

**Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und  
nicht leitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in  
zähmodifizierten Polymerblends**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

vorgelegt von  
**Olaf Meincke**  
aus Moers

Freiburg i. Br. 2003



Dekan: Prof. Dr. P. Gräber

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Dr. C. Friedrich

Referent: Prof. Dr. Dr. C. Friedrich

Korreferent Prof. Dr. R. Mülhaupt

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 10. Juli 2003



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1999 bis Mai 2003 am Institut für Makromolekulare Chemie und am Freiburger Materialforschungszentrum in Freiburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. C. Friedrich angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. C. Friedrich für die Betreuung und Diskussionsbereitschaft sowie für die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Mülhaupt danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine Ratschläge sowie für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Der Firma Bayer AG, Dormagen, danke ich für die zur Verfügung gestellten Materialien. Den Herren Dr. Holger Warth und Dr. Marc Vathauer danke ich speziell für ihr fortwährendes Interesse an meiner Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Hans Weickmann, Kurt Mattes, Benjamin Grimminger und Heidi Kropfinger möchte ich für ihr Engagement danken, das sie im Rahmen ihrer Mitarbeiterpraktika aufgebracht haben.

Herrn Dr. Ralf Thomann danke ich für die Hilfe bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung meiner Proben.

Unter meinen Kollegen am Freiburger Materialforschungszentrum möchte ich mich besonders bei Ulrich Matthes, Dirk Kaempfer, Hansjörg Nitz und Andreas Wollny für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche an dem „ZSK“ bedanken. Herrn

Wolfgang Schemionek danke ich für seine Unterstützung in allen technischen Fragestellungen.

Sandra S. Steinmann, Stefan *Elvis* Trinkle, Dirk Schulze und Kurt Mattes danke ich für die angenehme Atmosphäre im Büro 2018 und die angeregten Diskussionen sowohl fachlicher als auch privater Art. Darüber hinaus danke ich den Rheologen Wenke Fräßdorf, Konrad Fuchs, Jens Eler und Martin Kühne für die Gesprächsbereitschaft in und außerhalb der Kaffecke.

Frau Beate Gloderer danke ich für ihre Geduld bei meinen Arbeiten in ihrem „Reich“: Scale-up.

Stellvertretend für die Verwaltung des FMF möchte ich mich bei Frau Dr. Meisen, Frau Kuhl und Frau Weis bedanken, die stets hilfsbereit und freundlich waren.

Meinen Eltern danke ich sehr herzlich für die Ermöglichung meines Studiums und die fortwährende Unterstützung.

Meiner Verlobten Cordula Hahn danke ich für ihre moralische Unterstützung vor allem während der Zusammenschrift dieser Arbeit und während der Phase der Jobsuche.

## Veröffentlichungen

“Viscoelastic Properties of Polystyrene Nanocomposites Based on Layered Silicates”

O. Meincke, B. Hoffmann, C. Dietrich, C. Friedrich

*Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204 (5-6), 823.

“Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Carbon-Nanotube Filled Polyamide-6 and its blends with Acrylonitrile/Butadiene/Styrene”

O. Meincke, H. Weickmann, D. Kaempfer, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth

*Polymer* **2003**, eingereicht

Patent:

„Polyamid/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blends mit Nanofibrillen als Leitfähigkeitsadditiv“

O. Meincke, C. Friedrich, R. Mülhaupt, M. Vathauer, H. Warth, D. Wittmann

eingereicht in Deutschland

## Vorträge

Polymerblends mit Cokontinuierlicher Morphologie am Beispiel von Polyamid-6/ABS-Blends“

O. Meincke, C. Friedrich

9. FMF-Kolloquium, November 2000, Breisach

„Mechanical and Morphological Properties of Compatibilized Nylon-6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends”

O. Meincke, C. Friedrich

17th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Mai 2001, Montreal, Kanada

“Selektiv gefüllte Polyamid/ABS-Blends: Elektrische Leitfähigkeit und Mechanische Modifizierung“

O. Meincke, C. Friedrich

11. FMF-Kolloquium, Oktober 2002, Titisee

## **Poster**

„Mechanical and Morphological Properties of Compatibilized Nylon-6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends“

O. Meincke, C. Friedrich

16th Annual meeting of the Polymer Processing Society, Juni 2000, Shanghai, China

„Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Polyamid/Acrylnitril-Butadien-Styrol Blends“

O. Meincke

Doktorandenkurs der Bayer AG, August 2001, Leverkusen



## Inhaltsverzeichnis

	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>17</b>
1.1	Mehrphasige polymere Werkstoffe - Polymerblends.....	17
1.1.1	Morphologien von Polymerblends.....	17
1.1.2	Schlagzäh-Modifizierung von Polyamiden.....	19
1.1.3	Polyamid-6/acrylnitril-butadien-styrol Blends.....	21
1.1.4	Polycarbonat/ABS-Blends.....	22
1.2	Gefüllte Polymere.....	23
1.2.1	Nanocomposite auf Schichtsilikatbasis.....	24
1.2.2	Kohlenstoff Nanoröhren (Kohlenstoff Nanotubes).....	29
<b>2</b>	<b>Problemstellung.....</b>	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>Elektrisch leitfähige Nanocomposite und Blends.....</b>	<b>39</b>
3.1	Einleitung.....	39
3.2	Kohlenstoff Nanotube und Leitruß gefülltes Polyamid-6.....	40
3.2.1	Morphologie von NT-gefülltem PA-6.....	41
3.2.2	Spezifischer Widerstand von Ruß und Nanotube-gefülltem PA-6.....	42
3.2.3	Rheologie.....	43
3.2.4	Mechanische Charakterisierung der Polyamid-Composite.....	45
3.3	Leitfähige Polyamid-6/ABS-Blends.....	47
3.3.1	Morphologie.....	49
3.3.2	Spezifischer Widerstand von selektiv gefüllten PA-6/ABS-Blends.....	50
3.3.3	Mechanische Charakterisierung der Ruß und Nanotube gefüllten Polyamid-6/ABS-Blends.....	51
3.4	Einfluß der Blend-Zusammensetzung auf die Eigenschaften von Polyamid- 6/ABS-Blends.....	54
3.4.1	Spezifischer Widerstand der Blends PANTx-ABS-y.....	56
3.4.2	Zug-Dehnungs Eigenschaften der Blends PANTx-ABS-y.....	57
3.4.3	Kerbschlagzähigkeiten der Blends PANTx-ABS-y.....	62
3.5	Kohlenstoff Nanotube gefülltes Polycarbonat.....	66
3.5.1	Spezifischer Widerstand von NT-gefülltem Polycarbonat.....	66
3.5.2	Mechanische Charakterisierung der Proben PCNT-x.....	68
3.6	Leitfähige Polycarbonat/ABS-Blends.....	70

3.6.1	Spezifischer Widerstand der NT-gefüllten Polycarbonat/ABS-Blends .....	72
3.6.2	Mechanische Charakterisierung der Proben PCNTx-ABS-y .....	72
3.7	Zusammenfassung .....	77
<b>4</b>	<b>Mechanische Verstärkung der PA-6-Phase in PA-6/ABS-Blends .....</b>	<b>81</b>
4.1	Schichtsilikat- und Talk-gefülltes PA-6 .....	81
4.2	Schichtsilikat- und Talk-gefüllte PA-6/ABS-Blends .....	87
4.3	Nanowhisker-gefüllte PA-6/ABS-Blends .....	92
4.4	Zusammenfassung .....	98
<b>5</b>	<b>ABS-Nanocomposite in PA-6/ABS-Blends .....</b>	<b>101</b>
5.1	W75- und ODA-modifiziertes ME100 als Füllstoff für SAN .....	101
5.1.1	Morphologie der SAN-Composite .....	103
5.1.2	Mechanische Charakterisierung der SAN-Composite .....	104
5.2	SAN-Nanocomposite via Emulsionspolymerisation .....	106
5.2.1	Morphologie der SAN-Nanocomposite .....	108
5.2.2	Mechanische Eigenschaften der SAN-Nanocomposite .....	108
5.2.3	Ergebnisse der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) .....	110
5.3	ABS-Nanocomposite auf Basis der EP-SAN-x .....	111
5.4	Schichtsilikat-gefüllte PA-6/ABS-Blends auf Basis der EP-SAN-x .....	115
5.5	Einfluß des Kautschukgehalts auf die mechanischen Eigenschaften von Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends .....	123
5.6	Zusammenfassung .....	128
<b>6</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion .....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>145</b>
7.1	Verwendete Materialien .....	145
7.2	Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten Polyamide .....	146
7.3	Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6/ABS-Blends .....	148
7.4	Herstellung der NT-gefüllten Polycarbonate .....	149
7.5	Herstellung der Nanotube gefüllten PC/ABS-Blends .....	150
7.6	Herstellung der Probenkörper .....	151
7.7	Quellung des Schichtsilikats .....	153
7.8	Herstellung von Schichtsilikat und Talk gefülltem PA-6 .....	154
7.9	Herstellung von Schichtsilikat gefüllten PA-6/ABS-Blends .....	155
7.10	Herstellung der Nanowhisker gefüllten PA-6/ABS-Blends .....	156
7.11	Herstellung der W75 und ODA gefüllten SAN .....	156

7.12	Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril .....	158
7.13	Herstellung der SAN-Nanocomposite .....	158
7.14	Herstellung der ABS-Nanocomposite.....	160
7.15	Herstellung der EP-SAN-x gefüllten PA-6/ABS-Blends .....	162
<b>8</b>	<b>Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>165</b>
8.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	165
8.2	Atmosphären-Raster-Elektronenmikroskopie (ESEM) .....	166
8.3	spezifischer elektrischer Widerstand .....	166
8.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	167
8.5	Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) .....	167
8.6	Zug-Dehnungs Versuche .....	167
8.7	Kerbschlagzähigkeit (ISO 180/1A) .....	169
8.8	Rheologie .....	170
8.9	Zeta-Sizer.....	170
<b>9</b>	<b>Kurzzusammenfassung .....</b>	<b>171</b>
<b>10</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>173</b>
<b>11</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>175</b>



## Abkürzungsverzeichnis

<b>ABS</b>	Acrylnitril-Butadien-Styrol
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
<b>AIBA</b>	2,2'-Azobis(isobutylamidine-hydrochlorid)
<b>cm</b>	Zentimeter
<b>DMA</b>	Dynamisch mechanische Analyse
<b>ESEM</b>	Environmental Scanning Electron Microscopy
<b>F</b>	Kraft
<b>g</b>	Gramm
<b>G</b>	Schermodul
<b> G* </b>	Betrag des komplexen Moduls
<b>G(t)</b>	Relaxationsfunktion
<b>G'</b>	Speichermodul
<b>G''</b>	Verlustmodul
<b>Gew.-%</b>	Gewichtsprozent
<b>GPC</b>	Gelpermeationschromatographie
<b>HIPS</b>	High Impact Polystyrol
<b>IPB's</b>	Interpenetrierende Polymerblends
<b>ISO</b>	International Standards Organization
<b>kg</b>	Kilogramm
<b>KSZ</b>	Kerbschlagzähigkeit
<b>L/D</b>	Verhältnis aus Länge und Durchmesser
<b>MA</b>	Maleinsäureanhydrid
<b>min</b>	Minute
<b>ml</b>	Milliliter

<b>MMA</b>	Methylmethacrylat
<b>Mn</b>	zahlengemittelttes Molekulargewicht
<b>Mw</b>	massengemittelttes Molekulargewicht
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	Polydispersität
<b>MWCNT</b>	multi-walled carbon nanotubes
<b>nm</b>	Nanometer
<b>NT</b>	Kohlenstoff Nanotubes
<b>PA</b>	Polyamid
<b>PA-6</b>	Polyamid-6
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>PS</b>	Polystyrol
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>SAN</b>	Poly(styrol-co-Acrylnitril)
<b>SMA</b>	Poly(styrol-co-maleinsäure anhydrid)
<b>SWCNT</b>	single-walled carbon naotubes
<b>T</b>	absolute Temperatur
<b>t</b>	Zeit
<b>tan δ</b>	Verlustfaktor
<b>TEM</b>	Transmissions-Elektronenmiskroskopie
<b>Temp.</b>	Temperatur
<b>T<sub>g</sub></b>	Glastemperatur
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>U/min</b>	Umdrehungen pro Minute

**WAXS**      Wide Angle X-Ray Scattering (Weitwinkelröntgenstreuung)

$\Omega$           Ohm

$\omega$           Kreisfrequenz

$\delta$           Phasenverschiebung

$\phi$           Volumenbruch

$\mu\text{m}$         Micrometer

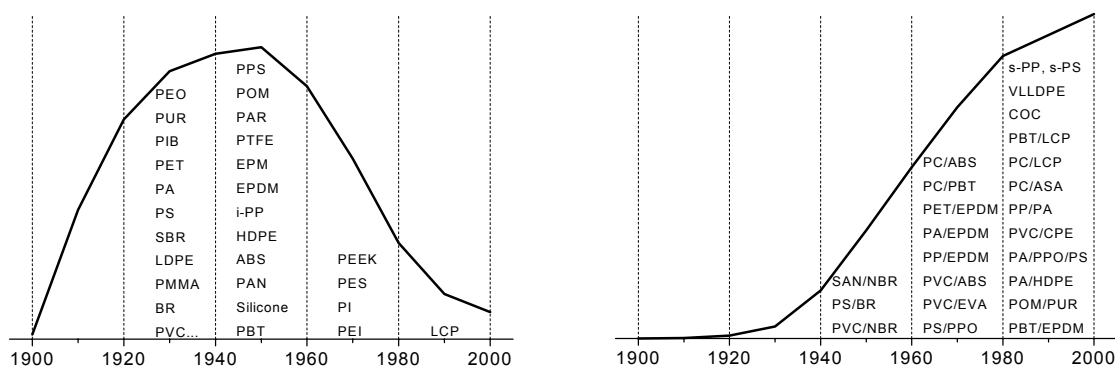




# 1 Einleitung

## 1.1 Mehrphasige polymere Werkstoffe - Polymerblends

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden die Polymereigenschaften weitgehend durch die Wahl der Monomerbausteine und Polymerisationsverfahren variiert. Für neuartige Anwendungen wurden vollständig neue Polymere entwickelt. Heute sind preisgünstige Polymere basierend auf neuen Monomeren nicht mehr in Sicht. Statt dessen gewinnt die Herstellung mehrphasiger, polymerer Multikomponentensysteme auf Basis der bekannten Monomere und Polymere ständig an Bedeutung. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 1-1 dargestellt.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1-1:** *Kunststoffentwicklung im Wandel: von neuen Polymeren auf Basis neuer Monomerbausteine (links) zu neuen Polymerblends und Materialverbunden (rechts).*

Die Entwicklung von Blendsystemen zielt auf die Erzeugung von Eigenschaftssynergien ab. Die angestrebten Polymerlegierungen sollen die positiven Eigenschaften beider Komponenten vereinigen oder sogar darüber hinausgehende synergetische Effekte zeigen.<sup>[2]</sup> Zu den Eigenschaften, die durch Legierungsbildung vorrangig verbessert werden sollen, fallen Zähigkeit, erhöhte Härte und Steifigkeit, bessere Wärmeformbeständigkeit sowie geringere Wasseraufnahme.

### 1.1.1 Morphologien von Polymerblends

In einem mehrphasigen Blend werden die mechanischen Eigenschaften nicht ausschließlich durch die der Einzelkomponenten bestimmt, sondern werden auch sehr stark durch die Morphologie des Blends beeinflusst. Die mechanischen

Eigenschaften eines Blends mit Kugelmorphologie unterscheiden sich signifikant von denen eines Blends mit kokontinuierlicher Morphologie.

Eine Zähmodifizierung spröder Polymere wird z.B. häufig durch Einlagerung disperser Elastomermikrophasen (Kugelmorphologie) erreicht. Die Bildung von Mikrorissen wird durch Spannungskonzentration an den Elastomermikrophasen initiiert. Das Wachstum der Mikrorisse wird dabei gleichzeitig durch die gute Adhäsion an der Grenzfläche so beschränkt, daß keine vorzeitige makroskopische Reißausbildung erfolgen kann.<sup>[3,4]</sup> Die Schlagenergie wird durch eine Potenzierung der Mikrorißbildung gegenüber dem unmodifizierten Material verbraucht. Mikrorißbildung findet in einem größeren und kontrollierteren Ausmaß statt. Dieses „Multiple-Crazing“ ist typisch für elastomermodifizierte spröde Materialien, die eine Kugelmorphologie aufweisen. Beispiele sind schlagzähes Polystyrol (HIPS) und Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS).<sup>[5,6]</sup>

Im Gegensatz zur Kugelmorphologie zeichnet sich die kokontinuierliche Morphologie dadurch aus, daß beide Phasen kontinuierlich vorliegen. Es existiert weder eine untergeordnete, dispergierte Komponente, noch eine eigenschaftsdominierende Matrix.<sup>[7]</sup> Eine einfache Vorstellung über die kokontinuierliche Anordnung der Phasen geht davon aus, daß man sich innerhalb jeweils einer Phase durch den Blend bewegen kann, ohne die andere durchqueren zu müssen. Solche raumgreifenden kokontinuierliche Morphologien werden im Zusammenhang mit Polymerblends auch als „Interpenetrating Polymer Blends“ (IPB's) bezeichnet.<sup>[8]</sup> Die kokontinuierliche Morphologie ist von besonderem Interesse, da die Eigenschaften beider Blendkomponenten gleichermaßen zu den Eigenschaften des Blends beitragen. Darüber hinaus wurde über synergetische Verbesserungen der Materialeigenschaften, wie z.B. der mechanischen Eigenschaften<sup>[9,10]</sup>, der Leitfähigkeit<sup>[11,12]</sup> oder der Permeabilität<sup>[13]</sup> berichtet, die auf den Netzwerkcharakter dieser Struktur zurückzuführen sind.

Eine kokontinuierliche Morphologie kann sich im Zusammensetzungsbereich des Phaseninversionspunkts, dem Punkt, an dem die matrixbildende Phase zur dispersen Phase wird und umgekehrt, ausbilden. Sie stellt eine Nichtgleichgewichtsmorphologie dar, die stabilisiert werden muß. Dies wird durch den Einsatz geeigneter Phasenvermittlers erzielt.

Ein Phasenvermittler befindet sich präferentiell an der Phasengrenzfläche der beiden Blendkomponenten. Dabei kommt es zur Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen den Blendkomponenten.<sup>[11-13]</sup> Außerdem verhindert der Phasenvermittler durch sterische Stabilisierung die Koaleszenz der Blenddomänen.<sup>[14-17]</sup> Der Phasenvermittler kann entweder ein Blockcopolymer oder auch ein Pfropfpolymer sein, welches bei der Polymerverarbeitung zugesetzt wird oder sich in situ während der Verarbeitung bildet (reaktive Kompatibilisierung).

Kürzlich wurde gezeigt, daß eine cokontinuierliche Morphologie auch durch das selektive Füllen einer Blendkomponente stabilisiert werden kann. Steinmann et al. haben PS/PMMA-Blends untersucht, in welchen die PMMA-Phase selektiv mit Glaskugeln im Nanometerbereich gefüllt war.<sup>[18]</sup> Es wird beschrieben, daß der Füllstoff nicht nur die cokontinuierliche Morphologie im Bereich des Phaseninversionspunktes stabilisiert, sondern auch den Zusammensetzungsbereich, in welchem die Phaseninversion beobachtet wird, verbreitern kann.

### 1.1.2 Schlagzäh-Modifizierung von Polyamiden

Polyamide finden heute in zahlreichen technischen Bereichen Anwendung. Hohe Steifigkeit, gute chemische Beständigkeit, Abriebfestigkeit, hohe Schmelzpunkte, sowie Zähigkeit machen ihr Eigenschaftsprofil aus. Deshalb werden Polyamide heutzutage in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt. Dazu gehören u. a. Konstruktionsteile im Motorraum von Kraftfahrzeugen und Bauteile der Elektroindustrie. In anderen Anwendungen stellt sich jedoch heraus, daß Rißbildung in Polyamiden schnell zum mechanischen Versagen führt und daß Polyamide bei tiefen Temperaturen spröde werden.<sup>[19]</sup> Diese Eigenschaften limitieren den Einsatz von Polyamiden in einigen Anwendungsgebieten. Die Verbesserung der Schlagzähigkeit gerade bei tiefen Temperaturen stand deshalb bereits zu Beginn der 1960'er Jahre im Mittelpunkt des industriellen Interesses.

Ein britisches Patent beschreibt die Modifizierung von PA-6,6 durch Poly(ethen-co-acrylsäure)-Copolymere bzw. Poly(ethen-co-methacrylsäure)-Copolymere, die als Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 5 µm in der Polyamid-Matrix dispergiert vorliegen.<sup>[20]</sup> Es wurde beobachtet, daß die Schmelzviskosität dieser Blends deutlich größer war als die Schmelzviskosität der Einzelkomponenten. Dies deutet darauf hin, daß eine Reaktion zwischen dem Polyamid und der Säurefunktion

des Copolymers stattgefunden hat. Die IZOD-Kerbschlagzähigkeit wurde jedoch nur mäßig erhöht. In der Folgezeit wurden zahlreiche Ansätze zur Schlagzähmodifizierung von Polyamiden in diversen Patenten beschrieben. Hierzu gehören der Einsatz von Ethen-Terpolymeren mit Hydroxyl- oder Epoxid-Gruppen,<sup>[21]</sup> Pfropfung von Carbonsäure enthaltenden Copolymeren auf Elastomer-Partikel, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurden,<sup>[22]</sup> sowie Carbonsäure- und Carbonsäureanhydrid-enthaltende Elastomere, die mit den Amino-Endgruppen der Polyamide reagieren und zu einer deutlichen Erhöhung der Schlagzähigkeit führen.<sup>[23]</sup>

Die Anwesenheit von Anhydrid-Gruppen (oder anderer reaktiver funktioneller Gruppen) im Elastomer dient zwei Zwecken. Durch Reaktion mit den Amino-Endgruppen des Polyamids entstehen Polyamid-Pfropfpolymere an der Oberfläche der Elastomer-Partikel. Dadurch wird die Grenzflächenspannung zwischen Elastomer-Phase und Polyamid-Phase reduziert und gleichzeitig die Koaleszenz von Partikeln unterdrückt. Beide Effekte sorgen dafür, daß eine stabile Feinverteilung von Elastomer-Partikeln in einer Polyamid-Matrix stattfindet. Durch Bildung der Pfropf-Polymere an der Oberfläche der Elastomer-Partikel wird außerdem die Adhäsion zwischen den Phasen erhöht. Das begünstigt die mechanische Spannungsübertragung zwischen den Polymerphasen.

Als Elastomere werden unter anderem Kern-Schale Systeme eingesetzt, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden und typischerweise aus einem weichen Kern vernetzten Polybutadiens oder aus n-Butyl-Acrylat-Copolymeren bestehen und eine Schale von Methylmethacrylat- oder Styrol-Copolymeren besitzen. Der Durchmesser dieser Partikel liegt in der Regel zwischen 0,1 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Um einen positiven Einfluß auf die Schlagzähigkeit des Polyamids zu erzielen, ist es notwendig, daß eine hinreichende Wechselwirkung zwischen der Partikelschale und der Polyamid-Matrix besteht. Weder Poly(styrol-co-acrylnitril) noch Poly(methylmethacrylat) sind in Polyamiden löslich. Deshalb ist eine Modifizierung dieser Kern-Schale-Systeme notwendig, um die Schlagzähigkeit von Polyamiden zu erhöhen. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht in der direkten Modifizierung der Schale der Elastomer-Partikel durch Einführung funktioneller Gruppen, die mit Polyamiden reagieren können, eine zweite Möglichkeit ist der Zusatz eines modifizierten Polymers, in dem die Schale der Partikel löslich ist und welches funktionelle Gruppen

besitzt, die zu einer Reaktion mit Polyamiden befähigt sind. Diese Möglichkeit der Schlagzähmodifizierung von Polyamiden wird in PA-6/Poly(acrylnitril-butadien-styrol) Blends (PA/ABS-Blends) realisiert.

### 1.1.3 Polyamid-6/acrylnitril-butadien-styrol Blends

ABS besteht aus einer Poly(styrol-co-acrylnitril) (SAN) Matrix und darin dispergierten Polybutadien-Kautschukpartikeln. Die Kautschukpartikel besitzen einen Poly(butadien)-Kern und eine auf die Poly(butadien)-Ketten gepfropfte Poly(styrol-co-acrylnitril)-Schale, die eine gute Anbindung an die SAN-Matrix gewährleistet. Das einfache Mischen von Polyamiden und ABS führt allerdings nicht zu Materialien mit erhöhter Schlagzähigkeit, denn es findet keine Anbindung der ABS-Phase an die Polyamid-Phase statt.<sup>[24]</sup> Um dies zu erreichen ist der Einsatz von Phasenvermittlern notwendig. Als Phasenvermittler kommen Polymere in Betracht, die in der SAN-Phase des ABS löslich sind und funktionelle Gruppen aufweisen, die mit den Polyamid-Ketten reagieren können. Die funktionelle Gruppe kann auch in diesem Falle wieder eine Anhydrid-Funktion sein, es werden aber auch Phasenvermittler beschrieben, die z.B. Glycidyl-methacrylat-Gruppen besitzen.<sup>[25]</sup> Als besonders geeignet hat sich Maleinsäureanhydrid (MA) erwiesen. In SAN lösliche Copolymere von MA wurden deshalb als Phasenvermittler eingehend untersucht.<sup>[26-28]</sup> Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)-Copolymere (SMA) mit einem MA-Gehalt zwischen 14% und 30% werden als besonders geeignet beschrieben.<sup>[27]</sup> Die Anhydrid-Komponente der SMA ist zur Reaktion mit einer Amino-Endgruppe des Polyamids befähigt und durch die Bildung von Imid-Gruppen wird das Polyamid kovalent an SMA gebunden (Abbildung 1-2).

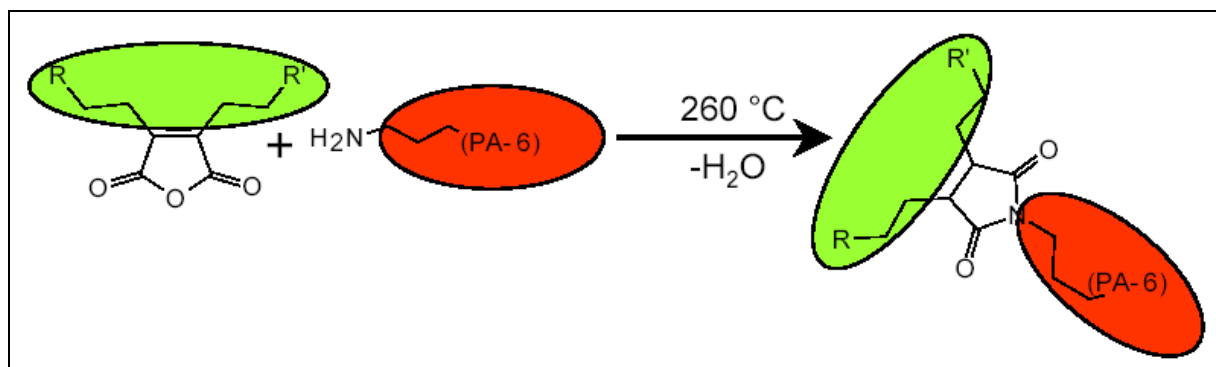


Abbildung 1-2: Reaktion des SMA mit der Amino-Endgruppe des PA-6 bei Extrusionsbedingungen (reaktive Kompatibilisierung).

Durch die beschriebene Reaktion wird der Phasenvermittler unter Extrusionsbedingungen in situ gebildet. Es handelt sich um ein Pfropfpolymer, dessen Rückgrat verträglich mit der ABS-Phase ist und der kovalent an das Polyamid angebunden ist. Der Phasenvermittler befindet sich vorzugsweise an der Phasengrenzfläche zwischen der PA-6 Phase und der ABS-Phase (Abbildung 1-3).

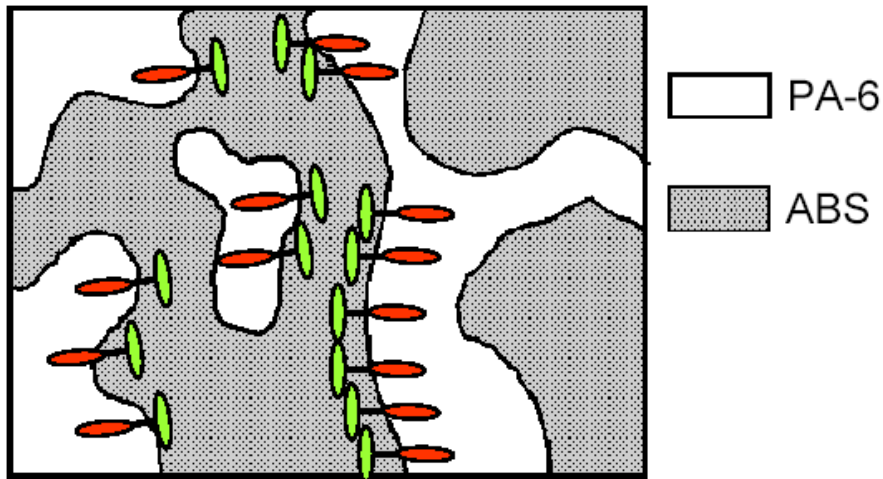


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Phasenvermittlers

#### 1.1.4 Polycarbonat/ABS-Blends

Blends aus Polycarbonat und ABS sind eine weitere auch industriell wichtige Klasse an technischen Polymerblends. Sie werden vor allem im Automobilbau und in der Elektro- und Datentechnik eingesetzt. Im Gegensatz zu PA/ABS-Blends handelt es sich bei PC/ABS-Blends um ein teilverträgliches System. Die beiden unterschiedlichen Basispolymere bilden eine zweiphasige Matrix, die allerdings eine gute physikalische Wechselwirkung zwischen den Phasen aufweisen.<sup>[30]</sup> Der Einsatz eines Phasenvermittlers ist deshalb nicht notwendig. PC/ABS-Blends zeigen eine erhöhte Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit bei guter Verarbeitbarkeit.<sup>[29]</sup> Die Kältezähigkeit von PC/ABS-Blends wird von keinem der beiden Blendkomponenten auch nur annähernd erreicht. Polycarbonat verleiht den Blends eine hohe Zähigkeit bei Raumtemperatur sowie eine hohe Wärmeformbeständigkeit, ABS bringt die gute Spannungsrißbeständigkeit und Verarbeitbarkeit. PC/ABS-Blends weisen außerdem eine außergewöhnliche Kerbschlagzähigkeit auf, die bis zu einer Temperatur von  $-30\text{ °C}$  erhalten bleibt. Dieser Effekt ist im Wesentlichen auf

die Morphologie des Blendsystems zurückzuführen. Polycarbonat bildet die Matrix, in der SAN-Bereiche vorliegen, in welchen wiederum Kautschukpartikel dispergiert sind. Diese Morphologie führt bei mechanischer Beanspruchung zu einem Deformationsverhalten, das anstelle von Crazings, wie bei den Einzelkomponenten, von Scherdeformation dominiert wird.<sup>[30-31]</sup>

## 1.2 Gefüllte Polymere

Neben der Möglichkeit, neue polymere Werkstoffe durch Mischen von bekannten Polymeren herzustellen, können bestehende Polymere auch durch den Zusatz anorganischer Füllstoffe modifiziert werden. Diese Füllstoffe führen zu einer Veränderung der Materialeigenschaften des Polymers.<sup>[32]</sup> Durch gezielte Wahl des Füllstoffes lassen sich die mechanischen Eigenschaften des Polymers verbessern. Großen Einfluß auf die Eigenschaften des gefüllten Polymers hat das L/D-Verhältnis (Aspektverhältnis) des Füllstoffes.<sup>[33]</sup> Schichtsilikate wie Talk und Glimmer haben oblate (plättchenförmige) Partikel und weisen damit ein relativ großes L/D-Verhältnis von 5 - 50 auf. Kationenaustauschfähige Schichtsilikate (z. B. Hectorit, Montmorillonit) zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei richtiger Verarbeitung in einzelne Schichten aufgespalten werden können. Durch diese Exfolierung wird das Aspektverhältnis im Vergleich zu Talk oder Glimmer deutlich erhöht. Füllstoffe mit hohem L/D-Verhältnis versteifen Polymermatrizes gewöhnlich stärker als Füllstoffe mit geringerem Aspektverhältnis.<sup>[34]</sup> Eine angelegte mechanische Spannung wird von der Matrix aufgenommen und auf den Zusatzstoff übertragen. Je größer das Aspektverhältnis des Füllstoffs ist, desto besser kann die durch die Spannung verursachte Energie abgeführt werden.<sup>[34]</sup> Eine Beschichtung der Füllstoffpartikel mit organischen Kupplungsreagenzien kann die Verträglichkeit mit der Matrix und damit die Verarbeitbarkeit und auch die resultierenden mechanischen Eigenschaften verbessern.<sup>[35,36]</sup> So kann z.B. durch die Reaktion von aminosilanbeschichteten Füllstoffpartikeln mit Polyestern oder Polyamiden die Phasenbindung deutlich verbessert werden. Tabelle 1-1 faßt einige Füllstoffe und deren Eigenschaften zusammen.<sup>[34-39]</sup>

Tabelle 1-1 Füllstoffe für Polymere, Eigenschaften und Anwendung

Füllstoff	Partikelform und Aspektverhältnis	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Oberflächen-spannung (mN/m)	Oberflächen-beschichtung	Polymermatrix
Calciumcarbonat (Kalkstein)	Würfel ~1	2,7	200	Silane, Titanate	Polyolefine, PU UP- und Epoxy-Harze
Talk (Schichtsilikat)	Plättchen 5-100	2,8	120	keine	Polyolefine
Glimmer (Schichtsilikat)	Plättchen 5-100	2,9	2400	Silane, Titanate	Polyolefine
Wollastonit (Kettensilikat)	Nadeln >10	-	-	Silane, Titanate	Polyolefine
Glaskugeln	Kugeln 1	2,5	1200	Silane, Titanate, Cr-Komplexe Zr-Aluminate	Polyolefine
Bariumsulfat (Schwerspat)	Quader 1,4-4	4-5	-	-	Polyolefine
Kaolin (Schichtsilikat)	Plättchen 5-100	2,6	500	Silane, Titanate	Nylon6/6, PP, "Papier"
Montmorillonit (Schichtsilikat)	Plättchen 100-1000	2,8	-	hydrophobe Quellungsmittel	PA-6, PS, PMMA, ATBN

### 1.2.1 Nanocomposite auf Schichtsilikatbasis

Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der Füllstoffe für Polymere sind die Nanocomposite.<sup>[40-48]</sup> Hierbei handelt es sich um Composite von anorganischen Füllstoffen mit einem großen Aspektverhältnis, bei denen wenigstens eine Dimension im Nanometerbereich liegt. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von 5 - 10 Gew.-% kann dies zu einer deutlichen Versteifung der Polymermatrix führen. Bei Verwendung klassischer Füllstoffe werden diese Versteifungseffekte erst bei Füllstoffkonzentrationen von 30 - 70 Gew.-% realisiert. Als Nanofüllstoffe wurden gefällte Silikate<sup>[49]</sup> oder Silicium-Titandioxid, welche durch Sol-Gel-Prozesse hergestellt werden<sup>[50-59]</sup>, Whisker<sup>[61-66]</sup>, Zeolithe<sup>[67]</sup>, und andere<sup>[69]</sup> verwendet. Die kommerzielle Nutzung von Nanopartikeln mit hohem Aspektverhältnis scheiterte bislang aber an der eingeschränkten Verfügbarkeit, hohen Kosten, möglicher Gesundheitsgefährdung, z. B. durch Asbestose, und der damit verbundenen schwierigen Handhabung von z. B. Nanowiskern. Quellfähige, organophile Schichtsilikate, die erst bei Schereinwirkung während der Polymerverarbeitung anisotrope Nanofüllstoffe bilden und effiziente Verankerung der Nanofüllstoffe in der



Polymermatrix ermöglichen, bieten attraktive Chancen für die Erzeugung von neuartigen Nanocompositen.<sup>[70]</sup> Durch die Aufspaltung der Schichten werden Partikel mit einer Länge von einigen hundert Nanometern und einer Dicke von weniger als 50 nm (im Idealfall 1 nm) erzeugt. Abbildung 1-4 zeigt einen schematischen Überblick über die Dispergierungs- und Verteilungsmöglichkeiten der Schichtsilikate in der Polymermatrix. Dabei unterscheidet man drei Möglichkeiten:

- a) Das Schichtsilikat liegt wie ein klassischer Füllstoff in der Polymermatrix vor.
- b) Das Schichtsilikat liegt interkaliert in der Polymermatrix vor, d.h. der Abstand zwischen den Schichten des Silikats ist aufgeweitet, die Schichten liegen aber stapelweise übereinander, so daß noch ein Schichtabstand detektiert werden kann
- c) Einzelne Schichten sind in der Polymermatrix homogen dispergiert und es ist keine reguläre Schichtabfolge mehr zu detektieren.

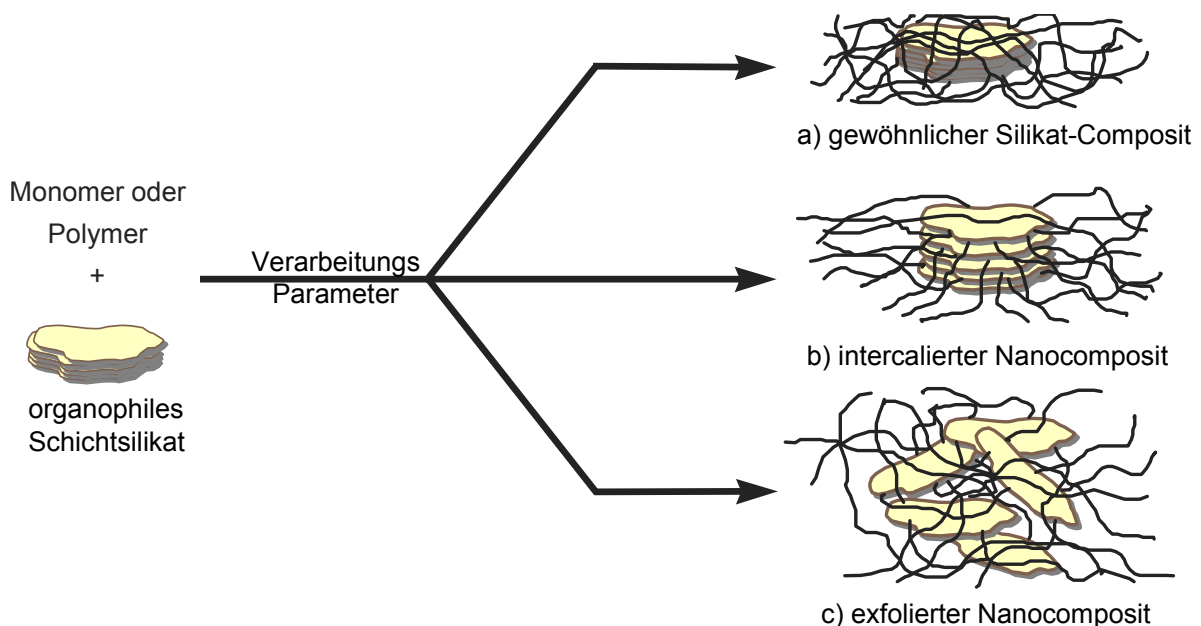


Abbildung 1-4: Überblick über die Verteilungsmöglichkeiten der Silikatschichten in Compositen und Nanocompositen.<sup>[71]</sup>

Als Grundlage für die Herstellung organophiler Schichtsilikate dienen häufig kationenaustauschfähige Tonminerale. Das bekannteste kationenaustauschfähige

Tonmineral ist Bentonit, das in Süddeutschland, in weiten Teilen des Mittelmeerraums und in den Vereinigten Staaten abgebaut wird. Der mineralische Hauptbestandteil des Bentonits ist Montmorillonit, welches zu der Gruppe der 2:1 Schichtsilikate gehört. Diese enthalten zwei Schichten, die ihrerseits aus tetraedrisch von Sauerstoff koordinierten Siliciumatomen aufgebaut sind (Tetraederschicht = T). Zwischen diesen beiden Schichten befindet sich eine aus verschiedenen Metallionen bestehende Schicht, deren Ionen oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind (Oktaederschicht = O). Vier der sechs koordinierenden Sauerstoffatome sind dabei ebenfalls Teil der darüber- oder darunterliegenden Tetraederschicht. Es gibt trioktaedrische Minerale (Talk, Hectorit), bei denen alle Oktaederlücken durch zweiwertige Kationen besetzt sind. Bei dioktaedrischen Mineralien sind dagegen nur 2/3 der vorhandenen Oktaederplätze besetzt (z. B. Montmorillonit). Abbildung 1-5 zeigt die allgemeine Struktur der 2:1 Schichtsilikate.<sup>[72,73]</sup>

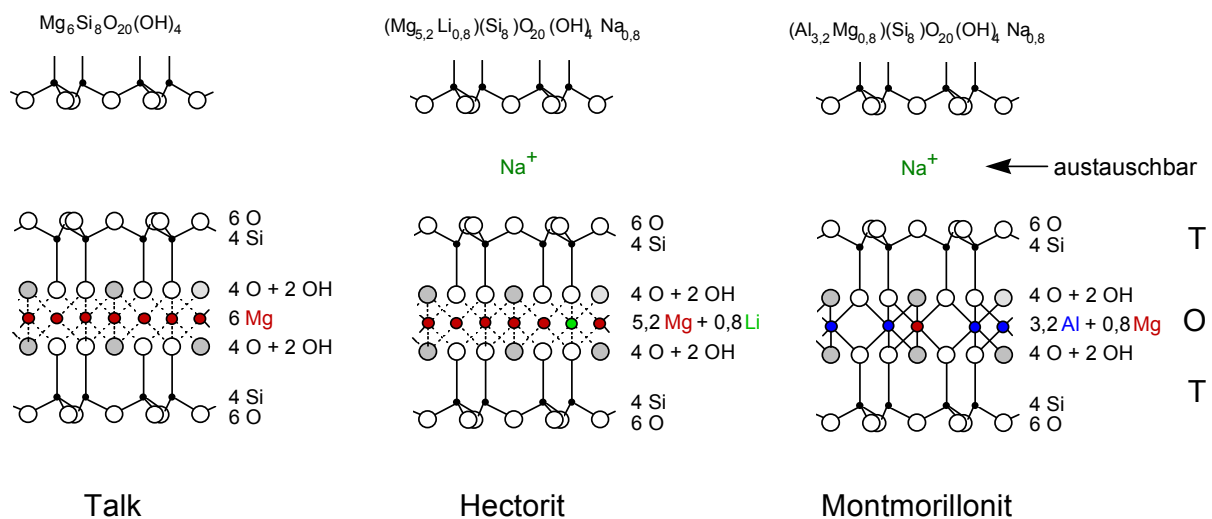
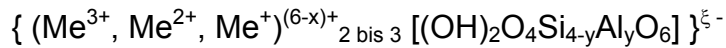


Abbildung 1-5: Allgemeine Struktur der Dreischichtsilikate.<sup>[74]</sup>

Innerhalb der Gruppe der 2:1-Schichtsilikate werden ungeladene (z. B. Talk, Pyrophyllit) und geladene Schichtsilikate (Montmorillonit, Seladonit, Hectorit) unterschieden. Die negativen Ladungen entstehen zum einen dadurch, daß bei den dioktaedrischen Mineralien dreiwertige Metallionen der Oktaederschicht durch zweiwertige, und in den trioktaedrischen Mineralien zweiwertige Metallionen durch einwertige ersetzt sind. Zum anderen müssen nicht alle oktaedrisch koordinierten Plätze mit Metallionen besetzt sein. Die Gesamtladung der Oktaederkationen pro

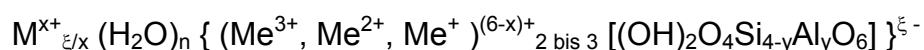
Formeleinheit ist daher nicht  $6^+$ , sondern  $(6-x)^+$ . Ladungen können weiterhin durch die Substitution von  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Tetraederschicht entstehen. Die allgemeine Stöchiometrie der Schichtpakete aus Oktaedern und Tetraedern lautet:



$\xi$ : Schichtladung

Die Schichtladung liegt zwischen 0,2 und 2 und ergibt sich bei einem Teil der 2:1-Schichtsilikate hauptsächlich durch oktaedrische Substitution von  $\text{Me}^{3+}$  durch  $\text{Me}^{2+}$  (dioktaedrische Minerale, z. B. Montmorillonit, Seladonit) bzw. von  $\text{Me}^{2+}$  durch  $\text{Me}^+$  (trioktaedrische Minerale, z. B. Hectorit). Bei anderen 2:1-Schichtsilikaten entsteht die Schichtladung durch tetraedrische Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  (z. B. Beidellit, Nontronit, Muskovit (dioktaedrisch) und Saponit (trioktaedrisch)).

Zum elektrostatischen Ausgleich der negativen Schichtladung werden zwischen den Schichten Gegenionen  $\text{M}^{x+}$  gebunden. Zusätzlich können zwischen den Silikatschichten Wassermoleküle angesammelt sein, so daß als allgemeine Formel der Dreischichtminerale zu schreiben ist:



Wenn sich nur anorganische Kationen im Schichtzwischenraum befinden, ist der Schichtabstand  $d_l \approx 1$  nm. Er kann durch Einlagerung von anderen Kationen oder Wasser vergrößert werden.

Neben diesen natürlich vorkommenden Dreischichtsilikaten gibt es auch synthetische Dreischichtsilikate mit ähnlichem Austauschvermögen, die kommerziell erhältlich sind. Ein Beispiel ist das Schichtsilikat SOMASIF ME100 (ME100) der Firma CO-OP Chemical CO., Ltd.<sup>[75]</sup> Hierbei handelt es sich um einen synthetisch hergestellten Hectorit, welcher aus Talk und  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  durch mehrstündiges Erhitzen hergestellt wird. Abbildung 1-6 zeigt die Plättchen-Struktur des unmodifizierten ME100. Die

Silikatpartikel haben eine Länge von ca. 5  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von einigen 100 nm. Bei den nadelartigen Strukturen handelt es sich um 1-2 Gew.-% Asbest-Verunreinigungen.

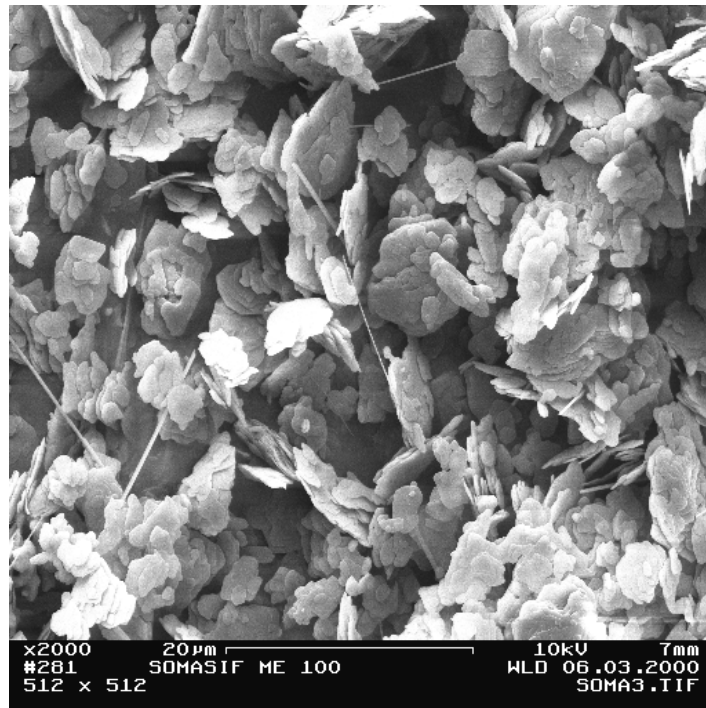


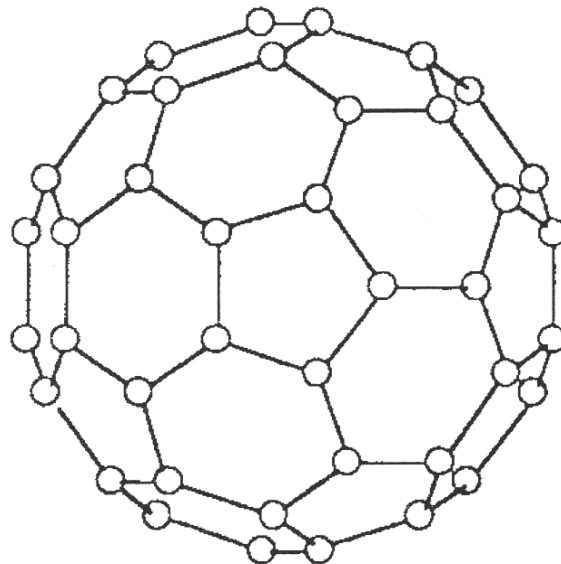
Abbildung 1-6 REM-Aufnahme von unmodifiziertem ME100.<sup>[76]</sup>

Für den Einsatz in der Kunststoffindustrie werden die kationenaustauschfähigen Dreischichtsilikate durch organische Kationen organophilisiert, d. h. wasserunlöslich und in organischem Medium quellfähig gemacht, und durch Scherung während der Verarbeitung in der Kunststoffmatrix dispergiert. Der Kationenaustausch mit organischen Ionen (Organophilierung) von Schichtsilikaten wie Montmorillonit mit verschiedenen organischen Kationen ist ausgiebig in der Literatur beschrieben.<sup>[77-80]</sup> Dabei wurde eine salzsaure Lösung von Aminen hergestellt und diese bei 80 °C zu einer Dispersion des Silikats in Wasser gegeben. Es konnte gezeigt werden, daß z. B. der Schichtabstand des Montmorillonits durch Quellung mit 12-Aminododekansäure von 1 nm für reines auf 1,72 nm für vollständig kationenausgetauschtes Montmorillonit vergrößert werden konnte.

### 1.2.2 Kohlenstoff Nanoröhren (Kohlenstoff Nanotubes)

Ein weiterer Nanofüllstoff, welcher in jüngster Zeit in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt ist, sind die aus Kohlenstoff bestehenden Nanoröhren: Kohlenstoff Nanotubes.

Mitte der 1980'er Jahre haben Smalley et. al. an der Rice University die Chemie der Fullereene entwickelt.<sup>[81]</sup> Bei den Fullerenen handelt es sich um käfigartige Strukturen von Kohlenstoff Atomen, die aus sechseckigen und fünfeckigen Flächen aufgebaut sind. Das erste beschriebene Molekül dieser Art war das Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ), welches nach dem Architekten R. Buckminster Fuller benannt wurde. Abbildung 1-7 zeigt die Struktur des  $C_{60}$ .



*Abbildung 1-7: Struktur des Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) bestehend aus sechseckigen und fünfeckigen Flächen, deren Ecken jeweils durch ein Kohlenstoffatom besetzt sind.<sup>[125]</sup>*

Ein paar Jahre später führte die Entdeckung dieser neuen Kohlenstoff Modifikation zu der Synthese von Kohlenstoff Nanotubes.<sup>[82]</sup> Nanotubes können als lange Fulleren-Röhren angesehen werden, bei denen die Wände aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen (Graphit-Struktur) bestehen (siehe Abbildung 1-8). Die Kohlenstoff Nanotubes zeichnen sich vor allem durch ihre außergewöhnlichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften aus.

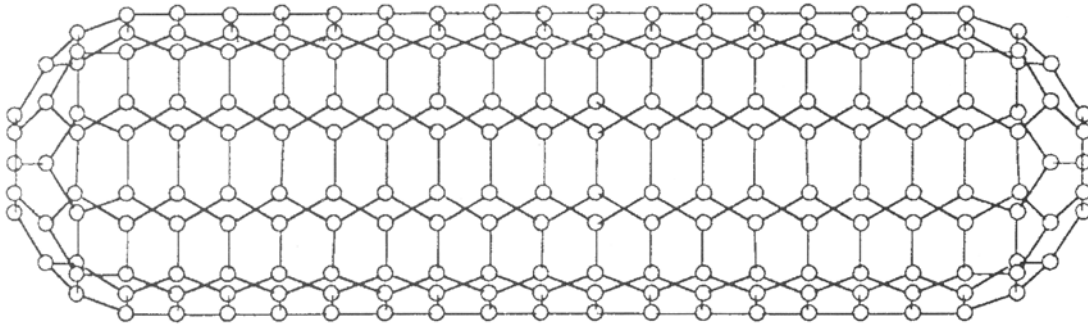


Abbildung 1-8: schematische Abbildung einer Nanotube Röhre, deren Wand aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen (Graphit-Struktur) besteht.<sup>[125]</sup>

In der Literatur werden einwandige (single-walled carbon nanotubes (SWCNT)) und mehrwandige (multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)) Nanotubes unterschieden.<sup>[82-84]</sup> MWCNT bestehen aus konzentrisch angeordneten ineinander verschachtelten SWCNT-Röhren (Abbildung 1-9).

