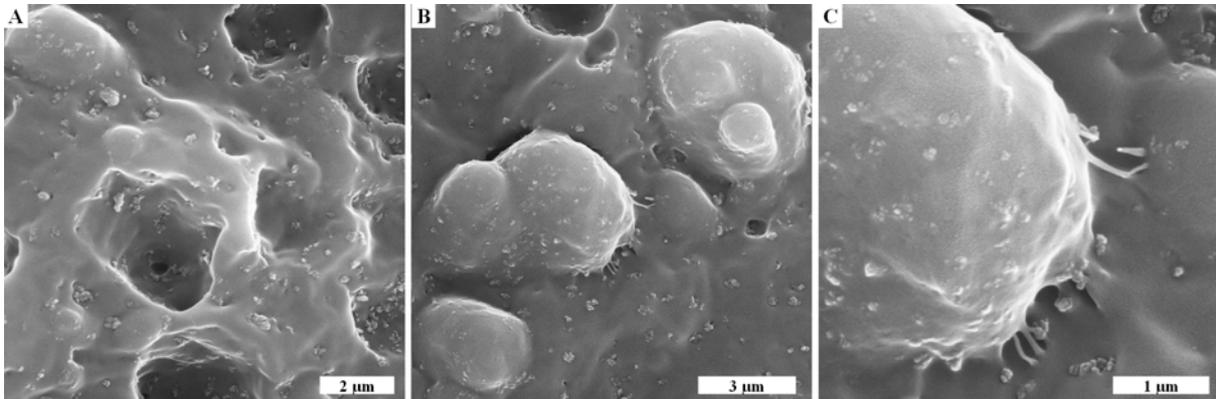


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen der Oberflächen von gebrochenen Izod-Prüfkörpern der Probe 10EPP40 nach dem Kerbschlagtest mit unterschiedlicher Auflösung. Maßstab: (A) 2 µm, (B) 3 µm, (C) 1 µm.

In der Literatur wird zwar das Konzept des gepanzerten Latex beschrieben^{332, 333}, dennoch wurde bei keiner der Beschreibungen ein zähigkeitssteigerender Mechanismus für diese strukturelle Anordnung von Elastomer-modifizierten iPP-Nanocomposites angefügt. Vermutlich bewirken die Böhmit-Partikel eine Änderung des Spannungsumfelds der EPDM-Phase, wodurch die beschriebenen mikromechanische Mechanismen, vor allem aber die Crazebildung begünstigt werden³³⁴. Wie Abbildung 6.15 zeigt, konnte auf der Oberfläche ein vermehrtes Auftreten von Crazes beobachtet werden, die so in dieser Form beim ungefüllten Blend nicht auftraten.

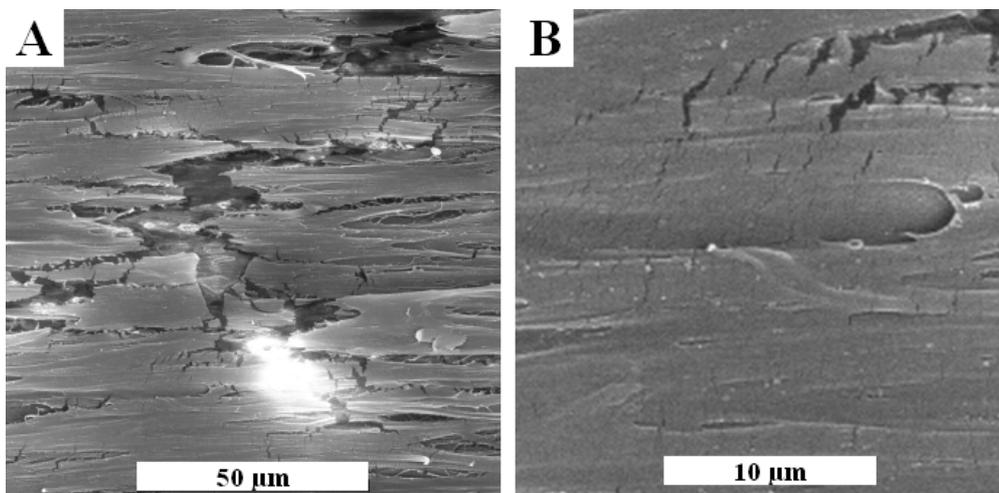


Abbildung 6.15: ESEM-Aufnahmen „gekrümmter“ Oberflächen von Izod-Prüfkörpern der Probe 10EPP40 mit unterschiedlichen Vergrößerungen (A) 50 µm, (B) 10 µm.

6.1.4 Thermische Eigenschaften

Mittels DSC wurde das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der EPP-Nanocomposites untersucht. Tabelle 6.3 gibt Auskunft über Schmelz- und Kristallisationstemperatur der EPP-Nanocomposites mit unmodifizierten und OS2-modifizierten Böhmiten unterschiedlicher Kristallitgröße.

Tabelle 6.3: Schmelz- und Kristallisationsverhalten von EPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Code	Probe	T_M [°C]	T_C [°C]	ΔH_{M10} [J/g]	$\Delta H_{M10}^{100\%}$ [J/g]	α^a [%]
RS426	EPP	163	115	70,0	87,5	42
RS427	10EPP10	164	124	66,5	92,4	45
RS429	10EPP40	163	127	67,4	93,6	45
RS431	10EPP80	163	126	64,6	89,7	43
RS428	10EPP10OS2	162	112	62,1	86,3	42
RS430	10EPP40OS2	164	112	61,4	85,3	41
RS432	10EPP80OS2	162	113	62,9	87,4	42

a) Für die Berechnung des Kristallisationsgrades α wurde ein theoretischer Wert von 207 J/g für ein 100% kristallines iPP angenommen²⁵⁷.

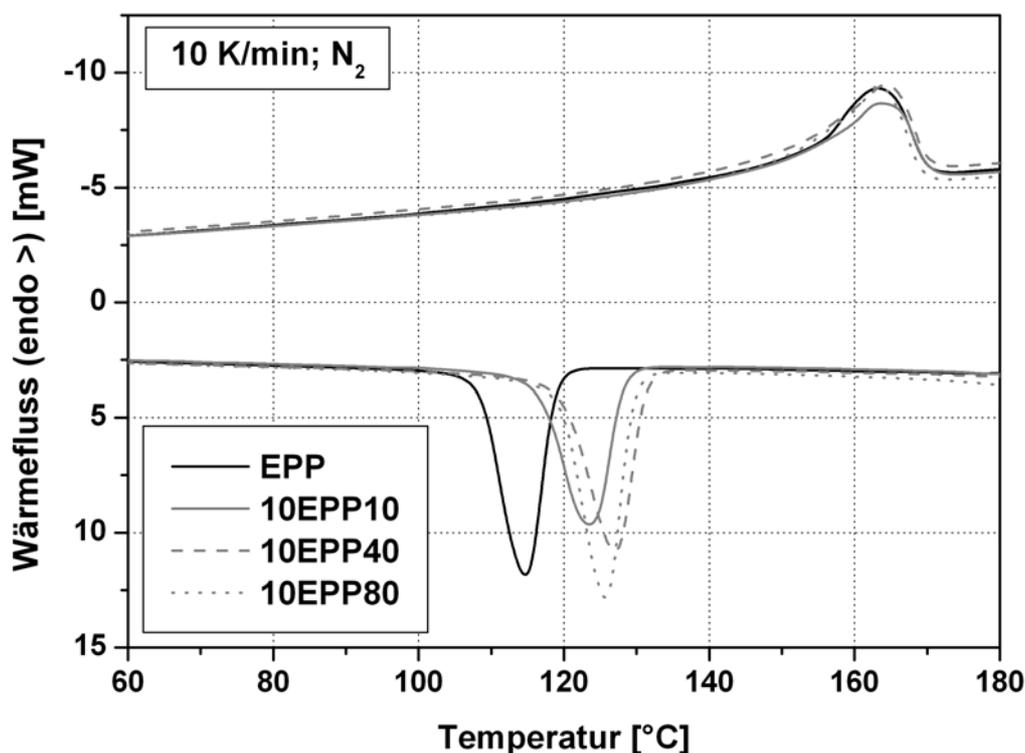


Abbildung 6.16: Darstellung der DSC-Messungen von EPP und EPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmiten (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

In Abbildung 6.16 ist die zweite Auf- bzw. Abkühlkurve der EPP-Nanocomposites mit 10 Gew.-% unmodifizierter Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße bei einer Heizrate von 10 K/min gezeigt. Analog zu den Nanocomposites des Homopolymers zeigen auch die Blend-Nanocomposites eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen. Durch die Verwendung von 10 Gew.-% D40 wurde die Kristallisationstemperatur um 12 °C im Vergleich mit dem ungefüllten Blend erhöht. TEM-Aufnahmen im Kapitel 6.1.2 zeigen, dass der Böhmit in der Grenzschicht zwischen EPDM-Phase und iPP-Matrix lokalisiert ist. Obwohl dadurch der Kontakt mit der Matrix vermindert ist, ist der Böhmit trotzdem in der Lage, iPP zu nukleieren. Möglicherweise ist eine genügende große Anzahl von Böhmitpartikeln in der Matrix vorhanden die ausreicht, um stabile iPP-Keime zu bilden.

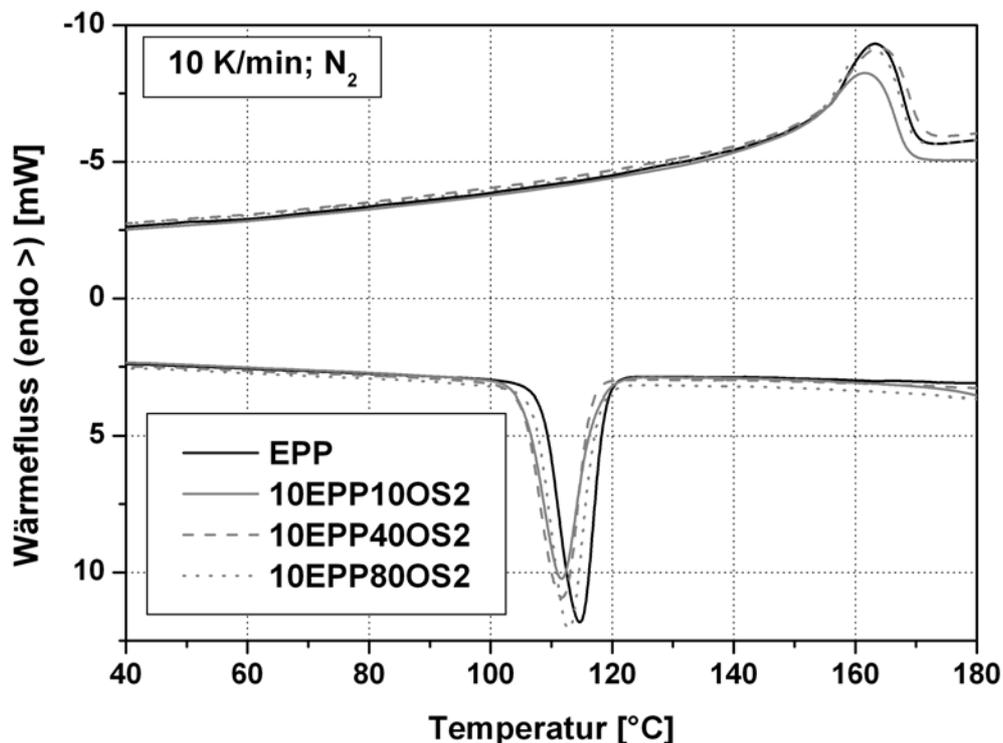


Abbildung 6.17: Darstellung der DSC-Messungen von EPP und EPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße.

Abbildung 6.17 zeigt die zweite Aufheiz- bzw. Abkühlkurve der EPP-Nanocomposites mit 10 Gew.-% OS2-modifizierter Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße. Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.4.1 wurde eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur beobachtet. Dies war auch so zu erwarten, da die Partikel wie im Homopolymer in der Matrix und nicht in der Elastomerphase vorliegen. Es zeigt sich, dass die „antinukleierende“ Wirkung durch die Anwesenheit des EPDMs unbeeinflusst ist.

6.2 Anwendung der Böhmit auf andere Blendsysteme

Aufgrund der simultanen Steifigkeits- und Zähigkeitserhöhung durch die Einarbeitung von Böhmiten in iPP/EPDM-Blends wurden die Untersuchungen auf weitere iPP-Blends ausgedehnt. Dazu kam EPR mit unterschiedlichen MFI, ein TPE auf der Basis von Ethen und Octen, ein mit Zn neutralisiertes Methacrylsäure-Ethen-Copolymer und Polyamid 6 zum Einsatz. Tabelle 6.4 gibt einen Überblick über den Handelsnamen und den Hersteller der verwendeten Polymere.

Tabelle 6.4: Handelsname, Firma und Zusammensetzung über verwendete Polymere zur Anfertigung von iPP-Blends.

Abkürzung	Handelsname	Hersteller	Beschreibung	MFI [g/10min]
iPP	Moplen HP500N	<i>LyondellBasell</i>	iPP	12
548S	Moplen EP548S	<i>LyondellBasell</i>	Ethen/Propen	44
548R	Moplen EP548S	<i>LyondellBasell</i>	Ethen/Propen	21
440N	Moplen EP440N	<i>LyondellBasell</i>	Ethen/Propen	12
E/O	Engage 8445	<i>DuPont Dow</i>	Ethen/Octen	3,5
Surlyn	Surlyn 9020	<i>DuPont</i>	Ethen/Methacrylsäure/Zn	1
PA	Durethan B29	<i>Lanxess</i>	PA 6	8,5

6.2.1 Mechanischen Eigenschaften verschiedener Blendsysteme

Für die Evaluation der mechanischen Eigenschaften von Böhmit-Nanocomposites auf der Basis verschiedener iPP-Blends wurden mittels eines Zweischnellenextruders (Werner & Pfleiderer ZK25) 18 Gew.-% der in Tabelle 6.4 aufgeführten Polymere und 10 Gew.-% der Böhmitfüllstoffe zusammen mit 72 Gew.-% iPP schmelzcompoundiert. Mittels Spritzguss wurden analog zu den P/E-Nanocomposites Prüfkörper gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften wurden anschließend mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten untersucht. Um einen direkten Vergleich zu erhalten, wurden die jeweiligen Ergebnisse separat nach ihrer Eigenschaft in einer Pyramidendarstellung gegenübergestellt. (vgl. Abbildung 5.6). Abbildung 6.18 zeigt den E-Modul in Abhängigkeit vom Blendpolymer und dem verwendeten Böhmit relativ zur reinen Blendmatrix. Wie erwartet erhöht sich bei der Verwendung von 10 Gew.-% unmodifiziertem Böhmit D40 die Steifigkeit der iPP-Blends. Der Zusatz von 10 Gew.-% Phasenvermittler bewirkt nur bei dem Blend mit Surlyn einen positiven Effekt. Bei den Polyolefinen hat er keinen Einfluss, bei PA6

verschlechtert er sogar den E-Modul. Analog zum P/E-Blend erzielen die OS2-modifizierte Böhmit keine Steigerung der Steifigkeit. Bei den Blendsystemen mit EPR wird der E-Modul sogar stark vermindert. Blends mit PA6 bilden hier eine Ausnahme. Hier konnte durch die Verwendung der OS2-modifizierten Böhmit eine Erhöhung der Steifigkeit erzielt werden. Dabei konnte ein geringer Einfluss der Kristallitgröße beobachtet werden. Die Erhöhung des E-Moduls ist beim Gebrauch von Böhmiten mit 10 nm großen Primärpartikeln stärker ausgeprägt als bei der Verwendung von den größeren Kristalliten.

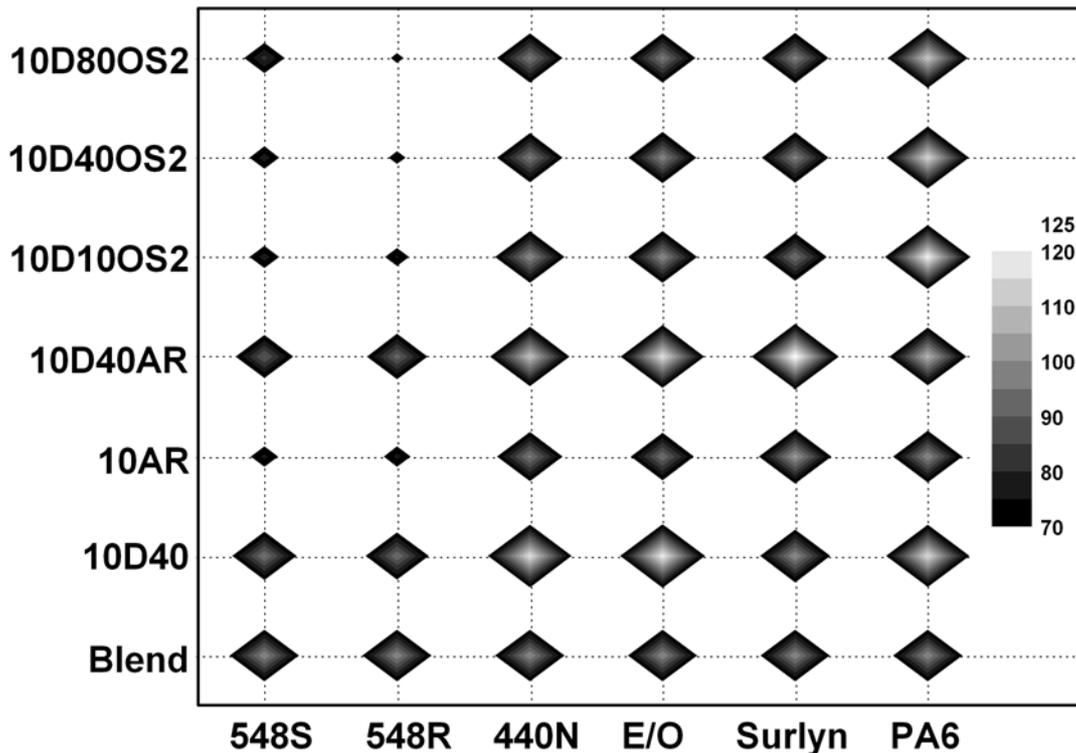


Abbildung 6.18: Darstellung des E-Moduls von Blend-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmit (10 Gew.-%) mit und ohne Phasenvermittler in Abhängigkeit vom Blendpolymer relativ zum ungefüllten Blend in einer Pyramidendarstellung.

Abbildung 6.19 zeigt die Izod-Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit vom Blendpolymer und dem verwendeten Böhmit relativ zur reinen Blendmatrix. Im Gegensatz zu den EPP-Blends zeigt die Verwendung von D40 bei keinem der anderen Blends eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit. Durch die Zugabe von 10 Gew.-% Phasenvermittler wurde sogar eine deutlichere Verschlechterung beobachtet. Dagegen konnte durch den Einsatz von OS2-modifizierten Böhmiten die Zähigkeit der EPR-Blends stark verbessert werden. Im Vergleich mit der reinen Blendmatrix konnte so die Kerbschlagzähigkeit des Blends mit EP440N um 230 % gesteigert werden. Der Einfluss der Kristallitgröße zeigte hierbei den gleichen Trend wie bei den P/E-Nanocomposites. Während die Böhmit-Partikel mit 10 nm

Durchschnittsgröße eine Steigerung von 111 % bewirkten, zeigten die 40 und 60 nm einen doppelt so hohen Zuwachs. Der Vergleich von Ethen-Propen-Copolymeren mit unterschiedlichen MFI zeigt, dass je höher die Molmasse, desto besser der Zähigkeitssteigernde Effekt durch die Böhmitpartikel. Bei den E/O-Nanocomposites ist die Abhängigkeit von der Kristallitgröße der Böhmit-Partikel von noch größerem Ausmaß. Hier gelang es nur mit den 60 nm großen Böhmiten eine Verbesserung gegenüber der reinen Matrix zu erzielen. Bei Blends mit polaren Polymeren (Surlyn und PA 6) konnte weder mit den unmodifizierten noch mit den OS2-modifizierten Böhmiten eine Steigerung der Kerbschlagzähigkeit erreicht werden.

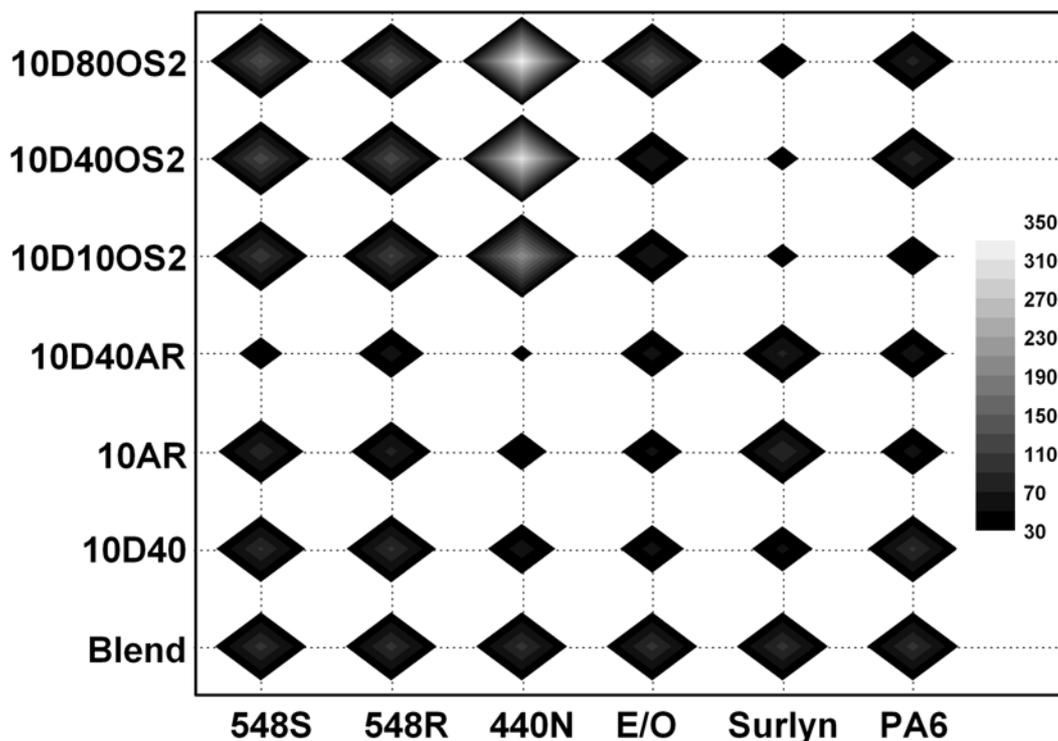


Abbildung 6.19: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeit von Blend-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%) mit und ohne Phasenvermittler in Abhängigkeit vom Blendpolymer relativ zum ungefüllten Blend in einer Pyramidendarstellung.

6.2.2 Morphologie ausgewählter Blendsysteme

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von D80OS2 einen positiven Einfluss auf die Izod Kerbschlagzähigkeit von iPP/EPR-Blends hat. Aus diesem Grund wurden anhand von Ultradünnschnitten TEM-Aufnahmen D80OS2-gefüllter Proben (10 Gew.-%) mit verschiedenen EPR, die sich in ihrem MFI unterscheiden, angefertigt.

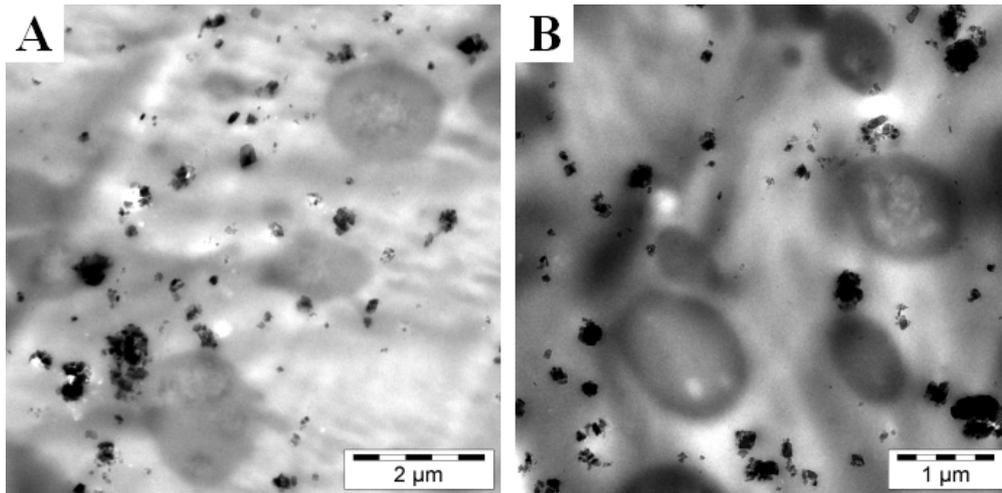


Abbildung 6.20: TEM Aufnahmen von iPP/548S-Nanocomposites auf der Basis von D80OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 2 μm, (B) 1 μm.

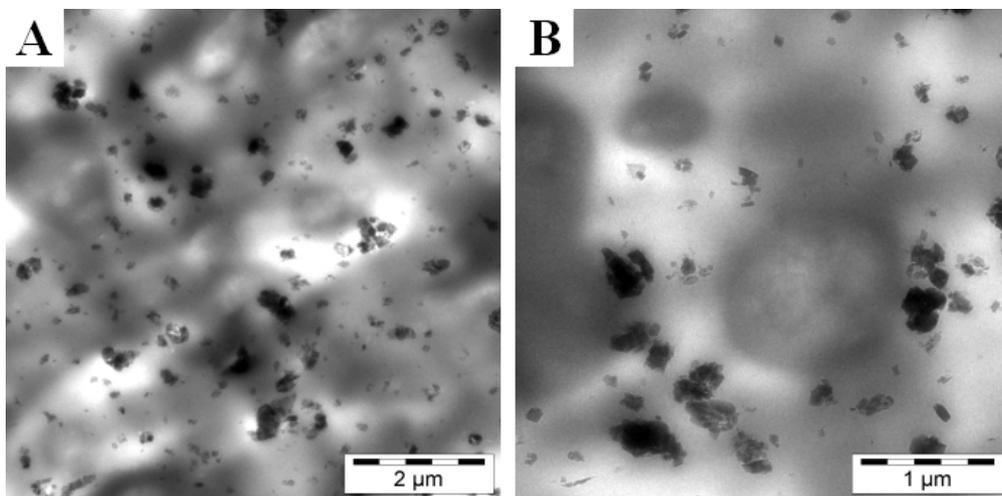


Abbildung 6.21: TEM Aufnahmen von iPP/548R-Nanocomposites auf der Basis von D80OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 2 μm, (B) 1 μm.

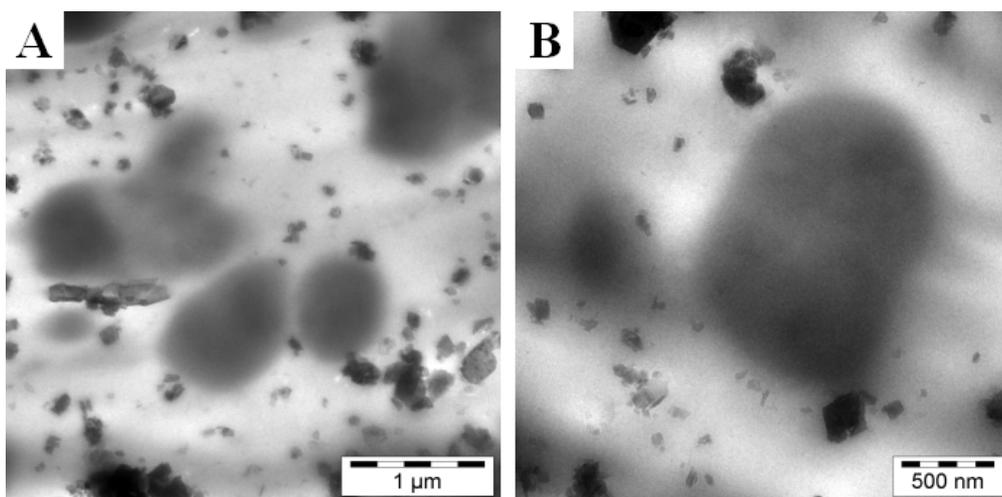


Abbildung 6.22: TEM Aufnahmen von iPP/440N-Nanocomposites auf der Basis von D80OS2 (10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Größenansichten. (A) 1 μm, (B) 500 nm.

Abbildung 6.20 zeigt die Morphologie des iPP/EP548S-Blends mit 10 Gew.-% D80OS2. Das Ethen-Propen-Copolymer ist deutlich als dunkelgraue Phase mit Kugelmorphologie zu erkennen. Analog zu den P/E-Blends ist keine Affinität der 60 nm großen Böhmit-Partikel zu der TPE-Phase erkennbar. Die Partikel liegen zum Teil als separate Kristallite und teilweise als Nanoagglomerate mit Dimensionen von 200 bis 400 nm homogen in der iPP-Matrix verteilt vor. Eine ähnliche Morphologie kann auch bei den zwei anderen iPP/EPR-Blends beobachtet werden. Abbildung 6.21 zeigt die Morphologie des iPP/EP548R-Blends und Abbildung 6.22 die des iPP/EP440N-Blends mit jeweils 10 Gew.-% D80OS2.

6.3 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften sowie die Entwicklung der Morphologie von Böhmit-Nanocomposites auf der Basis von iPP-Blends untersucht. Dazu wurden im ersten Teil Nanocomposites auf der Basis von iPP-Blends mit 20 Gew.-% Matrixanteil EPDM zusammen mit unmodifizierten und OS2-modifizierten Böhmiten per Schmelzextrusion hergestellt. Um den Einfluss eines Phasenvermittlers zu betrachten wurde den Proben 10EPP40 und 10EPP40OS2 zusätzlich 10 Gew.-% iPP-g-MSA (AR) zugesetzt. Die durch Spritzguss hergestellten Prüfkörper der erhaltenen Nanocomposite-Blends wurden mechanisch mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagzähigkeitsexperimenten untersucht. Es zeigte sich nur bei der Verwendung von unmodifizierten Böhmiten eine Verbesserung der Steifigkeit. Diese konnte aber auch durch den Einsatz eines Phasenvermittlers nicht weiter erhöht werden. Die OS2-modifizierten Böhmiten hingegen zeigten analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1 keine Zunahme des E-Moduls im Vergleich zum ungefüllten Blend. Bei Zusatz von Phasenvermittler konnte immerhin eine Steigerung von 10 % erzielt werden. Dabei wurde kein Einfluss der Kristallitgröße beobachtet. Gute Ergebnisse ergaben sich bei Betrachtung der Izod Kerbschlagzähigkeit. Durch die Verwendung der Böhmiten konnte die ohnehin durch EPDM erhöhte Zähigkeit noch weiter gesteigert werden. Im Gegensatz zum E-Modul wurde bei der Zähigkeit eine starke Abhängigkeit von der Kristallitgröße beobachtet. In Folge der Verwendung von 60 nm großen Partikeln ließen sich Steigerungen von bis zu 45 % realisieren. TEM-Aufnahmen zeigten für die unmodifizierten Böhmiten mit kleinen Kristallitgrößen von 10 und 40 nm die Ausbildung von Kern-Schale-Partikeln, wobei die EPDM-Phase den Kern bildete und durch die Böhmitpartikel analog dem Pazerlatex-Konzept ummantelt wurde. Eine Ausnahme bildeten die 60 nm großen unmodifizierten Böhmiten. Diese waren vorwiegend in der iPP-Matrix lokalisiert. Eine andere Morphologie zeigten die OS2-

modifizierten Böhmiten. Aufgrund der organischen Modifizierung befanden sich alle OS2-modifizierten Böhmiten ohne Ausnahme homogen verteilt in der iPP-Matrix. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologien mussten die mikromechanischen Prozesse getrennt betrachtet werden. Bei den Organoböhmiten konnte auf bekannte Modelle, die eine Zähigkeitserhöhung von iPP/EPDM-Blends auf der Basis von Mikroriss- und Mikrohohlraumbildung erklären, zurückgegriffen werden. Bei den unmodifizierten Böhmiten mussten Vermutungen geäußert werden, da in der Literatur keine detaillierte Beschreibung zur Zähigkeitserhöhung von „gepanzerten“ Kautschukpartikeln vorlag. Dennoch zeigten ESEM-Aufnahmen eine gesteigerte Anzahl von Mikrorissen auf der Oberfläche gekrümmter Probenkörper, was die mögliche Ursache für die gesteigerte Zähigkeit ist.

Thermische Untersuchungen zeigten, dass die durch Ausbildung von Panzerlatices veränderte Morphologie keinen Einfluss auf die Fähigkeit, iPP zu nukleieren oder „antinukleieren“, ausübt. Analog zu den Homopolymer-Nanocomposites kann durch die Verwendung der unmodifizierten Böhmiten eine Erhöhung, durch den Einsatz von OS2-modifizierten Böhmiten eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur beobachtet werden.

