

**Mikromechanische Wirkungsweise von Schichtsilikaten
der zweiten Generation: ein neuartiger Nanofüllstoff zur
Steigerung der Steifigkeit und Zähigkeit von PMMA**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Bianca Fischer, M.Sc.
aus
Marktredwitz

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt
Zweitgutachter: Prof. Josef Breu
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2018

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth im Rahmen des SFB840 B3-Projektes. Sie basiert auf einer engen Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth.

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Promotion sowie für die interessanten Fragestellungen diverser Projekte und die zahlreichen Diskussionen danken.

Mein Dank geht auch an Prof. Dr. Josef Breu, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth, für die Bereitstellung der Schichtsilikate der zweiten Generation, ohne die die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Zusätzlich möchte ich Dr. Mazen Ziadeh, Dr. Josef Hausner und Raphael Kunz für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen im Rahmen des SFB Projektes danken.

Dank gilt auch meinen Kollegen und Kolleginnen der Arbeitsgruppe Thermoplast-verarbeitung und der Fachgruppe Nanokomposite für die konstruktive Kritik und die intensiven Diskussionen. Hierbei geht besonderer Dank an meine Bürokolleginnen Ronak Bahrami und Michaela Mörl, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und stets ein offenes Ohr hatten. Ich hätte mir für meine Zeit am Lehrstuhl keine besseren Bürokollegen wünschen können. Auch Stefanie Bärwinkel, Ute Kuhn, Annelise Lang, Theresa Adelhardt, Markus Schirmer und Christian Bauer danke ich für ihr offenes Ohr, ihr Verständnis und ihre aufbauenden Worte, wenn etwas mal nicht so gut lief. Sie haben sehr zu einem positiven Arbeitsklima beigetragen und standen immer unterstützend zur Seite. Dr.-Ing. Martin Kothmann danke ich ganz herzlich für das Korrekturlesen meiner Dissertation und dem wissenschaftlichen Input. Allen weiteren Kollegen des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe gilt ebenfalls mein Dank für die gemeinsame Zeit und das gute Arbeitsklima.

Ein großer Dank geht auch an die Studenten, die im Rahmen diverser Arbeiten interessante Aspekte zu dieser Arbeit beitragen konnten. Vor allem sind hier Annalena Schmiedel, Julia Hutschreuther, Nico Leupold, Nicole Sommer und Christian Hugel zu nennen. Jeder von ihnen brachte großes Interesse und Engagement mit.

Mein Dank gilt auch Evonik Industries AG für die Bereitstellung von Versuchsmaterial und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 840) für die Förderung des Projektes.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mir den nötigen Ausgleich zur Arbeit gaben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	4
1.2	Zielsetzung und Struktur der Arbeit	5
2	Grundlagen und Stand der Forschung	8
2.1	Polymethylmethacrylat	8
2.1.1	Herstellung	8
2.1.2	Eigenschaften und Anwendungen	9
2.1.3	Deformations- und Bruchverhalten	10
2.2	Nanofüllstoffe	12
2.3	Schichtsilikate	13
2.3.1	Struktureller Aufbau und Klassifizierung	14
2.3.2	Organische Modifizierung	16
2.3.3	Schichtsilikate der ersten Generation	17
2.3.4	Schichtsilikate der zweiten Generation	18
2.4	Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite	21
2.4.1	Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen	22
2.4.2	Morphologie von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen	25
2.5	Eigenschaften von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen	27
2.5.1	Thermische Eigenschaften der Nanokomposite	28
2.5.2	Rheologische Eigenschaften der Nanokomposite	29
2.5.3	Mechanische Eigenschaften der Nanokomposite	32
2.6	Nanokomposite auf Basis der Schichtsilikate der zweiten Generation	39
3	Experimenteller Teil	42
3.1	Materialien	42
3.2	Füllstoffcharakterisierung	45
3.2.1	Statische Lichtstreuung (SLS)	45
3.2.2	BET-Messung	45
3.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	46
3.2.4	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	46

3.3	Herstellung der Nanokomposite	46
3.3.1	Direkte Schmelzecompoundierung im Labormaßstab	47
3.3.2	Masterbatchherstellung mit anschließender Schmelzecompoundierung im Labormaßstab	47
3.3.3	Masterbatchherstellung mit anschließender Schmelzecompoundierung im Technikumsmaßstab	48
3.4	Prüfkörperherstellung	49
3.4.1	Spritzgießen	49
3.4.2	Heißpressen	50
3.5	Nanokompositcharakterisierung	50
3.5.1	Morphologie	50
3.5.2	Thermische Eigenschaften	52
3.5.3	Rheologie	53
3.5.4	Mechanische Charakterisierung	54
4	Ergebnisse und Diskussion	58
4.1	Detaillierte Charakterisierung der verwendeten Schichtsilikate	58
4.1.1	Abschätzung der lateralen Abmessungen via statischer Lichtstreuung	58
4.1.2	Abschätzung der mittleren Taktoiddicke und des Schichtabstandes mittels PXRD	59
4.1.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	61
4.1.4	Bestimmung des Anteils an organischem Oberflächenmodifikator mittels TGA	61
4.1.5	Fazit zur Charakterisierung der Schichtsilikate	63
4.2	Optimierung des Einarbeitungsprozesses der Schichtsilikate	64
4.2.1	Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf Schichtsilikat und Polymermatrix	66
4.2.2	Einfluss der Herstellungsmethode auf die Morphologie der Nanokomposite	67
4.2.3	Einfluss der Herstellungsmethode auf die rheologischen Eigenschaften	72
4.2.4	Einfluss der Herstellungsmethode auf den Elastizitätsmodul	74
4.2.5	Fazit zur Optimierung des Einarbeitungsprozesses der Schichtsilikate	75
4.3	Optimierung der Füllstoffoberfläche	76
4.3.1	Charakterisierung der Oberflächenmodifikation	76
4.3.2	Morphologie der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite	78
4.3.3	Thermo-mechanische Eigenschaften der Nanokomposite	78
4.3.4	Zugeigenschaften der Nanokomposite	81
4.3.5	Zugeigenschaften bei erhöhter Prüftemperatur	82
4.3.6	Fazit zur Optimierung der Füllstoffoberfläche	83