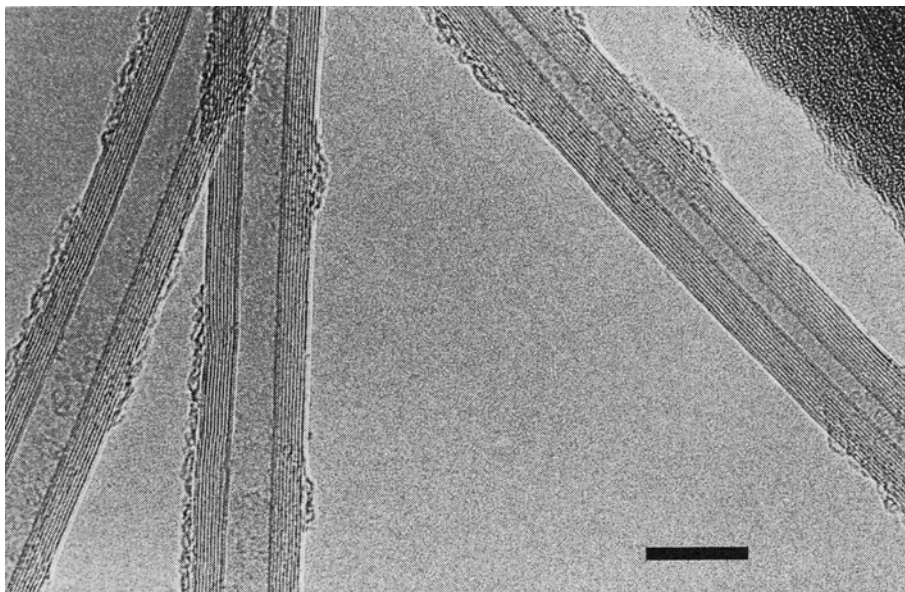


Abbildung 1-9: TEM-Aufnahme einer MWCNT enthaltenden Ruß-Probe. Der Maßstab ist 10 nm.<sup>[125]</sup>

Seit der ersten Beschreibung von Kohlenstoff Nanotubes in der Literatur wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt. Iijima et al. haben 1991 die Synthese von MWCNT durch die Lichtbogen Methode beschrieben.<sup>[82]</sup> Diese Methode wurde später auch zur Synthese von SWCNT weiterentwickelt.<sup>[83-87]</sup> Bei dieser Methode werden Graphit-Stäbe hoher Reinheit als Elektrodenmaterial für die Kathode und die

Anode eingesetzt. An die Elektroden wird eine Spannung angelegt und der Elektrodenabstand wird so weit reduziert, daß ein stabiler Lichtbogen entsteht. Der durch den Verbrauch an Anodenmaterial zunehmende Elektrodenabstand wird kontinuierlich ausgeglichen. An der Kathode scheidet sich bei der Reaktion Kohlenstoff ab, der zum Teil in Form von Nanotubes vorliegt.<sup>[87]</sup> Abbildung 1-10 zeigt den schematischen Aufbau einer Lichtbogen-Apparatur zur Herstellung von Nanotubes.

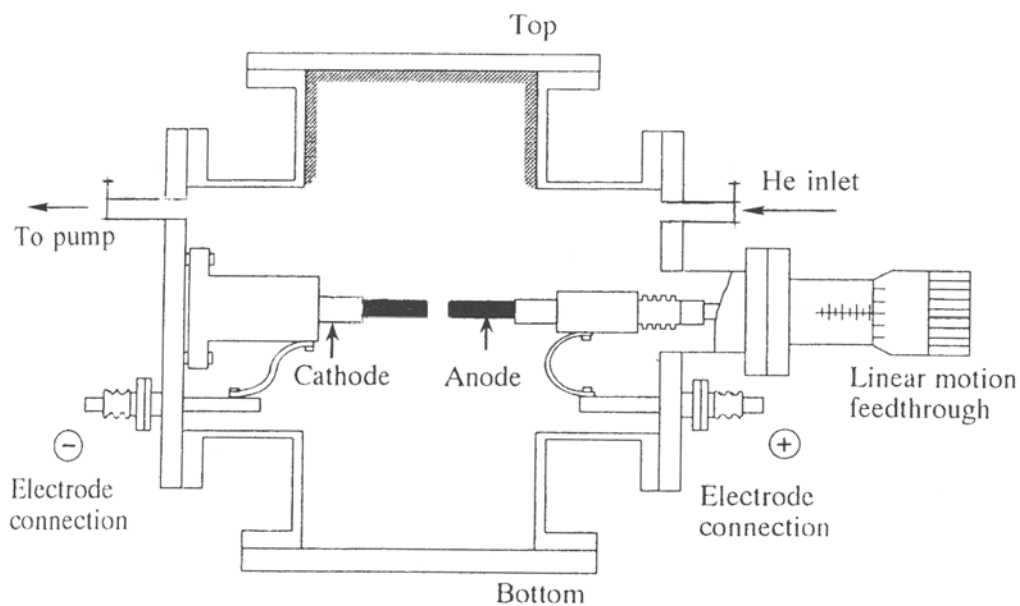


Abbildung 1-10: Schematische Darstellung einer Lichtbogen-Apparatur zur Herstellung von Fullerenen und Nanotubes.<sup>[87]</sup>

Eine weitere Methode der Herstellung von Nanotubes ist die Laser Ablation. Diese Methode wurde zunächst eingesetzt, um Fullerene herzustellen. Später wurde sie abgewandelt, um auch SWCNT herstellen zu können.<sup>[88-90]</sup> Bei dieser Methode wird ein Laser eingesetzt, der ein Graphit Target bei einer Umgebungstemperatur von ca. 1200°C verdampft. Die hierbei entstehenden Nanotubes werden dann an einem wassergekühlten Target abgeschieden. Verwendet man als Target Graphit, welches mit Kobalt oder Nickel dotiert ist, werden vor allem SWCNT erhalten.<sup>[88]</sup> Abbildung 1-11 zeigt den schematischen Aufbau einer Laser Ablations Apparatur nach Smalley et. al. zur Herstellung von Nanotubes.

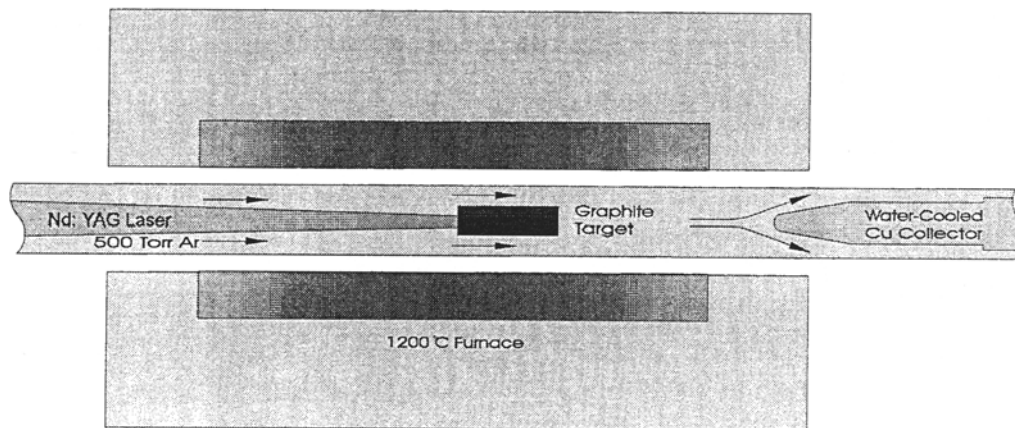


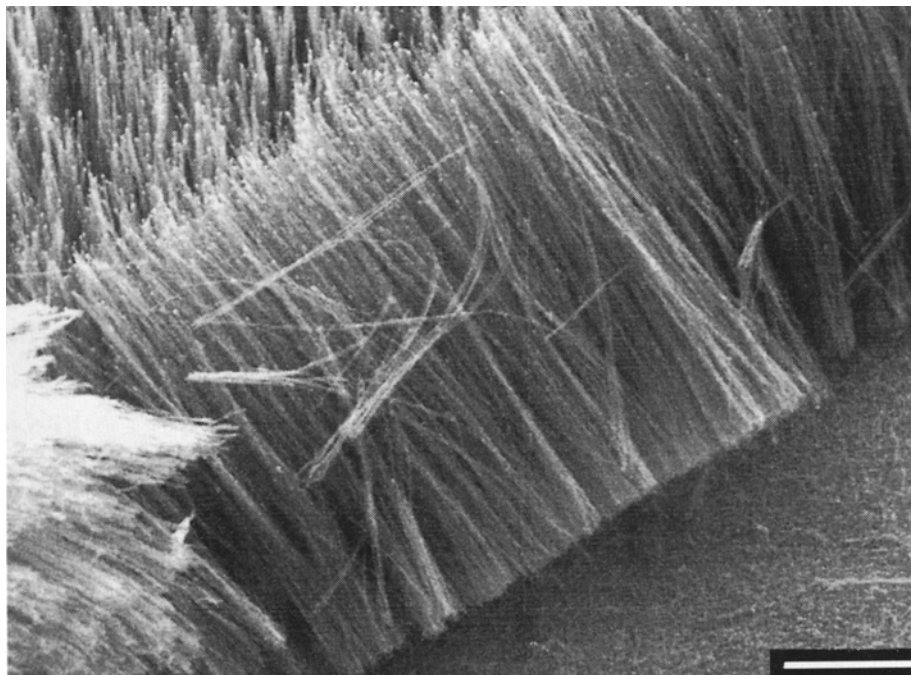
Abbildung 1-11: Schematische Darstellung einer Laser Ablation Apparatur nach Smalley et al. zur Herstellung von MWCNT.<sup>[91]</sup>

Sowohl die Lichtbogen Methode als auch die Laser Ablation sind dahingehend limitiert, daß bezogen auf das Ausgangsmaterial (die Graphit Anode bei der Lichtbogen Methode bzw. das Graphit Target bei der Laser Ablation) nur eine geringe Menge an Nanotubes herstellbar sind.<sup>[92]</sup> Außerdem wird eine Aufreinigung notwendig, um die Nanotubes von Verunreinigungen abzutrennen, welche bei der Herstellung entstehen. Deshalb wurden in jüngerer Zeit Gasphasenmethoden (chemical vapor deposition CVD) zur Herstellung von Nanotubes entwickelt, bei der Nanotubes durch die Zersetzung eines kohlenstoffhaltigen Gases gewonnen werden. Die CVD Methoden haben zwei entscheidende Vorteile gegenüber den zuvor beschriebenen Methoden. Erstens ist prinzipiell ein kontinuierliches Verfahren durch die CVD möglich, da die Kohlenstoffquelle als ein Gas kontinuierlich zugeführt werden kann. Zweitens wird beschrieben, daß das Produkt der Umsetzung erheblich reiner ist als im Falle der Lichtbogen Methode oder der Laser Ablation, wodurch die Aufreinigung des Produktes minimiert werden kann.<sup>[93-105]</sup>

Bei den CVD Methoden werden verschiedene Edukt-Gase verwendet. Nikolaev et al. beschreiben Kohlenmonoxid als Kohlenstoffquelle.<sup>[93]</sup> Bei der höchst möglichen Temperatur von 1200 °C und einem Druck von 10 bar wurden die höchsten Umsätze erzielt. Dieser Prozeß wurde von Smalley et al. weiterentwickelt, um größere Mengen an SWCNT herzustellen. Die so erhaltenen HiPco Nanotubes (high-pressure conversion of carbon monoxide) wurden von der Firma Nanotechnologies Inc (Houston, Texas) kommerzialisiert.



Außer Kohlenmonoxid wird auch der Einsatz von Kohlenwasserstoffen als Kohlenstoffquelle in CVD Methoden beschrieben.<sup>[97-100]</sup> Hierbei werden Substratflächen auf Temperaturen von 600-700 °C aufgeheizt. Bei diesen Bedingungen setzt an der Oberfläche eine Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe ein, wobei die Nanotubes gebildet werden. Der Hauptnachteil dieser Methode ist die relativ große Menge an amorphem Kohlenstoff, welcher als Nebenprodukt bei der Reaktion anfällt und eine Aufreinigung des Produktes notwendig macht. Aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur ist es allerdings möglich, Nanotubes auf sehr verschiedenen Oberflächen, u. a. auch auf Glassoberflächen, abzuscheiden. Abbildung 1-12 zeigt Nanotubes, welche auf die beschriebene Weise auf einem Glas-Substrat abgeschieden wurden.



*Abbildung 1-12: REM-Aufnahme von Nanotube-Bündeln, welche durch eine CVD-Methode auf Glass abgeschieden wurden.<sup>[96]</sup>*

Jüngere Veröffentlichungen haben gezeigt, daß Kohlenstoff Nanotubes bemerkenswerte mechanische Eigenschaften aufweisen.<sup>[106-116]</sup> Diese außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften werden auch aufgrund von theoretischen Überlegungen vorhergesagt.<sup>[117-120]</sup> Nanotubes können aufgrund der Bindungsverhältnisse als Graphit-Röhren angesehen werden. Graphit zeichnet sich

durch sehr starke  $sp^2$  Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen innerhalb der Graphitebenen aus. Die Kräfte zwischen den einzelnen Schichten sind allerdings sehr schwach, was den Einsatz von Graphit als Konstruktionsmaterial ausschließt.<sup>[125]</sup> Fasern, in denen die Graphit-Schichten parallel der Faser-Achse verlaufen sollten deshalb eine sehr hohe Steifigkeit aufweisen. Carbonfasern mit einer solchen Struktur werden seit einiger Zeit produziert und in den verschiedensten Konstruktionsmaterialien von Golfschlägern bis zu Flugzeugen eingesetzt.<sup>[121-124]</sup> Diese konventionellen Carbonfasern, die durch kontrollierte Pyrolyse verschiedener Precursor hergestellt werden, weisen eine hohe Steifigkeit und Festigkeit in Faserrichtung auf. Die Steifigkeit bleibt allerdings aufgrund struktureller Defekte weit hinter der theoretisch zu erwartenden Steifigkeit von Graphit-Fasern zurück. Abbildung 1-13 zeigt Spannungs-Dehnungs Kurven verschiedener Carbonfasern und den theoretischen Verlauf einer „perfekten“ Graphit-Faser.

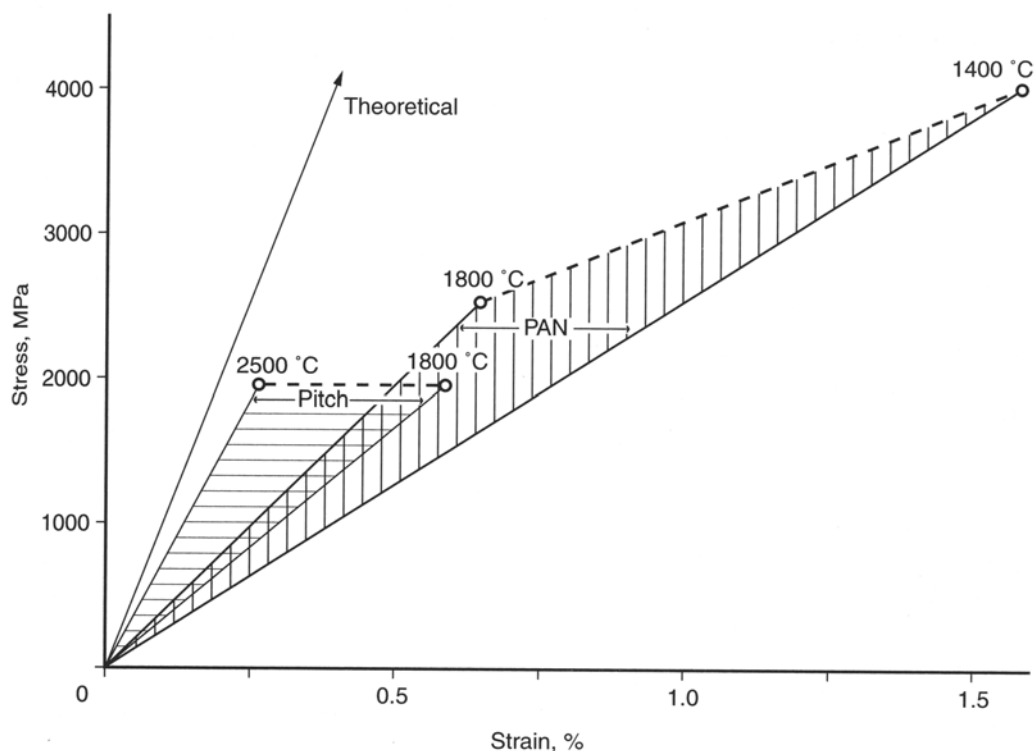


Abbildung 1-13: Spannungs-Dehnungskurven von konventionellen Carbonfasern, welche aus Polyacrylnitril-Fasern (PAN) bzw. aus Pech (Pitch) hergestellt wurden. Die Linie „Theoretical“ korrespondiert mit dem E-Modul von Graphit.<sup>[125]</sup>

Als Kohlenstoff Nanotubes 1991 von Iijima das erste mal beschrieben wurden, verursachte deren „perfekte Struktur“ Spekulationen über den potentiellen Einsatz als „super-steife“ Carbonfasern.<sup>[125]</sup> Tomanik et al. haben in frühen theoretischen

Arbeiten bestätigt, daß Nanotubes eine höhere Steifigkeit besitzen sollten als alle bekannten Materialien.<sup>[117]</sup> Die experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Erwägungen gestaltet sich jedoch schwierig, weil Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm nicht durch konventionelle Spannungs-Dehnungs Experimente untersucht werden können. Treacy et al. haben durch Experimente über intrinsische thermische Schwingungen von MWCNT während TEM-Untersuchungen experimentell bestätigt, daß Nanotubes außergewöhnlich hohe E-Moduli von 410 GPa bis 4150 GPa aufweisen.<sup>[106]</sup>

Neben den beschriebenen mechanischen Eigenschaften weisen Kohlenstoff Nanotubes allerdings auch außergewöhnliche elektrische Eigenschaften auf. In erster Näherung können Nanotubes als Graphit-Röhren angesehen werden. Graphit weist aufgrund der Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome innerhalb der Graphitebenen eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Senkrecht zu den Ebenen ist der Widerstand allerdings hoch. Graphit weist deshalb eine stark anisotrope Leitfähigkeit auf. Die Bandstruktur von Graphit wurde 1947 von P.R. Wallace berechnet.<sup>[107]</sup> Dabei wird die Annahme getroffen, daß die Graphit-Ebenen unendliche Ausdehnungen in zwei Dimensionen haben. Diese Annahme kann für Nanotubes allerdings nicht gemacht werden. Nanotubes weisen zwar in einer Richtung (entlang der Achse) makroskopische Ausdehnungen auf, der Umfang der Röhren liegt allerdings in atomaren Dimensionen. Dresselhaus et al. und Iijima et al. haben sich ausführlich mit der Bandstruktur von SWCNT beschäftigt.<sup>[108-111]</sup> Erste experimentelle Arbeiten zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von SWCNT gehen auf Langer et al. und auf Lieber et al. zurück.<sup>[112-113]</sup> Für den spezifischen Widerstand werden Werte von 8 bis 20  $\mu\Omega\text{m}$  beschrieben. Damit liegt der Widerstand der untersuchten Nanotubes um eine Größenordnung oberhalb des Widerstandes von reinem Graphit entlang der Graphit-Ebenen, der in der Größenordnung von 0.4  $\mu\Omega\text{m}$  liegt.<sup>[125]</sup>

Aufgrund der beschriebenen Charakteristika sind Nanotubes ein interessanter Füllstoff für polymere Materialien, um die mechanischen Eigenschaften des Matrix-Polymers zu verbessern und vor allem auch, um nicht leitfähige Polymere leitfähig auszurüsten.



## 2 Problemstellung

Polyamide zeichnen sich durch ein breites Eigenschaftsprofil aus, zu dem eine hohe Steifigkeit, gute chemische Beständigkeit, Abriebfestigkeit und hohe Schmelzpunkte gehören. Bei tiefen Temperaturen neigen diese Materialien allerdings unter Reißfortpflanzung zu sprödem Verhalten. Die Möglichkeit, das Eigenschaftsprofil von Polyamiden durch die Herstellung von zähmodifizierten Blends mit einer Kautschukkomponente zu erweitern, wurde schon vor 40 Jahren erkannt. Ein Patent von ICI beschreibt die besonderen Eigenschaften solcher Polymerblends.<sup>[21]</sup>

In der Folgezeit wurden Polyamid/ABS-Blends patentiert, bei denen ein Terpolymer bestehend aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid als reaktive Komponente eingesetzt wird, um durch Pfropfung des Polyamids in situ einen Phasenvermittler zu generieren.<sup>[126-128]</sup> Die so hergestellten Blends weisen eine im Vergleich zu Polyamid deutlich erhöhte Kerbschlagzähigkeit vor allem bei tiefen Temperaturen auf, was auf die Ausbildung einer kokontinuierlichen Morphologie zurückgeführt wird, wie in der vorangegangenen Diplomarbeit gezeigt werden konnte.<sup>[129]</sup> PA-6/ABS-Blends finden seither aufgrund dieser besonderen mechanischen Eigenschaften in vielen technischen Bereichen wie dem Automobilbau und in der Elektro- und Datentechnik breite Anwendung.

Für bestimmte Anwendungsbereiche, z.B. für elektrostatische Lackierprozesse im Automobilbau, ist es notwendig, daß Kunststoffteile aus PA-6/ABS-Blends elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies wird häufig durch den Einsatz leitfähiger Füllstoffe, wie z.B. bestimmter Rußtypen, realisiert. Diese Füllstoffe können allerdings die mechanischen Eigenschaften des polymeren Werkstoffes beeinträchtigen. Deshalb ist es notwendig, alternative Additive für den Einsatz in PA-6/ABS-Blends zu untersuchen. Ziel ist es dabei, bei minimalen Füllstoffkonzentrationen elektrische Leitfähigkeit zu realisieren, ohne dabei die guten mechanischen Eigenschaften zu beeinträchtigen oder diese sogar im Idealfall zu verbessern. Hierzu ist es erforderlich, die Füllstoffdispersion und -orientierung zu kontrollieren.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung gefüllter PA-6/ABS-Blends, bei denen kommerziell verfügbare oder selbst herzustellende Füllstoffe vorzugsweise in nur einer Blendkomponente so lokalisiert werden, daß elektrische

Leitfähigkeit und/oder verbesserte mechanische Eigenschaften das Ergebnis sind. Im Einzelnen sind dazu folgende Aufgaben zu lösen:

- I) Es soll untersucht werden, ab welcher Konzentration Kohlenstoff Nanotubes, ein kommerziell erhältlicher Nanofüllstoff, in PA-6 bzw. in PC perkolieren und welche Leitfähigkeitswerte diesem Zustand entsprechen. Dazu werden zum einen Messungen des spezifischen Widerstandes und zum anderen rheologische Meßverfahren eingesetzt. Die so gewonnene leitfähige Komponente soll zu entsprechenden Mischungen mit ABS so verarbeitet, daß Blends mit kokontinuierlicher Morphologie entstehen. Durch Variation der Blendzusammensetzung und Messung des spezifischen Widerstandes des Blends ist die (zweite) Perkolationsgrenze, jetzt für die leitfähige PA bzw. PC-Phase, zu bestimmen. Auf der Grundlage dieser Messungen werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen geschaffen, durch die eine Optimierung der Blendsysteme vorgenommen werden kann.
- II) Organophile Schichtsilikate werden seit längerer Zeit als Füllstoff für die gezielte Modifizierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren, im Speziellen von PA-6, intensiv untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch verschiedene Synthesestrategien Schichtsilikate hergestellt werden, die als selektiver Füllstoff für die PA-Phase bzw. die ABS-Phase eingesetzt werden können. Es sollen PA-6 Nanocomposite basierend auf organophilen Schichtsilikaten hergestellt und charakterisiert werden. Im Folgenden soll der Einfluß des Schichtsilikats auf die mechanischen Eigenschaften von Blends aus diesen PA-6 Nanocompositen und ABS untersucht werden.
- III) Anstelle der Möglichkeit, Schichtsilikate über die PA-6 Phase in Polymerblends aus PA-6 und ABS einzubringen, soll die Möglichkeit untersucht werden, ABS-Nanocomposite herzustellen und diese mit PA-6 zu gefüllten PA-6/ABS-Blend zu verarbeiten. Zu diesem Zweck sollen durch Emulsionspolymerisation von Acrylnitril und Styrol SAN-Nanocomposite hergestellt werden, auf deren Basis gefülltes ABS sowie gefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt und charakterisiert werden sollen.

### 3 Elektrisch leitfähige Nanocomposite und Blends

#### 3.1 Einleitung

Bei Polymeren handelt es sich im Allgemeinen um elektrische Isolatoren mit einem hohen spezifischen Widerstand. Während diese Eigenschaft für viele Anwendungen sehr vorteilhaft ist, gibt es jedoch auch zahlreiche Einsatzfälle, für die elektrische Leitfähigkeit verlangt wird. Intrinsisch leitfähige Polymere, wie Polyanilin oder Polythiophen, sind im Allgemeinen schlecht verarbeitbar und teuer. Deshalb werden elektrisch leitfähige polymere Werkstoffe vor allem durch Verwendung leitfähiger Füllstoffe, wie z. B. spezieller leitfähiger Ruß-Typen, hergestellt. In diesem Fall steigt die Leitfähigkeit bei Erreichen der Perkulationsgrenze des Füllstoffes, die maßgeblich von dessen Dispergierung und Geometrie abhängt, sprunghaft an. Um Materialien herzustellen, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, welche für einige Anwendungen notwendig ist, werden jedoch hohe Füllstoffkonzentrationen benötigt. Dies hat nicht nur zur Konsequenz, daß das Endprodukt aufgrund der hohen Kosten des Füllstoffes teuer wird, sondern daß vor allem die Brucheigenschaften des polymeren Werkstoffes beeinträchtigt werden.

In jüngerer Zeit wird die Möglichkeit beschrieben, leitfähige Füllstoffe in Polymerblends einzusetzen, und so die Leitfähigkeit des Materials bei deutlich reduzierten Füllstoffkonzentrationen zu erhöhen. Sumita et al. haben gezeigt, daß in HDPE/iPP-Blends elektrische Leitfähigkeit bereits bei einer Ruß-Konzentration von 1 Gew.-% erreicht werden kann. In diesem Fall befindet sich der Füllstoff Ruß vorzugsweise in der HDPE-Phase des Blends.<sup>[130]</sup> Der Leitfähigkeitssprung wird durch eine doppelte Perkulation beschrieben. Innerhalb der HDPE-Phase perkuliert der Füllstoff Ruß, wodurch diese Phase elektrisch leitfähig wird (1. Perkulation). In dem Blend liegt eine Perkulation der HDPE-Phase vor, wodurch der ganze Blend elektrische Leitfähigkeit aufweist (2. Perkulation). In einer weiteren Veröffentlichung untersuchen Sumita et al. die Leitfähigkeit von HDPE/iPP-Blends, in welchen Kurz-Carbonfasern als leitfähiger Füllstoff eingesetzt werden.<sup>[131]</sup> Aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses dieses Füllstoffes liegt die Perkulationsgrenze noch einmal deutlich niedriger als im Falle von sphärischen Füllstoffen. Die mechanischen Eigenschaften der gefüllten Blends wurden in beiden Fällen nicht beschrieben.

In jüngster Zeit wurden Nanotubes (NT) als leitfähiger Füllstoff für Polymere beschrieben.<sup>[92,132-134]</sup> Aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit und ihres hohen Aspekt-Verhältnisses stellen Nanotubes einen ausgezeichneten Füllstoff dar, um elektrische Leitfähigkeit in polymeren Compositen zu realisieren. Darüber hinaus wird beschrieben, daß Nanotubes die Steifigkeit von polymeren Materialien aufgrund ihres hohen E-Moduls deutlich erhöhen.<sup>[92]</sup>

In diesem Kapitel sollen die Füllstoffdispergierung und die Morphologie von NT-gefülltem PA-6 und dessen Blends mit ABS systematisch untersucht werden. Außerdem sollen die Eigenschaften dieser Materialien mit denen von Leitruß (CB) gefüllten Proben verglichen werden.

### 3.2 Kohlenstoff Nanotube und Leitruß gefülltes Polyamid-6

NT-gefüllte PA-6 Proben (PANT-x) wurden wie in Kap. 7.2 beschrieben auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder hergestellt und zu Probekörpern spritzgegossen. Um die elektrische Leitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften dieser Proben mit denen von Leitruß gefüllten PA-6 Proben zu vergleichen, wurden außerdem auf die gleiche Weise Ruß-gefüllte Proben (PACB-x) hergestellt. Die Eigenschaften aller Proben sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

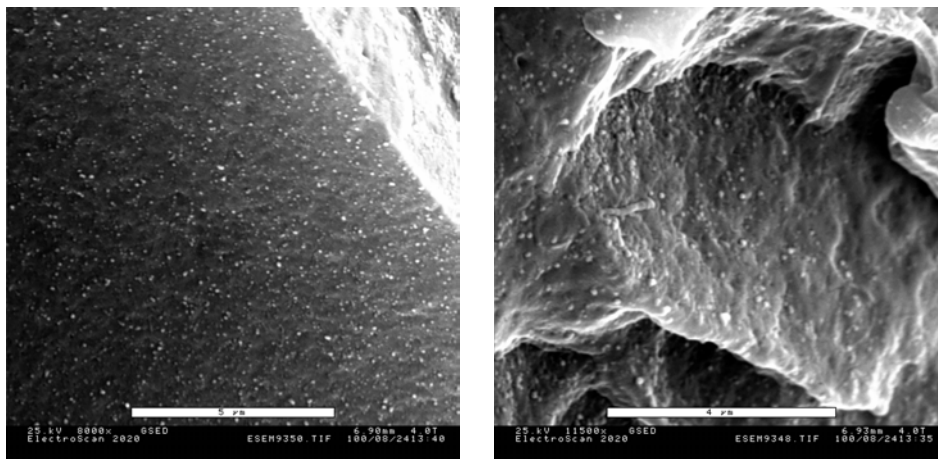
*Tabelle 3-1: E-Moduli und spezifischer Widerstand der hergestellten PA-6 Composite.*

Probe	NT [Gew.-%]	CB [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	R <sub>spez.</sub> [ $\Omega$ cm]
PANT-0	-	-	2590 +/-12	$> 10^{10}$
PANT-2	2	-	2980 +/-18	$> 10^{10}$
PANT-3	3	-	3310 +/-21	$> 10^{10}$
PANT-4	4	-	3490 +/-13	$> 10^{10}$
PANT-5	5	-	3340 +/-8	$6.4 \times 10^8$
PANT-6	6	-	3760 +/-13	$1.4 \times 10^7$
PANT-8	8	-	3960 +/-17	$2.4 \times 10^4$
PANT-10	10	-	4130 +/-23	$1.7 \times 10^3$
PANT-12	12	-	4180 +/-12	$2.8 \times 10^1$
PACB-5	-	5	2990 +/-18	$> 10^{10}$
PACB-10	-	10	3390 +/-19	$1.8 \times 10^5$
PACB-15	-	15	3670 +/-20	$7.3 \times 10^2$
PACB-20	-	20	3970 +/-17	$4.3 \times 10^1$



### 3.2.1 Morphologie von NT-gefülltem PA-6

Die Füllstoffdispergierung des NT-gefüllten PA-6 wurde mittels ESEM und TEM untersucht. Abbildung 3-1 zeigt ESEM-Aufnahmen eines NT-Composits mit 5 Gew.-% Nanotubes in PA-6. Die kleinen hellen Punkte stellen die aus der Bruchfläche der Probe herausragenden Nanotubes dar. Die Auflösung des ESEM reicht allerdings nicht aus, um die Nanotubes deutlich darzustellen. Aus diesem Grund und um die Verteilung der Nanotubes innerhalb der Probe zu untersuchen, wurden Dünnschnitte von PA-6 NT-Compositen mittels TEM untersucht.



*Abbildung 3-1: ESEM-Aufnahmen der Probe PA-NT-5: Die hellen Punkte stellen die aus der Bruchfläche der Probe herausragenden Nanotubes dar.*

Abbildung 3-2 zeigt TEM-Aufnahmen eines NT-Composits mit 5 Gew.-% Nanotubes in PA-6. In der Übersicht (Abbildung 3-2 (a)) ist erkennbar, daß der Füllstoff homogen über die PA-6 Probe dispergiert ist. Es liegen allerdings kleine Bereiche vor, in denen eine höhere Konzentration an Nanotubes vorliegt. Eine Vorzugsorientierung des Füllstoffes wird nicht beobachtet. In Abbildung 3-2 (b) sind bei größerer Vergrößerung einzelne Nanotubes als lange und hohle Fasern mit einem Durchmesser von ca. 10-15 nm erkennbar. Ähnliche Strukturen wurden auch schon von Qian et al. für NT-gefülltes PS beobachtet. <sup>[133]</sup>

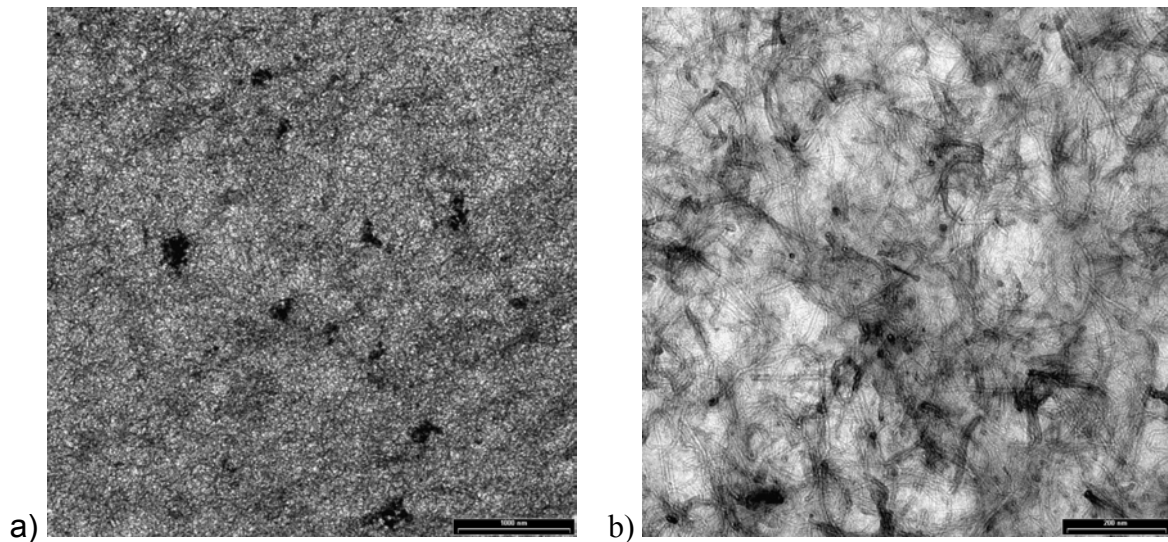


Abbildung 3-2: TEM-Aufnahmen der Probe PANT-5.

### 3.2.2 Spezifischer Widerstand von Ruß und Nanotube-gefülltem PA-6

Wie in Kap. 8.3 beschrieben wurde von den in Tabelle 3-1 aufgeführten Proben der spezifische Widerstand  $R_{\text{spez.}}$  gemessen. In Abbildung 3-3 wird  $R_{\text{spez.}}$  gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

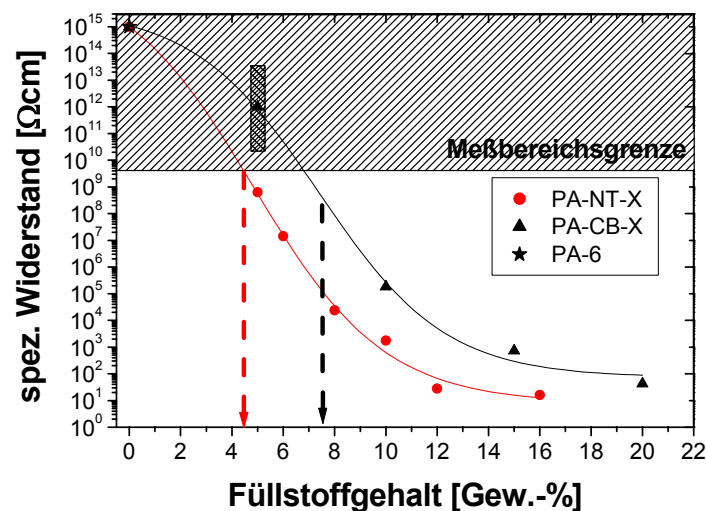


Abbildung 3-3: Spezifischer Widerstand der NT- (●) bzw. CB- (▲) gefüllten PA-6 Proben.

Für reines PA-6 wird in der Literatur ein spezifischer Widerstand von  $10^{15} \Omega\text{cm}$  angegeben.<sup>[180]</sup> Für die Probe PACB-5 konnte nur ein spezifischer Widerstand abgeschätzt werden, der in Abbildung 3-3 durch ein Intervall dargestellt wird. Bei

hohen Füllstoff-Gehalten ist erkennbar, daß  $R_{\text{spez.}}$  sowohl im Falle der NT-gefüllten Proben als auch im Falle der CB-gefüllten Proben einen Grenzwert von ca. 10-100  $\Omega\text{cm}$  erreicht. Bei den in Abbildung 3-3 dargestellten Kurvenverläufen handelt es sich um sigmoidale Ausgleichskurven, deren Wendepunkte als Perkolationsgrenze des jeweiligen Füllstoffes betrachtet werden können. Diese Perkolationsgrenze liegt im Falle der CB-gefüllten PA-6 Proben bei ca. 7.5 Gew.-%, bei den NT-gefüllten PA-6 Proben bereits bei ca. 4.5 Gew.-%. Die Perkolationsgrenze ist abhängig von der Geometrie des Füllstoffes.<sup>[135]</sup> Füllstoffe mit einem hohen Aspektverhältnis weisen eine niedrigere Perkolationsgrenze auf als z.B. spährische Füllstoffe. Die Nanotubes zeigen ein sehr großes Aspektverhältnis von 100-1000 und perkolieren deshalb bereits bei sehr geringen Konzentrationen.

### 3.2.3 Rheologie

Die Rheologie ist ein empfindliche Methode, um die Bildung von netzwerkartigen Strukturen in einer Polymermatrix zu untersuchen. Von den in Tabelle 3-1 aufgeführten Proben wurden Frequenz-Sweeps bei einer Temperatur von 260°C aufgenommen. Diese Temperatur entspricht der Verarbeitungstemperatur im Extruder. In Abbildung 3-4 wird der Phasenwinkel  $\delta$  gegen den Betrag des komplexen Modul  $|G^*|$  aufgetragen. In der Literatur ist diese Auftragung als der van Gulp Palmen Plot bekannt.<sup>[136]</sup>

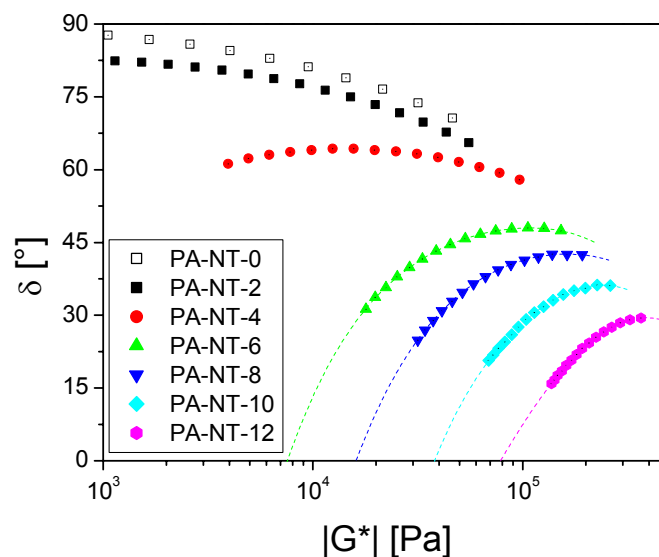


Abbildung 3-4: van Gulp Palmen Plot der Proben PANT-x.

Für das reine Matrixpolymer erreicht der Phasenwinkel  $90^\circ$  für kleine Werte von  $|G^*|$ . Dies ist charakteristisch für das rheologische Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit im terminalen Relaxationsbereich. Sehr unterschiedlich ist hingegen das rheologische Verhalten der höher gefüllten Proben (PANT-4 bis PANT-12). Diese zeigen das rheologische Verhalten eines elastischen Festkörpers mit einem Gleichgewichtsmodul  $G_e$ , welcher durch Extrapolation der Kurven auf einen Phasenwinkel von  $\delta=0^\circ$  bestimmt werden kann. In Abbildung 3-5 wird dieser Gleichgewichtsmodul für die Proben, für die das rheologische Verhalten eines elastischen Festkörpers beobachtet wird (6-12 Gew.-%), gegen den NT-Gehalt aufgetragen. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen  $G_e$  und dem Füllstoffgehalt in der halblogarithmischen Auftragung gefunden.

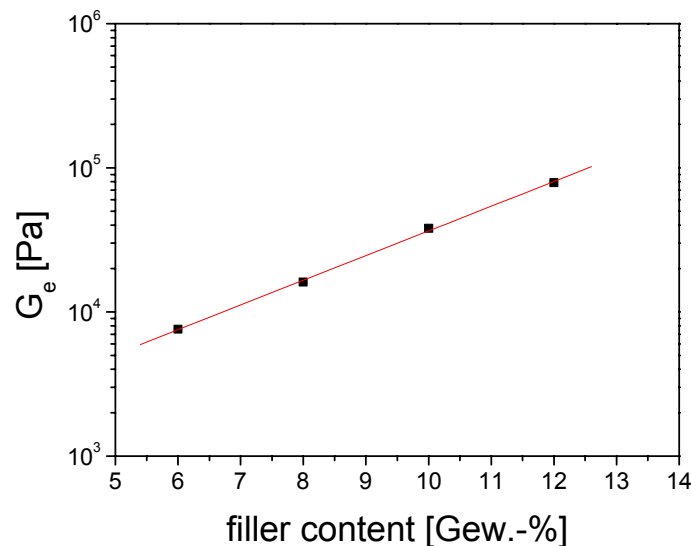


Abbildung 3-5: Gleichgewichtsmoduli  $G_e$  der Proben PANT-x aufgetragen gegen den NT-Gehalt in Gew.-%.

Die Perkolation eines Füllstoffes in einer viskoelastischen Matrix ist rheologisch äquivalent zu dem Prozeß der Gelierung.<sup>[137]</sup> Eine weit verbreitete Methode, den Gelpunkt zu bestimmen, ist die Auftragung des Verlustfaktors ( $\tan \delta$ ) gegen die Kreisfrequenz  $\omega$ . An dem Gelpunkt ist der Verlustfaktor frequenzunabhängig. In Abbildung 3-6 wird für die in Tabelle 3-1 aufgeführten Proben der Verlustfaktor gegen die Kreisfrequenz aufgetragen.

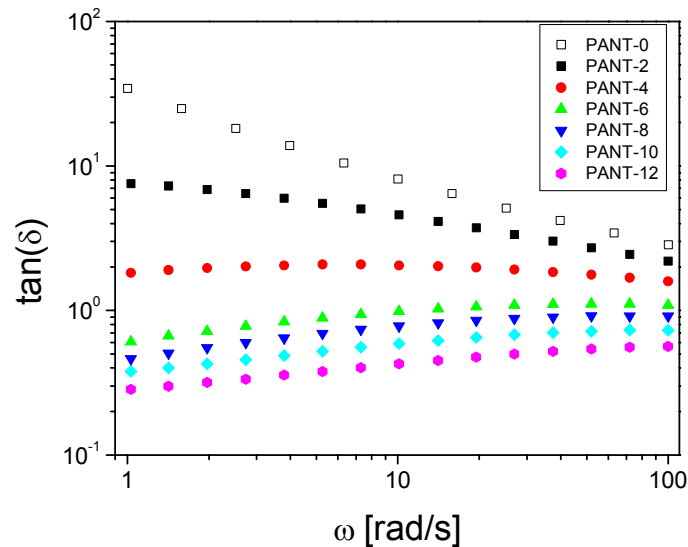


Abbildung 3-6: Verlustfaktor  $\tan \delta$  aufgetragen gegen die Winkelfrequenz  $\omega$ . Bei einem Füllstoffgehalt zwischen 2 und 4 Gew.-% liegt der Gelpunkt und damit die Perkolationsgrenze des Füllstoffes.

Im Falle des reinen Polyamids und für kleine Füllstoffkonzentrationen wird eine negative Steigung beobachtet. Im Falle der hoch-gefüllten Proben wird eine positive Steigung beobachtet. Die Probe PA-NT-4 zeigt einen beinahe frequenzunabhängigen Verlauf des Verlustfaktors, bei kleinen Kreisfrequenzen fällt der Verlustfaktor jedoch leicht ab. Ein frequenzunabhängiger Verlustfaktor ist zu erwarten für eine Füllstoffkonzentration zwischen 2 und 4 Gew.-%. Hier liegt die durch rheologische Versuche ermittelte Perkolationsgrenze der Nanotubes in PA-6.

### 3.2.4 Mechanische Charakterisierung der Polyamid-Composite

Aufgrund ihres hohen Elastizitäts-Moduls erhöhen Nanotubes die Steifigkeit von entsprechenden Compositen.<sup>[92]</sup> Um den Einfluß der verschiedenen Füllstoffe Ruß und Kohlenstoff Nanotubes auf die mechanischen Eigenschaften der gefüllten PA-6 Proben zu untersuchen, wurden an den in Tabelle 3-1 aufgeführten Proben Zug-Dehnungs Experimente durchgeführt. In Abbildung 3-7 wird der E-Modul der Proben PA-NT-x und PA-CB-x gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

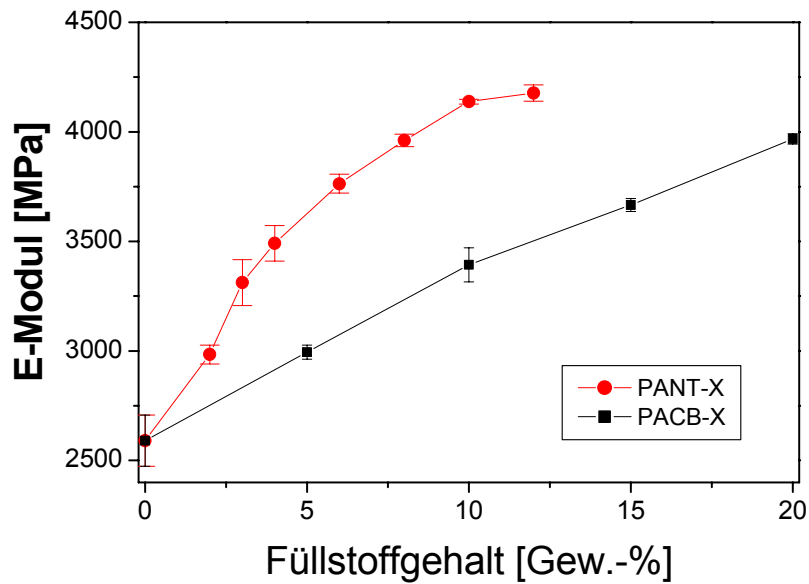


Abbildung 3-7: E-Modul der Proben PA-NT-x und PA-CB-x aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt.

In beiden Reihen ist eine deutliche Zunahme des E-Moduls mit zunehmendem Füllstoffgehalt zu beobachten. Diese Zunahme des E-Moduls ist allerdings erheblich stärker im Falle der NT-gefüllten Proben. In diesem Fall bewirkt bereits ein Gehalt von 4 Gew.-% Nanotubes eine Zunahme des E-Moduls um ca. 35% im Vergleich zu einer Zunahme von ca. 13 % bei den CB-gefüllten Proben

In Abbildung 3-8 wird die Bruchdehnung der Proben PANT-x bzw. PACB-x gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Bruchdehnung der untersuchten Proben bereits bei kleinen Füllstoff-Konzentrationen deutlich zurückgeht. Reines Polyamid zeigt das Zug-Dehnungs-Verhalten eines zähen Materials. Es gerät bei der Fließspannung ins Fließen und zeigt ein ausgeprägtes Necking. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von 1 Gew.-% gerät die Probe nicht mehr ins Fließen, sondern zeigt das Verhalten eines spröden Materials. In Abbildung 3-8 ist allerdings auch zu erkennen, daß die Bruchdehnung im Falle der NT-gefüllten Proben oberhalb von der der CB-gefüllten Proben liegt.

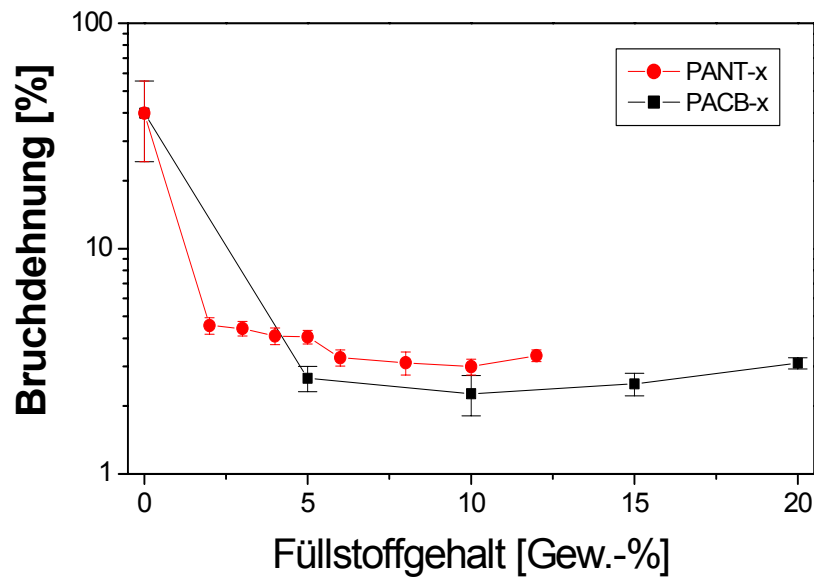


Abbildung 3-8: Bruchdehnung der Proben PA-NT-x und PA-CB-x aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt in Gew.-%.

### 3.3 Leitfähige Polyamid-6/ABS-Blends

Wie in Kap. 3.1 beschrieben sollte es möglich sein, die Füllstoff-Konzentration, bei der ein polymerer Werkstoff leitfähig wird, dadurch zu verringern, daß man in einem Blend nur selektiv eine Phase mit einem leitfähigen Füllstoff ausrüstet. Wenn diese Phase als kontinuierliche Phase im Blend vorliegt, so sollte der gesamte Blend einen reduzierten elektrischen Widerstand aufweisen (doppelte Perkolation). In der vorangegangenen Diplomarbeit wurde gezeigt, daß PA-6/ABS-Blends mit einem PA-6 Gehalt von 44 Gew.-% einen hohen Grad an Cokontinuität und damit verbunden besondere mechanische Eigenschaften aufweisen.<sup>[129]</sup> Deshalb werden in diesem Abschnitt NT-gefüllte und CB-gefüllte PA-6/ABS-Blends dieser Zusammensetzung auf ihre Leitfähigkeits- und mechanischen Eigenschaften untersucht. Die in Tabelle 3-2 aufgeführten Proben wurden wie in Kap. 7.3 beschrieben auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder hergestellt und zu Probenkörpern spritzgegossen. Die untersuchten Blends weisen den gleichen ABS-Gehalt auf und unterscheiden sich lediglich in der Konzentration an Polyamid und Füllstoff. Die Blends PANTx-ABS-44 stellen die NT-gefüllten PA-6/ABS-Blends dar, PACBx-ABS-44 bezeichnet die Ruß-gefüllten Blends. x steht für den Gehalt an Nanotubes bezogen auf den Anteil an PA-6 und die Zahl 44 bezeichnet den Gehalt an PANTx bzw. PACBx im Blend.

Tabelle 3-2: Übersicht über die NT- bzw. CB-gefüllten PA6/ABS-Blends der Zusammensetzung PANTx 44 Gew.-% cABS 56 Gew.-%

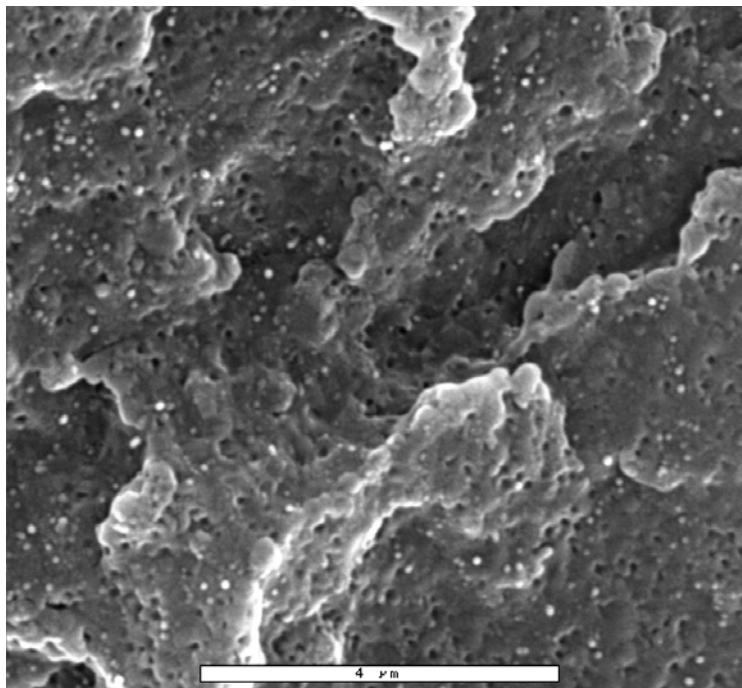
Probe	PANTx [Gew.-%]	cABS [Gew.-%]	NT [Gew.-%]	CB [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Bruchdehnung [%]	IZOD (23 °C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	R <sub>spez.</sub> [Ωcm]
PANT0-ABS-44	44	56	-	-	1970 +/-11	105 +/-15	71	> 10 <sup>10</sup>
PANT1-ABS-44	44	56	0.4	-	2040 +/-8	80 +/-14	n.b.	> 10 <sup>10</sup>
PANT2-ABS-44	44	56	0.9	-	2100 +/-9	70 +/-12	60	> 10 <sup>10</sup>
PANT4-ABS-44	44	56	1.8	-	2150 +/-10	65 +/-13	55	> 10 <sup>10</sup>
PANT5-ABS-44	44	56	2.2	-	2160 +/-10	60 +/-15	56	2·10 <sup>8</sup>
PANT6-ABS-44	44	56	2.6	-	2200 +/-13	54 +/-9	53	1.5·10 <sup>5</sup>
PANT8-ABS-44	44	56	3.5	-	2270 +/-11	52 +/-11	n.b.	9.1·10 <sup>4</sup>
PANT10-ABS-44	44	56	4.4	-	2330 +/-19	49 +/-13	n.b.	6·10 <sup>3</sup>
PANT12-ABS-44	44	56	5.3	-	2410 +/-15	52 +/-9	44	1·10 <sup>3</sup>
PANT16-ABS-44	44	56	7.0	-	2510 +/-18	44 +/-11	28	1.7·10 <sup>2</sup>
PACB5-ABS-44	44	56	-	2.2	1800 +/-7	42 +/-9	54	> 10 <sup>10</sup>
PACB10-ABS-44	44	56	-	4.4	1970 +/-14	21 +/-7	17	1.2 10 <sup>7</sup>
PACB15-ABS-44	44	56	-	6.6	2090 +/-30	24 +/-1	11	6.8 10 <sup>3</sup>

n.b. Diese Werte wurden nicht bestimmt



### 3.3.1 Morphologie

Die Morphologie von Nanotube gefüllten PA-6/ABS-Blends wurde mittels ESEM und TEM untersucht. Abbildung 3-9 zeigt eine ESEM-Aufnahme des Blends PANT5-ABS-44. Die hellen Punkte sind wie bereits in Abbildung 3-1 die Kohlenstoff Nanotubes. Im Vergleich zu Abbildung 3-1 fallen jedoch zwei Besonderheiten auf. Zum einen ist die Bruchoberfläche dieser Probe sehr viel rauher. Dies liegt an dem hohen ABS-Gehalt, durch den die Probe ein im Vergleich zu reinem PA-6 anderes Bruchverhalten zeigt. Zum anderen sind neben den hellen Punkten auch dunkle Punkte bzw. Löcher erkennbar. Bei diesen Löchern handelt es sich um herausgerissene Polybutadien-Partikel der ABS-Phase.