Aufgrund der zähigkeitssteigernden Wirkung der Böhmiten wurden die Untersuchungen auf weitere Blendsysteme erweitert. Dazu wurden iPP-Nanocomposite-Blends mit weiteren Elastomeren wie Ethen/Propen- (EPR) oder Ethen/Octen-Copolymeren (Engage) sowie mit polaren Polymeren (Surlyn und PA6) hergestellt. Die mechanische Charakterisierung ergab bei allen Blendsystemen mit D40 als Füllstoff eine Steigerung der Steifigkeit. Der Zusatz von Phasenvermittlern hatte dabei auf die Elastomer-Systeme keinen, auf den Blend mit Surlyn einen positiven und auf den Blend mit PA6 einen schlechten Einfluss. Die OS2-modifizierten Böhmiten bewirkten eine Erhöhung des E-Moduls nur bei dem Blend mit PA6, bei den Übrigen verblieb die Steifigkeit auf demselben Niveau der ungefüllten Blends. Dagegen verursachten die OS2-modifizierten Böhmiten eine immense Steigerung der Kerbschlagzähigkeit bei den iPP/EPR-Blends. Dabei zeigten die Böhmiten mit Kristallitgrößen von 60 nm wiederum die besten Ergebnisse. Durch die Verwendung von 10 Gew.-% D80OS2 konnte die Zähigkeit der iPP/EP440N-Blends um bis zu 230 % gesteigert werden. Der Vergleich von iPP/EPR-Blends mit EPR unterschiedlicher Molmasse zeigte, dass umso höher das Molekulargewicht, desto höhere Steigerung der Zähigkeit realisiert werden konnten. Anhand TEM-Aufnahmen der jeweiligen EPR-Blends mit je 10 Gew.-% D80OS2 konnte jedoch keine unterschiedliche Morphologie erkannt werden.

7 Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen

Die Verwendung von Böhmiten als Nanofüllstoff für Nanocomposites stellt ein relativ neues Forschungsgebiet dar. Aus diesem Grund ist ein Vergleich mit bereits etablierten und gut erforschten Füllstoffsystemen sehr sinnvoll um eine Einschätzung des Potentials von Böhmiten zu gewinnen. Talk stellt mit Calciumcarbonat den wichtigsten industriellen Füllstoff für Polypropylen dar. Aus diesem Grund dient er in dieser Arbeit als „Benchmark“ für die erzielten Ergebnisse. Organophile Schichtsilikate haben als Füllstoffe für Polypropylen in der Freiburger Polymerforschung eine lange Tradition. Der Arbeitskreis Mühlaupt beschäftigt sich seit Jahren mit der Einarbeitung und organophilen Modifizierung von Dreischichtsilikaten^{72, 335-342}. Angesichts dieser Erfahrung ist ein Vergleich der Böhmit-Nanocomposites mit Nanocomposites auf der Basis organophiler Schichtsilikate von großem Interesse.

7.1 Zusammensetzung und Struktur von Talk und organophil modifiziertem Schichtsilikat

Talk wird als Füllstoff hauptsächlich für Polypropylen benutzt. Wie in der Einleitung erwähnt, wurde er primär als Extender zur Kostenreduzierung eingesetzt. Heute wird er zur Erhöhung der Formstabilität, Hitzebeständigkeit sowie zur Matrixverstärkung in Mengen von 10-40 Gew.- % zugesetzt³⁴³. Talk ist ein Magnesiumsilikathydrat mit der allgemeinen Summenformel $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Es schimmert mattweiß, kristallisiert im monoklinen System und hat eine Dichte von ca. $2,7 \text{ g/cm}^3$ ³⁴⁴. Abbildung 7.1 zeigt den schematischen Aufbau.

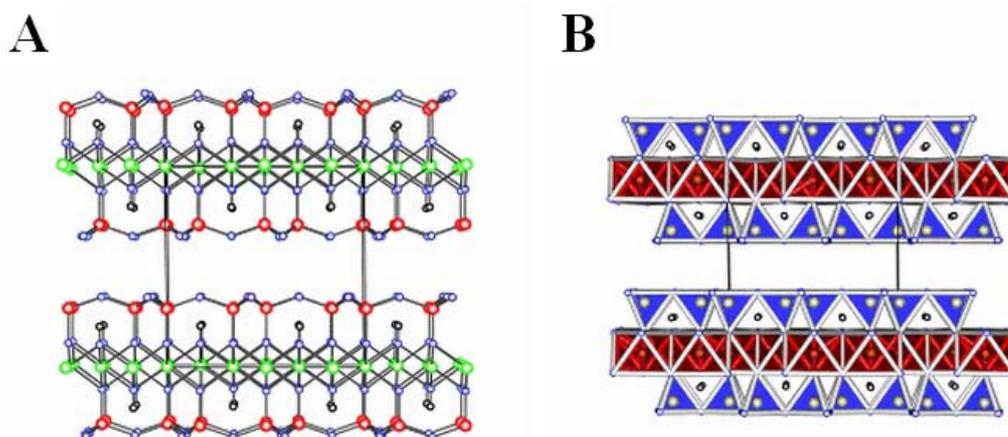


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau von Talk. (A) Atomverknüpfung, (B) Polyederdarstellung.

Die reinen Dreischichtsilikate enthalten kein Aluminium auf den Tetraeder-Plätzen und verfügen daher über keine Kationen zwischen den Schichten. Im Talk liegen daher neutrale Schichten vor, so dass zwischen ihnen nur schwache Anziehungskräfte (van der Waals) wirken. Entsprechend ist Talk mit einer Mohs-Härte von 1 das weichste Mineral und zeigt gute Schichtenspaltbarkeit³⁴⁵. Das Mineral, bei dem das Magnesium durch Aluminium ausgetauscht wurde wird Pyrophyllit ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) genannt.

Im Gegensatz zum Talk bestehen die glimmerartigen Dreischichtsilikate aus geladenen Schichten. Diese kommen zustande, wenn ausgehend von der Pyrophyllit-Struktur Silizium-Atome in den Oktaederlücken durch Aluminiumionen ausgetauscht werden. Da Si^{4+} eine positivere Ladung als Al^{3+} besitzt, befinden sich zum Ladungsausgleich Alkali- oder Erdalkali-Kationen zwischen den Schichten. Abbildung 7.2 zeigt den strukturellen Aufbau von glimmerartigen Dreischichtsilikaten.

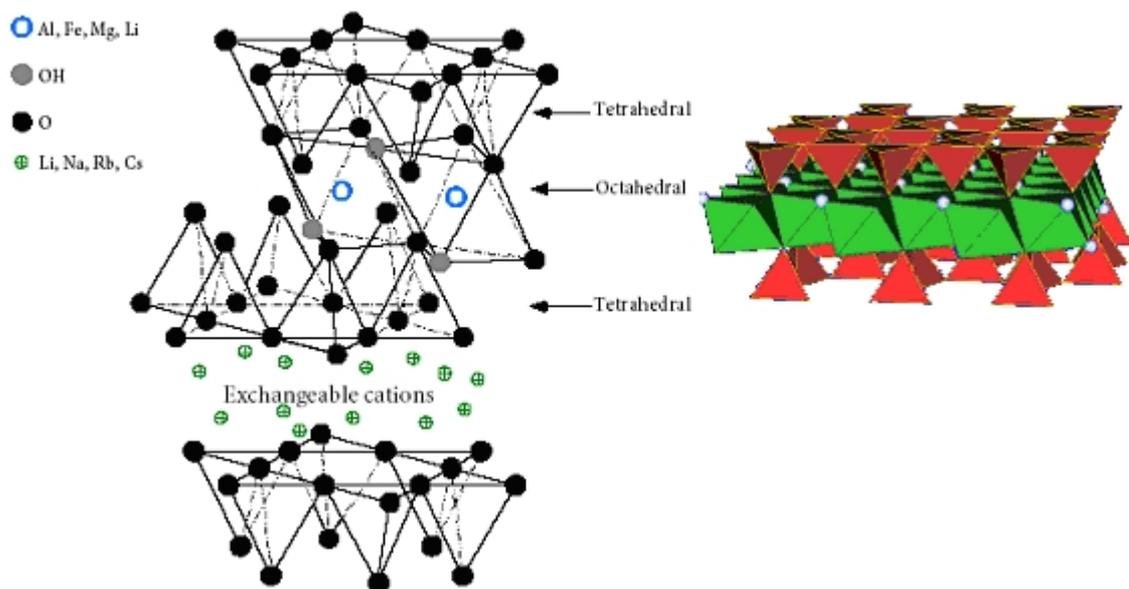


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau von glimmerartigen Dreischichtsilikaten.

Durch den beliebigen Austausch von Si durch Al können zahlreiche Variationen von Dreischichtsilikate realisiert werden. Je nach Zusammensetzung erhalten die Mineralien unterschiedliche Namen wie Montmorillonit oder Illit³⁴⁵. Neben den natürlichen Dreischichtsilikaten können durch gezielten Austausch auch synthetische Schichtsilikate hergestellt werden. Mit Talk als Ausgangssubstanz lässt sich in Gegenwart von Alkalisilikonfluorid bei hohen Temperaturen im Lichtbogen Fluorohektorit mit der allgemeinen Summenformel $\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ synthetisieren^{346, 347}.

Der Vorteil von geladenen Schichten ist der leichte Zugang zu Oberflächenmodifikationen. Durch gezielten Austausch der sich zwischen den Schichten befindlichen Alkali- oder Erdalkalitionen durch organische Kationen kann die Organophilie des Füllstoffs gesteigert werden. Als organische Kationen werden in der Regel langkettige Alkylammoniumionen verwendet. Wie Abbildung 7.3 schematisch zeigt, wird durch den Austausch der Kationen nicht nur die Organophilie verbessert, sondern zusätzlich der Abstand zwischen den Schichten aufgeweitet.

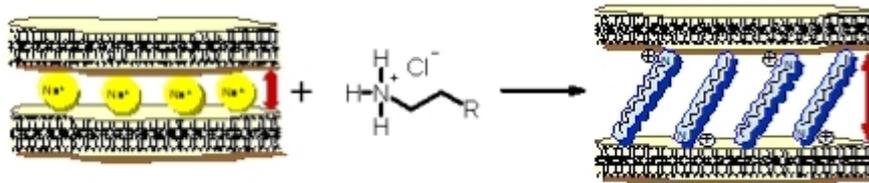


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des Ionenaustauschs.

Durch die Vergrößerung des Schichtabstands und Erhöhung der Organophilie ist es während der Extrusion möglich, dass die Polymerketten zwischen die Schichten diffundieren können. Dabei werden drei Zustände des Schichtsilikats im Composite unterschieden. Liegt keine Diffusion des Polymers zwischen die Schichten vor (Abbildung 7.4A), wird von einer konventionellen oder klassischen Füllstoffverteilung gesprochen. Dringt das Polymer zwischen die Schichten des Schichtsilikats ohne die Überstruktur zu zerstören, wird der Vorgang Interkalation bezeichnet (Abbildung 7.4B). Bei kompletter Durchdringung und Auflösung der Stapelstruktur zu separaten Schichten liegt ein exfolierter Zustand vor (Abbildung 7.4C).



Abbildung 7.4: Dispergier- und Verteilungsmöglichkeiten von Dreischichtsilikaten in Polymermatrizen. (A) Konventionelle Verteilung, (B) Interkalierung und (C) Exfolierung.

Zustand C der Abbildung 7.4 beschreibt den Idealzustand, da durch die Exfolierung der Schichtstapel in separate Plättchen das maximale Aspektverhältnis und ein Optimum an Grenzfläche zum Polymer besteht. Zur Schichtaufweitung und zur Erhöhung der Organophilie des Schichtsilikats wurde der synthetisch hergestellte Fluorohektorit Somasif ME100 mit Octadecylammoniumchlorid (ODA) modifiziert. Tabelle 7.1 beinhaltet Informationen über Hersteller und Bezeichnung des verwendeten Talks und Hektorits.

Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen

Tabelle 7.1: Hersteller, Bezeichnung und Abkürzung der verwendeten Füllstoffe

Handelsname	Hersteller	Mineral	Abkürzung	Modifizierung
Finntalk M30SL	<i>Mondo Minerals</i>	Talk	M30SL	keine
Somasif ME100	<i>COOP Chemicals CO., Ltd</i>	Hektorit	MeODA	Octadecyl- ammoniumchlorid

Zur Herstellung der Nanocomposites wurden die Füllstoffe als Pulver eingesetzt. Abbildung 7.5 zeigt ESEM-Pulveraufnahmen von M30SL. Die ESEM-Pulveraufnahmen von MeODA sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

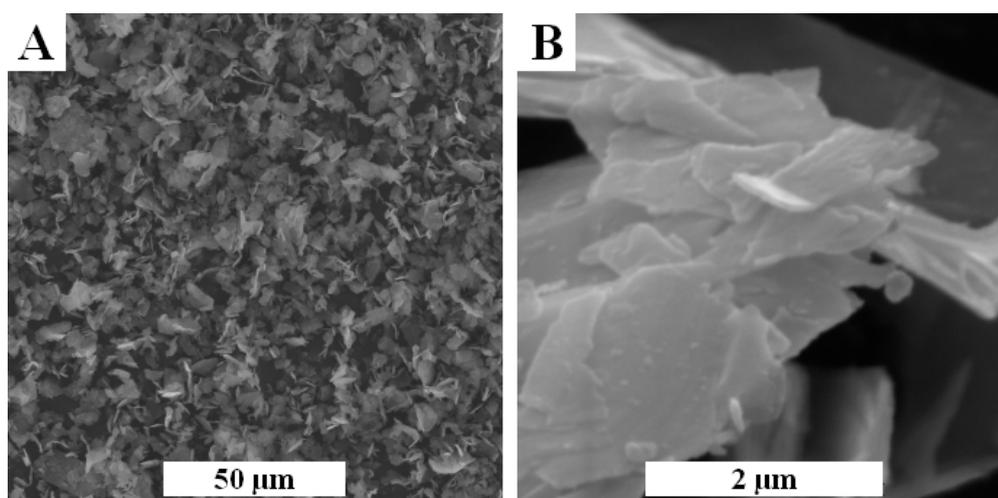


Abbildung 7.5: ESEM Pulveraufnahmen von Finntalk M30SL mit unterschiedlichen Vergrößerungen. (A) 50 µm, (B) 2 µm.

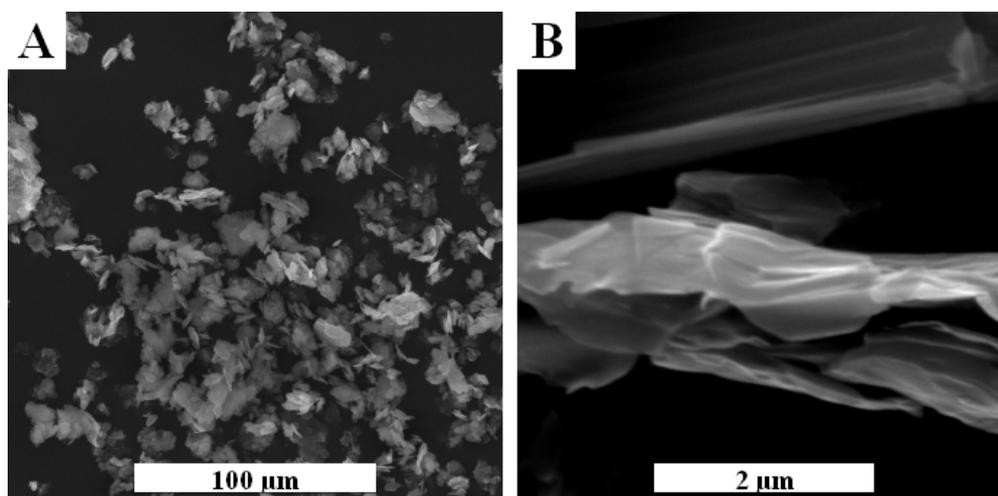


Abbildung 7.6: ESEM-Pulveraufnahmen von ODA-modifizierten Somasif ME100 (MeODA) mit unterschiedlichen Vergrößerungen. (A) 100 µm, (B) 2 µm.

7.2 Böhmit, Talk und Schichtsilikat-Composites auf der Basis von iPP

In diesem Kapitel soll der Böhmit zum einen mit Talk und zum anderen mit organophil modifiziertem Schichtsilikat (MeODA) hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Füllstoffe für isotaktisches Polypropylen verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden je 10 Gew.-% unmodifizierter und organophil modifizierter Böhmit sowie 10 Gew.-% Finntalk M30SL und MeODA in die iPP-Matrix mittels Schmelzextrusion eincompoundiert. Gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 wurden aus dem gewonnenen Granulat Prüfkörper hergestellt, die anschließend mit Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten untersucht wurden.

7.2.1 Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Talk-Composites und Böhmit-Nanocomposites

Abbildung 7.7 stellt die Ergebnisse der mechanischen Evaluierung relativ zum reinen iPP dar. Wird die Steifigkeitszunahme der Proben verglichen, zeigen sich für den Talk die besseren Ergebnisse. Wurde durch den unmodifizierten Böhmit eine Verbesserung von ca. 30 % erreicht, zeigte der Talk eine E-Modul-Steigerung von über 50 %. Dies lässt sich durch das höhere Aspektverhältnis des Talks begründen. Durch seine Plättchengometrie ist nicht nur das Längen-Dicken-Verhältnis erhöht, sondern es besteht damit auch eine größere Grenzfläche zum Polymer. Während die Fließspannung durch die Böhmit nicht erhöht wird, besitzt der Talk eine deutlich bessere Anbindung an die iPP-Matrix, was sich in einer Erhöhung der Fließspannung um 5 % ausdrückt.

Bei der Betrachtung der Izod-Kerbschlagzähigkeit sind die Ergebnisse der Talkcomposite und der Probe mit 10 Gew.-% DISPERAL 80 (D80) nahezu identisch. Beide Füllstoffe erhöhen die Zähigkeit um ca. 20 %. Im Gegensatz hierzu ist die Bruchdehnung stark reduziert. Im Vergleich zur reinen iPP-Matrix erreichen die Composite nur noch 30 % der Dehnung. Bei dieser Eigenschaft zeigt sich das Potential des Böhmits gegenüber dem Talk. Durch die vielfältige Gestaltung der Böhmitoberfläche mittels organischen Säuren, konnte durch Modifizierung mit OS2 gezielt Einfluss auf die Mikromechanik und damit auf das Deformationsverhalten der Nanocomposite genommen werden. Somit ließen sich im Vergleich mit reinem iPP Steigerungen der Bruchdehnungen von über 30 % realisieren.

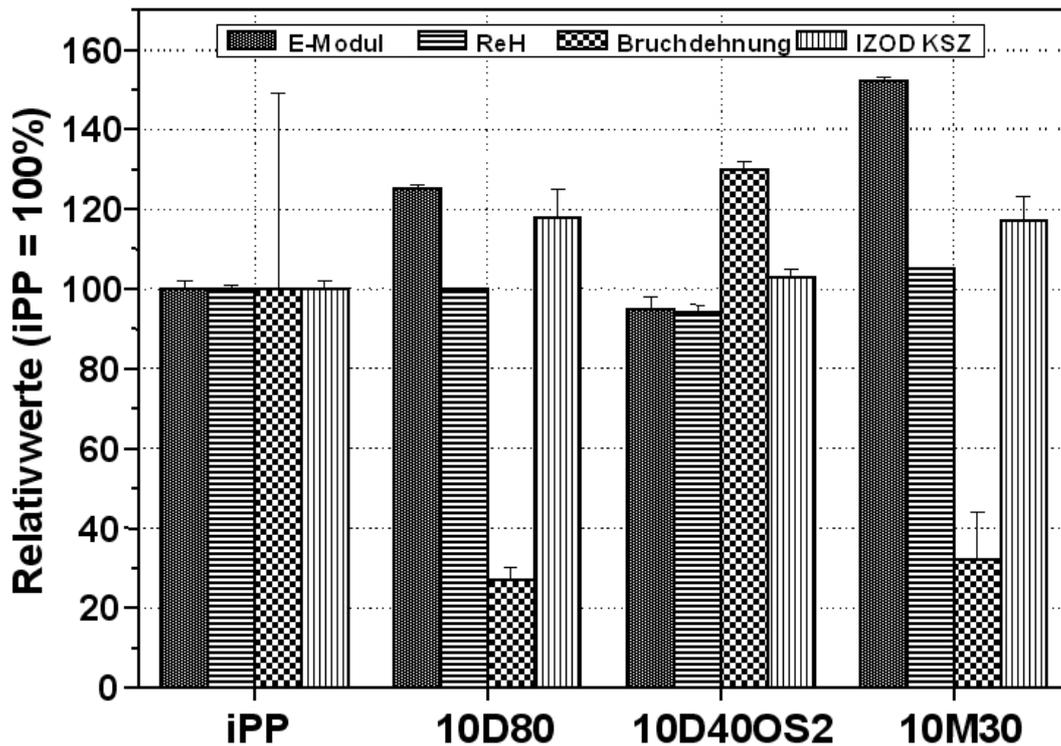


Abbildung 7.7: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Composites auf der Basis von unmodifiziertem Böhmit (D80), OS2-modifiziertem Böhmit (D40OS2) und Talk (M30) relativ zu reinem iPP.

7.2.1.1 Vergleich der Nukleierwirkung von Talk und Böhmit

In Kapitel 3.1.3.1 wurde bereits über die Fähigkeit der Böhmit, iPP zu nukleieren berichtet. Talk ist ebenfalls für seine iPP-Nukleierung bekannt³⁴⁸⁻³⁵¹. In diesem Abschnitt sollen nun beide Füllstoffe im direkten Vergleich betrachtet werden. Zu diesem Zweck wurden von den Proben mit jeweils 10 Gew.% D40 und M30SL DSC-Kurven aufgenommen. Abbildung 7.8 zeigt die zweite Aufheiz- bzw. Abkühlkurve der Composites im Vergleich mit reinem iPP.

Die der Abbildung 7.8 entnommenen Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt.

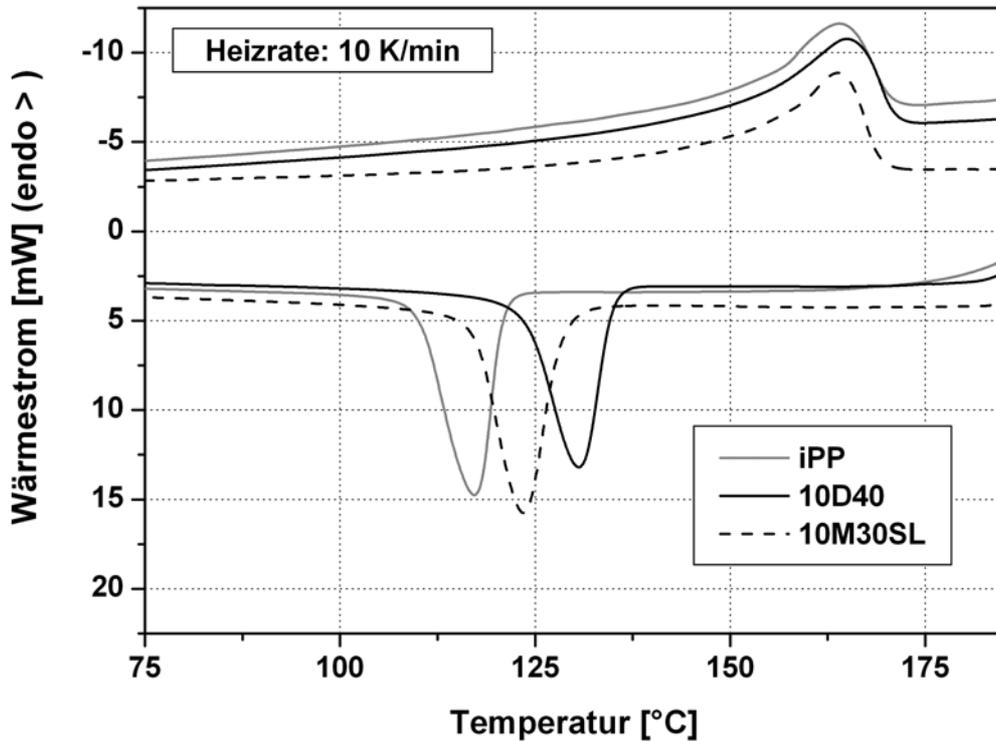


Abbildung 7.8: Darstellung der DSC-Messungen von iPP, iPP/D40-Nanocomposites und iPP/M30SL-Composites bei einer Heizrate von 10 K/min.

Tabelle 7.2: Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von iPP, iPP/D40-Nanocomposites und iPP/M30SL-Composites ermittelt durch DSC bei einer Heizraten von 10 K/min.

Code	Probe	T_M [°C]	T_C [°C]
RS222	iPP	164	117
RS225	10D40	165	130
RS134	10M30SL	164	123

Wie erwartet zeigen beide Proben eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen. Dabei ist die Verschiebung der Probe, die den Nanoböhmit enthält, viel ausgeprägter. Während der Talk eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur von nur 6 °C bewirkt, kristallisiert das iPP in Anwesenheit des Nanoböhmits bereits 13 °C oberhalb des reinen iPPs (Heizrate von 10 K/min). Dies geht nicht unbedingt mit einer besseren Nukleierfähigkeit einher. *Ferrage et. al.* zeigten, dass je feiner die Partikelgrößenverteilung des Talks, desto besser die Nukleierwirkung³⁵². Ein korrekter Vergleich der Nukleiereffizienz würde daher den Einsatz identischer Partikelgrößen voraussetzen.

7.2.2 Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Böhmit-Nanocomposites mit Nanocomposites auf der Basis von organophil modifiziertem Schichtsilikat (MeODA)

Kapitel 3.1.1.3 zeigte bereits, dass kein positiver Einfluss eines Phasenvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften von Böhmit-Nanocomposites zu beobachten war. Anders ist dies bei der Verwendung von organophil modifizierten Schichtsilikaten. Dieser Dissertation vorangegangene Arbeiten zeigten, dass in Anwesenheit eines Phasenvermittlers (AR) die Steifigkeit und Festigkeit von PP-Nanocomposites erheblich gesteigert werden konnten^{160, 162, 163}. Aus diesem Grund wurde zusätzlich der Einfluss des Phasenvermittlers untersucht und verglichen. Abbildung 7.9 zeigt die mechanischen Eigenschaften von Böhmit- und Schichtsilikat-Nanocomposites mit und ohne Phasenvermittler im relativen Vergleich mit reinem iPP.

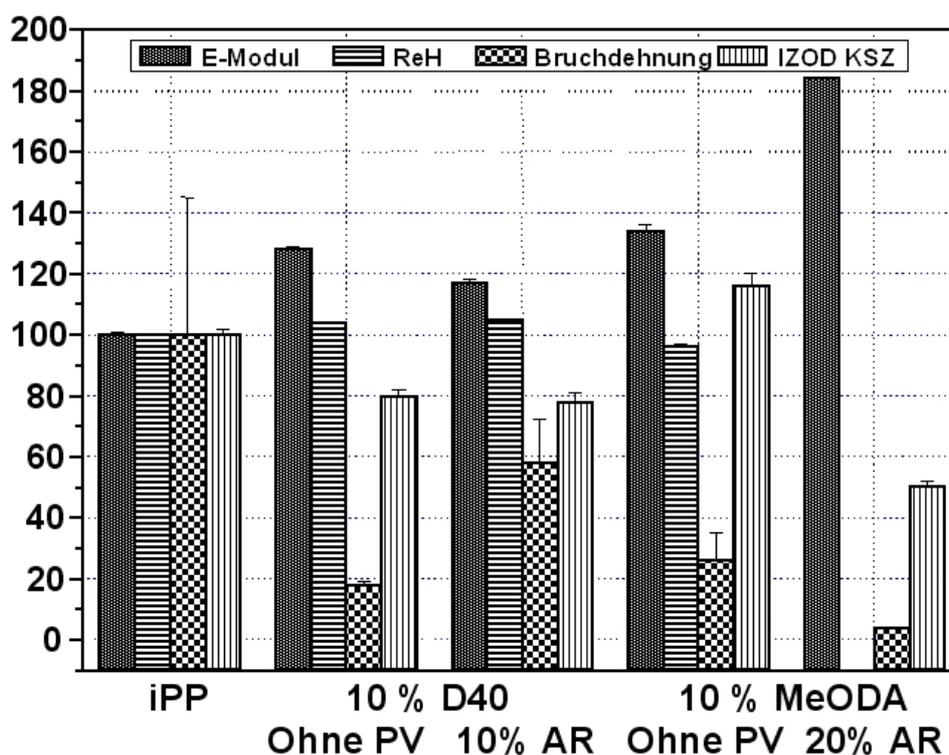


Abbildung 7.9: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifizierten Böhmit (D40) und organophil modifiziertem Schichtsilikat (MeODA) mit und ohne Phasenvermittler relativ zu reinem iPP.

In Abwesenheit des Phasenvermittlers zeigt das Schichtsilikat nur marginal bessere Ergebnisse in der Steifigkeit. Beide Proben erzielen eine Erhöhung des E-Moduls von ca. 30%. Allerdings unterschieden sie sich stark bei Anwesenheit eines Phasenvermittlers. Während sich die Steifigkeit beim Böhmit-Nanocomposite mit 10 Gew.-% AR verschlechtert, konnte der E-Modul des Schichtsilikat-Nanocomposite bei der Anwendung von 20 Gew.-%

AR um bis zu 80 % erhöht werden. Da die Probe bei der Vermessung bereits vor dem Yield-Punkt brach, konnte für diese Probe keine Fließspannung ermittelt werden. Bei der Betrachtung der Izod-Kerbschlagzähigkeit zeigt sich, dass nur die Probe mit 10 Gew.-% organophilen Schichtsilikat aber ohne Phasenvermittler eine Steigerung bewirkte. Allerdings konnte in Kapitel 3.1.1.1 gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Böhmit mit einer Kristallitgröße von 60 nm ebenfalls eine Steigerung der Zähigkeit von 20 % im Vergleich mit reinem iPP möglich war. Durch den Einsatz des Phasenvermittlers wurden durch die verbesserte Anbindung des Silikats an die Polymermatrix die Zähigkeit sowie auch die Bruchdehnung drastisch reduziert.

7.3 Verwendung von Talk und organophilem Schichtsilikat in Kombination mit Böhmiten zu Erzeugung von Hybridmaterialien

Wie in Kapitel 6 beschrieben kann durch selektives Füllen von iPP-Blends mit Böhmiten die Zähigkeit gesteigert werden. *Leong* berichtet von weiteren Steigerung der Zähigkeit durch die Anwendung von Füllstoff-Hybriden³⁵³. Da durch die Blendbildung mit thermoplastischen Elastomeren (TPE) eine Steifigkeitserniedrigung verbunden ist, die Anwendung von Talk und organophil modifizierte Schichtsilikate meist hohe Steifigkeiten bewirkt, liegt der Ansatz nahe, durch Kombination der Füllstoffe Hybridmaterialien herzustellen und deren Synergie zu untersuchen³⁵⁴.

7.3.1 Böhmit-Talk-Hybridcomposites auf der Basis von iPP/EPDM-Blends

Für die Evaluierung der Böhmit/Talk-Hybridcomposites wurden mittels Extrusion Finntalk M30SL (M30SL) mit D40, D80 sowie D80 mit Zusatz von Phasenvermittler zusammen mit der EPP-Matrix schmelzcompounded. Mittels Spritzguss wurden gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 Prüfkörper für die mechanische Charakterisierung hergestellt.

Tabelle 7.3 beinhaltet die genaue Zusammensetzungen der charakterisierten Hybrid-Composites.

Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen

Tabelle 7.3: Prozentuale Zusammensetzung (Gew.-%) der Böhmit/Talk-Hydrider-Composites.

Code	Probe	iPP [%]	EPDM [%]	M30SL [%]	D40 [%]	D80 [%]	AR504 [%]
RS379	EPP	80	20	-	-	-	-
RS417	EPP40M	64	16	10	10	-	-
RS384	EPP80M	64	16	10	-	10	-
RS386	EPP80MAR	56	14	10	-	10	10

7.3.1.1 Mechanische Eigenschaften von Böhmit/Talk-Hybrid-Composites

Die aus Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten erhaltenen Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 7.4 zusammengestellt.

Tabelle 7.4: Mechanische Eigenschaften der Böhmit/Talk-Hybrid-Composites.

Code	Probe *)	E-Modul [MPa]	ReH [MPa]	ϵ_{\max} [%]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS407	EPP	1140 ± 20	24,2 ± 0,2	203 ± 30	5,0 ± 0,3
RS417	EPP40M	1570 ± 20	23,9 ± 0,1	30 ± 3	6,0 ± 0,1
RS379	EPP	1060 ± 20	23,2 ± 0,1	160 ± 20	4,5 ± 0,1
RS384	EPP80M	1550 ± 10	23,6 ± 0,1	30 ± 7	6,9 ± 0,5
RS386	EPP80MAR	1750 ± 20	23,7 ± 0,1	7 ± 2	1,9 ± 0,1

*) Proben aus unterschiedlichen Versuchsreihen mit verschiedenen Bezugsproben.