4.4	Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen	85
4.4.1	Morphologie und Dispersionsgüte der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite	86
4.4.2	Rheologisches Verhalten der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite	92
4.4.3	Thermo-Mechanische Eigenschaften der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite	94
4.4.4	Mechanische Eigenschaften der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite	95
5	Abschließende Bewertung der Füllstoffeigenschaften	121
6	Zusammenfassung	123
7	Summary	127
8	Ausblick	130
9	Anhang	132
9.1	Literaturverzeichnis	132
9.2	Abkürzungen und Formelzeichen	138
9.2.1	Abkürzungen	138
9.2.2	Formelzeichen	139
10	Publikationsliste des Verfassers	141
11	Kurzdarstellung des Verfassers	144

1 Einleitung

Kunststoffe sind heutzutage aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Das hohe Volumen des Kunststoffmarktes und die steigende jährliche Wachstumsrate unterstreichen die Wichtigkeit dieser Materialien in den unterschiedlichsten Bereichen des Alltags [Ceresana15]. Neben der Synthese bzw. der Gewinnung neuer Polymere (zum Beispiel Biopolymere), dem Recycling von Kunststoffen, der Herstellung von neuen Polymerblends und der Zugabe von neuartigen Füllstoffen steht vor allem die Erschließung neuer Anwendungsfelder, besonders im asiatischen Raum, im Fokus der Entwicklungsarbeiten. Im Bereich der Füllstoffe führen die klassisch-etablierten Mikro- und Makrofüllstoffe wie beispielsweise Kreide, Talk oder Glasfasern meist zu einer Erhöhung von Steifigkeit und Festigkeit, jedoch geht damit eine signifikante Abnahme der Bruchzähigkeit und Transparenz einher, was das Anwendungsspektrum in anderer Weise limitiert [Mittal09]. Besonders kritisch wird es, wenn es sich bei der Modifizierung um relativ spröde Thermoplasten mit vergleichsweise geringer Bruchzähigkeit handelt, wie das in der Arbeit verwendete Polymethylmethacrylat (PMMA). In diesen Fällen müssen zum Maßschneidern des Kunststoffes Füllstoffe zum Einsatz kommen, die die Bruchzähigkeit nicht beeinträchtigen oder bestenfalls sogar weiter steigern.

Besonders geeignet sind die sogenannten Nanopartikel (griechisch: nanos = Zwerg), die seit geraumer Zeit sowohl in der akademischen Welt als auch in der Industrielwelt auf reges Interesse gestoßen und für innovative Entwicklungen kaum mehr wegzudenken sind. Aufgrund ihrer verschwindend geringen Größe von nur einem milliardsten Teil eines Meters bringen diese Nanofüllstoffe ein riesiges Potential mit sich, welches sich unter anderem im Bereich Kunststoffe bereits als sehr wirksam erwiesen hat. Nanofüllstoffe können bei geringen Konzentrationen (< 10 Gew.-%) die Eigenschaften von Werkstoffen drastisch verbessern und führen bei optimaler Dispergierung nicht zu einer Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften, was vor allem im Verpackungsbereich eine große Rolle spielt.

Eine Beurteilung der am häufigsten verwendeten Nanopartikel hinsichtlich Preis, Verfügbarkeit und Aspektverhältnis wurde in Tabelle 1 vorgenommen. Dabei stechen die natürlichen Schichtsilikate besonders hervor, da diese günstig sind, in großen Mengen zur Verfügung stehen und zudem ein hohes Aspektverhältnis aufweisen. Des Weiteren eignen sich Schichtsilikate nicht nur als ideale Verstärkungstoffe, sondern besitzen auch das Potential die Flammschutz-

und Barriereigenschaften eines Polymers signifikant zu verbessern [Paul08] [Thostenson05] [Alexandre00] [Gilman99].

Tabelle 1: Beurteilung der am häufigsten verwendeten Nanofüllstoffe hinsichtlich Preis, Verfügbarkeit und Aspektverhältnis

	Halloysite	CNTs	Schichtsilikate	Graphene	SiO ₂	Ruß
Preis	+	-	+	-	+	+
Verfügbarkeit	+	-	+	-	+	+
Aspektverhältnis	-	+	+	+	-	-

Bereits in den späten 1980ern wurde das Potential natürlicher Schichtsilikate in einer polymeren Matrix durch die Toyota Central R&D Labs, Inc. aufgezeigt und seitdem sind den Nanokompositen auf Basis von Schichtsilikaten eine stetig wachsende Aufmerksamkeit zuteilgeworden [Okada87]. Im Jahr 2015 nahmen schichtsilikatbasierte Nanokomposite einen Marktanteil von 60 % am weltweiten Nanokomposit-Verbrauch ein und führten somit die Rangfolge an. Im Vergleich dazu lag der Marktanteil von CNT-basierten Nanokompositen unter 10 % [BBC12]. In den nächsten Jahren wird nicht nur ein weiteres Wachstum des Nanokomposit-Verbrauchs erwartet (Abbildung 1), sondern auch eine weitere Steigerung des Marktanteils von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen. Studien gehen von einer jährlichen Wachstumsrate von 11,4 % aus [Plastemart16].