*Abbildung 3-9: ESEM-Aufnahme der Probe PANT5-ABS-44: Helle Punkte stellen die Nanotubes dar, dunkle Punkte herausgerissene Polybutadien-Partikel der ABS-Phase.*

Um detailliertere Aussagen über die Morphologie dieser Blends treffen zu können, wurden entsprechende TEM-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 3-10 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe PANT5-ABS-44.

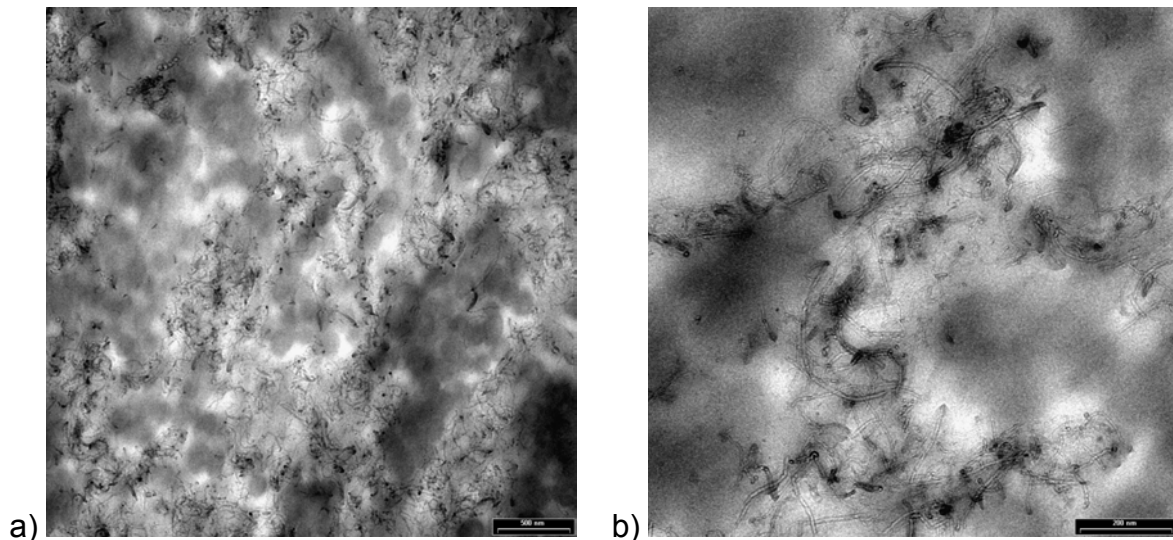


Abbildung 3-10: TEM-Aufnahme der Probe PANT5-ABS-44: Die Kohlenstoff Nanotubes befinden sich selektiv in der PA-6 Phase des Blends.

Wie bereits in Abbildung 3-2, für den Fall des gefüllten Polyamids, sind auch in diesen TEM-Aufnahme die Nanotubes als lange Röhren erkennbar. Allerdings sind die Nanotubes nicht mehr homogen über die Probe verteilt. Vielmehr sind in Abbildung 3-10 zwei Phasen erkennbar, eine Nanotube-reiche Phase, die Polyamid-Phase, und eine Nanotube-arme Phase, die ABS-Phase, in der die Polybutadiene-Partikel als dunkle Kreise mit einem Durchmesser von ca. 200 nm zu erkennen sind. Außerdem ist die unregelmäßige Phasenstruktur der Polyamid- und der ABS-Phase erkennbar. Dies deutet darauf hin, daß der Blend eine cokontinuierliche Morphologie aufweist.

### 3.3.2 Spezifischer Widerstand von selektiv gefüllten PA-6/ABS-Blends

Wie bereits in Kap. 3.1 beschrieben, ist es möglich, durch doppelte Perkolation die Füllstoff-Konzentration, bei der der spezifische Widerstand in einer Polymer-Probe um Zehnerpotenzen fällt, erheblich herabzusetzen. Ein binärer Blend aus einer leitfähigen Phase, welche im Blend kontinuierlich vorliegt und einer ungefüllten, isolierenden Phase sollte bereits bei einem geringeren Füllstoff-Gehalt elektrische Leitfähigkeit aufweisen, als ein gefülltes einphasiges System. Von den in Tabelle 3-2 aufgeführten Proben wurde der spezifische Widerstand, wie in Kap. 8.3 beschrieben, bestimmt. In Abbildung 3-11 ist der spezifische Widerstand dieser Proben gegen den

Gesamt-Füllstoff-Gehalt aufgetragen und wird mit den Werten der Proben PANT-x verglichen.

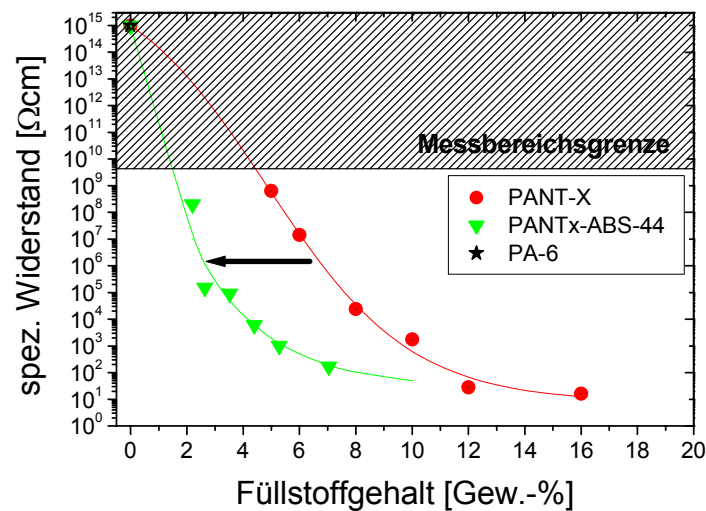


Abbildung 3-11: Spezifischer Widerstand der Proben PANTx-ABS-44 im Vergleich zu PANT-x: Die gefüllten Blends zeigen einen Rückgang des spezifischen Widerstands bei einem erheblich geringeren Füllstoffgehalt verglichen mit den PA-6 Compositen.

In Abbildung 3-11 ist erkennbar, daß der Füllstoff-Gehalt, bei dem eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet wird im Falle der selektiv gefüllten Blends PANTx-ABS-44 deutlich geringer ist als im Falle der gefüllten PA-6 Proben PANT-x. Dieses Phänomen wird in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sumita et al.<sup>[130,131]</sup> mit dem experimentellen Befund erklärt, daß die Nanotubes ein selektiver Füllstoff für die Polyamid-Phase darstellen und diese Polyamid-Phase in dem Blend perkoliert.

### 3.3.3 Mechanische Charakterisierung der Ruß und Nanotube gefüllten Polyamid-6/ABS-Blends

Um den Einfluß der Nanotubes als ein selektiver Füllstoff für die PA-6 Phase in PA-6/ABS-Blends auf die mechanischen Eigenschaften der Blends zu untersuchen, wurden Zug-Dehnungs Experimente und Pendelschlagversuche durchgeführt.

In Abbildung 3-12 werden die E-Moduli der Proben PANTx-ABS-44 gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen und mit denen der Ruß-gefüllten Proben PACBx-ABS-44 verglichen.

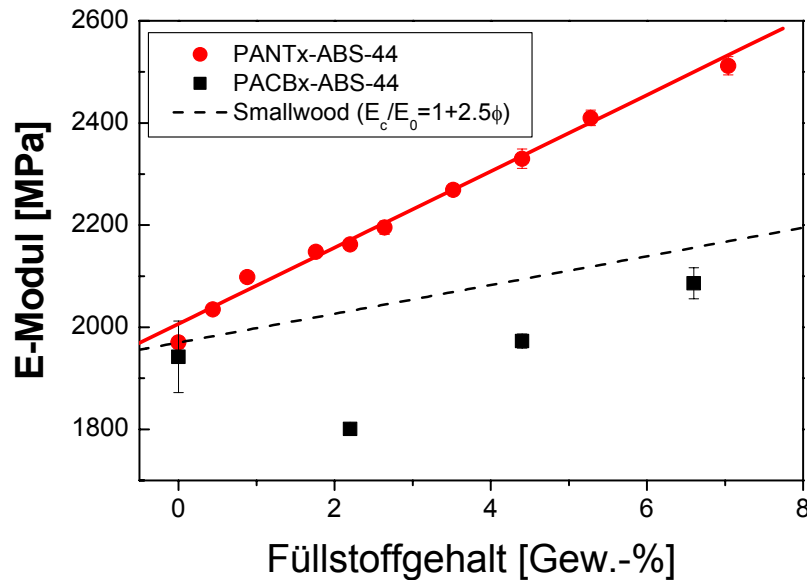


Abbildung 3-12:: E-Modul der Serien PANTx-ABS-44 und PACBx-ABS-44 aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt in Gew.-%.

Im Falle der NT-gefüllten Proben ist ein linearer Anstieg des E-Moduls mit dem Füllstoffgehalt erkennbar. Ein Füllstoff-Gehalt von 3 Gew.-% bewirkt eine Erhöhung des E-Modul um ca. 10%. Die gestrichelte Linie entspricht dem Anstieg des E-Moduls, welcher von Smallwood für harte Kugeln bei kleinen Konzentrationen beschrieben wird:

$$E_c = E_0 \cdot (1 + 2.5\phi)$$

Hierbei steht  $E_c$  für den E-Modul des Composites,  $E_0$  für den E-Modul des ungefüllten Blends und  $\phi$  für den Volumenbruch des Füllstoffes. Die Steigerung der Steifigkeit mit zunehmendem NT-Gehalt ist deutlich stärker durch das Smallwood Modell vorhergesagt. Dies wird mit der Form des Füllstoffes erklärt. Die Nanotubes sind anisotrope Partikel mit einem hohen Aspektverhältnis, der Einfluß auf die Steifigkeit ist deshalb erheblich größer als von Smallwood für den Fall sphärischer Füllstoffe abgeleitet.

Aus Abbildung 3-12 ist außerdem zu erkennen, daß Ruß nur einen deutlich geringeren Einfluß auf den E-Modul von PA-6/ABS-Blends hat als die Kohlenstoff Nanotubes. Alle untersuchten CB-gefüllten Proben zeigen eine deutlich geringere Steifigkeit als die entsprechenden NT-gefüllten Blends.

In Abbildung 3-13 wird die Bruchdehnung der Blends PANTx-ABS-44 und PACBx-ABS-44 miteinander verglichen. Wie bereits für den Fall der gefüllten PA-6 Proben wird auch im Falle der gefüllten Blends eine Abnahme der Bruchdehnung mit steigendem Füllstoff-Gehalt beobachtet. Allerdings zeigen im Falle der Blends auch die höher gefüllten Proben noch ein zähes Verhalten mit einer Bruchdehnung von mehr als 20 %. In Abbildung 3-13 ist zu sehen, daß die Bruchdehnung der NT-gefüllten Blends mit zunehmendem Füllstoff-Gehalt deutlich langsamer abnimmt als im Falle der Ruß-gefüllten Blends. Dies deutet darauf hin, daß die Nanotubes einen geringeren Einfluß auf die Zähigkeit von PA-6/ABS-Blends haben als Ruß. Dies wird auch durch Pendelschlagversuche bestätigt.

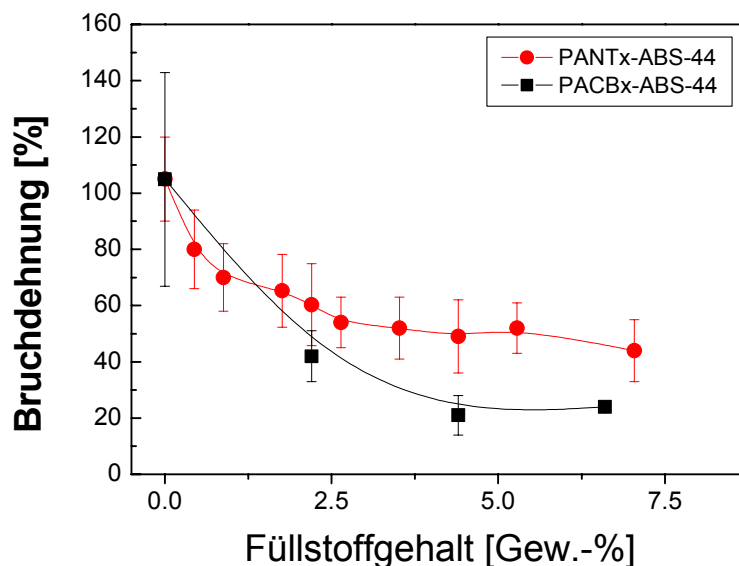


Abbildung 3-13: Bruchdehnung der Proben PANTx-ABS-y und PACBx-ABS-y aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt.

In Abbildung 3-14 wird die IZOD Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur für die Proben PANTx-ABS-44 und PACBx-ABS-44 gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. In beiden Fällen ist erkennbar, daß die Kerbschlagzähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt. Die Werte der NT-gefüllten Blends liegen aber gerade bei höheren Füllstoffgehalten deutlich über denen der Ruß-gefüllten Blends.

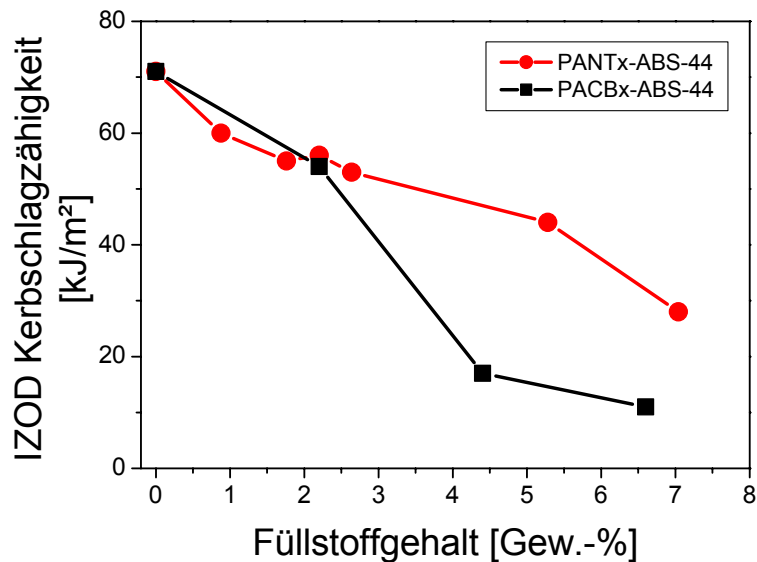


Abbildung 3-14.: IZOD Kerbschlagzähigkeit der Proben PANTx-ABS-44 sowie PACBx-ABS-44 in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts in Gew.-%.

### 3.4 Einfluß der Blend-Zusammensetzung auf die Eigenschaften von Polyamid-6/ABS-Blends

Um den Einfluß der Zusammensetzung auf die Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends, in denen die PA-Phase selektiv mit Nanotubes gefüllt ist, zu untersuchen, wurden die in Tabelle 3-3 aufgeführten Blends wie in Kap. 7.3 beschrieben extrudiert und spritzgegossen. Die Proben PANTx-ABS-y unterscheiden sich in dem Nanotube-Gehalt und dem Verhältnis zwischen PA-6 und ABS. Sie wurden in zwei Extrusionsschritten hergestellt. In einer ersten Extrusion wurde PA-6 mit den NT-Gehalten 0 Gew.-%, 6 Gew.-% und 12 Gew.-% hergestellt. Aus diesen Proben wurden in einem zweiten Extrusionsschritt mit cABS die Proben PANTx-ABS-y hergestellt. x entspricht dem Gehalt an NT in dem PA-6 Composit. y entspricht dem Gehalt an PANTx in dem Blend.

Tabelle 3-3: Übersicht über die ungefüllten bzw. NT-gefüllten PA/ABS-Blends mit unterschiedlichem PANTx-Gehalt

Probe	PANTx [Gew.-%]	cABS [Gew.-%]	Nanotubes [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	R <sub>sp</sub> [Ωcm]
PANT0-ABS-10	10	90	-	1240 +/-5	31.5 +/-0.2	29 +/-4	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-30	30	70	-	1480 +/-10	32.8 +/-0.5	94 +/-10	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-40	40	60	-	1590 +/-15	34.3 +/-0.3	101 +/-13	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-50	50	50	-	1690 +/-20	36.1 +/-0.3	142 +/-9	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-60	60	40	-	1810 +/-25	38.4 +/-0.7	155 +/-30	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-80	80	20	-	2090 +/-35	46.8 +/- 0.7	69 +/-8	> 10 <sup>10</sup>
PANT0-ABS-100	100	-	-	2590 +/-110	73.8 +/-0.5		> 10 <sup>10</sup>
PANT6-ABS-10	10	90	0.6	1520 +/-10	31.1 +/-0.1	15 +/-3	> 10 <sup>10</sup>
PANT6-ABS-30	30	70	1.8	1890 +/-10	38.6 +/-0.1	41 +/-5	6·10 <sup>6</sup>
PANT6-ABS-40	40	60	2.4	2120 +/-20	43.5 +/-0.2	55 +/-8	2·10 <sup>5</sup>
PANT6-ABS-50	50	50	3	2330 +/-10	48.7 +/-0.1	42 +/-4	5·10 <sup>4</sup>
PANT6-ABS-60	60	40	3.6	2600 +/-10	54.5 +/-0.2	34 +/-3	2·10 <sup>4</sup>
PANT6-ABS-80	80	20	4.8	3100 +/-25	66.6 +/-0.8	25 +/-7	1·10 <sup>4</sup>
PANT6-ABS-100	100	-	6	3510 +/-13	79.5 +/-4	4 +/-0.4	2·10 <sup>4</sup>
PANT12-ABS-10	10	90	1.2	1490 +/-10	29.7 +/-0.3	20 +/-5	> 10 <sup>10</sup>
PANT12-ABS-30	30	70	3.6	1920 +/-20	37.7 +/-0.4	55 +/-6	3·10 <sup>4</sup>
PANT12-ABS-40	40	60	4.8	2250 +/-30	43.9 +/-0.6	54 +/-6	1·10 <sup>3</sup>
PANT12-ABS-50	50	50	6	2520 +/-10	50.3 +/-0.1	41 +/-3	5·10 <sup>2</sup>
PANT12-ABS-60	60	40	7.2	2910 +/-20	50.7 +/-0.9	36 +/-2	2·10 <sup>2</sup>
PANT12-ABS-80	80	20	9.6	3590 +/-15	73.3 +/-0.1	6 +/-2	6·10 <sup>1</sup>
PANT12-ABS-100	100	-	12	4180 +/-37	77 +/-2	3 +/-0.2	2·10 <sup>1</sup>

### 3.4.1 Spezifischer Widerstand der Blends PANTx-ABS-y

Der spezifische Widerstand der in Tabelle 3-3 aufgeführten Proben PANT6-ABS-y sowie PANT12-ABS-y wurde wie in Kap. 8.3 beschrieben an spritzgegossenen DMA-Prüfkörpern gemessen. In Abbildung 3-15 wird der spezifische Widerstand gegen den PANTx-Gehalt der Blends aufgetragen.

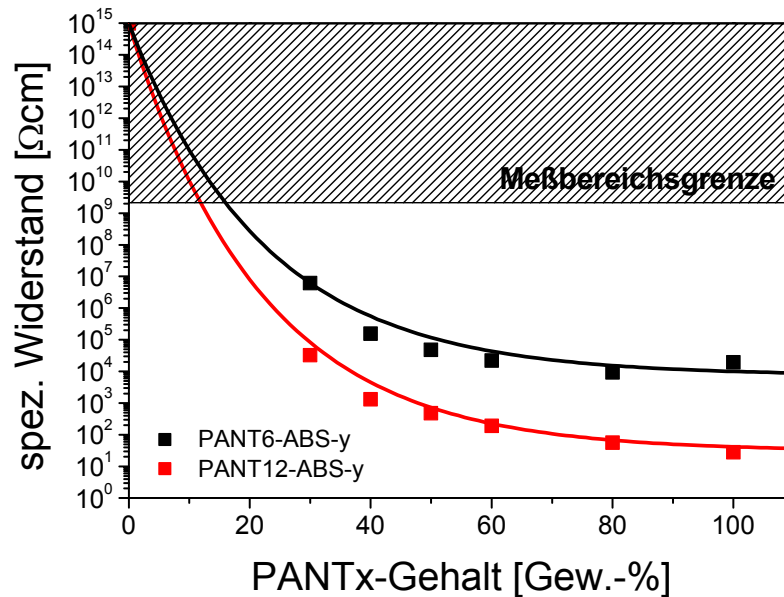


Abbildung 3-15: Spezifischer Widerstand der Proben PANT6-ABS-y und PANT12-ABS-y aufgetragen gegen den PANTx-Gehalt im Blend.

In Kap. 3.2.2 konnte nachgewiesen werden, daß NT-gefülltes PA-6 ab einem Füllstoffgehalt von ca. 5 Gew.-% einen im Vergleich zu reinem PA-6 deutlich erniedrigten spezifischen Widerstand aufweist. PANT-6 zeigt einen spezifischen Widerstand von ca.  $10^4 \Omega\text{cm}$ , bei einem Füllstoffgehalt von 12 Gew.-% (PANT-12) wird sogar ein Widerstand von ca.  $10^2 \Omega\text{cm}$  erreicht. Es wurde außerdem gezeigt, daß die Nanotubes einen selektiven Füllstoff der Polyamid-Phase in gefüllten PA/ABS-Blends darstellen. Ein deutlich reduzierter spezifischer Widerstand ist also für die Proben PANTx-ABS-y nur dann zu erwarten, wenn die Polyamid-Phase in dem Blend perkoliert und damit als kontinuierliche Phase vorliegt.

Die Blends PANT6-ABS-10 und PANT12-ABS-10 weisen einen spezifischen Widerstand außerhalb des Meßfensters auf. In diesen beiden Fällen liegt die leitfähige Polyamid-Phase offensichtlich als disperse Phase vor. Ab einem Gehalt an



NT-gefülltem PA-6 von ca. 40 Gew.-% ändert sich der spezifische Widerstand der Blends sowohl im Falle der PANT6-ABS-y als auch im Falle der PANT12-ABS-y nicht mehr signifikant. Die in Abbildung 3-15 dargestellten Kurvenverläufe entsprechen einer exponentiellen Abnahme erster Ordnung nach der Gleichung:

$$\log(\rho) = y_0 + A \cdot e^{-x/t}$$

Die Parameter  $y_0$ , A und t sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	PANT12-ABS-y	PANT6-ABS-y
$y_0$	-1.48	-3.88
A	-13.52	-11.15
t	19.95	20.39

PANTx-ABS-30 zeigt im Vergleich zu den höher gefüllten Blends einen deutlich höheren Widerstand. Eine Phaseninversion, bei der die disperse Phase Polyamid perkoliert und zu einer kontinuierlichen Phase wird, liegt also nach den Leitfähigkeitsmessungen zwischen 10 und 30 Gew.-% PA-6.

#### 3.4.2 Zug-Dehnungs Eigenschaften der Blends PANTx-ABS-y

Um den Einfluß der Blendzusammensetzung der NT-gefüllten PA/ABS-Blends auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden wie in Kap. 8.6 beschrieben Zug-Dehnungs-Experimente durchgeführt. Abbildung 3-16 zeigt den E-Modul der untersuchten Proben in Abhängigkeit von dem PANTx-Gehalt.

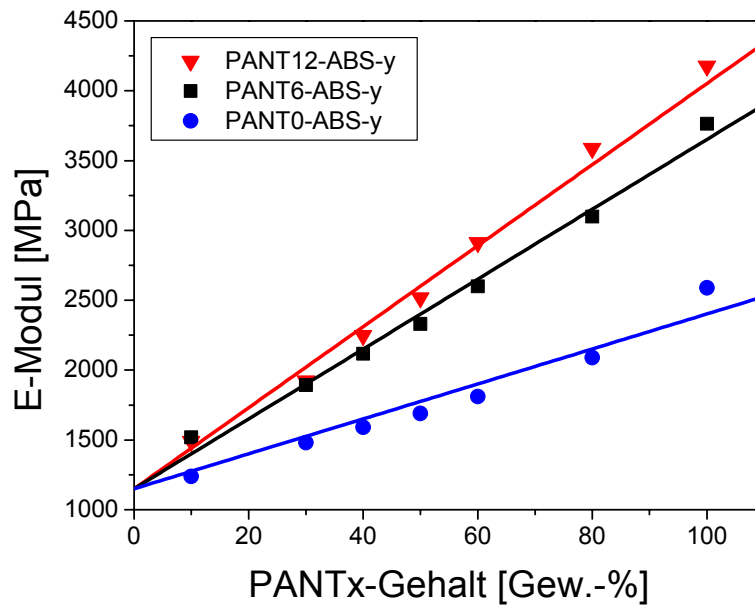


Abbildung 3-16: E-Moduli der Blends PANT6-ABS-y und PANT12-ABS-y in Abhängigkeit vom PANTx-Gehalt.

Für alle drei Serien der Proben PANTx-ABS-y wird ein annähernd linearer Anstieg des E-Moduls mit zunehmendem PANTx-Gehalt beobachtet. Die in Abbildung 3-16 dargestellten Ausgleichsgeraden folgen der Funktion:

$$E_c = 1150 \text{ MPa} + b \cdot m\%(PANTx)$$

$m\%(PANTx)$  entspricht dem Massenanteil von PANTx in Gew.-%. Die Steigungen  $b$  für die drei Serien unterscheiden sich und sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	b
PANT0-ABS-y	12.5
PANT6-ABS-y	25.0
PANT12-ABS-y	29.6

Die Kenngröße für die Zugfestigkeit eines Materials ist die Fließspannung. Je größer die Fließspannung, desto größer die Festigkeit. Abbildung 3-17 zeigt die Fließspannung der untersuchten Proben in Abhängigkeit vom PANTx-Gehalt.

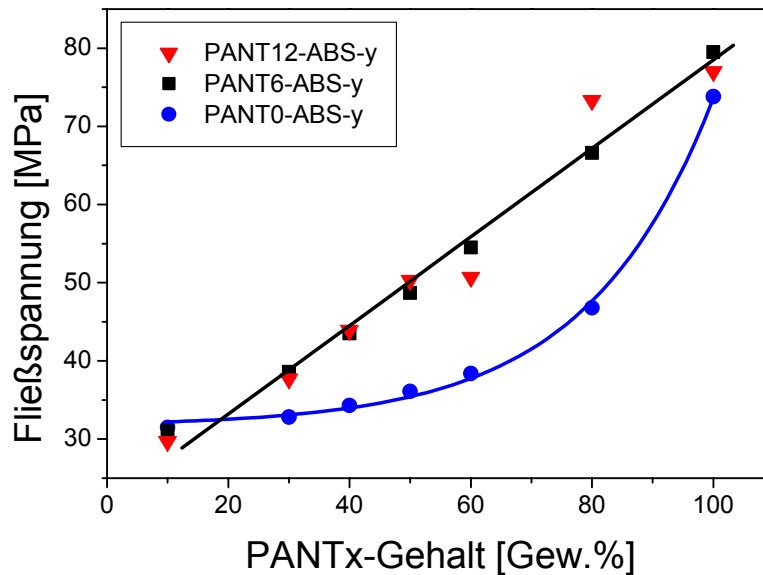


Abbildung 3-17: Fließspannung der Blends PANT6-ABS-y und PANT12-ABS-y in Abhängigkeit vom PANTx-Gehalt.

Wie im Falle der Steifigkeit wird auch im Falle der Festigkeit ein Anstieg mit zunehmendem PANTx-Gehalt beobachtet. Allerdings ist der Verlauf ein anderer. Im Falle der PA-6/ABS-Blends ohne Nanotubes wird ein exponentieller Anstieg der Fließspannung beobachtet (Abbildung 3-17). Durch das selektive Füllen der Polyamid-Phase mit Nanotubes ändert sich dieser Zusammenhang. Sowohl die Serie PANT6-ABS-y als auch die Serie PANT12-ABS-y zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Fließspannung und der Zusammensetzung. Abbildung 3-17 zeigt außerdem, daß die Konzentration an Nanotubes in der Polyamid-Phase keinen großen Einfluß auf diesen Verlauf hat.

Es wurde bereits in Kap. 3.3.3 gezeigt, daß Nanotubes als Füllstoff der Polyamid-Phase in einem Blend mit ABS einen negativen Einfluß auf die Bruchdehnung haben. Abbildung 3-18 zeigt die Bruchdehnung der Proben aus Tabelle 3-3 in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

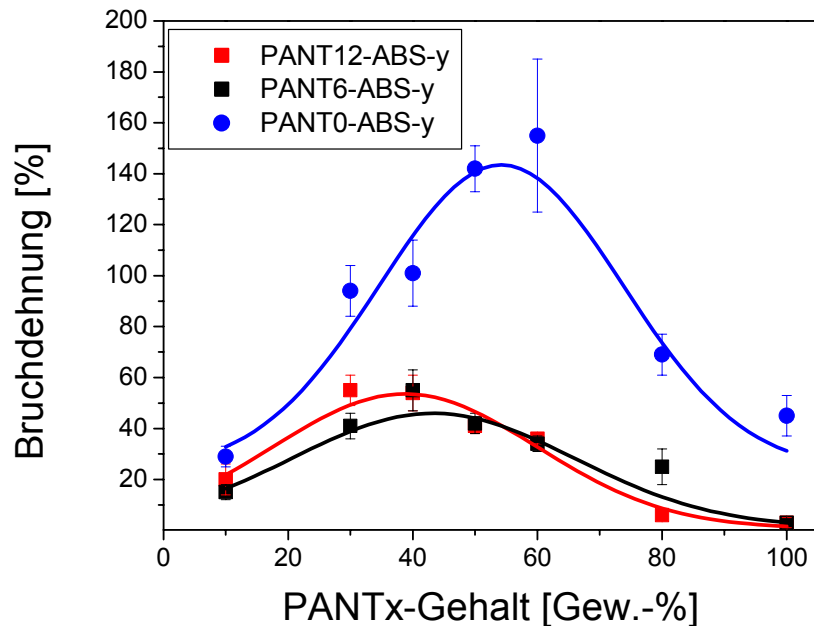


Abbildung 3-18: Bruchdehnung der Blends PANT6-ABS-y und PANT12-ABS-y in Abhängigkeit vom PANTx-Gehalt.

Wie erwartet zeigt Abbildung 3-18, daß die Nanotube-gefüllten Blends eine geringere Bruchdehnung aufweisen als die ungefüllten Blends. Betrachtet man die Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Blend-Zusammensetzung, so erkennt man, daß in allen drei Serien jeweils ein Maximum in der Bruchdehnung durchlaufen wird. Die Blendzusammensetzung, bei der die Bruchdehnung maximal ist, verschiebt sich allerdings mit zunehmender Nanotube-Konzentration. Während im Falle der ungefüllten Blends PANT0-ABS-y eine maximale Bruchdehnung bei einer Konzentration von ca. 60 Gew.% PA-6 beobachtet wird, so wird ein entsprechendes Maximum im Falle der gefüllten Blends bei einem PANTx-Gehalt von ca. 40 Gew.% beobachtet. Der Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung und der Blendzusammensetzung ist also ähnlich, allerdings weisen die gefüllten Blends eine im Vergleich zu ungefüllten Blends erheblich reduzierte maximale Bruchdehnung auf. Die in Abbildung 3-18 dargestellten Kurvenverläufe entsprechen einer Ausgleichkurve nach Gauß:

$$\varepsilon_b = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Die folgende Tabelle faßt die Parameter  $y_0$ ,  $A$ ,  $w$  und  $x_c$  für die drei Serien zusammen:

	PANT0-ABS-y	PANT6-ABS-y	PANT12-ABS-y
$y_0$	23.5	1.08	1.52
A	5880	2552	2714
w	39.1	45.4	40.3
$x_c$	54.2	43.3	37.8

Leitfähigkeit und Steifigkeit der untersuchten Blendserien PANT6-ABS-y und PANT12-ABS-y zeigen einen monotonen Kurvenverlauf und erreichen für den Fall der NT-gefüllten reinen PA-6 Proben maximale Werte. Die Bruchdehnung hingegen weist bei einer mittleren Zusammensetzung ein Maximum auf. Um eine optimale Zusammensetzung der gefüllten PA-6/ABS-Blends zu bestimmen ist es sinnvoll, die Kurvenverläufe der Leitfähigkeit, Steifigkeit und der Bruchdehnung in einem Diagramm darzustellen. Für den Fall der höchsten NT-Konzentration (PANT12-ABS-y) erfolgt dies in Abbildung 3-19.

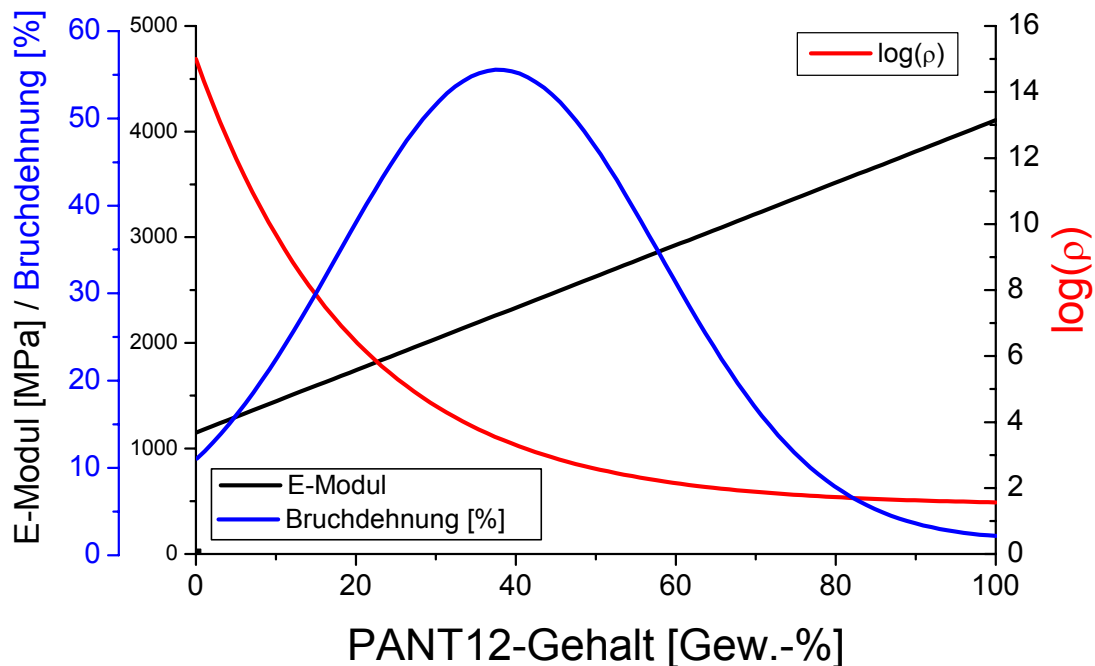


Abbildung 3-19: spezifischer Widerstand, E-Modul und Bruchdehnung der Blends PANT12-ABS-y aufgetragen gegen die Zusammensetzung.

In Abbildung 3-19 ist zu erkennen, daß eine maximale Bruchdehnung bei einem PANT12-Gehalt von ca. 40 Gew.-% erreicht wird. Bei einem höheren PANT12-Gehalt nimmt die Bruchdehnung wieder ab, die Leitfähigkeit und die Steifigkeit hingegen nehmen zu. Es ist also davon auszugehen, daß ein optimales Eigenschaftsprofil bei einem leicht höheren PANT12-Gehalt als 40 Gew.-% erreicht wird.

#### 3.4.3 Kerbschlagzähigkeiten der Blends PANTx-ABS-y

Um den Zusammenhang zwischen der Blendzusammensetzung und der Kerbschlagzähigkeit zu untersuchen wurden an den Proben der Tabelle 3-3 Pendelschlagversuche bei verschiedenen Temperaturen (23°C, 0°C, -10°C und -20°C) durchgeführt. Tabelle 3-4 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3-4: Übersicht über die Kerbschlagzähigkeiten nach IZOD bei den Temperaturen 23°C, 0°C, -10°C und -20°C der Proben PANTx-ABS-y

Probe	PANTx [Gew.-%]	cABS [Gew.-%]	Nanotubes [Gew.-%]	IZOD (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (0°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (-10°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (-20°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]
PANT0-ABS-10	10	90	-	32	32	31	30
PANT0-ABS-30	30	70	-	49	44	42	29
PANT0-ABS-40	40	60	-	63	53	49	31
PANT0-ABS-50	50	50	-	74	62	48	18
PANT0-ABS-60	60	40	-	82	21	12	8
PANT0-ABS-80	80	20	-	34	8	7	6
PANT6-ABS-10	10	90	0.6	31	31	30	28
PANT6-ABS-30	30	70	1.8	48	43	41	26
PANT6-ABS-40	40	60	2.4	58	49	33	28
PANT6-ABS-50	50	50	3	64	36	31	22
PANT6-ABS-60	60	40	3.6	43	22	n.b.	n.b.
PANT6-ABS-80	80	20	4.8	17	n.b.	n.b.	n.b.
PANT12-ABS-10	10	90	1.2	31	31	29	25
PANT12-ABS-30	30	70	3.6	47	38	26	n.b.
PANT12-ABS-40	40	60	4.8	44	31	21	n.b.
PANT12-ABS-50	50	50	6	35	21	n.b.	n.b.
PANT12-ABS-60	60	40	7.2	32	n.b.	n.b.	n.b.
PANT12-ABS-80	80	20	9.6	28	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. nicht bestimmt

In Abbildung 3-20 ist die Kerbschlagzähigkeit der untersuchten Serien PANTx-ABS-y bei verschiedenen Temperaturen gegen die Blendzusammensetzung aufgetragen. Abbildung 3-20 (a) zeigt die Kerbschlagzähigkeiten der ungefüllten Blends PANT0-ABS-y. Bei Raumtemperatur wird eine maximale Zähigkeit für den Fall einer Blendzusammensetzung von 60 Gew.% PA-6 beobachtet. Eine Reduzierung der Temperatur auf 0°C bewirkt einerseits eine Reduzierung der Kerbschlagzähigkeit, andererseits eine Verschiebung des Maximums der Kerbschlagzähigkeit hin zu einem geringeren PA-6 Gehalt (50 Gew.-%). Bei weiterer Reduzierung der Temperatur auf -10 °C nimmt die Kerbschlagzähigkeit weiter ab und das Maximum verschiebt sich zu einem noch geringeren PA-6 Gehalt.

Auch im Falle der NT-gefüllten Blendserien PANT6-ABS-y (Abbildung 3-20 (b)) sowie PANT12-ABS-y (Abbildung 3-20 (c)) wird ein ähnlicher Zusammenhang festgestellt. Ein Gehalt von 6 Gew.% Nanotubes in der Polyamid-Phase bewirkt eine Reduzierung der Kerbschlagzähigkeit im Vergleich zu den ungefüllten Blends. Besonders stark ist diese Reduzierung der Zähigkeit bei einer Blendzusammensetzung von 60 Gew.% PANT-x bei Raumtemperatur erkennbar. Während der ungefüllte Blend eine Kerbschlagzähigkeit von über 80 kJ/m<sup>2</sup> aufweist, so erreicht der Blend PANT6-ABS-60 nur einen Wert von 43 kJ/m<sup>2</sup>. Darüber hinaus verschiebt sich wie bereits im Falle der Bruchdehnung beobachtet das Maximum der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur hin zu geringeren PA-6 Gehalten. Für den Fall der Blends PANT6-ABS-y wird eine maximale Kerbschlagzähigkeit bei einer Zusammensetzung von 50 Gew.% PANT6 beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Nanotube-Konzentration in der Polyamid-Phase auf 12 Gew.% bewirkt eine weitere Verschiebung hin zu einem PANT12 Gehalt von 30 Gew.%. Außerdem ist in diesem Falle das Maximum nicht mehr so ausgeprägt wie in den anderen beiden Blend-Serien.



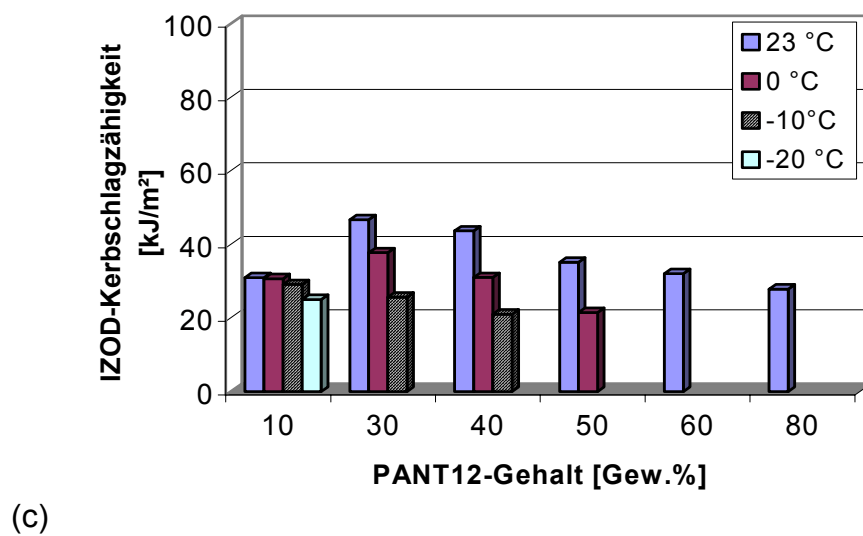
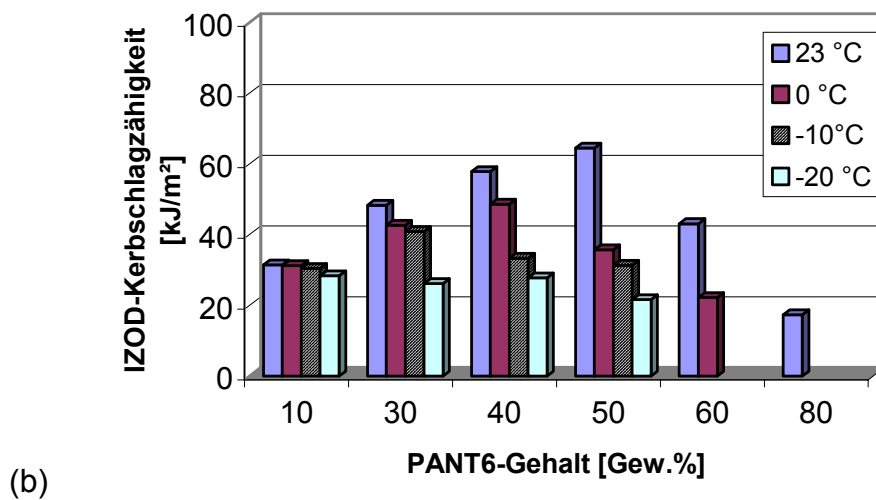
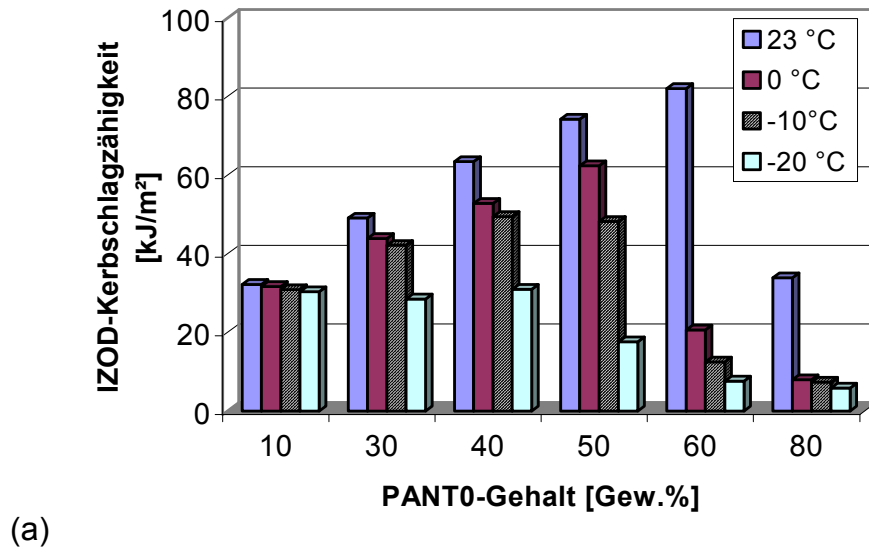


Abbildung 3-20: Kerbschlagzähigkeiten nach IZOD der untersuchten Proben PANTx-ABS-y bei den Temperaturen 23°C, 0°C, -10°C und -20°C.

### 3.5 Kohlenstoff Nanotube gefülltes Polycarbonat

In Kap 3.2 konnte gezeigt werden, daß Composite aus PA-6 und Kohlenstoff Nanotubes ab einer Füllstoffkonzentration von ca. 5 Gew.-% elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Darüber hinaus wurde beschrieben, daß Nanotubes als Füllstoff die Steifigkeit des PA-6 deutlich erhöht. In den Kap. 3.3 und 3.4 wurden außerdem die elektrische Leitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften von Nanotube gefüllten PA-6/ABS-Blends beschrieben. In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften von Nanotube gefülltem Polycarbonat untersucht werden. Die in Tabelle 3-5 aufgeführten NT-gefüllten Polycarbonat-Proben wurden wie in Kap. 7.4 beschrieben auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder hergestellt und zu Probenkörpern spritzgegossen.

Tabelle 3-5: NT-gefüllte Polycarbonat-Proben PCNT-x

Probe	NT-Gehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	R <sub>spez.</sub> [ $\Omega$ cm]
PCNT-0	-	2300 +/-12	60.1 +/-0.2	65 +/-26	$> 10^{10}$
PCNT-1	1	2350 +/-31	60.6 +/-0.5	76 +/-8	$> 10^{10}$
PCNT-3	3	2560 +/-13	62.4 +/-0.5	33 +/-14	$4 \cdot 10^8$
PCNT -5	5	2700 +/-10	63.2 +/-0.1	10 +/-10	$2 \cdot 10^4$
PCNT -7	7	2930 +/-15	-	2 +/-0.4	$2 \cdot 10^3$
PCNT-9	9	3100 +/-10	-	1 +/-0.2	$4 \cdot 10^2$

#### 3.5.1 Spezifischer Widerstand von NT-gefülltem Polycarbonat

Der spezifische Widerstand der in Tabelle 3-5 aufgeführten Proben wurde wie in Kap. 8.3 beschrieben an spritzgegossenen DMA-Prüfkörpern gemessen. In Abbildung 3-21 wird der spezifische Widerstand gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

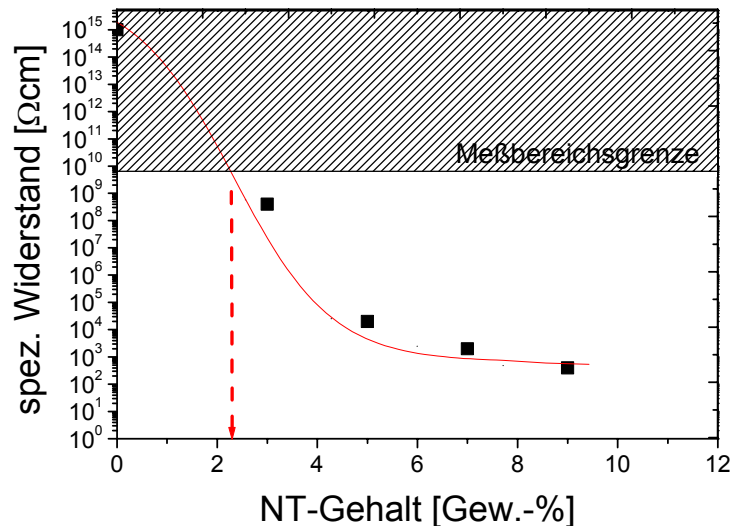


Abbildung 3-21: Spezifischer Widerstand der NT-gefüllten Polycarbonat-Proben aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt in Gew.-%.

Für reines Polycarbonat wird vom Hersteller ein spezifischer Widerstand von  $10^{15} \Omega\text{cm}$  angegeben.<sup>[138]</sup> Wie bereits in Kap. 3.2.2 für den Fall des NT-gefüllten PA-6 beschrieben, erreicht man durch Eincompounding von Nanotubes in Polycarbonat eine Reduzierung des spezifischen Widerstandes um mehrere Größenordnungen. Ab einem Füllstoffgehalt von 3 Gew.-% NT ist die elektrische Leitfähigkeit der PCNT-x Proben mit der in Kap. 8.3 beschriebenen Methode meßbar. Bei weiterer Erhöhung der Füllstoffkonzentration nimmt der spezifische Widerstand auf Werte zwischen 100 und 1000  $\Omega\text{cm}$  ab. Wie im Falle der NT-gefüllten PA-6 Proben, ist der Sprung in der elektrischen Leitfähigkeit auf die Perkolation der NT in der isolierenden PC-Matrix zurückzuführen. Aufgrund der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen liegt die Perkulationsgrenze in diesem Fall bei weniger als 3 Gew.-% NT und damit etwas niedriger als in PA-6. Eine mögliche Erklärung für diesen experimentellen Sachverhalt wäre eine unterschiedliche Dispergierung bzw. Orientierung des Füllstoffes in den verschiedenen Matrixpolymeren PA-6 bzw. PC, hervorgerufen durch unterschiedliche Viskositäten dieser Polymere bei den Verarbeitungsbedingungen. Unterschiedliche Grenzflächenspannungen zwischen dem Füllstoff und den beiden Polymeren PA-6 bzw. PC könnten eine weitere Erklärung sein.

### 3.5.2 Mechanische Charakterisierung der Proben PCNT-x

Um den Einfluß des Nanotube Gehalts auf die Zug-Dehnungs Eigenschaften der NT-gefüllten Polycarbonat-Proben zu untersuchen, wurden Zug-Dehnungs Experimente durchgeführt. Tabelle 3-5 enthält die aus diesen Experimenten gewonnenen Meßgrößen E-Modul, Fließspannung sowie Bruchdehnung.

In Abbildung 3-22 wird der E-Modul der Proben PCNT-x gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. In dem untersuchten Zusammensetzungsbereich liegt ein linearer Zusammenhang zwischen NT-Gehalt und E-Modul vor. Die Steifigkeit nimmt linear mit dem Füllstoffgehalt zu.

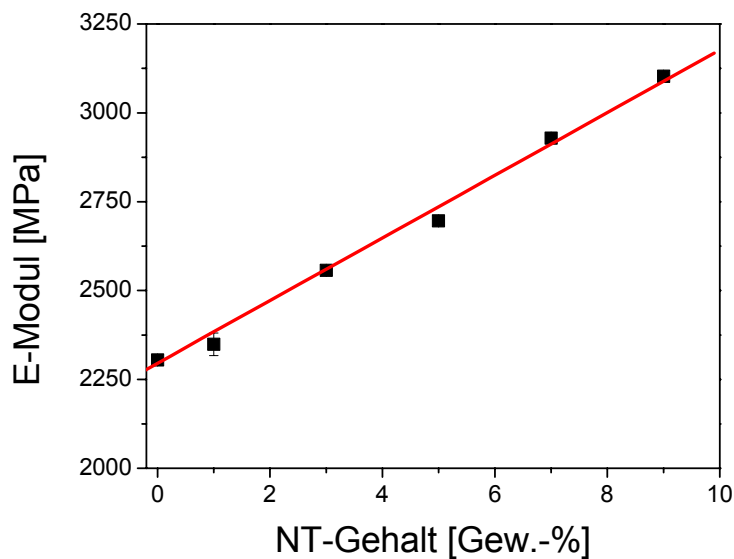


Abbildung 3-22: E-Modul der Proben PCNT-x aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt.

Als Maß für die Zugfestigkeit der gefüllten Polycarbonat-Proben ist in Abbildung 3-23 die Fließspannung gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. Ähnlich wie im Falle der Steifigkeit wird auch im Falle der Zugfestigkeit ein linearer Anstieg mit zunehmendem NT-Gehalt beobachtet. Allerdings geraten die Proben mit einem NT-Gehalt größer 5 Gew.-% bei den Zug-Dehnungsexperimenten nicht mehr ins Fließen, deshalb konnte in diesen Fällen keine Fließspannung angegeben werden.

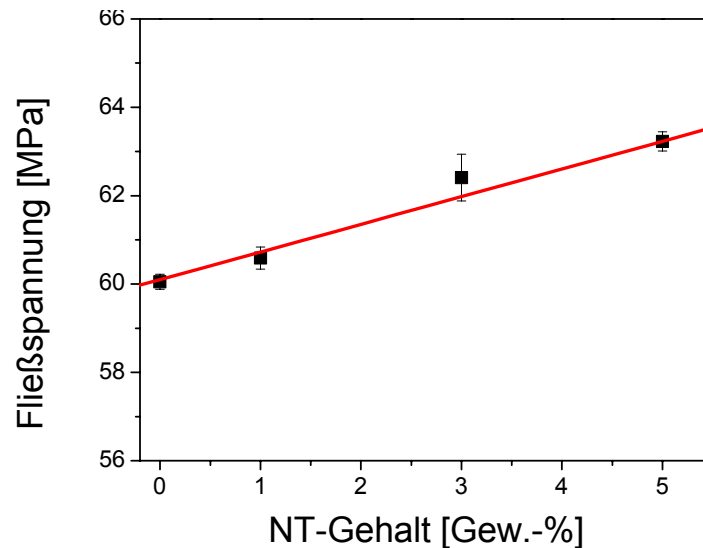


Abbildung 3-23: Fließspannung als Maß für die Zugfestigkeit der Proben PCNT-x aufgetragen gegen den NT-Gehalt in Gew.-%.