Abbildung 7.10 zeigt den E-Modul und die Izod Kerbschlagzähigkeit der Böhmit/Talk-Hybrid-Composites relativ zur reinen iPP/EPDM-Matrix (EPP). Es ist deutlich zu sehen, dass das angestrebte Konzept, Böhmit als Zähigkeitsteigernde-, Talk als Steifigkeitssteigernde Komponente einzusetzen erfolgreich umgesetzt wurde. Durch die Verwendung von 10 Gew.-% D80 und Talk konnte die Zähigkeit und der E-Modul simultan um 50 % relativ zum reinen Blend gesteigert werden. Zwar konnte durch den Zusatz des Phasenvermittlers eine weitere Steigerung der Steifigkeit um 18 % erzielt werden, diese hatten aber beträchtliche Einbußen in der Zähigkeit zur Folge.

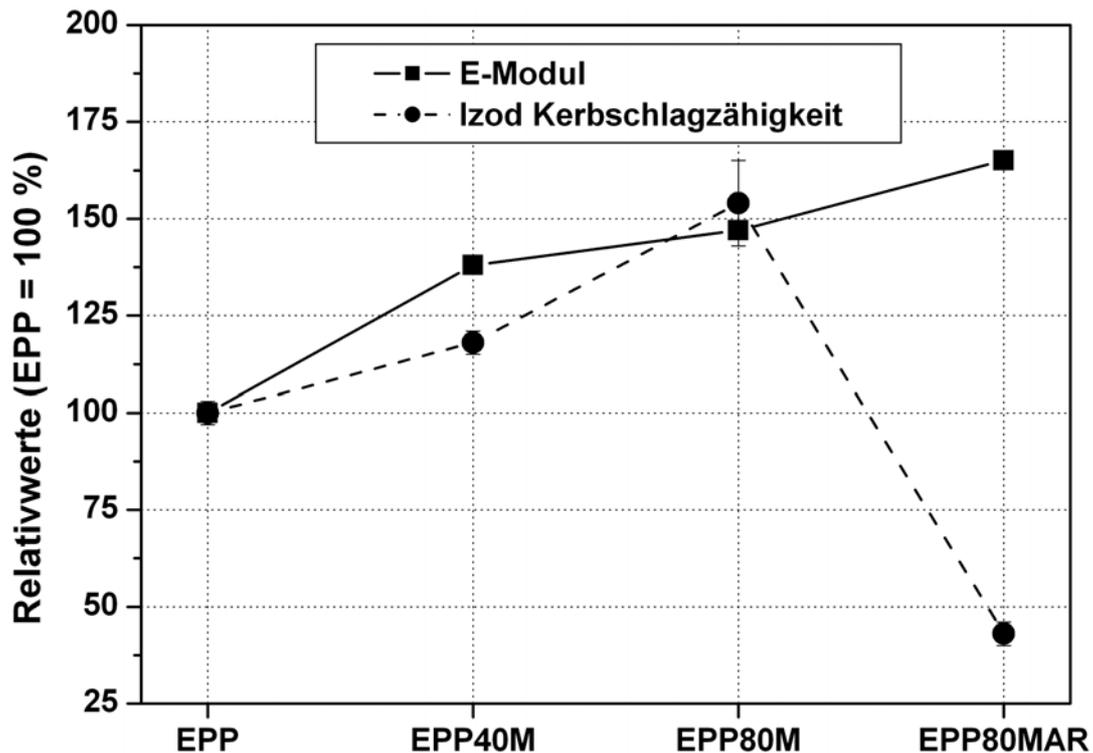


Abbildung 7.10: Darstellung des E-Moduls und der Izod Kerbschlagzähigkeit von EPP-Nanocomposites auf der Basis von Böhmit/Talk-Hybriden mit und ohne Phasenvermittler relativ zu reinem iPP.

7.3.1.2 Morphologie der Böhmit/Talk-Hybridcomposite

Mittels Elektronenmikroskopie an Ultradünnschnitten der Proben EPP80M und EPP80MAR wurde die Morphologie untersucht. Abbildung 7.11 zeigt die räumliche Verteilung der Böhmit- und Talkpartikel. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 60 nm großen Böhmitpartikel eine starke Affinität zur EPDM-Phase besitzen während der Mikrotalk vorwiegend von iPP umgeben ist.

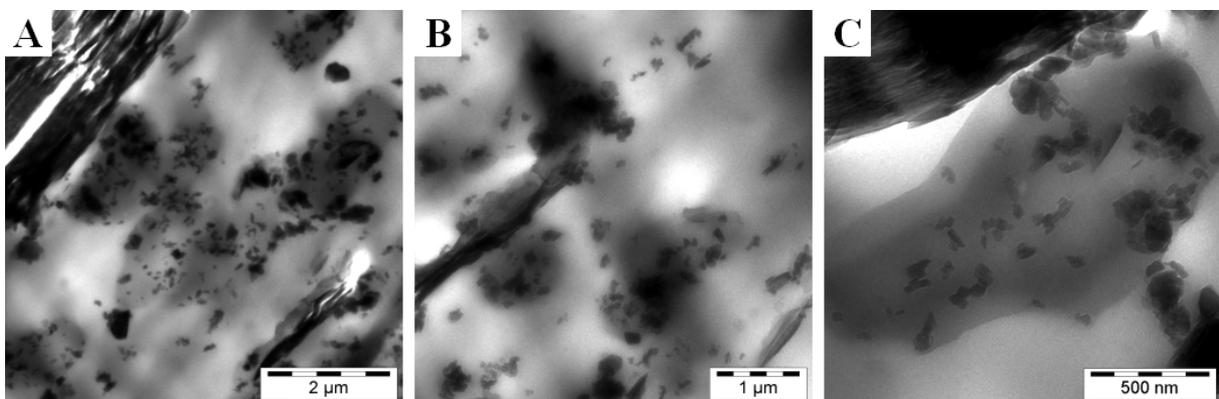


Abbildung 7.11: TEM-Aufnahmen von iPP/EPDM-Blends (EPP) auf der Basis von Böhmit/Talk-Hybriden (D80/M30SL, je 10 Gew.-%) mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Maßstab: (A) 2 µm, (B) 1 µm und (C) 500 nm.

Aufgrund der fehlenden 3D-Sicht der TEM-Aufnahmen war es schwer zu beurteilen, ob die Böhmitpartikel nur an der Phasengrenze, oder auch in der Phase selbst lokalisiert sind. Zu diesem Zweck wurde die Probe EPP80M mittels AFM untersucht. Die resultierenden AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.12 belegen, dass sich die Böhmitpartikel zum Teil auch in der EPDM-Phase befinden.

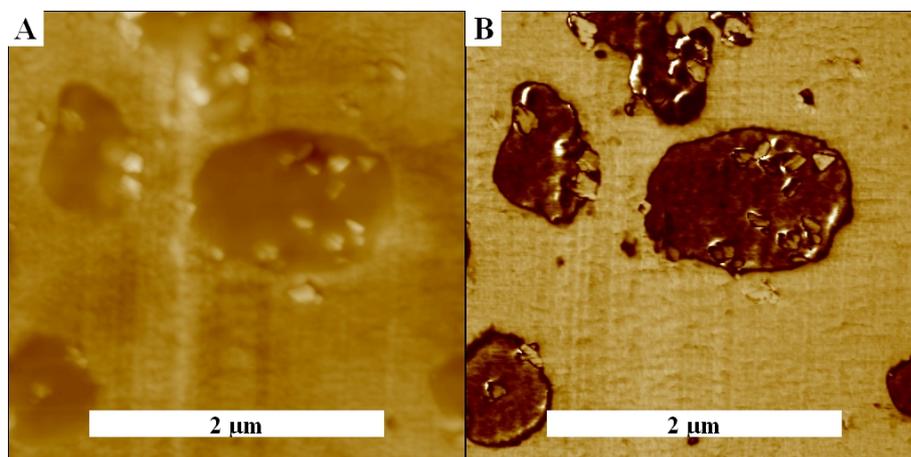


Abbildung 7.12: Höhen- (A) bzw. Phasenbild (B) von iPP/EPDM-Blends (EPP) auf der Basis von Böhmit/Talk-Hybriden (D80/M30SL, je 10 Gew.-%) mittels AFM. Maßstab: je 2µm.

7.3.2 Böhmit/Schichtsilikat-Hybridcomposites auf der Basis verschiedener iPP-Blends

Für die Untersuchungen der Böhmit/MeODA-Hybridcomposites wurden mittels Extrusion D40, MeODA (Me) sowie AR504 (AR) als Phasenvermittler zusammen mit verschiedenen iPP-Blends schmelzcompoundiert. Analog den Böhmit/Talk-Hybridcomposites wurden gemäß der Norm DIN EN ISO 3167 Prüfkörper mittels Spritzguss hergestellt. Zur Herstellung der Blends wurden dieselben Polymere wie in Kapitel 6.2 verwendet. Tabelle 7.5 beinhaltet nochmals eine Auflistung der verwendeten Polymere.

Tabelle 7.5: Handelsname, Firma und Zusammensetzung über verwendete Polymere zur Anfertigung von iPP-Blends.

Abkürzung	Handelsname	Hersteller	Beschreibung	MFI [g/10min]
548S	Moplen EP548S	LyondellBasell	Ethen/Propen	44
548R	Moplen EP548S	LyondellBasell	Ethen/Propen	21
440N	Moplen EP440N	LyondellBasell	Ethen/Propen	12
E/O	Engage 8445	DuPont Dow	Ethen/Octen	3,5
Surlyn PA	Surlyn 9020 Durethan B29	DuPont Lanxess	Ethen/MA/Zn PA 6	1 8,5

7.3.2.1 Mechanische Eigenschaften von Böhmit/MeODA -Hybridcomposites

Die mechanischen Eigenschaften der Hybridcomposite-Blends wurden mittels Zug/Dehnung- und Kerbschlagexperimenten untersucht. Um einen guten Überblick zu erhalten, wurden die Ergebnisse im direkten Vergleich in einer Pyramidendarstellung abgebildet (vgl. Abbildung 5.6). Abbildung 7.13 zeigt den E-Modul der Böhmit/MeODA-Hybridcomposites relativ zur reinen Blendmatrix. Wie erwartet, zeigen die Hybride aufgrund ihres erhöhten anorganischen Anteils (zusammen 15 Gew.-%) die höchste Steigerung im E-Modul. Obwohl der Zusatz an Phasenvermittler AR den E-Modul des reinen iPP erniedrigt, bewirkt er eine bessere Anbindung des Schichtsilikats an die Matrix und somit eine weitere Verbesserung der Steifigkeit der Nanocomposites. Mit Ausnahme der EPR-Proben 548S und 548R konnte bei allen anderen Blends eine Steigerung von über 50 % im Vergleich zur reinen Blendmatrix durch den Hybrid erzielt werden.

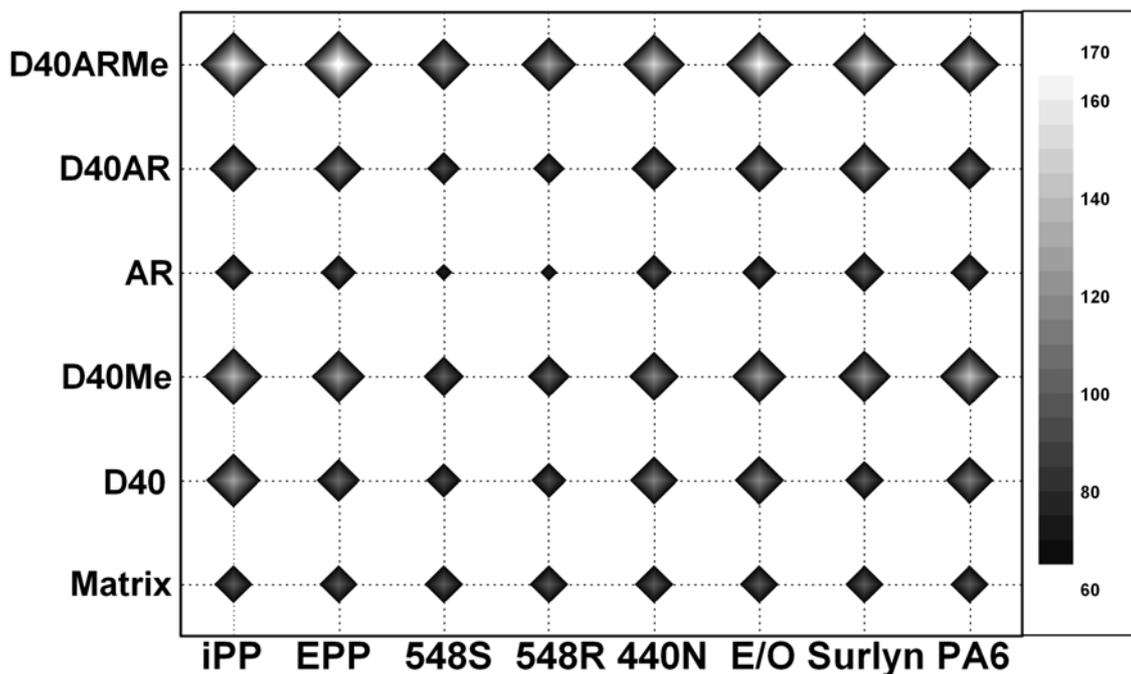


Abbildung 7.13: Darstellung des E-Moduls von Blend-Nanocomposites auf der Basis D40/MeODA-Hybriden mit und ohne Phasenvermittler in Abhängigkeit vom Blendpolymer relativ zum ungefüllten Blend in einer Pyramidendarstellung.

Bei Betrachtung der Izod-Kerbschlagzähigkeit der Böhmit/MeODA-Hybridcomposites in der Pyramidendarstellung von Abbildung 7.14 konnte der gegensätzliche Trend zur Steifigkeit beobachtet werden. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% MeODA zeigte sich bei allen Blends eine Verschlechterung der Zähigkeit im Vergleich zur reinen Blendmatrix. Eine Ausnahme bildet der iPP/EPDM-Blend. Bei diesem Blendsystem konnte die Zähigkeit auf dem Niveau

der ungefüllten Matrix gehalten werden. Die Zugabe von Phasenvermittler bewirkte bei allen Proben eine weitere Erniedrigung der Zähigkeit. Die schlechtesten Ergebnisse erzielten dabei die EPR-Blends. Bei den Proben mit D40ARMe wurden nur noch Werte zwischen 20 und 30 % der Zähigkeit der Referenzprobe erreicht. Somit ließen sich mit dem Schichtsilikat nicht dieselben Erfolge erzielen wie sie bei den Böhmit/Talk-Hybridcomposites realisiert wurden.

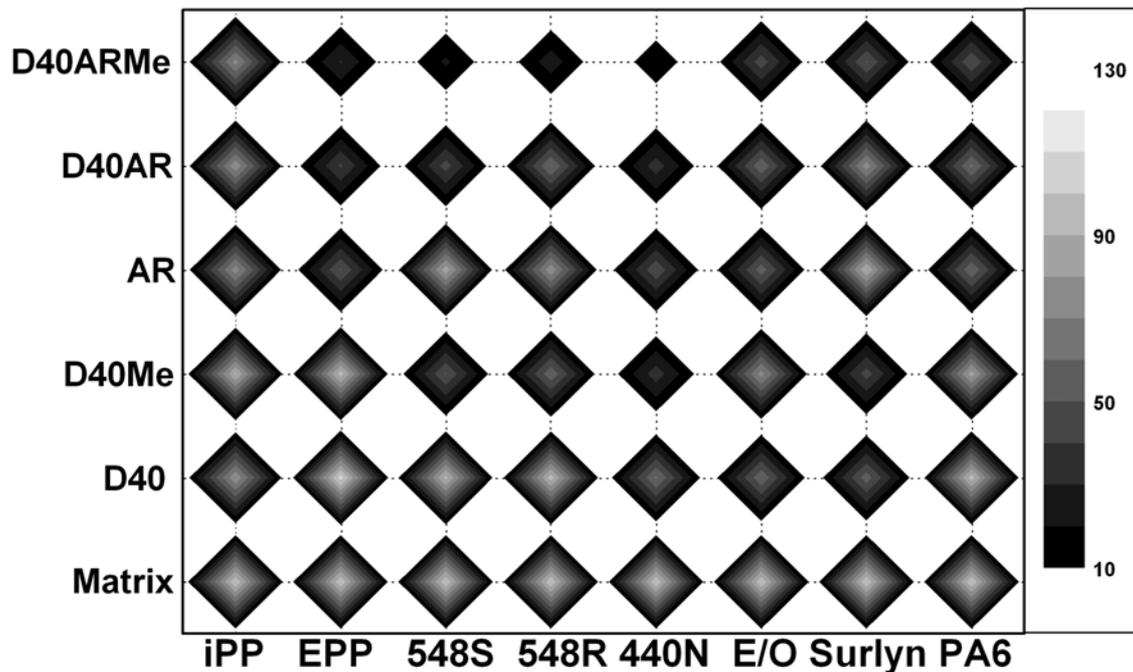


Abbildung 7.14: Darstellung der Izod Kerbschlagzähigkeit von Blend-Nanocomposites auf der Basis D40/MeODA-Hybriden mit und ohne Phasenvermittler in Abhängigkeit vom Blendpolymer relativ zum ungefüllten Blend in einer Pyramidendarstellung.

7.3.2.2 Morphologie der Böhmit/MeODA-EPP-Hybridcomposite

Die Morphologie der Böhmit/MeODA-Hybridcomposites auf der Basis von EPP wurde an Ultradünnschnitten mittels TEM untersucht. Abbildung 7.15 zeigt TEM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen vom EPP-Blend mit 5 Gew.-% MeODA und 10 Gew.-% D40. Die EPDM-Phasen sind hier deutlich als helle Flächen in der sonst dunkelgrauen iPP-Matrix zu erkennen. Wie im Kapitel 6.1.2 gezeigt, lagern sich die 40 nm großen Böhmitpartikel bevorzugt an die Grenzschicht zwischen iPP-Matrix und EPDM-Phase. Ohne Zugabe von Phasenvermittler besteht das Schichtsilikat auch noch nach der Extrusion aus dicken Schichtstapeln. Diese sind vorwiegend in direkter Nähe zu den Böhmitpartikeln lokalisiert.

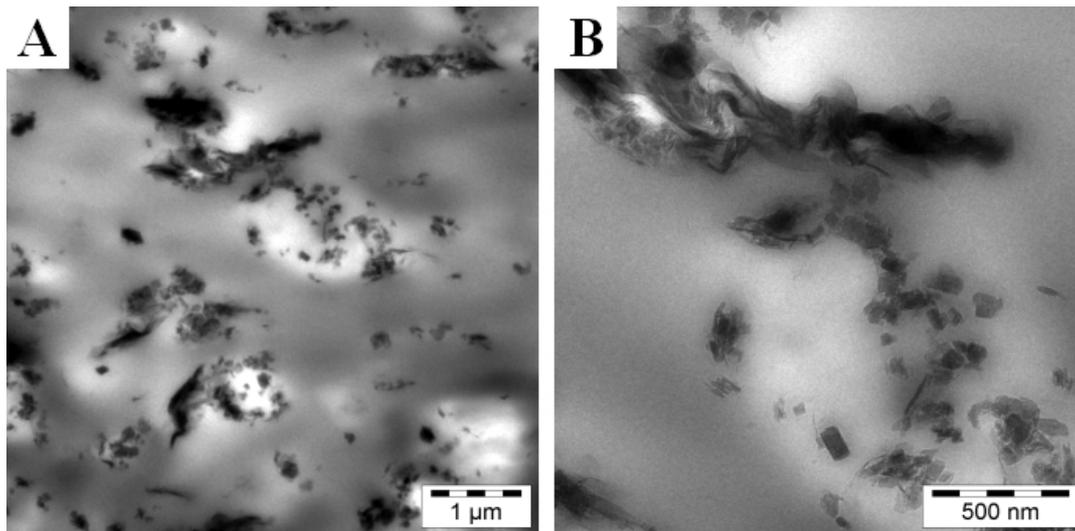


Abbildung 7.15: TEM-Aufnahmen von iPP/EPDM-Blends auf der Basis von D40/MeODA-Hybriden (10 und 5 Gew.-%) mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Messbalken: (A) 1 µm, (B) 500 nm.

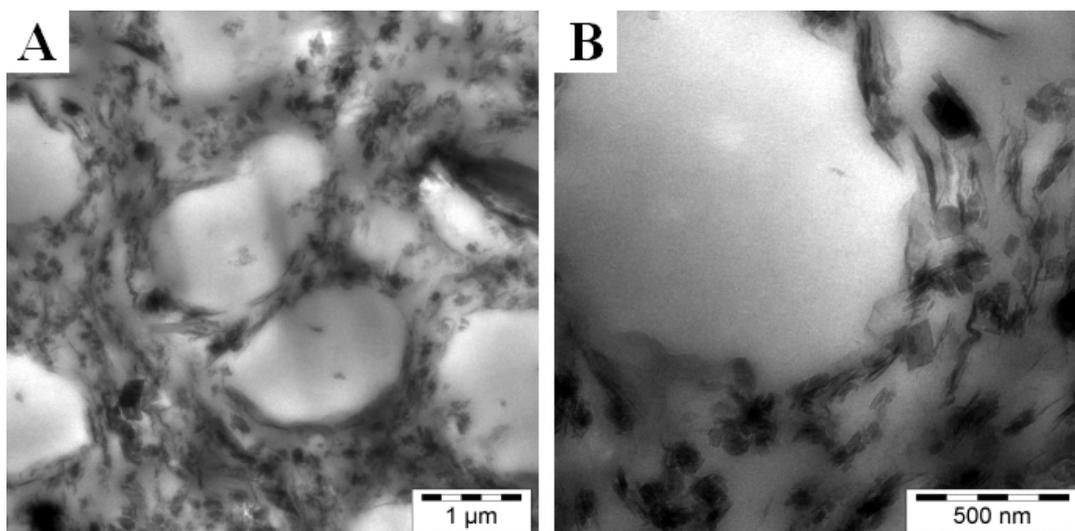


Abbildung 7.16: TEM-Aufnahmen von iPP/EPDM-Blends auf der Basis von phasenvermittelten D40/MeODA-Hybriden (10(AR)/10/5 Gew.-%) mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Messbalken: (A) 1 µm, (B) 500 nm.

Durch Zugabe von 10 Gew.-% Phasenvermittler lässt sich eine deutliche Änderung der Morphologie bewirken. Wie die TEM-Aufnahmen der Probe EPPD40ARMe in Abbildung 7.16 zeigen, ist die Stapelstruktur des Schichtsilikats weitgehend zerstört und die einzelnen Schichten sind homogen in der iPP-Matrix verteilt. Auch zeigen die Böhmitte keine Affinität zu der EPDM-Phase mehr und sind ebenfalls überwiegend in der iPP-Matrix dispergiert. Durch die Exfolierung konnte zwar die Steifigkeit enorm gesteigert werden, allerdings eine Reduzierung der Zähigkeit zur Folge hatte.

7.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel sollte das Potenzial des Böhmits als Füllstoff für iPP bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde der Böhmit mit dem in der Industrie als Standardfüllstoff eingesetzten Talk und dem in der Nanocompositenforschung viel untersuchten organophil modifizierten Schichtsilikat verglichen werden. Als Polymermatrix diente im ersten Teil das reine Homopolymer iPP und im zweiten Teil die in Kapitel 6 beschriebenen iPP-Blends. Zu diesem Zweck wurde die jeweilige Polymermatrix zusammen mit den Füllstoffen schmelzcompounded und zu Prüfkörpern weiterverarbeitet. Mittels Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimenten wurden im Anschluss die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

Der Vergleich von Talk mit Böhmit als Füllstoff für das Homopolymer machte deutlich, dass der Talk die besseren Ergebnisse in der Steifigkeit erzielt. Bei gleichem Masseanteil von Talk und Böhmit konnte relativ zum reinen iPP eine annähernd doppelt so hohe Steigerung des E-Moduls bei gleicher Kerbschlagzähigkeitsverbesserung erreicht werden. Im Gegenzug besitzt der Böhmit die bessere Nukleierwirkung. DSC-Messungen zeigten, dass der Böhmit die Kristallisationstemperatur um 13 °C, der Talk nur um 6 °C erhöht. Allerdings ist die Nukleierwirkung von der Partikelgröße abhängig, so dass ein direkter Vergleich nur bei gleichen Partikelgrößen korrekt wäre. Der Vergleich von Böhmit mit ODA-modifiziertem Schichtsilikat ergab vergleichbare mechanische Resultate. Erst bei Zugabe von Phasenvermittler konnte die Steifigkeit des Schichtsilikat-Nanocomposites deutlich gegenüber der des Böhmit-Nanocomposite verbessert werden. Angesichts der Zähigkeitssteigerungen von iPP/EPDM-Blends durch Böhmit sollen aufgrund der Erhöhungen der Steifigkeit durch Talk und Schichtsilikat die Füllstoffe zusammen als Hybridcomposite evaluiert werden. Mechanische Untersuchungen von EPDM-Blends mit jeweils 10 Gew.-% Talk und D40 ergaben eine simultane Erhöhung der Steifigkeit und der Zähigkeit von jeweils 50 % im Vergleich zur reinen Matrix. TEM-Aufnahmen zeigten, dass die Böhmitpartikel sich überwiegend an der Grenzfläche zwischen EPDM und iPP befanden. AFM-Aufnahmen konnten jedoch belegen, dass vereinzelt auch Böhmit durch das EPDM eingekapselt wurden. Die Anwendung von Hybridcomposites in Kombination von 10 Gew.-% D40 und 5 Gew.-% MeODA ergab vergleichbare Ergebnisse im Bezug auf die Steifigkeit. Zwar konnte die Zähigkeit hier nicht gesteigert werden, zeigte aber bei einigen Systemen keine Reduzierung im Vergleich zur ungefüllten Matrix. Durch den Einsatz von Phasenvermittler konnte der E-Modul zusätzlich gesteigert werden, erfolgte aber auf Kosten der Zähigkeit. TEM-Aufnahmen belegten zwar, dass bei Verwendung von Phasenvermittlern

Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen

Exfolierung und homogene Verteilung der Silikatschichten stattfand, sich aber negativ auf die Kerbschlagzähigkeit auswirkte. Zwar konnte durch das Schichtsilikat bei allen Systemen eine Steigerung der Steifigkeit erzielt werden, was jedoch immer eine Reduzierung der Zähigkeit zur Folge hatte.

8 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden Polymereigenschaften weitgehend durch die Auswahl der Monomerbausteine und Polymerisationsverfahren gesteuert. Da zur Produktion neuer Monomere und den daraus resultierenden Polymeren neue Anlagen mit immensen Kosten nötig sind, hat die Bedeutung mehrphasiger, polymerer Multikomponentensysteme auf Basis bereits verfügbarer und etablierter Kunststoffe ständig zugenommen. Durch den Einsatz von Füllstoffen können die Eigenschaften des Werkstoffs modifiziert und neuen Anforderungen angepasst werden. Mit der Entwicklung nanodimensionierter Füllmaterialien besteht die Möglichkeit das Anwendungsgebiet kostengünstiger Standardkunststoffe auf den Bereich der technischen Kunststoffe zu erweitern. Über die Verwendung von nanoskaligen Böhmit als Füllstoff ist wenig bekannt, wodurch sich ein neues Gebiet der Materialforschung erschließt. Das mit der Summenformel $\text{AlO}(\text{OH})$ beschriebene Mineral bietet durch seine Plättchenstruktur ideale Voraussetzungen für die Modifikation mechanischer, thermischer sowie rheologischer Eigenschaften. Durch die umweltschonende Herstellung von Böhmiten mittels Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden im *Sasol*-Prozess lassen sich hochreine Böhmiten (DISPERAL, D) mit unterschiedlichen Kristallitgrößen und Geometrien gewinnen.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Nanocomposites und Nanocomposite-Blends auf der Basis von isotaktischen Polypropylen herzustellen und deren Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu ermitteln. Dabei sollte der Schwerpunkt auf der Untersuchung der mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie auf die Entwicklung der Morphologie gelegt werden. Für die Entwicklung neuer Nanocomposites dienten unmodifizierte und organisch modifizierte Böhmit mit unterschiedlichen Größen und Geometrien sowie Talk und Schichtsilikat zur Erstellung von Füllstoff-Hybriden. Die Herstellung der Nanocomposites erfolgte in der Schmelze durch Extrusion eines vorgemixten Pulvergemischs der beteiligten Komponenten. Durch anschließenden Spritzguss konnten genormte Prüfkörper für Zug/Dehnungs- und Kerbschlagexperimente sowie für thermische und rheologische Tests hergestellt werden. Die Präsentation der Ergebnisse wurde in fünf Bereiche untergliedert, die im Folgenden separiert zusammengefasst werden.

8.1 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von unmodifiziertem Böhmit

Im ersten Part dieser Arbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit beschrieben. Dazu kamen Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße und unterschiedlicher Geometrie zur Anwendung.

Bei der Auswahl polymerer Werkstoffe steht bei der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften das Verhältnis von Zähigkeit und Steifigkeit im Vordergrund³⁵⁵. Abbildung 8.1 zeigt eine Auftragung der Izod-Kerbschlagzähigkeit gegen den E-Modul. In diesem Diagramm sind die Ergebnisse der Nanocomposites mit 10 Gew.-% Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße relativ zum reinen iPP (100 %) dargestellt.

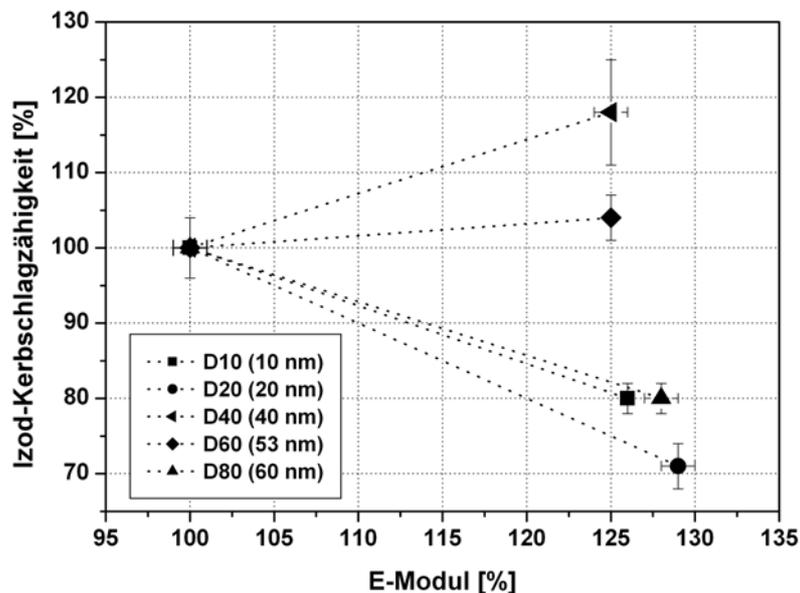


Abbildung 8.1: Izod-Kerbschlagzähigkeit vs. E-Modul von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zum reinen iPP.

Bei Betrachtung des Steifigkeit-Zähigkeits-Verhältnisses konnte eine Abhängigkeit von der Kristallitgröße beobachtet werden. Zwar zeigten alle Nanocomposites im Vergleich zum reinen iPP eine Erhöhung des E-Moduls um 25 bis 30 %, doch waren nur die Böhmit mit einer Kristallitgrößen >50 nm in der Lage, die Izod-Kerbschlagzähigkeit zu erhöhen. Durch die Zugabe von Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylen als Phasenvermittler konnte keine weitere Steigerung der Steifigkeit bzw. Festigkeit erzielt werden. Wie Abbildung 8.2 an einer Konzentrationsreihe mit D40 zeigt, konnte auf der durch *Tsai* und *Halpin* modifizierten Kerner-Theorie basierenden Berechnungen eine gute Übereinstimmung theoretisch und

experimentell bestimmter E-Moduln gefunden werden. Das zur Berechnung benötigte E-Modul des Böhmits wurde mittels Nanoindentierung bestimmt und betrug 120 GPa.

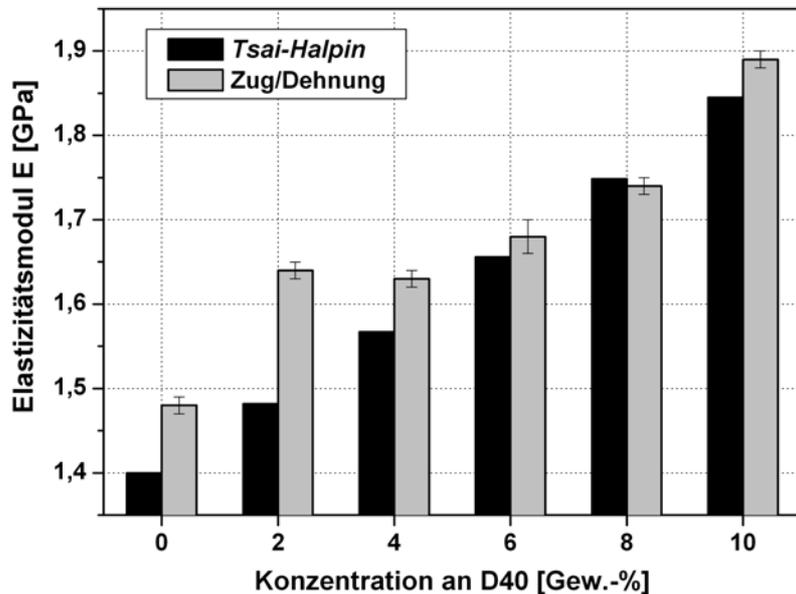


Abbildung 8.2: Darstellung des theoretischen und experimentell bestimmten E-Moduls von iPP-Nanocomposites auf Basis von D40 in Abhängigkeit von der Konzentration.

Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen an cryogeschrittenen Ultradünnschnitten konnte gezeigt werden, dass die beim Herstellungsprozess entstandenen μm -großen Pulveragglomerate zwar durch die Scherkräfte des Extruders fragmentiert werden konnten, dennoch Nanoagglomerate mit Durchmessern von bis zu 300 nm bestehen blieben (Abbildung 8.3A und B). So führt vor allem bei der Verwendung der kleinen Kristallitgröße, deren Nanoagglomerate aus einer großen Anzahl von Primärpartikeln bestehen, das Anlegen einer äußeren Kraft aufgrund schwacher interpartikulärer Wechselwirkungen zur Bildung von Rissen, die ein frühzeitiges Materialversagen initiieren können (Abbildung 8.3C).

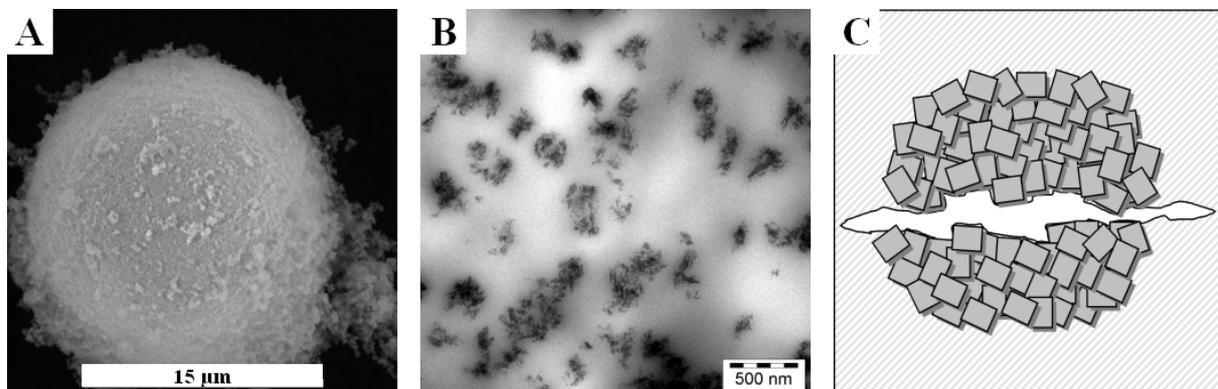


Abbildung 8.3: (A) ESEM-Aufnahme des Pulveragglomerats von D60 nach Sprühtrocknung, (B) TEM-Aufnahme des iPPNanocomposite auf der Basis von D20 (10 Gew.-%) (C) schematische Darstellung einer Rissinitiierung in Agglomeraten.

Thermische Untersuchungen mittels DSC zeigten in der Abkühlkurve bei allen Kristallitgrößen eine bei höheren Temperaturen einsetzende Kristallisation, was auf die Nukleierfähigkeit von Böhmiten hindeutete. Diese konnte durch Aufnahmen mittels AFM und Polarisations-Lichtmikroskopie auch optisch gezeigt werden, in Folge dieser bei Nukleierung im Vergleich mit reinem iPP ein Vielfaches mehr an Kristallisationskeimen entstanden, die aufgrund des geringeren Platzangebots zu kleineren ovalen Spheruliten heranwuchsen. Röntgenweitwinkelmessungen belegten, dass sowohl das reine als auch das mit Böhmit nukleierte iPP vorwiegend in der α -Modifikation kristallisierte. Trotz der Nukleierung konnte aber keine Erhöhung des Kristallisationsgrads erhalten werden.

Mittels TGA konnte zwar unter Stickstoffatmosphäre eine Erhöhung der thermischen Zersetzungstemperatur beobachtet werden, jedoch zeigten DTA-Messungen eine Reduzierung der Oxidation-Induktions-Zeit. Dies stand vermutlich mit einer Deaktivierung der Stabilisatoren durch den Böhmit in Verbindung. Dennoch demonstrierten Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie eine Flammschutzwirkung der Böhmit. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verbrennung der Nanocomposites zwar in der Summe dieselbe Energie freigesetzt, diese aber im Vergleich mit reinem iPP über einen längeren Zeitraum mit verringerter Intensität abgegeben wurde. Dieses Brandverhalten zeugt von einer Verbesserung der Flammschutzeigenschaften, da so im tatsächlichen Brandszenario ein Flash-Over verzögert oder sogar verhindert werden könnte. Zudem wurde die Rauchentwicklung durch das Abflachen des Verbrennungsvorgangs stark reduziert, was durch die Bestimmung des TSR illustriert werden konnte.

Rheologische Untersuchungen der Nanocomposites belegten, dass die Eigenschaften der Polymerschmelze unabhängig von den verwendeten Kristallitgrößen waren. Durch die Anfertigung eines VGP konnte illustriert werden, dass die unmodifizierte Nanoböhmit bei Konzentrationen von 10 Gew.-% noch keine Perkolation zeigten. Bei der Probe mit 20 Gew.-% D40 konnte die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes als Erhöhung des Speichermoduls bzw. der dynamischen Viskosität im Fließbereich der Masterkurve beobachtet werden (Abbildung 8.4). Durch die Bestimmung der WLF-Konstanten aus den horizontalen Shiftfaktoren der Masterkurve konnte die Aktivierungsenergie des Fließens berechnet werden. Jedoch zeigte sich bei niedrigen Konzentrationen (≤ 10 Gew.-%) kein signifikanter Unterschied zum reinen iPP. Jedoch konnte in Folge der Ausbildung des Netzwerkes bei der Probe mit 20 Gew.-% D40 eine doppelt so hohe Aktivierungsenergie wie bei reinem iPP gemessen werden.

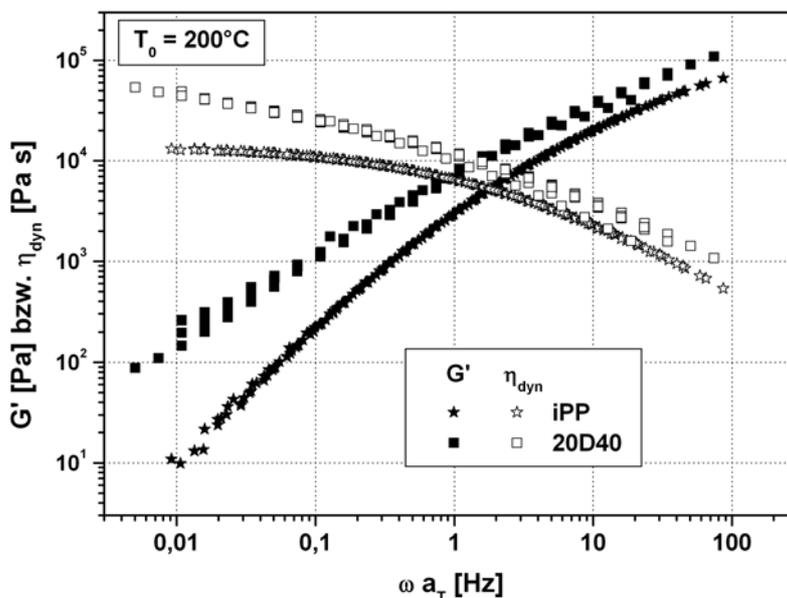


Abbildung 8.4: Darstellung des Speichermoduls und der dynamische Viskosität als Masterkurven der iPP-Nanocomposites auf der Basis von D40 (20 Gew.-%) im Vergleich zum reinen iPP bei einer Referenztemperatur von $T_0 = 200^\circ\text{C}$.

Die durch Böhmit im Vergleich mit anderen anorganischen Füllstoffen moderate Erhöhung der Steifigkeit ist auf das geringe Aspektverhältnis von ca. 3-4 zurückzuführen. Aus diesem Grund wurden bei der Firma *Sasol* durch geeignete Prozessoptimierung Böhmit mit einem höheren Aspektverhältnis hergestellt. Abbildung 8.5 illustriert zwei verschiedene Böhmittypen, die mit einem Aspektverhältnis von ca. 7 bzw. 10 diesen Strukturanforderungen gerecht werden.

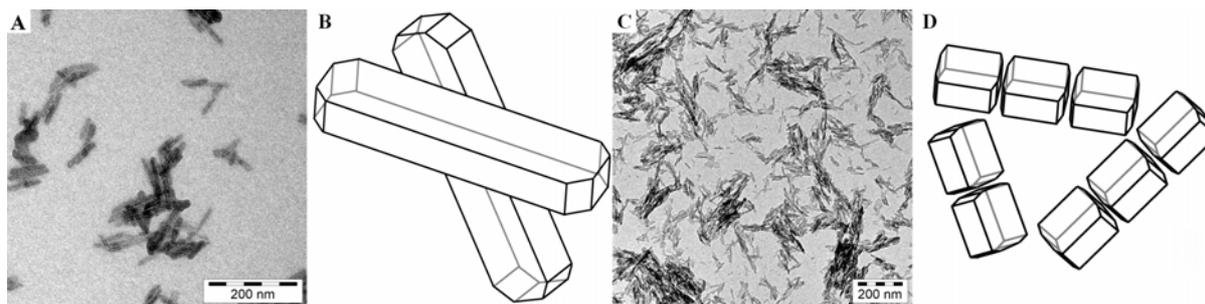


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen der nadelförmigen Böhmit. (A)/(B) DISPAL X-0, (C)/(D) DISPERAL NEEDLE LIKE.

Abbildung 8.6 stellt die mechanischen Eigenschaften der Nanocomposites dieser optimierten Böhmit relativ zum reinen iPP (graue Fläche) in einer Netzgraphik dar. Bei Betrachtung des E-Moduls ist keine signifikante Steigerung durch die nadelförmigen Böhmit DX ($L/D = 7-10$) im Vergleich zu den Böhmiten D40 mit Blockstruktur ($L/D = 3-4$) zu beobachten. Auch die zu Nadeln zusammengesteckten Böhmit DNL zeigten keine nennenswerte Verbesserung.

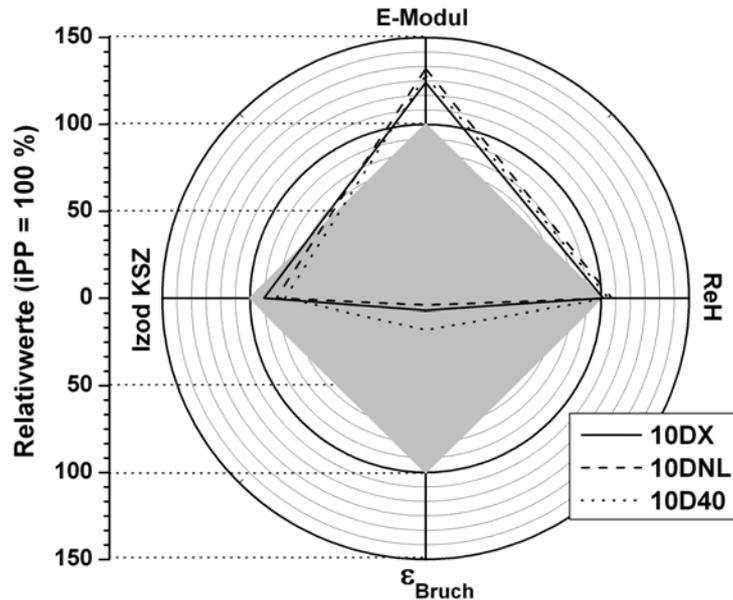


Abbildung 8.6: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von Nanoböhmiten unterschiedlicher Geometrie (10 Gew.-%) relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

Eine Begründung dieses Verhaltens wurde mittels Elektronenmikroskopie erhalten. TEM-Aufnahmen (Abbildung 8.7) belegen, dass die nadelförmigen Böhmiten in der iPP-Matrix μ -große sphärische Agglomerate ausbilden. Diese verhalten sich makroskopisch als kompakte Kugeln und besitzen damit kein erhöhtes Aspektverhältnis mehr. Auch die Verwendung von Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylen als Phasenvermittler bewirkte keine Deagglomeration des Füllstoffs.

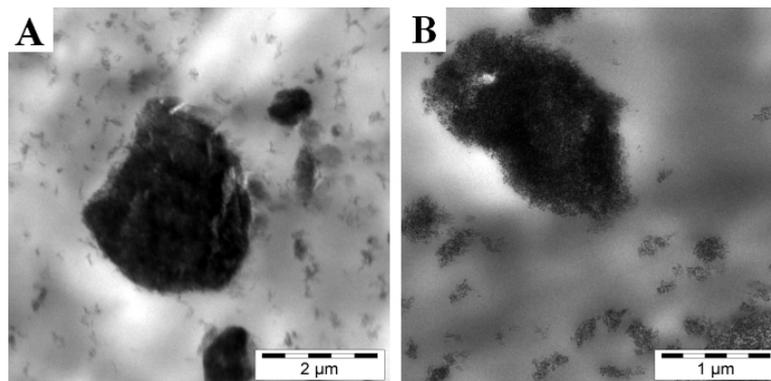


Abbildung 8.7: TEM-Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis nadelförmiger Böhmiten (10 Gew.-%). (A) DX (2 μ m) und (B) DNL (1 μ m).

Da in die Entwicklung von Nanofüllstoffe hohe Erwartungen gesetzt werden, wurde ein Vergleich des Nanoböhmits D40 der Firma *Sasol* mit Mikroböhmiten der Firma *Nabaltec* durchgeführt. Abbildung 8.8 zeigt den Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Nano- mit Mikrocompositen mit gleichem Füllgehalt relativ zu reinem iPP (graue Fläche). Bezüglich

der Modulwerte zeigte der Nanocomposite klar die bessere Performance. Während der E-Modul beim Nanocomposite um ca. 30 % gesteigert werden konnte, verbesserte sich die Steifigkeit beim Mikrocomposite nur um 20 %. Allerdings reduzierte sich beim Nanocomposite die Zähigkeit während die Mikrocomposites keine Versprödung zeigte.

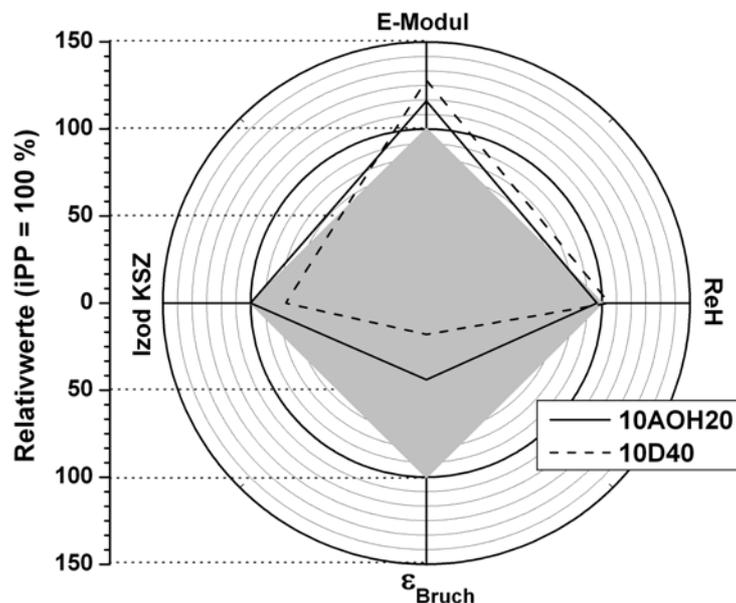


Abbildung 8.8: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Mikro und iPP-Nanocompositen (10 Gew.-%) relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

Aufgrund der Größe konnte eine gute Dispergierung der Mikropartikel in der iPP-Matrix erzielt werden. So belegen TEM-Aufnahmen, dass die Mikroböhmit im Gegensatz zu den Nanoböhmiten als einzelne Kristallite in der iPP-Matrix vorliegen (Abbildung 8.9).

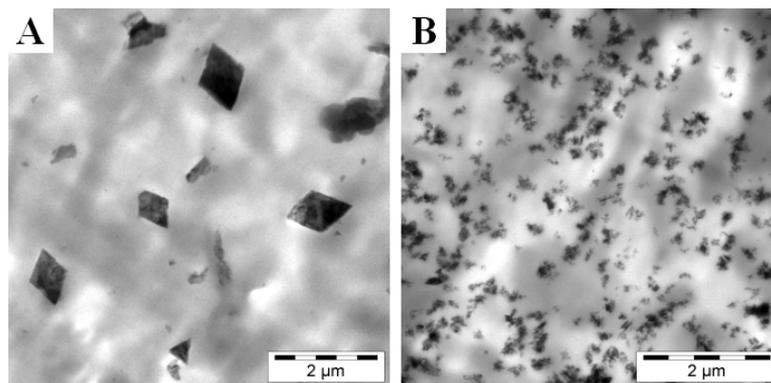


Abbildung 8.9: TEM-Aufnahmen des iPP-Mikrocomposite auf der Basis von (A) AOH20 (10 gew.-%) bzw. (B) des PP-Nanocomposites auf der Basis von D40 (10 Gew.-%). Maßstab je 2 µm.

Wie Abbildung 8.9B verdeutlicht, besitzt der Nanocomposite aufgrund der viel höheren Anzahl von Nanopartikeln pro Volumeneinheit Polymer eine deutlich größere Grenzfläche zwischen Böhmit und Matrix. Aus diesem Grund sollte dieser Nanoböhmit auch eine

effektivere Nukleierung von iPP aufweisen, was sich anhand von DSC-Messungen durch eine höhere Kristallisationstemperatur auch bestätigte.

Rheologische Messungen an den Mikrocomposites zeigten, dass in Folge der großen interpartikulären Abstände keine Perkolation bestand und im Vergleich mit reinem iPP keine Veränderung der dynamischen Viskosität zu beobachten war.

8.2 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Sulfonsäure-modifizierter Böhmit

Ein entscheidender Parameter für die Dispergierfähigkeit eines Füllstoffs ist dessen Benetzbarkeit durch das Polymer. Besitzen Polymer und Füllstoff stark unterschiedliche Polaritäten, so besteht aufgrund der verschiedenen Oberflächenspannungen eine schlechte Benetzbarkeit der Komponenten untereinander. Dies hat zur Folge, dass trotz großer Scherung der Füllstoff im Polymer einer Agglomeration unterliegt und damit unzureichend in der Matrix verteilt wird. In der Entwicklung von Nanocomposites existieren zwei gängige Verfahren zur Erhöhung der Verträglichkeit zwischen Füllstoff und Polymermatrix. Die erste Methode besteht in der Zugabe kostenintensiver Kupplungsreagenzien. Wie die Ergebnisse im vorherigen Kapitel jedoch zeigten, konnte durch die Verwendung eines Phasenvermittlers (MSA-g-iPP) keine verbesserte Dispersion erhalten werden. Die zweite Methode besteht in der Veränderung des polaren Charakters des Füllstoffs. Aufgrund der Hydroxygruppen an der Oberfläche besitzt der Böhmit zwar einen großen Polaritätsunterschied zum iPP, hat aber auch den Vorteil, dass er durch Verwendung organischer Sulfonsäuren organophil modifiziert werden kann. Ziel dieses Kapitels war es daher, den Einfluss Sulfonsäure-modifizierter Böhmit auf die mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Morphologie zu untersuchen. Als Modifizierungsreagenzien dienten daher zwei unterschiedlich polare Sulfonsäuren, deren Effekte separat zusammengefasst werden.

Im ersten Teil wurden Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße (10, 40 und 60 nm) eingesetzt, deren Oberfläche mit 12-14 Gew.-% OS2 modifiziert wurden. Als OS2 wird das von der Firma *Sasol* vertriebene Additiv Marlon AS3 abgekürzt, dessen Inhalt sich aus einem Gemisch unterschiedlicher Alkylbenzylsulfonsäuren (*n*-C₁₀-C₁₃-Alkylbenzylsulfonsäure), zusammensetzt. Bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Nanocomposites offenbarte sich im Vergleich mit den unmodifizierten Böhmiten ein komplett gegensätzliches Verhalten. Wie Abbildung 8.10 zeigt, war aufgrund der schlechten Anbindung, ausgedrückt durch eine niedrige Fließspannung, keine Verbesserungen in der

Steifigkeit zu beobachten. Im Gegensatz zu den elastischen Eigenschaften konnten die auf Energiedissipation basierenden Eigenschaften Zähigkeit und Bruchdehnung drastisch erhöht werden. Bei 5 Gew.-% D80OS2 konnte innerhalb des durch die Zug/Dehnungs-Apparatur begrenzten Messbereichs kein Bruch erhalten werden, so dass die maximale Messgrenze von 520 % Deformation als Bruchdehnung aufgeführt wurde. Mit 20 Gew.-% D80OS2 konnten Izod-Kerbschlagzähigkeiten gemessen werden, die 40 % über der des reinen iPP lagen.

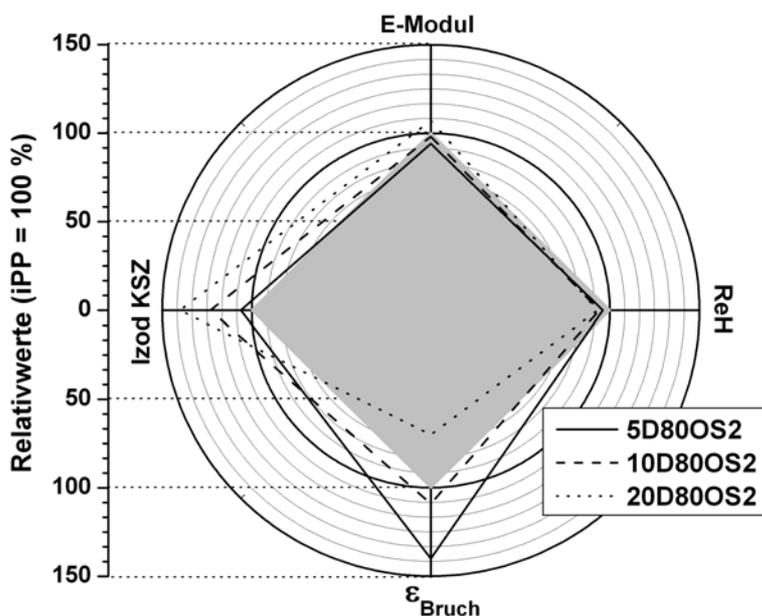


Abbildung 8.10: Darstellung der mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmiten (60 nm) in Abhängigkeit von der Konzentration relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

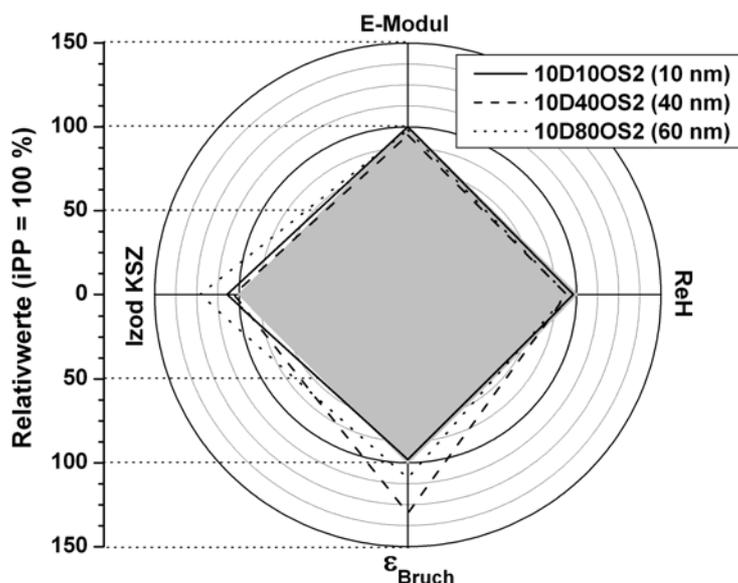


Abbildung 8.11: Darstellung der mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS2-modifizierter Böhmiten (60 nm, 10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

Dabei konnte eine starke Abhängigkeit von der Kristallitgröße beobachtet werden. Wie Abbildung 8.11 demonstriert, erzielten die größeren Partikel mit 40 und 60 nm höhere Bruchdehnungen und Kerbschlagzähigkeiten als die Böhmit mit einer Kristallitgröße von 10 nm. Mittels mikromechanischer Modelle und elektronenmikroskopischer Analyse konnten die hohen Bruchdehnungen erklärt werden. So kam es in Folge der geringen Anbindung des Füllstoffs an die iPP-Matrix während der Deformation zur Bildung von Mikrohohlräumen, die im weiteren Verlauf der Dehnung expandierten und durch die Abtrennung von Grenzflächen neue Oberflächen schufen (Abbildung 8.12A). Damit induzierten die Hohlräume lokales plastisches Fließen, wodurch es zur Ausrichtung und Verstreckung der zwischen den Hohlräumen befindlichen Polymerstränge kam. Durch Messung der Kristallisationsgradserhöhung nach der Deformation mittels DSC, konnte die Verstreckung der Polymerstränge nachgewiesen werden. Beide Vorgänge, Verstreckung und Hohlraumerweiterung, sind sehr effektive energiedissipierende Mechanismen und erhöhten dadurch die Zähigkeit. Voraussetzung dieser mikromechanischen Prozesse ist jedoch eine enge Teilchengrößenverteilung und homogene Dispersion der Partikel in der Matrix, da sonst durch Hohlraumkoaleszenz Risse überkritischer Länge entstehen können. Beide Bedingungen waren aufgrund der durch die OS2-Modifizierung reduzierten Agglomeration der Böhmitpartikel gegeben (Abbildung 8.12B).

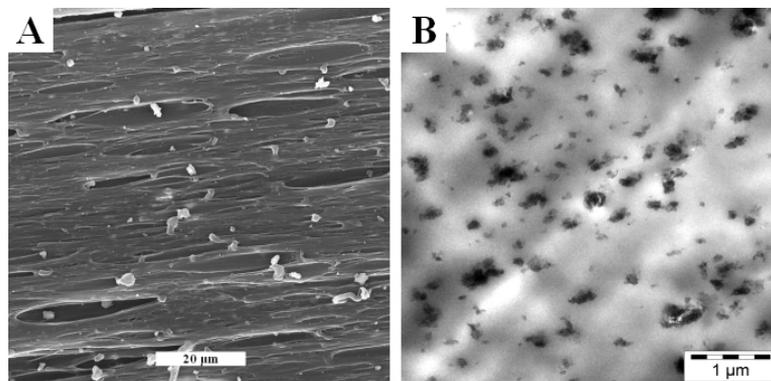


Abbildung 8.12: (A) REM-Aufnahmen von Bruchstücken des deformierten Prüfkörpers der Probe 5D80S2 zur Illustration der Mikrohohlräumbildung (20 µm). (B) TEM-Aufnahme des undeformierten iPP-Nanocomposite auf der Basis von D40OS2 (10 Gew.-%) (1 µm).

Die Vermutung, dass aufgrund der besseren Verteilung der Partikel und der damit einhergehenden höheren Grenzfläche eine verbesserte Nukleierung erfolgen sollte, musste hier als falsch angesehen werden. DSC-Messungen offenbarten, dass genau das Gegenteil eintrat. Durch die Modifizierung der Böhmitoberfläche mit OS2 kam es zu einer Erniedrigung der Kristallisationstemperatur und damit zu einer Art „Antinukleierung“. Aufnahmen mittels

Polarisations-Lichtmikroskopie dokumentierten eine Verringerung an Kristallisationskeimen. Aufgrund der geringen Keimdichte, stand genügend Raum zur Verfügung, dass ein Wachstum zu Millimeter-großen Spheruliten möglich wurde. Dass dieser Antinukleiereffekt durch die OS2-Modifikation initiiert wurde, konnte durch Kristallisationsuntersuchungen an iPP-Proben, die nur das reine Modifizierungsreagenz enthielten, nachgewiesen werden.

Unglücklicherweise führt die Verwendung von OS2 zu einem Polymerabbau. Zwar konnte durch TGA-Messungen unter Stickstoffatmosphäre kein bei tieferen Temperaturen einsetzender thermischer Abbau beobachtet werden, die unter Luft durchgeführte Bestimmung der OIT mittels DTA deutete allerdings auf eine schneller einsetzende Oxidation hin. Letztendlich konnten Analysen der Polymerproben mittels HT-GPC den Abbau vorwiegend hochmolekularer Polymerketten bestätigen.

Im Gegensatz zu den unmodifizierten Böhmiten zeigten die OS2-Nanocomposites bereits bei geringen Konzentrationen Perkolation. Im VGP konnte bei einem Füllgehalt von 2,5 Gew.-% eine Abweichung vom Newton'schen Verhalten durch den Erhalt kleinerer Phasenwinkel beobachtet werden. Durch Anfertigung von Masterkurven wurden die horizontalen Shiftfaktoren bestimmt, die Berechnungen der Aktivierungsenergien des Fließens aus den erworbenen WLF-Konstanten zuließen. Es konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Böhmitkonzentration von ca. 10 Gew.-% ein Anstieg der Aktivierungsenergien zu verzeichnen war, die sich bei höheren Füllgraden wieder verkleinerten. Diese Werte stimmen recht gut mit den bei der Bruchdehnung beobachteten Werten überein.

Im zweiten Teil dieses Kapitels kamen Böhmiten, deren Oberfläche mit *p*-Toluolsulfonsäure (OS1) modifiziert wurden, in unterschiedlichen Kristallitgrößen (10 und 40 nm) zum Einsatz. Während sich das mechanische Verhalten der OS1-Nanocomposites auf der Basis 10 nm großen Böhmiten nicht sonderlich von dem der gleichgroßen unmodifizierten Böhmiten-Nanocomposites unterschied, zeigten die 40 nm großen OS1-Böhmiten eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Abbildung 8.13 stellt die mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis von 40 nm großen OS1-modifizierter Nanoböhmiten in Abhängigkeit von der Konzentration in einer Netzgraphik dar. Bei einer Konzentration von 5 Gew.-% D40OS1 wurde zwar keine Erhöhung der Steifigkeit erzielt, die Bruchdehnung konnte aber um 30 % und die Kerbschlagzähigkeit um 75 % erhöht werden. Bei Verdoppelung des Füllstoffgehalts auf 10 Gew.-% konnte zwar der E-Modul um 25 % erhöht werden, was allerdings eine starke Reduzierung der Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit zur Folge hatte.

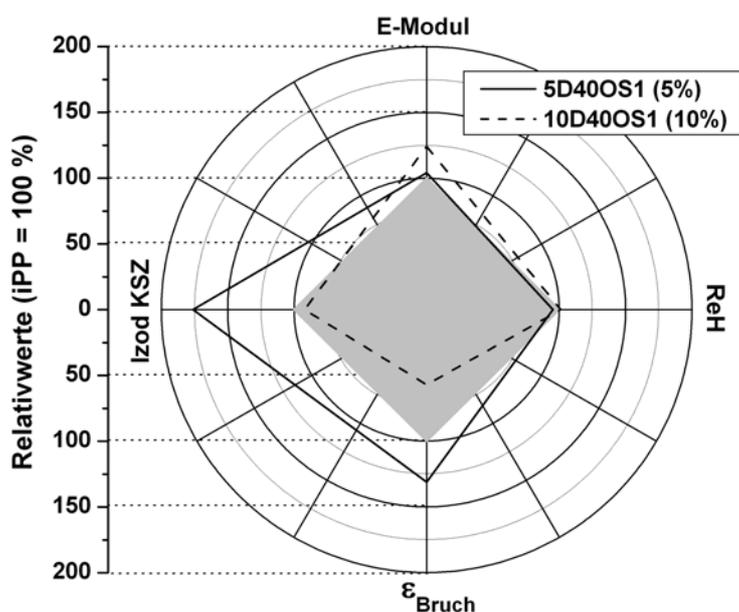


Abbildung 8.13: Darstellung der mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS1-modifizierter Böhmiten (40 nm) in Abhängigkeit von der Konzentration relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen großen Böhmiten liegt in der Partikelverteilung. Während die 40 nm großen Böhmiten D40OS1 homogen in der Matrix verteilt vorliegen, bilden die D10OS1-Partikel μm -große Agglomerate (Abbildung 8.14). Analog zu den 10 nm großen unmodifizierten Böhmiten kann bei Deformation das Aufreißen dieser Agglomerate zur Bildung überkritischer Risse führen.

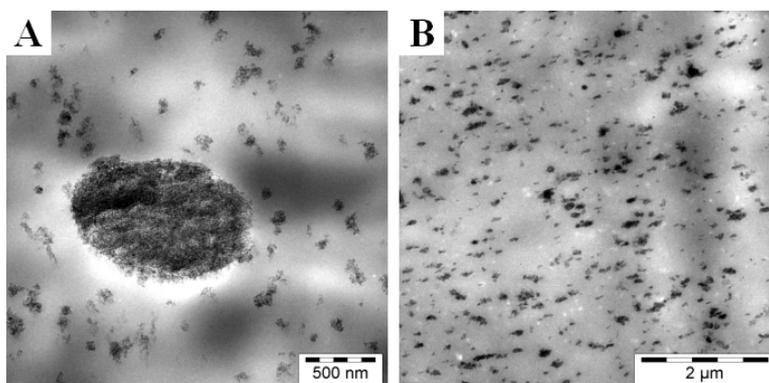


Abbildung 8.14: TEM-Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis OS1-modifizierter Böhmiten (10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der mit Kristallitgröße. (A) 500 nm, (B) 2 μm .