Nanokompositverbrauch [Kilotonnen]

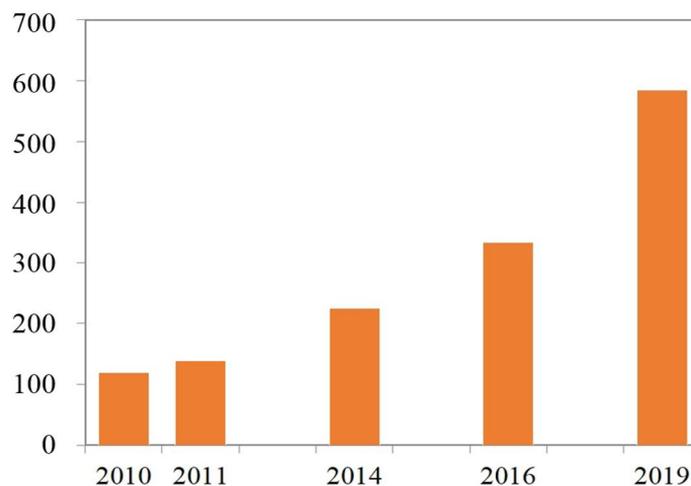


Abbildung 1: Weltweiter Verbrauch an Nanokompositen aus den Jahren 2010 bis 2014 mit prognostizierten Werten bis 2019 (in Anlehnung an [BCC12] [Plastemart16])

Die Hauptanwendungsbereiche (s. Abbildung 2) von Schichtsilikatbasierten Polymer-Nanokompositen liegen im Verpackungs- (Barrierewirkung), Automobil- (mechanische Verstärkung), Flammenschutz- und Elektrik- und Elektronikbereich (elektrische Isolation) [Sanchez10].



Abbildung 2: Übersicht über Anwendungsgebiete von Schichtsilikat-Nanokompositen (in Anlehnung an [Sanchez10])

Der Verpackungssektor war der erste Bereich, der Schichtsilikat-Nanokomposite aufgrund der hervorragenden Barriereigenschaften eingesetzt hat und führt mit 25 % die Rangliste des Nanokomposit-Verbrauches an [Technavio16]. Im Bereich des Flammenschutzes werden Schichtsilikate hauptsächlich in Kabelummantelungen eingesetzt, meist aber in Kombination mit einem halogenierten Flammenschutzmittel. Der Automobilsektor ist der am schnellsten wachsende Bereich. Anfangs wurden Einstiegshilfen des GMC Safari als Schichtsilikat-Nanokomposit auf dem Markt angeboten, die eine höhere Steifigkeit, Kratzfestigkeit und ein besseres Tieftemperaturverhalten im Vergleich zum reinen Polymer aufwiesen [Ottaviani99]. Nach und nach fanden immer mehr Bauteile (zum Beispiel Seitenwandverkleidung, Kraftstofftank) Einzug in den Automobilsektor. In den letzten Jahren hat die intensive Forschung an Elektrofahrzeugen die Nachfrage an Schichtsilikat-Nanokompositen als Leichtbauwerkstoffe signifikant erhöht. Es werden neue Anwendungsbereiche in der Automobilproduktion erwartet, wie Karosserieteile, Scheiben und Motorenabdeckungen.

1.1 Motivation

Der Großteil der eingesetzten Schichtsilikate ist natürlichen Ursprungs und wird durch Aufbereitung und Reinigung aus Lagerstättentonen (z.B. Bentonitgesteinen) gewonnen, woraus eine hohe Verfügbarkeit und ein geringer Preis resultieren. Aus mechanischer Sicht gibt es jedoch einen maßgeblichen Nachteil der natürlichen Schichtsilikate, da diese in spröden thermoplastischen Matrizen wie Polymethylmethacrylat oder Polystyrol meist nur eine Erhöhung der Steifigkeit mit sich bringen. Die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Bruchzähigkeit werden hingegen signifikant reduziert (s. Abbildung 3), was das Einsatzspektrum solcher Nanokomposite limitiert [Fornes01] [Cho01] [Cadene05] [Liaw08] [Tiwari08] [Wu11].