In Abbildung 3-24 ist die Bruchdehnung der in Tabelle 3-5 aufgeführten NT-gefüllten PC-Proben gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

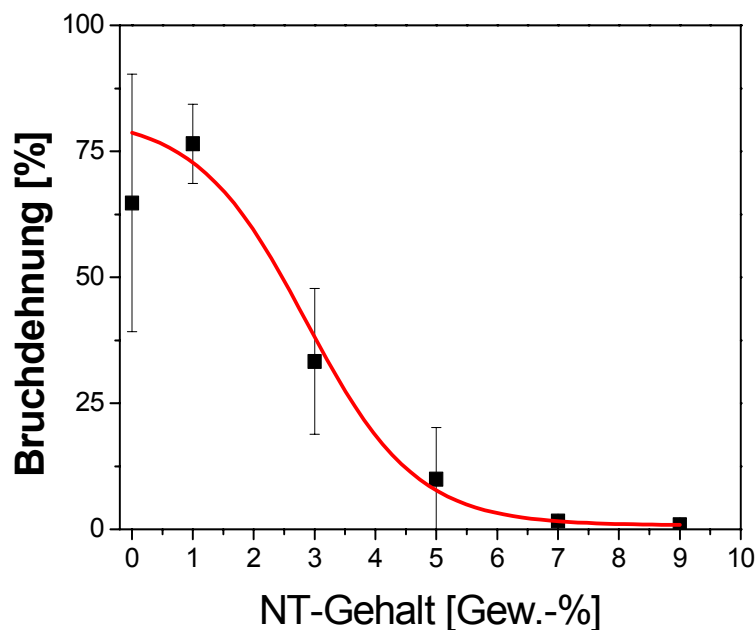


Abbildung 3-24: Bruchdehnung der Proben PCNT-x aufgetragen gegen den NT-Gehalt in Gew.-%.

Wie im Falle der gefüllten PA-6 Proben wird auch in diesem Falle eine deutliche Reduzierung der Bruchdehnung beobachtet. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt versprödet das Material. Vergleicht man allerdings die Absolutwerte der Bruchdehnung, ist eine deutliche Versprödung erst ab einem NT-Gehalt von ca. 5 Gew.-% festzustellen, während im Falle des NT-gefüllten PA-6 die Proben bereits

ab einem Füllstoffgehalt von 1 Gew.-% in den Zug-Dehnungsexperimenten nicht mehr ins Fließen geraten und spröd reißen (Abbildung 3-8).

### **3.6 Leitfähige Polycarbonat/ABS-Blends**

Um den Einfluß des Füllstoffes Kohlenstoff Nanotubes auf die mechanischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit von gefüllten PC/ABS-Blends zu untersuchen, wurden aus ungefülltem Polycarbonat (PCNT0) bzw. Polycarbonat mit einem Füllstoffgehalt von 5 Gew.-% Nanotubes (PCNT5) und ABS Blends hergestellt (siehe Kap. 7.5). Die so hergestellten Blends sind in Tabelle 3-6 als PCNTx-ABS-y aufgeführt. x steht dabei für den NT-Gehalt in Gew.-% bezogen auf die PC-Phase, y für den Gehalt an PCNTx in Gew.-%.

Tabelle 3-6: Übersicht über die ungefüllten und die NT-gefüllten PC/ABS-Blends

Probe	PCNTx [Gew.-%]	ABS [Gew.-%]	NT [Gew.-%]	IZOD (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (0°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (-10°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	IZOD (-20°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	E-Modul [MPa]	Fließ- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]
PCNT0-ABS-20	20	80	-	11	9	9	7	1890 +/-12	42.2 +/-0.2	15 +/-7
PCNT0-ABS-30	30	70	-	24	17	13	14	1920 +/-14	44.0 +/-0.2	27 +/-13
PCNT0-ABS-35	35	65	-	39	32	22	14	1980 +/-11	46.1 +/-0.3	20 +/-7
PCNT0-ABS-40	40	60	-	45	46	34	19	1990 +/-16	46.8 +/-0.1	17 +/-5
PCNT0-ABS-45	45	55	-	42	45	47	21	2020 +/-19	48.3 +/-0.4	46 +/-5
PCNT0-ABS-50	50	50	-	47	39	37	24	2020 +/-15	48.6 +/-0.2	45 +/-2
PCNT0-ABS-60	60	40	-	45	41	36	24	2100 +/-16	51.4 +/-0.6	45 +/-7
PCNT0-ABS-100	100	-	-	16	16	14		2300 +/-19	60.0 +/-0.1	65 +/-26
PCNT5-ABS-20	20	80	1	9	8	8.0	6	1870 +/-13	42.1 +/-0.4	12 +/-7
PCNT5-ABS-30	30	70	1.5	10	8	8	8	2000 +/-16	45.6 +/-0.6	11 +/-2
PCNT5-ABS-35	35	65	1.75	12	8	9	8	1980 +/-17	45.3 +/-0.3	15 +/-2
PCNT5-ABS-40	40	60	2	16	10	9	8	2000 +/-20	45.2 +/-0.1	13 +/-2
PCNT5-ABS-45	45	55	2.25	14	9	8	7	2110 +/-16	47.9 +/-0.1	12 +/-3
PCNT5-ABS-50	50	50	2.5	17	10	10	8	2210 +/-12	50.3 +/-0.3	12 +/-2
PCNT5-ABS-60	60	40	3	15	11	10	8	2290 +/-11	52.2 +/-0.6	11 +/-1
PCNT5-ABS-100	100	-	5	7	7	6		2700 +/-18	63.2 +/-0.3	10 +/-3

### 3.6.1 Spezifischer Widerstand der NT-gefüllten Polycarbonat/ABS-Blends

Der spezifische Widerstand der in Tabelle 3-6 aufgeführten NT-gefüllten PC/ABS-Blends wurde wie in Kap. 8.3 beschrieben an spritzgegossenen DMA-Prüfkörpern gemessen. In Abbildung 3-25 wird der spezifische Widerstand der Blends PCNT5-ABS-y gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

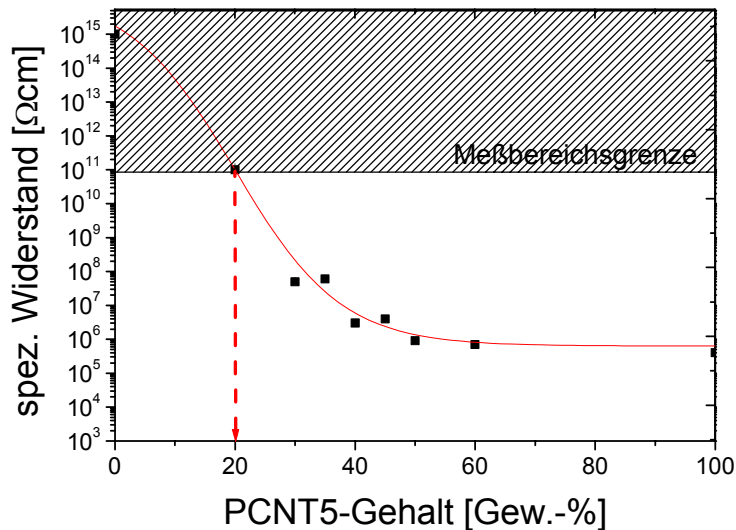


Abbildung 3-25: spezifischer Widerstand der Proben PCNT5-ABS-y aufgetragen gegen den PCNT5-Gehalt in Gew.-%.

In Abbildung 3-25 ist erkennbar, daß NT-gefüllte PC/ABS-Blends ab einem PCNT-Gehalt von ca. 30 Gew.-% elektrisch leitfähig werden. Ab einem PCNT-Gehalt von ca. 50 Gew.-% nimmt die Leitfähigkeit nicht weiter signifikant zu. Es ist also davon auszugehen, daß das leitfähige Polycarbonat in diesem Zusammensetzungsbereich die Matrix bildet. Wie bereits für den Fall der selektiv gefüllten PA-6/ABS-Blends ist der in Abbildung 3-25 dargestellte Rückgang des spezifischen Widerstandes auf eine doppelte Perkolation zurückzuführen. Die Nanotubes perkolieren in der Polycarbonat-Phase, welche wiederum in dem Blend perkoliert und dadurch den gesamten Blend elektrisch leitfähig macht.

### 3.6.2 Mechanische Charakterisierung der Proben PCNTx-ABS-y

Um den Einfluß der Nanotubes auf die mechanischen Eigenschaften der Proben PCNTx-ABS-y zu untersuchen wurden Zug-Dehnungs-Experimente sowie Pendelschlagversuche durchgeführt. Tabelle 3-6 enthält die aus diesen Versuchen



ermittelten Größen E-Modul, Fließspannung und Bruchdehnung sowie die Kerbschlagzähigkeit nach IZOD bei den Temperaturen 23°C, 0°C, -10°C und -20°C.

Als Maß für die Steifigkeit der Blends wird in Abbildung 3-26 der E-Modul der Proben PCNTx-ABS-y gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

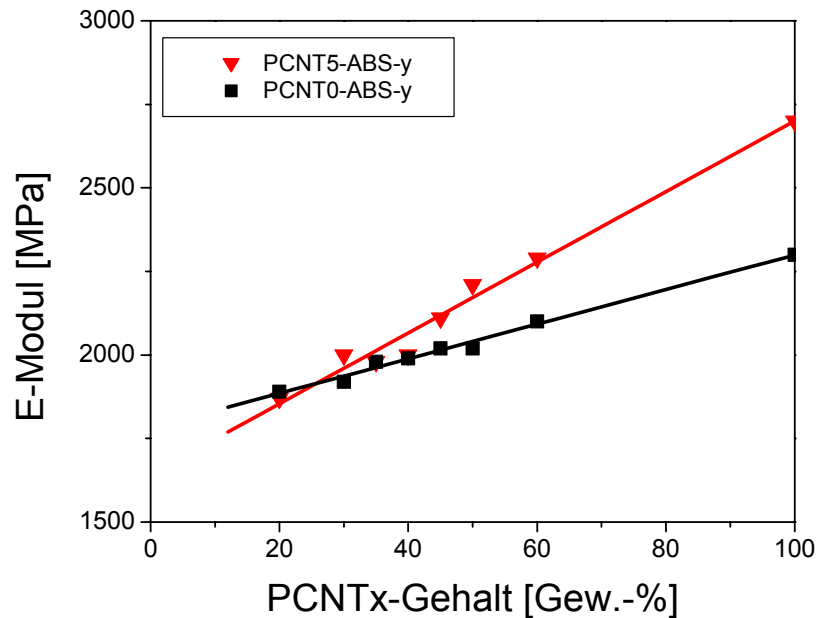


Abbildung 3-26: E-Modul der Proben PCNTx-ABS-y aufgetragen gegen den PCNTx-Gehalt in Gew.-%.

In Abbildung 3-26 ist zu erkennen, daß im Falle der ungefüllten PC/ABS-Blends ein linearer Zusammenhang zwischen der Steifigkeit und dem PC-Gehalt im Blend existiert. Das verwendete reine Polycarbonat weist dabei einen E-Modul von ca. 2300 MPa auf. Durch die Verwendung von Nanotubes als selektiver Füllstoff der PC-Phase nimmt die Steifigkeit der entsprechenden Blends in dem untersuchten Zusammensetzungsbereich stärker zu und erreicht mit dem Wert von ca. 2700 MPa für das Material PCNT-5 einen um fast 20% höheren E-Modul als im Falle des ungefüllten Materials.

Um den Einfluß der Nanotubes auf die Zugfestigkeit darzustellen wird in Abbildung 3-27 die Fließspannung der Proben PCNTx-ABS-y gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

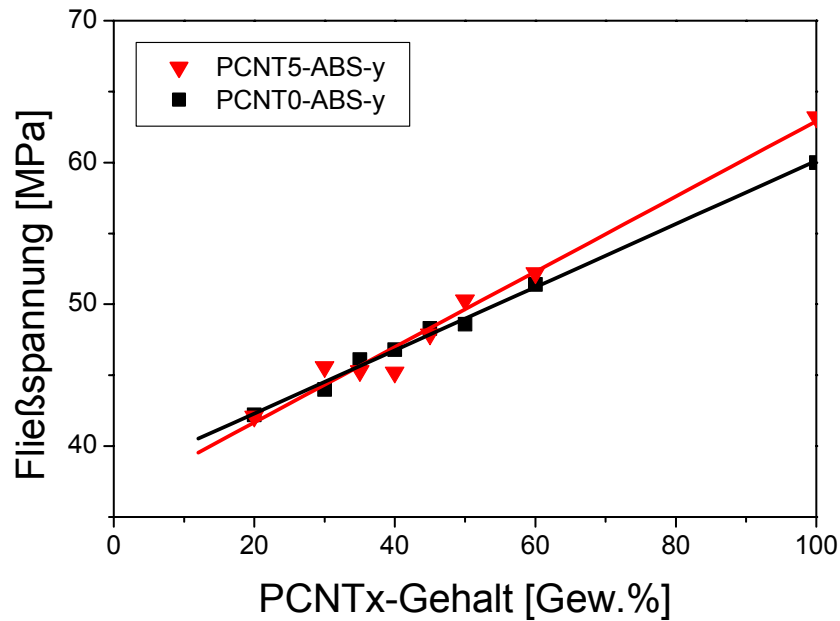


Abbildung 3-27: Fließspannung der Proben PCNTx-ABS-y aufgetragen gegen den PCNTx-Gehalt in Gew.-%.

Wie bereits im Falle der Steifigkeit zeigt Abbildung 3-27, daß auch die Zugfestigkeit mit steigendem PCNTx-Gehalt linear zunimmt. Der Unterschied in der Steilheit des Anstiegs zwischen den ungefüllten und den NT-gefüllten Blends ist allerdings nicht so ausgeprägt wie im Falle des E-Moduls. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Unterschied der Fließspannung zwischen den Materialien PCNT-0 und PCNT-5 nur 3 MPa beträgt. Der ABS-Gehalt hat aber einen viel größeren Einfluß auf die Fließspannung. Bei einem ABS-Gehalt von 80 Gew.-% (PCNTx-ABS-20) weisen die Blends nur noch eine Fließspannung von ca. 40 MPa auf.

In Abbildung 3-28 wird die Bruchdehnung der untersuchten PC/ABS-Blends in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt.

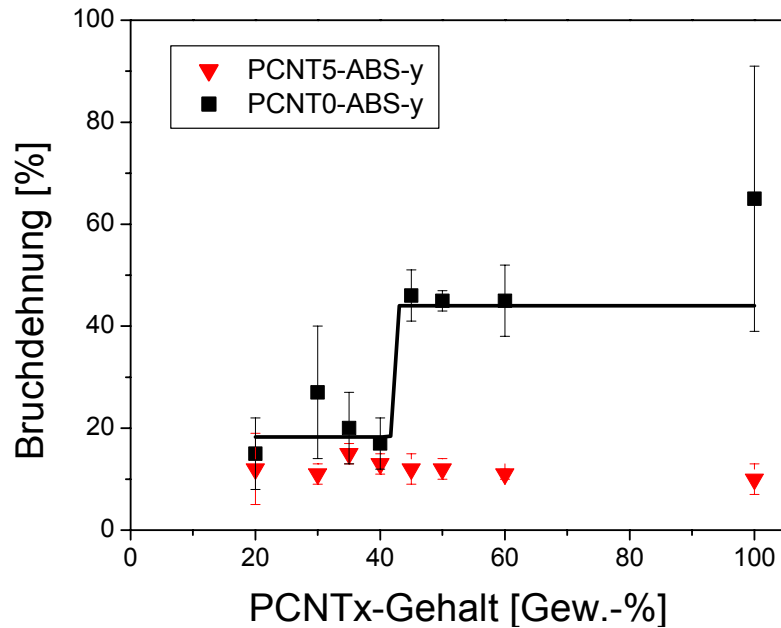
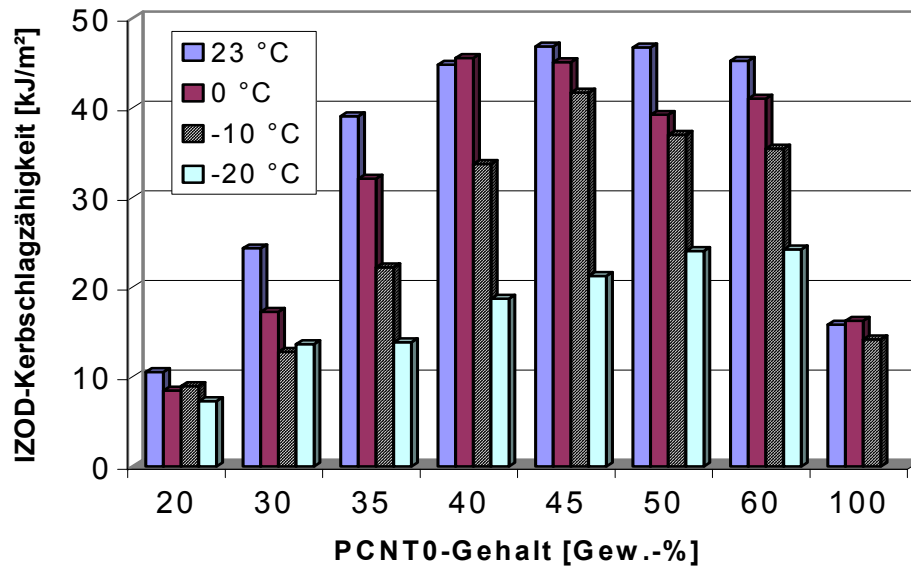


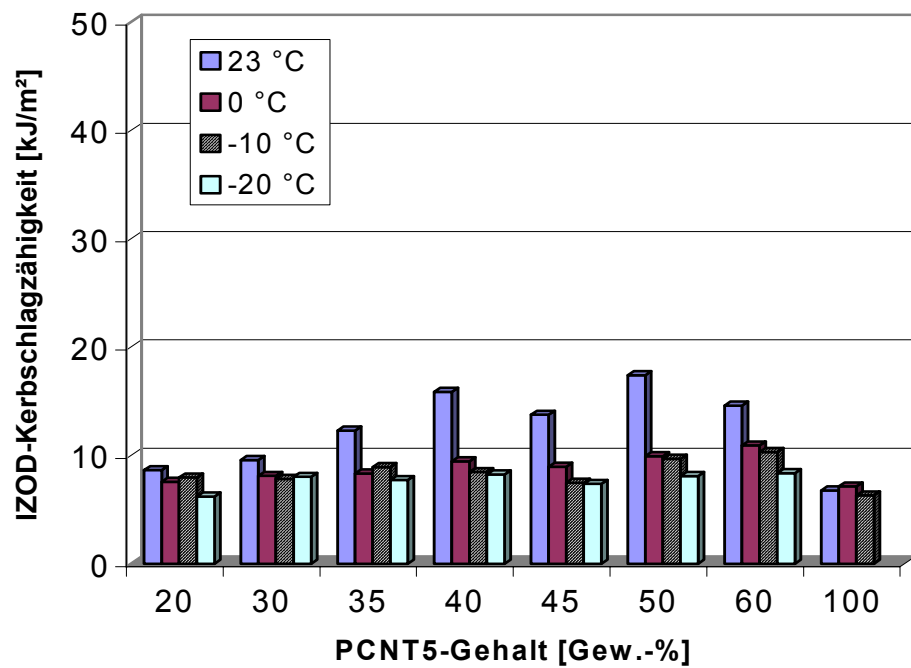
Abbildung 3-28: Bruchdehnung der Proben PCNTx-ABS-y aufgetragen gegen den PCNTx-Gehalt in Gew.-%.

Anders als im Falle der PA-6/ABS-Blends wird bei den PC/ABS-Blends in dem gesamten Zusammensetzungsbereich kein Maximum in der Bruchdehnung durchlaufen. Vielmehr nimmt im Falle der ungefüllten Blends die Bruchdehnung oberhalb eines PC-Gehalts von ca. 40 Gew.-% sprunghaft zu. Dies ist in Abbildung 3-28 durch die schwarze Linie dargestellt. Im Falle der gefüllten Blends PCNT5-ABS-y liegt die Bruchdehnung in dem gesamten Zusammensetzungsbereich weit unterhalb der Werte, die für die ungefüllten Blends erreicht werden. Diese Blends reißen bei den Zug-Dehnungs Experimenten bereits bei Dehnungen von ca. 10 %. Der Gehalt an Nanotubes bewirkt also eine erhebliche Versprödung der Blends. Dies wird auch durch die durchgeführten Pendelschlag-Versuche bestätigt.

In Abbildung 3-29 wird die Kerbschlagzähigkeit der untersuchten PC/ABS-Blends bei den Temperaturen 23°C, 0°C, -10°C und -20°C dargestellt. Abbildung 3-29 (a) zeigt die Werte der ungefüllten Blends PCNT0-ABS-y, Abbildung 3-29 (b) zeigt die entsprechenden Werte der NT-gefüllten Blends PCNT5-ABS-y.



(a)



(b)

Abbildung 3-29: Kerbschlagzähigkeiten nach IZOD der ungefüllten Blends (PCNT0-ABS-y) sowie der NT-gefüllten Blends (PCNT5-ABS-y) bei den Temperaturen 23°C, 0°C, -10°C und -20°C.

Im Falle der ungefüllten PC/ABS-Blends (Abbildung 3-29 (a)) wird ähnlich wie bereits bei den PA-6/ABS-Blends beschrieben in dem untersuchten Zusammensetzungsbereich ein Maximum in der Kerbschlagzähigkeit zwischen 40 und 60 Gew.-% PC beobachtet. Durch das selektive Füllen der PC-Phase wird die Kerbschlagzähigkeit jedoch in dem gesamten Zusammensetzungsbereich erheblich reduziert (Abbildung 3-29 (b)). Die Proben dieser Serie zeigen ausschließlich bei Raumtemperatur eine im Vergleich zu dem gefüllten Polycarbonat PCNT-5 leicht erhöhte Kerbschlagzähigkeit. Vor allem bei tieferen Temperaturen nimmt die Zähigkeit im Vergleich zu den entsprechenden ungefüllten Blends drastisch ab. Die PC/ABS-Blends verspröden.

### 3.7 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die mechanischen Eigenschaften, die Morphologie und die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff Nanotube gefülltem PA-6 beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß bei einem Füllstoffgehalt von 5 Gew.-% wurde ein Sprung in der elektrischen Leitfähigkeit dieser Composite beobachtet. Dieser wurde mit der Perkolation des stark anisotropen Nanofüllstoffes erklärt. Durch rheologische Experimente konnte die Perkolation der Nanotubes in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls nachgewiesen werden. Auch durch Verwendung eines Leitrußes als Füllstoff für PA-6 konnten leitfähige Composite hergestellt werden. Leitfähigkeit wurde in diesem Fall allerdings erst bei höheren Füllgraden von 7-8 Gew.-% beobachtet.

Um die mechanischen Eigenschaften der Nanotube gefüllten PA-6 Proben zu untersuchen, wurden Zug-Dehnungs Versuche durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß bereits kleine Füllstoffkonzentrationen zu einer erheblichen Steigerung der Steifigkeit führen. Diese Erhöhung der Steifigkeit wird auf den hohen E-Modul der Nanotubes und deren hohes Aspektverhältnis zurückgeführt. Die Ruß gefüllten PA-6 Proben zeigten im Vergleich dazu eine nur mäßig erhöhte Steifigkeit. Mit Erhöhung der Steifigkeit wird in beiden Fällen allerdings auch eine erheblich reduzierte Bruchdehnung beobachtet.

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die Kohlenstoff Nanotubes aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses bereits bei

geringeren Füllstoffgehalten perkolieren und damit elektrische Leitfähigkeit in diesen Compositen generiert wird als dies bei dem Füllstoff Ruß der Fall ist. Darüber hinaus verbessern die Nanotubes signifikant die Steifigkeit dieser PA-6 Composite. Sie stellen deshalb einen interessanten Füllstoff zur Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dieser Composite dar.

Aus den NT-gefüllten PA-6 Proben wurden in einem weiteren Extrusionsschritt gefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt, die sich in dem Füllstoffgehalt und in der Blendzusammensetzung (Verhältnis von PA-6 zu ABS) unterschieden. Durch TEM-Messungen konnte nachgewiesen werden, daß die Nanotubes nach der Extrusion mit ABS selektiv in der Polyamid-Phase lokalisiert sind. Durch Variation der Blendzusammensetzung und des NT-Gehalts in PA-6/ABS-Blends wurde gezeigt, daß bei einer Konzentration von ca. 44 Gew.-% leitfähiger PA-6 Phase im Blend ein Optimum in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften und die Leitfähigkeit vorliegt. Blends dieser Zusammensetzung zeigten bereits bei sehr geringeren Füllstoffkonzentrationen von 2-3 Gew.-% eine elektrische Leitfähigkeit, die im Falle von PA-6/NT-Compositen erst bei ca. 5 Gew.-% erreicht wird. Dieser Zusammenhang konnte auf eine doppelte Perkolation zurückgeführt werden: Innerhalb der PA-6 Phase perkoliert der leitfähige Füllstoff, wodurch diese elektrisch leitfähig wird (1. Perkolation). Diese leitfähige PA-6 Phase perkoliert in dem Blend mit ABS und liegt als kontinuierliche Phase vor (2. Perkolation). Dadurch zeigt der gesamte Blend elektrische Leitfähigkeit.

Die NT-gefüllten Blends zeigten sowohl im Vergleich zu ungefüllten Blends als auch im Vergleich zu den mit Ruß gefüllten Blends eine deutlich erhöhte Steifigkeit, die auf das hohe Aspektverhältnis und die intrinsische Steifigkeit dieses Füllstoffes zurückgeführt wurde. Wie schon im Falle der gefüllten PA-6 Proben wurde auch für die gefüllten Blends eine Abnahme der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit beobachtet. Diese Abnahme der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit war allerdings im Falle der NT-gefüllten Blends erheblich geringer als im Falle der Ruß-gefüllten Blends.

Um die minimale Konzentration an leitfähigem PA-6 zu bestimmen, wurden gefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt, die sich in dem ABS-Gehalt unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, daß Blends aus PA-6-NT-Compositen und ABS ab einem PA-6

Gehalt von 30 Gew.-% elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies belegt, daß bereits bei diesem Verhältnis von PA-6 zu ABS die Polyamid-Phase perkoliert (2. Perkolation) und zur kontinuierlichen Phase wird. Damit liegt ab dieser Konzentration ein kokontinuierlicher Blend vor. Die Grenze, ab der sich die kokontinuierliche wieder in eine Kugelmorphologie umwandelt, wurde nicht untersucht.

Nanotubes wurden auch als Füllstoff für Polycarbonat eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften und die Leitfähigkeit der resultierenden Composite wurden ebenfalls untersucht. Ab einem Füllstoffgehalt von 3 Gew.-% Nanotubes konnte für die untersuchten Polycarbonatproben eine sprunghafte Abnahme des spezifischen Widerstandes nachgewiesen werden. Damit liegt die Perkolationsschwelle der Nanotubes in Polycarbonat etwas niedriger als in PA-6. Eine mögliche Erklärung für diesen experimentellen Sachverhalt wäre eine unterschiedliche Dispergierung bzw. Orientierung des Füllstoffes in den verschiedenen Matrixpolymeren PA-6 bzw. PC, hervorgerufen durch unterschiedliche Viskositäten dieser Polymere bei den Verarbeitungsbedingungen. Unterschiedliche Grenzflächenspannungen zwischen dem Füllstoff und den beiden Polymeren PA-6 bzw. PC könnten eine weitere Erklärung für diesen Sachverhalt sein. Bei weiterer Erhöhung der Nanotube Konzentration sank der Widerstand der NT gefüllten PC Proben sogar auf Werte zwischen 100 und 1000  $\Omega\text{cm}$ . Damit lag die Leitfähigkeit der PC/NT-Composite bei hohen Füllgraden in der selben Größenordnung wie im Falle der PA-6/NT-Composite. Die Steifigkeit der hergestellten PC Composite stieg linear mit dem Füllstoffgehalt. Erst ab einem Füllstoffgehalt von ca. 3 Gew.-% - für Polyamid wurde dieser Effekt für noch kleinere Füllstoffkonzentrationen beobachtet - bewirkten die Nanotubes eine deutliche Reduzierung der Bruchdehnung.

Um den Einfluß der Nanotubes als Füllstoff für PC/ABS-Blends zu untersuchen, wurden Blends aus elektrisch leitfähigem NT-gefülltem Polycarbonat (PCNT5) und ABS hergestellt und charakterisiert. Zum Vergleich wurden ungefüllte Blends untersucht. Anhand von Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Perkolation der leitfähigen PC-Phase ab einem Gehalt an PCNT5 von ca. 20 Gew.-% festgestellt. Ab einem PCNT5 Gehalt von 50 Gew.-% wurde keine weitere Zunahme der Leitfähigkeit mehr beobachtet. Wie auch im Falle der NT-gefüllten PA-6/ABS-Blends wurde in

dem untersuchten Zusammensetzungsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Blendzusammensetzung (Verhältnis von ABS zu Polycarbonat) und der Steifigkeit gefunden. Mit steigendem Polycarbonat Gehalt steigt der E-Modul linear an. Die Bruchdehnung der gefüllten Polycarbonat Proben lag in dem gesamten Zusammensetzungsbereich weit unterhalb der Bruchdehnung der ungefüllten Blends. Auch die Kerbschlagzähigkeitsmessungen zeigten ein deutliches Verspröden der gefüllten PC/ABS-Blends. Im Gegensatz zu den PA-6/ABS-Blends, in denen durch Nanotubes Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsprofils generiert werden konnte, spricht die deutliche Versprödung der NT-gefüllten PC/ABS-Blends gegen den Einsatz von Nanotubes in diesem Blendsystem, wenn ein Erhalt der guten Kerbschlagzähigkeitseigenschaften der PC/ABS-Blends notwendig ist.



## 4 Mechanische Verstärkung der PA-6-Phase in PA-6/ABS-Blends

### 4.1 Schichtsilikat- und Talk-gefülltes PA-6

In dem vorangegangenen Kapitel wurden Füllstoffe beschrieben, die neben ihrem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften vor allem die elektrische Leitfähigkeit eines Polymers erhöhen. Nicht leitfähige Füllstoffe werden aber vor allem eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften eines Polymers zu verbessern. Die am häufigsten verwendeten Füllstoffe sind anorganische Materialien wie Glas (Kugeln oder Fasern), Talkum, Calciumcarbonat oder Titandioxid (siehe Kap. 1.2).<sup>[139]</sup> Die Form dieser verwendeten Füllstoffe kann kugelförmig wie etwa bei Glaskugeln oder auch stäbchen- oder plättchenförmig sein. Besonders die Verwendung stäbchen- oder plättchenförmiger Füllstoffe mit einer hohen Steifigkeit ist von großem Interesse, um die Steifigkeit der Composite zu erhöhen. Im Folgenden wird der Einfluß verschiedener Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von PA-6-Compositen untersucht. Als Füllstoff wurde das in Kap. 1.2.1 beschriebene synthetische Schichtsilikat Somasif ME100 verwendet, welches entweder unmodifiziert eingesetzt wurde oder mit einem kationischen Tensid (Rewoquat W75, siehe Abbildung 4-1) organophil modifiziert wurde. Details des Ionenaustausches sind in Kap. 7.7 erläutert.

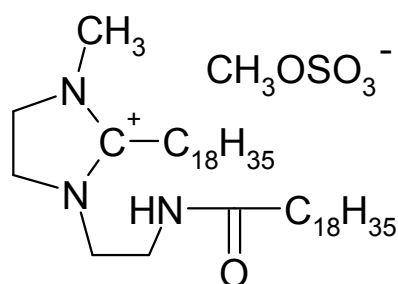


Abbildung 4-1: Struktur des zur Quellung von ME100 verwendeten Tensids Rewoquat W75

Ein weiterer Füllstoff, der in diesem Kapitel untersucht werden soll ist eine Talkart (Finntalc M05SL), die bei anderen Compoundierversuchen ein teilweises Abscheren einzelner Silikat-Schichten gezeigt hat.<sup>[140]</sup> Die verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt.

Tabelle 4-1: Füllstoffe für die PA-6 Composite

Füllstoff	Beschreibung	Handelsname (Hersteller)	Teilchen- form
Talk	-	Finntalc M05SL (Finnminerals OY)	Plättchen
ME100	-	Somasif ME100 (CO-OP Chemical CO., Ltd.)	Plättchen
W75	organophiles Schichtsilikat (durch Quellung von ME100)	-	Plättchen

Die Herstellung der PA-6 Composite erfolgte gemäß Kap. 7.8 über Extrusion mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder. Tabelle 4-2 faßt die so hergestellten Proben und ihre Zug-Dehnungs Eigenschaften zusammen. Bei den Proben PA-ME-x handelt es sich um Proben, in denen das unmodifizierte Somasif ME100 eingesetzt wurde, in den Proben PA-W75-x wurde das organophil modifizierte W75 eingesetzt. In den Proben PA-T-x wurde der beschriebene Talk als Füllstoff eingesetzt. x steht jeweils für den Füllstoffkonzentration in Gew.-%.

Tabelle 4-2: Übersicht über die hergestellten PA-6 Composite mit ME100 (PA-ME-x), W75 (PA-W75-x) sowie Talk (PA-T-x)

Probe	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]	effektiver Füllstoffgehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
PA-6	-		2630 +/-50	73.8 +/-0.5	45 +/-8
PA-ME-2	2	2	3460 +/-25	81.0 +/-0.4	9.6 +/-0.8
PA-ME-4	4	4	3480 +/-11	78.9 +/-0.3	10.1 +/-1.4
PA-ME-6	6	6	3610 +/-8	78.5 +/-0.7	6.7 +/-0.8
PA-ME-8	8	8	3720 +/-14	77.8 +/-0.4	8.3 +/-1.6
PA-ME-10	10	10	3840 +/-12	77.2 +/-1.2	8.5 +/-0.7
PA-W75-2	2	1.1	3380 +/-35	78.7 +/-0.5	24 +/-5
PA-W75-4	4	2.1	3630 +/-68	76.5 +/-0.6	18 +/-2
PA-W75-6	6	3.2	3820 +/-21	74.8 +/-0.2	8.3 +/-0.4
PA-W75-8	8	4.2	4050 +/-17	72.3 +/-0.4	8.3 +/-0.5
PA-W75-10	10	5.3	4230 +/-16	70.4 +/-0.6	7.1 +/-0.1
PA-T-2	2	2	3690 +/-26	83.5 +/-0.7	6.9 +/-1.5
PA-T-4	4	4	3860 +/-11	81.9 +/-1.8	6.2 +/-0.5
PA-T-6	6	6	4030 +/-8	81.0 +/-1.2	5.8 +/-0.4
PA-T-8	8	8	4280 +/-14	81.5 +/-0.3	7.4 +/-1.3
PA-T-10	10	10	4460 +/-12	79.5 +/-2.0	7.7 +/-0.8

In Abbildung 4-2 ist der E-Modul der untersuchten Proben aufgetragen gegen den Füllstoffgehalt in Gew.-%. Im Vergleich zu dem unmodifizierten ME100 ist erkennbar, daß das organophil modifizierte W75 die Steifigkeit des Materials stärker erhöht. Den größten Einfluß auf die Steifigkeit hat allerdings der eingesetzte Talk.

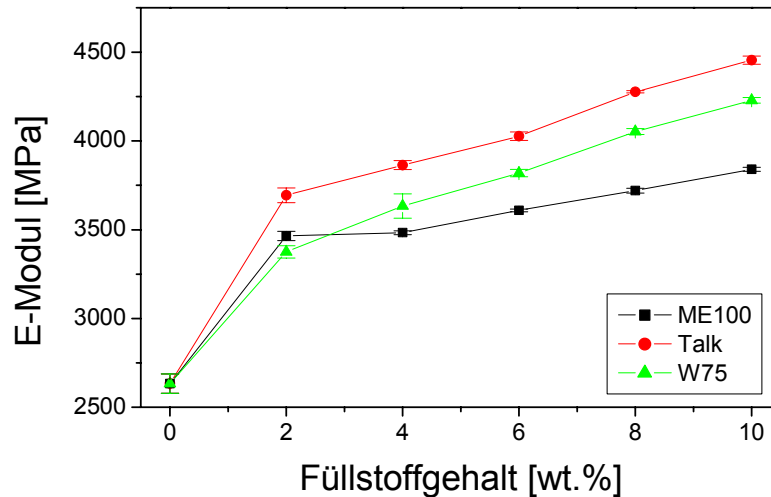


Abbildung 4-2: E-Modul der gefüllten PA-6 Proben in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration

Berücksichtigt man, daß das organophil modifizierte Schichtsilikat W75 einen erheblichen organischen Anteil enthält, der die Steifigkeit des Materials nur unwesentlich beeinflusst, ist es sinnvoll, sich bei Auftragungen der mechanischen Eigenschaften gegen den Füllstoffgehalt auf den effektiven Füllstoffgehalt zu beziehen, nämlich den tatsächlich vorhandenen Schichtsilikatgehalt. Dieser kann leicht durch Thermogravimetrische Messungen bestimmt werden (siehe Kap. 8.4). Für das modifizierte Schichtsilikat W75 wurde ein effektiver Füllstoffgehalt von 53 Gew.-% gemessen. In Tabelle 4-2 wird ausgehend von diesem Wert der effektive Füllstoffgehalt der W75-gefüllten Proben angegeben. Im Falle der Talk und ME100 gefüllten Composite ist der effektive Füllstoffgehalt gleich dem eingesetzten Füllstoffgehalt, da diese Füllstoffe keinen Organik-Anteil aufweisen. In Abbildung 4-3 ist der E-Modul der in Tabelle 4-2 aufgeführten Proben gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen.

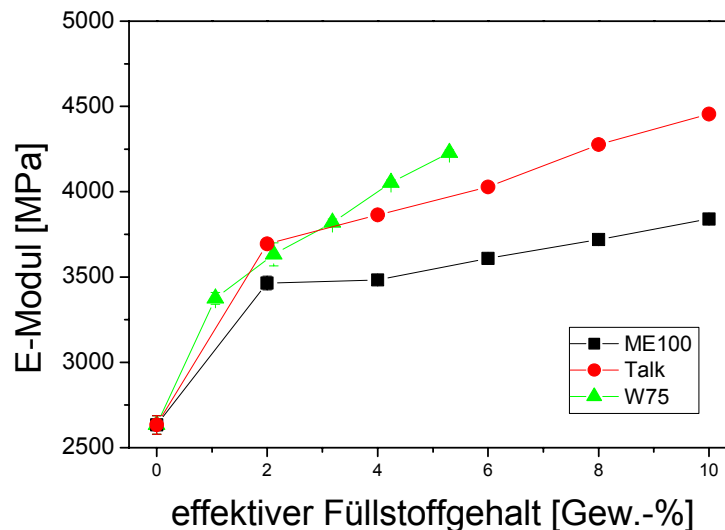


Abbildung 4-3: E-Modul der Proben PA-ME-x, PA-T-x sowie PA-W75-x aufgetragen gegen den effektiven Füllstoffgehalt.

In Abbildung 4-3 ist erkennbar, daß der Einfluß des organophil modifizierten Schichtsilikats W75 auf die Steifigkeit erheblich größer ist als der Einfluß des unmodifizierten ME100. Der Anstieg in der Steifigkeit ist vergleichbar mit dem Anstieg, der für das Talk-gefüllte System beobachtet wird.

Um den Einfluß der verschiedenen Füllstoffe auf die Zugfestigkeit des PA-6 zu untersuchen wird in Abbildung 4-4 die Fließspannung der untersuchten Proben gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen.

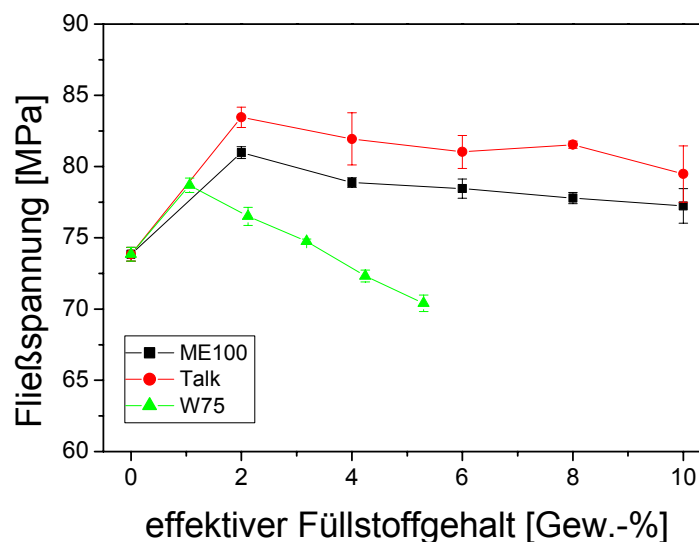


Abbildung 4-4: Fließspannung der gefüllten PA-6 Proben in Abhängigkeit der effektiven Füllstoffkonzentration

In Abbildung 4-4 ist erkennbar, daß ein geringer Anteil an Füllstoff in allen drei Fällen (ME100, W75 und Talk) einen Anstieg in der Zugfestigkeit verursacht. Die Fließspannung nimmt im Falle der Proben PA-ME-x und PA-T-x bei einem Füllstoffgehalt von 2 Gew.-% von ca. 73 MPa auf über 80 MPa zu und fällt dann bei höheren Füllgraden leicht ab, bleibt aber auch bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.-% deutlich oberhalb des für reinen PA-6 gemessenen Wertes. Im Falle der Proben PA-W75-x nimmt die Fließspannung ebenfalls zunächst zu, fällt dann aber bei höheren Füllgraden deutlich ab. Bei einem effektiven Füllstoffgehalt von ca. 5 Gew.-% wird bereits eine Fließspannung gemessen, die unterhalb der für reines PA-6 gemessenen Fließspannung liegt.

Um den Einfluß des Füllstoffes auf die Brucheigenschaften zu untersuchen wird in Abbildung 4-5 die Bruchdehnung der in Tabelle 4-2 aufgeführten Proben gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen.

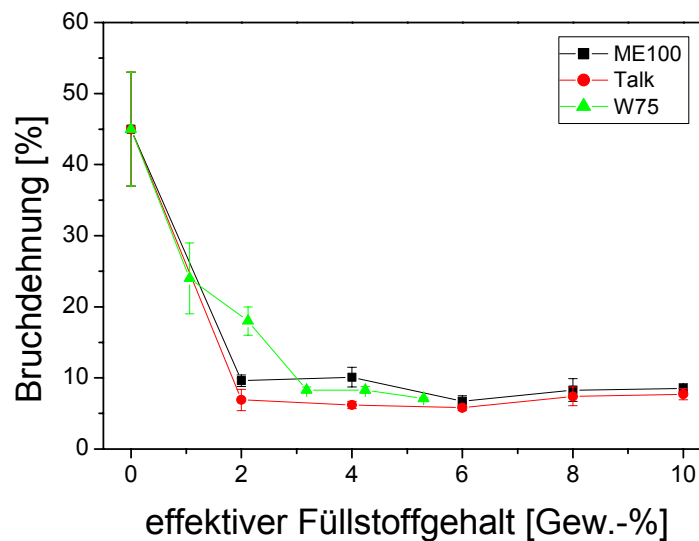


Abbildung 4-5: Bruchdehnung der gefüllten PA-6 Proben in Abhängigkeit der effektiven Füllstoffkonzentration

Abbildung 4-5 zeigt den negativen Einfluß der verschiedenen Füllstoffe auf die Bruchdehnung des PA-6. Im Falle der Proben PA-T-x sowie PA-ME-x bewirken bereits die geringsten eingesetzten Füllstoffkonzentrationen einen Rückgang der Bruchdehnung von 45 % auf unter 10 %. Eine weitere Erhöhung der Füllstoffkonzentration hat dann nur noch einen geringen Einfluß auf die Bruchdehnung. Im

Fälle der Proben PA-W75-x zeigen die untersuchten Proben bis zu einem effektiven Füllstoffgehalt von ca. 2 Gew.-% noch ein ausgeprägtes Fließen und reißen erst bei einer Dehnung von ca. 20 %. Bei den höheren Füllstoffkonzentrationen verspröden die Proben allerdings ebenfalls und reißen bei Dehnungen von weniger als 10 %.

#### **4.2 Schichtsilikat- und Talk-gefüllte PA-6/ABS-Blends**

Im letzten Abschnitt wurde beschrieben, daß die hoch anisotropen, plättchenförmigen Füllstoffe Talk sowie modifiziertes und unmodifiziertes ME100 einen positiven Einfluß auf die Steifigkeit des gefüllten PA-6 haben, daß aber auf der anderen Seite die Brucheigenschaften deutlich verschlechtert werden. In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluß die unterschiedlich gefüllten PA-6 Komponenten auf die Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends haben. Zu diesem Zweck wurde aus den in Tabelle 4-2 aufgeführten gefüllten PA-6 Compositen in einem zweiten Extrusionsschritt mit cABS die PA-6/ABS-Blends hergestellt, die in Tabelle 4-3 aufgeführt sind. Wie bereits in Kap. 3.3 beschrieben wurde dabei der cABS-Gehalt konstant bei 56 Gew.-% gehalten, weil bei dieser Zusammensetzung in der vorangegangenen Diplomarbeit ein Optimum in der cokontinuierlichen Morphologie und damit verbunden besondere mechanische Eigenschaften beschrieben wurden.

Die in Tabelle 4-3 aufgeführten Proben PAMEx-ABS-y stellen die ME-gefüllten PA-6/ABS-Blends dar. x steht für den Konzentration von ME100 bezogen auf die Polyamid-Menge in Gew.-%. y beschreibt den Massenanteil von PA-ME-x in den Blends. In analoger Weise wurden die W75-gefüllten Blends (PAWx-ABS-y) sowie die Talk-gefüllten Blends (PATx-ABS-y) bezeichnet.

Tabelle 4-3: Schichtsilikat- und Talk-gefüllte PA-6/ABS-Blends

Probe	PA-6 Gehalt [Gew.-%]	cABS Gehalt [Gew.-%]	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]	effektiver Füllstoffgehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	IZOD (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]
PA-ABS-44	44	56	-	-	1940 +/- 15	39.5 +/-0.7	107 +/- 10	67
PAME2-ABS-44	43.1	56	0.9	0.9	2030 +/- 10	40.3 +/-0.5	41 +/- 4	51
PAME4-ABS-44	42.2	56	1.8	1.8	2050 +/- 6	40.1 +/-0.3	37 +/- 9	39
PAME6-ABS-44	41.4	56	2.6	2.6	2100 +/- 8	40.0 +/-0.2	40 +/- 12	27
PAME8-ABS-44	40.5	56	3.5	3.5	2160 +/- 6	40.2 +/-0.2	34 +/- 8	21
PAME10-ABS-44	39.6	56	4.4	4.4	2210 +/- 10	40.2 +/-0.2	37 +/- 9	22
PAW2-ABS-44	43.1	56	0.9	0.5	2080 +/- 10	40.4 +/-0.5	77 +/- 12	39
PAW4-ABS-44	42.2	56	1.8	0.9	2170 +/- 10	41.9 +/-0.2	52 +/- 17	32
PAW6-ABS-44	41.4	56	2.6	1.4	2250 +/- 15	42.3 +/-0.4	52 +/- 25	23
PAW8-ABS-44	40.5	56	3.5	1.9	2330 +/- 15	42.6 +/-0.3	40 +/- 14	20
PAW10-ABS-44	39.6	56	4.4	2.3	2380 +/- 6	42.3 +/-0.4	23 +/- 18	18
PAT2-ABS-44	43.1	56	0.9	0.9	2030 +/- 10	39.6 +/-0.2	78 +/- 14	33
PAT4-ABS-44	42.2	56	1.8	1.8	2100 +/-9	40.3 +/-0.2	81 +/- 16	28
PAT6-ABS-44	41.4	56	2.6	2.6	2170 +/- 10	40.2 +/-0.3	63 +/- 19	27
PAT8-ABS-44	40.5	56	3.5	3.5	2220 +/- 7	40.3 +/-0.1	54 +/- 12	25
PAT10-ABS-44	39.6	56	4.4	4.4	2300 +/- 16	40.3 +/-0.3	49 +/- 9	24



In Abbildung 4-6 ist der E-Modul der in Tabelle 4-3 aufgeführten Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen. Für die Talk gefüllten Proben und für die Proben, in welchen das unmodifizierte ME100 als Füllstoff eingesetzt wurde, wird ein leichter Anstieg in der Steifigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt beobachtet. Für Blends, in welchen das organophil modifizierte W75 eingesetzt wurde, wird ein erheblich steilerer Anstieg der Steifigkeit beobachtet. Bereits bei einer effektiven Füllstoffkonzentration von 2.3 Gew.-% W75 steigt in diesem Fall der E-Modul von ca. 1950 MPa auf ca. 2400 MPa an, dies entspricht einem Anstieg von 23%.

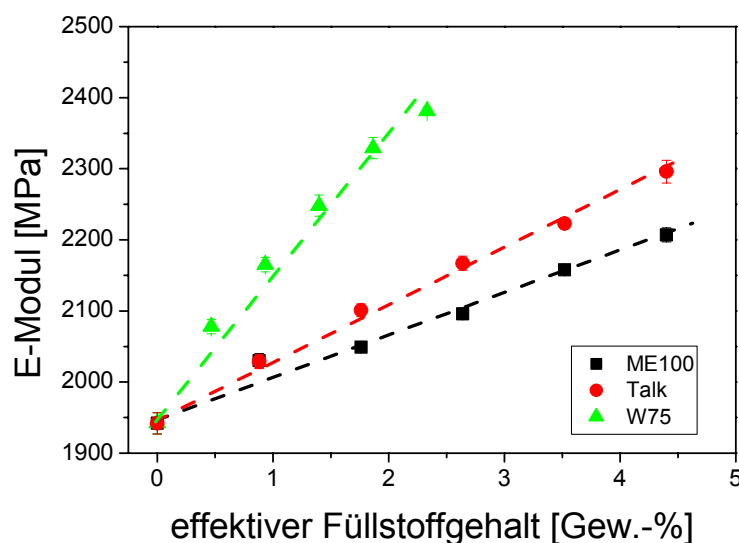


Abbildung 4-6: E-Modul der Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends aufgetragen gegen den effektiven Füllstoffgehalt.

Um den Einfluß der verschiedenen Füllstoffe auf die Zugfestigkeit der gefüllten PA-6/ABS-Blends darzustellen wird in Abbildung 4-7 die Fließspannung der untersuchten Proben gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß der Einfluß des Füllstoffgehalts auf die Fließspannung insgesamt relativ gering ist. Im Falle der ME100 gefüllten und der Talk gefüllten Proben bleibt die Fließspannung annähernd konstant über den beobachteten Zusammensetzungsbereich. Wird als Füllstoff das organophil modifizierte W75 eingesetzt, so zeigt sich jedoch schon bei geringen Füllstoffkonzentrationen ein stärkerer Anstieg in der Zugfestigkeit.

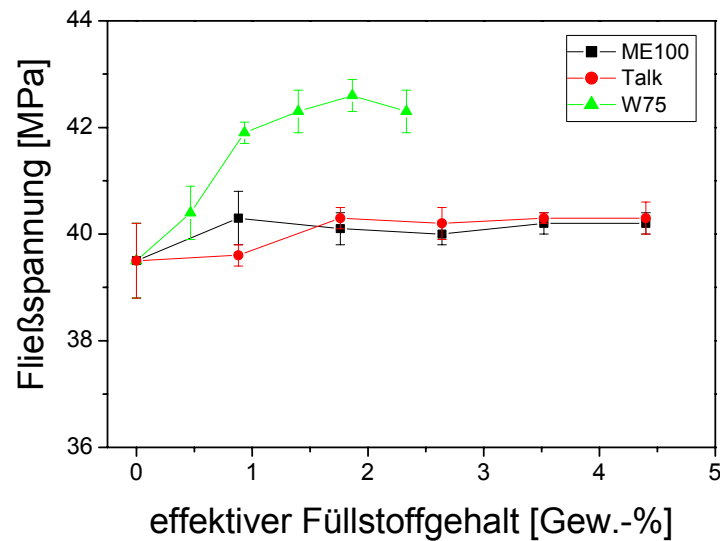


Abbildung 4-7: Fließspannung der Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit der effektiven Füllstoffkonzentration.

In Abbildung 4-8 ist die Bruchdehnung der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6/ABS-Blends gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen. Wie bereits in Kap 4.1 für den Fall der gefüllten PA-6 beschrieben, nimmt auch im Falle der gefüllten Blends die Bruchdehnung der untersuchten Proben mit steigendem Füllstoffgehalt stark ab. Die Reduzierung der Bruchdehnung ist für die Schichtsilikat-gefüllten Blends am ausgeprägtesten.

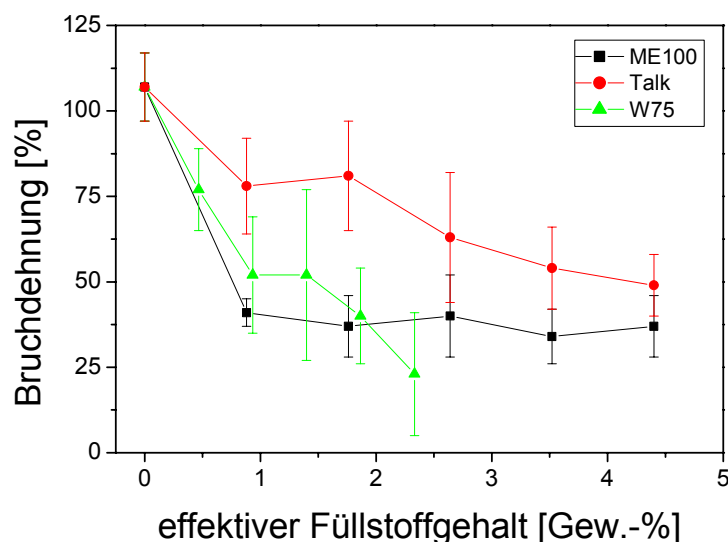


Abbildung 4-8: Bruchdehnung der Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends aufgetragen gegen den effektiven Füllstoffgehalt.