Im Gegensatz zu den OS2-modifizierten Böhmiten stört die OS1-Modifizierung die Nukleierfähigkeit der Böhmiten nicht. Analog zu den unmodifizierten Böhmiten konnte durch DSC-Messungen eine Verschiebung des Kristallisationsbereichs zu höheren Temperaturen beobachtet werden. Bereits bei einer Konzentration von 5 Gew.-% D40OS1 erhöhte sich die

Kristallisationstemperatur um 10 °C. Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie zeigten, dass die OS1-Nanocomposites eine um mehr als 70 % reduzierte Wärmefreisetzungsrates besitzen und trotz aromatischer Modifizierung während der Verbrennung weniger Rauch entwickeln als das reine iPP.

8.3 Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis Carbonsäure-modifizierter Böhmiten

Wie in der Einleitung beschrieben, stellt der Ziegler-ALFOL-Prozess ein kommerzielles Verfahren zur Herstellung langkettiger Alkohole dar. Aufgrund der unkomplizierten Weiterverarbeitung (Oxidation) stehen so der Firma *Sasol* eine Fülle an organischen Carbonsäuren (CS) unterschiedlicher Alkylänge und Polarität als Modifizierungsreagenzien für Böhmiten zur Verfügung. Durch optimierte Prozessführung gelang es der Firma *Sasol*, Böhmiten mit 12-Hydroxystearinsäure (DHSA), 4-Hydroxybenzoesäure (DHBA), 10-Undecensäure (DUA), Stearinsäure (DAS), Ölsäure (DOA) und Essigsäure (DAC) mit unterschiedlichen Kristallitgrößen zu modifizieren. Ziel dieses Kapitels war die Herstellung und Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis der erwähnten CS-modifizierten Böhmiten, wobei der Schwerpunkt auf den ersten drei Modifizierungen lag. Bei diesen CS-modifizierten Böhmiten mit Kristallitgrößen von 40 nm wurden zusätzlich die thermischen und rheologischen Eigenschaften sowie die Entwicklung der Morphologie untersucht.

Abbildung 8.15 zeigt die mechanischen Eigenschaften der CS-Nanocomposites relativ zu reinem iPP (graue Fläche). Bei Betrachtung des E-Moduls bewirkten alle drei Böhmiten dieselbe Verbesserung. Analog zu den unmodifizierten Böhmiten konnten Steigerungen von bis zu 28 % erzielt werden ohne zu verspröden. Im Bereich des Fehlers zeigten alle drei CS-Nanocomposites Kerbschlagzähigkeiten, die dasselbe Niveau wie reines iPP aufwiesen. Allerdings bedingte der Einsatz dieser CS-modifizierten Böhmiten eine starke Reduzierung der Bruchdehnung. Die Prüfkörper erreichten im Zug/Dehnungs-Versuch zum Teil nur noch ein Viertel der Dehnung der ungefüllten Vergleichsprobe.

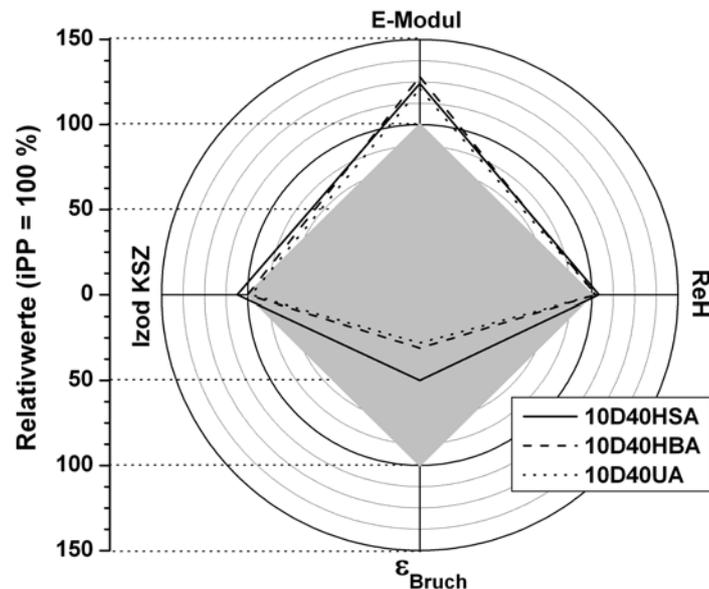


Abbildung 8.15: Darstellung der mechanische Eigenschaften von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiten (40 nm) relativ zu reinem iPP (graue Fläche).

Die mechanische Charakterisierung der restlichen CS-modifizierten Böhmiten erfolgte an iPP-Nanocomposites, die jeweils mit 10 Gew.-% des entsprechend modifizierten Böhmits gefüllt worden waren. Durch Anfertigung einer Übersichtsgleichung konnten eindeutige Trends in Abhängigkeit von der Kristallitgröße festgestellt werden. Mit einer Ausnahme (10D40SA) zeigte sich, dass eine Verringerung der Kristallitgröße eine Steigerung im E-Modul zur Folge hatte. Im Gegenzug dazu konnten mit größeren Kristalliten die besseren Kerbschlagzähigkeitswerte erzielt werden. Mittels Elektronenmikroskopie konnte die Morphologie der CS-Nanocomposites evaluiert werden.

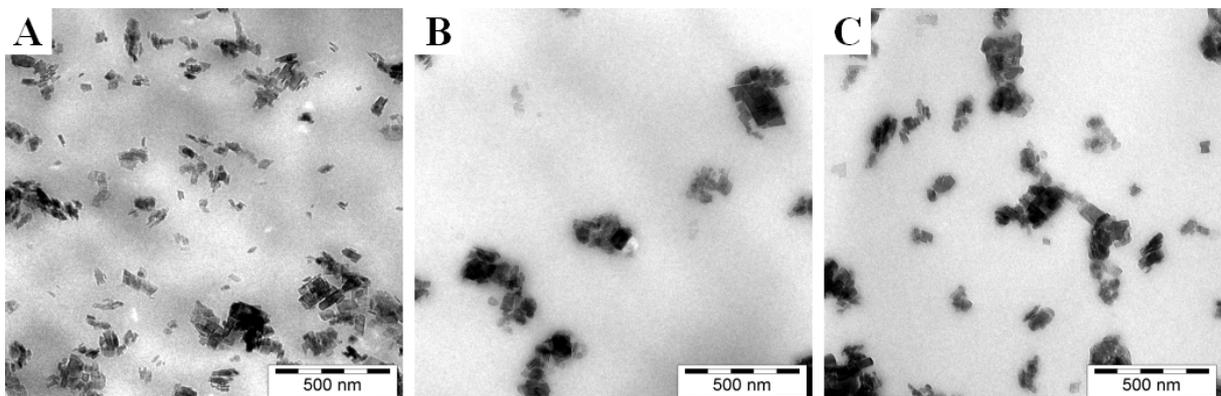


Abbildung 8.16: TEM-Aufnahmen von iPP-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmiten (40 nm). (A) DHSA, (B) DHBA und (C) DUA. (Maßstab je 500 nm).

TEM-Aufnahmen der Proben 10D40HSA, 10D40HBA und 10D40UA präsentierten eine homogene Verteilung der 40 nm großen Böhmiten bei allen drei Proben. Aufnahmen mit vergrößerten Ausschnitten zeigten, dass neben vereinzelt auftretenden Kristalliten der überwiegende Teil der Böhmitpartikel in Nanoagglomeraten mit maximalen Durchmessern von 300 nm lokalisiert war (Abbildung 8.16).

Untersuchungen mittels DSC ergaben analog zu den iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmiten eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur. Aufnahmen durch polarisierte Lichtmikroskopie bewiesen, dass der geringe Anteil von 3 Gew.-% Oberflächenmodifizierung die Nukleierfähigkeit von Böhmiten leicht beeinträchtigt, aber nicht wie bei den OS2-Böhmiten aufhebt. Die thermische Stabilität und das Brandverhalten der CS-Nanocomposites wurden mittels TGA, DTA und Cone-Kalorimetrie analysiert. Während thermogravimetrische Analysen unter Stickstoffatmosphäre keinen Unterschied zu reinem iPP ergaben, zeigten Messungen der OIT eine erhöhte Stabilität gegen Oxidation in Anwesenheit von Sauerstoff. Mittels Cone-Kalorimetrie wurde ein reduziertes Brandverhalten der CS-Nanocomposites festgestellt. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wurde über einen längeren Zeitraum mit verminderter Intensität abgegeben. Allerdings wurde bei der Probe mit 10 Gew.-% D40HBA eine doppelt so hohe Rauchentwicklung beobachtet. Vermutlich kam es durch die verminderte Wärme während des Brandvorgangs zu einer unvollständigen Verbrennung der aromatischen Modifizierung und damit zu einer starken Russentwicklung.

Das Verhalten der CS-Böhmiten in der iPP-Schmelze wurde mittels Rheologie untersucht. Scherexperimente bei konstanter Frequenz, Temperatur und Deformation deuteten durch Anstieg des Speichermoduls auf Vernetzungsreaktionen hin. Dabei zeigte die Böhmit mit 10-Undecensäure den größten Anstieg, was mit einer chemischen Reaktion der Doppelbindung mit dem iPP erklärbar wäre. Durch das Aneinanderlegen von Isothermen konnten Masterkurven der CS-Nanocomposites generiert und die sich daraus ergebenden Shiftfaktoren bestimmt werden. Diese dienen zur Ermittlung der WLF-Konstanten, aus denen die Aktivierungsenergien des Fließens berechnet wurden. Die erhöhte Aktivierungsenergie für 10D40UA bestärkte die Vermutung der reaktiven Anbindung des Füllstoffs durch die Doppelbindung, da die übrigen zwei CS-Nanocomposites keinen Anstieg im Vergleich mit reinem iPP bewirkten. Obwohl durch die Verwendung der CS-modifizierten Böhmiten im VGP keine Perkolation beobachtet werden konnte, zeigen alle drei CS-Nanocomposites eine leichte Erhöhung der dynamischen Viskosität.

8.4 Eigenschaften von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis von unmodifizierten und mit Sulfonsäuren-modifizierten Böhmiten

Polypropylen besitzt hervorragende Eigenschaften in der Verarbeitbarkeit, Steifigkeit und Recyclefähigkeit, ist aber aufgrund seiner geringen Zähigkeit auf Anwendungen oberhalb 0 °C limitiert. Bereits seit den späten 1940er Jahren ist die Inkorporation von Elastomeren in spröde Matrices eine etablierte Methode zur Zähigkeitssteigerung³⁵⁶. Als Zähigkeit wird allgemein die Fähigkeit eines Materials bezeichnet, mechanisch zugeführte Energie in der Matrix zu dissipieren und damit Materialversagen in Form eines Bruchs zu unterbinden. Vorangegangene Arbeiten zeigten, dass die Böhmiten ebenfalls in der Lage sind, iPP schlagzäh zu modifizieren³⁵⁷. Angesichts dieser Eigenschaft, lag die Überprüfung einer möglichen Synergie aus Elastomer-modifizierten iPP und Böhmiten nahe. Ziel dieses Kapitels war die Herstellung und Charakterisierung von iPP-Nanocomposite-Blends auf der Basis unmodifizierter und Sulfonsäure-modifizierter Böhmiten. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Zähigkeit und der Entwicklung der Morphologie von Böhmitgefüllten iPP/EPDM-Blends (EPP, 80/20).

Abbildung 8.17 stellt die mechanischen Eigenschaften der EPP-Nanocomposit-Blends auf Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmiten mit und ohne Phasenvermittler (iPP-g-MSA, AR) relativ zum reinen EPP-Blend (= 100 %) dar. Bei Betrachtung des E-Moduls zeigt sich, dass die unmodifizierten Böhmiten eine höhere Steigerung als die OS2-modifizierten Böhmiten erzielten. Der Einsatz eines Phasenvermittlers erzeugte dabei keine positive Veränderung der Steifigkeit. Ein zur Steifigkeit konträres Verhalten zeigte der Einfluss der Böhmitpartikel auf die Bruchdehnung. Die OS2-modifizierten Böhmiten mit Kristallitgrößen von 40 und 80 nm induzierten im Vergleich mit dem ungefüllten Blend eine Steigerung der Dehnungen von über 25 %, wohingegen die unmodifizierten Böhmiten diese stark reduzierten. Durch die Verwendung der Böhmiten konnte die ohnehin durch EPDM erhöhte Kerbschlagzähigkeit nochmals erheblich gesteigert werden. Beide Böhmiten, unmodifiziert und OS2-modifiziert, erzielten Zähigkeitssteigerungen von bis zu 45 %. Auch hier zeigten die größeren Böhmitkristallite die besseren Ergebnisse. Der Zusatz von Phasenvermittler hatte hier stark negative Auswirkungen. Durch Beimischung von 10 Gew.-% AR wurde die Kerbschlagzähigkeit auf die Hälfte der des ungefüllten Blends reduziert.

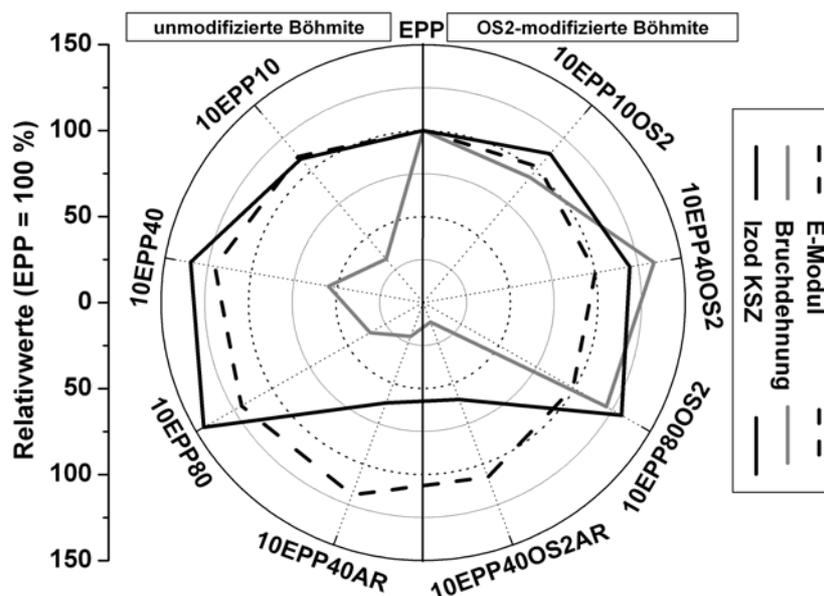


Abbildung 8.17: Darstellung der mechanische Eigenschaften von P/E-Nanocomposite-Blends auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmit mit und ohne Phasenvermittler relativ zum reinen P/E-Blend.

Die Zähigkeitssteigerungen der Böhmit begründeten sich je nach eingesetztem Böhmit nach unterschiedlichen Mechanismen. TEM-Aufnahmen (Abbildung 8.18A) zeigten bei Verwendung der OS2-modifizierten Böhmit eine homogene Verteilung der Böhmitpartikel in der iPP-Matrix ohne besondere Affinität zur EPDM-Phase. Mittels ESEM (Abbildung 8.18B) konnte gezeigt werden, dass aufgrund der zusätzlichen Mikrohohlraumbildung durch die Organoböhmit eine erhöhte Energiedissipation stattfindet und dieser Deformationsmechanismus die erhöhte Kerbschlagzähigkeit bewirkt.

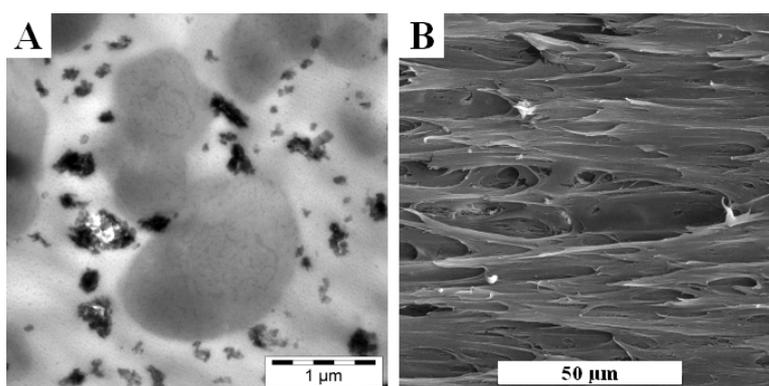


Abbildung 8.18: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 10EPP40OS2: (A) TEM-Aufnahme zur Illustration der Partikelverteilung (1 µm); (B) ESEM-Aufnahme der Bruchfläche des Izod-Prüfkörpers zur Illustration der Mikrohohlraumbildung (50 µm).

Dagegen zeigten TEM-Aufnahmen (Abbildung 8.19A) beim Gebrauch unmodifizierter Böhmit, dass diese Partikel eine starke Affinität zur EPDM-Phase besitzen und sich

vorzugsweise in der Grenzschicht zwischen Elastomer und iPP-Matrix befinden. Eine genaue Erklärung der Zähigkeitssteigerung konnte nicht gegeben werden, allerdings zeigten ESEM-Aufnahmen (Abbildung 8.19B) ein erhöhtes Vorkommen von Mikrorissen auf der deformierten Oberfläche von Prüfkörpern. Diese Mikrorisse (Crazes) bewirken durch den Abbau von lokalen Spannungen ebenfalls erhöhte Zähigkeiten.

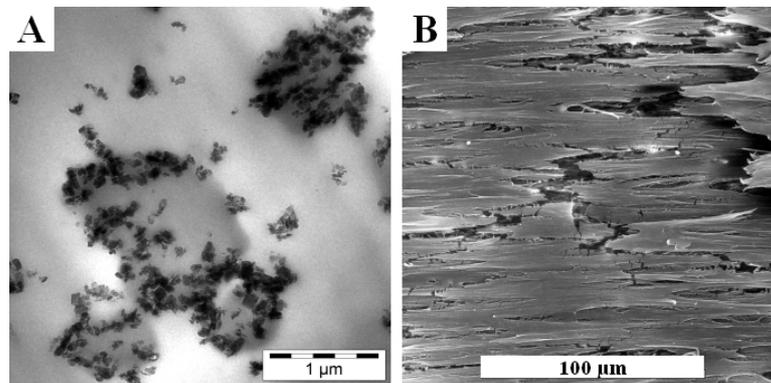


Abbildung 8.19: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 10EPP40: (A) TEM-Aufnahme zur Illustration der Partikelverteilung (1 µm); (B) ESEM-Aufnahme der Bruchfläche des Izod-Prüfkörpers zur Illustration der Crazebildung (100 µm).

Bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens führte die Inkorporation von Böhmiten in iPP/EPDM-Blends zu denselben Ergebnissen, wie sie bei reinem iPP auch beobachtet werden konnte. DSC-Messungen ließen bei der Verwendung von unmodifizierten Böhmiten eine Erhöhung, durch den Einsatz von OS2-modifizierten Böhmiten eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur erkennen.

Diese Ergebnisse waren Anlass weitere, mit Böhmit gefüllte Blendsysteme auf ihre mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden iPP-Nanocomposite-Blends mit Ethen/Propen- Copolymeren (EPR) von unterschiedlichem Molekulargewicht sowie einem Ethen/Octen-Copolymer (Engage), Ethen/Zinkmethacrylat-Copolymer (Surlyn) und PA6 (Durethan) hergestellt und mechanisch charakterisiert. Bei allen Systemen konnte mit D40 eine Steigerung der Steifigkeit erzielt werden. Der Zusatz von Phasenvermittler hatte dabei auf die EPR- und E/O-Systeme keinen, auf den Blend mit Surlyn einen positiven und auf den Blend mit PA6 einen negativen Einfluss. Der Gebrauch von OS2-modifizierten Böhmit hatte mit Ausnahme des PA-Blends dieselben negativen Auswirkungen wie beim reinen iPP.

Bei Betrachtung der Kerbschlagzähigkeit führte die Verwendung der OS2-modifizierten Böhmit bei den polaren Polymerblends mit PA und Surlyn zur keiner Verbesserung der Zähigkeit. Jedoch konnte bei den iPP/EPR- und iPP/E/O-Blends beachtliche Steigerung erzielt werden. Dabei erwiesen sich die größeren Böhmitkristalliten wieder am effektivsten. Je

höher das Molekulargewicht des EPR, desto beträchtlicher die Steigerungen der Zähigkeit. Mit dem EPR EP440N konnte sogar eine Zunahme von bis zu 230 % erhalten werden. Ein Unterschied beim Vergleich der Morphologien wurde bei den mit je 10 Gew.-% D80OS2 gefüllten EPR-Blends jedoch nicht gefunden. Alle drei Proben zeigten eine homogene Verteilung des Füllstoffs in der iPP-Matrix mit fehlernder Affinität zur Elastomerphase.

8.5 Vergleich von Böhmit mit anderen Füllstoffsystemen

Talk stellt neben Calciumcarbonat den wichtigsten Füllstoff für Polypropylen dar. Neben der Funktion als Extender zur Kostenreduzierung findet er zur Steigerung der mechanischen und thermischen Eigenschaften industrielle Verwendung. Organophile Schichtsilikate sind Gegenstand vieler Forschungsinstitute und versprechen bei guter Exfolierung viele Eigenschaftsverbesserungen. Aus diesen Gründen ist ein Vergleich mit diesen Füllstoffen zur Einschätzung des Potentials von Böhmiten hilfreich. Ziel dieses Kapitels war zum einen die Herstellung und Charakterisierung von Talk-Composites und organophilen Schichtsilikat-Nanocomposites, um diese mit den Ergebnissen aus den vorherigen Kapiteln zu vergleichen. Zum anderen bestand die Aufgabe in der Herstellung und Charakterisierung von Nanocomposites mit kombinierten Füllstoffen. Dazu sollte der Einfluss des Böhmits in Kombination mit Talk sowie des Böhmits zusammen mit organophilem Schichtsilikat auf die mechanischen Eigenschaften von iPP-Blends untersucht werden.

Abbildung 8.20 zeigt die mechanischen Eigenschaften von Composites auf der Basis unmodifizierten und modifizierten Böhmit unterschiedlicher Kristallitgröße im Vergleich mit Talk und phasenvermitteltem organophilem Schichtsilikat (MeODA-AR) relativ zu reinem iPP. Es ist deutlich zu sehen, dass der Talk und das MeODA eine bessere Steifigkeit bewirkten. Während der unmodifizierte Böhmit eine E-Modul-Steigerung von ca. 30 % erzielte, führte das organophile Schichtsilikat zu einer Steifigkeitserhöhung von über 80 %. Dies ist hauptsächlich auf das höhere Aspektverhältnis des Füllstoffs zurückzuführen. Außerdem ist bei der Verwendung von organophilen Schichtsilikaten stets ein Phasenvermittler nötig um eine gute Exfolierung zu realisieren. Mit der Steifigkeitszunahme war bei allen Composites mit Ausnahme der Probe 10D40OS2 eine Reduzierung der Bruchdehnungen verbunden. Bei Betrachtung der Kerbschlagzähigkeit zeigte das Schichtsilikat starke Versprödung. Die übrigen Composites konnten die Zähigkeit gegenüber

dem reinen iPP verbessern, wobei der unmodifizierte Böhmit und der Talk mit einer Erhöhung um ca. 20 % vergleichbare Ergebnisse lieferten.

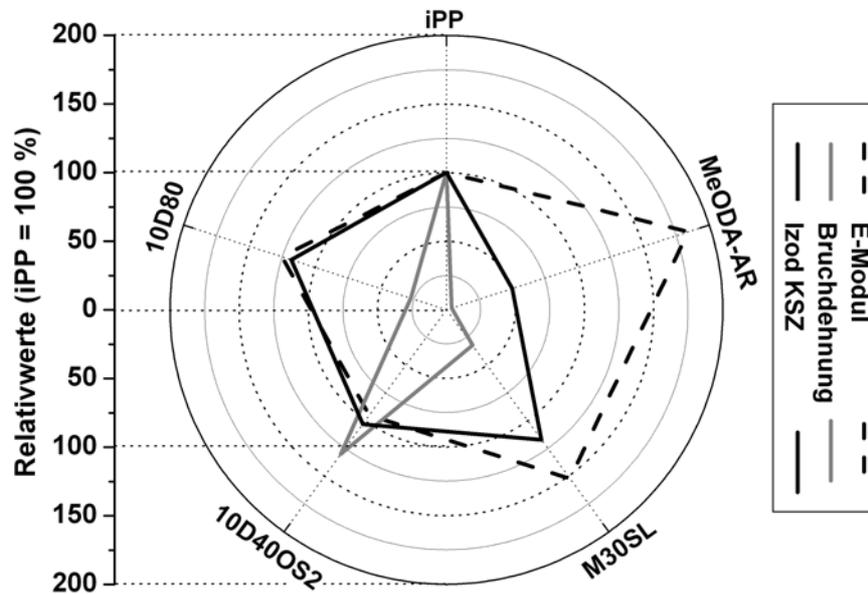


Abbildung 8.20: Darstellung der mechanischen Eigenschaften von iPP-Compositen auf der Basis unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmit im Vergleich mit Talk und phasenvermitteltem Schichtsilikat relativ zum reinen iPP.

Da Talk als effektives Nukleierungsmittel für Polypropylen gehandelt wird³⁵⁸, wurden der Böhmit-Nanocomposite 10D40 und der Talk-Composite 10M30SL mittels DSC untersucht und miteinander verglichen. Beide zeigten eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur in der Abkühlkurve. Diese war aufgrund der größeren Grenzfläche beim Nanoböhmit um 7 °C höher als beim Talk mit Partikelgrößen von 30 µm.

Die Herstellung von Elastomer-modifizierten iPP-Blends führt zwar zu einer enormen Zähigkeitssteigerung, beinhaltet aber auch eine Reduzierung der Steifigkeit. Es konnte zuvor gezeigt werden, dass Talk in reinem iPP eine Steigerungen der Steifigkeit und Zähigkeit bewirkt. *Öksüz* berichtet, dass die Inkorporation von Talk in iPP/EPDM-Blends diese Erfolge nicht aufweist²³⁰. In den Arbeiten von *Leong* wurde gezeigt, dass durch die Kombination von Talk mit CaCO₃ gesteigerte Zähigkeiten, die höher waren als bei der Verwendung nur eines Füllstoffs, erzielt werden konnten³⁵³. Auf der Basis dieser Vorarbeiten wurden im zweiten Teil dieses Kapitels Füllstoff-Hybride in iPP/EPDM-Blends und anderen Blendsystemen eingesetzt.

In Abbildung 8.21 ist eine Auftragung der Kerbschlagzähigkeit gegen den E-Modul relativ zum ungefüllten Blend P/E dargestellt. Durch die Verwendung von je 10 Gew.-% D40 bzw. D80 und M30SL konnte eine simultane Verbesserung beider Eigenschaften erzielt werden,

die bei der Verwendung von D80 sogar 50 % betragen. Damit stellen diese Hybrid-Composites Systeme dar, in denen jeweils die positiven Eigenschaften der Füllstoffe erfolgreich kombiniert werden konnten.

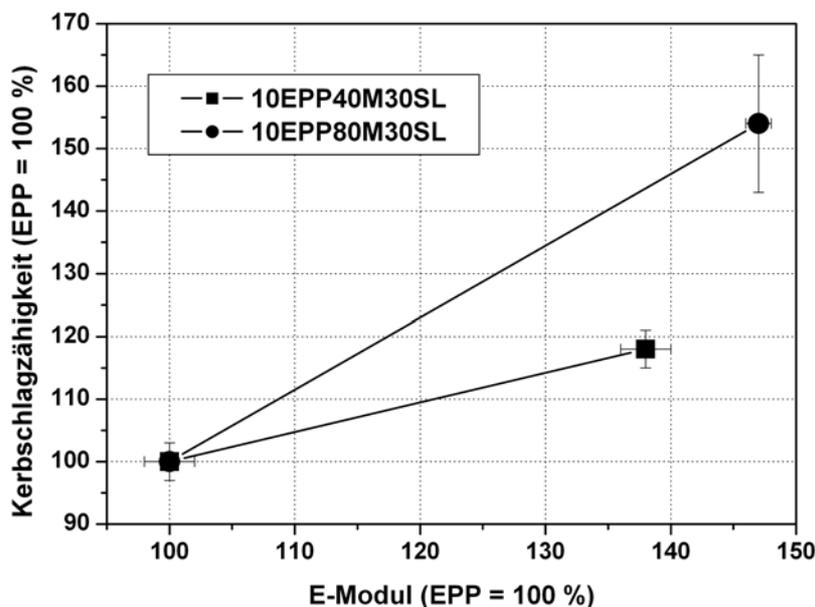


Abbildung 8.21: Darstellung der Izod-Kerbschlagzähigkeit gegen E-Modul von iPP/EPDM-Blends (EPP) auf der Basis von Böhmit/Talk-Hybriden (je 10 Gew.-%) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße des Böhmits (D40 bzw. D80).

Aufgrund der hohen Steifigkeitserhöhungen durch die Verwendung von organophilen Schichtsilikat in iPP-Nanocomposites, wurde das Hybrid-Konzept angewendet und auf weitere Blendsysteme erweitert. Dazu wurde D40 (10 Gew.-%) separat und in Kombination mit MeODA (5 Gew.-%) mit und ohne Phasenvermittler (10 Gew.-%) in den bereits in Kapitel 6.2 vorgestellten Blendsystemen eingesetzt. Wie erwartet zeigten die Hybridsysteme mit Phasenvermittler die höchsten Steigerungen im E-Modul. Dabei musste allerdings bedacht werden, dass bei der separaten Benutzung von D40 nur ein anorganischer Anteil von 10 Gew.-%, bei den Hybriden hingegen ein Anteil von 15 Gew.-% verwendet wurden. Dennoch konnten bei allen Systemen Erhöhungen des E-Moduls von 25 % (548S) bis 80 % (EPP) erhalten werden.

Allein durch die Verwendung des Phasenvermittlers erlagen mit Ausnahme des iPP/Surllyn-Blends alle Blendsysteme einer starken Versprödung, die durch das Einbringen der Füllstoffe noch weiter forciert wurde. In Abwesenheit des Phasenvermittlers erzielte nur die separate Verwendung von D40 eine Erhöhung. Durch Zugabe von MeODA erniedrigte sich die

Zähigkeit bei allen Systemen, die beim EPP mit 4 % noch die geringste, beim 440N mit 64 % die größte Verringerung zeigte.

Die Morphologie von drei EPP-Hybrid-Composites ist in Abbildung 8.22 dargestellt und zeigte exemplarisch die Aufteilung der Füllstoffe im Blend. In Abwesenheit des Phasenvermittlers konnte der Böhmit stets an der Grenzfläche zwischen iPP-Matrix und EPDM-Phase lokalisiert werden, während der Talk bzw. das Schichtsilikat sich nur in der iPP-Matrix befanden. Bei Anwesenheit des Phasenvermittlers wurde der Böhmit sowohl an der Phasengrenze als auch in der Matrix homogen verteilt.

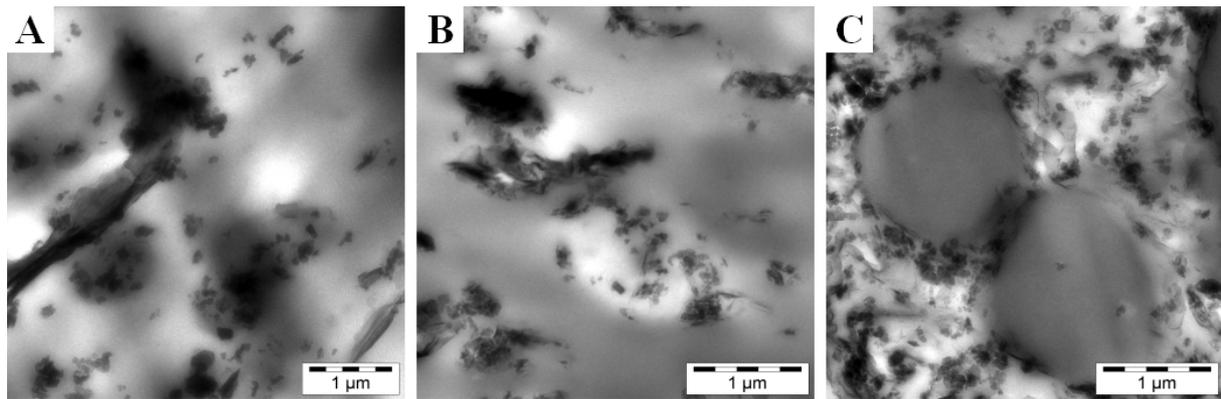


Abbildung 8.22: TEM-Aufnahmen der iPP/EPDM-Hybrid-Composites mit unterschiedlicher Zusammensetzung: je 10 Gew.-% D40 mit (A) 10 Gew.-% Finntalk M30SL, (B) 5 Gew.-% MeODA und (C) 5 Gew.-% MeODA mit 10 Gew.-% Phasenvermittler. Maßstab je 1 µm.