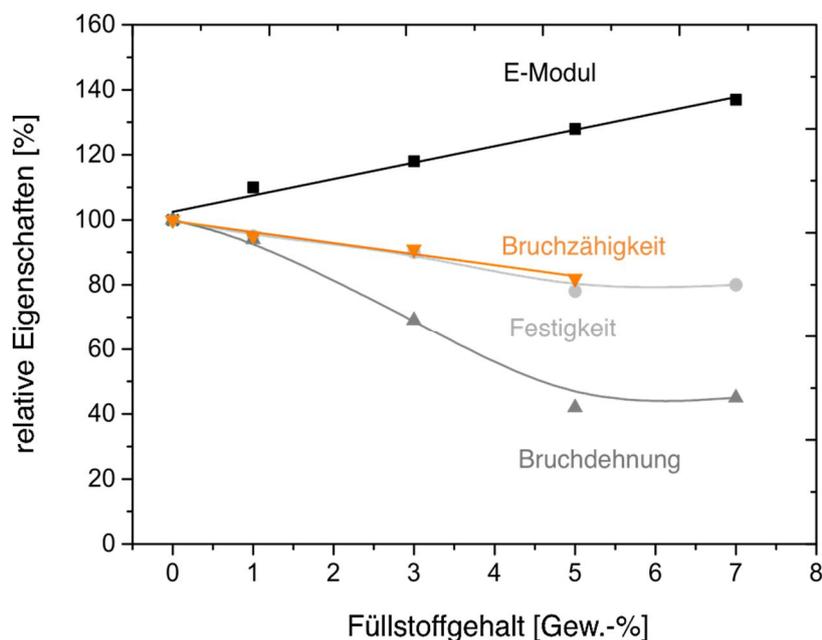


Abbildung 3: Relative Eigenschaften von PMMA-Nanokompositen auf Basis von natürlichen Schichtsilikaten (in Anlehnung an [Liaw08] [Tiwari08])

Als Grund für die Reduktion der Bruchzähigkeit wird in der Literatur oft eine unzureichende Dispergierung genannt, die sich aufgrund von Verunreinigungen wie Quarz oder Eisen- und Aluminiumoxide ergibt, die als Bindemittel wirken und somit die Desaggregation und Exfolierung/Delaminierung der Taktoiden beim Dispergierschritt behindern [Köster96]. Jedoch konnte von Lietz gezeigt werden, dass mit zunehmender Dispergiergüte der Schichtsilikate, das heißt von aggregiert über interkaliert bis exfoliert, die Bruchzähigkeit von Polystyrol stetig sinkt [Lietz11]. Somit ist eine Optimierung der Dispergierung alleine nicht zielführend für die gleichzeitige Steigerung von Steifigkeit und Zähigkeit, was aber für viele technische Anwendungen von großer Wichtigkeit ist.

Daher kommen in dieser Arbeit zum ersten Mal synthetische Schichtsilikate zur Verstärkung einer spröden thermoplastischen Matrix zum Einsatz. Diese maßgeschneiderten Nanofüllstoffe sind den natürlichen Schichtsilikaten in diversen Eigenschaften überlegen. Während die natürlichen Schichtsilikate eine begrenzte laterale Ausdehnung von < 350 nm und Aspektverhältnisse < 50 aufweisen, besitzen die neuartigen Schichtsilikate (Schichtsilikate der zweiten Generation, synth. Hektorite) extrem hohe laterale Ausdehnungen von bis zu $7 \mu\text{m}$ und Aspektverhältnisse bis zu 600. Da die mechanischen Eigenschaften von Polymeren sowohl von der Partikelgröße, als auch vom Aspektverhältnis beeinflusst werden, wird im Fall der Schichtsilikate der zweiten Generation eine deutliche Eigenschaftsverbesserung im Vergleich zu den natürlichen Schichtsilikaten erwartet.

Weitere Nachteile der natürlichen Schichtsilikate sind das Vorhandensein amorpher Bindemittel und Inhomogenitäten in der Ladungsdichte, die zu Gitterfehlern und einer geringeren Restquellung führen. Dieses uneinheitliche intrakristalline Reaktionsvermögen resultiert in einer suboptimalen Dispergierung. Bei den Schichtsilikaten der zweiten Generation kann die Quellfähigkeit kontrolliert und gezielt eingestellt werden. Durch Ionenaustausch kann die Scherfestigkeit innerhalb eines Taktoids, einem Teilchen mit paralleler Stapelung von Silikatschichten mit definiertem Schichtabstand, angepasst werden [Ziadeh12] [Möller10]. Durch eine scherstabile Verbrückung mehrerer Einzellamellen wird ein glimmer-ähnliches Material mit hoher intrinsischer Steifigkeit erhalten, das keine intrakristalline Reaktivität mehr zeigt und somit für Wasser- sowie organische Moleküle nicht mehr zugänglich ist. Es wird erwartet, dass dadurch ein hohes Verstärkungspotential in der Polymermatrix gegeben ist.

1.2 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es, die mechanischen Eigenschaften von Polymethylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von 273 kg/mol als Modellmatrix für einen spröden Thermoplasten mithilfe der Schichtsilikate der zweiten Generation dahingehend maßzuschneidern, dass eine **gleichzeitige Steigerung von Steifigkeit und Zähigkeit** erreicht wird. Die **mikromechanische Wirkungsweise** der Schichtsilikate soll durch Analyse der Bruchflächen bestimmt und mit **füllstoffspezifischen Eigenschaften** (laterale Ausdehnung, Aspektverhältnis, etc.) korreliert werden. Um diese Korrelation zu ermöglichen, wird ein natürliches Schichtsilikat als **Benchmark** verwendet, dessen Eigenschaften sich von denen der Schichtsilikate der zweiten Generation signifikant unterscheiden. Dabei gilt es zu analysieren, welchen Einfluss

die natürlichen Schichtsilikate auf die Polymereigenschaften haben und welches **Deformations- und Bruchverhalten** die dazugehörigen Nanokomposite aufweisen.