Um die Kerbschlagzähigkeit der in Tabelle 4-3 aufgeführten gefüllten PA-6/ABS-Blends zu untersuchen wurden wie in Kap. 8.7 beschrieben Pendelschlagversuche nach IZOD durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-3 aufgelistet. In Abbildung 4-9 wird die Kerbschlagzähigkeit dieser Proben bei Raumtemperatur gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen.

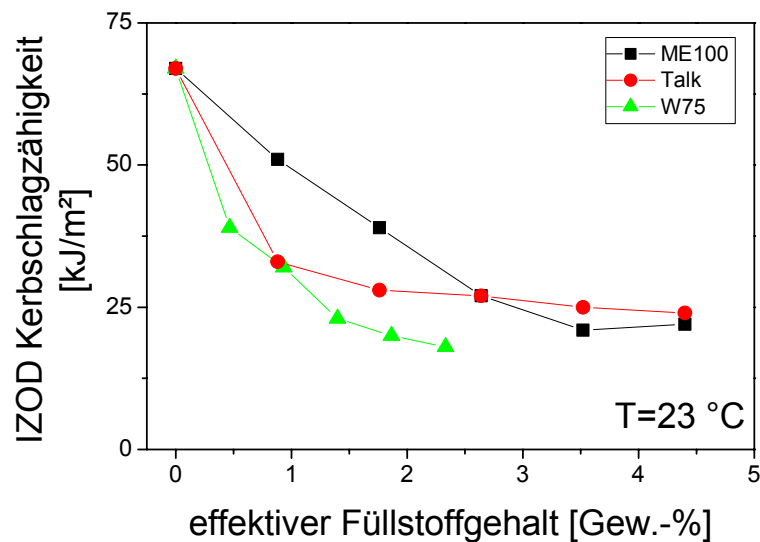


Abbildung 4-9: Kerbschlagzähigkeiten der Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends.

In Abbildung 4-9 ist zu erkennen, daß bereits geringe Füllstoffkonzentrationen von wenigen Prozent einen deutlichen Rückgang der Kerbschlagzähigkeit bewirken. Die Abnahme der Zähigkeit ist im Falle der Talk-gefüllten Blends und im Falle der W75-gefüllten Blends stärker als im Falle der ME100-gefüllten Blends.

Die Zunahme der Steifigkeit und Festigkeit ist eng verbunden mit der Abnahme der Zähigkeit. Dieses Verhalten wird für viele Füllstoffe in polymeren Werkstoffen beobachtet. Von Interesse ist deshalb besonders das Verhältnis von Steifigkeit zu Zähigkeit. Deshalb wird in Abbildung 4-10 die Kerbschlagzähigkeit der in Tabelle 4-3 aufgeführten Proben gegen deren E-Modul aufgetragen.

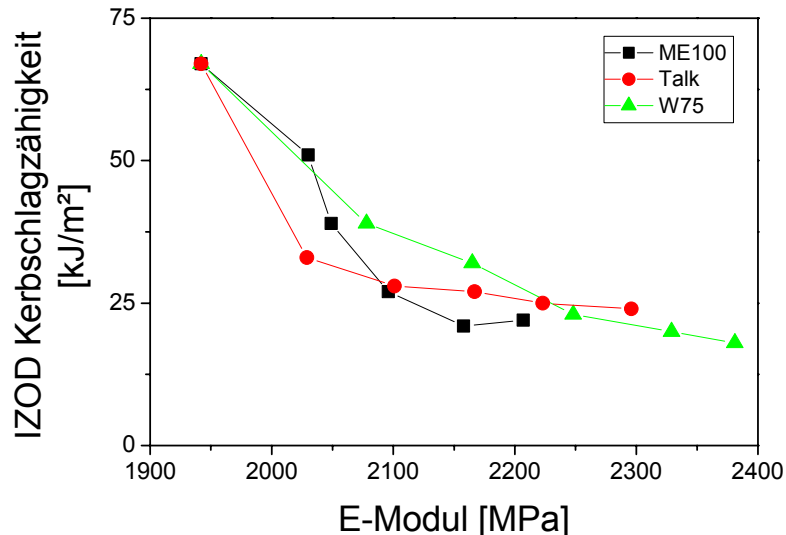


Abbildung 4-10: Kerbschlagzähigkeit der Schichtsilikat- und Talk-gefüllten PA-6/ABS-Blends aufgetragen gegen deren E-Modul.

In Abbildung 4-10 ist zu erkennen, daß mit Zunahme der Steifigkeit (des E-Moduls) die Kerbschlagzähigkeit in allen drei Proben-Serien fällt. Die Abnahme der Kerbschlagzähigkeit mit zunehmender Steifigkeit verläuft allerdings im Falle der W75-gefüllten Blends deutlich flacher als im Falle der beiden anderen Blend-Serien. D.h. bei einer gegebenen Kerbschlagzähigkeit weist der W75-gefüllte Blend im allgemeinen eine höhere Steifigkeit auf oder aber bei einer gegebenen Steifigkeit wird im Falle der W75-gefüllten Proben eine größere Kerbschlagzähigkeit gemessen.

### 4.3 Nanowhisker-gefüllte PA-6/ABS-Blends

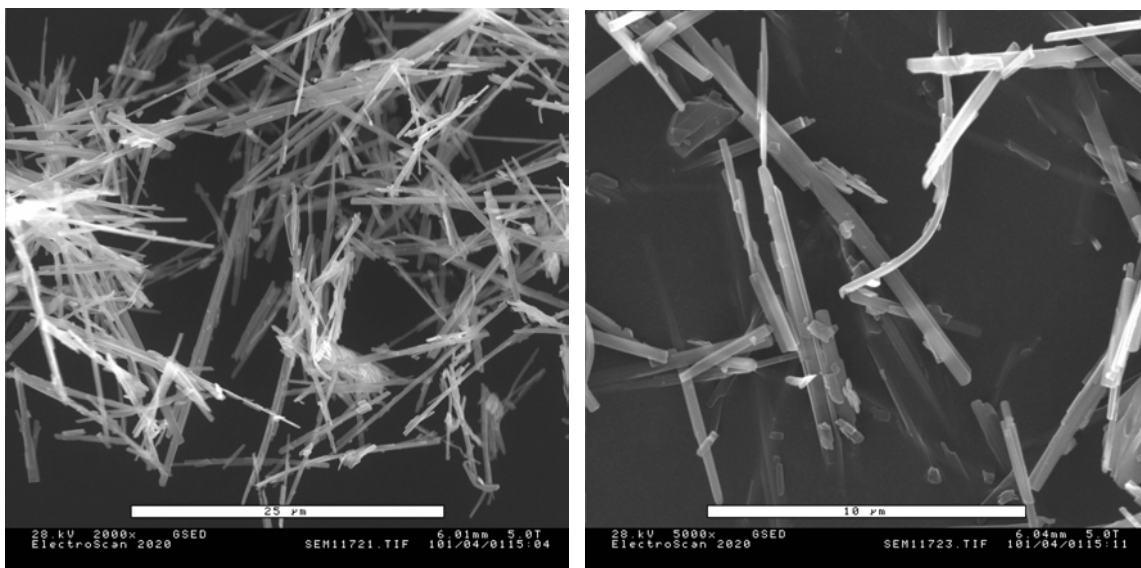
Von Interesse für die mechanischen Eigenschaften von gefüllten Polymeren sind neben den im letzten Kapitel untersuchten oblaten Füllstoffen auch prolate, stäbchenförmige Füllstoffe, die ein hohes Aspektverhältnis aufweisen. Die in Kap. 3 beschriebenen Kohlenstoff Nanotubes sind ein Beispiel für prolate Füllstoffe mit einem hohen Aspektverhältnis. Ein anderes Beispiel für einen solchen Füllstoff sind Nanowhisker, Einkristalle aus Kaliumoctatitant, die einen Durchmesser von 200 bis 500 nm bei einem Aspektverhältnis von etwa 50 aufweisen. Als Füllstoffe für PA-6/ABS-Blends wurden zwei verschiedene Typen von Nanowhiskern der Firma Otsuka. Die Type Tismo D101 ist ein unmodifizierte Type, während es sich bei Tismo D104 um eine mit Aminosilan beschichtete Type handelt. Die chemischen und

physikalischen Eigenschaften dieser verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

*Tabelle 4-4: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Füllstoffe*

Füllstoff	chemische Zusammensetzung	Handelname (Hersteller)	Teilchenform	Aspektverhältnis	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Oberflächenbeschichtung
D	$\text{K}_2\text{O} \times 8 \text{TiO}_2$	Tismo D101 (Otsuka)	Whisker	50	0,2-0,5	-
DA	$\text{K}_2\text{O} \times 8 \text{TiO}_2$	Tismo D104 (Otsuka)	Whisker	50	0,2-0,5	Aminosilan

Um die starke Anisotropie und das hohe Aspektverhältnis der Nanowhisker zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4-11 die reinen Nanowhisker Tismo D101 abgebildet.



*Abbildung 4-11: ESEM Aufnahmen der Nanowhisker Tismo D101*

Um den Einfluß dieses stäbchenförmigen Füllstoffes auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden wie in Kap. 7.10 beschrieben durch Extrusion gefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt. Tabelle 4-5 faßt die hergestellten Proben und deren Zug-Dehnungs Eigenschaften sowie Kerbschlagzähigkeiten zusammen.

Tabelle 4-5: Übersicht über die Nanowhisker-gefüllten PA-6/ABS-Blends

Probe	PA-6 Gehalt [Gew.-%]	cABS Gehalt [Gew.-%]	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	IZOD (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]
PA-ABS-44	44	56	-	1940 +/- 15	39.5 +/-0.7	107 +/- 10	67
PAABS-D-5	41.8	53.2	5.0	1800 +/-21	36.6 +/-0.5	150 +/-4	66
PAABS-D-10	39.6	50.4	10.0	2350 +/-31	40.2 +/-0.5	39 +/-7	11
PAABS-D-15	37.4	47.6	15.0	2840 +/-49	42.9 +/-0.6	35 +/-14	8
PAABS-DA-5	41.8	53.2	5.0	1900 +/-8	37.1 +/-0.3	94 +/-35	59
PAABS-DA-10	39.6	50.4	10.0	2310 +/-27	40.0 +/-0.5	28 +/-7	19
PAABS-DA-15	37.4	47.6	15.0	2930 +/-60	42.6 +/-0.5	23 +/-7	8

Wie bereits in den letzten Kapiteln beschrieben, ist zu erwarten, daß die Nanowhisker als steifer, prolater Füllstoff die Steifigkeit der gefüllten PA-6/ABS-Blends erhöhen. In Abbildung 4-12 wird der E-Modul der untersuchten Proben gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die geringste Konzentration von Nanowhiskern (5 Gew.-%) die Steifigkeit der Blends nur geringfügig beeinflusst. Bei höheren Konzentrationen der Füllstoffe steigt die Steifigkeit der Blends erheblich an. Bei einer Füllstoffkonzentration von 15 Gew.-% wird ein E-Modul von fast 3000 MPa erreicht. Ein Unterschied zwischen den beiden verwendeten Füllstoffen Tismo D101 und Tismo D104 ist nicht ausgeprägt. Die Oberflächenbeschichtung des Füllstoffes Tismo D104 hat keinen Einfluß auf die Steifigkeit des resultierenden Composites.

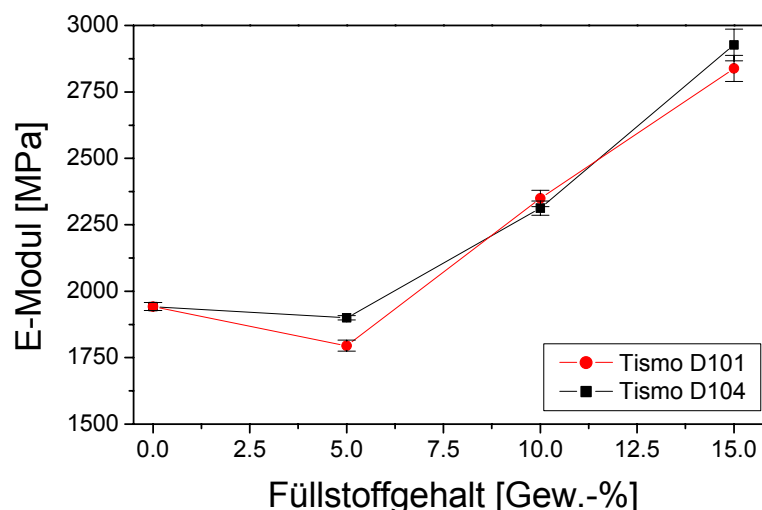


Abbildung 4-12: E-Modul der Nanowhisker-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration.

Um den Einfluß der Nanowhisker auf die Zugfestigkeit zu verdeutlichen wird in Abbildung 4-13 die Fließspannung aus den Zug-Dehnungs-Versuchen gegen die Füllstoffkonzentration aufgetragen. Wie bereits im Falle der Steifigkeit zeigt sich, daß die Proben mit der geringsten Füllstoffkonzentration von 5 Gew.-% keine erhöhte Zugfestigkeit aufweisen. Vielmehr liegt die Fließspannung dieser Proben sogar unterhalb der des ungefüllten Blends. Bei weiterer Erhöhung der Füllstoffkonzentration steigt die Fließspannung leicht an. Ein Unterschied zwischen den beiden Füllstoffen ist nicht zu erkennen.

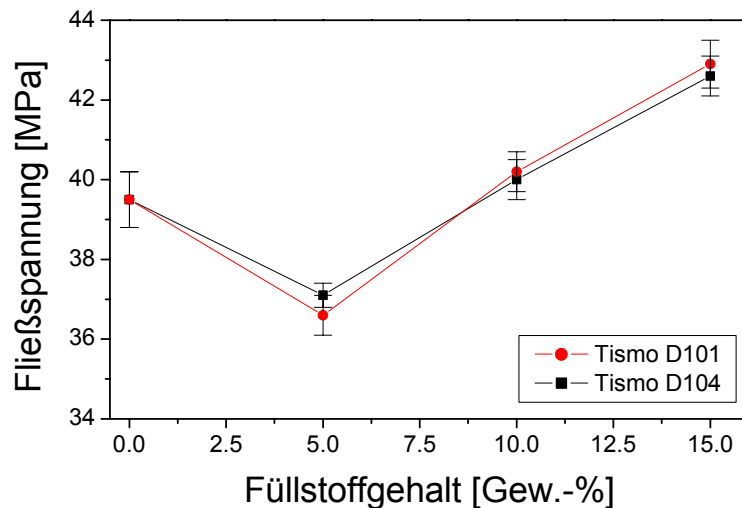


Abbildung 4-13: Fließspannung der Nanowhisker-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration.

In Abbildung 4-14 ist die Bruchdehnung der untersuchten Blends gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

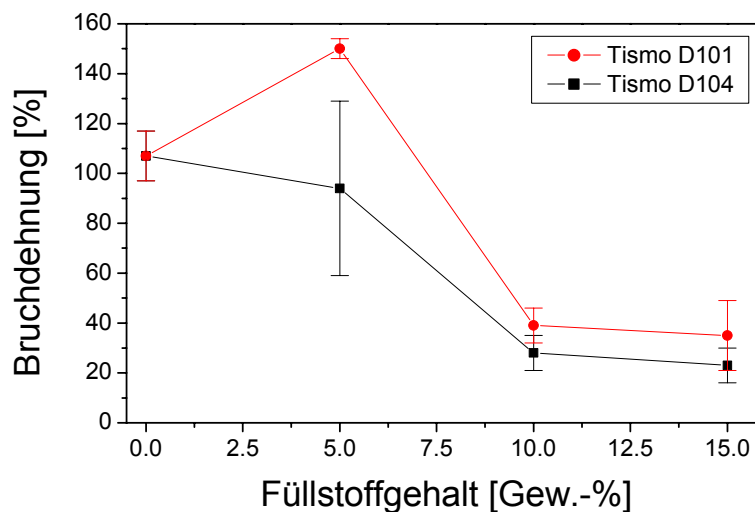


Abbildung 4-14: Bruchdehnung der Nanowhisker-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration.

Abbildung 4-14 verdeutlicht, daß im Falle von hohen Füllstoffgehalten die Bruchdehnung der untersuchten Blends stark zurückgeht. Sowohl im Falle der



unmodifizierten als auch im Falle der oberflächenmodifizierten Nanowhisker gefüllten Blends werden für 10 Gew.-% und für 15 Gew.-% nur noch Bruchdehnungen von weniger als 40 % gemessen. Der Rückgang in der Bruchdehnung deutet auf eine Versprödung der Blends hin. Ein geringer Füllstoffgehalt von 5 Gew.-% beeinflusst die Bruchdehnung der Blends nicht stark. Im Falle der Tismo D101 gefüllten Blends wird bei dieser Füllstoffkonzentration sogar eine leicht erhöhte Bruchdehnung gemessen.

Um den Einfluß der Nanowhisker auf die Kerbschlagzähigkeit der gefüllten Blends zu untersuchen, wurden wie in Kap. 8.7 beschrieben Pendelschlagversuche durchgeführt. Die Kerbschlagzähigkeiten der untersuchten Blends sind ebenfalls in Tabelle 4-5 zusammengefaßt. In Abbildung 4-15 ist die Kerbschlagzähigkeit der untersuchten Nanowhisker-gefüllten Blends dargestellt.

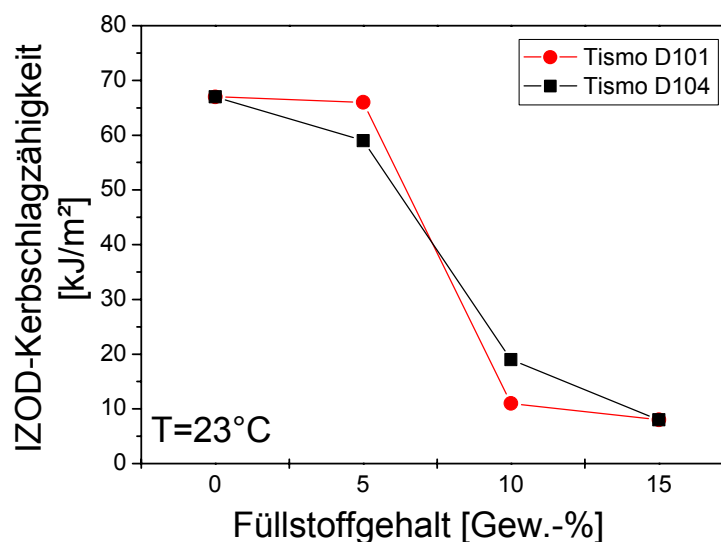


Abbildung 4-15: Kerbschlagzähigkeiten nach IZOD der Nanowhisker-gefüllten PA-6/ABS-Blends

Der Rückgang der Bruchdehnung mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutet bereits auf eine zunehmende Versprödung der PA-6/ABS-Blends hin. Auch die Kerbschlagzähigkeiten der untersuchten Proben zeigt diesen Trend. Bei hohen Füllstoffgehalten von 10 und 15 Gew.-% zeigt sich eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit von 67 kJ/m² für den ungefüllten Blend auf Werte unterhalb 10 kJ/m². Im Falle der mit Aminosilan beschichteten Nanowhisker liegt die Kerbschlagzähigkeit bei einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.-% noch bei fast 20 kJ/m², im Falle der unmodifizierten Nanowhisker liegt die Kerbschlagzähigkeit bereits bei

diesem Füllstoffgehalt nur noch leicht über 10 kJ/m<sup>2</sup>. Eine geringe Nanowhiskerkonzentration von 5 Gew.-% bewirkt hingegen nur eine leichte Reduzierung der Kerbschlagzähigkeit.

#### 4.4 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Einflüsse verschiedener Füllstoffe – kommerziell erhältliche und selbst hergestellte – auf die mechanischen Eigenschaften von PA-6 dessen Blends mit ABS untersucht.

Zur Verstärkung von PA-6 wurde das unmodifizierte synthetische Schichtsilikat ME100 und ein organophil modifiziertes Schichtsilikat (W75) eingesetzt. Außerdem wurden Talk gefüllte PA-6 Proben hergestellt und charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten, daß mit steigendem Füllstoffgehalt jeweils eine Erhöhung der Steifigkeit des resultierenden Composites beobachtet wird. Der Einfluß des organophil modifizierten Schichtsilikats auf die Steifigkeit des resultierenden Composites ist stärker als im Falle der ME100 gefüllten und der Talk gefüllten Proben, wenn man den effektiven, auf den modifizierten Füllstoff bezogenen Füllstoffgehalt berücksichtigt. Dies deutet auf eine teilweise Exfolierung der Schichtsilikatpartikel im Falle der W75 gefüllten PA-6 Proben hin. Außer einer erhöhten Steifigkeit wiesen die gefüllten PA-6 auch eine erhöhte Zugfestigkeit auf. Mit steigendem Füllstoffgehalt wurde allerdings eine reduzierte Bruchdehnung beobachtet. Im Falle der W75 gefüllten Proben wurde bis zu einem effektiven Füllstoffgehalt von ca. 2 Gew.-% noch ein zähes Verhalten charakterisiert durch die Ausbildung einer Fließgrenze bei der Zugbeanspruchung beobachtet. Bei höheren Füllgraden zeigten diese Proben jedoch ebenso wie die Talk und ME100 gefüllten Proben in dem gesamten Zusammensetzungsbereich ein sprödes Verhalten und versagten vor Erreichen der Fließgrenze.

Um den Einfluß der beschriebenen Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends zu untersuchen, wurden aus den PA-6 Compositen gefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt und charakterisiert. Alle untersuchten gefüllten Blends zeigten dabei eine Erhöhung der Steifigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Der Einfluß des W75 auf die Steifigkeit der PA-6/ABS-Blends war dabei am ausgeprägtesten. Bereits bei einem effektiven Füllstoffgehalt von 2.3 Gew.-% wurde

die Steifigkeit des Blends um über 20 % gesteigert. Der Einfluß der Füllstoffe auf die Zugfestigkeit der untersuchten Blends war geringer als im Falle der reinen PA-6 Composite. Im Falle der mit unmodifiziertem ME100 und mit Talk gefüllten Proben wurde nur ein äußerst geringer Anstieg der Zugfestigkeit festgestellt. Nur die W75 gefüllten Blends zeigten einen etwas stärkeren Anstieg der Zugfestigkeit um ca 10 %. Mit steigendem Füllstoffgehalt nahm die Bruchdehnung bei allen untersuchten Blends ab. Der Abfall der Bruchdehnung war im Falle der ME100 und der W75 gefüllten Blends am ausgeprägtesten. Auch die durchgeführten Pendelschlagversuche zeigten, daß mit steigendem Füllstoffgehalt eine Versprödung der PA-6/ABS-Blends einsetzt. Um das Verhältnis von Zähigkeit zu Steifigkeit darzustellen, wurden die Kerbschlagzähigkeiten der Blends gegen ihren E-Modul aufgetragen. Es wurde gezeigt, daß mit zunehmendem E-Modul die Kerbschlagzähigkeit der Blends zurückging. Dieser Verlauf war im Falle der W75 gefüllten PA-6/ABS-Blends am flachsten. D.h. bei einer gegebenen Steifigkeit wies der W75 gefüllte Blend eine höhere Kerbschlagzähigkeit auf als Blends, in denen Talk oder das unmodifizierte Schichtsilikat ME100 eingesetzt wurden.

Außer den beschriebenen plättchenförmigen Füllstoffen wurden auch nadelförmige Kaliumoctatitanat Nanowhisker als Füllstoffe für PA-6/ABS-Blends untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Typen von Nanowhiskern eingesetzt, die sich durch unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten unterscheiden. Auch in diesem Falle konnte eine Zunahme der Steifigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt beobachtet werden. Allerdings zeigten die gefüllten Blends erst ab einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.-% eine erhöhte Steifigkeit. Bei 5 Gew.-% Füllstoffgehalt konnte noch keine erhöhte Steifigkeit festgestellt werden. Ab einem Füllstoffgehalt von 10 Gew.-% nahm die Bruchdehnung der untersuchten Blends deutlich ab und auch die Kerbschlagzähigkeiten wurden drastisch reduziert. Ein Unterschied in dem mechanischen Verhalten zwischen den oberflächenmodifizierten und den unbeschichteten Nanowhiskern wurde nicht festgestellt.



## 5 ABS-Nanocomposite in PA-6/ABS-Blends

In Kap. 4 wurde beschrieben, daß sich stark anisotrope Füllstoffe dazu eignen, die Steifigkeit und auch das Steifigkeits/Zähigkeits-Verhältnis von PA-6 und PA-6/ABS-Blends zu verbessern. Im Falle der Schichtsilikat-gefüllten Blends wurde das Schichtsilikat durch einen ersten Extrusionsschritt in die PA-6-Matrix eingearbeitet. In einem weiteren Schritt wurde dann der Blend extrudiert. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluß verschieden modifizierte Schichtsilikate auf die mechanischen Eigenschaften von SAN bzw. ABS haben. In einem weiteren Schritt werden diese ABS-Nanocomposite zu PA-6/ABS-Blends verarbeitet und deren mechanischen Eigenschaften untersucht.

Zur Herstellung der SAN-Nanocomposite werden zwei verschiedene Verfahren angewendet. Zum einen werden organophil modifizierte Schichtsilikate durch Extrusion in eine SAN-Matrix eingearbeitet. Zum anderen wird eine Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril durchgeführt. Die resultierenden Polymer-Latices werden anschließend durch eine Schichtsilikat-Suspension gefällt. Aus den so hergestellten SAN-Nanocompositen werden in einem Extrusionsschritt mit SAN-gepfropftem Polybutadien ABS-Nanocomposite hergestellt, welche die Basis für die gefüllten PA-6/ABS-Blends darstellen.

### 5.1 W75- und ODA-modifiziertes ME100 als Füllstoff für SAN

Zur Quellung des Schichtsilikats ME100 wurden zwei verschiedene Tenside eingesetzt. Einerseits wurde das bereits in Kap. 4.1 aufgeführte Rewoquat W75 (W75) verwendet, andererseits wurde Octadecylamin, verwendet. In Tabelle 5-1 sind die Eigenschaften der verwendeten Organoclays aufgeführt.

Tabelle 5-1: Für die Herstellung von SAN-Compositen verwendete Organoclays

Füllstoff	Quellungsmittel	Schichtsilikat-Gehalt im Organoclay [Gew.-%]	Schichtabstand nach Quellung
ODA	Octadecylamin	72	1.76 nm
W75	Rewoquat W75	53	4.0 nm

SAN-Composite wurden mit diesen Organoclays wie in Kap. 7.11 beschrieben durch Extrusion auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt. In Tabelle 5-2 sind die hergestellten Proben aufgeführt. Es wurden zwei verschiedene SAN-Typen verwendet, welche sich in ihrem Molekulargewicht und damit in der Schmelzviskosität unterscheiden (M80 und M60). Die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der Matrixpolymere sind ebenfalls in Tabelle 5-2 zusammengefaßt.

Tabelle 5-2: ODA- und W75-gefüllte SAN-Composite

Probe	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]	effektiver Füllstoffgehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Bruchspannung [MPa]
M80	-	-	3544 +/-14	74.6 +/-0.5
M60	-	-	3539 +/-21	65.8 +/-2.5
M80-ODA-2.5	2.5	1.8	4010 +/-23	66.9 +/-5
M80-ODA-5	5.0	3.6	4322 +/-10	72.4 +/-2.1
M80-ODA-7.5	7.5	5.4	4697 +/-17	70 +/-5
M80-ODA-10	10.0	7.2	4992 +/-27	63.3 +/-11.8
M80-W75-2.5	2.5	1.3	4011 +/-11	70.7 +/-3.5
M80-W75-5	5.0	2.7	4262 +/-14	69.7 +/-5.2
M80-W75-7.5	7.5	4.0	4556 +/-16	68.7 +/-5
M80-W75-10	10.0	5.3	4828 +/-28	67.8 +/-2.6
M60-ODA-5	5.0	3.6	4213 +/-24	57.5 +/-2.5
M60-W75-5	5.0	2.7	4084 +/-19	60 +/-1.9

### 5.1.1 Morphologie der SAN-Composite

Um die Morphologie der Organoclay-modifizierten SAN zu untersuchen wurden TEM-Messungen an zwei Proben mit dem gleichen Füllstoffgehalt durchgeführt (M80-ODA-5 und M80-W75-5). In Abbildung 5-1 sind zwei TEM-Aufnahmen der Probe M80-ODA-5 dargestellt. In Abbildung 5-1 a) sind vorwiegend Schichtsilikat-Partikel in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Eine Exfolierung der Schichtsilikat-Partikel kann nicht beobachtet werden. Auch in Abbildung 5-1 b) ist bei größerer Vergrößerung ausschließlich ein Partikel zu sehen, welcher aus zahlreichen Einzelschichten besteht. Durch Extrusion des ODA-modifizierten ME100 mit SAN ist es nicht gelungen, Nanocomposite herzustellen, in denen das Schichtsilikat vorwiegend exfoliert vorliegt.

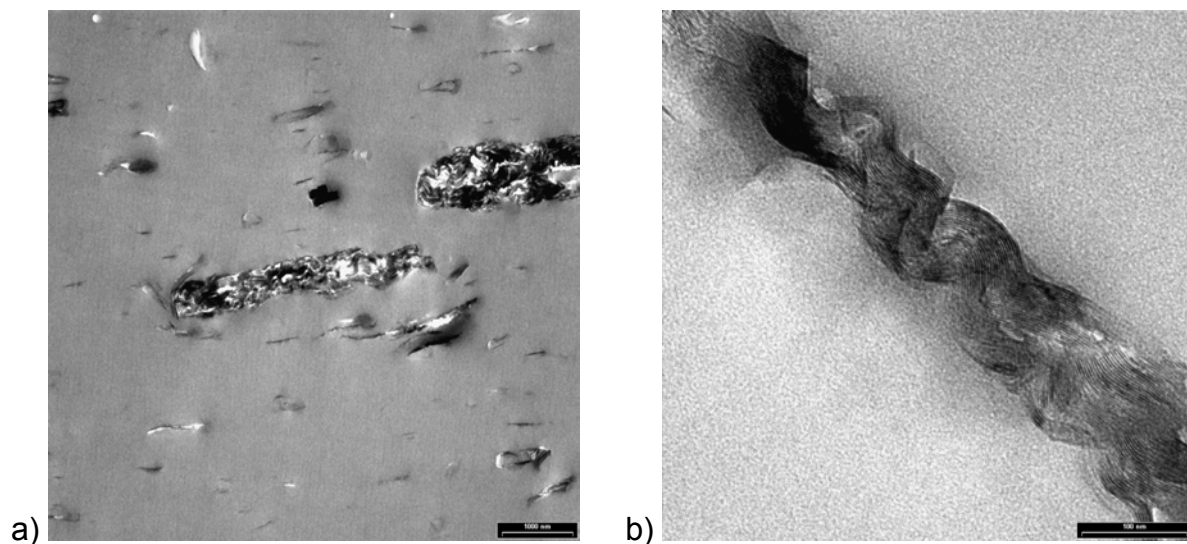


Abbildung 5-1: TEM-Aufnahmen der Probe M80-ODA-5

Abbildung 5-2 zeigt zwei TEM-Aufnahmen der Probe M80-W75-5. Wie bereits im Falle des ODA-gefüllten SAN-Composits ist auch hier keine nennenswerte Exfolierung der Schichtsilikat-Partikel zu beobachten. In Abbildung 5-2 a) sind vorwiegend Schichtsilikat-Agglomerate dargestellt, welche  $\mu\text{m}$ -Dimensionen aufweisen. In Abbildung 5-2 b) sind die einzelnen Schichten eines Schichtsilikat-Agglomerats zu erkennen. Es ist zwar ein deutlich erhöhter Schichtabstand zu erkennen, was auf eine Interkalation hindeutet, die durch die Quellung mit dem

Tensid Rewoquat W75 verursacht wird, einzelne Silikat-Schichten sind aber nicht zu sehen.

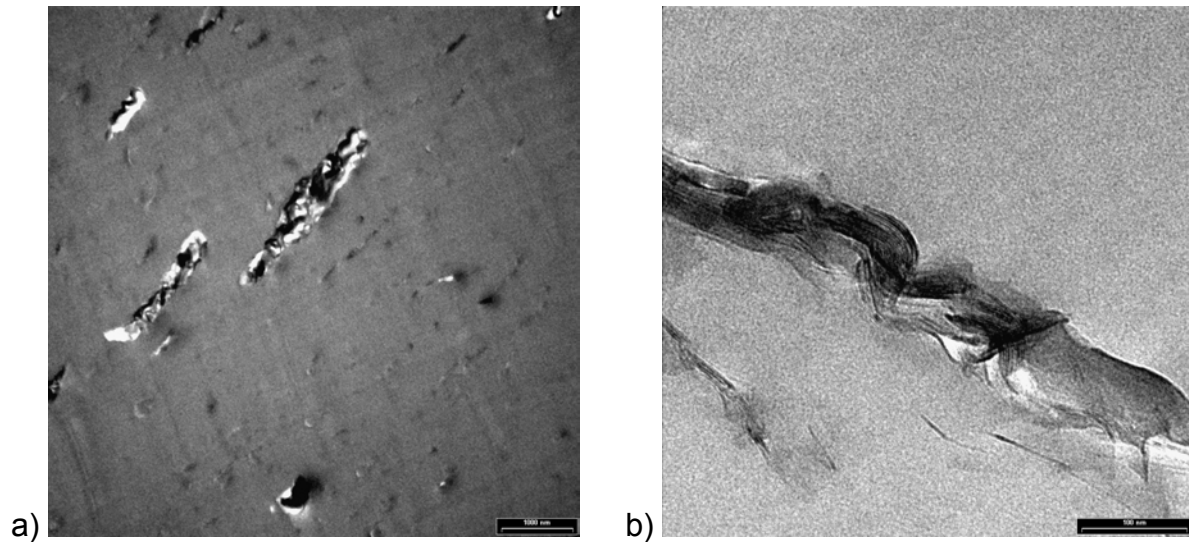


Abbildung 5-2: TEM-Aufnahmen der Probe M80-W75-5

### 5.1.2 Mechanische Charakterisierung der SAN-Composite

Um den Einfluß des Schichtsilikats auf die mechanischen Eigenschaften der SAN-Composite zu untersuchen, wurden Zug-Dehnungs Experimente durchgeführt. In Tabelle 5-2 sind als Ergebnis der Messungen die Werte für E-Modul und Bruchspannung aufgeführt. Da SAN und die daraus hergestellten Composite sehr spröde sind, wird bei den Zug-Dehnungs Experimenten kein Fließen beobachtet. Deshalb wird anstelle der Fließspannung die Bruchspannung diskutiert.

In Abbildung 5-3 wird der E-Modul der ODA- und W75-gefüllten SAN gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen. Mit zunehmendem Silikatgehalt nimmt der E-Modul linear zu. Der Einfluß des Organoclays (W75 oder ODA) und auch der Einfluß des Matrix-SAN (M80 oder M60) ist nicht vorhanden.



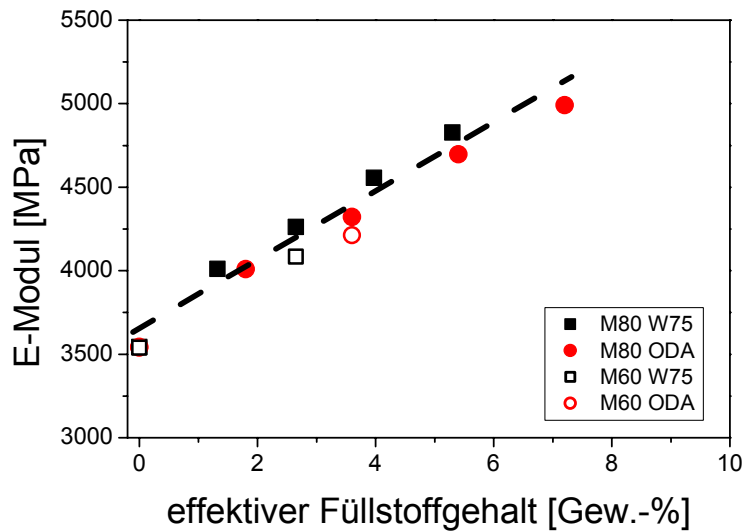


Abbildung 5-3: E-Modul der SAN-Composite aufgetragen gegen den effektiven Füllstoffgehalt.

In Abbildung 5-4 wird die Bruchspannung der SAN-Composite gegen den effektiven Füllstoffgehalt aufgetragen. Die Bruchspannung oder auch Reißfestigkeit ist die maximal erreichbare Zugspannung bevor das Material versagt. In Abbildung 5-4 ist kein signifikanter Unterschied in der Bruchspannung der untersuchten Proben zu erkennen. Der Einfluß des Schichtsilikats und auch der des verwendeten SAN-Typs ist offensichtlich gering.

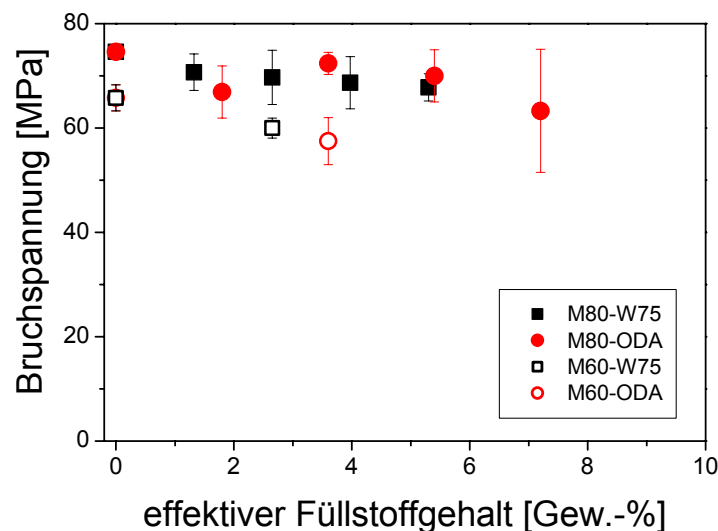


Abbildung 5-4: Bruchspannung der SAN-Composite aufgetragen gegen den effektiven Füllstoffgehalt

## 5.2 SAN-Nanocomposite via Emulsionspolymerisation

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß durch Extrusion von SAN mit organophil modifizierten Schichtsilikaten nur Composite hergestellt werden konnten, in denen das Schichtsilikat in Form großer Agglomerate vorliegt. Um SAN-Nanocomposite mit exfolierten Schichtsilikat-Strukturen herzustellen soll in diesem Kapitel die Möglichkeit der Fällung eines kationischen SAN-Latex mit einer wässrigen Schichtsilikat-Suspension untersucht werden. Huang und Brittain haben eine ähnliche Methode zur Herstellung von PMMA-Nanocompositen beschrieben.<sup>[144]</sup>

Es wurden, wie in Kap. 7.12 beschrieben, Emulsionspolymerisationen von Styrol und Acrylnitril durchgeführt, bei denen ein kationischer Initiator und ein kationisches Cotensid eingesetzt wurde (Abbildung 5-5).

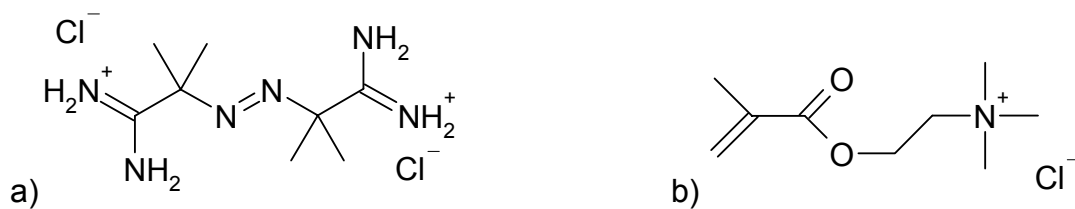


Abbildung 5-5: a) Initiator für die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril: 2,2'-Azobis(isobutylamidine-hydrochlorid) (AIBA)  
b) Cotensid für die Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril: [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammoniumchlorid

Bei der Reaktion fungiert der eingesetzte Initiator AIBA zugleich als Tensid. Nach dem Kettenstart und mehreren Wachstumsschritten hat sich das Tensid aus der hydrophoben Polymerkette und dem hydrophilen Initiatorfragment gebildet (Abbildung 5-6).

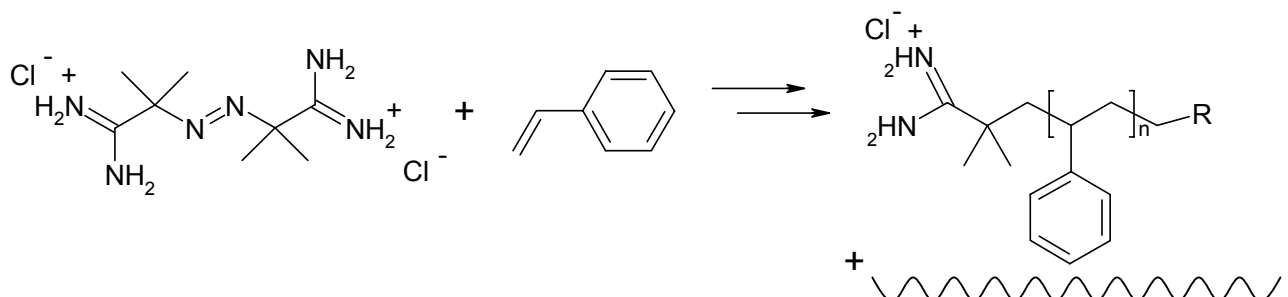


Abbildung 5-6: AIBA als Initiator und hydrophiler Kopf des resultierenden Tensids

Im Vergleich zu einer klassischen Emulsionspolymerisation, bei der z.B. Natrium-Laurylsulfat als Emulgator eingesetzt wird, gibt es dabei zwei wesentliche Unterschiede. Erstens ist eine Copolymerisation des eingesetzten Cotensids mit Styrol und Acrylnitril aufgrund der reaktiven Acrylat-Funktion möglich. Dadurch wird das Cotensid kovalent in das Polymer (SAN) eingebunden. Zweitens liegt am Ende der Emulsionspolymerisation ein kationischer Latex vor. Da in einer wäßrigen Schichtsilikat-Suspension größtenteils einzelne anionisch geladene Silikat-Schichten vorliegen, sollte es durch Zugabe einer Schichtsilikat-Suspension möglich sein, diesen kationischen Latex zu fällen und dadurch SAN-Nanocomposite herzustellen.

Wie in Kap. 7.13 beschrieben, wurden auf die oben beschriebene Weise SAN-Nanocomposite hergestellt, die sich im Schichtsilikat-Gehalt unterscheiden. Die Menge an Schichtsilikat, welche dem Polymerlatex zugesetzt werden muß, um diese zu fällen ist abhängig vom Cotensid-Gehalt, da die Menge an Cotensid, welche zur Polymerisation eingesetzt wird und der Initiator, der Menge an kationischen Ammonium-Gruppen entspricht, welche für den Kationenaustausch mit dem Schichtsilikat zur Verfügung stehen. Die verschiedenen SAN-Nanocomposite, welche auf diese Weise hergestellt wurden, sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt. Aufgeführt ist jeweils  $M_w$  und die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) des erhaltenen Polymers sowie der Partikeldurchmesser des SAN-Latex nach der Polymerisation, welcher wie in Kap. 8.9 beschrieben durch Lichtstreuung bestimmt wurde.

*Tabelle 5-3: Durch Emulsionspolymerisation hergestellte SAN-Nanocomposite*

<b>Probe</b>	<b>effektiver Füllstoffgehalt [Gew.-%]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w/M_n</math></b>	<b>Partikel-Ø [nm]</b>
EP-SAN-7	6.8	410000	2.77	234 +/-0.5
EP-SAN-11	11.1	360000	2.82	228 +/-1.3
EP-SAN-14	14.3	340000	2.97	226 +/-3.3

Nach Fällung der Polymerlatices wurde das Produkt abzentrifugiert und getrocknet. Anschließend wurden die SAN-Nanocomposite in einem Doppelschneckenextruder extrudiert und spritzgegossen.

### 5.2.1 Morphologie der SAN-Nanocomposite

Die Morphologie der hergestellten SAN-Nanocomposite wurde mittels TEM untersucht. Abbildung 5-7 zeigt zwei TEM-Aufnahmen der Probe EP-SAN-7. In Abbildung 5-7 a) sind zwar noch größere Schichtsilikat-Agglomerate im  $\mu\text{m}$ -Maßstab erkennbar, doch sind zwischen diesen größeren Partikeln einzelne Silikat-Schichten sowie kleinere Schichtpakete von wenigen Silikat-Schichten erkennbar (Abbildung 5-7 b).

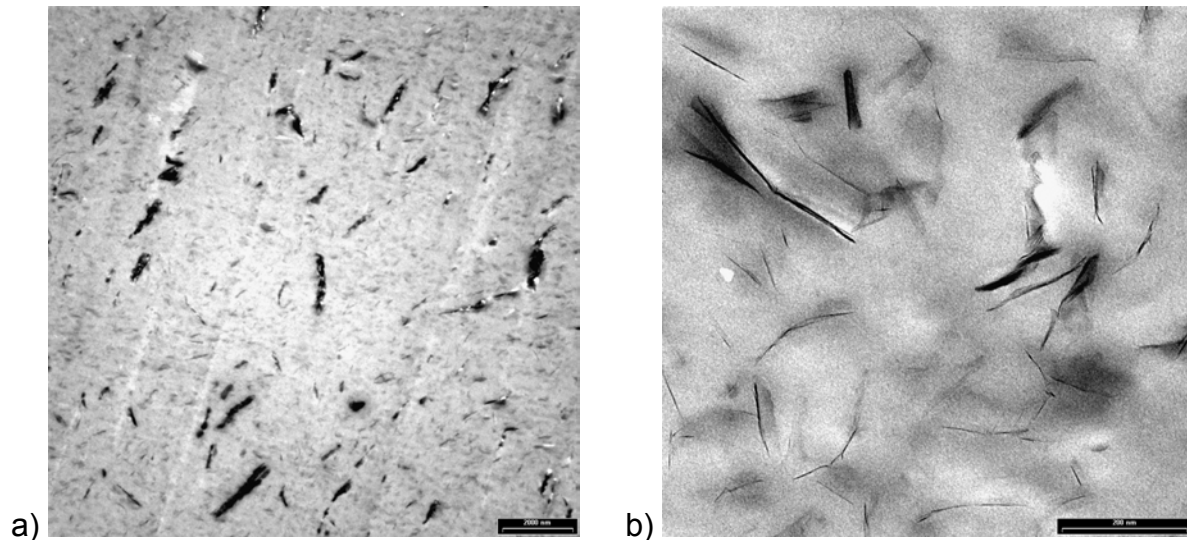


Abbildung 5-7: TEM-Aufnahmen der Probe EP-SAN-7

Die Morphologie der durch Emulsionspolymerisation hergestellten SAN-Nanocomposite unterscheidet sich also signifikant von der Morphologie der durch Schmelzcompoundierung hergestellten Composite. Mit der hier beschriebenen Methode ist es möglich, exfolierte SAN-Nanocomposite herzustellen.

### 5.2.2 Mechanische Eigenschaften der SAN-Nanocomposite

Um den Einfluß des Schichtsilikats auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Zug-Dehnungs-Versuche durchgeführt. In Tabelle 5-4 sind die E-Moduli der untersuchten Proben aufgeführt. Außerdem ist der E-Modul des kommerziellen SAN (M80) aufgeführt.

Tabelle 5-4: *Mechanische Eigenschaften der durch Emulsionspolymerisation hergestellte SAN-Nanocomposite*

Probe	effektiver Füllstoffgehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]
M80	-	3540 +/-46
EP-SAN-7	6.8	4800 +/-35
EP-SAN-11	11.1	5550 +/-48
EP-SAN-14	14.3	6080 +/-78

Um den Einfluß des Schichtsilikat-Gehalts auf die Steifigkeit zu verdeutlichen wird in Abbildung 5-8 der E-Modul gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

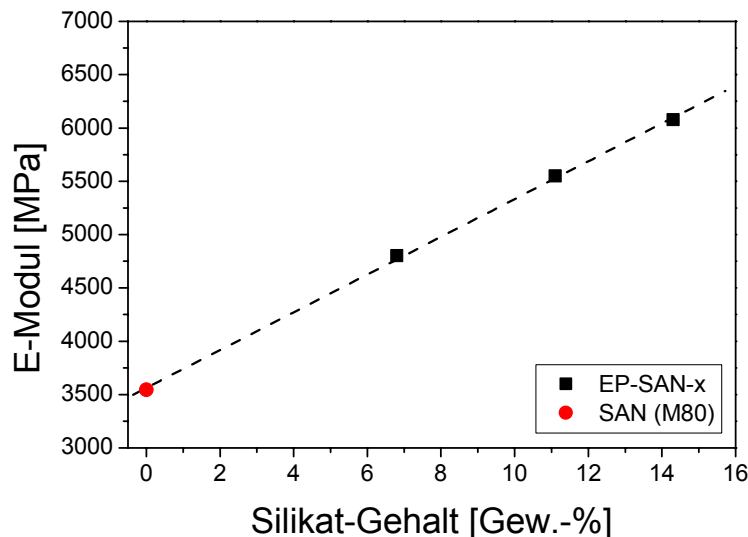


Abbildung 5-8: *E-Modul der SAN-Nanocomposite aufgetragen gegen den Silikat-Gehalt.*

Da an dem ungefüllten EP-SAN-0 keine Zug-Dehnungs-Versuche durchgeführt wurden, ist in Abbildung 5-8 bei einem Silikat-Gehalt von 0 Gew.-% der Wert des kommerziellen SAN (M80) dargestellt. In Abbildung 5-8 ist zu erkennen, daß der E-Modul der gefüllten SAN linear mit dem Silikat-Gehalt ansteigt. Bei einem Silikat-Gehalt von 14 Gew.-% wird ein E-Modul von über 6000 MPa gemessen. Dies entspricht einem Anstieg von über 70 % bezogen auf den für reines SAN (M80) gemessenen Wert. Der Anstieg der Steifigkeit ist vergleichbar mit den aus

Organoclays hergestellten SAN-Compositen, die keine Exfolierung zeigen (Abbildung 5-3).

### 5.2.3 Ergebnisse der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA)

Von Polymer-Compositen ist bekannt, daß der Glasübergang aufgrund von morphologischen Effekten bei einer tieferen oder auch höheren Temperatur erfolgen kann als im Falle der Homopolymere. Die Ursache für diesen Effekt ist in thermisch induzierten Spannungen zu sehen, die durch eine Volumendilatation hervorgerufen werden.<sup>[141]</sup> Da durch die Fällung eines kationischen Polymerlatex mit Schichtsilikat SAN-Nanocomposite hergestellt werden können, in welchen das Schichtsilikat wie gezeigt exfoliert vorliegt, soll im Folgenden untersucht werden, ob das Schichtsilikat einen Einfluß auf die Glasübergangstemperatur der hergestellten SAN-Nanocomposite hat.

Zu diesem Zweck wurden die Proben EP-SAN-0 sowie EP-SAN-7 mit der in Kap 8.5 beschriebenen Methode der Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) untersucht. Abbildung 5-9 zeigt die Speichermoduli ( $E'$ ) sowie die Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) der untersuchten Proben. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Verlauf der Speichermoduli sowie der Verlustfaktoren des SAN-Nanocomposites, während die gestrichelten Linien den Verlauf der Messwerte der ungefüllten Probe EP-SAN-0 beschreiben.

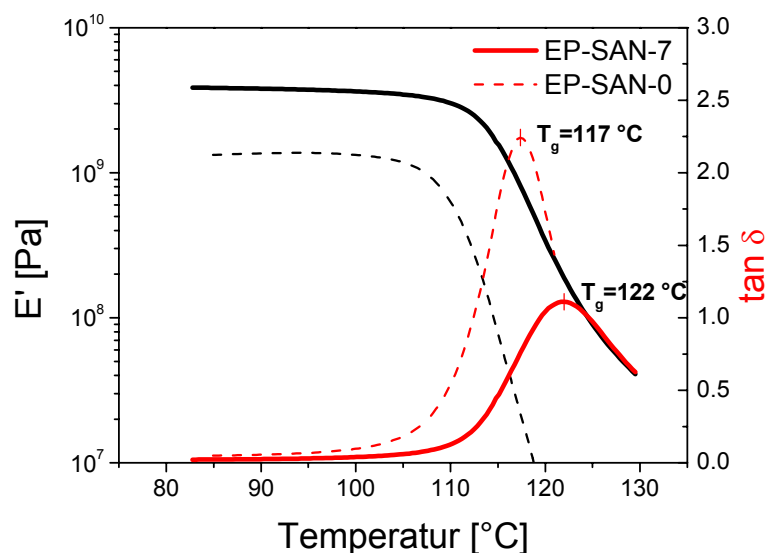


Abbildung 5-9: Speichermoduli ( $E'$ ) und Verlustfaktoren ( $\tan(\delta)$ ) der Proben EP-SAN-0 und EP-SAN-7 aus DMA-Messungen.