8.6 Fazit und Ausblick

Mittels Extrusion konnten neue iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmit mit unterschiedlicher Kristallitgröße und Geometrie hergestellt und untersucht werden. In Gegenwart der Böhmit mit Blockstruktur konnte sowohl die Steifigkeit als auch die Zähigkeit gesteigert werden. Ferner zeigten diese eine homogene Verteilung in der Polymermatrix. Durch den Einsatz nadelförmiger Böhmit mit erhöhtem Aspektverhältnis konnte die Steifigkeit nicht wie vorrausberechnet weiter gesteigert werden, da diese in der Matrix große sphärische Agglomerate ausbildeten. Hier müssten noch Modifizierungen und Verfahren entwickelt werden, diese Agglomeration zu unterbinden, um fein verteilte Dispersionen zu erhalten. Thermische Untersuchungen zeigten, dass Böhmit als Nukleierungsmittel für iPP eingesetzt werden können. Zum tieferen Verständnis müsste der Mechanismus der Keimbildung an der Böhmitoberfläche geklärt werden, um so die Effektivität der Nukleierung weiter steigern zu können. Mittels Rheologie konnte das

Verhalten der Böhmiten in der iPP-Schmelze untersucht werden. Dabei zeigten die Böhmiten mit Konzentrationen von 10 Gew.-% noch keine, bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% aber gute Perkolation des Füllstoffs. Durch das Anfertigen einer Konzentrationsreihe müsste die Perkolationsschwelle für jede Kristallitgröße gefunden werden und das sich ausbildende Füllstoff-Netzwerk näher untersucht werden.

In Folge der Modifizierung der Böhmitoberfläche mit organischen Sulfonsäuren konnten grundlegend andere Eigenschaften erzielt werden als bei den entsprechend unmodifizierten Böhmiten. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ergab bei Verwendung von *p*-Alkylbenzylsulfonsäure (OS2) modifizierten Böhmiten unterschiedlicher Kristallitgröße bis zu Konzentrationen von 10 Gew.-% keine Steigerungen der Festigkeit und Steifigkeit. Dagegen wurden die Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit stark erhöht. Dieses Verhalten konnte durch die homogene Verteilung in der Matrix und durch Bildung von Mikrohohlräumen bei der Deformation erklärt werden. Eine detailliertere Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen iPP-Matrix und Modifizierungsreagenz zur Erörterung des Grenzflächenverhaltens müsste hier noch durchgeführt werden. Die Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens zeigte das Vorliegen von „Antinukleierung“. Aufnahmen mittels eines polarisierten Lichtmikroskops zeigten eine starke Reduzierung von Kristallisationskeimen. Dieser Effekt konnte bisher nicht exakt erklärt werden und müsste Gegenstand detaillierter Untersuchungen sein. Darüber hinaus bewirkte das Modifizierungsreagenz während der Extrusion bei 200 °C einen Abbau von Polymerketten, dessen Mechanismus ebenfalls nicht in dieser Arbeit diskutiert wurde. Durch rheologische Messungen konnte Perkolation, d. h. die Bildung eines physikalischen Netzwerks des Füllstoffs bereits bei sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Wechselwirkungen, die für die Ausbildung dieses Netzwerkes verantwortlich sind, müssten durch weitere Messungen ausführlicher betrachtet werden.

Neben organischen Sulfonsäuren kamen auch organische Carbonsäuren (CS) als Modifizierungsreagenzien zum Einsatz. Nanocomposites mit CS-modifizierten 40 nm großen Böhmiten zeigten analog zu den gleichgroßen, unmodifizierten Böhmiten Steigerungen der Steifigkeit um bis zu 30 %, die andererseits mit einer starken Reduzierung der Bruchdehnung verbunden waren. Im Gegensatz zu den unmodifizierten Pendanten erfuhren diese jedoch keiner Versprödung. Eine Erweiterung der Untersuchungen auf Carbonsäuren

unterschiedlicher Polarität als Modifizierungsreagenzien verschieden großer Böhmiten ließ den Schluss zu, dass die mechanischen Eigenschaften weitgehend durch die Kristallitgröße bestimmt werden. Je kleiner die Kristallite, desto höher war der E-Modul. Bei den zähen Eigenschaften ist genau das Gegenteil der Fall. So führte eine Vergrößerung der Kristallite auch zu einer Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit. Hier könnte eine detaillierte Untersuchung wichtige Hinweise auf den Einfluss der unterschiedlichen Carbonsäuren aufzeigen. Durch die Modifizierung konnte eine gute Verteilung der Partikel in der Matrix erzielt werden. Hier wäre es noch interessant zu klären, welchen Einfluss die Polarität der verwendeten Carbonsäure auf die Dispergierbarkeit der Partikel ausübt. Rheologische Messungen gaben Hinweise auf eine chemische Anbindung von ungesättigten Carbonsäuren an die Polymermatrix. Die gemachten Beobachtungen könnten durch weitere Untersuchungen bestätigt und als Konzept angewendet werden. Eine chemische Anbindung würde die Phasenanbindung zwischen Matrix und Füllstoff erhöhen und damit zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führen.

Durch die Anwendung unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmiten konnte die Zähigkeit von iPP/EPDM-Blends stark gesteigert werden. Durch TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die OS2-Böhmiten vorwiegend in der iPP-Matrix lokalisiert waren und keine Affinität zu der EPDM-Phase zeigten. In Analogie zu den Ergebnissen beim reinen iPP, konnte durch ESEM-Aufnahmen eine erhöhte Bildung von Mikrohohlräumen nach der Deformation nachgewiesen werden. Die dem Material durch äußerliche Belastungen zugefügte Energie wurde bei der Entstehung der Mikrohohlräume verbraucht bzw. dissipiert, wodurch eine erhöhte Zähigkeit beobachtet werden konnte. Die unmodifizierten Böhmiten besaßen dagegen eine hohe Affinität zum EPDM und lagerten sich vorwiegend an der Grenzfläche zwischen iPP-Matrix und Elastomerphase unter Bildung „gepanzelter Kautschuke“ an. ESEM-Aufnahmen zeigten, dass bei Deformation eine erhöhte Anzahl von Mikrorissen auftrat, denen bei der Entstehung ebenfalls Energiedissipation zugeschrieben wird. Eine detaillierte Untersuchung der Entstehungs- und Wirkungsmechanismen sollte interessante Ergebnisse liefern und zu einem verbesserten Verständnis von teilchengefüllten Blends führen.

Durch die Erweiterung des Konzepts auf andere iPP-Blendsysteme konnten Steigerungen der Zähigkeit nur bei Blendbildung mit anderen Polyolefinen beobachtet werden. Bei der Verwendung von sehr polaren Polymeren als Blendkomponente, zeigte sich zwar eine Verbesserung der Steifigkeit aber nicht in der Kerbschlagzähigkeit. Dennoch würde eine

Anwendung dieses Konzepts auf polare Polymermischungen mit unterschiedlich modifizierter Böhmit ein interessantes Forschungsgebiet darstellen.

Durch den Vergleich mit Talk und organophilem Schichtsilikat konnte eine Einschätzung des Potentials von Böhmiten als Nanofüllstoff für iPP erhalten werden. Es zeigte sich, dass der Talk und das Schichtsilikat bessere Steifigkeiten bewirkten, der Böhmit aber neben einer E-Modul-Erhöhung auch die Zähigkeit verbesserte.

Die Kombination von Böhmit und Talk führte bei der Inkorporation in iPP/EPDM-Blends zu einer erfolgreichen Synergie der Eigenschaften. Durch das Zusammenwirken von Talk und Böhmit konnten sowohl die Steifigkeit als auch die Zähigkeit um jeweils 50 % im Vergleich mit dem ungefüllten Blend gesteigert werden. Eine Erweiterung des Konzepts der Hybridfüllstoffe bei iPP/EPDM-Blends durch Kombination von Böhmit und organophilem Schichtsilikat auf weitere Blendsysteme konnte an die hervorragenden Ergebnisse des Böhmit/Talk-Hybrids nicht anknüpfen, zeigte dennoch gute Ergebnisse in der Steifigkeit. In diesem Zusammenhang wäre eine mikromechanische Untersuchung hilfreich und würde eine gezielte Einstellung mechanischer Eigenschaften durch Anwendung geeigneter Füllstoffhybride zulassen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Materialien

9.1.1 Verwendete Polymere

Im überwiegenden Teil dieser Arbeit wurde isotaktisches Polypropylen der Firma *LyondellBasell* als Matrixpolymer verwendet. Tabelle 9.1 beinhaltet Informationen über das Polymer.

Tabelle 9.1: Eigenschaften von Moplen[®] HP500N

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol] ^{a)}	350000	T_m [°C] ^{b)}	163-165
M_n [g/mol] ^{a)}	83000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,900
M_w/M_n ^{a)}	4,2	MFI [g/10 min] ^{b)}	12

a) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

b) Angaben vom Hersteller *LyondellBasell*.

Zur Herstellung von iPP-Blends kamen eine Reihe unterschiedlicher Polymere zum Einsatz. Die folgenden Tabellen beinhalten Informationen über Molmasse und physikalische Eigenschaften.

Nordel[®] IP 3745P (EPDM) der Firma *DOW*.

Zusammensetzung	Gew.-%	Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
PE	70	M_w [g/mol] ^{a)}	325000	T_m [°C] ^{b)}	90-110
PP	30	M_n [g/mol] ^{a)}	160000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,854
ENB	0,5	M_w/M_n ^{a)}	2,1		

a) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

b) Angaben vom Hersteller *Dow*.

Moplen[®] EP548S (EPR) der Firma *LyondellBasell*.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol] ^{a)}	260000	T_m [°C] ^{b)}	-
M_n [g/mol] ^{a)}	53000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,905
M_w/M_n ^{a)}	4,9	MFI [g/10 min] ^{b)}	44

a) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

b) Angaben vom Hersteller *LyondellBasell*.

Experimenteller Teil

Moplen[®] EP548R (EPR) der Firma *LyondellBasell*.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol] ^{a)}	310000	T_m [°C] ^{b)}	-
M_n [g/mol] ^{a)}	57000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,900
M_w/M_n ^{a)}	5,5	MFI [g/10 min] ^{b)}	21

a) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

b) Angaben vom Hersteller *LyondellBasell*.

Moplen[®] EP440N (EPR) der Firma *LyondellBasell*.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol] ^{a)}	330000	T_m [°C] ^{b)}	-
M_n [g/mol] ^{a)}	86000	Dichte ρ [g/cm ³] ^{b)}	0,900
M_w/M_n ^{a)}	3,8	MFI [g/10 min] ^{b)}	12

c) Molmassen bestimmt durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard.

d) Angaben vom Hersteller *LyondellBasell*.

Engage[®] 8445 (Ethen/Octen-Copolymer) der Firma *DuPont/Dow*

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
Comonomer-Anteile) [Gew.-%]	16	T_m [°C] ^{a)}	100
		Dichte ρ [g/cm ³] ^{a)}	0,910
		MFI [g/10 min] ^{a)}	3,5

a) Angaben vom Hersteller *DuPont/Dow*.

Surlyn[®] 9020 (Ethen/Zinkmethacrylat-Copolymer) der Firma *DuPont*

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
Kation ^{a)}	Zn	T_m [°C] ^{a)}	178
		Dichte ρ [g/cm ³] ^{a)}	0,960
		MFI [g/10 min] ^{a)}	1

a) Angaben vom Hersteller *DuPont*.

Durethan[®] B29 (Polyamid) der Firma *Lanxess*

Eigenschaft	Wert
M_w [g/mol]	Ca. 20000
T_m [°C] ^{a)}	222
Dichte ρ [g/cm ³] ^{a)}	1,140
MFI [g/10 min] ^{a)}	1

a) Angaben vom Hersteller *Lanxess*.

Experimenteller Teil

Als Phasenvermittler kam ein Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen der Firma *Clariant* mit der Bezeichnung Licomont[®] AR504 zum Einsatz.

Eigenschaft	Wert	Eigenschaft	Wert
M _w [g/mol] ^{a)}	9000	T _m [°C] ^{a),b)}	154-158
M _n [g/mol] ^{a)}	1900	Dichte ρ [g/cm ³] ^{a)}	0,89-0,93
M _w /M _n ^{a)}	4,9	MSA [Gew.-%] ^{a)}	3,9

a) Angaben vom Hersteller *Clariant*.

b) Erweichungspunkt, da amorphes Wachs.

Zur Stabilisierung der Polymere wurde bei jedem Ansatz 0,1 Gew.-% einer Stabilisatormischung aus **Irganox 1010 / Irgaphos 168 (4:1)** der Firma *Ciba* zugesetzt.

9.1.2 Verwendete Füllstoffe.

Die verwendeten Nanoböhmite stammen alle von der Firma *Sasol*. Tabelle 9.2 beinhaltet Angaben über die Kristallitgröße und Oberflächenmodifizierung.

Tabelle 9.2: Übersicht der eingesetzten Böhmite.

Produkt	Modifizierung	Verfügbare D ₅₀ [nm]
DISPERAL [®] (10, 20, 40, 60, 80)	keine	10, 20, 40, 53, 60
DISPERAL [®] OS1	p-Toluolsulfonsäure	10, 40
DISPERAL [®] OS2	p-Alkylbenzylsulfonsäure (Markon AS3)	10, 40, 60
DISPERAL [®] Essigsäure	Essigsäure	4
DISPERAL [®] 12-Hydroxystearinsäure	12-Hydroxystearinsäure	4, 8, 40
DISPERAL [®] 4-Hydroxybenzoesäure	4-Hydroxybenzoesäure	4, 8, 10, 53
DISPERAL [®] 10-Undecensäure	10-Undecensäure	4, 8, 10, 53
DISPERAL [®] Stearinsäure	Stearinsäure	4, 8, 10
DISPERAL [®] Ölsäure	Ölsäure	4

Die verwendeten Mikroböhmite stammen von der Firma *Nabaltec*.

Produkt	BET [m ² /g] ^{a)}	D ₅₀ [μm] ^{a)}
APYRAL [®] AOH 20	2	7
APYRAL [®] AOH 60	6	0,9

a) Angaben vom Hersteller *Nabaltec*.

Experimenteller Teil

Der verwendete Mikrotalk wird unter dem Namen Finntalk M30SL von der Firma *Mondo Minerals OY* vertrieben.

Produkt	M30SL
$D_{50} [\mu\text{m}]^{\text{a)}$	8,5
$\text{BET} [\text{m}^2/\text{g}]^{\text{a)}$	3
$\text{Dichte} [\text{g}/\text{cm}^3]^{\text{a)}$	2,75

a) Angaben vom Hersteller *Mondo Minerals OY*.

Das verwendete Schichtsilikat ist ein synthetisch hergestellter Fluorohektorit und wird unter dem Handelsnamen Somasif Me100 von der Firma *Co-op Chemicals* in Japan vertrieben. Der Austausch der Natriumionen des Somasif Me 100 wurde mit Octadecylammoniumchlorid durchgeführt. Tabelle 9.3 fasst die verwendeten Chemikalien zusammen

Tabelle 9.3: Verwendete Chemikalien für den Kationenaustausch.

Chemikalie	Menge	Hersteller
Somasif Me 100	990 g	<i>Co-op Chemicals</i>
Wasser	24 l	-
Octadecylamin (ODA)	325 g	<i>Aldrich</i>
Konzentrierte Salzsäure	120 ml	<i>VWR</i>

Die Synthese erfolgte in zwei Schritten. In einem 4l Becherglas wurde das Octadecylamin in 80°C warmen Wasser mit konzentrierter Salzsäure versetzt und mit einem KPG-Rührer zwei Stunden kräftig gerührt. Währenddessen wurde das Somasif Me 100 in einem doppelwandigen 25l Rührreaktor bei 80°C in 20l Wasser dispergiert und ebenfalls zwei Stunden gerührt. Nach den zwei Stunden wurden beide getrennt angefertigten Ansätze vereint und weitere 3 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde der Rührer abgestellt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde über ein Bodenablaßventil abgepumpt und mittels einer Zentrifuge filtriert. Der Filterkuchen wurde danach mit soviel Wasser gewaschen, bis ein Test auf Chlorid mit Silbernitrat negativ ausfiel. Der erhaltene Füllstoff wurde anschließend 2 Tage im Trockenschrank getrocknet und letztendlich mit einer Retsch-Zentrifugemühle gemahlen.

9.2 Herstellung der Proben

9.2.1 Vermahlung der Polymere

Die verwendeten Polymere wurden vom Hersteller in Granulatform, und mussten für die Verarbeitung gemahlen werden, damit die in Pulverform vorliegenden Füllstoffe mit gemahlenem Polymer vorzumischen. Dazu kamen zwei unterschiedliche Mühlen je nach Polymer zum Einsatz. Das Polypropylen wurde mit einer Schneidmühle des Typs M50/80 der Firma *Hellweg* gemahlen. Aufgrund der höheren Zähigkeit der thermoplastischen Elastomere wurde eine *Retsch* Rotationsmühle mit einem oberflächengehärteten 1 mm Sieb verwendet. Bevor das Granulat gemahlen werden konnte, wurde es in einem dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Granulat wurde darauffolgend in die Mühle dosiert, wobei das Granulat bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von 18000 U/min zerkleinert wurde. Das erhaltene Polymerpulver wurde anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

9.2.2 Herstellung der Composites im Extruder

Zur Herstellung der Nanocomposite standen im Freiburger Materialforschungszentrum zwei Extruder zur Verfügung. Der Extruder vom Typ ZSK 25 von *Werner & Pfleiderer* (heute *Coperion*) wurde zur Herstellung der Proben in Kapitel 4.1, 6.2 und 7.3.2 verwendet.

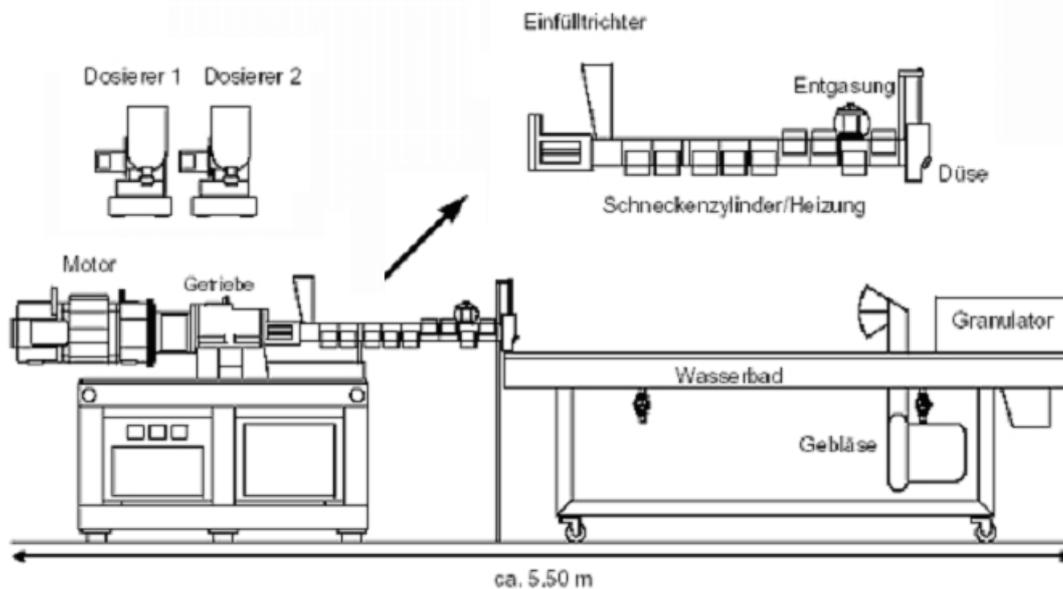


Abbildung 9.1: Schematischer Aufbau des Extruders vom Typ ZSK 25 der Firma *Werner & Pfleiderer*.

Experimenteller Teil

Der ZSK 25 (Abbildung 9.1) ist ein gleichläufiger Zweischnckenextruder, deren Durchmesser je 25 mm und dessen Längen-Durchmesser-Verhältnis 42:1 betrug. Die Heizzone bestand aus 10 Temperaturabschnitten, welche jede separat beheizt und kontrolliert werden konnte. In Zone 9 konnte nach Bedarf ein Vakuum von bis zu 1 mbar angelegt werden. Die Drehzahl betrug 200 U/min, dabei lag die Verweilzeit des Polymers im Extruder bei ca. 90 Sekunden. Über zwei gravimetrische Dosierer (K-tron KCL T20) konnten die zu verarbeitenden Komponenten zugegeben werden. Die maximale Gesamtdosierung lag bei 5 kg/h. Abbildung 9.2 zeigt die Geometrie der Extruderschnecke. Tabelle 9.4 gibt das dazugehörige verwendete Temperaturprofil für die Verarbeitung von iostaktischen Polypropylen und seinen Blends wieder. Dabei stehen die Bezeichnung L bzw. R für linksdrehendes bzw. rechtsdrehende Elemente. Die Zahl, z.B. 36/36 gibt die Steigung und die Länge des Elements an. Die Zahl bei den Knetblöcken (KB) beschreibt Versatz, Anzahl der Segmente und Länge.

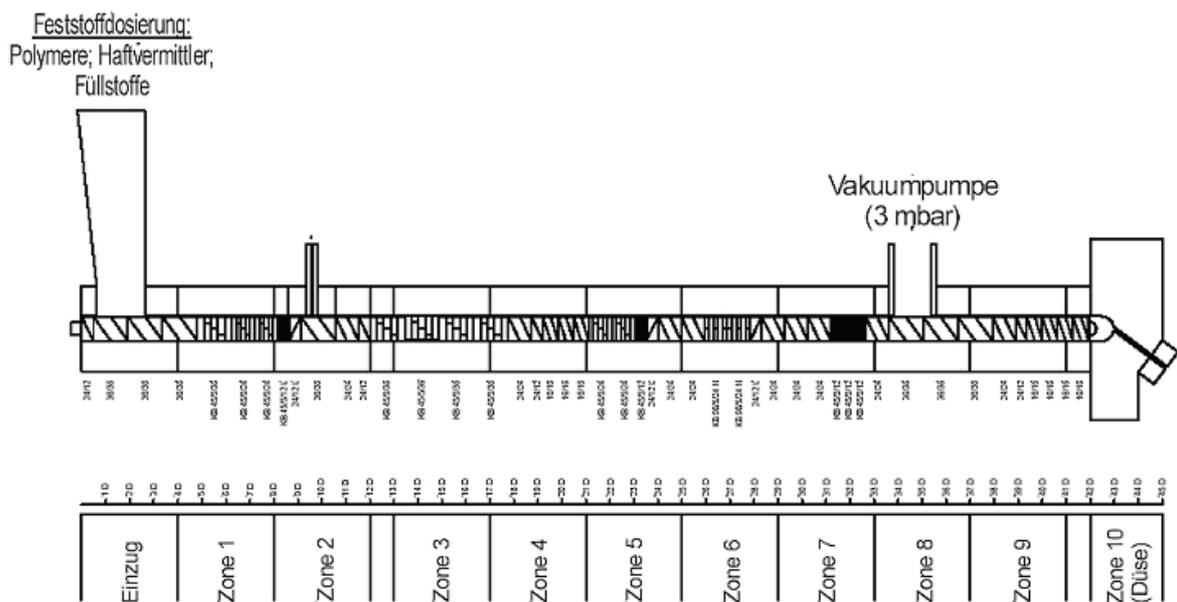


Abbildung 9.2: Geometrie der Extruderschnecke des ZSK 25 von *Werner & Pfleiderer*.

Tabelle 9.4: Verwendete Temperaturprofil für die Verarbeitung von iPP.

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	190	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Für die übrigen Proben wurde ein Laborextruder des Typs ZK 25 der Firma *Collin* verwendet.

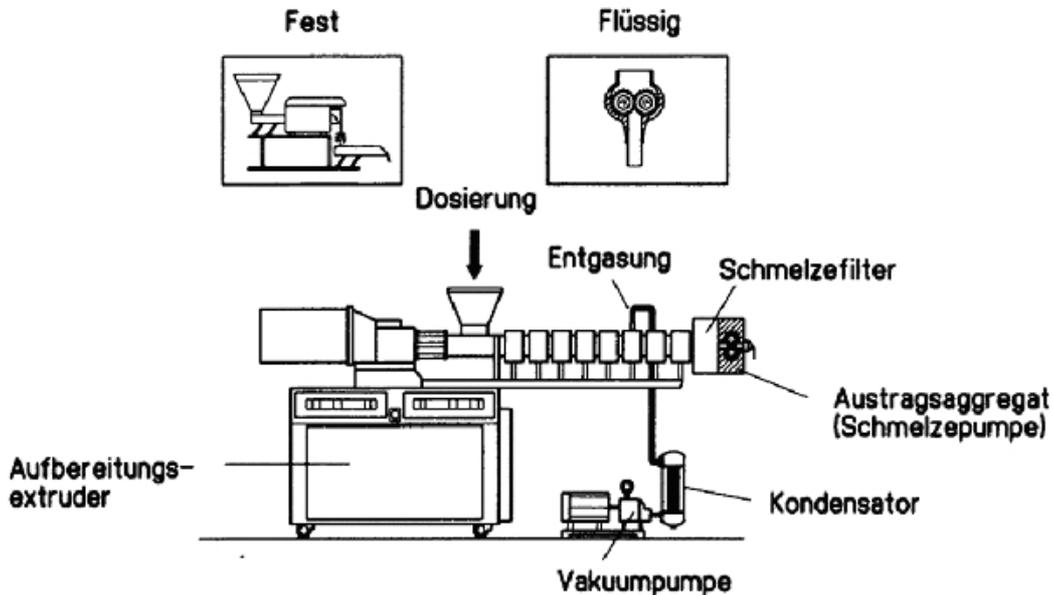


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung des Collin ZK 25 Teachline.

Der ZK 25 Teachline von Collin (Abbildung 9.3) ist ebenfalls ein gleichläufiger Zweischneckenextruder. Er verfügt nur über vier separat beheizbare Temperaturzonen. In Zone 3 konnte nach Bedarf ein Vakuum angelegt werden. Bei Betrieb betrug die Umdrehungszahl 120 U/min, dabei lag die Verweilzeit des Polymers im Extruder bei ca. 80 Sekunden. Über zwei gravimetrische Dosierer konnten die zu verarbeitenden Komponenten zugegeben werden. Die maximale Gesamtdosierung lag bei 3 kg/h. Abbildung 9.4 zeigt die Geometrie der Extruderschnecke. Dabei haben die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie der bereits beim ZSK 25 von Werner & Pfleiderer beschriebenen Bezeichnungen.

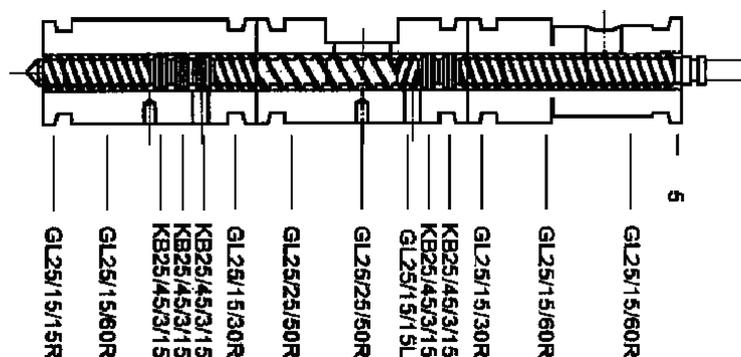


Abbildung 9.4: Geometrie der Extruderschnecke des ZK 25 Teachline von Collin.

Tabelle 9.5 beinhaltet das verwendete Temperaturprofil für die Verarbeitung von isotaktischen Polypropylen und seinen Blends.

Tabelle 9.5: Temperaturprofil des Collin ZK 25 Teachline.

Zone	1	2	3	4
T [°C]	190	200	200	200

9.2.3 Herstellung der Prüfkörper mittels Spritzguss.

Nach Trocknung der durch Extrusion erhaltenen Granulate wurde anschließend mit der Spritzgussmaschine des Typs K40E von *Ferromatik Milacron* gemäß ISO 294 Probenkörper für Zug-/Dehnungs- und Kerbschlagzähigkeitsversuche, sowie für DMTA und WAXS-Untersuchungen hergestellt. Abbildung 9.5 zeigt die Geometrie der produzierten Probenkörper nach ISO 294.

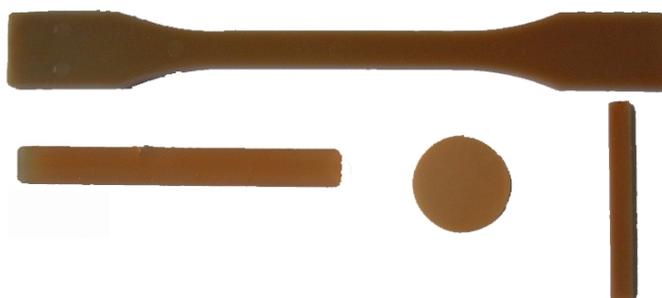


Abbildung 9.5: Geometrie der durch Spritzguss gewonnenen Probenkörper.

Die genauen Maße der in Abbildung 9.5 abgebildeten Prüfkörper sind in Tabelle 9.6 zusammengestellt.

Tabelle 9.6: Geometrische Maße der spritzgegossenen Prüfkörper

Probenkörper	Maße
Schulterstab für Zug-/Dehnung	150 x 10 x 4 mm
Probenkörper für Kerbschlagzähigkeits DMTA-Prüfkörper	80 x 10 x 4 mm Kerbe: 2,0 mm Tiefe, 4,0 mm Breite 50 x 5 x 2 mm
Prüfkörper für WAXS	Dicke: 1 mm, $\varnothing = 25$ mm

Die Temperatur der Spritzgussform betrug 30°C. Das Temperaturprofil der Spritzgussmaschine beinhaltet Tabelle 9.7.

Experimenteller Teil

Tabelle 9.7: Temperaturprofil der Spritzgußmaschine Ferromatik Millacron (K40E).

Zone	Trichter	2	3	4	5
T [°C]	50	200	200	200	200

In Tabelle 9.8 sind die Spritzgussparameter für die Nanocomposite zusammengestellt. Dabei entspricht der Plastifizierweg der für die jeweilig gewünschte Probenform benötigte Menge des Probenmaterials, das pro Zyklus eingezogen und aufgeschmolzen wird. Für das Füllen des Werkzeugs sind die Parameter Erster Spritzdruck p_1 , Erste Einspritzzeit t_1 und Erste Einspritzgeschwindigkeit v_1 bestimmend.

Tabelle 9.8: Spritzgussparameter für die Spritzgusswerkzeuge für iPP-Nanocomposite.

	Zug- Dehnung	Schlagver- suche	DMTA	WAXS
Plastifizierweg [mm]	73	36	33	26
1. Einspritzdruck p_1 [MPa]	50	50	50	50
1. Einspritzgeschwindigkeit v_1 [mm/s]	60	60	60	60
1. Einspritzzeit t_1 [s]	3	3	3	3
Umschaltdruck p_{u1} [MPa]	40	40	40	40
Umschaltpunkt s_1 [mm]	40	40	40	40
2. Einspritzdruck p_2 [MPa]	40	40	40	40
2. Einspritzgeschwindigkeit v_2 [mm/s]	40	40	40	40
2. Einspritzzeit t_2 [s]	20	20	20	20
Kühlzeit [s]	15	15	15	15
Schließkraft [kN]	40	20	20	20

Beim Umschaltpunkt s_1 bzw. -Druck p_{u1} ist das Füllen des Werkzeugs abgeschlossen und das Nachdrücken beginnt. Dieses Nachdrücken ist nötig, um dem Schwund der Probenkörperdimensionen durch Abkühlung entgegenzuwirken. Das Nachdrücken wird dabei durch die Parameter Zweite Einspritzzeit t_2 , Zweiter Einspritzdruck p_2 und Zweite Einspritzgeschwindigkeit v_2 bestimmt. Die Schließkraft schließlich ist die Kraft, mit der die zwei Werkzeughälften zusammenpresst werden.

9.2.4 Herstellung der Rheologie-Prüfkörper

Da bei der Herstellung von Prüfkörpern mittels Spritzguss hohe Fließgeschwindigkeiten auftreten werden die Polymerketten ausgerichtet. Dadurch stehen die Probenkörper unter Spannung, die beim wiederholten aufschmelzen relaxiert. Um bei rheologischen Experimenten Formstabilität zu garantieren, wurden Probenkörper ohne innere Spannungen mittels einer Schmelzpresse des Typs 200P der Firma *Collin* hergestellt. Mit Hilfe dieser Presse wurden die Nanocomposites in einer Pressform zu Plättchen mit 25 mm Durchmesser und 2 mm Dicke verarbeitet Abbildung 9.6.



Abbildung 9.6: Pressform für Rheologieprüfkörper mit zugehörigem Stempel.