Basierend auf dem übergeordneten Ziel ergibt sich im Rahmen dieser Arbeit folgende Vorgehensweise:

- 1) Analyse der spezifischen Eigenschaften beider Schichtsilikattypen (synth. Hektorit und Bentone® 38) mit dem Ziel, die Unterschiede und im späteren Verlauf der Arbeit die mikromechanische Wirkungsweise aufzuzeigen
- 2) Optimierung des Einarbeitungsprozesses mit dem Ziel eine hohe Dispergiertüte und somit eine maximal mögliche spezifische Grenzfläche zwischen Nanofüllstoff und Polymermatrix zu erreichen
- 3) Optimierung der Füllstoffoberfläche durch systematische Oberflächenmodifikation mit dem Ziel eine hohe Füllstoff/Matrix-Anbindung und somit eine effektive Lastübertragung zu generieren
- 4) Systematische Untersuchung von rheologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite mit dem Ziel die mikromechanische Wirkungsweise beider Schichtsilikattypen zu bestimmen und mit den füllstoffspezifischen Eigenschaften zu korrelieren
- 5) Gewichtung spezifischer Füllstoffeigenschaften hinsichtlich deren Effekt auf die Nanokompositeigenschaften mit dem Ziel die signifikantesten Aspekte eines Nanofüllstoffes aufzuzeigen, die zur gleichzeitigen Steigerung von Steifigkeit und Zähigkeit eines spröden Thermoplasten beitragen

Die Struktur der Arbeit ist zur Veranschaulichung in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Strategie der vorliegenden Arbeit

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Im folgenden Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über das verwendete Matrixmaterial PMMA gegeben und detailliert auf das Deformations- und Bruchverhalten dieses amorphen Thermoplasten eingegangen. Im zweiten Teil werden die Schichtsilikate der ersten und zweiten Generation eingeführt und eine kurze Zusammenfassung über die gängigen Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen und deren Morphologie gegeben. Anschließend wird der Effekt von Schichtsilikaten auf ausgewählte Eigenschaften von amorphen spröden Thermoplasten analysiert. Dabei wird besonders auf die mechanischen Eigenschaften und auf die stattfindenden Bruchmechanismen eingegangen. Erste Ergebnisse zu Nanokompositen auf Basis der Schichtsilikate der zweiten Generation werden ebenfalls aufgezeigt.

2.1 Polymethylmethacrylat

Polymethylmethacrylat (PMMA), umgangssprachlich auch Plexiglas genannt, gehört zu der Gruppe der technischen Kunststoffe und wird in dieser Arbeit als Modellsystem zur Herstellung der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite verwendet. Aufgrund seiner amorphen Struktur bietet PMMA den Vorteil, dass der Einfluss der neuartigen Schichtsilikate auf die Eigenschaften direkt analysiert werden kann, ohne Auswirkungen auf die Kristallstruktur betrachten zu müssen. Des Weiteren ist PMMA in gängigen Lösungsmitteln löslich, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, die Nanokomposite mittels unterschiedlicher Verfahren herzustellen (s. 2.4.1 Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen).

2.1.1 Herstellung

Im Jahre 1928 wurde die Herstellung von PMMA nach langjähriger und intensiver Forschung von Otto Röhm patentiert. 1933 begann die industrielle Herstellung bei der Firma Röhm & Haas (heute: Degussa) und das Material wurde unter dem Handelsnamen Plexiglas® vertrieben [Elsner12]. Die großtechnische Herstellung von PMMA erfolgt über radikalische Polymerisation mittels verschiedener Methoden: Masse-, Emulsions- sowie Suspensionspolymerisation. Mittels Massepolymerisation können hochmolekulare PMMA-Typen synthetisiert werden, welche anschließend zur Herstellung von gegossenen Halbzeugen verwendet werden, die sehr gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Oberflächengüte aufweisen. Mittels Emulsions-

und Suspensionspolymerisation werden Extrusions- und Spritzgusstypen unterschiedlicher Molekulargewichte hergestellt.

2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Es ist allgemein bekannt, dass die Eigenschaften eines Polymers maßgeblich durch den molekularen Aufbau bestimmt werden. So weist PMMA bedingt durch seine chemische Struktur (s. Abbildung 5) eine Vielzahl von positiven Eigenschaften auf:

- Hohe Steifigkeit und Härte
- Hohe Kratzfestigkeit
- Sehr gute optische Eigenschaften
- Hohe Wärmeformbeständigkeit
- Hohe Witterungsbeständigkeit

Jedoch gibt es auch Eigenschaften, die die Anwendung des Werkstoffes in einigen Gebieten einschränken. Dazu gehören:

- Hohe Sprödigkeit
- Neigung zu Spannungsrisssbildung
- Begrenzte Chemikalienbeständigkeit

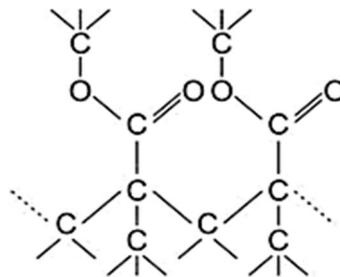


Abbildung 5: Chemische Strukturformel von Polymethylmethacrylat [Sauer16]

Aufgrund seiner Eigenschaften wird PMMA v.a. im Bauwesen, im Transportsektor und in der Lichttechnik eingesetzt (s. Abbildung 6) [Ackermann14]. Die Überdachung des Münchner Olympiastadions ist ein gutes Beispiel für die hohe Witterungsbeständigkeit des PMMA. Der Einsatz im Freien führt selbst nach mehreren Jahrzehnten nicht zum Vergilben oder zur Trübung der PMMA-Bauteile. Die hervorragende Beständigkeit gegenüber Witterung, Licht und UV-Strahlung wird durch die Methyl-Gruppen in α -Stellung (s. Abbildung 5) gegeben, die für

die Widerstandsfähigkeit gegen Photoabbau verantwortlich sind [Chemapagia]. Somit ist PMMA ein vielversprechender Kandidat für Anwendungen im Gartenbau (Treibhäuser), Bauwesen (Verglasungen, Abdichtung von Balkonen, etc.), Automobilsektor (Blinker- und Rückleuchten) und in der Lichttechnik (Leuchtwerbung, Schauglas).