In Abbildung 5-9 ist zu erkennen, daß der Speichermodul der Probe EP-SAN-7 bei tiefen Temperaturen erheblich über dem Wert liegt, der für das ungefüllte SAN gemessen wurde. Dieser Effekt ist auf die Erhöhung der Steifigkeit durch das Schichtsilikat zurückzuführen. Der Verlauf des Verlustmoduls und des Verlustfaktors der beiden Proben unterscheidet sich hauptsächlich in dem jeweils beobachteten Maximum. Die Temperatur, bei der ein Maximum des Verlustfaktors beobachtet wird, entspricht der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Für die ungefüllte SAN-Probe (EP-SAN-0) wird auf diese Weise ein  $T_g$  von 117 °C bestimmt, für den SAN-Nanocomposite (EP-SAN-7) wird ein Wert von 122 °C ermittelt. Das Vorliegen der Schichtsilikat-Partikel bewirkt eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur um 5 °C.

### 5.3 ABS-Nanocomposite auf Basis der EP-SAN-x

Um den Einfluß des Schichtsilikats auf die mechanischen Eigenschaften von ABS zu untersuchen, wurden die Proben EP-SAN-7 und EP-SAN-14 verwendet, um durch Extrusion mit SAN-gepfropftem Polybutadien (P60) ABS-Proben herzustellen, welche sich in ihrem Kautschukgehalt und im Schichtsilikat-Gehalt unterscheiden. Zum Vergleich wurde das kommerzielle SAN (M80) mit P60 extrudiert, um ungefüllte ABS-Proben mit unterschiedlichem Kautschukgehalt herzustellen. Die so hergestellten Proben sind in Tabelle 5-5 zusammengefaßt. Bei den Proben EP14-P60-x handelt es sich um ABS, welches aus dem Silikat-gefüllten EP-SAN-14 hergestellt wurde. Für die Proben EP7-P60-x wurde das Silikat-gefüllte EP-SAN-7 eingesetzt, für die Proben M80-P60-x wurde das kommerzielle SAN (M80) verwendet. x steht jeweils für den P60-Gehalt der Proben.

Tabelle 5-5: Übersicht über die Schichtsilikat-gefüllten ABS

Probe	SAN-Gehalt [Gew.-%]	P60-Gehalt [Gew.-%]	Silikat- gehalt [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
M80-P60-0	100	-	-	3540 +/-22	-	3.5 +/-0.2
M80-P60-30	70	30	-	2270 +/-18	48.5 +/-0.5	8.3 +/-2
M80-P60-40	60	40	-	1880 +/-8	41.5 +/-0.3	11 +/-2
M80-P60-50	50	50	-	1500 +/-15	32.8 +/-0.3	28 +/-7
EP7-P60-0	93	-	7	4800 +/-15	-	1.1 +/-0.2
EP7-P60-30	65.1	30	4.9	2850 +/-37	51.4 +/-0.5	14 +/-3
EP7-P60-40	55.8	40	4.2	2340 +/-56	43.8 +/-0.8	22 +/-4
EP7-P60-50	46.5	50	3.5	1900 +/-20	35.8 +/-0.1	28.2 +/-2
EP14-P60-0	86	-	14	6080 +/-65	-	1.64 +/-0.4
EP14-P60-30	60.2	30	9.8	3490 +/-22	53.6 +/-0.2	8.6 +/-1.4
EP14-P60-40	51.6	40	8.4	2800 +/-10	44.9 +/-0.3	19 +/-2
EP14-P60-50	43	50	7	2170 +/-9	36.6 +/-0.4	29 +/-1



Um den Einfluß des Silikat-Gehalts und des Kautschukgehalts auf die Steifigkeit der ABS-Proben darzustellen, wird in Abbildung 5-10 der E-Modul der Serien EP14-P60-x, EP7-P60-x und M80-P60-x gegen den P60-Gehalt aufgetragen.

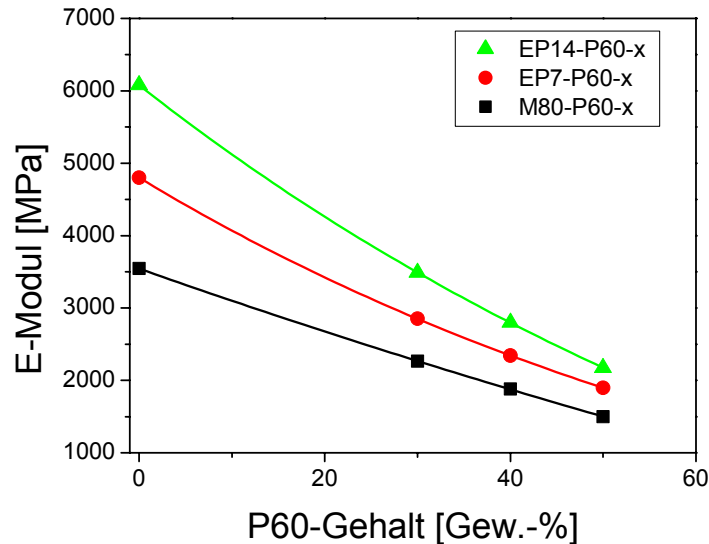


Abbildung 5-10: E-Modul der ABS-Nanocomposite aufgetragen gegen den Kautschukgehalt (P60-Gehalt)

In Abbildung 5-10 ist sowohl der Einfluß des Schichtsilikats und der des Kautschukgehalts deutlich zu erkennen. Die dargestellten E-Moduli der Proben bei einem P60-Gehalt von 0 Gew.-% entsprechen den bereits diskutierten Werten der SAN-Nanocomposite EP-SAN-x. Mit zunehmendem P60-Gehalt fällt die Steifigkeit der untersuchten Proben erwartungsgemäß ab. Bei gleichem P60-Gehalt steigt der E-Modul der untersuchten Proben mit dem Silikat-Gehalt. Bei einem Silikat-Gehalt von 14 Gew.-% bezogen auf das SAN liegt der E-Modul auch bei einem Kautschukgehalt von 50 Gew.-% noch oberhalb dem Wert, der für ungefülltes ABS bei einem Kautschukgehalt von nur 30 Gew.-% gemessen wird.

Um den Einfluß des Silikat- und des Kautschukgehalts auf die Zugfestigkeit darzustellen, wird in Abbildung 5-11 die Fließspannungen der in Tabelle 5-5 aufgeführten Proben gegen den Kautschukgehalt aufgetragen.

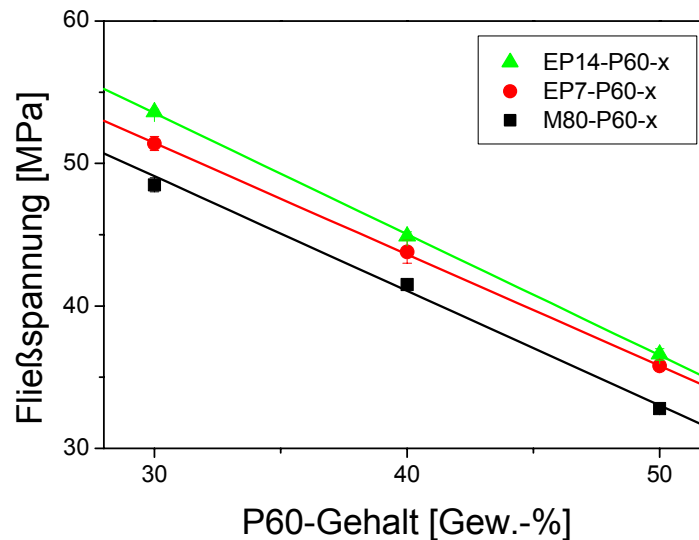


Abbildung 5-11: Fließspannungen der ABS-Nanocomposite aufgetragen gegen den Kautschuk-Gehalt (P60-Gehalt).

In Abbildung 5-11 ist erkennbar, daß die Zugfestigkeit der Serien M80-P60-x, EP7-P60-x und EP14-P60-x jeweils mit steigendem P60-Gehalt abfällt. Bei einem gegebenen Kautschukgehalt nimmt die Zugfestigkeit mit dem Silikatgehalt zu. Da die gefüllten SAN (EP7-P60-0 und EP14-P60-0) sowie das unmodifizierte SAN (M80) das Zug-Dehnungs-Verhalten eines spröden Polymers zeigen und bei den Zug-Dehnungs-Versuchen nicht ins Fließen geraten, konnte in Abbildung 5-11 für diese Proben keine Fließspannung dargestellt werden.

In Abbildung 5-12 wird die Bruchdehnung der in Tabelle 5-5 aufgeführten Proben gegen den Kautschukgehalt aufgetragen. In Abbildung 5-12 ist erkennbar, daß mit steigendem Kautschukgehalt die Bruchdehnung der untersuchten ABS-Proben zunimmt. Bei einem P60-Gehalt von 0 Gew.-% (Silikat-gefüllte und unmodifizierte SAN) geraten die untersuchten Proben bei den Zug-Dehnungs-Versuchen nicht ins Fließen, die Proben brechen bei Zugbeanspruchung spröde.

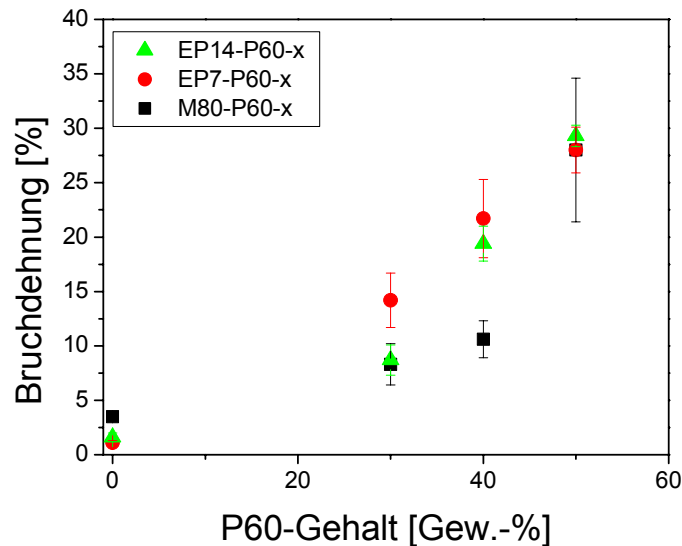


Abbildung 5-12: Bruchdehnung der Schichtsilikat-gefüllten ABS-Proben aufgetragen gegen den Kautschukgehalt

Durch den Zusatz von SAN-gepfropftem Polybutadien (P60) wird eine Zähigkeitserhöhung erreicht, die sich unter anderem in den Zug-Dehnungs-Versuchen zeigt. Die untersuchten Proben zeigen ein Yielding-Verhalten und reißen erst bei erheblich größeren Dehnungen. Die Bruchdehnung der untersuchten Proben steigt jeweils in allen untersuchten ABS-Serien (M80-P60x, EP7-P60-x und EP14-P60-x). Der Einfluß des Schichtsilikats ist dabei im Rahmen der Fehlergrenzen von untergeordneter Bedeutung.

#### 5.4 Schichtsilikat-gefüllte PA-6/ABS-Blends auf Basis der EP-SAN-x

In den letzten Abschnitten wurden die mechanischen und morphologischen Eigenschaften von SAN-Nanocompositen und ABS-Nanocompositen beschrieben, welche durch Fällung eines kationischen SAN-Latex und anschließende Extrusion mit SAN-gepfropftem Polybutadien hergestellt wurden. Es wurde gezeigt, daß durch die beschriebene Herstellungsmethode SAN-Nanocomposite mit größtenteils exfolierten Silikatschichten zugänglich sind. In diesem Kapitel soll nun der Einfluß des Schichtsilikats auf die Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends untersucht werden. Diese Blends wurden durch Extrusion der SAN-Nanocomposite, SAN-gepfropftem Polybutadien (P60), dem Phasenvermittler (DMN) sowie dem PA-6 (B29) hergestellt. Die Herstellung der Blends erfolgte durch Extrusion auf einem

Doppelschneckenextruder (siehe Kap. 7.15). In Tabelle 5-6 sind die Zusammensetzungen der hergestellten Proben aufgeführt. Zur Herstellung der Blends EPx-PAABS-33 wurden die durch Emulsionspolymerisation hergestellten Proben EP-SAN-0, EP-SAN-7 und EP-SAN-11 eingesetzt, die sich in dem Silikatgehalt unterscheiden. Auf diese Weise wurden Blends mit unterschiedlichem Silikatgehalt hergestellt. Zum Vergleich wurden ebenfalls durch Extrusion Blends auf Basis des kommerziellen SAN (M80) und unmodifiziertem ME100 hergestellt. Diese Proben werden mit MEx-PAABS-33 bezeichnet. x steht in dieser Nomenklatur für den Silikatgehalt dieser Proben. 33 steht für den Gehalt an SAN-gepfropftem Polybutadien (P60).

Tabelle 5-6: Schichtsilikat-gefüllte PA-6/ABS-Blends auf Basis der EP-SAN-x (EPx-PAABS-33)

Probe	PA-6 [Gew.-%]	DMN [Gew.-%]	M80 [Gew.-%]	ME100 [Gew.-%]	EP-SAN-0 [Gew.-%]	EP-SAN-7 [Gew.-%]	EP-SAN-11 [Gew.-%]	P60 [Gew.-%]	Silikatgehalt [Gew.-%]
EP0-PAABS-33	44	6	-	-	17	-	-	33	-
EP7-PAABS-33	44	6	-	-	-	17	-	33	1.2
EP11-PAABS-33	44	6	-	-	-	-	17	33	1.9
EP0/7-PAABS-33	44	6	-	-	8.5	8.5	-	33	0.6
EP0/11-PAABS-33	44	6	-	-	8.5	-	8.5	33	0.9
ME2-PAABS-33	44	6	15	2	-	-	-	33	2.0
ME1.5-PAABS-33	44	6	15.5	1.5	-	-	-	33	1.5
ME1-PAABS-33	44	6	16	1.0	-	-	-	33	1.0
ME0.5-PAABS-33	44	6	16.5	0.5	-	-	-	33	0.5
ME0-PAABS-33	44	6	17	-	-	-	-	33	-

Von den in Tabelle 5-6 aufgeführten Proben wurden wie in Kap. 8.6 beschrieben Zug-Dehnungs-Versuche durchgeführt. Als Ergebnis dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle die E-Moduli, die Fließspannungen und die Bruchdehnungen der untersuchten Blends aufgeführt.

*Tabelle 5-7: Zug-Dehnungs Eigenschaften der Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends auf Basis der EP-SAN-x*

<b>Probe</b>	<b>Silikatgehalt [Gew.-%]</b>	<b>E-Modul [MPa]</b>	<b>Fließspannung [MPa]</b>	<b>Bruchdehnung [%]</b>
EP0-PAABS-33	-	1744 +/-9	38.4 +/-0.7	84 +/-3
EP0/7-PAABS-33	0.6	1909 +/-8	41 +/-0.2	81 +/-8
EP0/11-PAABS-33	0.9	1996 +/-16	42.1 +/-0.7	62 +/-16
EP7-PAABS-33	1.2	2079 +/-8	44.1 +/-0.3	44 +/-9
EP11-PAABS-33	1.9	2094 +/-9	43.5 +/-0.4	42 +/-8
ME0-PAABS-33	-	1814 +/-15	39.5 +/-0.7	107 +/-19
ME0.5-PAABS-33	0.5	1880 +/-20	44 +/-0.4	86 +/-28
ME1-PAABS-33	1.0	1933 +/-8	44.3 +/-0.2	72 +/-14
ME1.5-PAABS-33	1.5	1949 +/-11	43.8 +/-0.2	74 +/-14
ME2-PAABS-33	2.0	2003 +/-11	44.4 +/-0.3	59 +/-18

Während im Falle der Blends EPx-PAABS-33 die SAN-Nanocomposite EP-SAN-x eingesetzt wurden, wurde im Falle der Blends MEx-PAABS-33 das unmodifizierte Somasif ME100 verwendet. Um für beide Fälle den Einfluß des Schichtsilikatgehalts auf die Steifigkeit der PA-6/ABS-Blends zu untersuchen, wird in Abbildung 5-13 der E-Modul dieser Blends gegen den Silikatgehalt aufgetragen.

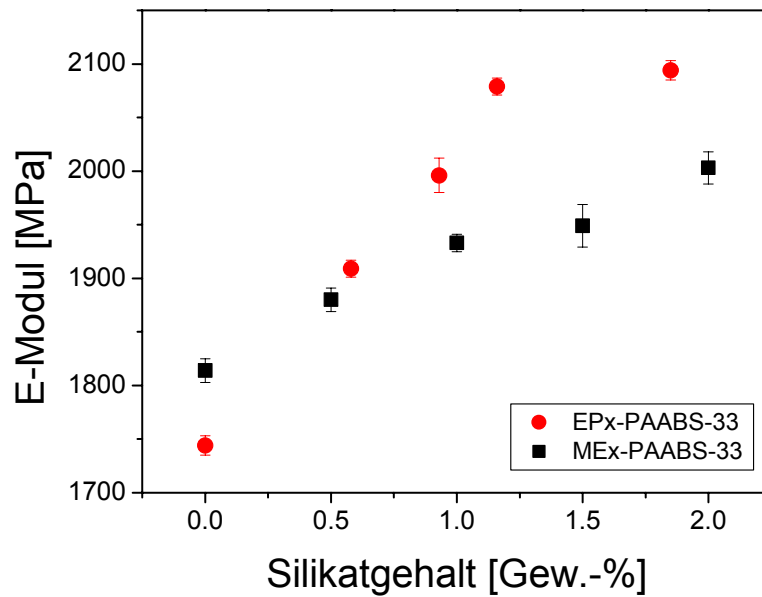


Abbildung 5-13: E-Moduli Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends

Der einzige Unterschied der Proben EP0-PAABS-33 und ME0-PAABS-33 liegt in dem verwendeten SAN. Während für die Herstellung des Blends EP0-PAABS-33 das durch Emulsionspolymerisation hergestellte SAN EP-SAN-0 eingesetzt wurde, wurde für die Herstellung des Blends ME0-PAABS-33 das kommerzielle SAN (M80) eingesetzt. Die Steifigkeits-Unterschiede dieser beiden Proben sind in Abbildung 5-13 (Silikatgehalt von 0%) dargestellt. Der Blend, in dem das EP-SAN-0 verwendet wurde, weist eine deutlich geringere Steifigkeit auf als der Blend in dem das kommerzielle M80 verwendet wurde. Mit steigendem Schichtsilikatgehalt steigt in beiden Blendserien die Steifigkeit stark an. Im Falle der Blends EPx-PAABS-33 ist dieser Anstieg steiler als im Falle der Blends MEx-PAABS-33. Dieser Zusammenhang wird besonders deutlich, wenn man die reduzierten E-Moduli der Blends gegen die Zusammensetzung aufträgt:

$$E_{red} = \frac{E(\text{EPx-PAABS-33})}{E(\text{EP0-PAABS-33})} \quad \text{bzw.} \quad E_{red} = \frac{E(\text{MEx-PAABS-33})}{E(\text{ME0-PAABS-33})}$$

In Abbildung 5-14 sind die reduzierten E-Moduli der untersuchten Blends gegen den Schichtsilikatgehalt aufgetragen.

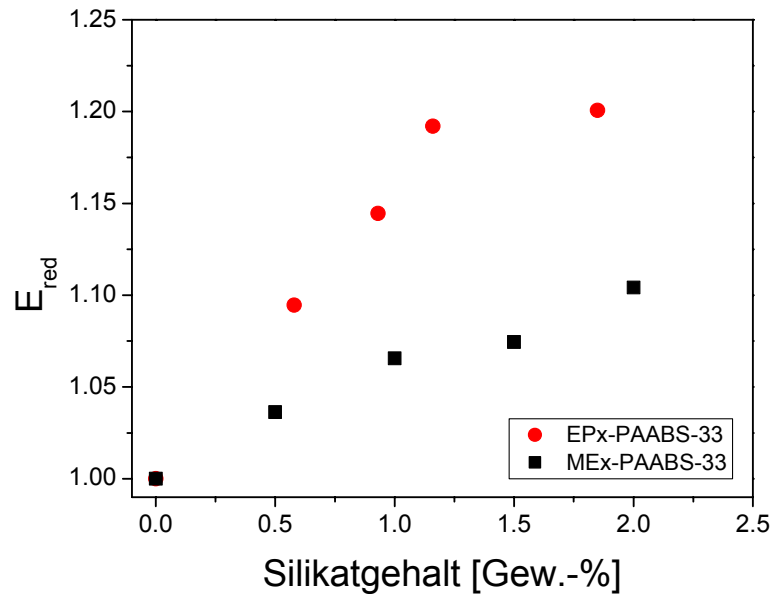


Abbildung 5-14: reduzierte  $E$ -Moduli der Schichtsilikat-gefüllten Blend-Serien EPx-PAABS-33 und MEx-PAABS-33

In Abbildung 5-14 ist deutlich zu erkennen, daß der Einfluß des Silikatgehalts auf die Steifigkeit im Falle der Blends EPx-PAABS-33 signifikant größer ist als im Falle der Blends MEx-PAABS-33.

Um den Einfluß des Silikatgehalts auf die Zugfestigkeit der untersuchten Blends darzustellen, wird in Abbildung 5-15 die Fließspannung der in Tabelle 5-7 aufgeführten Proben gegen den Silikatgehalt aufgetragen.

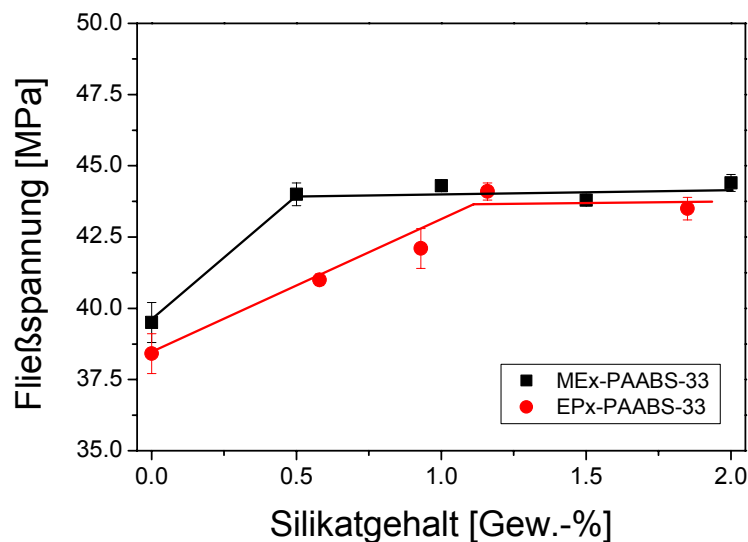


Abbildung 5-15: Fließspannungen der Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit des Silikatgehalts



In Abbildung 5-15 ist zu erkennen, daß die Zugfestigkeit der gefüllten Blends mit zunehmendem Silikatgehalt steigt. Im Falle der gefüllten PA-6/ABS-Blends MEx-PAABS-33 steigt die Zugfestigkeit bereits bei der kleinsten Konzentration des unmodifizierten Schichtsilikats ME100 von ca. 39 MPa auf ca. 44 MPa um mehr als 10 % an. Eine weitere Erhöhung des Silikatgehalts hat keinen großen Einfluß auf die Zugfestigkeit. Dies wird durch die schwarze Linie in Abbildung 5-15 verdeutlicht. Auch im Falle der PA-6/ABS-Blends EPx-PAABS-33 nimmt die Zugfestigkeit mit steigendem Silikatgehalt deutlich zu. Der Anstieg verläuft allerdings weniger steil als im Falle der ME-gefüllten Blends. Bei den höchsten Silikatgehalten ist die gemessene Zugfestigkeit der EPx-gefüllten Blends vergleichbar mit den für die ME-gefüllten Blends gemessenen Werten.

Um den Einfluß des Schichtsilikatgehalts auf die Brucheigenschaften darzustellen, wird in Abbildung 5-16 die reduzierte Bruchdehnung der untersuchten Blends gegen den Silikatgehalt aufgetragen. Die reduzierte Bruchdehnung errechnet sich in Analogie zu den reduzierten E-Moduli gemäß:

$$\varepsilon_{red} = \frac{\varepsilon(\text{EPx-PAABS-33})}{\varepsilon(\text{EP0-PAABS-33})} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{red} = \frac{\varepsilon(\text{MEx-PAABS-33})}{\varepsilon(\text{ME0-PAABS-33})}$$

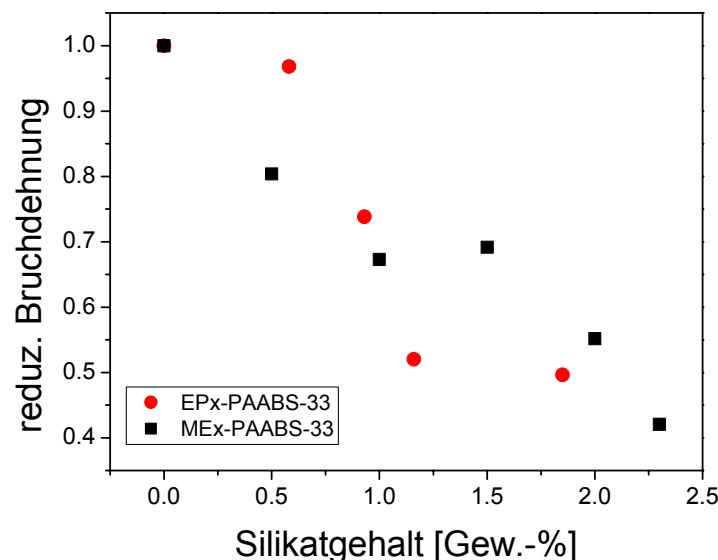


Abbildung 5-16: reduzierte Bruchdehnungen der Schichtsilikat-gefüllten Blendserien EPx-PAABS-33 und MEx-PAABS-33

In Abbildung 5-16 ist zu erkennen, daß sowohl im Falle der EP-SAN gefüllten PA-6/ABS-Blends als auch im Falle der ME100 gefüllten Blends die Bruchdehnung mit zunehmendem Schichtsilikatgehalt abnimmt. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Blendserien ist nicht zu beobachten.

Um den Einfluß des Schichtsilikats auf die Kerbschlagzähigkeit der hergestellten Blends zu untersuchen, wurden an den Blends EPx-PAABS-33 Pendelschlagversuche bei den Temperaturen 23 °C, 0 °C, -10 °C und -20 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

*Tabelle 5-8: IZOD-Kerbschlagzähigkeiten der Blends EPx-PAABS-33 bei verschiedenen Temperaturen*

<b>Probe</b>	<b>Silikatgehalt [Gew.-%]</b>	<b>IZOD 23°C [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>IZOD 0°C [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>IZOD -10°C [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>IZOD -20°C [kJ/m<sup>2</sup>]</b>
EP0-PAABS-33	-	15.4	5.1	4.8	4.5
EP0/7-PAABS-33	0.6	17.4	5.1	5.4	4.7
EP0/11-PAABS-33	0.9	20.0	10.2	5.9	5.4
EP7-PAABS-33	1.2	15.5	6	5.0	4.7
EP11-PAABS-33	1.9	17.7	7.2	6.0	5.1

In Abbildung 5-17 werden die Kerbschlagzähigkeiten der silikatgefüllten Blends EPx-PAABS-33 gegen die Temperatur und den Silikatgehalt aufgetragen.

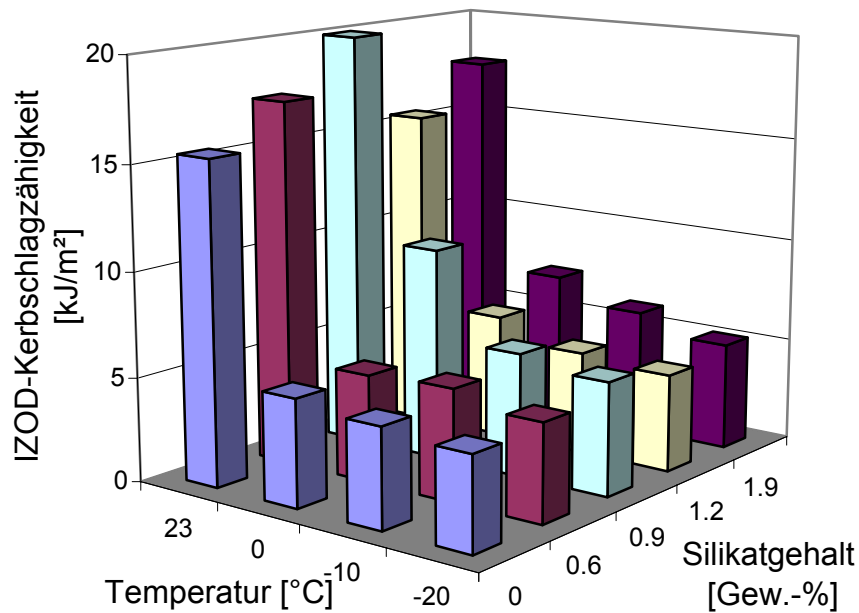


Abbildung 5-17: Kerbschlagzähigkeiten Schichtsilikat-gefüllten Blends EPx-PAABS-33 bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 5-17 ist zu sehen, daß die Kerbschlagzähigkeit der untersuchten Proben jeweils mit abnehmender Temperatur fällt. Während bei Raumtemperatur Kerbschlagzähigkeiten von 15-20 kJ/m<sup>2</sup> gemessen werden, fällt die Kerbschlagzähigkeit bereits bei 0°C drastisch auf Werte von 5-10 kJ/m<sup>2</sup> ab. Eine reduzierte Kerbschlagzähigkeit, also eine Versprödung, mit zunehmendem Silikatgehalt wird nicht beobachtet. So weist z.B. der Blend mit einem Silikatgehalt von 1.9 Gew.% bei allen Temperaturen eine höhere Kerbschlagzähigkeit auf als der ungefüllte Blend.

### 5.5 Einfluß des Kautschukgehalts auf die mechanischen Eigenschaften von Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends

Um den Einfluß des Kautschukgehalts auf die mechanischen Eigenschaften von Schichtsilikat-gefüllten PA-6/ABS-Blends zu untersuchen, wurden ausgehend von den gefüllten SAN (EP-SAN-x), SAN-gepfropften Polybutadien (P60), PA-6 (B29) und dem Phasenvermittler (DMN) Blends mit unterschiedlichem Kautschukgehalt hergestellt (Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Schichtsilikat-gefüllte PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem P60-Gehalt

Probe	PA-6 [Gew.-%]	DMN [Gew.-%]	M80 [Gew.-%]	EP-SAN-7 [Gew.-%]	EP-SAN-11 [Gew.-%]	P60 [Gew.-%]	Silikatgehalt [Gew.-%]
EP11-PAABS-15	44	6	-	-	35	15	3.9
EP11-PAABS-20	44	6	-	-	30	20	3.3
EP11-PAABS-25	44	6	-	-	25	25	2.8
EP11-PAABS-33	44	6	-	-	17	33	1.9
EP7-PAABS-15	44	6	-	35	-	15	2.4
EP7-PAABS-20	44	6	-	30	-	20	2.1
EP7-PAABS-25	44	6	-	25	-	25	1.7
EP7-PAABS-33	44	6	-	17	-	33	1.2
M80-PAABS-15	44	6	35	-	-	15	-
M80-PAABS-20	44	6	30	-	-	20	-
M80-PAABS-25	44	6	25	-	-	25	-
M80-PAABS-33	44	6	17	-	-	33	-

Für die in Tabelle 5-9 aufgeführten Proben EP11-PAABS-x wurde das EP-SAN-11 verwendet, für die Proben EP7-PAABS-x entsprechend das EP-SAN-7. Zum Vergleich wurden ungefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt, in denen das kommerzielle SAN (M80) eingesetzt wurde (M80-PAABS-x). x steht jeweils für den Gehalt an SAN-gepfropftem Polybutadien.

Von den in Tabelle 5-9 aufgeführten Proben wurden gemäß Kap. 8.6 Zug-Dehnungs-Versuche durchgeführt. Als Ergebnis dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle die E-Moduli, die Fließspannungen und die Bruchdehnungen der Blends zusammengefaßt.

<b>Probe</b>	<b>Silikatgehalt [Gew.-%]</b>	<b>P60-Gehalt [Gew.-%]</b>	<b>E-Modul [MPa]</b>	<b>Fließspannung [MPa]</b>	<b>Bruchdehnung [%]</b>
EP11-PAABS-15	3.9	15	3220 +/-14	65.8 +/-0.8	11 +/-2
EP11-PAABS-20	3.3	20	2970 +/-9	60.2 +/-0.4	13 +/-2
EP11-PAABS-25	2.8	25	2550 +/-22	49.8 +/-0.6	25 +/-5
EP11-PAABS-33	1.9	33	2090 +/-9	43.5 +/-0.4	42 +/-18
EP7-PAABS-15	2.4	15	3130 +/-7	62.2 +/-0.7	12 +/-1
EP7-PAABS-20	2.1	20	2860 +/-9	57.8 +/-0.1	15 +/-1
EP7-PAABS-25	1.7	25	2530 +/-13	51.2 +/-0.4	21 +/-3
EP7-PAABS-33	1.2	33	2080 +/-8	44.1 +/-0.3	44 +/-9
M80-PAABS-15	-	15	2610 +/-37	62.7 +/-0.5	9 +/-1
M80-PAABS-20	-	20	2440 +/-7	58.0 +/-0.4	14 +/-2
M80-PAABS-25	-	25	2100 +/-8	48.9 +/-0.7	29 +/-12
M80-PAABS-33	-	33	1805 +/-15	42.1 +/-0.3	79 +/-11

Um den Einfluß des Kautschukgehalts auf die Steifigkeit der PA-6/ABS-Blends darzustellen sind in Abbildung 5-18 für die drei Blend-Serien EP11-PAABS-x, EP-7-PAABS-x und M80-PAABS-x die E-Moduli gegen den P60-Gehalt aufgetragen.

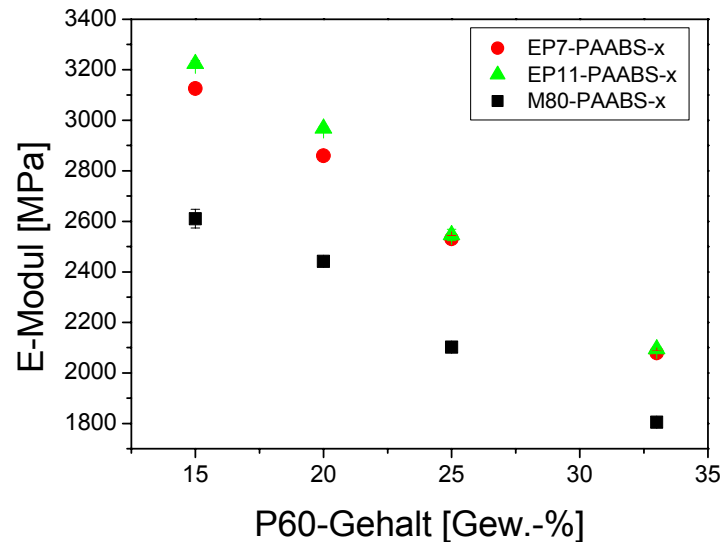


Abbildung 5-18: E-Moduli der gefüllten PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Kautschukgehalt (P60)

Wie zu erwarten, nimmt in allen drei Blend-Serien die Steifigkeit mit steigendem Kautschukgehalt ab. Die ungefüllten Blends zeigen bei einem P60-Gehalt von 15 Gew.-% einen E-Modul von ca. 2600 MPa. Dieser Wert wird durch das Schichtsilikat in der ABS-Phase auf Werte von über 3200 MPa gesteigert. Auch bei höheren P60-Gehalten liegt die Steifigkeit der gefüllten Blends stets deutlich oberhalb der der ungefüllten Blends. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Serien EP7-PAABS-x und EP11-PAABS-x ist nicht erkennbar.

Um den Einfluß der Blendzusammensetzung auf die Zugfestigkeit der gefüllten PA-6/ABS-Blends zu untersuchen wird in Abbildung 5-19 die Fließspannung gegen den P60-Gehalt aufgetragen.

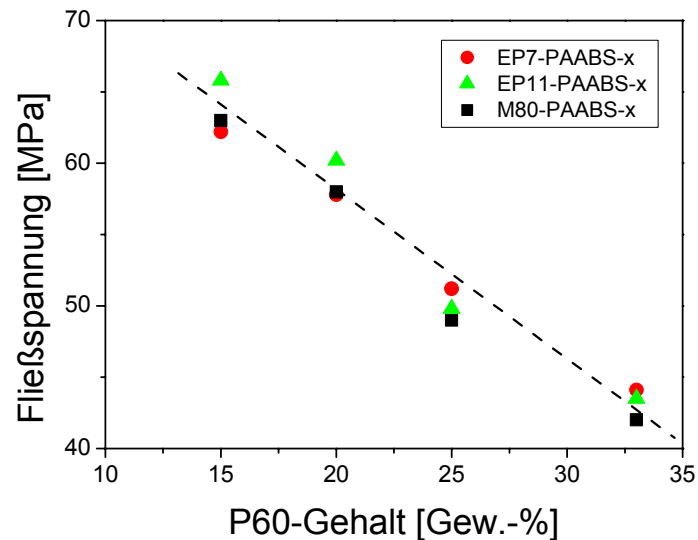


Abbildung 5-19: Fließspannungen der gefüllten PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Kautschukgehalt (P60)

Wie auch die Steifigkeit nimmt die Zugfestigkeit mit zunehmendem Kautschukgehalt ab. Bei dem niedrigsten Kautschukgehalt von 15 Gew.-% weist die Probe mit dem höchsten Silikatgehalt mit einer Fließspannung oberhalb 65 MPa auch die größte Zugfestigkeit auf. Mit zunehmendem P60-Gehalt nimmt dann in allen drei Fällen die Fließspannung ab. Die Abnahme der Fließspannung ist annähernd linear. Bei einem P60-Gehalt von 33 Gew.-% werden bei allen drei Silikatgehalten nur noch Fließspannungen von 42-44 MPa beobachtet.

Um den Einfluß des Kautschukgehalts und des Silikatgehalts auf die Brucheigenschaften der gefüllten PA-6/ABS-Blends zu untersuchen, werden in Abbildung 5-20 die Bruchdehnungen der Proben gegen den P60-Gehalt aufgetragen.

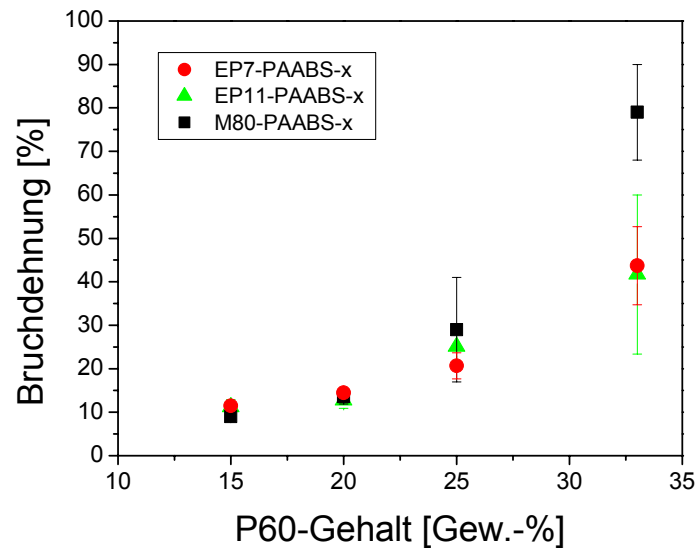


Abbildung 5-20: Bruchdehnungen der gefüllten PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Kautschukgehalt (P60)

In Abbildung 5-20 ist deutlich zu erkennen, daß die Bruchdehnung der Blends mit steigendem P60-Gehalt überproportional zunimmt. Bis zu einem P60-Gehalt von 20 Gew.-% weisen die Proben bei den Zug-Dehnungsversuchen in allen drei Blendserien nur Bruchdehnungen von weniger als 20 % auf. Bei einem P60-gehalt von 25 Gew.-% liegen die Werte zwischen ca. 20 % für die Probe EP7-PAABS-25 und ca. 30 % für den ungefüllten Blend M80-PAABS-25. Bei einem Kautschukgehalt von 33 Gew.-% wird im Falle des ungefüllten Blends eine Bruchdehnung von ca. 80 % beobachtet. die Werte der gefüllten Blends liegen auch bei diesem hohen Kautschukgehalt nur bei 40-50 %.

## 5.6 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden SAN Composite auf zwei verschiedene Weisen hergestellt und morphologisch charakterisiert. Durch Extrusion zweier Organoclays, die sich durch das verwendete Quellungsmittel unterscheiden, mit zwei SAN Typen unterschiedlichen Molekulargewichts auf einem Doppelschneckenextruder konnten keine exfoliierten Nanocomposite auf Basis von SAN hergestellt werden. Morphologische Untersuchungen mittels TEM zeigten ausschließlich Schichtpakete im  $\mu\text{m}$ -Maßstab und wenige kleinere Schichtsilikat-Agglomerate. Diese Materialien zeigten bei Zug-Dehnungs Experimenten eine erhöhte Steifigkeit



mit steigendem Füllstoffgehalt, wohingegen die Bruchspannungen keine klare Abhängigkeit von dem Füllstoffgehalt aufwiesen. Der Einfluß des Quellungsmittels und des Molekulargewichts des verwendeten SAN hatte nur einen untergeordneten Einfluß auf die morphologischen und die mechanischen Eigenschaften der Composite.

Um tatsächlich Nanocomposite, in denen exfolierte Silikatschichten vorliegen, auf Basis von SAN zu erhalten, wurde in Anlehnung an eine Methode zur Herstellung von PMMA-Nanocompositen eine neue Methode entwickelt, bei der zunächst Styrol und Acrylnitril mit einem kationischen Initiator und einem ebenfalls kationischen Cotensid in Emulsion polymerisiert wurde. Der erhaltene SAN-Latex wurde mit einer wäßrigen Schichtsilikat Suspension gefällt und anschließend durch Extrusion aufgearbeitet. Morphologische Untersuchungen mittels TEM zeigten größtenteils exfolierte Schichten bzw. Schichtpakete aus wenigen Einzelschichten. Diese Daten belegen, daß durch den beschriebenen Syntheseweg tatsächlich SAN-Nanocomposite zugänglich sind. Mechanische Untersuchungen der SAN-Nanocomposite ergaben einen starken Einfluß des Schichtsilikatgehalts auf die Steifigkeit. Ein Schichtsilikatgehalt von ca. 14 Gew.-% bewirkte eine Zunahme des E-Moduls um ca. 70 % auf 6000 MPa verglichen mit reinem SAN.

Aus den so erhaltenen SAN-Nanocompositen wurden durch Extrusion mit SAN-gepfropftem Polybutadien ABS-Nanocomposite hergestellt. Dabei wurde der Kautschukgehalt und der Füllstoffgehalt variiert und der Einfluß dieser Parameter auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Mit zunehmendem Kautschukgehalt nahm die Steifigkeit der untersuchten Proben erwartungsgemäß ab. Dieser Reduzierung der Steifigkeit wirkte in den gefüllten ABS-Proben das Schichtsilikat entgegen. Der Einfluß des Schichtsilikats auf die Fließspannung der ABS-Proben war gering. Die Bruchdehnung der untersuchten Proben stieg mit dem Kautschukgehalt an. Ein deutlicher Unterschied in der Bruchdehnung der Proben mit unterschiedlichem Schichtsilikat Gehalt wurde nicht festgestellt.

Die SAN-Nanocomposite wurden eingesetzt, um PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt herzustellen. Zum Vergleich wurden außerdem mit Schichtsilikat gefüllte Blends hergestellt, bei denen das unmodifizierte ME100 als Füllstoff verwendet wurde. In beiden Fällen wurde eine Zunahme der Steifigkeit mit

zunehmendem Füllstoffgehalt beobachtet. Blends in denen die SAN-Nanocomposite verwendet wurden, zeigten jedoch einen erheblich steileren Anstieg in der Steifigkeit als die mit unmodifiziertem Schichtsilikat gefüllten Blends. Bei einem Füllstoffgehalt von 1.2 Gew.-% konnte die Steifigkeit um ca. 20 % gesteigert werden. Mit zunehmendem Schichtsilikatgehalt wurde in den Blends außerdem die Zugfestigkeit erhöht. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von 0.5 Gew.-% konnte im Falle der mit unmodifiziertem Schichtsilikat gefüllten Blends eine Zunahme der Zugfestigkeit um ca. 10 % beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung des Füllstoffgehalts hatte keinen signifikanten Einfluß mehr. Im Falle der Blends, in denen die SAN-Nanocomposite eingesetzt wurden, konnte eine Steigerung der Zugfestigkeit um 10 % erst ab einem Füllstoffgehalt von 1.2 Gew.-% erreicht werden. Pendelschlagversuche haben gezeigt, daß diese PA-6/ABS-Blends unabhängig vom Füllstoffgehalt bei Raumtemperatur eine Kerbschlagzähigkeit von 15-20 kJ/m<sup>2</sup> aufwiesen. Bei tieferen Temperaturen fiel dieser Wert auf ca. 5 kJ/m<sup>2</sup> ab. Ein deutlicher Einfluß des Schichtsilikatgehalts auf die Kerbschlagzähigkeit konnte nicht festgestellt werden. Durch den Einsatz von SAN-Nanocompositen konnte also die Steifigkeit und Zugfestigkeit von PA-6/ABS-Blends deutlich erhöht werden ohne daß sich die Kerbschlagzähigkeit signifikant ändert. Allerdings lagen die Absolutwerte der Kerbschlagzähigkeit in allen Fällen deutlich unterhalb den Werten von PA-6/ABS-Blends in denen kommerzielles SAN eingesetzt wurde. Ein möglicher Grund für diesen Sachverhalt ist der Unterschied in den Molekulargewichten und damit den Viskositäten der Blendkomponenten.

In einer weiteren Blendreihe wurden neben dem Schichtsilikatgehalt in ABS auch der Kautschukgehalt systematisch variiert. Mit zunehmendem Kautschukgehalt wurde in allen Fällen eine lineare Abnahme der Steifigkeit beobachtet. Die Steifigkeit der Schichtsilikat gefüllten Blends lag dabei deutlich oberhalb derer von ungefüllten Blends. Mit steigendem Kautschukgehalt wurde auch eine Abnahme der Zugfestigkeit beobachtet. Der Einfluß des Schichtsilikats auf die Zugfestigkeit war gering. Die Bruchdehnung der Blends stieg mit zunehmendem Kautschukgehalt stark an. Ein deutlicher Unterschied zwischen den ungefüllten Blends und den gefüllten Blends war nur bei dem höchsten Kautschukgehalt zu beobachten.

## 6 Zusammenfassende Diskussion

Die Möglichkeit, das Eigenschaftsprofil von Polyamiden durch die Herstellung zähmodifizierter Blends mit einer Kautschukkomponente zu erweitern, ist seit langer Zeit bekannt und wurde in der Literatur vielfach beschrieben. Erste Blends, in denen ABS als Kautschukkomponente sowie ein Terpolymer bestehend aus Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid als reaktiver Phasenvermittler eingesetzt wurde, gehen auf Patente der Firma Monsanto aus den 1980'er Jahren zurück. In der vorangegangenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, daß in PA-6/ABS-Blends die Morphologie einen entscheidenden Einfluß auf das Eigenschaftsprofil der Blends hat. Es wurde gezeigt, daß Blends aus PA-6 und ABS in einem mittleren Zusammensetzungsbereich kokontinuierliche Morphologien ausbilden und daß dieser Morphologietyp verantwortlich für die hervorragenden Zähigkeitseigenschaften dieser Blends ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten PA-6/ABS-Blends hergestellt werden, bei denen ein Füllstoff vorzugsweise nur in einer Blendkomponente lokalisiert ist. Als Füllstoffe wurden zum einen elektrisch leitfähige Nanofüllstoffe eingesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit der Blends zu erhöhen. Zum anderen wurden anisotrope (oblate und prolate) Füllstoffe eingesetzt, um das mechanische Eigenschaftsprofil der Blends zu erweitern.

Es wurde gezeigt, daß sich Kohlenstoff Nanotubes eignen, um elektrisch leitfähiges PA-6 mit einem spezifischen Widerstand von bis zu  $10 \Omega\text{cm}$  herzustellen. Eine homogene Verteilung des Füllstoffes in der Polymermatrix konnte mittels TEM und ESEM nachgewiesen werden. In Abbildung 6-1 ist eine TEM-Aufnahme einer PA-6 Probe mit einem Nanotube Gehalt von 5 Gew.-% dargestellt, die diesen Sachverhalt belegt. Einzelne Nanotubes sind als lange und hohle Fasern mit einem Durchmesser von ca. 10-15 nm erkennbar.

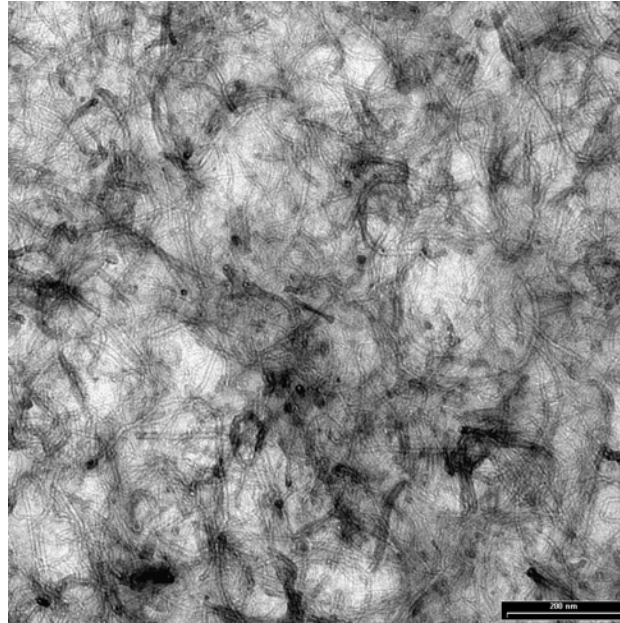


Abbildung 6-1: TEM-Aufnahmen einer PA-6 Probe mit einem Nanotube Gehalt von 5 Gew.-%.

Bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Sprung des spezifischen Widerstandes bei einer Füllstoffkonzentration zwischen 4 und 5 Gew.-% Nanotubes in PA-6 festgestellt. In diesem Füllstoffbereich bilden die Nanotubes ein perkolierendes Netzwerk in der PA-6 Matrix aus, durch das die PA-6 Probe elektrisch leitfähig wird. In Abbildung 6-2 a) ist der spezifische Widerstand der Nanotube gefüllten PA-6 Proben gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

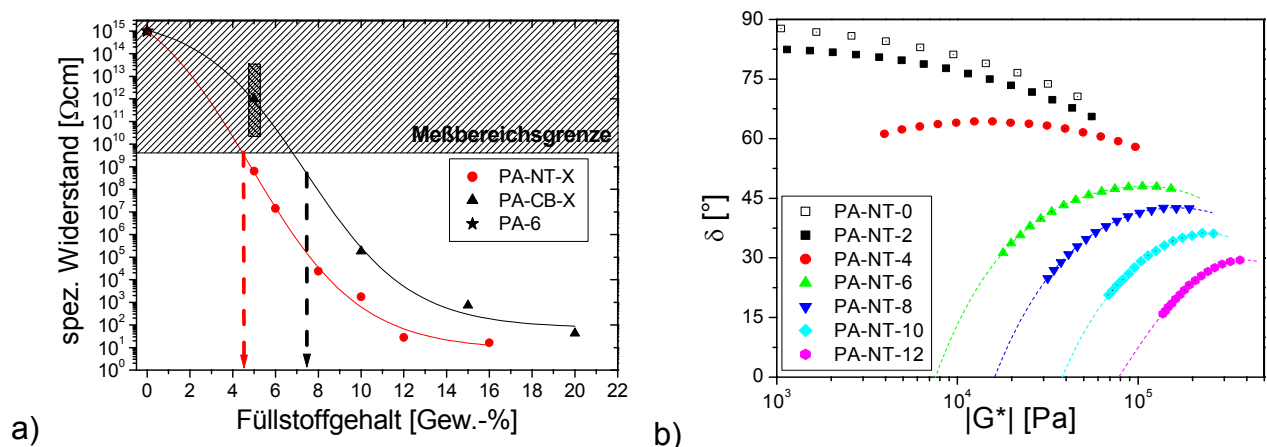


Abbildung 6-2: a) Spezifischer Widerstand der NT- (●) bzw. CB- (▲) gefüllten PA-6 Proben.  
b) van Gurlp Plot der Proben PA-NT-x

Rußgefüllte PA-6 Proben zeigten eine Reduzierung des elektrischen Widerstandes erst bei höheren Füllstoffkonzentrationen (ca. 7.5 Gew.-%). Der spezifische Widerstand der Ruß gefüllten PA-6 Proben ist ebenfalls in Abbildung 6-2 a) dargestellt.

Die Ausbildung eines Nanotube Netzwerkes in der PA-6 Matrix konnte durch rheologische Experimente bestätigt werden. In Abbildung 6-2 b) wird für die Nanotube gefüllten PA-6 Proben der Verlustwinkel  $\delta$  gegen den Betrag des komplexen Moduls aufgetragen (van Gorp Plot). Für die reine Polyamid Matrix und bei einer niedrigen Füllstoffkonzentration von 2 Gew.-% Nanotubes zeigen die untersuchten Proben das rheologische Verhalten einer viskoelastischen Polymerschmelze im terminalen Relaxationsbereich. Bei höheren Konzentrationen (ab 4 Gew.-% Nanotubes) wird das rheologische Verhalten eines elastischen Festkörpers, der durch einen Gleichgewichtsmodul  $G_e$  charakterisiert wird. Rheologisch gesehen durchläuft das System PA-NT-x einen Flüssig-Fest-Übergang, ähnlich einem Gelierungsprozeß. Durch diese Messungen wurde eine Perkolationsgrenze von ungefähr 2 Gew.-% Nanotubes bestimmt. Diese Beobachtung stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeiten mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen überein.