Das Polymer wurde zwischen zwei 0,5 mm dicke Teflonfolien in die Form gegeben, der Stempel eingesetzt und zwischen Form und Stempel 2,5 mm hohe Abstandhalter gelegt. Die Presse wurde auf 210 °C vortemperiert und die befüllte Pressform eingelegt. Nach Schließen der Kammer wurde Vakuum angelegt und die Presse soweit zusammengefahren, bis die Form die obere Heizplatte fast berührte. Danach wurde 15 Minuten getempert um sicher zu gehen, dass alles Polymer aufgeschmolzen war. Dann wurde das in Tabelle 9.9 beschriebene Druck- und Temperaturprogramm durchgeführt.

Tabelle 9.9: Temperatur-Druck-Programm der Collin-Presse zur Herstellung von Rheologie-Prüfkörpern aus iPP und iPP-Blends.

	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
T [°C]	210	210	210	210	30
Druck [bar]	0	5	15	25	25
Zeit [min]	10	3	3	3	15

9.3 Charakterisierungsmethoden

9.3.1 Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die Polymerproben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, wobei eine Konzentration von 0.5 mg/mL eingestellt wurde. Das Anlösen erfolgte bei 150 °C für 14 h in einer *PL-SP 260 High Temperature Sample Preparation* Anlöseapparatur. Die Lösungen wurden anschließend bei 150 °C mittels einer Filtrationsapparatur über Stahlsinterfilter mit 2.0 µm Porengröße (Partikelhaltige Proben: 0.5 µm) filtriert. Die Molmassen wurden mittels einer PL-220 HTGPC bestimmt. Die Meßtemperatur betrug 150 °C, das Einspritzvolumen 200 µL. Die Messung erfolgte bei einer Flußrate von 1.0 mL/min. Es wurden drei *PL-Gel mixed-bed* Trennsäulen verwendet. Zur Kalibrierung der Anlage wurden engverteilte PS-Standards verwendet. Zur Auswertung wurde das Signal des RI-Detektors verwendet.

9.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Schmelz- (T_M) und Kristallisationstemperaturen (T_C) sowie die Schmelzenthalpie (ΔH_M) wurden mittels einer *Seiko 6200* DSC gemessen, die mit einem Roboter für den automatischen Probenwechsel ausgerüstet war. Die DSC wurde mittels Indium-, Zinn- und Cyclohexan-Standards kalibriert. Es wurden 5-7 mg Polymer in Aluminiumtiegel abgewogen. T_M und ΔH_M wurden aus der 2. Aufheizkurve bestimmt. In Tabelle 8.1 und Tabelle 8.3 sind die Temperaturprogramme für verschiedene Polymere aufgelistet.

Tabelle 9.10: Temperaturprogramm due iPP-Nanocomposites.

Schritt	Temperaturbereich [°C]	Heizrate [K/min]	Wartezeit [min]
1	+20 → +210	10	5
2	+210 → -20	10	5
3	-20 → +210	10	0
4	210 → +20	25	0

Tabelle 9.11: Temperaturprogramm due iPP/TPE-Nanocomposite-Blends.

Schritt	Temperaturbereich [°C]	Heizrate [K/min]	Wartezeit [min]
1	+20 → +210	10	5
2	+210 → -60	10	5
3	-60 → +210	10	0
4	210 → +20	25	0

Tabelle 9.12: Temperaturprogramm due iPP/PA-Nanocomposite-Blends.

Schritt	Temperaturbereich [°C]	Heizrate [K/min]	Wartezeit [min]
1	+20 → +240	10	5
2	+240 → -20	10	5
3	-20 → +240	10	0
4	240 → +20	25	0

9.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden an einer *Netsch STA 409* durchgeführt. 10-15 mg Probe wurden in einen Korundtiegel eingewogen. Für Messungen unter Stickstoff wurde nach dem Einlegen der Probe die Messkammer evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet. Bei Messungen unter Luft entfiel dieser Schritt. Die Messungen erfolgten im Bereich von 50-650 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter einem Gasfluss von 75 mL/min. Die Messungen wurden mit Hilfe der *Netzsch Proteus Analysis* Software ausgewertet.

Die Bestimmung der OIT-Messung erfolgte ebenfalls an einer *Netsch STA 409*. 10-15 mg Probe wurden in einen Korundtiegel eingewogen. Für das Aufheizen der Probe unter Stickstoff wurde nach dem Einlegen der Probe die Messkammer evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet. Der Aufheizvorgang auf 200 °C erfolgte mit einer Heizrate von 10 K/min unter einem N₂-Gasfluss von 75 mL/min. Nach einer bestimmten Zeit und Erreichen der Zieltemperatur wurde von Stickstoff auf Luft (75 mL/min) umgestellt. Die Auswertung der OIT erfolgte ebenfalls mit Hilfe der *Netzsch Proteus Analysis* Software.

9.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Messungen wurden an einem *LEO EM 912 Omega* bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Die Messungen der Polymerproben wurden an 50 nm dicken, 1 mm² breiten Ultradünnschnitten durchgeführt. Diese Ultradünnschnitte wurden bei -140 °C mit einem *Leica Ultracut* Ultramikrotom hergestellt, das mit einer Kryokammer *Leica EM FCS* ausgestattet ist. Zur TEM-Messung von Nanopartikeln wurden Dispersionen der Partikel in Wasser oder Aceton auf ein TEM-Grid getropft und das Lösemittel verdampft.

9.3.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die AFM-Aufnahmen und die Bestimmung der E-Moduln aus Nanoindenterkurven wurden mit einem *Veeco Nanoscope III* gemacht. Die Oberflächen für die AFM-Aufnahmen wurden bei -140 °C mit einem *Leica Ultracut* Ultramikrotom präpariert, das mit einer Kryokammer *Leica EM FCS* ausgestattet ist. Die Bilder im Höhen- und Phasenmodus wurden simultan aufgenommen.

Die Auswertung der Nanoindenting-Kurven wurde mit der Software „Nanoindenting Analysis“ durchgeführt. Informationen zur Software können folgender Tabelle entnommen werden.

Tabelle 9.13: Informationen über Nanoindenting Analysis

Name	Nanoindenting Analysis
Entwickler	Michael Röttger
Hersteller	Servicegruppe "Wissenschaftliche Informationsverarbeitung" Freiburger Materialforschungszentrum
Programmiersprache	Python

9.3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden an einem *LEO 1525* Feldemissions-REM am Kristallographischen Institut der Universität Freiburg durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Die Proben wurden durch sprödebruch präpariert. Dazu wurden deformierte Zug-Prüfkörper mit flüssigem Stickstoff tiefgefroren und auseinandergebrochen. Die Bruchstücke wurden vor der Untersuchung besputtert.

9.3.7 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Die Proben wurden auf einen Kohlenstofffilm aufgebracht und anschließend in einem *Pollaron Sputter Coater SC 7640* mit einer 30 nm dicken Au/Pd-Schicht besputtert. Die ESEM-Aufnahmen wurden an einem *ESEM 2020* der Firma *Electroscan* in einer Wasserdampfatmosfera (5 Torr) bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV durchgeführt. Die Sekundärelektronen wurden mit einem GSED (Gaseous Secondary Electron Detector) detektiert.

9.3.8 Polarisations-Lichtmikroskopie

Die Kristallisation von iPP-Nanocompositen wurde mittels eines *Zeiss Axioplan 2* Polarisations-Lichtmikroskops untersucht. Die Polymerprobe wurde vollständig aufgeschmolzen und anschließend kontrolliert wenig unterhalb der Kristallisationstemperatur abgekühlt (140 °C) und getempert. Durch eine Digitalkamera wurden Bilder der entstehenden Sphärolithe aufgenommen.

9.3.9 Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

WAXS-Messungen wurden auf einem *Siemens/Bruker D5000* 4-Kreis Röntgendiffraktometer aufgenommen. Die Messungen wurden mit Cu-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15418$ nm in einem Winkelbereich $2\Theta = 0,8^\circ$ bis 30° durchgeführt. Die Schrittweite betrug $0,05^\circ$ mit einer Scan-Dauer von 24 s pro Schritt.

9.3.10 Cone-Kalorimetrie

Die Untersuchungen mittels Cone-Kalorimetrie wurden durch die Arbeitsgruppe von *G. Camino* am *Center for the plastic engineering* in Turin durchgeführt. Dazu wurde das Polymergranulat zu quadratischen Platten verarbeitet und in einem Cone-förmigen Heizer einem Wärmestrom von 50 kW/m^2 gemäß der Norm ASTM E 1354-92 ausgesetzt. Durch Software gestützte Detektoren wurde die freigesetzte Energie sowie die entstandenen Gase analysiert.

9.3.11 Zug/Dehnungs-Versuch

Die durch Spritzguss erhaltenen Probekörper wurden nach DIN-Vorschrift 53455 (ISO 527) mit einer Zwick-Prüfmaschine (Modell Z-005) vermessen. Der Abstand der Spannköpfe betrug 115 mm. Die Messung erfolgte mit einer 5 kN-Messdose. Die Querhauptgeschwindigkeit betrug zu Beginn 1 mm/min, wobei nach 0,6 mm automatisch auf eine Geschwindigkeit von 50 mm/min umgeschaltet wurde. Vor der Dehnung von 0,6 mm wurde der E-Modul mit einem Extensiometer nach der Sekantenmethode bestimmt, indem die Steigung der Geraden durch die Messpunkte bei 0,05% und 0,25% ermittelt wurde. Es wurden pro Probe mindestens 5 Prüfkörper vermessen und aus den Messwerten Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Die Maschinensteuerung und Datenauswertung erfolgte mit der *Zwick Test Xpert Software Version 11.0* gemäß ISO 527.

9.3.12 Kerbschlagzähigkeitsversuch

Die Kerbschlagzähigkeiten der Proben wurden nach Izod (ISO 180/1A) bestimmt. Die Probekörper wurden hochkant eingespannt, so dass die Kerbe in Höhe der Backen der Haltevorrichtung lag. Die Energie, die zum Durchschlag benötigt wird, wurde sofort angezeigt und auf eine Standardfläche von 1 m² umgerechnet. Es wurden mindestens 7 Prüfkörper pro Probe vermessen und aus den Messwerten Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

9.3.13 Dynamisch Mechanische Thermische Analyse

Mittels DMTA wurden temperaturabhängig Speichermodul (E') und Verlustmodul (E'') der Polymerprobe gemessen. Die Messungen erfolgten an einem *Rheometrics Solid Analyzer RSA III* mit 3-Punkt-Biege Geometrie. Die Probekörper besaßen die Abmessungen 50 mm x 6 mm x 2 mm. Die Meßfrequenz betrug 1 Hz bei einer Deformation von 0.1 %. Es wurde über den Temperaturbereich -40 °C bis 130 °C gemessen. Nachdem die Messkammer auf -60 °C abgekühlt war, wurde die Feststellschrauben nochmals nachgezogen und die Messung gestartet.

9.3.14 Rheometrie

Die rheometrischen Messungen wurden unter Verwendung der Platte-Platte-Geometrie durchgeführt. Sie hat gegenüber der Kegel-Platte-Geometrie den Vorteil, dass sie einen leichteren Einbau der Proben in das Rheometer zulässt und weniger empfindlich auf Schwankungen des Messspalts (*Gap*) reagiert. Ein Nachteil ergibt sich aus dem inhomogenen Scherfeld. Dieses kann einen sekundären Fluss in radialer oder senkrechter Richtung zur Platte erzeugen. Es wurde ein Rheometer vom Typ *Rheometrics* ARES verwendet. Bei der Durchführung der Experimente wurde zunächst 15 Minuten lang bei der ersten Messtemperatur getempert. Die Platten wurden vor Beginn der ersten Messung bis zum Berühren zusammengefahren, um das Gerät auf den Nullpunkt des Plattenabstands zu kalibrieren. Anschließend wurde der Probenkörper zentriert eingebaut und die Platten auf einen Abstand von 1,5 mm zusammengefahren. Die Experimente wurden oszillatorisch durchgeführt. Dazu wurde eine Deformations-Amplitude vorgegeben, bis zu der die Platten gegeneinander verdreht werden. Die Drehbewegung erfolgte mit einer Deformations-Frequenz, die üblicherweise in einem festgelegten Bereich variiert wird. Nach einer kurzen Wartezeit, durch die das völlige Aufschmelzen der Probe sichergestellt werden soll, wurde zur Prüfung der zeitlichen Stabilität ein „Time-Sweep“ durchgeführt, d.h. es wurden Messungen mit gleicher Deformations-Frequenz und –amplitude wiederholt. Erst wenn sich hier reproduzierbare Moduli ergaben, wurde mit der Messung fortgefahren. Nicht konstante „Time-Sweeps“ können ein Anzeichen für einen nichtkorrekten Einbau einer Probe, bzw. Änderungen der Morphologie oder der chemischen Struktur des untersuchten Systems sein. Letzteres beruht oft auf thermischen Abbaureaktionen oder (besonders bei Polypropylen) auf Vernetzungsreaktionen. Die Proben wurden weiterhin mit variablen Deformations- bzw. Spannungsamplituden vermessen, um den linear viskoelastischen Bereich zu bestimmen. Die dynamischen Moduli $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ wurden in „Frequency-Sweeps“ ermittelt, d.h. es wurde eine konstante Amplitude vorgegeben, um die dynamischen Moduli bei verschiedenen Frequenzen zu ermitteln. Der Frequenzbereich lag üblicherweise zwischen 100 und 0,01 rad/s. Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Jede Kurve zu einer bestimmten Temperatur wird als *Isotherme* bezeichnet. Nach Messung mit der Anfangstemperatur wurde die Temperatur in 10 °C-Schritten geändert.

10 Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter und organophil modifizierter Böhmiten mit unterschiedlichen Kristallitgrößen. Die Darstellung dieser Nanocomposites erfolgte mittels Schmelzextrusion auf einem gleichläufigen Zweischneckenextruder. Aus den produzierten Compounds wurden im Anschluss via Spritzguss Prüfkörper für mechanische, thermische und rheologische Untersuchungen hergestellt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden iPP-Nanocomposites auf der Basis unmodifizierter Böhmiten mit unterschiedlicher Kristallitgrößen (10, 20, 40, 53 und 60 nm) und Geometrien (Block und Nadelförmig) untersucht. Die blockartigen Böhmit-Systeme zeigten unabhängig von der Kristallitgröße eine Verbesserung der Steifigkeit um ca. 30 %. Diese Werte standen in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen, die anhand einer Konzentrationsreihe durchgeführt wurde. Die Zugabe von MSA-gepfropftem iPP als Phasenvermittler erbrachte keine weitere Erhöhung des E-Moduls. Im Gegensatz zur Steifigkeit konnte die Izod-Kerbschlagzähigkeit nur durch Böhmiten mit Kristallitgrößen >50 nm erhöht werden. Anhand morphologischer Untersuchungen wurde eine gute Dispergierung der Böhmitpartikel in Form von Nanoagglomeraten mit Durchmessern von max. 300 nm beobachtet. Bei der Verwendung von nadelförmigen Böhmiten mit erhöhtem Aspektverhältnis wurde eine höhere Steifigkeit erwartet, die aber aufgrund starker Agglomeratbildung nicht realisiert werden konnte. Ein Vergleich der Nanoböhmiten mit Mikroböhmiten als Füllstoff für iPP verdeutlichte in Folge der besseren mechanischen Eigenschaften den Vorteil von Nanocomposites. Aufgrund einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur bei DSC-Messungen und dem Auffinden einer erhöhten Anzahl von Spheruliten bei polarisierten lichtmikroskopischen Aufnahmen konnte eine effektive Nukleierfähigkeit der Böhmiten für iPP festgestellt werden. Bei der Betrachtung des Brandverhaltens mittels Cone-Kalorimetrie wurde im Vergleich mit reinem iPP eine verminderte Wärmeabgabe über einen verlängerten Zeitraum gefunden. Dies bedeutete eine Reduzierung der Brandgefahr und eine Verringerung der Rauchgasentwicklung. Mittels rheologischen Untersuchungen konnten Aussagen über die Nanocomposit-Schmelze getätigt werden, wodurch Perkolation des Füllstoffs erst ab Konzentrationen >10 Gew.-% beobachtet wurde. Die Anfertigung von Masterkurven zeigte eine Erhöhung des Speichermoduls und der dynamischen Viskosität.

Neben den unmodifizierten Böhmiten kamen im zweiten und dritten Teil auch Böhmiten mit unterschiedlichen Kristallitgrößen, deren Oberfläche mit organischen Sulfonsäuren und Carbonsäuren modifiziert wurden, als Füllstoff für iPP zum Einsatz. Die Verwendung von Alkylbenzylsulfonsäure-modifizierten (OS2) Böhmiten bewirkte zwar keine Steigerungen der Steifigkeit und Festigkeit, zeigte aber hohe Bruchdehnungen und gute Kerbschlagzähigkeiten, wobei die Kristallitgrößen >50 nm wiederum am effektivsten waren. Der Grund für die erhöhte Deformierbarkeit war eine homogene Verteilung der Partikel und eine geringe Adhäsion an die iPP-Matrix. Anhand von mikromechanischen Modellen konnte durch TEM- und REM-Aufnahmen energiedissipierende Deformationsmechanismen wie Mikrohohlraumbildung nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den unmodifizierten Böhmiten wurde bei den OS2-modifizierten Böhmiten keine Nukleierung sondern der gegenteilige Effekt. Durch die Präsenz des Modifizierungsreagenzes konnte neben einer Reduzierung der Kristallisationskeimbildung auch ein Abbau der vorwiegend hochmolekularen Polymerketten registriert werden. Mittels rheologischen Untersuchungen wurde Perkolation des Füllstoffs bereits bei Konzentrationen von 2,5 Gew.-% festgestellt. Carbonsäure-modifizierte Böhmiten zeigten neben einer verbesserten Dispergierung analoge Eigenschaften wie die unmodifizierten Böhmiten.

Durch die Anwendung unmodifizierter und OS2-modifizierter Böhmiten in iPP/EPDM-Blends (80/20) konnten durch beide Füllstoffe gesteigerte Izod-Kerbschlagzähigkeiten erhalten werden. Untersuchungen der Morphologie mittels TEM und ESEM zeigten, dass bei Verwendung von OS2-modifizierten Böhmiten Partikel und TPE-Phase separat in der iPP-Matrix vorlagen. Bei Betrachtung der deformierten Prüfkörper konnte im Vergleich mit dem ungefüllten Blend ein höheres Maß an Mikrohohlräumen festgestellt werden. Die unmodifizierten Böhmiten zeigten dagegen eine starke Affinität zur EPDM-Phase und waren an der Grenzfläche zwischen den Polymeren lokalisiert. In den entsprechenden ESEM-Aufnahmen war das Auftreten von Mikrorissen zu erkennen, was auf einen differenzierten Mechanismus der Energiedissipation schließen ließ. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Reihe unterschiedlicher Polymere zur Blendbildung verwendet und mechanisch untersucht.

Durch einen Vergleich mit Talk und einem organophil modifiziertem Schichtsilikat konnte das Potenzial der Böhmiten als Füllstoff für iPP abgeschätzt werden. Darüber hinaus wurden die Füllstoffe miteinander kombiniert und in iPP-Blends eingesetzt. Die Verwendung von Böhmiten und Talk bei iPP/EPDM-Blends führte zu einer simultanen Steigerung der Steifigkeit und Zähigkeit um jeweils 50 %. Ferner wurde das Konzept durch Kombination von Böhmiten mit organophilen Schichtsilikaten in An- und Abwesenheit eines Phasenvermittlers auf weitere Blendsysteme angewendet und diese ebenfalls mechanisch charakterisiert.

11 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Rouven Cornelius Streller
Geburtsdatum: 30. Juli 1975
Geburtsort: Ludwigsburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

08/1982 – 07/1986 Grundschule Hoheneck / Ludwigsburg
08/1986 – 07/1991 Mörike Gymnasium Ludwigsburg.
08/1991 – 07/1996 Abitur am Gymnasium Weingarten.

Zivildienst

09/1996 – 10/1997 Zivildienst beim Mobilem Sozialen Hilfsdienst (MSHD) in Weingarten. Unterstützung der Sozialstation bei häuslicher Pflege und Betreuung körperlich eingeschränkter Kinder.

Hochschulausbildung

10/1997 – 07/2000 Grundstudium und Vordiplom im Fachbereich Chemie an der Universität Freiburg.
10/2000 – 03/2004 Hauptstudium im Fachbereich Chemie an der Universität Freiburg mit Schwerpunkt makromolekulare Chemie
04/2004 – 01/2005 Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg. Thema: Mechanische Eigenschaften von Polypropylen-Nanocompositen auf Basis von Schichtsilikaten, Hydrotalciten und Böhmiten
04/2005 – 08/2008 Dissertation am Institut für Makromolekulare Chemie und am Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. bei Prof. Dr. Rolf Mülhaupt im Rahmen des EU-Forschungsprojekts „Nanohybrid“

Boehmite als Nanofüllstoffe für Polypropylen-Nanocomposites und Nanopartikel-modifizierte Polypropylen/Kautschuk-Blends

12 Literatur

- (1) Sartorius, I. *Kunststoffe* **2003**, 02, 24-27.
- (2) Sartorius, I. *Kunststoffe* **2003**, 12, 57-61.
- (3) Informationen auf www.vke.de, abgerufen am 27. 02. 2008
- (4) Köhne, U. *Kunststoffe* **2008**, 05, 52-56.
- (5) Staudinger, H. *Ber. dt. chem. Ges.* **1920**, 53, 1073-1085.
- (6) Staudinger, H. *Ber. dt. chem. Ges.* **1924**, 57, 1203-1208.
- (7) Klatt, F.; Müller, H., DE000000671889A, **1930**.
- (8) Mülhaupt, R. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1072-1080.
- (9) Informationen auf <http://www.deutsches-kunststoff-museum.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (10) The compelling facts about plastics 17. 03. 2008
- (11) 1996/97, J., In *Kunststoff + Kautschuk Produkte*, Hoppenstedt, Ed. Darmstadt, 1996.
- (12) Karger-Kocsis, J., *Polypropylene: An A-Z Reference*. Kluwer Academic Publishers: London, 1999.
- (13) Glenz, W. *Kunststoffe* **2004**, 10, 69-71.
- (14) Vasile, C.; Seymour, R. B., *Handbook of Polyolefins*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.
- (15) Brenner, E. *Kunststoffe* **2000**, 04, 94-96.
- (16) Gahleitner, M.; Wachholder, M. *Kunststoffe* **2005**, 12, 47-49.
- (17) Gahleitner, M.; Neißl, W.; Pitkänen, P. *Kunststoffe* **2001**, 04, 59-60.
- (18) Wolfsberger, A.; Gahleitner, M. *Kunststoffe* **2004**, 06, 62-65.
- (19) Seipler, D. *Kunststoffe* **2007**, 11, 80.
- (20) Mülhaupt, R.; Rieger, B. *Chimia* **1995**, 49, 486-491.
- (21) Mülhaupt, R.; Rieger, B. *Chimia* **1996**, 50, 10-19.
- (22) Galli, P.; Vecellio, G. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1287-1336.
- (23) Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 289-327.
- (24) Galli, P.; Vecellio, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 396-415.
- (25) Ji, X.; Qian, J. L.; Wang, J. Q. *Energy Sources Part A* **2001**, 23, 157-163.
- (26) Kiran Ciliz, N.; Ekinici, E.; Snape, C. E. *Waste Manage.* **2004**, 24, 173-181.
- (27) Demirba, A. *Energy Sources* **2005**, 27, 1313-1319.
- (28) Xiao, R.; Jin, B.; Zhou, H.; Zhong, Z.; Zhang, M. *Energy Convers. Manage.* **2007**, 48, 778-786.
- (29) Lin, Y. H.; Yang, M. H. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 813-821.
- (30) Ambrose, C. A.; Hooper, R.; Potter, A. K.; Singh, M. M. *Resour. Conserv. Recycl.* **2002**, 36, 309-318.
- (31) Petrucci, L. J. T.; Monteiro, S. N.; Rodriguez, R. J. S.; d'Almeida, J. R. M. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2006**, 45, 865-869.
- (32) Jose, J.; Satapathy, S.; Nag, A.; Nando, G. B. *Process Saf. Environ. Prot.* **2007**, 85, 318-326.

- (33) Sailors, H. R.; Hogan, J. P. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1981**, *15*, 1377 - 1402.
- (34) Natta, G.; Corradini, P.; Cesari, M. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1956**, *21*, 365.
- (35) Ehrenstein, G. W., *Polymer Werkstoffe*. 2nd ed.; Carl Hanser Verlag: München, 1999; p 262.
- (36) Turner-Jones, A.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D. R. *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *75*, 134-158.
- (37) Turner-Jones, A.; Cobbold, A. J. *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett. Ed.* **1968**, *6*, 539-546.
- (38) Samuels, R. J.; Yee, R. Y. *J. Polym. Sci. A-2* **1972**, *10*, 385-432.
- (39) Morrow, D. R.; Newman, B. A. *J Appl. Phys.* **1968**, *39*, 4944-4950.
- (40) Miller, R. L. *Polymer* **1960**, *1*, 135-143.
- (41) Ashby, G. E.; Hoeg, D. F. *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 535-538.
- (42) Thomann, R. Kristallisationsverhalten von mit Metallocenkatalysatoren hergestellten Homo- und Copolymeren auf Olefin- und Styrolbasis. Dissertation, Universität Freiburg, 1997.
- (43) Informationen auf <http://commons.wikimedia.org>, abgerufen am 14.07.2008
- (44) BV, B. S. C. *Spheripol Process*; 2005; p 32.
- (45) Pfaendner, R. *Kunststoffe* **2006**, *06*, 64-71.
- (46) Pauquet, J. R. *Kunststoffe* **1999**, *07*, 80-84.
- (47) Hund, M. C. *Kunststoffe* **2008**, *02*, 84-89.
- (48) Informationen auf <http://www.argus-additive.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (49) Bergemann, K.; Fanghänel, E.; Lüthge, T.; Vogel, K., **2008**.
- (50) Nemitz *Setzen Sie Ihren Kunststoff ruhig in die Sonne ...* Nemitz - Kunststoff-Additive GmbH: 2008.
- (51) Informationen auf <http://www.chemie.uni-jena.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (52) Ristolainen, N.; Hippel, U.; Seppälä, J.; Nykänen, A.; Ruokolainen, J. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45*, 1568-1575.
- (53) Chen, D.; Zhang, H.; Zheng, Q.; Liu, F.; Xu, K.; Chen, M. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *9999*, n/a.
- (54) Wypych, G., *Fillers*. Chem. Tec. Publishing: Ontario, 1993.
- (55) Maiti, S. N.; Mahapatro, P. K. *Int. J. Polym. Mater.* **1990**, *14*, 205 - 222.
- (56) McGenity, P. M.; Hooper, J. J.; Paynter, C. D.; Riley, A. M.; Nutbeam, C.; Elton, N. J.; Adams, J. M. *Polymer* **1992**, *33*, 5215-5224.
- (57) Dobrev, T.; López-Majada, J. M.; Pereña, J. M.; Pérez, E.; Benavente, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 1338-1349.
- (58) Gerhard, P. *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 6-16.
- (59) Broda, J. *Polymer* **2003**, *44*, 6943-6949.
- (60) Haberstroh, E.; Hölzel, M.; Koch, M.; Krampe, E. *Kunststoffe* **2004**, *03*, 106-109.
- (61) Reimker, M.; Deseke, O. *Kunststoffe* **2008**, *07*, 65-67.

- (62) Katz, H. S.; Milewski, J. V., *Handbook of Fillers for Plastics*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1987.
- (63) Informationen auf <http://www.destatis.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (64) Rother, R. N. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *139*, 67-107.
- (65) Perkins, W. G. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 2445-2460.
- (66) Pukánszky, B.; Fekete, E. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *139*, 109-153.
- (67) Xanthos, M., Polymers and Polymer Composites. In *Functional Fillers for Plastics*, Xanthos, M., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2005; pp 3-16.
- (68) Hohenberger, W. *Kunststoffe* **2005**, *95*, 187-192.
- (69) Lu, J.; Wu, Q.; McNabb, H. *Wood Fiber Sci.* **2000**, *32*, 88-104.
- (70) Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2000**, *28*, 1-63.
- (71) Mülhaupt, R.; Engelhardt, T.; Schall, N. *Kunststoffe* **2001**, *91*, 178-190.
- (72) Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Kaempfer, D.; Mülhaupt, R. *Polymer* **2003**, *44*, 3679-3685.
- (73) Bharadwaj, R. K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9189-9192.
- (74) Tortora, M.; Gorrasi, G.; Vittoria, V.; Galli, G.; Ritrovati, S.; Chiellini, E. *Polymer* **2002**, *43*, 6147-6157.
- (75) Meincke, O.; Kaempfer, D.; Weickmann, H.; Friedrich, C.; Vathauer, M.; Warth, H. *Polymer* **2004**, *45*, 739-748.
- (76) Han, Z. J.; Tay, B. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3332-3336.
- (77) Xu, Z.; Zhao, C.; Gu, A.; Fang, Z.; Tong, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2008-2017.
- (78) Armand, M. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 278-286.
- (79) Bhattacharyya, A. J.; Fleig, J.; Guo, Y. G.; Maier, J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2630-2634.
- (80) Kickelbick, G. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 46-53.
- (81) LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11-29.
- (82) Dietsche, F.; Mülhaupt, R. *Polym. Bull.* **1999**, *43*, 395-402.
- (83) Gilman, J. W. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 31-49.
- (84) Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S. H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866-1873.
- (85) Huang, J.-C.; Zhu, Z.-k.; Yin, J.; Qian, X.-f.; Sun, Y.-Y. *Polymer* **2001**, *42*, 873-877.
- (86) Zanetti, M.; Kashiwagi, T.; Falqui, L.; Camino, G. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 881-887.
- (87) Bauer, F.; Sauerland, V.; Gläsel, H.-J.; Ernst, H.; Findeisen, M.; Hartmann, E.; Langguth, H.; Marquardt, B.; Mehnert, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 546-552.
- (88) Mülhaupt, R. *Kunststoffe* **2004**, *94*, 76-88.
- (89) Bauer, F.; Flyunt, R.; Czihal, K.; Buchmeiser, M. R.; Langguth, H.; Mehnert, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 493-498.

- (90) Gläsel, H.-J.; Hartmann, E.; Wennrich, L.; Höche, T.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 70-77.
- (91) Gläsel, H.-J.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Wennrich, L.; Prager-Duschke, A.; Khalil, H.; Hallmeier, K. H.; Makhova, L.; Thieroff, C.; Buchmeiser, M. R. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 1140-1148.
- (92) Alexandre, M.; Dubois, P., Nanocomposites. In *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2007; Vol. 4, pp 2033-2070.
- (93) Motomatsu, M.; Takahashi, T.; Nie, H.-Y.; Mizutani, W.; Tokumoto, H. *Polymer* **1997**, *38*, 177-182.
- (94) Barari, M.; Sharifi-Sanjani, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *9999*, NA.
- (95) Prashantha, K.; Park, S. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1875-1878.
- (96) Wan, T.; Wang, Y.-C.; Feng, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 5105-5112.
- (97) Ramasundaram, S. P.; Kim, K. J. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 295-302.
- (98) Helbert, W.; Cavaillé, J. Y.; Dufresne, A. *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 604-611.
- (99) Zhou, Z.; Liu, S.; Gu, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1520-1525.
- (100) Wadood, H. *Can. J. Chem. Eng.* **2006**, *84*, 513-519.
- (101) Xie, J.; Li, P.; Wang, Y.; Wei, Y. *physica status solidi (a)* **2008**, *205*, 1560-1565.
- (102) Cao, L.; Xu, F.; Liang, Y. Y.; Li, H. L. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1853-1857.
- (103) Kim, H.; Biswas, J.; Choe, S. *Polymer* **2006**, *47*, 3981-3992.
- (104) Nie, S.; Hu, Y.; Song, L.; He, S.; Yang, D. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 489-495.
- (105) Pu, Z.; Mark, J. E.; Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 545-551.
- (106) Ruckenstein, E.; Yuan, Y. *Polymer* **1997**, *38*, 3855-3860.
- (107) Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Desai, S. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 947-959.
- (108) Singh, M. K.; Shokuhfar, T.; Gracio, J. J. d. A.; Sousa, A. C. M. d.; Ferreira, J. M. D. F.; Garmestani, H.; Ahzi, S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 694-700.
- (109) Wu, T.-M.; Chen, E.-C.; Lin, Y.-W.; Chiang, M.-F.; Chang, G.-Y. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1369-1375.
- (110) Liang, Z.; Susha, A. S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4910-4914.
- (111) Ning, N.-y.; Yin, Q.-j.; Luo, F.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. *Polymer* **2007**, *48*, 7374-7384.
- (112) Ye, Y.; Chen, H.; Wu, J.; Ye, L. *Polymer* **2007**, *48*, 6426-6433.
- (113) Informationen auf <http://www.nanoid.co.uk>, abgerufen am 14.07.2008
- (114) Schmidt, M. W. I.; G., N. A. *Global Biogeochem. Cycles* **2000**, *14*, 777-794.
- (115) Informationen auf <http://www.em.eng.chiba-u.jp>, abgerufen am 27.06.2008

- (116) Bieber, P. R. Thermoplastblends und Beschichtungen mit Antihafwirkung und Replikation von Nanostrukturen für Spritzguss und Kunststoffschweißen. Dissertation, Universität Freiburg, 2007.
- (117) Rýznarová, B.; Zelenka, J.; Lednický, F.; Baldrian, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 1492-1497.
- (118) Jana, R. N.; Cho, J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 2857-2864.
- (119) Wang, C.; Wang, Q.; Chen, X. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 920-926.
- (120) Yilmazer, U.; Ozden, G. *Polymer Composites* **2006**, *27*, 249-255.
- (121) Paul, M.-A.; Delcourt, C.; Alexandre, M.; Degée, P.; Monteverde, F.; Rulmont, A.; Dubois, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 484-498.
- (122) Zhang, J. H.; Zhuang, W.; Zhang, Q.; Liu, B.; Wang, W.; Hu, B. X.; Shen, J. *Polym. Compos.* **2007**, *28*, 545-550.
- (123) Zhuang, W.; Liu, J.; Zhang, J. H.; Hu, B. X.; Shen, J. *Polym. Compos.* **2008**, 9999, NA.
- (124) Cui, L.; Tarte, N. H.; Woo, S. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 9999, NA.
- (125) Saeed, K.; Park, S.-Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3729-3735.
- (126) Monemian, S. A.; Goodarzi, V.; Zahedi, P.; Angaji, M. T. *Adv. Polym. Technol.* **2007**, *26*, 247-257.
- (127) Xin, G.; Sun, B.; Wang, W.; Zhu, L.; Wu, W.; Zhu, M.; Chen, Y.; Adler, H.-J. P. *Macromol. Symp.* **2007**, *254*, 173-179.
- (128) Ahn, Y.-H.; Chang, J.-H. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 9999, n/a.
- (129) Song, L.; Zhu, M.; Chen, Y.; Haraguchi, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 9999, NA.
- (130) Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436-3448.
- (131) De Lapparent, J. *American Mineralogist* **1928**, *13*, 72.
- (132) Informationen auf <http://euromin.w3sites.net>, abgerufen am 14.07.2008
- (133) Informationen auf <http://www.musee.ensmp.fr>, abgerufen am 14.07.2008
- (134) Holleman, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 100th edition ed.; de Gruyter: Berlin, 1985; p 880.
- (135) Bokhimi, X.; Toledo-Antonio, J. A.; Guzman-Castillo, M. L.; Hernandez-Beltran, F. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 32-40.
- (136) Brown, N., **1990**.
- (137) Candela, L.; Perlmutter, D. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 694-700.
- (138) Perić, J.; Krstulović, R.; Vučak, M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1996**, *46*, 1339-1347.
- (139) Mardilovich, P. P.; Trokhimets, A. I.; Zaretskii, M. V. *J. Appl. Spectrosc.* **1984**, *40*, 295-298.
- (140) Kiš, E.; Lomić, G.; Bošković, G.; Marinković-Nedučin, R. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *63*, 323-328.
- (141) Taichi, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *391*, 167-173.