Abbildung 6: Anwendungsbeispiele für PMMA [1][2][3]

Die ausgezeichneten optischen Eigenschaften (bedingt u.a. durch das Fehlen von kristallinen Bereichen) und ein gutes Schleif- und Polierverhalten machen PMMA zu einem hervorragenden Kandidaten für Mineralglasersatz. So findet es Anwendungen als leichtgewichtige Lupen, Prismen, Brillengläser und Linsen. PMMA gilt als sehr kratzfest unter den Kunststoffen, erreicht jedoch nicht die Kratzfestigkeit von Silikatglas.

Die maximale Gebrauchstemperatur liegt bei einer Dauerbelastung zwischen 65 bis 90 °C, bei kurzzeitiger Belastung zwischen 85 bis 100 °C.

Die hohe Sperrigkeit der Reste (s. Abbildung 5) verhindert ein Abgleiten der Polymerketten bei Zugbeanspruchung, wodurch die hohe Steifigkeit und Festigkeit, aber auch die hohe Sprödigkeit bestimmt wird. Auf das Deformations- und Bruchverhalten wird im Folgenden näher eingegangen.

2.1.3 Deformations- und Bruchverhalten

Das Deformations- und Bruchverhalten von PMMA ähnelt stark dem des Polystyrols. Unter Zugbeanspruchung ist das Deformationsvermögen der Makromoleküle durch die sperrigen Seitenketten stark eingeschränkt, ein Abgleiten der Molekülketten wird weitestgehend verhindert [Michler92]. Das bedeutet, dass die Kraft, die zum Abgleiten der Molekülketten nötig ist (Fließspannung, σ_F), größer ist als die Bindungskräfte in der Molekülkette (Bruchspannung, σ_B). Es ergibt sich ein weitgehend lineares Spannungs-Dehnungsdiagramm mit wenig plastischer Deformation und dem typischen Sprödbbruchverhalten (vgl. Abbildung 7).

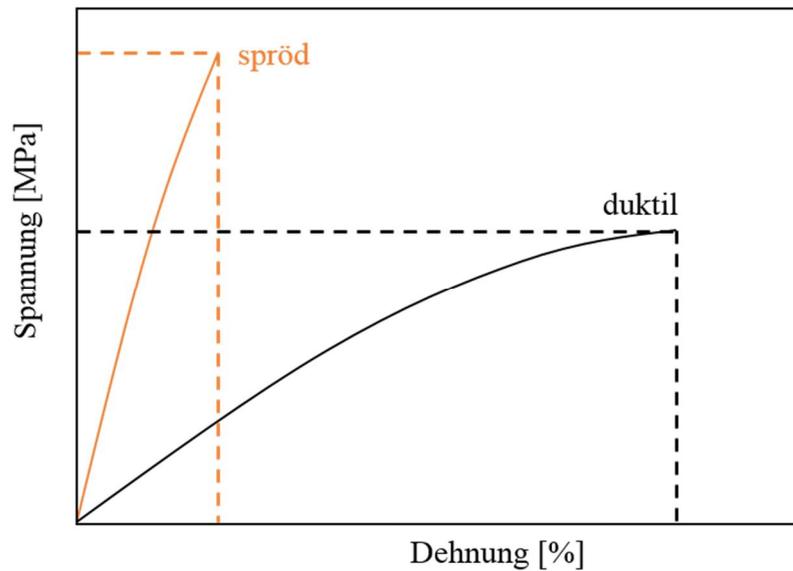


Abbildung 7: Schematisches Spannungs-Dehnungsdiagramm eines Zugversuches für ein sprödes und ein duktileres Materialverhalten

Das Versagen unter Zugbelastung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Unmittelbar vor dem Bruch tritt Crazebildung an Fehlstellen im Material auf. Crazebildung ist der dominierende Deformationsmechanismus des PMMA und stellt eine lokal begrenzte Deformation im Material dar. Die Entstehung der crazes erfolgt senkrecht zur Belastungsrichtung. Mit zunehmender Belastung erfolgt ein Wachstum der crazes in Belastungsrichtung mit anschließender Rissinitiierung. Der Riss entsteht im Bereich der Fehlstelle im Material und verläuft zunächst mit geringer Wachstumsgeschwindigkeit durch das besonders stark gestreckte Material in der crazemitte. Da der Übergangsbereich vom stark gestreckten zum ungestreckten Material ebenfalls als Schwachstelle fungiert, springt der Riss kurz vor dem Versagen der Probe (bei hohen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten) zwischen den Übergangsbereichen hin und her. Diese Struktur wird als Mackerel-Struktur bezeichnet [Michler92] [Michler12]. Letztendlich resultiert ein Versagen des Materials ohne große plastische Deformation und Energiedissipation.

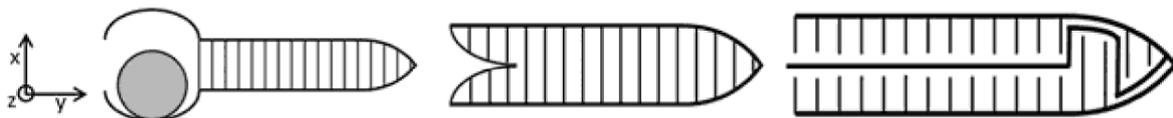


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Versagensablaufs von PMMA bei Belastung in x-Richtung; zu sehen ist Crazebildung an Fehlstellen, Crazewachstum mit Rissinitiierung und Rissausbreitung [Sauer16]

Dieses Verhalten ist auch bei bruchmechanischen Untersuchungen im Mode I zu beobachten, da hier das Material ebenfalls auf Zug belastet wird. So ergibt sich ein für Thermoplaste vergleichbar niedriger K_{Ic} -Wert mit lokal begrenzter plastischer Deformation.