Nanocomposite aus PA-6 und Kohlenstoff Nanotubes wurden verwendet, um leitfähige PA-6/ABS-Blends herzustellen. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Nanotubes nach der Verarbeitung durch Extrusion und Spritzguß selektiv in der PA-6 Phase lokalisiert sind. Abbildung 6-3 a) zeigt eine TEM-Aufnahme eines PA-6/ABS-Blends mit einem Füllstoffgehalt von 2.2 Gew.-%. Es ist zu erkennen, daß die Nanotubes nicht homogen über den gesamten Blend verteilt vorliegen, sondern in der PA-6 Phase lokalisiert sind. Leitfähigkeitsmessungen an PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt haben gezeigt, daß die Konzentration bei der ein steiler Abfall des spezifischen Widerstandes einsetzt, im Vergleich zu Nanotube gefülltem PA-6 deutlich zu niedrigeren Füllstoffgehalten hin verschoben ist (Abbildung 6-3 b)). Dies ist ein weiterer Beleg für die Selektivität des Füllstoffes Nanotubes in PA-6/ABS-Blends; denn bei einer homogenen Verteilung der Nanotubes über den gesamten Blend wäre von einer ähnlichen Perkolationschwelle auszugehen wie im Falle der NT-gefüllten PA-6.

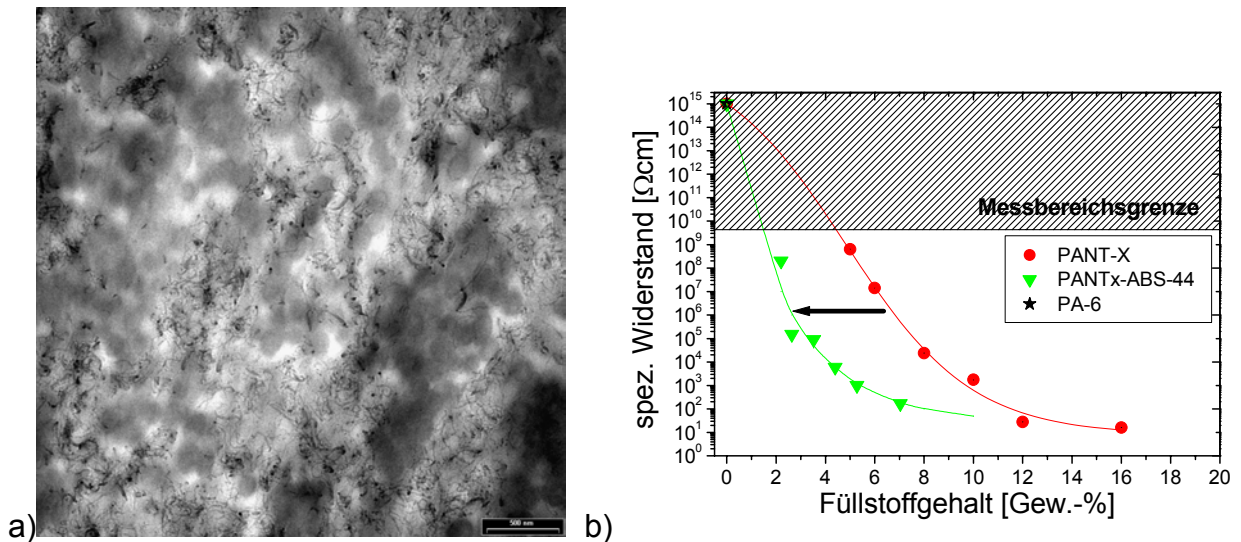


Abbildung 6-3: a) TEM-Aufnahme eines Nanotube gefüllten PA-6/ABS-Blends mit einem Füllstoffgehalt von 2.2 Gew.-%.  
 b) Spezifischer Widerstand von Nanotube gefüllten PA-6/ABS-Blends und von Nanotube gefüllten PA-6 Proben

In Abbildung 6-4 wird in einem dreidimensionalen Flächendiagramm die Leitfähigkeit der untersuchten PA-6 Nanotube Composite, sowie deren Blends mit ABS dargestellt. Es ist zu erkennen, daß hohe elektrische Leitfähigkeit bei hohen Füllstoffgehalten beobachtet wird (z.B. 12 Gew.-% NT in PA-6), daß aber eine vergleichbare Leitfähigkeit auch bei deutlich kleineren Füllstoffgehalten erzielt wird, wenn das leitfähige PA-6 in einem Blend mit ABS eingesetzt wird (z.B. ein Blend mit einem ABS-Gehalt von ca. 40 Gew.-% und einem NT-Gehalt von ca. 4 Gew.-%). Auf der Grundlage des dargestellte Diagramms ist es möglich, Zusammensetzungen von NT-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Bezug auf die Leitfähigkeit und den benötigten Füllstoffgehalt zu optimieren. In Verbindung mit den mechanischen Eigenschaften dieser Blends kann eine Optimierung dieses Blendsystems vorgenommen werden.

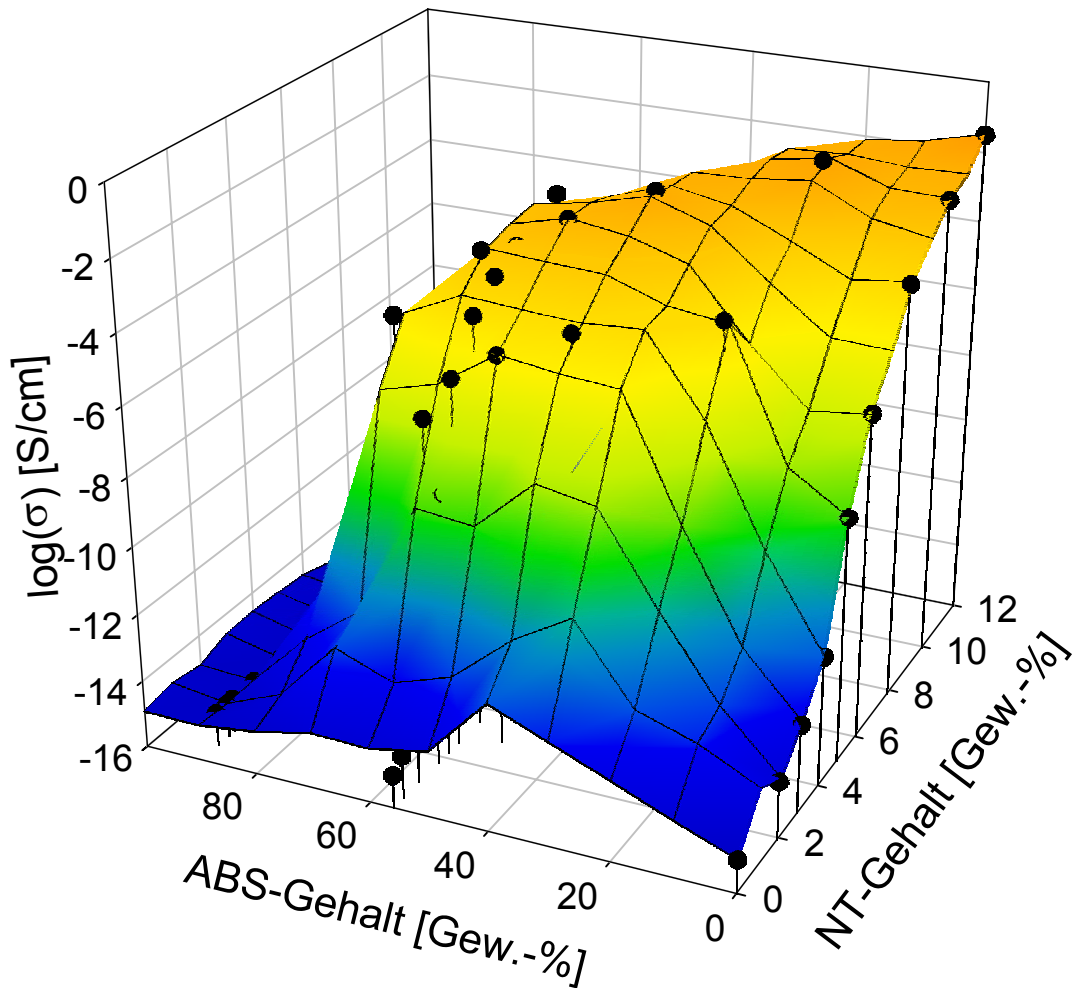
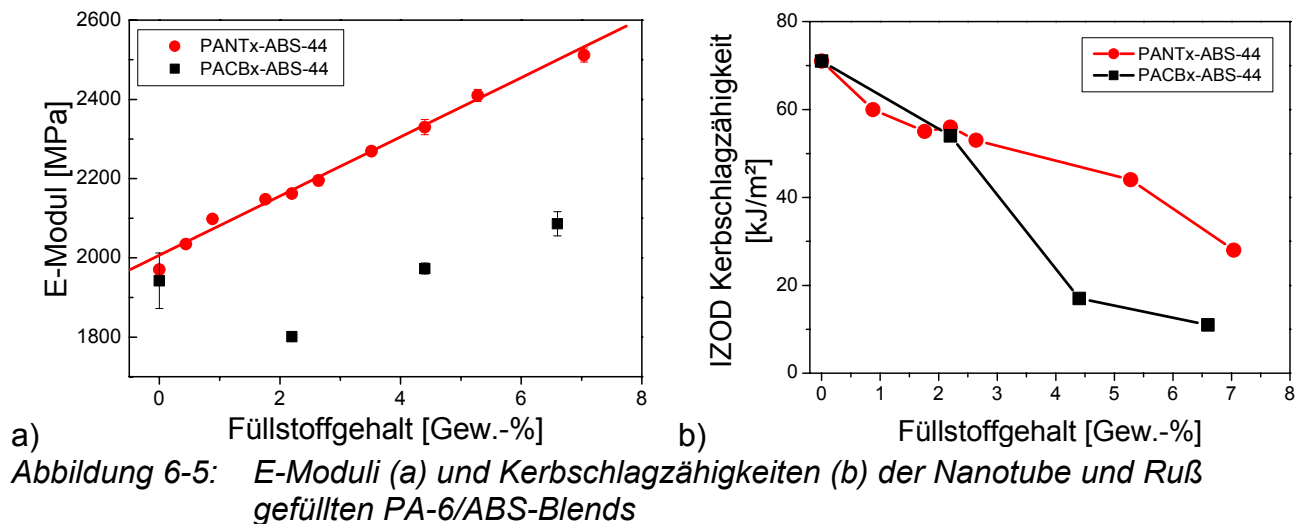


Abbildung 6-4: Leitfähigkeiten von NT-gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit von der NT-Konzentration im Blend und dem ABS-Gehalt.

Die mechanische Charakterisierung der Nanotube gefüllten PA-6/ABS-Blends zeigte eine deutliche Steigerung der Steifigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Der E-Modul der Nanotube Composite stieg in dem Zusammensetzungsbereich linear mit dem Füllstoffgehalt an. Der Einfluß des Füllstoffes Ruß auf die Steifigkeit war erheblich geringer (Abbildung 6-5 a). Der Unterschied der mechanischen Verstärkung wurde mit der hohen intrinsischen Steifigkeit der Nanotubes und mit deren großen Aspektverhältnis erklärt. Pendelschlagversuche zeigten, daß die Kerbschlagzähigkeit Nanotube gefüllter PA-6/ABS-Blends mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt. Während ein ungefüllter PA-6/ABS-Blend eine Kerbschlagzähigkeit von ca. 70 kJ/m<sup>2</sup> aufwies, sank dieser Wert auf ca. 30 kJ/m<sup>2</sup> bei einem Nanotube Gehalt von ca. 7%. Die Ruß gefüllten Blends wiesen einen

erheblich steileren Abfall der Kerbschlagzähigkeit (Abbildung 6-5 b) mit zunehmendem Füllstoffgehalt auf. Aufgrund der niedrigen Perkolationschwelle der Nanotubes in PA-6 und des Einflusses auf die Steifigkeit der Resultierenden Composite, eignen sich Nanotubes für die Herstellung elektrisch leitfähiger PA-6/ABS-Blends mit einem guten mechanischen Eigenschaftsprofil.



Das Konzept des selektiven Füllens von Polymerblends mit Nanotubes, um Materialien zu entwickeln, welche bereits bei geringen Füllgraden elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wurde erfolgreich auf das Polycarbonat/ABS-Blendsystem übertragen.

Nanotube gefüllte Polycarbonat Proben zeigten bereits bei einem Füllstoffgehalt von 3 Gew.-% einen erheblichen Abfall im spezifischen Widerstand (Abbildung 6-6). Mit weiterer Erhöhung der Füllstoffkonzentration wurde bei einem Gehalt von 9 Gew.-% ein spezifischer Widerstand von weniger als 1000  $\Omega\text{cm}$  erreicht. Dieser Grenzwert entspricht dem für PA-6 gemessenen Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit.



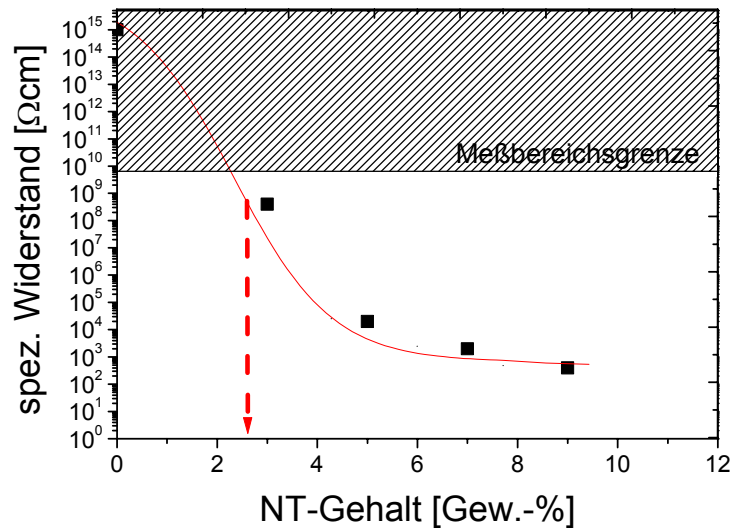


Abbildung 6-6: Spezifischer Widerstand Nanotube gefüllter Polycarbonat Proben

Die PC-NT Composite zeigten einen linearen Anstieg des E-Moduls mit zunehmendem Füllstoffgehalt (Abbildung 6-7 a)). Die Bruchdehnung dieser Nanocomposite fällt mit steigendem Füllstoffgehalt stark ab (Abbildung 6-7 b)).

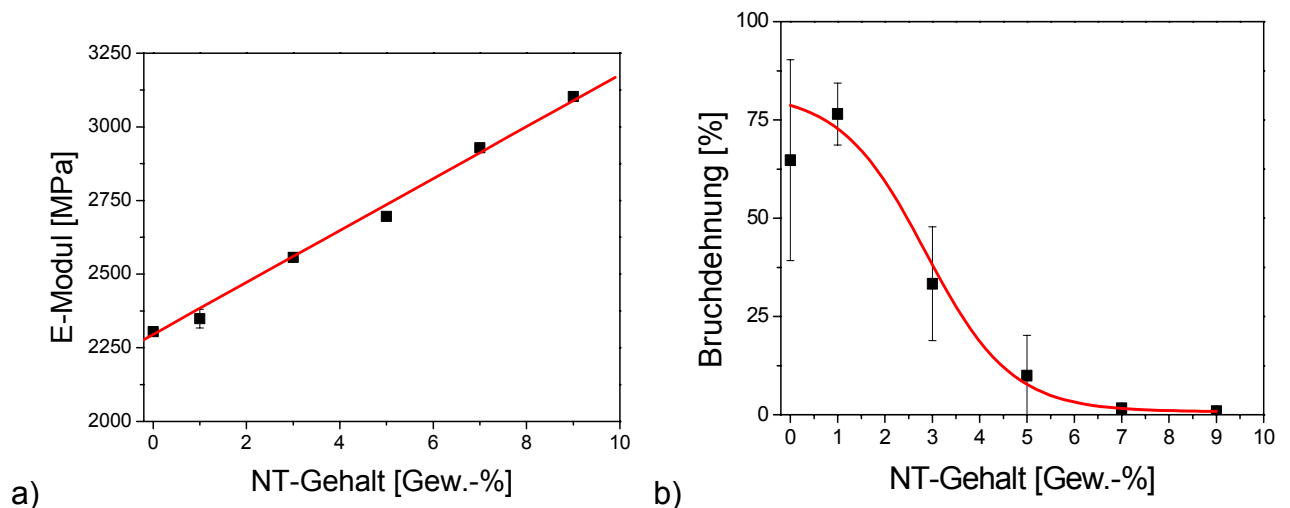


Abbildung 6-7: E-Moduli (a) und Bruchdehnung (b) der Nanotube gefüllten Polycarbonat Proben

Aus Polycarbonat, welches mit 5 Gew.-% NT elektrisch leitfähig ausgerüstet wurde, und ABS wurden gefüllte PC/ABS-Blends hergestellt, die sich im Gehalt an ABS

unterscheiden. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde die Konzentration an Nanotube gefülltem Polycarbonat (PCNT5) bestimmt, ab der die gefüllten PC/ABS-Blends Leitfähigkeit aufweisen. Bei der Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Zusammensetzung (Abbildung 6-8) wurde eine Leitfähigkeit der Blends ab einem PCNT5 Gehalt von 30 Gew.-% beobachtet. Bei höheren Konzentrationen des leitfähigen Polycarbonats sank der spezifische Widerstand noch leicht ab, erreichte aber bei einer Zusammensetzung von ca. 50 Gew.-% PCNT5 ein Plateau. Die zweite Perkolation, also die Konzentration an leitfähigem Polycarbonat, ab der ein gefüllter PC/ABS-Blend leitfähig wird, liegt also im Bereich von 20 Gew.-%. Ab dieser Zusammensetzung zeigen die untersuchten PC/ABS-Blends aufgrund einer doppelten Perkolation elektrische Leitfähigkeit.

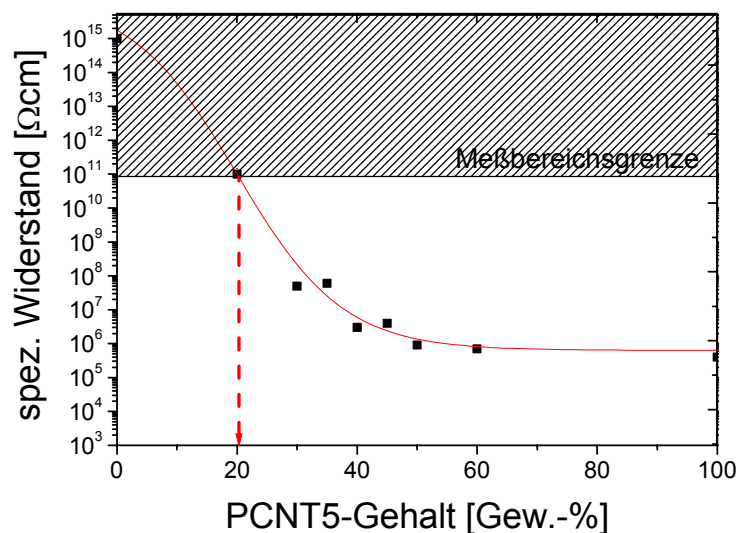


Abbildung 6-8: Spezifischer Widerstand der Nanotube gefüllten PC/ABS-Blends in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Neben den beschriebenen leitfähigen Füllstoffen wurden auch die Einflüsse nicht leitender Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von PA-6 und dessen Blends mit ABS untersucht. Eingesetzt wurden sowohl oblate Füllstoffe wie Talk und Schichtsilikat als auch Nanowhisker, ein stäbchenförmiger prolater Füllstoff.

Als Schichtsilikat wurde der synthetische Hektorit Somasif ME100 eingesetzt. Dieser wurde entweder unmodifiziert verwendet oder durch Quellen mit einem langkettigen Quellungsmittel (Rewoquat W75) organophil modifiziert.

PA-6 Composite wurden durch Extrusion mit den Füllstoffen Talk, ME100 und W75 hergestellt und charakterisiert. In allen Fällen wurde ein Anstieg der Steifigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt beobachtet. PA-6 Proben, in welchen das organophil modifizierte Schichtsilikat eingesetzt wurde, wiesen den größten Anstieg in der Steifigkeit (Abbildung 6-9 a) auf. Alle untersuchten Schichtsilikat und Talk gefüllten Proben zeigten mit zunehmendem Füllstoffgehalt einen Abfall der Bruchdehnung (Abbildung 6-9 b). Bis zu einem Füllstoffgehalt von 2 Gew.-% zeigten die W75 gefüllten Proben noch eine Fließgrenze, während die Talk und ME100 gefüllten Proben bereits bei diesem Füllstoffgehalt versprödeten. Die besseren mechanischen Eigenschaften der W75-gefüllten PA-6 werden auf eine teilweise Exfolierung der Silikatschichten zurückgeführt.

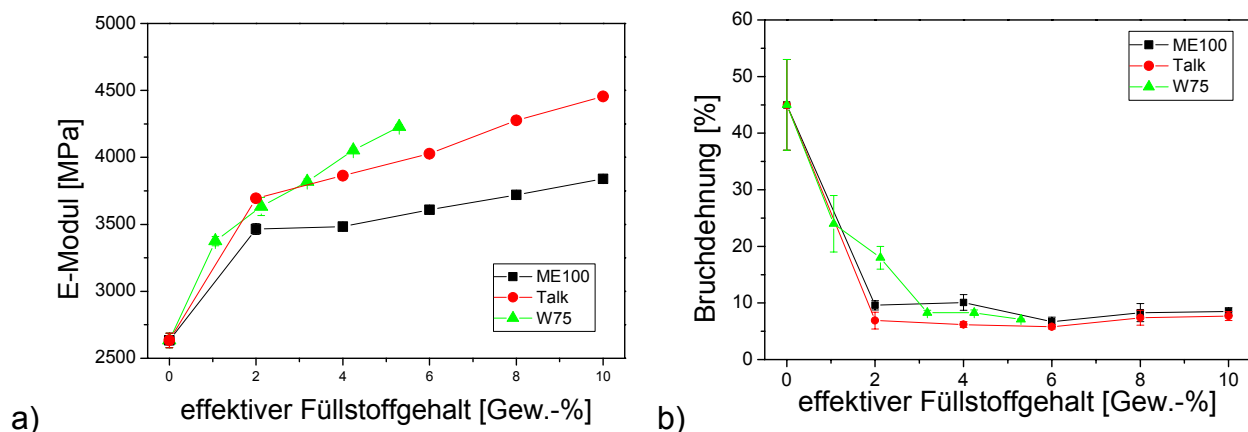


Abbildung 6-9: E-Moduli (a) und Bruchdehnungen (b) der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6 Composite

Schichtsilikat und Talk gefülltes PA-6 unterschiedlichen Füllstoffgehalts wurde durch Extrusion mit ABS zu gefüllten PA-6/ABS-Blends verarbeitet. Es wurde gezeigt, daß Blends, in denen das organophil modifizierte Schichtsilikat W75 eingesetzt wurde, den größten Anstieg der Steifigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt aufweisen. Weder die Talk gefüllten noch die mit unmodifiziertem Schichtsilikat gefüllten PA-6/ABS-

Blends erreichten die Steifigkeitswerte der W75 gefüllten Blends (Abbildung 6-10 a). Mit steigendem Füllstoffgehalt und damit steigender Steifigkeit fiel in allen Fällen die Kerbschlagzähigkeit deutlich ab. Es konnte aber gezeigt werden, daß die Abnahme der Kerbschlagzähigkeit mit zunehmender Steifigkeit im Falle der W75 gefüllten Blends flacher verläuft als im Falle der anderen Blend-Serien (Abbildung 6-10 b).

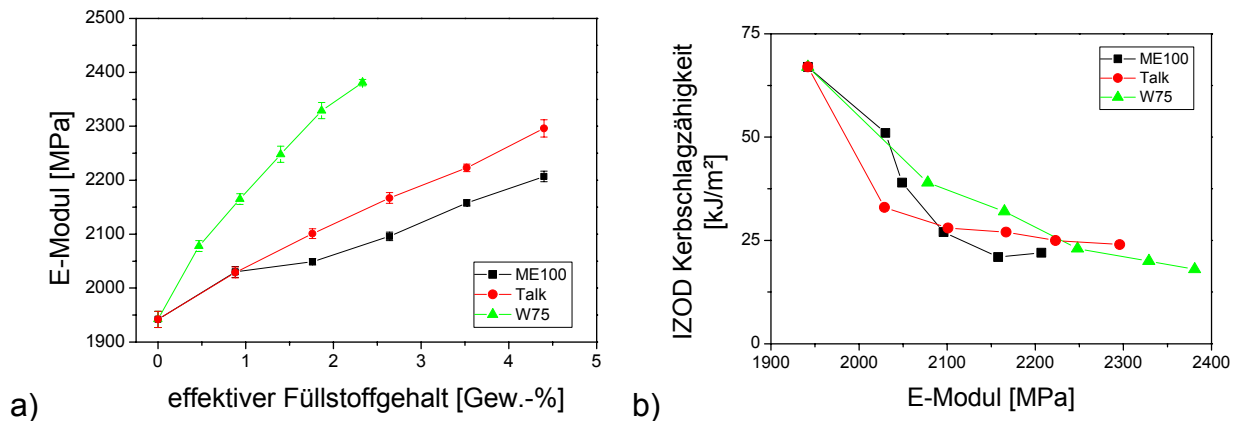


Abbildung 6-10: a) E-Moduli der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6/ABS-Blends  
b) Kerbschlagzähigkeiten der gefüllten PA-6/ABS-Blends aufgetragen gegen ihren E-Modul

Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends wurde ebenfalls die Möglichkeit untersucht, SAN-Nanocomposite herzustellen und diese zunächst in ABS und anschließend in PA-6/ABS-Blends einzusetzen. Hierzu wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Zum Einen wurden verschiedene Organoclays (ODA-modifiziertes und W75-modifiziertes ME100) mit SAN extrudiert. Die so hergestellten Composite zeigten jedoch keine Exfolierung (Abbildung 6-11 a). Zum Anderen wurde eine Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit einem kationischen Initiator und einem ebenfalls kationischen Cotensid durchgeführt. Der Polymerlatex wurde anschließend durch eine Schichtsilikatsuspension gefällt. Auf diese Weise wurden SAN-Nanocomposite hergestellt, die größtenteils exfolierte Schichtsilikat Strukturen aufwiesen (Abbildung 6-11 b).

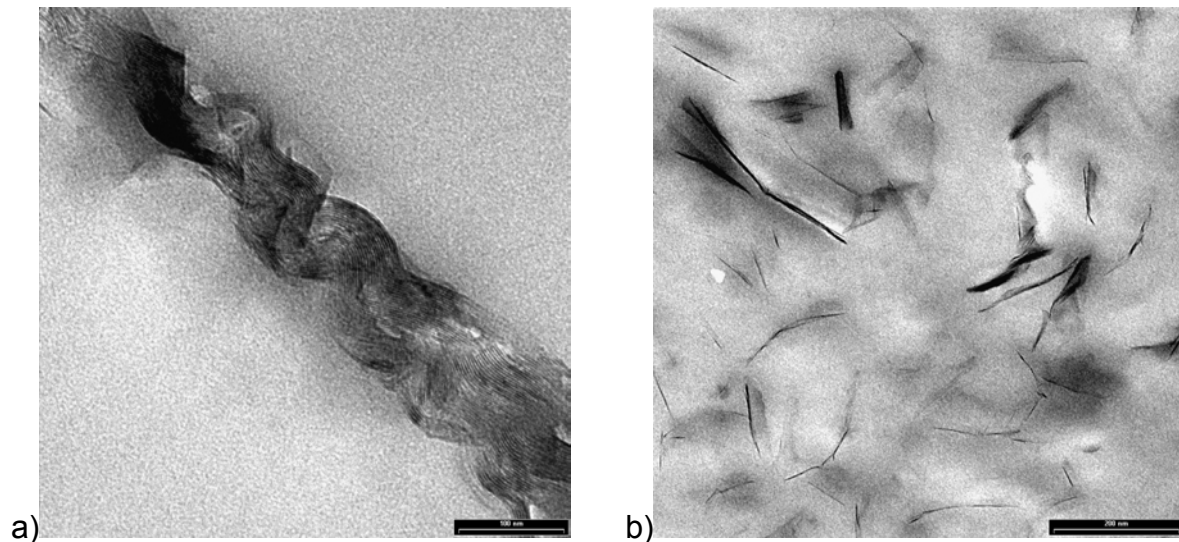


Abbildung 6-11: a) TEM-Aufnahme einer ODA gefüllten SAN Probe  
b) TEM-Aufnahme eines durch Emulsionspolymerisation hergestellten SAN-Nanocomposites

Auf die beschriebene Weise wurden verschiedene SAN-Nanocomposite hergestellt, die sich in ihrem Schichtsilikatgehalt unterscheiden. Die Steifigkeit dieser Nanocomposite wurde durch Zug-Dehnungs Experimente bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß mit zunehmendem Schichtsilikatgehalt die Steifigkeit dieser Materialien stark ansteigt (Abbildung 6-12).

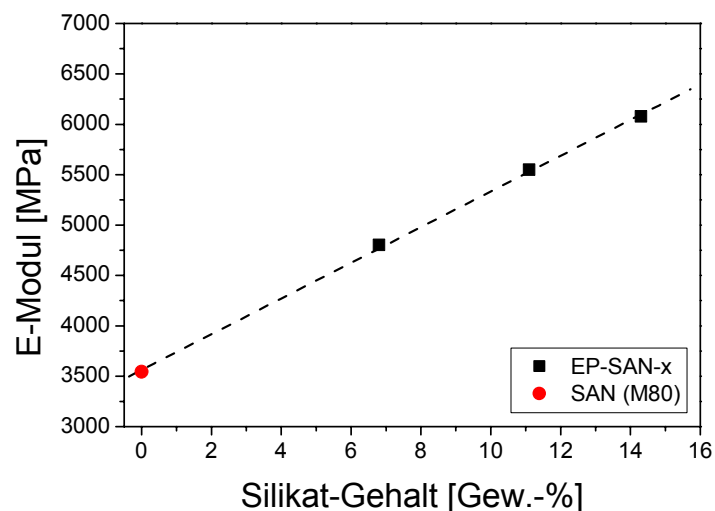


Abbildung 6-12: E-Moduli der SAN-Nanocomposite in Abhängigkeit des Schichtsilikatgehalts.

An den SAN-Nanocompositen wurden DMA-Messungen durchgeführt. Ein deutlich erhöhter Speichermodul ( $E'$ ) zeigte in Übereinstimmung mit den Zug-Dehnungs Versuchen die erhöhte Steifigkeit der SAN-Nanocomposite. Vor allem aber wurde durch die DMA-Messungen gezeigt, daß die hergestellten SAN-Nanocomposite eine im Vergleich zu reinem SAN deutlich erhöhte Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) aufwiesen (Abbildung 6-13). Bei einem Schichtsilikatgehalt von 7 Gew.-% zeigte der SAN-Nanocomposit einen um 5 °C erhöhten  $T_g$ . Dieser Sachverhalt wurde durch die reduzierte Kettenbeweglichkeit der SAN-Moleküle durch die exfoliierten Schichtsilikat Partikel erklärt.

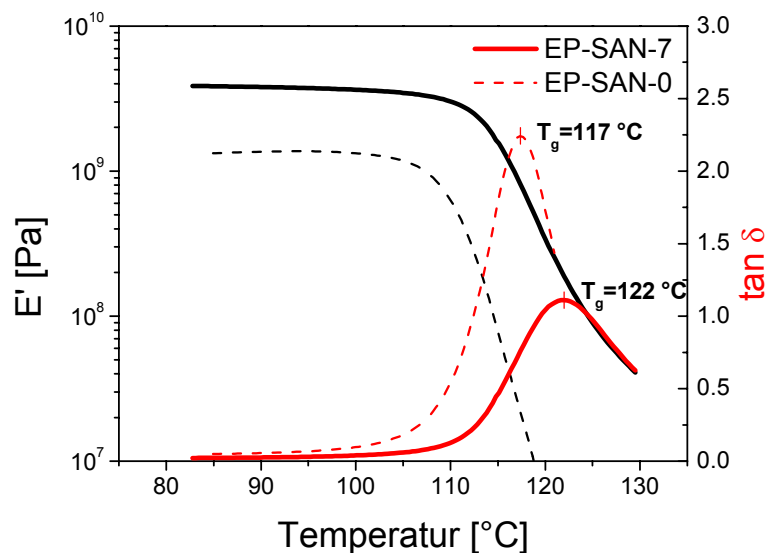


Abbildung 6-13: Speichermoduli ( $E'$ ) und Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) der Proben EP-SAN-0 und EP-SAN-7 aus DMA-Messungen.

Aus den durch Emulsionspolymerisation hergestellten SAN-Nanocompositen und SAN-gepfropftem Polybutadien wurden ABS-Nanocomposite hergestellt und charakterisiert. Dabei wurde neben dem Füllstoffgehalt auch der Kautschukgehalt variiert. Mit zunehmendem Kautschukgehalt nahm die Steifigkeit der untersuchten Proben ab. Dieser Reduzierung der Steifigkeit wirkte in den gefüllten ABS-Nanocompositen das Schichtsilikat entgegen (Abbildung 6-14 a). Mit steigendem Kautschukgehalt nahm in allen untersuchten ABS-Nanocompositen auch die

Bruchdehnung zu. Ein deutlicher Unterschied in der Bruchdehnung der Proben mit unterschiedlichem Schichtsilikat Gehalt wurde nicht festgestellt. (Abbildung 6-14 b).

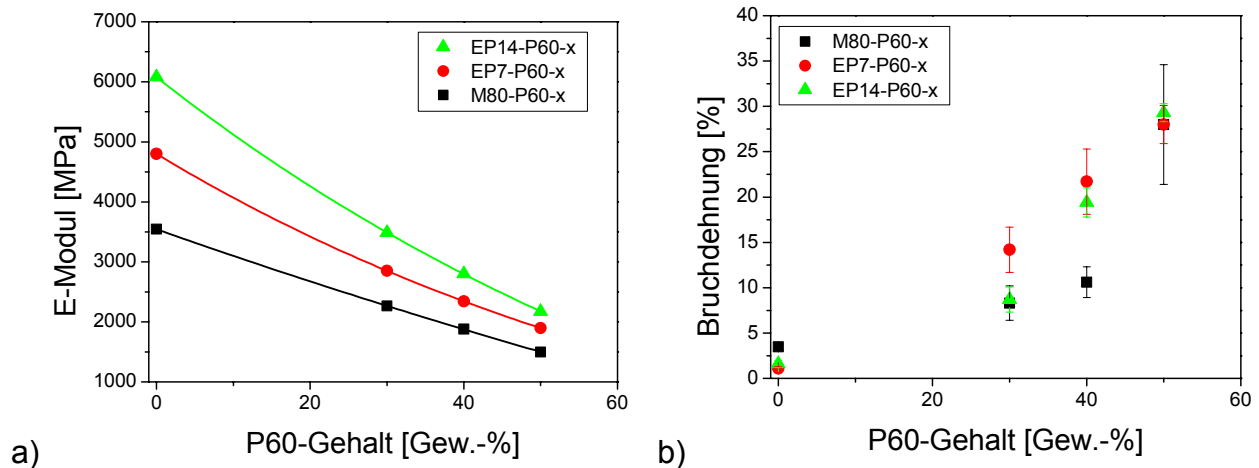


Abbildung 6-14: E-Moduli (a) und Bruchdehnungen (b) der ABS-Nanocomposite in Abhängigkeit des Kautschukgehalts.

Die SAN-Nanocomposite wurden außerdem eingesetzt, um PA-6/ABS-Blends mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt herzustellen. Zum Vergleich wurden Schichtsilikat gefüllte PA-6/ABS-Blends untersucht, in denen das unmodifizierte ME100 als Füllstoff verwendet wurde. Die Blends zeigten eine Zunahme der Steifigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Blends in denen die SAN-Nanocomposite verwendet wurden, zeigten einen erheblich steileren Anstieg in der Steifigkeit als die mit unmodifiziertem ME100 gefüllten Blends (Abbildung 6-15 a). Mit zunehmendem Schichtsilikatgehalt wurde in den Blends außerdem die Zugfestigkeit erhöht. Mit Erhöhung der Steifigkeit und der Zugfestigkeit wurde in den Schichtsilikat gefüllten Blends die Bruchdehnung reduziert. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Blends, in denen die SAN-Nanocomposite verwendet wurden, und den ME100 gefüllten Blends wurde nicht festgestellt (Abbildung 6-15 b).

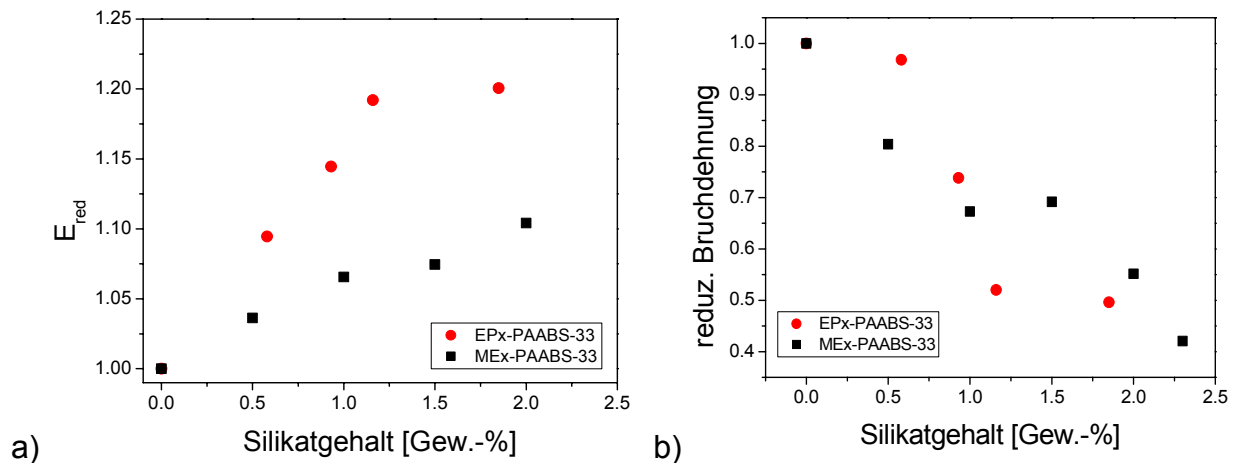


Abbildung 6-15: reduzierte E-Moduli (a) und Bruchdehnungen (b) der Schichtsilikat-gefüllten Blendserien EPx-PAABS-33 und MEx-PAABS-33.

Neben dem Füllstoffgehalt wurde in PA-6/ABS-Blends basierend auf den SAN-Nanocompositen auch der Kautschukgehalt variiert. Mit zunehmendem Kautschukgehalt wurde in allen Fällen eine lineare Abnahme der Steifigkeit beobachtet. Die Steifigkeit der Schichtsilikat gefüllten Blends lag dabei jeweils etwa 20 % oberhalb dem für den ungefüllten Blend gemessenen Wert (Abbildung 6-16 a). Die Bruchdehnung der Blends stieg mit zunehmendem Kautschukgehalt stark an. Ein deutlicher Unterschied zwischen den ungefüllten Blends und den gefüllten Blends war nur bei dem höchsten Kautschukgehalt zu beobachten (Abbildung 6-16 b).

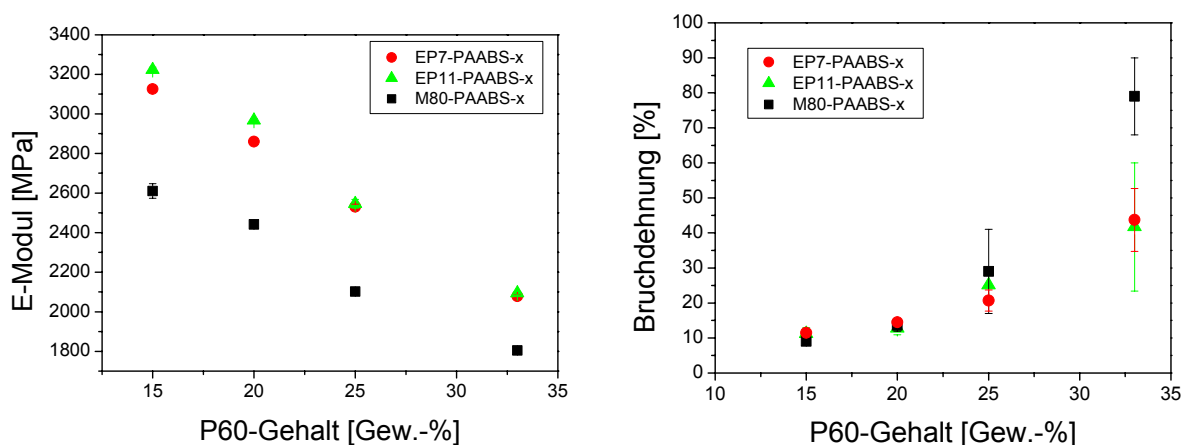


Abbildung 6-16: E-Moduli (a) und Bruchdehnungen (b) der Schichtsilikat gefüllten PA-6/ABS-Blends in Abhängigkeit des Kautschukgehalts.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Materialien

#### Chemikalien:

Styrol, Acrylnitril und Octadecylamin wurden von Aldrich bezogen und ohne Reinigung verwendet.

2,2'-Azobis(isobutylamidine-hydrochlorid) (AIBA) wurde von der Firma Wako zur Verfügung gestellt.

[2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammoniumchlorid wurde von der Firma Röhm zur Verfügung gestellt (Pleximon 730) und ohne Reinigung verwendet.

Das Tensid Rewoquat W75 wurde von der Firma Witco Surfactants bezogen.

#### Polymere:

Die Polymere PA-6, cABS, P60, M80, M60, DMN, PC wurden von der Firma Bayer AG zur Verfügung gestellt. Tabelle 7-1 beschreibt die verwendeten Polymere.

Tabelle 7-1: Verwendete Polymere

<b>Polymer</b>	<b>Handelsname</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>PA-6</b>	Durethan B29	Polyamid-6, $M_w \sim 20\,000$ g/mol, $M_w/M_n \sim 2$
<b>M80</b>	M80	SAN, Acrylnitrilgehalt 27 Gew.-%, $M_w = 134\,000$ , $M_w/M_n = 2.59$
<b>M60</b>	M60	SAN, Acrylnitrilgehalt 27 Gew.-%, $M_w = 91\,200$ , $M_w/M_n = 2.42$
<b>DMN</b>	DMN100	Phasenvermittler, Terpolymer aus Acrylnitril, Styrol, Maleinsäureanhydrid (MA-Gehalt ca. 1 Gew.-%)
<b>P60</b>	Novodur P60	Redoxemulsions-ABS mit ca. 60 % Polybutadien Pfropfgrundlage
<b>cABS</b>	ConcAB100	Präcompound aus DMN (12 Gew.-%), M80 (29 Gew.-%) und P60 (59 Gew.-%)
<b>PC</b>	Makrolon 2600	Polycarbonat, $M_w = 28\,000$ , $M_w/M_n = 2.2$

Füllstoffe:

Zur Herstellung leitfähiger Nanocomposite und deren Blends wurden zwei Nanotube-Masterbatches der Firma Hyperion Catalysis verwendet.

Tabelle 7-2 listet die verwendeten Nanotube-Masterbatches auf.

*Tabelle 7-2: Übersicht über die verwendeten Nanotube-Masterbatches*

Nanotube Masterbatch	Handelsname	Matrixpolymer	Nanotube Gehalt [Gew.-%]
PANT20	IWJ-41	Polyamid-6	20.2
PCNT15	ABP-42	Polycarbonat	14.9

Als Leitruß wurde Printex XE 2B von der Firma Degussa verwendet.

Die in Kap. 4 und 5 verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 7-3 zusammengefaßt.

*Tabelle 7-3: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Füllstoffe*

Füllstoff	chemische Zusammensetzung	Handelsname (Hersteller)	Partikel-form	Oberflächen-behandlung mit
Talk	MgO x 4SiO <sub>2</sub>	Finntalc M05SL (Finnminerals OY)	Plättchen	-
Nano whisker	K <sub>2</sub> O x 8 TiO <sub>2</sub>	Tismo D101 (Otsuka) Tismo D104	Whisker	- Aminosilan
Schicht-silikat	NaFxSiO <sub>2</sub>	Somasif ME100 (Co-op Chemicals)	Plättchen	-

## 7.2 Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten Polyamide

Die Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6 Proben erfolgte in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Der Durchmesser D der Schnecke betrug 25 mm und das L/D-Verhältnis 42/1. Zehn Temperaturzonen konnten separat beheizt und kontrolliert werden. Die Drehzahl

betrug 200 U/min, dabei lag die Verweilzeit des Polymers im Extruder bei ca. 1 min. Über zwei gravimetrische Dosierer mit Schneckenförderung (K-Tron KCL T20) wurden die Komponenten zugegeben. Die Gesamtdosierung betrug 5 kg/h. In Zone 9 wurde ein Vakuum von ca. 3 mbar angelegt. Abbildung 7-1 zeigt die Schneckenengeometrie. Die Zahlenkombinationen, z. B. 36/36 beschreiben Steigung und Länge der Elemente. L steht für linksdrehend, KB für Knetblock. Die Zahlenkombination von Knetblöcken, z.B. 45/5/36, beschreibt Versatz und Anzahl der Segmente und Länge des Elements.

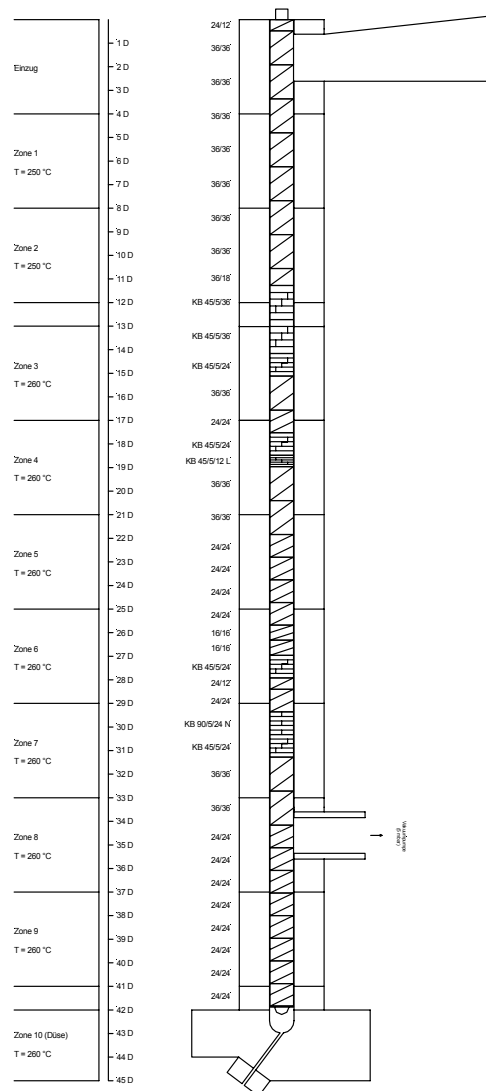


Abbildung 7-1: Schneckenkonfiguration für die Herstellung der Nanotube gefüllten PA-6 Composite.

Die Dosierungen der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6 Proben sind in Tabelle 7-4 aufgeführt. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

*Tabelle 7-4: Zusammensetzungen der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6 Proben*

<b>Probe</b>	<b>B29 [Gew.-%]</b>	<b>PANT20 [Gew.-%]</b>	<b>Ruß [Gew.-%]</b>
PANT-0	100	-	-
PANT-2	90.1	9.9	-
PANT-3	85.1	14.9	-
PANT-4	80.2	19.8	-
PANT-5	75.2	24.8	-
PANT-6	70.3	29.7	-
PANT-8	60.4	39.6	-
PANT-10	50.5	49.5	-
PANT-12	40.6	59.4	-
PACB-5	95	-	5
PACB-10	90	-	10
PACB-15	85	-	15
PACB-20	80	-	20

### **7.3 Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6/ABS-Blends**

Die Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6/ABS-Blends erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Blendserien PANTx-ABS-44 wurden die Nanotube gefüllten Proben PANTx mit cABS im Verhältnis 44:56 dosiert. Zur Herstellung der Blendserie PACBx-ABS-44 wurden die Ruß gefüllten Proben PACBx mit cABS im Verhältnis 44:56 dosiert. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu

Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Zur Herstellung der Blendserien PANTx-ABS-y wurden die Komponenten B29, PANT6, PANT12 und cABS wie in Tabelle 7-5 angegeben dosiert.

Tabelle 7-5: Zusammensetzungen der Blendserien PANTx-ABS-y

<b>Probe</b>	<b>B29 [Gew.-%]</b>	<b>PANT6 [Gew.-%]</b>	<b>PANT12 [Gew.-%]</b>	<b>cABS [Gew.-%]</b>
PANT0-ABS-10	10	-	-	90
PANT0-ABS-30	30	-	-	70
PANT0-ABS-50	50	-	-	50
PANT0-ABS-60	60	-	-	60
PANT0-ABS-80	80	-	-	80
PANT0-ABS-100	100	-	-	-
PANT6-ABS-10	-	10	-	90
PANT6-ABS-30	-	30	-	70
PANT6-ABS-50	-	50	-	50
PANT6-ABS-60	-	60	-	60
PANT6-ABS-80	-	80	-	80
PANT6-ABS-100	-	100	-	-
PANT6-ABS-10	-	-	10	90
PANT6-ABS-30	-	-	30	70
PANT6-ABS-50	-	-	50	50
PANT6-ABS-60	-	-	60	60
PANT6-ABS-80	-	-	80	80
PANT6-ABS-100	-	-	100	-

#### 7.4 Herstellung der NT-gefüllten Polycarbonate

Die Herstellung der Nanotube gefüllten Polycarbonat Proben erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder (Werner & Pfeleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Proben PCNT-x wurden die Komponenten Makrolon 2600 sowie der Nanotube Masterbatch PCNT15 wie in Tabelle 7-6 angegeben dosiert.

Tabelle 7-6: Zusammensetzungen der Nanotube gefüllten Polycarbonat Proben

<b>Probe</b>	<b>Makrolon 2600 [Gew.-%]</b>	<b>PCNT15 [Gew.-%]</b>
PCNT-0	93.3	6.7
PCNT-1	79.9	20.1
PCNT-3	66.4	33.6
PCNT-5	53.0	47.0
PCNT-7	39.6	60.4
PANT-9	93.3	6.7

Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

### **7.5 Herstellung der Nanotube gefüllten PC/ABS-Blends**

Die Herstellung der Nanotube und Ruß gefüllten PA-6/ABS-Blends erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Proben PCNTx-ABS-y wurden die Komponenten Makrolon 2600, PCNT5, M60 und P60 wie in Tabelle 7-7 angegeben dosiert. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Tabelle 7-7: Zusammensetzung der Nanotube gefüllten PC/ABS-Blends

Probe	Makrolon M2600 [Gew.-%]	PCNT5 [Gew.-%]	M60 [Gew.-%]	P60 [Gew.-%]
PCNT0-ABS-20	20	-	46.3	33.7
PCNT0-ABS-30	30	-	40.5	29.5
PCNT0-ABS-35	35	-	37.6	27.4
PCNT0-ABS-40	40	-	34.7	25.3
PCNT0-ABS-45	45	-	31.8	23.2
PCNT0-ABS-50	50	-	28.9	21.1
PCNT0-ABS-60	60	-	23.2	16.8
PCNT0-ABS-100	100	-	-	-
PCNT5-ABS-20	-	20	46.3	33.7
PCNT5-ABS-30	-	30	40.5	29.5
PCNT5-ABS-35	-	35	37.6	27.4
PCNT5-ABS-40	-	40	34.7	25.3
PCNT5-ABS-45	-	45	31.8	23.2
PCNT5-ABS-50	-	50	28.9	21.1
PCNT5-ABS-60	-	60	23.2	16.8
PCNT5-ABS-100	-	100	-	-

## 7.6 Herstellung der Probenkörper

Die granulierten Extrudate wurden gemäß ISO 294 mit einer Spritzgießmaschine K40E (Ferromatik) zu Probenkörpern für Zug- Dehnungs-, Schlagzähigkeits- und DMA-Versuche verarbeitet. Die Abmessungen der unterschiedlichen Probenkörper sind in Abbildung 7-2 dargestellt. Die Förderschnecke (D = 18 mm) hatte ein Gangtiefenverhältnis von 1,8 und konnte mit vier separaten Heizzonen auf Temperatur gebracht werden. Der Einzug wurde mit Wasser gekühlt. Das Temperaturprofil in den vier Zonen betrug 250°C, 250°C, 260°C, und 260°C an der Düse. Der Einzug wurde bei 30°C gehalten, die Werkzeugtemperatur betrug 70°C. Die Spritzgießparameter sind in Tabelle 7-8 zusammengestellt.