- (142) Music, S.; Dragevic, D.; Popovic, S. *Mater. Lett.* **1999**, *40*, 269-274.
- (143) Mishra, D.; Anand, S.; Panda, R. K.; Das, R. P. *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 38-45.
- (144) Bokhimi, X.; Sanchez-Valente, J.; Pedraza, F. *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 182-190.
- (145) Sun, X.; Li, J.; Zhang, F.; Qin, X.; Xiu, Z.; Ru, H.; You, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 1321-1325.
- (146) Arthur, M. Z. *Anorg. Chem.* **1903**, *36*, 340-345.
- (147) Ginsberg, H.; Hüttig, W.; Stiehl, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 233-244.
- (148) Pacewska, B.; Kluk-Płoskońska, O.; Szychowski, D. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *85*, 351-359.
- (149) Reimer, A.; Sauerwein, R.; Sorgalla, M.; Edenharter, L., **2007**.
- (150) Buining, P. A.; Pathmamanoharan, C.; Jansen, J. B.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1303-1307.
- (151) Gevert, B. S.; Ying, Z.-S. *J. Porous Mater.* **1999**, *6*, 63-67.
- (152) Kuang, D.; Fang, Y.; Liu, H.; Frommen, C.; Fenske, D. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 660-662.
- (153) Chatterjee, M.; Enkhtuvshin, D.; Siladitya, B.; Ganguli, D. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 4937-4942.
- (154) Nguefack, M.; Popa, A. F.; Rossignol, S.; Kappenstein, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4279 - 4289.
- (155) Martens, W. N.; Kloprogge, J. T.; Frost, R. L.; Bartlett, J. R. *J. Coll. Interf. Sci.* **2002**, *247*, 132-137.
- (156) Yoldas, B. E. *J Appl. Chem. Biotechnol.* **1973**, *23*, 803-809.
- (157) Schimanski, J. *Key Eng. Mater.* **1998**, *150*, 161-170.
- (158) SASOL. *Polymer Brochure* **2004**.
- (159) Nabaltec, W. d. F.
- (160) Reichert, P. Polyolefin-Nanocomposite auf der Basis von organophilen Dreischichtsilikaten. Dissertation, Universität Freiburg, 2000.
- (161) Zilg, C. Polymer-Nanokomposite auf Basis organophil modifizierter Dreischichtsilikate. Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg, 2000.
- (162) Kaempfer, D. Nanocomposite aus technischen Thermoplasten und organophilen Schichtsilikaten. Dissertation, Universität Freiburg, 2004.
- (163) Erler, J. Reaktive Extrusion und Polymerization Molding von Polyamid Nanocompositen auf Basis organophiler Nanopartikel. Dissertation, Universität Freiburg, 2005.
- (164) Özdilek, C.; Kazimierczak, K.; Beek, D. v. d.; Picken, S. J. *Polymer* **2004**, *45*, 5207-5214.
- (165) Özdilek, C.; Kazimierczak, K.; Picken, S. J. *Polymer* **2005**, *46*, 6025-6034.
- (166) Siengchin, S.; Karger-Kocsis, J.; Thomann, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2963-2972.
- (167) Florjanczyk, Z.; Debowski, M.; Wolak, A.; Malesa, M.; Płecha, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 80-88.

- (168) Gatos, K. G.; Martinez Alcazar, J. G.; Psarras, G. C.; Thomann, R.; Karger-Kocsis, J. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 157-167.
- (169) Shahid, N.; Villate, R. G.; Barron, A. R. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 2250-2258.
- (170) Vogelson, C. T.; Koide, Y.; Alemany, L. B.; Barron, A. R. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 795-804.
- (171) Kozako, M.; Ohki, Y.; Kohtoh, M.; Okabe, S.; Tanaka, T. *IEEJ Trans. FM* **2006**, *126*, 1121-1127.
- (172) Bocchini, S.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J.-L.; Camino, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1847-1856.
- (173) Sepeur, S.; Kunze, N.; Werner, B.; Schmidt, H. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 216-219.
- (174) Adhikari, R.; Henning, S.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Ilisch, S.; Michler, G. H. *Macromol. Symp.* **2006**, *231*, 116-124.
- (175) Xalter, R.; Halbach, T. S.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 145-150.
- (176) Xalter, R.; Mülhaupt, R. *PMSE Preprints* **2006**, *94*, 477-478.
- (177) Halbach, T. S.; Mülhaupt, R. *Polymer* **2008**, *49*, 867-876.
- (178) Halbach, T. Katalytische Olefinpolymerisation und in-situ Synthese von Böhmit- und Calciumcarbonatnanocompositen. Dissertation, Universität Freiburg, Freiburg, 2008.
- (179) Halbach, T. S.; Mülhaupt, R. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 547-548.
- (180) Elias, H.-G., *Makromoleküle*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001; Vol. 2, p 445.
- (181) Informationen auf <http://www.tvi-verband.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (182) Informationen auf <http://www.nzifst.org.nz>, abgerufen am 14.07.2008
- (183) Informationen auf <http://www.britannica.com>, abgerufen am 14.07.2008
- (184) Informationen auf <http://www.phoenix-ag.com>, abgerufen am 14.07.2008
- (185) Informationen auf <http://www.schorch.ch>, abgerufen am 14.07.2008
- (186) Xanthos, M., *Reactive Extrusion*. Hanser Verlag: München, 1992.
- (187) Grefenstein, A., *Reaktive Extrusion und Aufbereitung*. Hanser Verlag: München, 2001.
- (188) Padmanabhan, B., **2004**.
- (189) Farrel. *Farrel Instruction manual for FTX-80 twin-screw extruder*.
- (190) Amash, A.; Bogun, M.; Schuster, R. H.; Görl, U.; Schmitt, M. *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **2001**, *30*, 401-405.
- (191) Barr, D.; Ltd., E. P. A., Injection Molding Hydraulics the Pressure is Rising. *Machinery Lubrication Magazine* 2003.
- (192) Keuerleber, M. Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen bei hohen Dehnraten am Beispiel von PP. Dissertation, Universität Stuttgart, 2006.
- (193) Kotter, I. Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von EPR-modifizierten Polypropylenwerkstoffen. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- (194) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1911**, *339*, 591-592.

- (195) Ahmed, S.; Jones, F. R. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 4933-4942.
- (196) Guth, E. *J. Appl. Phys.* **1945**, *16*, 20-25.
- (197) Theocaris, P. S.; Sideridis, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2997-3011.
- (198) Hashin, Z. *J. Appl. Mech.* **1962**, *29*, 143-150.
- (199) Hashin, Z.; Rosen, B. W. *J. Appl. Mech.* **1964**, *31*, 223-232.
- (200) Hashin, Z.; Shtrikman, S. *J. Mech. Phys. Solids* **1963**, *11*, 127-140.
- (201) Kerner, E. H. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **1956**, *69*, 808-813.
- (202) Nielsen, L. E., *Mechanical properties of polymers and composites*. Marcel Dekker: New York, 1974.
- (203) Ziegel, K. D.; Romanov, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 1119-1131.
- (204) Ramsteiner, F.; Theysohn, R. *Composites* **1984**, *15*, 121-128.
- (205) Halpin, J. C. *J. Composite Mater.* **1969**, *3*, 732-734.
- (206) Akay, M.; Barkley, D. *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 2731-2742.
- (207) Menges, G., *Werkstoffkunde Kunststoffe*. In Carl Hanser Verlag: München, 1990.
- (208) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701.
- (209) Bruns, N. Design von amphiphilen Conetzwirken zur Generierung von nanoskaligen Reaktionsräumen für Biotransformationen in nichtwässrigen Medien. Dissertation, Universität Freiburg, 2006.
- (210) Grundpraktikum, M. C. *Skript zum Grundpraktikum Makromolekulare Chemie*.
- (211) Utracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Verlag: München, 1989; p 7.
- (212) Coran, A.; Patel, R. *Rubber Chem. Technol.* **1980**, *53*.
- (213) Coran, A.; Patel, R. *Rubber Chem. Technol.* **1981**, *56*, 91.
- (214) Coran, A.; Patel, R. *Rubber Chem. Technol.* **1983**, *56*, 210.
- (215) Stricker, F.; Mühlaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1799-1806.
- (216) Kolarik, J.; Lednický, F., *Polymer Composites*. Walter de Gruyter: Berlin, 1986; p 537.
- (217) Chiang, W.-Y.; Yang, W.-D.; Pukánszky, B. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 641-648.
- (218) Stamhuis, J. E. *Polym. Compos.* **1984**, *5*, 202-207.
- (219) Pukánszky, B.; Kolarik, J.; Lednický, F., *Polymer Composites*. Walter de Gruyter: Berlin, 1986; p 533.
- (220) Pukánszky, B.; Tudos, F.; Kolarik, J.; Lednický, F. *Polym. Compos.* **1990**, *11*, 98-104.
- (221) Kolarik, J.; Jancár, J. *Polymer* **1992**, *33*, 4961-4967.
- (222) Bazgir, S.; Katbab, A. A.; Nazockdast, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2000-2007.
- (223) Yang, H.; Zhang, Q.; Guo, M.; Wang, C.; Du, R.; Fu, Q. *Polymer* **2006**, *47*, 2106-2115.
- (224) Yang, H.; Zhang, X.; Qu, C.; Li, B.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Fu, Q. *Polymer* **2007**, *48*, 860-869.
- (225) Yang, H.; Li, B.; Wang, K.; Sun, T. e.; Wang, X.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Dong, X.; Han, C. C. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 113-123.

- (226) Liang, J. Z.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C. *Polym. Compos.* **1999**, *20*, 413-422.
- (227) Liang, J. Z.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 1068-1072.
- (228) Liang, J. Z.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40*, 2105-2111.
- (229) Liang, J.-Z. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 329-333.
- (230) Öksüz, M.; Eroglu, M.; Yildirim, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3033-3039.
- (231) Frounchi, M.; Dadbin, S.; Salehpour, Z.; Noferesti, M. *J. Membr. Sci.* **2006**, *282*, 142-148.
- (232) Faulkner, D. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 467-480.
- (233) Kontopoulou, M.; Liu, Y.; Austin, J. R.; Parent, J. S. *Polymer* **2007**, *48*, 4520-4528.
- (234) Smit, I.; Musil, V.; Svab, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 4072-4081.
- (235) Naderi, G.; Lafleur, P. G.; Dubois, C. *Polymer Engineering & Science* **2007**, *47*, 207-217.
- (236) Naderi, G.; Lafleur, P. G.; Dubois, C. *Int. Polym. Proc.* **2007**, *22*, 284-292.
- (237) Lee, K. Y.; Goettler, L. A. *Polymer Engineering and Science* **2004**, *44*, 1103-1111.
- (238) Mirzazadeh, H.; Katbab, A. A. *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, *17*, 975-980.
- (239) Stamhuis, J. E. *Polym. Compos.* **1988**, *9*, 280-284.
- (240) Gupta, A. K.; Srinivasan, K. R.; Krishna Kumar, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 451-462.
- (241) López Manchado, M. A.; Torre, L.; Kenny, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1063-1074.
- (242) López-Manchado, M. A.; Biagitti, J.; Kenny, J. M. *Polym. Compos.* **2002**, *23*, 779-789.
- (243) Barbosa, S. E.; Capiati, N. J.; Kenny, J. M. *Polymer Composites* **2000**, *21*, 377-386.
- (244) Jancar, J.; Dibenedetto, A. T. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 4651-4658.
- (245) Jancar, J.; Dibenedetto, A. T. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 1601-1608.
- (246) Jancar, J.; Dibenedetto, A. T. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2438-2445.
- (247) Wang, X.; Sun, J.; Huang, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2268-2272.
- (248) López-Manchado, M. A.; Arroyo, M.; J., B.; Kenny, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2170-2178.
- (249) Katbab, A. A.; Hrymak, A. N.; Kasmadjian, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3425-3433.
- (250) Valentini, L.; Biagiotti, J.; Kenny, J. M.; Manchado, M. A. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 2657-2663.
- (251) Liu, Q.; de Wijn, J. R.; van Blitterswijk, C. A. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1263-1270.
- (252) Xu, R.; Manias, E.; Snyder, A. J.; Runt, J. *J. Biomed. Mater. Res.* **2003**, *64A*, 114-119.
- (253) Rhee, S.-H.; Choi, J.-Y. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1318-1320.
- (254) Yoo, J. J.; Rhee, S.-H. *J. Biomed. Mater. Res.* **2004**, *68A*, 401-410.
- (255) Sasol, Daten der Firma Sasol. In.
- (256) Hudson, L. K.; Misra, C.; Perrotta, A. J.; Wefers, K.; Williams, F. S. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**, 1-40.
- (257) Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag: München, 1998.

- (258) Svehlová, V.; Polouek, E. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *214*, 91-99.
- (259) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564-1583.
- (260) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3 – 21.
- (261) Thomann, Y.; Röttger, M.; Liehr, A.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Manuskript liegt vor.*
- (262) (NIH), W. R. *ImageJ*, Wayne Rasband (NIH).
- (263) Michler, G. H., *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. Carl Hanser Verlag: München, Wien, 1992.
- (264) Lee, J.; Yee, A. F. *Polymer* **2001**, *42*, 577-588.
- (265) Moloney, A. C.; Kausch, H. H.; Stieger, H. R. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 208-216.
- (266) Ahmed, S.; Basfar, A. A. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *151*, 169-173.
- (267) Jang, G. S.; Cho, W. J.; Ha, C. S.; Kim, W.; Kim, H. K. *Colloid. Polym. Sci.* **2002**, *280*, 424-431.
- (268) Zhu, G.; Li, C.; Li, Z. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1007-1013.
- (269) Velasco, J. I.; Saja, J. A. D.; Martínez, A. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 125-132.
- (270) Tjong, S. C.; Shen, J. S.; Li, R. K. Y. *Polymer* **1996**, *37*, 2309-2316.
- (271) Li, J. X.; Cheung, W. L.; Jia, D. *Polymer* **1999**, *40*, 1219-1222.
- (272) Broda, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3957-3964.
- (273) Meille, S. V.; Brückner, S. *Nature* **1989**, *340*, 455-457.
- (274) Romankiewicz, A.; Sterzynski, T.; Brostow, W. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 2086-2091.
- (275) Varga, J. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *104*, 79-87.
- (276) Varga, J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1986**, *31*, 165-172.
- (277) Lotz, B.; Wittmann, J. C. *J. Polym. Sci. B* **1986**, *24*, 1541 - 1558.
- (278) Scherrer, P. *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98-100.
- (279) Römpp, H., *Lexikon Chemie Band 1-6*. 10. Auflage ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1999.
- (280) Li, X.-M.; Yang, R.-J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 20-24.
- (281) Savides, C.; Granzow, A.; Cannelongo, J. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 2639-2652.
- (282) Tai, C. M.; Li, R. K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2718-2728.
- (283) Germer, S.; Piersma, A. H.; van der Ven, L.; Kamyschnikow, A.; Fery, Y.; Schmitz, H.-J.; Schrenk, D. *Toxicology* **2006**, *218*, 229-236.
- (284) Nachtigall, S. M. B.; Miotto, M.; Schneider, E. E.; Mauler, R. S.; Camargo Forte, M. M. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 990-999.
- (285) Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe
- (286) Huggett, C. *Fire Mater.* **1980**, *4*, 61-65.
- (287) CDCMP, C. f. t. p. e. <http://www.cdcmp.it>.
- (288) Krishnamoorti, R.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4097-4102.

- (289) Giannelis, E.; Krishnamoorti, R.; Manias, E., Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. In *Polymers in Confined Environments*, 1999; pp 107-147.
- (290) Hoffmann, B.; Kressler, J.; Stöppelmann, G.; Friedrich, C.; Kim, G. M. *Colloid. Polym. Sci.* **2000**, *278*, 629-636.
- (291) Hoffmann, B.; Dietrich, C.; Thomann, R.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 57-61.
- (292) Lim, Y. T.; Park, O. O. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 231-235.
- (293) Van Gorp, M.; Palmen, J. J. *Rheol. Bull.* **1998**, *67*, 5-8.
- (294) Lomellini, P. *Polymer* **1992**, *33*, 4983-4989.
- (295) Kulkarni, M. G.; Mashelkar, R. A. *Polymer* **1981**, *22*, 867-869.
- (296) R. T. Vanderbilt Company, I. *Mineral Fillers for Rubber, Kaolin Clay*.
- (297) Xanthos, M., Modification of Polymer Mechanical and Rheological Properties with Functional Fillers. In *Functional Fillers for Plastics*, Xanthos, M., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2005; pp 17-38.
- (298) mindat.org, The mineral and locality database. In Jolyon & Ida Ralph: 2008.
- (299) Golombowski, D. Extrusion von maßgeschneiderten thermoplastischen Nanocompositen auf der Basis von organophil modifizierten Schichtsilikaten. Dissertation, Universität Freiburg, 2002.
- (300) Hurlburt, P. K.; Plummer, D. T., US 6224846, **2001**.
- (301) Sasol. *Sasol Olefins & Surfactants*, 32.
- (302) Morales, E.; Ojeda, M. C.; Linares, A.; Acosta, J. L. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, *32*, 769-772.
- (303) Zannetti, R.; Celotti, G.; Fichera, A.; Francesconi, R. *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, *128*, 137-142.
- (304) Michler, G. H. *Physica Status Solidi (a)* **1995**, *150*, 185-200.
- (305) Kim, G.-M. Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen. Habilitation Theses, Martin-Luther-Universität of Halle-Wittenberg, Halle, 2007.
- (306) Kim, G.-M.; Michler, G. H.; Gahleitner, M.; Fiebig, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1391-1403.
- (307) Kim, G. M.; Michler, G. H. *Polymer* **1998**, *39*, 5699-5703.
- (308) Kim, G.-M.; Michler, G. H.; Gahleitner, M.; Mülhaupt, R. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 709-715.
- (309) Kim, G. M.; Michler, G. H. *Polymer* **1998**, *39*, 5689-5697.
- (310) Wong, S.-C.; Mai, Y.-W. *Polymer* **2000**, *41*, 5471-5483.
- (311) Starke, J. U.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Bucknall, C. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 1855-1860.
- (312) Pukánszky, B.; Es, M.; Maurer, F. H. J.; Vörös, G. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2350-2358.

- (313) Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.-P.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A. *Thermochim. Acta* **2001**, 367-368, 339-350.
- (314) Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R. *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75-96.
- (315) Wu, S. *Polymer* **1985**, 26, 1855-1863.
- (316) Wu, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 549-561.
- (317) Karger-Kocsis, J.; Kiss, L. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 254-262.
- (318) Karger-Kocsis, J.; Csikai, I. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 241-253.
- (319) Michler, G. H., *Kunststoff-Mikromechanik*. Carl Hanser Verlag: München, 1992; p 272-274.
- (320) Vincent, P. I. *Polymer* **1960**, 1, 425-444.
- (321) Beck, R. H.; Gratch, S.; Newman, S.; Rusch, K. C. *Poly. Lett.* **1968**, 6, 707-709.
- (322) Pavan, A.; Riccò, T. *J. Mater. Sci.* **1976**, 11, 1180-1182.
- (323) Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*. Appl. Sci. Publ.: London, 1977.
- (324) Jang, B. Z. Rubber Toughening of Crystalline Polymer. Dissertation, MIT Cambridge, 1982.
- (325) van der Wal, A.; Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40, 6067-6075.
- (326) Karger - Kocsis, J.; Kalló, A.; Szafner, A.; Bodor, G.; Sényei, Z. *Polymer* **1979**, 20, 37-43.
- (327) Jang, B. Z.; Uhlmann, D. R.; Sande, J. B. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2485-2504.
- (328) Hayashi, K.; Morioka, T.; Toki, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 411-418.
- (329) Liang, J. Z.; Li, R. K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 409-417.
- (330) van der Wal, A.; Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40, 6045-6055.
- (331) Gensler, R.; Plummer, C. J. G.; Grein, C.; Kausch, H. H. *Polymer* **2000**, 41, 3809-3819.
- (332) zu Putlitz, B.; Landfester, K.; H., F.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 500-503.
- (333) Negrete-Herrera, N.; Putaux, J.-L.; David, L.; Haas, F. D.; Bourgeat-Lami, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1567-1573.
- (334) Molnár, S.; Pukánszky, B.; Hammer, C. O.; Maurer, F. H. J. *Polymer* **2000**, 41, 1529-1539.
- (335) Borsig, E.; Ujhelyiová, A.; Mlynarčková, Z.; Kaempfer, D.; Mülhaupt, R.; Marcincin, A.; Berek, D. a. *Int. J. Polym. Mater.* **2007**, 56, 771 - 788.
- (336) Kaempfer, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polymer* **2002**, 43, 2909-2916.
- (337) Mlynarčková, Z.; Kaempfer, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; Borsig, E.; Marcincin, A. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 362-369.
- (338) Pavliková, S.; Thomann, R.; Reichert, P.; Mülhaupt, R.; Marcincin, A.; Borsig, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 604-611.
- (339) Zilg, C.; Dietsche, F.; Hoffmann, B.; Dietrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromolecular Symposia* **2001**, 169, 65-77.
- (340) Reichert, P.; Hoffmann, B.; Bock, T.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; Friedrich, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 519-523.

- (341) Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 176-180.
- (342) Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *275*, 8-17.
- (343) Xanthos, M., Talc. In *Functional Fillers for Plastics*, Xanthos, M., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2005; pp 207-220.
- (344) Informationen auf <http://de.wikipedia.org>, abgerufen am 14.07.2008
- (345) Informationen auf <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (346) Xanthos, M., Synthetic Clays. In *Functional Fillers for Plastics*, Xanthos, M., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2005; p 167.
- (347) Informationen auf <http://www.mineralienatlas.de>, abgerufen am 14.07.2008
- (348) Rybníková, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 1479-1486.
- (349) Rybníková, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 1479-1490.
- (350) De Medeiros, E.; Tocchetto, R.; de Carvalho, L.; Santos, I.; Souza, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *66*, 523-531.
- (351) Naiki, M.; Fukui, Y.; Matsumura, T.; Nomura, T.; Matsuda, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 1693-1703.
- (352) Ferrage, E.; Martin, F.; Boudet, A.; Petit, S.; Fourty, G.; Jouffret, F.; Micoud, P.; De Parseval, P.; Salvi, S.; Bourgerette, C.; Ferret, J.; Saint-Gerard, Y.; Buratto, S.; Fortune, J. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1561-1573.
- (353) Leong, Y. W.; Ishak, Z. A. M.; Ariffin, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3327-3336.
- (354) Zhang, H.; Berglund, L. A. *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 100-107.
- (355) van der Wal, A.; Mulder, J. J.; Thijs, H. A.; Gaymans, R. J. *Polymer* **1998**, *39*, 5467-5475.
- (356) Boyer, R. F., *History of Polymer Science and Technology*. Dekker Verlag: New York, 1982.
- (357) Streller, R. C.; Thomann, R.; Torno, O.; Mülhaupt, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 218-227.
- (358) Guerrica-Echevarría, G.; Eguiazábal, J. I.; Nazábal, J. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1213-1219.

Anhang

In den Kapiteln 5.1, 6.2.1 und 7.3.2.1 wurden die mechanischen Eigenschaften anhand von Pyramidendarstellungen relativ zur ungefüllten Matrix aufgetragen. In den folgenden Tabellen befinden sich die zugehörigen Absolutwerte der jeweiligen Proben.

Tabelle A1: Mechanische Eigenschaften Böhmit-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit mit einer Kristallitgröße von 4 nm..

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0070	pur extrudiert	1400 ± 60	1,9 ± 0,1
RS0078	10% DISPERAL SA V1	1740 ± 30	2,0 ± 0,1
RS0082	10% DISPERAL HBA V1	1850 ± 10	1,7 ± 0,1
RS0086	10% DISPERAL HSA V1	1860 ± 10	1,7 ± 0,1
RS0090	10% DISPERAL UA V1	1850 ± 10	1,4 ± 0,1
RS0098	10% DISPERAL P3	1840 ± 10	1,8 ± 0,1

Tabelle A2: Mechanische Eigenschaften Böhmit-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit mit einer Kristallitgröße von 8 nm..

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0070	pur extrudiert	1400 ± 60	1,9 ± 0,1
RS0080	10% DISPERAL SA V2	1880 ± 20	1,7 ± 0,1
RS0084	10% DISPERAL HBA V2	1900 ± 10	1,5 ± 0,1
RS0088	10% DISPERAL HSA V2	1870 ± 10	1,4 ± 0,1
RS0092	10% DISPERAL UA V2	1830 ± 20	1,4 ± 0,1

Tabelle A3: Mechanische Eigenschaften Böhmit-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit mit einer Kristallitgröße von 10 nm..

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0222	pur extrudiert	1480 ± 10	2,1 ± 0,1
RS0223	10% DISPERAL 10	1870 ± 10	1,7 ± 0,1
RS0324	pur extrudiert	1460 ± 50	1,7 ± 0,1
RS0325	10% DISPERAL 10 SA	1710 ± 30	1,8 ± 0,1
RS0326	10% DISPERAL 10 OA	1750 ± 10	2,0 ± 0,1

Tabelle A4: Mechanische Eigenschaften Böhmit-Nanocomposites auf der Basis CS-modifizierter Böhmit mit einer Kristallitgröße von 53 nm..

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0070	pur extrudiert	1320 ± 20	1,9 ± 0,1
RS0078	10% DISPERAL 60 HBA	1540 ± 10	2,4 ± 0,2
RS0082	10% DISPERAL 60 UA	1430 ± 10	2,2 ± 0,1

Tabelle A5: Mechanische Eigenschaften der EP548S-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS0261	pur extrudiert	1610 ± 20	4,5 ± 0,2
RS0262	10% DISPERAL 40	1530 ± 20	4,3 ± 0,2
RS0263	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1670 ± 20	2,3 ± 0,1
RS0264	10% Licomont AR504	1240 ± 20	3,9 ± 0,1
RS0265	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1500 ± 20	2,0 ± 0,1
RS0266	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	2040 ± 20	1,0 ± 0,1
RS0267	10% DISPERAL OS2	1230 ± 10	4,9 ± 0,1
RS0268	10% DISPERAL 40 OS2	1190 ± 10	5,7 ± 0,1
RS0269	10% DISPERAL 80 OS2	1180 ± 20	6,0 ± 0,2

Anhang

Tabelle A6: Mechanische Eigenschaften der EP548R-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS271	pur extrudiert	1550 ± 10	4,9 ± 0,1
RS272	10% DISPERAL 40	1490 ± 5	4,7 ± 0,4
RS273	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1620 ± 5	2,8 ± 0,2
RS274	10% Licomont AR504	1190 ± 20	3,8 ± 0,2
RS275	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1420 ± 10	3,0 ± 0,2
RS276	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	2050 ± 30	1,3 ± 0,1
RS277	10% DISPERAL OS2	1210 ± 20	5,7 ± 0,3
RS278	10% DISPERAL 40 OS2	1210 ± 10	6,2 ± 0,1
RS279	10% DISPERAL 80 OS2	1270 ± 30	6,7 ± 0,1

Tabelle A7: Mechanische Eigenschaften der EP440N-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS281	pur extrudiert	1240 ± 10	12,9 ± 1,3
RS282	10% DISPERAL 40	1450 ± 20	8,1 ± 0,9
RS283	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1480 ± 10	4,7 ± 0,1
RS284	10% Licomont AR504	1200 ± 20	6,4 ± 0,6
RS285	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1380 ± 10	4,7 ± 0,1
RS286	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1890 ± 10	2,2 ± 0,1
RS287	10% DISPERAL OS2	1240 ± 10	27,3 ± 5,9
RS288	10% DISPERAL 40 OS2	1200 ± 20	39,7 ± 0,3
RS289	10% DISPERAL 80 OS2	1200 ± 10	42,1 ± 0,4

Anhang

Tabelle A8: Mechanische Eigenschaften der iPP/Engage (80/20)-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS356	pur extrudiert	1080 ± 30	3,4 ± 0,1
RS357	10% DISPERAL 40	1290 ± 20	2,0 ± 0,1
RS358	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1390 ± 10	2,6 ± 0,1
RS359	10% Licomont AR504	1030 ± 10	1,9 ± 0,1
RS360	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1260 ± 20	2,0 ± 0,2
RS361	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1820 ± 20	1,6 ± 0,1
RS362	10% DISPERAL OS2	1090 ± 10	2,3 ± 0,1
RS363	10% DISPERAL 40 OS2	1080 ± 10	2,3 ± 0,1
RS364	10% DISPERAL 80 OS2	1050 ± 20	4,6 ± 0,3

Tabelle A9: Mechanische Eigenschaften der iPP/Surlyn (80/20)-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS346	pur extrudiert	1000 ± 30	3,2 ± 0,2
RS347	10% DISPERAL 40	1010 ± 20	1,8 ± 0,1
RS348	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1250 ± 10	1,4 ± 0,1
RS349	10% Licomont AR504	1030 ± 20	2,9 ± 0,4
RS350	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1220 ± 20	2,4 ± 0,2
RS351	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	1560 ± 10	1,6 ± 0,2
RS352	10% DISPERAL OS2	950 ± 10	1,3 ± 0,1
RS353	10% DISPERAL 40 OS2	980 ± 10	1,3 ± 0,1
RS354	10% DISPERAL 80 OS2	980 ± 10	1,5 ± 0,1

Tabelle A10: Mechanische Eigenschaften der iPP/PA (80/20)-Blends mit verschiedenen Füllstoffen.

Code	Probe	E-Modul [MPa]	Izod KSZ [kJ/m ²]
RS366	pur extrudiert	1500 ± 10	2,3 ± 0,1
RS367	10% DISPERAL 40	1730 ± 10	2,2 ± 0,1
RS368	10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	2160 ± 30	2,0 ± 0,2
RS369	10% Licomont AR504	1500 ± 10	1,4 ± 0,1
RS370	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40	1620 ± 20	1,5 ± 0,1
RS371	10% Licomont AR504 10% DISPERAL 40 5% MeODA (260307)	2170 ± 50	1,2 ± 0,1
RS372	10% DISPERAL OS2	1800 ± 10	1,2 ± 0,1
RS373	10% DISPERAL 40 OS2	1720 ± 10	2,0 ± 0,1
RS374	10% DISPERAL 80 OS2	1680 ± 10	1,9 ± 0,1