Unter Druckbelastung ist hingegen eine duktile Verformung über Scherprozesse möglich. Die Molekülketten können in diesem Fall aneinander vorbeigleiten, wodurch größere Verformungen und somit mehr plastische Deformation möglich sind. Ähnliches Verhalten wird unter Zugbeanspruchung bei erhöhter Prüftemperatur erreicht. Die erhöhte Kettenmobilität nahe der Glasübergangstemperatur ermöglicht höhere Deformationen des Materials, wodurch neben Crazebildung auch Scherdeformation auftreten kann. Das Material unterliegt bei erhöhter Prüftemperatur einer großen plastischen Deformation bevor es zum Versagen kommt. In diesem Fall wird die Fließspannung herabgesetzt und liegt unterhalb der Bruchspannung.

2.2 Nanofüllstoffe

Nanofüllstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie in mindestens einer Dimension < 100 nm sind. Wie in Abbildung 9 gezeigt, lassen sich die Nanofüllstoffe in drei Klassen einteilen.

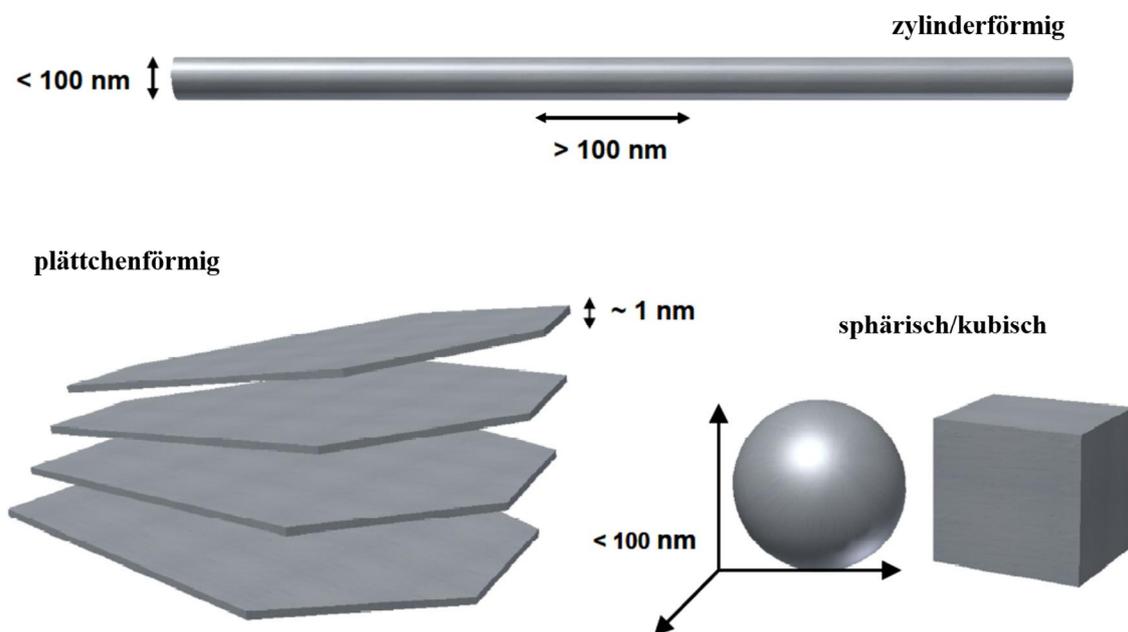


Abbildung 9: Klassen von Nanofüllstoffen eingeteilt nach Geometrie (in Anlehnung an [Haase12])

Sphärische Partikel, wie zum Beispiel Ruß oder Silica weisen in alle drei Raumrichtungen Dimensionen im Nanometerbereich auf. Diese besitzen im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen eine hohe spezifische Oberfläche, weisen aber ein Aspektverhältnis (Länge zu Durch-

messer, L/D) von lediglich 1 auf und werden in höheren Konzentrationen (10 - 30 Gew.-%) im Vergleich zu anderen Nanofüllstoffklassen eingesetzt. Diese sind besonders zur Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit geeignet. Typische Anwendungsfelder für Silica-Nanopartikel sind Displaylacke, Ruß-Nanopartikel kommen überwiegend in Autoreifen zum Einsatz.

Stäbchenförmige oder faserförmige Nanofüllstoffe, wie zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) oder Halloysite besitzen in zwei Dimensionen nanoskalige Abmessungen und können abhängig von ihrer Länge Aspektverhältnisse > 100 erreichen. CNTs werden zum Beispiel eingesetzt, um Polymere elektrisch leitfähig zu machen. Bei sehr hoher Dispergiergüte sind hierfür aufgrund des hohen Aspektverhältnisses Konzentrationen < 1 Gew.-% ausreichend um den Perkolationsschwellwert zu überschreiten.