Tabelle 7-8: Parameter für den Spritzguß der Probenkörper

Parameter	Z/D- Prüfkörper	KSZ- Prüfkörper	Rheo- Prüfkörper	DMA- Prüfkörper
Plastifizierweg [mm]	68	35	30	35
Einspritzdruck [bar]	40	40	40	40
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	60	60	60	60
Umschaltdruck [bar]	40	40	40	40
Umschaltpunkt [mm]	30	30	30	30
Einspritzdruck [bar]	50	60	60	60
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	60	60	60	60
Einspritzzeit [s]	10	10	10	10
Kühlzeit [s]	20	20	20	20
Schließkraft [kN]	40	30	30	30

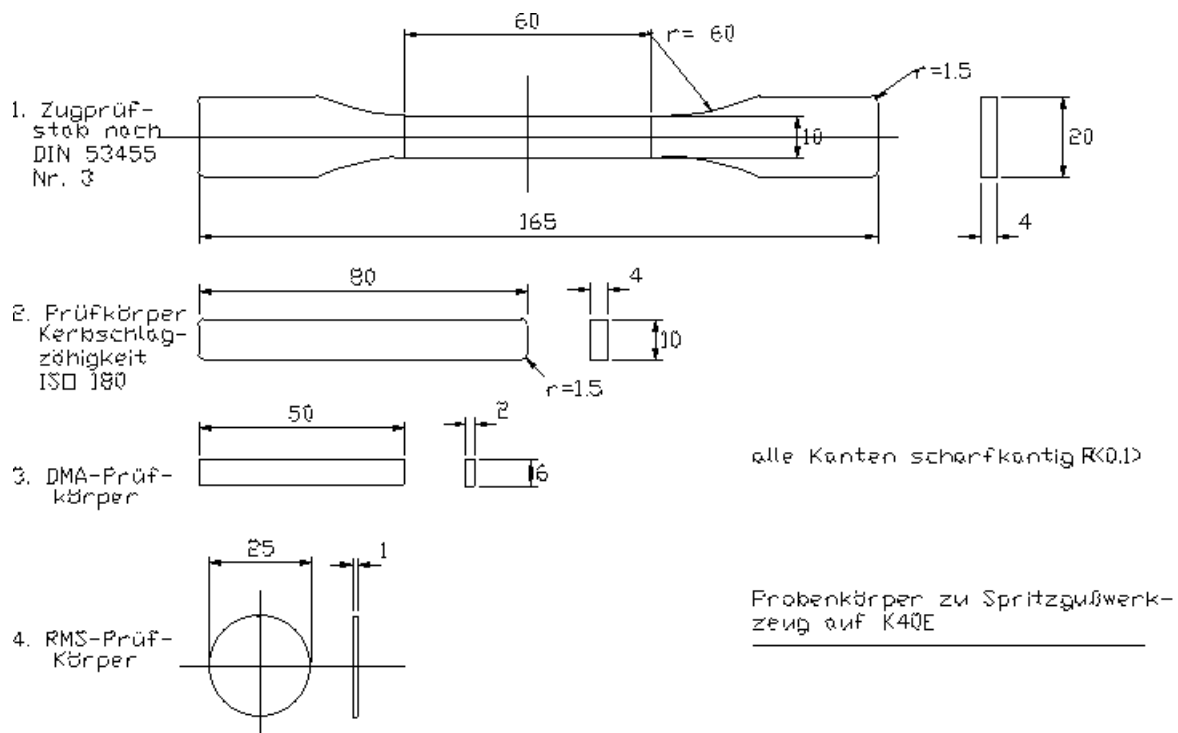


Abbildung 7-2: Abmessungen der Probenkörper



## 7.7 Quellung des Schichtsilikats

### Kationenaustausch mit Octadecylamin

Zum Kationenaustausch des Somasif ME100 wurde das Schichtsilikat Somasif ME100 mit dem primäre aliphatische Amin Octadecylamin in salzsaurer Lösung umgesetzt.

Ansatz:        323,4 g (1,20 mol) Octadecylamin  
                  120 ml konzentrierte Salzsäure  
                  20 l     Wasser  
                  1,00 kg Somasif ME (Kationenaustauschfähigkeit 70-80meq/100g)

In einem thermostatierten doppelwandigen 25 l Rührreaktor wurden 1,00 kg ME in 20 l warmem Wasser dispergiert. Zu dieser Dispersion wurden 323.4 g (1,20 mol) Octadecylamin und 120 ml konzentrierte Salzsäure gegeben und der Ansatz eine Stunde bei einer Temperatur von etwa 70°C gerührt. Anschließend wurde über ein Bodenablaßventil abgepumpt. Die Suspension wurde in einer Laborschleuder der Firma CEPA mittels einer Filtertrommel und Filtersack abzentrifugiert und mit einem Düsenrohr solange mit heißem, deionisiertem Wasser gewaschen, bis sich mit 0,1 N AgNO<sub>3</sub>- Lösung kein Chlorid mehr nachweisen ließ. Das gewaschene Produkt wurde 72 Stunden bei 80°C im Umluftofen und 72 Stunden bei 80°C i. Vak. getrocknet.

### Kationenaustausch mit Rewoquat W75

Die Kationenaustauschreaktion mit der bereits quarternären Imidazoliumverbindung Rewoquat W75 wurde prinzipiell gleich durchgeführt, jedoch wurde ohne konzentrierte Salzsäure gearbeitet

Ansatz: 1 kg Somasif ME 100 (Kationenaustauschkapazität 70-80 meq/100g)  
889.2 g (1,2mol) Rewoquat W75  
20 l deionisiertes Wasser

In einem 25 l Doppelmantelrührgefäß mit Sicherheits-Rückflüßkühler, Umwälzthermostat und Bodenablaßventil wurden 889.2 g (1,2 mol) Rewoquat W75 in 20l 80°C heißem deionisiertem Wasser gelöst. Zu dieser heißen Lösung wurden unter starkem Rühren 1 kg Somasif ME 100 zugegeben, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausflockte. Die entstandene Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion 1 Std. bei 80 °C gerührt, und danach durch das Bodenablaßventil in zwei Kunststoffeimer abgelassen. Die Suspension wurde in einer Laborschleuder der Firma CEPA mittels einer Filtertrommel und Filtersack abzentrifugiert und mit einem Düsenrohr solange mit heißem, deionisiertem Wasser gewaschen, bis sich mit 0,1 N AgNO<sub>3</sub>- Lösung kein Chlorid mehr nachweisen ließ. Das gewaschene Produkt wurde 72 Stunden bei 80°C im Umluftofen und 72 Stunden bei 80°C i. Vak. getrocknet.

### 7.8 Herstellung von Schichtsilikat und Talk gefülltem PA-6

Die Herstellung der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6 Proben erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischneckenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Proben PA-ME-x, PA-W75-x und PA-T-x wurden die Komponenten B29, W75, ME100 und Talk wie in Tabelle 7-9 angegeben dosiert. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Tabelle 7-9: Zusammensetzungen der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6

Probe	B29 [Gew.-%]	ME100 [Gew.-%]	Talk [Gew.-%]	W75 [Gew.-%]
PA-6	100-	-	-	-
PA-ME-2	98	2	-	-
PA-ME-4	96	4	-	-
PA-ME-6	94	6	-	-
PA-ME-8	92	8	-	-
PA-ME-10	90	10	-	-
PA-W75-2	98	-	-	2
PA-W75-4	96	-	-	4
PA-W75-6	94	-	-	6
PA-W75-8	92	-	-	8
PA-W75-10	90	-	-	10
PA-T-2	98	-	2	-
PA-T-4	96	-	4	-
PA-T-6	94	-	6	-
PA-T-8	92	-	8	-
PA-T-10	90	-	10	-

### 7.9 Herstellung von Schichtsilikat gefüllten PA-6/ABS-Blends

Die Herstellung der Schichtsilikat und Talk gefüllten PA-6/ABS-Blends erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischneckenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Blendserien PAMEx-ABS-44 wurden die ME100 gefüllten Proben PA-ME-x mit cABS im Verhältnis 44:56 dosiert. Zur Herstellung der Blendserien PAWx-ABS-44 wurden die W75 gefüllten Proben PA-W75-x mit cABS im Verhältnis 44:56 dosiert. Zur Herstellung der Blendserien PATx-ABS-44 wurden die Talk gefüllten Proben PA-T-x mit cABS im Verhältnis 44:56 dosiert. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben

spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

### 7.10 Herstellung der Nanowhisker gefüllten PA-6/ABS-Blends

Die Herstellung der Nanowhisker gefüllten PA-6/ABS-Blends erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweiseitenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Zur Herstellung der Proben PA-ABS-44, PAABS-D-x sowie PA-ABS-DA-x wurden die Komponenten B29, cABS, D101 und D104 wie in Tabelle 7-10 angegeben dosiert. Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde noch 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap. 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

*Tabelle 7-10: Zusammensetzungen der Nanowhisker gefüllten PA-6/ABS-Blends*

<b>Probe</b>	<b>B29 [Gew.-%]</b>	<b>cABS [Gew.-%]</b>	<b>D101 [Gew.-%]</b>	<b>D104 [Gew.-%]</b>
PA-ABS-44	44	56	-	-
PAABS-D-5	41.8	53.2	5.0	-
PAABS-D-10	39.6	50.4	10.0	-
PAABS-D-15	37.4	47.6	15.0	-
PAABS-DA-5	41.8	53.2	-	5.0
PAABS-DA-10	39.6	50.4	-	10.0
PAABS-DA-15	37.4	47.6	-	15.0

### 7.11 Herstellung der W75 und ODA gefüllten SAN

Zur Herstellung der W75 und ODA gefüllten SAN Composite wurden die kationenaustauschten Somasif ME100 Proben W75 bzw. ODA verwendet, die nach Kap. 7.7 hergestellt wurden. Das organophile Schichtsilikat wurde vor der Extrusion in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C für 24 Stunden getrocknet. Mit einem Taumelmischer wurden aus den organophilen Schichtsilikaten und SAN-Pulver die in Tabelle 7-11 aufgeführten Mischungen hergestellt.

Tabelle 7-11: Zusammensetzungen der W75 und ODA gefüllten SAN-Composite

Probe	M80 [Gew.-%]	M60 [Gew.-%]	ODA [Gew.-%]	W75 [Gew.-%]
M80	100	-	-	-
M60	-	100	-	-
M80-ODA-2.5	97.5	-	2.5	-
M80-ODA-5	95	-	5	-
M80-ODA-7.5	92.5	-	7.5	-
M80-ODA-10	90	-	10	-
M80-W75-2.5	97.5	-	-	2.5
M80-W75-5	95	-	-	5
M80-W75-7.5	92.5	-	-	7.5
M80-W75-10	90	-	-	10
M60-ODA-5	-	95	-	5
M60-W75-5	-	95	-	5

Die Pulvermischungen wurden über eine Dosierwaage von K-Tron mit einem Massentransport von 2 kg/h in den Extrudereinfülltrichter eindosiert. Es wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder der Firma Collin (Collin ZK 25 T) mit einer Schneckendrehzahl von  $120 \text{ min}^{-1}$  eingesetzt. Das verwendete Temperaturprofil ist Tabelle 7-12 zu entnehmen.

Tabelle 7-12: Temperaturprofil für die Herstellung der SAN-Composite

Zone 1 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 3 [°C]	Zone 4 [°C]	Vakuum	Schnecken- drehzahl [U/min]	Dosiermenge [Kg/Std]
220	240	240	240	nein	120	2

Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

### 7.12 Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril

Zur Herstellung des EP-SAN-O wurde eine Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit einer Massenzusammensetzung von 73:27 (Styrol:Acrylnitril) in wässriger Emulsion durchgeführt. Als Initiator wurde AIBA verwendet, Als Cotensid wurde Pleximon 730 verwendet. Die Reaktion wurde wie folgt durchgeführt.

#### Ansatz:

10 l	deion. H <sub>2</sub> O		
2.5 l	Monomermischung		
	1770 ml	Styrol	entspr. 1604 g; 15.4 mol
	730 ml	Acrylnitril	entspr. 591 g ; 11.2 mol
20 g	Pleximon 730		entspr. 144 mmol
11.27 g	AIBA		entspr. 42 mmol

In einem Büchi Glasreaktor wurden 10l deion. Wasser vorgelegt. Bei 80°C wurde unter Rühren ca. 1 h Stickstoff durchgeleitet, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde die Monomermischung und das Tensid sowie der Initiator zugegeben. Die Mischung wurde bei 80 °C 4 h stark gerührt. Als Produkt erhielt man ein milchig trüber kaum nach Monomer riechender Polymerlatex. Das Produkt wurde durch Sprühtrocknung aufgearbeitet und fiel als weißes feines Pulver an.

### 7.13 Herstellung der SAN-Nanocomposite

Zur Herstellung der SAN-Nanocomposite wurde eine Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril gemäß der Beschreibung in Kap. 7.12 durchgeführt. Abweichend der Vorschrift in Kap. 7.12 wurden unterschiedliche Mengen an Cotensid verwendet, um dadurch die Menge an Schichtsilikat in dem resultierenden Composit zu variieren. Tabelle 7-13 faßt die Polymerisationsansätze zusammen.

Tabelle 7-13: Polymerisationsansätze zur Herstellung von SAN-Nanocompositen

Probe	Styrol [ml]	Acrylnitril [ml]	AIBA [mg]	Pleximon 730 [g]
EP-SAN-7	1770	730	11.27	20
EP-SAN-11	1770	730	11.27	40
EP-SAN-14	1770	730	11.27	50

Nach Beendigung der Polymerisation wurde der Versuchsansatz abweichend von Kap. 7.12 nicht sprühgetrocknet, sondern es wurde unter weiterem starken Rühren langsam eine Schichtsilikat-Suspension zugesetzt. Gegen Ende der Zugabe der Schichtsilikat-Suspension bildete sich ein schlammiger weißer Niederschlag. Dieser wurde abzentrifugiert und im Umluft-Trockenschrank bei 80 °C 48 h getrocknet. Das pulverige Produkt wurde in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (Collin ZK 25 T) bei 220 °C extrudiert und granuliert. Die Menge an Schichtsilikat, die den Ansätzen jeweils zugesetzt wurde, wurde wie folgt berechnet.

AIBA und Pleximon wurden als kationische Komponenten bei der Polymerisation eingesetzt. Durch die Menge an Initiator und Cotensid, die jeweils eingesetzt wurde, wurde die Menge an kationischen Gruppen ( $n_{ges}$ ) in dem Versuchsansatz berechnet:

$$n_{ges} = n(\text{Pleximon}) + 2 \cdot n(\text{AIBA})$$

Die Menge an Initiator geht dabei doppelt ein, da der Initiator zwei kationische Gruppen enthält. Durch die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikats (1 mol/kg) wurde dann die Menge an Schichtsilikat berechnet, die zugesetzt wurde. Als Schichtsilikat wurde das ME100 verwendet, welches in einem Ultraschallbad in 5 l deion. Wasser suspendiert wurde. Tabelle 7-14 faßt die Schichtsilikat-Suspensionen zusammen.

Tabelle 7-14: Schichtsilikat Suspensionen für die Fällung der SAN-Latices

Probe	deion. H <sub>2</sub> O	ME100 [g]
EP-SAN-7	5 l	155
EP-SAN-11	5 l	225 g
EP-SAN-14	5 l	261 g

Der Schichtsilikatgehalt der so hergestellten SAN-Nanocomposite wurde durch TGA bestimmt. Exemplarisch ist in Abbildung 7-3 die TGA-Kurve der Probe EPSAN-11 dargestellt.

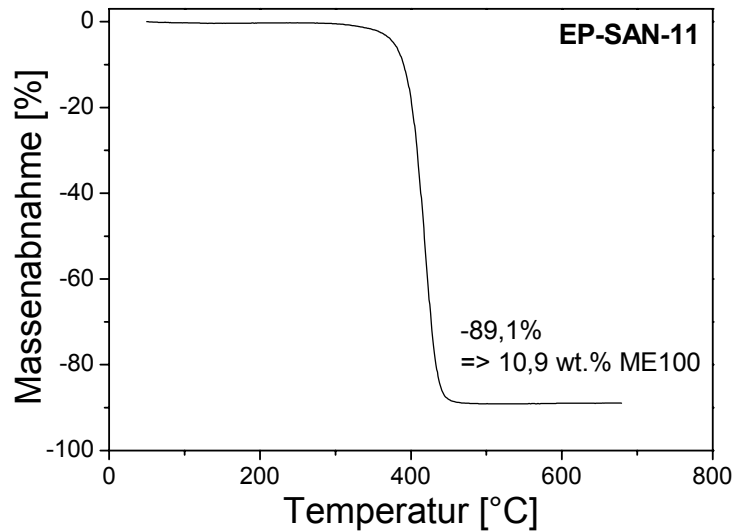


Abbildung 7-3: TGA-Kurve der Probe EP-SAN-11

#### 7.14 Herstellung der ABS-Nanocomposite

Zur Herstellung der ABS-Nanocomposite wurden SAN-Nanocomposite EP-SAN-7 und EP-SAN-14 verwandt, die nach Kap. 7.13 hergestellt wurden. Die Proben EP-SAN-x und das SAN-gepfropfte Polybutadien P60 wurden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C für 24 Stunden getrocknet. Mit einem Taumelmischer wurden die in Tabelle 7-15 aufgeführten Mischungen hergestellt. Als Referenz wurden ebenfalls ungefüllte ABS-Proben hergestellt, für die statt der SAN-Nanocomposite das kommerzielle SAN M80 verwendet wurde.



Tabelle 7-15: Zusammensetzungen der ABS-Nanocomposite

Probe	M80 [Gew.-%]	EP-SAN-7 [Gew.-%]	EP-SAN-14 [Gew.-%]	P60 [Gew.-%]
M80-P60-0	100	-	-	-
M80-P60-30	70	-	-	30
M80-P60-40	60	-	-	40
M80-P60-50	50	-	-	60
EP7-P60-0	-	100	-	-
EP7-P60-30	-	70	-	30
EP7-P60-40	-	60	-	40
EP7-P60-50	-	50	-	60
EP14-P60-0	-	-	100	-
EP14-P60-30	-	-	70	30
EP14-P60-40	-	-	60	40
EP14-P60-50	-	-	50	60

Die Pulvermischungen wurden über eine Dosierwaage von K-Tron mit einem Massentransport von 2 kg/h in den Extrudereinfülltrichter eindosiert. Es wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder der Firma Collin (Collin ZK 25 T) mit einer Schneckendrehzahl von  $120 \text{ min}^{-1}$  eingesetzt. Das verwendete Temperaturprofil ist Tabelle 7-12 zu entnehmen.

Tabelle 7-16: Temperaturprofil für die Herstellung der ABS-Nanocomposite

Zone 1 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 3 [°C]	Zone 4 [°C]	Vakuum	Schnecken- drehzahl [U/min]	Dosiermenge [Kg/Std]
220	240	240	240	nein	120	2

Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

### 7.15 Herstellung der EP-SAN-x gefüllten PA-6/ABS-Blends

Zur Herstellung der ABS-Nanocomposite wurden SAN-Nanocomposite EP-SAN-7 und EP-SAN-11 verwendet, die nach Kap. 7.13 hergestellt wurden. Die Proben EP-SAN-x, das SAN-gepfropfte Polybutadien P60, der Phasenvermittler DMN sowie das PA-6 B29 wurden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C für 24 Stunden getrocknet. Die Herstellung der gefüllten PA-6/ABS-Blends erfolgte wie bereits in Kap. 7.2 beschrieben in einem gleichläufigen Zweischnellenextruder (Werner & Pfleiderer ZSK 25). Die pulverförmigen Materialien P60, EP-SAN-x sowie die Granulate DMN und B29 wurden jeweils mit einem Taumelmischer vorgemischt. Dosierung erfolgte gravimetrisch mit zwei Dosierwaagen vom Typ Katron. Das Temperaturprofil stimmt mit dem in Abbildung 7-1 angegebenen überein.

Als Referenz wurden ebenfalls ungefüllte PA-6/ABS-Blends hergestellt, für die statt der SAN-Nanocomposite das kommerzielle SAN M80 verwendet wurde. Außerdem wurden Blends hergestellt, in denen das Somasif ME100 unmodifiziert eingesetzt wurde. Die Zusammensetzungen der hergestellten Blends sind in Tabelle 7-17 wiedergegeben.

Der Schmelzestrang wurde durch ein Wasserbad geführt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde 24 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 80°C getrocknet bevor es zu Probenkörpern wie unter Kap 7.6 angegeben spritzgegossen wurde. Die Proben wurden dry as molded hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Tabelle 7-17: Zusammensetzungen der EP-SAN-x gefüllten PA-6/ABS-Blends

Probe	PA-6 [Gew.-%]	DMN [Gew.-%]	M80 [Gew.-%]	ME100 [Gew.-%]	EP-SAN-0 [Gew.-%]	EP-SAN-7 [Gew.-%]	EP-SAN-11 [Gew.-%]	P60 [Gew.-%]
EP0-PAABS-33	44	6	-	-	17	-	-	33
EP7-PAABS-33	44	6	-	-	-	17	-	33
EP11-PAABS-33	44	6	-	-	-	-	17	33
EP0/7-PAABS-33	44	6	-	-	8.5	8.5	-	33
EP0/11-PAABS-33	44	6	-	-	8.5	-	8.5	33
ME2-PAABS-33	44	6	15	2	-	-	-	33
ME1.5-PAABS-33	44	6	15.5	1.5	-	-	-	33
ME1-PAABS-33	44	6	16	1.0	-	-	-	33
ME0.5-PAABS-33	44	6	16.5	0.5	-	-	-	33
ME0-PAABS-33	44	6	17	-	-	-	-	33
EP11-PAABS-15	44	6	-	-	-	-	35	15
EP11-PAABS-20	44	6	-	-	-	-	30	20
EP11-PAABS-25	44	6	-	-	-	-	25	25
EP11-PAABS-33	44	6	-	-	-	-	17	33
EP7-PAABS-15	44	6	-	-	-	35	-	15
EP7-PAABS-20	44	6	-	-	-	30	-	20
EP7-PAABS-25	44	6	-	-	-	25	-	25
EP7-PAABS-33	44	6	-	-	-	17	-	33
M80-PAABS-15	44	6	35	-	-	-	-	15
M80-PAABS-20	44	6	30	-	-	-	-	20
M80-PAABS-25	44	6	25	-	-	-	-	25
M80-PAABS-33	44	6	17	-	-	-	-	33



## 8 Charakterisierungsmethoden

### 8.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde im Jahr 1931 entwickelt.<sup>[142,143]</sup> Sie wurde im Laufe der letzten 60 Jahre immer weiter verbessert, so daß damit heute annähernd atomare Auflösung erreicht werden kann.

Die Baugruppen eines Transmissionselektronenmikroskops entsprechen denen eines Lichtmikroskops. Anstelle der Glühlampe tritt der Elektronenstrahl mit Wehnletzylinder, Kollektor, Kondensator, Objektiv und Okular werden durch elektromagnetische Linsen ersetzt. Ein Leuchtschirm und eine Fotoeinrichtung übernehmen die Rolle des menschlichen Auges.

Der Elektronenstrahl wird auf das Präparat gerichtet. Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Strahlelektronen und den Atomen der Probe. Der größte Teil der Elektronen durchdringt die ultradünnen Probenschnitte ungestreut. Andere werden elastisch oder inelastisch gestreut. Bei der elastischen Streuung ändern die Elektronen beim Durchtritt nur die Richtung, nicht aber die Energie. Inelastisch gestreute Elektronen erfahren zusätzlich zu der Richtungsänderung einen Energieverlust, wobei ein Teil ihrer Energie auf die Probenatome übertragen wird. Diese Elektronen liefern Information über Art und Zustand der Probenatome.

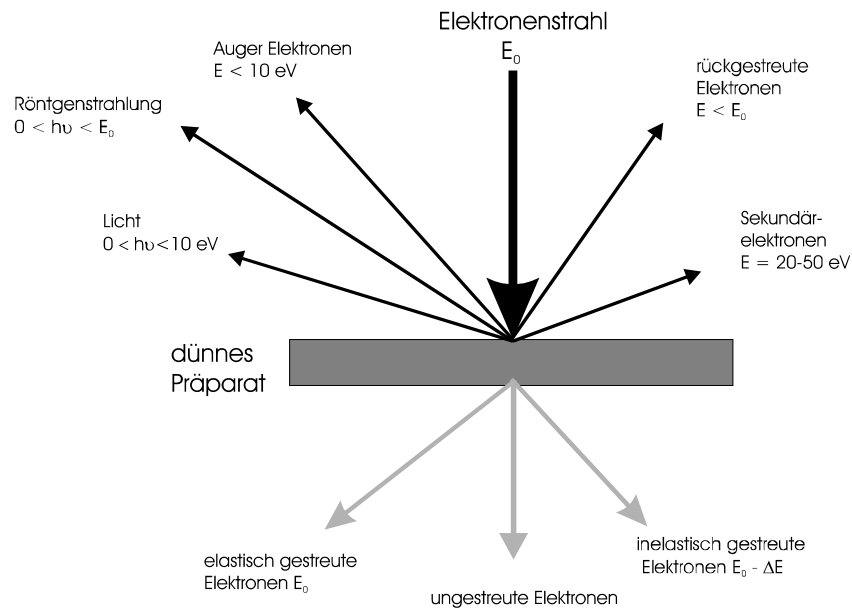


Abbildung 8-1: Schematische Darstellung der auftretenden Prozesse an der TEM-Probe<sup>[143]</sup>

Die Vorgänge der inelastischen Streuung sind auch für Strahlenschäden in der Probe verantwortlich. Die zugeführte Energie bewirkt chemische Veränderungen wie z. B. den Bruch von Bindungen, der zu Strukturveränderungen führt.<sup>[145,146]</sup>

Die durch inelastische Streuung entstehende Anregung innerer Elektronenschalen ist die Ursache für weitere Phänomene wie Emission von elektromagnetischer Strahlung (VIS-, Röntgenstrahlung), Sekundärelektronen oder Augerelektronen.

## 8.2 Atmosphären-Raster-Elektronenmikroskopie (ESEM)

Bruchoberflächen, die man durch Brechen der in flüssigem Stickstoff eingelegten Proben erhielt, wurden mit einem atmosphärischen Elektronenmikroskop (Electroscan 2020) untersucht. Der Arbeitsabstand betrug 10-20 mm, der Druck in der Kammer 3 Torr und die Beschleunigungsspannung 25 kV.

## 8.3 spezifischer elektrischer Widerstand

Spritzgegossenen DMA-Prüfkörper der Dimension 5cm x 0.2 cm x 0.6 cm wurden mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und in Bruchstücke mit einer Dicke von ca. 2 mm gebrochen. Die Bruchflächen wurden mit Leitsilber bestrichen, um einen hinreichenden elektrischen Kontakt sicherzustellen. Goldfäden wurden als

Elektrodenmaterial verwendet. Die Leitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur mittels eines Zahner Elektrik IM5d Potentiostat gemessen.

#### **8.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die Messung erfolgte mit einer Simultanen Thermoanalytischen Apparatur (Netzsch STA 409) im Temperaturbereich von 50 °C bis 700 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Es wurden jeweils 10-15 mg einer Substanz in Korundtiegel eingewogen, die zuvor zehn Stunden bei 1000 °C ausgeglüht wurden. Bei der Meßatmosphäre handelte es sich um Stickstoff, der mit einer Rate von 250 cm<sup>3</sup>/min durch die Apparatur strömte.

#### **8.5 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)**

Für die dynamisch-mechanische Analyse wurde ein Rheometrics Solid Analyzer RSA II verwendet. Untersuchungen wurden Dual Cantilever Geometrie mit Probenkörpern der Dimension 50 × 6 × 2 mm durchgeführt.

#### **8.6 Zug-Dehnungs Versuche**

In Zugversuchen werden Probenkörper mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Aus dem erhaltenen Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung. 8.1) lassen sich folgende Kenngrößen ableiten:

##### ***Young-(Elastizitäts)-Modul***

Bei ideal-elastischen Körpern erzeugt eine senkrecht zur Querschnittsfläche angelegte Zugspannung  $\sigma$  nach dem Hookschen Gesetz  $\sigma = E \times \varepsilon$  eine Dehnung  $\varepsilon$ . Die Proportionalitätskonstante  $E$  wird Young- oder Elastizitätsmodul genannt und hat die Einheit einer Kraft pro Fläche. Für Thermoplaste gilt das Gesetz nur bei geringer Dehnung, so daß der Modul der Anfangssteigung der Zug-Dehnungskurve entspricht. Der Young-Modul gibt über das elastische Verhalten und damit über die Steifigkeit einer Probe Auskunft.

##### ***Fließspannung (Streckspannung) $\sigma_f$***

Beim Erreichen der Fließspannung beginnen Kettensegmente von zähen Polymeren zu fließen. Oberhalb der entsprechenden Streckdehnung  $\varepsilon_f$  nimmt die Verformung

der Probe zu, ohne daß zunächst die Spannung ansteigt. Im Zug-Dehnungs-Diagramm ist die Fließspannung als Maximum zu erkennen. Spröde Polymere reißen vor Erreichen des Fließpunktes.

### **Zugfestigkeit $\sigma_{\max}$**

Die Zugfestigkeit ist die maximal erreichbare Zugspannung. Sie kann mit der Fließspannung oder der Reißfestigkeit übereinstimmen.

### **Reißfestigkeit $\sigma_R$**

Die Reißfestigkeit ist die Zugspannung beim Bruch der Probe.

### **Bruchdehnung $\varepsilon_R$**

Die Bruchdehnung gibt die prozentuale Dehnung des Probenkörpers beim Bruch an. Abbildung. 8.1 zeigt schematisch Zugspannungs-Dehnungs-Diagramme von a) zähen, b) spröden und c) elastischen Polymeren. Die Zeichnung ist nicht maßstabgetreu. Elastomere weisen weit größere Bruchdehnungen auf als Thermoplaste.<sup>[147]</sup>

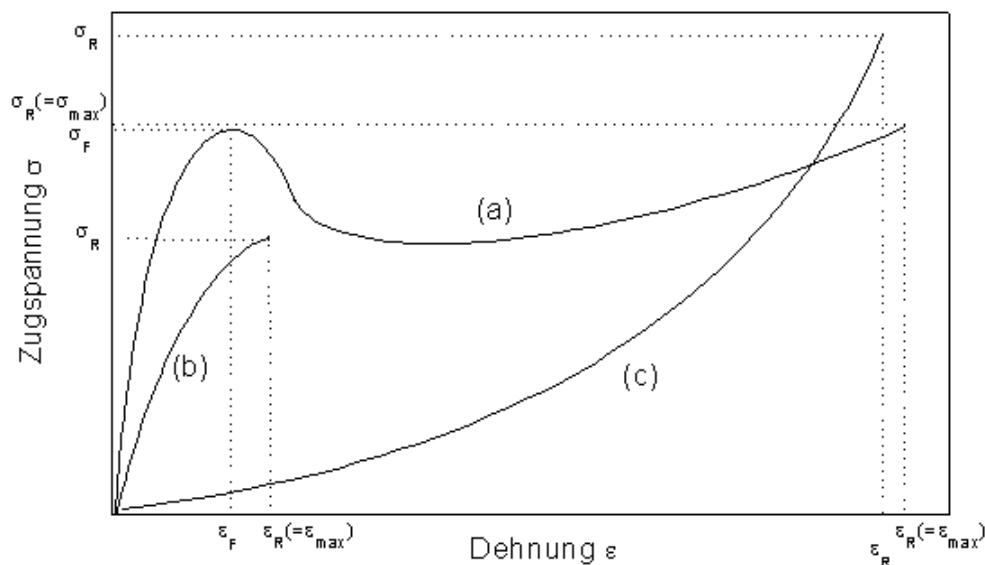


Abbildung. 8.1: schematische Darstellung von Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm von a) zähen Polymeren, b) spröden Polymeren und c) Elastomeren



Die aus dem Spritzguß erhaltenen Probenkörper wurden gemäß ISO 527 (DIN53455) mit einer Zug- Dehnungsmaschine (Zwick Z005) vermessen. Die Probenkörper hatten eine Länge von 165 mm, eine Breite von 10 mm und eine Dicke von 4 mm. Die Probenmesslänge betrug 101,5 mm, der Abstand der Spannköpfe war 115 mm und es wurde eine 5 kN Meßdose verwendet. Die Querschnittsgeschwindigkeit betrug zu Beginn 1 mm/min, wobei nach 0,6 mm automatisch auf eine Geschwindigkeit von 50 mm/min umgeschaltet wurde. Der Young-Modul wurde gemäß ISO 1873-2 mit einem Extensiometer nach der Sehnenmethode bestimmt. Hierbei wird eine Gerade durch die beiden Punkte bei 0,05 % und 0,25 % Dehnung gelegt und die Steigung als Young-Modul gewertet. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe einer Software, die Zug-Dehnungsdiagramme lieferte. Durch die Auswertung der Diagramme wurden Young-Modul, Fließspannung und Bruchdehnung der Proben ermittelt. Es wurden pro Material mindestens fünf Messungen durchgeführt und die Daten als arithmetisches Mittel angegeben. Die Standardabweichung der Messungen lag bei kleiner als 3 %.

### **8.7 Kerbschlagzähigkeit (ISO 180/1A)**

Aus Schlagversuchen kann die Zähigkeit eines Materials ermittelt werden. Die Schlagzähigkeit ist der Widerstand gegen einen Bruch bei einem Schlag. Sie wird gemessen als bei dem Bruch absorbierte Energie pro Fläche (= Kraft/Länge). Es gibt mehrere genormte Prüfmethode: Am häufigsten werden der Charpy- und der Izod-Test angewendet, bei denen gekerbte Probenkörper mit einem Pendel durchgeschlagen werden.

In dieser Arbeit wurde die Kerbschlagzähigkeit nach Izod (ISO 180) ermittelt. Wiederum wurden die Probenkörper mittels Spritzguß hergestellt (80×10×4 mm). Die Proben wiesen eine Kerbe mit 2,0 mm Tiefe und 4,0 mm Breite auf. Der Probenkörper wurde hochkant angelegt, so daß die Kerbe in Höhe der Backen der Haltevorrichtung lag. Die zum Durchschlag des Probenkörpers benötigte Energie wurde direkt angezeigt und auf die Standardfläche von 1 m<sup>2</sup> umgerechnet. Pro Ansatz wurden mindestens 5 Messungen durchgeführt. Die Standardabweichung der Messung lag bei 5 - 10 %.

## 8.8 Rheologie

Die rheologischen Experimente wurden in Patte-Platte-Geometrie an einem PAAR PHYSICA UDS200 ausgeführt. Bei dem Gerät handelt es sich um ein spannungskontrolliertes Gerät. Die spritzgegossenen Probenkörper mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 1 mm wurden unter Stickstoff vermessen.

Nach dem Einlegen der Probe in das Rheometer wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 260 °C erhitzt. Nach 15 min wurde ein Time sweep bei einer Deformation von 1 % und einer Frequenz von 1 rad/s durchgeführt, um sicher zu stellen, daß die Proben thermorheologisch stabil sind. Im Anschluß wurden Frequency sweeps von 100 rad/s bis 0,2 rad/s durchgeführt.

## 8.9 Zeta-Sizer

Die Durchmesser der Emulsionspartikel (ohne Schichtsilikat) konnten mittels Lichtstreuung am Zetasizer 3 von Malvern bestimmt werden. Hierzu wurden die Polymerlatices hinreichend mit deion. Wasser verdünnt und anschließend unter einem Streuwinkel von 90 ° analysiert.

## 9 Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Polyamid-6 (PA-6) / Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) - Blends, bzw. Polycarbonat (PC) / ABS - Blends durch selektive Modifikation einer Blendphase mit einem Nanofüllstoff und die Herleitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für diese Blendtypen. Im Vordergrund des Interesses standen dabei die Einführung elektrischer Leitfähigkeit sowie die Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsprofils. Als Füllstoffe dienten kommerziell verfügbare Kohlenstoff-Nanotubes, Ruß, Talk und Nanowhisker sowie selbst hergestellte Schichtsilikate mit unterschiedlichen Exfolierungsgraden.

Erster Schritt bei der Entwicklung solcher Materialien war die Herstellung von Nanocompositen aus PA-6 und Kohlenstoff Nanotubes (NT) durch Extrusion. Mittels Transmissions Elektronenmikroskopie (TEM) wurde die homogene Dispergierung des Füllstoffes in der PA-6 Matrix nachgewiesen. Diese Nanocomposite zeigten bereits bei kleinen Füllstoffkonzentrationen von 4-5 Gew.-% eine deutliche Reduzierung des spezifischen Widerstandes, welche auf die Perkolation der hoch anisotropen NTs zurückgeführt wurde. Rheologische Experimente bestätigten die Perkolation in diesem Zusammensetzungsbereich und die Ausbildung eines Fasernetzwerkes bei größeren Konzentrationen.

Blends unterschiedlicher Zusammensetzung basierend auf ABS und NT-gefülltem PA-6 wurden erfolgreich in einem zweiten Schritt hergestellt und charakterisiert. TEM-Messungen zeigten, daß die Nanotubes in diesen Blends selektiv in der PA-6 Phase lokalisiert sind. Wiederum durch Leitfähigkeitsmessungen wurde nachgewiesen, daß die NT-gefüllten Blends im Vergleich zur reinen PA-6-NT Phase bereits bei erheblich kleineren Füllstoffkonzentrationen (weniger als 2 Gew.-%) elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dieser Zusammenhang wurde durch das Prinzip der doppelten Perkolation (Perkolation der mit perkolierenden NTs gefüllten PA-6 Phase im ABS) erklärt.

Das Konzept des selektiven Füllens zur Herstellung elektrisch leitfähiger Nanocomposite und deren Blends wurde erfolgreich auf das System PC/ABS übertragen. Durch die im Vergleich zum PA-6 veränderten chemischen Wechselwirkungen zwischen PC und den NTs konnte sogar eine noch niedrigere Perkolationsschwelle gefunden werden. In beiden Fällen war die Modifikation der PA-6- bzw. PC-Phase mit einer Verbesserung der Steifigkeit sowie – im Falle der PA-6/ABS-Blends – einer akzeptablen Verringerung der Zähigkeitseigenschaften verbunden.

Zur weiteren Modifizierung der mechanischen Eigenschaften von PA-6/ABS-Blends, die keine Leitfähigkeit aufweisen sollten, wurden verschiedene Schichtsilikate sowie Talk und Nanowhisker eingesetzt. Durch Verwendung eines organophil modifizierten Schichtsilikats konnten PA-6 Nanocomposite mit deutlich erhöhter Steifigkeit erhalten werden. Basierend auf diesen PA-6 Nanocompositen wurden wiederum PA-6/ABS-Blends hergestellt, die bereits bei geringen Füllstoffgehalten von weniger als 3 Gew.-% eine signifikant erhöhte Steifigkeit aufweisen und darüber hinaus auch ein gutes Steifigkeits-Zähigkeits Verhalten zeigten.

Schichtsilikat wurde ebenfalls als Füllstoff der ABS-Phase in PA-6/ABS-Blends getestet. Dazu wurden zunächst aus Poly(Acrylnitril-co-Styrol) (SAN) SAN-Composite hergestellt. Durch Extrusion von SAN mit verschiedenen organophil modifizierten Schichtsilikaten konnten keine Nanocomposite (Composite mit Nanofüllstoffen ausreichender Exfolierung) hergestellt werden. Um dies zu erreichen, wurde eine Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril mit einem kationischen Initiator und einem ebenfalls kationischen Cotensid mit anschließender Fällung des SAN-Latices in Gegenwart des Schichtsilikates durchgeführt. Auf diese Art und Weise konnten tatsächlich SAN-Nanocomposite erhalten werden, was entsprechende TEM-Analysen bestätigen. Dieses Material wurde zu ABS-Nanocompositen (NC-ABS) und dieses wiederum zu gefüllten PA-6/ABS-Blends mittels Doppelschneckenextrusion weiterverarbeitet. Die Auswertung der mechanischen Charakterisierung belegt, daß in den PA-6/NC-ABS-Blends bereits bei einem Füllstoffgehalt von ca. 1 Gew.-% hervorragnede mechanische Eigenschaften erhalten werden. Vergleicht man beide Varianten (Modifizierung der PA-6 bzw. der ABS-Phase), so zeigt sich, daß im ersten Fall die Einbußen bei der Zähigkeit geringer ausfallen als im zweiten Teil. Dieses Verhalten wird mit den noch nicht optimierten Molmassen der SAN-Komponente im ABS in Verbindung gebracht. Weitergehende Untersuchungen in diese Richtung werden in Zukunft noch durchzuführen sein.



## 10 Lebenslauf

Name: Olaf Meincke  
Anschrift: Kaiserstuhlstraße 24a  
D-79106 Freiburg  
Tel.: +49-761-5563593  
Geburtsdatum/-ort: 27.05.1973 in Moers  
Familienstand: ledig

### Schulbildung:

1979 - 1983 Grundschule Leer  
1983 - 1985 Orientierungsstufe Leer  
1985 - 1992 Ubbo-Emmius-Gymnasium Leer; Allgemeine Hochschulreife am 20.05.1992

### Wehrdienst:

07/1992 - 06/1993 Grundwehrdienst (Luftwaffe) in Budel, NL und Aurich

### Hochschulstudium:

10/1993 - 09/1995 Grundstudium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
10/1995 - 08/1999 Hauptstudium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg; Schwerpunkt: Makromolekulare Chemie  
Diplomarbeit mit dem Thema: „Mechanische und Morphologische Eigenschaften kompatibilisierter Polyamid/ABS-Blends“ bei PD Dr. Dr. Friedrich in Zusammenarbeit mit der Bayer AG  
seit 10/1999 Promotion am Institut für Makromolekulare Chemie und dem Freiburger Materialforschungszentrum bei PD Dr. Dr. Friedrich in Kooperation mit der Bayer AG; Thema: „Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und nicht leitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in zähmodifizierten Polymerblends“



## 11 Literatur

- 1 *Kunststoff+Kautschuk Produkte*, Jahreshandbuch 1996/97; Hoppenstedt, Darmstadt; **1996**.
- 2 L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*; 1st ed.; Hanser Verlag: München, 1989.
- 3 A.A. Collyer, *Rubber Toughened Engineering Plastics*; 1st ed.; Chapman & Hall: London, 1994.
- 4 A. J. Kinloch, R. J. Young, *Fracture Behaviour of Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1983.
- 5 C. B. Bucknall, R. R. Smith, *Polymer* **1965**, 6, 437.
- 6 G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik*; 1st ed.; Hanser Verlag: München, 1989.
- 7 D. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, 1. Aufl., Academic Press, San Diego **1978**, 11.
- 8 I.S. Miles, A. Zurek, *Polym. Engin. Sci.* **1988**, 28, 12, 796.
- 9 Cook W.D., Zhang T., Moad G., van Deipen G., Cser F., Fox B, O'Shea M., *J Appl Pol Sci* **1996**;62, 1699-1708.
- 10 Hourston D.J., Schäfer F.-U., *Polymer*, **1996**;37 (16), 3521-3530.
- 11 C. C. Chen, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 923.
- 12 K. Min, J. L. White, J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.* **1984**, 24, 1327.
- 13 S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- 14 C. W. Macosko, P. Guegan, A. K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, T. Inoue, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5590.
- 15 U. Sundararaj, C. W. Macosko, *Macromolecules* **1995**, 28, 2647.
- 16 B. Majumdar, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **1994**, 35, 1399.
- 17 B. Majumdar, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **1994**, 35, 1386.
- 18 S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich, *Polymer* **2002**, 43, 4467.
- 19 M. I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, **1995**, 414.
- 20 *British Patent 998,439* 14. Juli **1965** (Du Pont).
- 21 J. D. Seddon, S. J. Hepworth, J. E. Priddle, British Patent 1,241,361, 4. August 1971 (ICI).
- 22 F. H. Owens, J. S. Clovis, U.S. Patent 3 668 274, 6. Juni 1972 (Rohm and Haas).
- 23 B. N. Epstein, *U.S. Patent 4,174,358*, 13. November **1979** (Du Pont).
- 24 M. de Clercq Zubli, P. Verhooren, *Kunststoffe* **1997**, 12, 1814.
- 25 R. A. Kudva, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, 39, 12, **1998**, 2447-2460.
- 26 B. Majumdar, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, 35, 25, **1994**, 5453-5467.
- 27 B. Majumdar, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **1994**, 35, 25, 5468-5477.

- 28 V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **1991**, 32, 8, 1401-1413.
- 29 Lombardo B.S., Keskkula H., Paul D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 1697.
- 30 Warth H., Wittmann D., *Kunststoffe* **1999**, 89 (10), 124.
- 31 Morbitzer L., Kreß H.J., Lindner C., Ott K.H., *Die Angew. Makrom. Chem.* **1985**, 132, 19.
- 32 K. Asmus, *Kunststoffe* **1980**, 70, 336-343.
- 33 G. H. Michler, *Kunststoffmechanik*, Hanser-Verlag München Wien, **1992**.
- 34 H. P. Schlumpf, *Omya kontakt 172, Vortragsskript* **1994**, 1-13.
- 35 H.P. Schlumpf, *Kunststoffe*, **77**, 1092-1099 (1987)
- 36 C.G. Ek, *Rheol. Acta*, **27**, 279-288 (1988)
- 37 H. S. Katz, J. V. Milewski, *Handbook of fillers for Plastik*, Van Nostrand Reinhold New York, **1987**.
- 38 H. P. Schlumpf, *Kunststoffe*, **1987**, 77, 1092-1095.
- 39 F. Stricker, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg, **1994**.
- 40 *Science* **1991**, 254
- 41 R. Mülhaupt, F. Stricker, *Kunststoffe*, 87 (4), **1997**, 482
- 42 E. P. Giannelis, V. Mehrotra, O. Tse, R. A. Vaia, T. C. Sung, *Mat. Res. Symp. Proc.* **1992**, 249, 547-558
- 43 E. P. Giannelis, *JOM* **1992**, 44, 3, 28-30
- 44 H. Gleiter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 474-481
- 45 E. P. Giannelis, V. Mehrotra, O. Tse, R. A. Vaia, T. C. Sung, *Mat. Res. Soc. Proc.* **1992**, 267, 969-980
- 46 E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29
- 47 G. Lagany, T. J. Pinavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15
- 48 C. Zilg, F. Dietsche, B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Mülhaupt, *Eurofiller* **1999**
- 49 M. Motumatsu, T. Takahashi, H. Y. Nie, W. H. Mizutani, H. Tokumoto, *Polymer* **1997**, 38, 177
- 50 J. Wen, J. E. Mark, *Rubber Chem. & Tech.* **1994**, 67, 806
- 51 Z. Ahmad, S. Wang, J. E. Mark, *ACS Symp.* **1995**, 585, 55
- 52 C. J. Bringer, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, **1990**, 97
- 53 R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1524
- 54 G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612
- 55 J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1667
- 56 P. L. Shao, K. A. Mauritz, R. B. Moore, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1996**, 34, 873



- 57 F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, S. Sheiko, M. Schmidt, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 955
- 58 F. Baumann, M. Schmidt, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6102
- 59 F. Baumann, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, M. Schmidt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7568
- 60 Z. Pu, J. E. Mark, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Polymer Bulletin* **1996**, *37*, 545
- 61 I. Chazeau, J. Cavaille, G. Canova, R. Dendievel, B. Bouterin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1797
- 62 V. Favier, G. Conova, S. Shrivastava, J. Caville, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1732
- 63 P. Calvert, in T. W. Ebbeses, *Carbon Nanotubes*, CRC Press, Boca Raton, **1997**, 277
- 64 W. Helbert, J. Y. Cavaille, A. Dufresne, *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 604
- 65 P. Hajji, J. Y. Cavaille, V. Favier, C. Gauthier, G. Vigier, *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 612
- 66 R. Mülhaupt, F. Stricker, *Kunststoffe* **1997**, *87(4)*, 482
- 67 H. L. Fischer, J. E. Mark, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1735
- 68 E. Ruckenstein, Y. Yuan, *Polymer* **1997**, *38*, 3855
- 69 Y. Godovski, Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites, Springer Verlag, Heidelberg, **1995**, 79
- 70 H. Shi, T. Lan, T. J. Pinnavaia, *Chem Mater.* **1996**, *8*, 1584-1587.
- 71 P. Reichert, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, **2000**, 14.
- 72 S. W. Bridley, G. Brown, Crystal Struktur of Clay Minerals and their X- ray Diffraction, *Mineralogical Society*, London, **1980**
- 73 S. W. Bridley, G. Brown, Crystal Struktur of Clay Minerals and their X- ray Diffraction, *Mineralogical Society*, London, **1980**
- 74 K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopf Verlag Darmstadt, **1993**
- 75 Synthetic Mica, Micromica, CO-OP chemical Co., LTD
- 76 REM-Afnahmen von IPF-Dresden e.V./ Dr. Dieter Wolf
- 77 R. D. Laura, P. Cloos, *Clays & Clay Minerals* **1975**, *23*, 343-348
- 78 P. G. Slade, M. I. Telleria, E. W. Radolovich, *Clays & Clay Minerals* **1976**, *24*, 134-141
- 79 E. F. Vansant, J. B. Uytterhoeven, *Clays & Clay Minerals* **1972**, *20*, 47-54
- 80 J.A. Martin-Rubi, J. A. Rausell-Colom, J. M. Serratosa, *Clays & Clay Minerals* **1974**, *22*, 87-90
- 81 Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

- 82 Iijima S., *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- 83 Iijima S., Ichlhashi T., *Nature* **1993**, 363, 603-605.
- 84 Bethune D. S., Kiang C. H., Devries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., *Nature* **1993**, 363, 605-607.
- 85 Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseau A., de la Chapelle M. L., Lefrant S., *Nature* **1997**, 388, 756-758.
- 86 Shi Z., Lian Y., Liao F.H., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2000**, 61 (7), 1031.
- 87 Saito Y., Nishikubo K., Kawabata K., Matsumoto T., *Journal of Applied Physics* **1996**, 80(5), 3062.
- 88 Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F.J., *Applied Physics A* **1998**, 67 (1), 29.
- 89 Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H.J., Petit P., Robert J., *Science* **1996**, 273, 483.
- 90 Zhang Y., Iijima S., *Applied Physics Letters* **1999**, 75 (20), 3087.
- 91 Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (10), 694.
- 92 Thostenson E.T., Zhifeng R., Chou T.-W., *Composites Science and Technology* **2001**, 61, 1899.
- 93 Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K., Fohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., *Chemical Physics Letters* **1999**, 313 (1-2), 91.
- 94 Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang D.Z., Wen J.G., Wang J.H., *Applied Physics Letters* **1999**, 75 (8), 1086.
- 95 Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., *Science* **1998**, 282, 1105
- 96 Huang Z.P., Xu J.W., Ren Z.F., Wang J.H., Siegal M.P., Provencio P.N., *Applied Physics Letters* **1998**, 73 (26), 3845.
- 97 Ge M., Sattler K., *Applied Physics Letters* **1994**, 64 (6), 710.
- 98 Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., Ruoff R.S., *Chemistry of Materials* **1998**, 10 (1), 260.
- 99 Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zho W.Y., *Science* **1996**, 274, 1701.
- 100 Zhang X.X., Li Z.Q., Wen G.H., Fung K.K., Chen J., Li Y., *Chemical Physics Letters* **2001**, 333 (6), 830.
- 101 Bower C., Zhu W., Jin S., Zhou O., *Applied Physics Letters* **2000**, 77 (6), 830.
- 102 Bower C., Zhou O., Zhu W., Werder D.J., Jin S., *Applied Physics Letters* **2000**, 77 (17), 2767.
- 103 Cui H., Zhou O., Stoner B.R., *Journal of Applied Physics* **2000**, 88 (10), 6072.

- 104 Okai M., Muneyoshi T., Yaguchi T., Sasaki S., *Applied Physics Letters* **2000**, 77 (21), 3468.
- 105 Choi Y.C., Shin Y.M., Lee Y.H., Lee B.S., Park G.S., Choi W.B., *Applied Physics Letters* **2000**, 76 (17), 2367.
- 106 Treacy M.J., Ebbesen T.W., Gibson T.M., *Nature* **1996**, 381, 680.
- 107 Wallace P.R., *Phys. Rev.* **1947**, 71, 622.
- 108 Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1804.
- 109 Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- 110 Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., *Carbon* **1995**, 33, 883.
- 111 Hamada N., Sawada S., Oshiyama A., *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.
- 112 Langer L., Bayot V., Grivei E., Issi J.-P., Heremans J. P., Olk C.H., Stockman L., van Haesendonck C., Bruynseraede Y., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 479.
- 113 Dai H., Wong E.W., Lieber C.M., *Science* **1996**, 272, 523.
- 114 Wong E.W., Sheehan P.E. Lieber C.M., *Science* **1997**, 277, 1971.
- 115 Falvo M.R., Clary G.J., Taylor R.M., Chi V., Brooks F.P., Washburn S., *Nature* **1997**, 389, 582.
- 116 Bower C., Rosen R., Jin L., Han J., Zhou O., *Applied Physics Letters* **1999**, 74 (22), 3317.
- 117 Overney G., Zhong W., Tomanek D., *Zeitschrift für Physik* **1993**, 27 (1), 93.
- 118 Lu J.P., *Journal of the Physics and Chemistry of Solids* **1997**, 58 (11), 1649.
- 119 Yakobson B.I., Campbell M.P., Brabec C.J., Bernholc J., *Science* **1997**, 8 (4), 341.
- 120 Bernholc J., Brabec C.J., Nardelli M., Maiti A., Roland C., Yakobson B.I., *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **1998**, 67 (1), 39.
- 121 Fitzer E. (ed.), *Carbon Fibers and Their Composites*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
- 122 Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A., *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag Berlin, **1988**.
- 123 Johnson D.J., *Introduction to Carbon Science*, ed. Marsh, H., Butterworths, London, **1989**, p. 197.
- 124 Savage G., *Carbon-Carbon Composites*, Chapman and Hall, London **1992**.
- 125 Harris P., *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- 126 M. Baer, US Patent No. 4 584 344, **1986** (assigned to Monsanto).
- 127 R. E. Lavengood, A. R. Padwa, A. F. Harris, US Patent No. 4 713 415, **1987** (assigned to Monsanto).

- 128 R. E. Lavengood, US Patent No. 4 777 211, **1988** (assigned to Monsanto).
- 129 Meincke O., *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, **1999**, 43-47.
- 130 C. Zhang, H.F. Han, X.S. Yi, S. Asai, M. Sumita, *Composite Interfaces* **1999**, 6, 227.
- 131 C. Zhang, X.S. Yi, H. Yui, S. Asai, M. Sumita, *Mater. Lett.* **1998**, 36, 186.
- 132 Shaffer M.S.P., Windle A.H., *Advanced Materials* **1999**, 11 (11),937.
- 133 Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76 (20), 2868.
- 134 Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., *Material Science and Engineering* **1999**, 271 (1-2), 395.
- 135 E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, *Physical Review E* **1995**, 52, 819.
- 136 van Gurp, M., and J. Palmen, *Rheol. Bull.* **1998**, 67, 5.
- 137 B. Ewen, D. Richter, T. Shiga, H.H. Winter, M. Mours, *Advances in Polymer Science*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- 138 H. Warth, Bayer AG, persönliche Mitteilung.
- 139 Handbook of Fillers for Plastics, Hrsg. H.S.Katz Van Nostrand Reinhold, New York 1987.
- 140 D. Golombowski, persönliche Mitteilungen
- 141 D. Mäder, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, **1999**, 128-164.
- 142 M. Kunz, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1990**
- 143 M. Drechsler, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1990**
- 144 X. Huang, W. J. Brittain, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3255.
- 145 V.E. Cosslett, *J. Microsc.* **1978**, 113
- 146 L. Reimer, *Ultramicroscopy* **1984**, 14, 291
- 147 Stoeckert, *Kunststoff-Lexikon*, 9. Auflage, Hanser Verlag, München, **1998**
- 148 Honerkamp et Weese, *Rheological acta*.