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsilikate gehören wie Graphen zu den plättchenförmigen Nanofüllstoffen und werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

2.3 Schichtsilikate

Schichtsilikate besitzen lediglich in einer Dimension nanoskaligen Charakter. Sie eignen sich nicht nur zur mechanischen Verstärkung von Polymeren, sondern führen auch zu einer signifikanten Verbesserung der Barriereigenschaften und des Brandverhaltens. Bedingt durch ihre plättchenförmige Struktur und dem hohem Aspektverhältnis verlängert sich der Diffusionsweg, den ein Permeat zum Durchdringen des Materials zurücklegen muss, wodurch die Permeabilität signifikant reduziert wird. Hinsichtlich des Brandverhaltens wird eine Verbesserung erzielt, da die Schichtsilikate bei der thermischen Zersetzung der Matrix eine intumeszierende Schicht an der Materialoberfläche bilden, die den Stoff- und Energietransport einschränken und so einen schnellen Abbrand verhindert. Aufgrund der genannten Eigenschaften werden Schichtsilikate kommerziell in Kabelummantelungen oder in Verpackungsmaterialien eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl Schichtsilikate der ersten Generation (Hauptbestandteil: Montmorillonit; MMT) als auch der zweiten Generation (synth. Hektorit) zur Modifizierung von PMMA verwendet. Bevor genauer auf die unterschiedlichen Generationen der Schichtsilikate eingegangen wird, werden die Struktur und die Klassifizierung dieser Nanofüllstoffe sowie die organische Modifizierung beschrieben.

2.3.1 Struktureller Aufbau und Klassifizierung

Der strukturelle Aufbau einer einzelnen Silikatschicht basiert auf $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern. Die Tetraederschicht besteht aus zentralen Siliziumatomen, um die tetraedrisch Sauerstoffatome gebunden sind. In der Oktaederschicht sind Metalle (M) wie zum Beispiel Aluminium oktaedrisch von acht Sauerstoffatomen umgeben. Die Anzahl und Anordnung der Schichten bestimmt die Klasse der Schichtsilikate.

Es wird zwischen Zweischichttonmineralen (1:1 Schichtsilikate) und Dreischichttonmineralen (2:1 Schichtsilikate) unterschieden. Die Schichten der 1:1 Schichtsilikate bestehen aus je einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht, die sich die Sauerstoffatome teilen. Die einzelnen, ungeladenen Schichten werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Der Zwischenschichtabstand beträgt ca. 0,7 nm [Bigatti06]. Ein Beispiel hierfür ist der Kaolinit.

Sowohl der MMT, als auch der neuartige synth. Hektorit gehören zu der Klasse der 2:1 Schichtsilikate, auch 2:1 Phyllosilikate genannt. Diese bestehen aus einer Oktaederschicht, die von zwei Tetraederschichten umschlossen ist und sich mit diesen die Sauerstoffatome teilt (Abbildung 10).

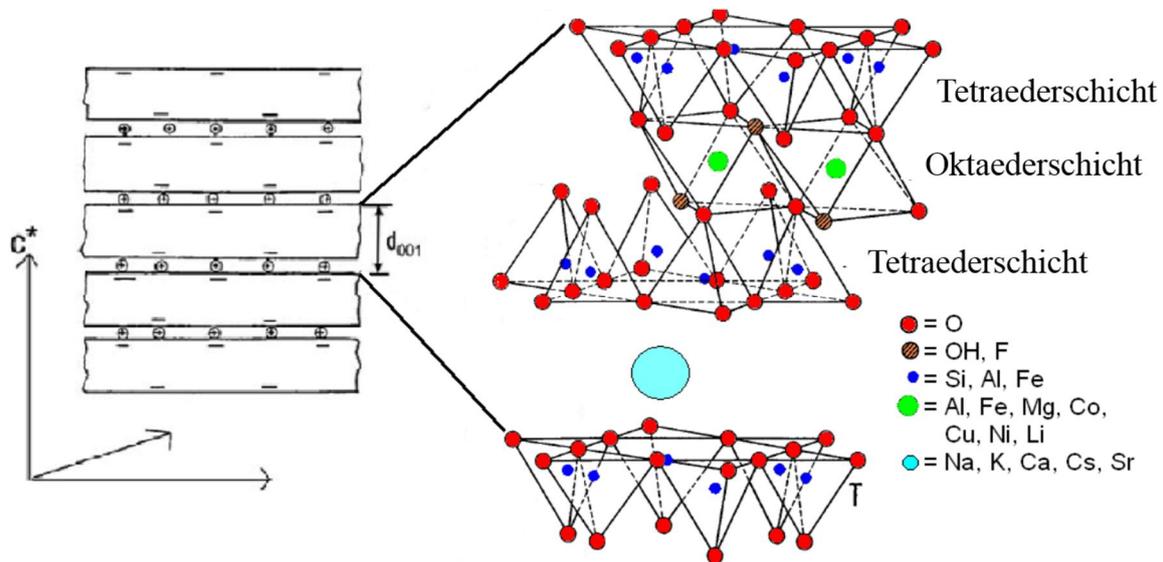


Abbildung 10: Struktureller Aufbau von 2:1 Schichtsilikaten [Jasmund93]

Treten isomorphe Substitutionen der Metallionen auf, wobei Si^{4+} in der Tetraederschicht teilweise durch Al^{3+} oder Al^{3+} in der Oktaederschicht teilweise durch Mg^{2+} ersetzt wird entsteht eine permanente negative Überschussladung an der Plättchenoberfläche [Jammund93]. Diese Ladung wird als Schichtladung ξ bezeichnet und spiegelt sich als messbare Größe in der

Kationenaustauschkapazität (CEC; cation exchange capacity) wider. Diese korreliert mit der Anzahl an vorhandenen Zwischenschichtkationen und wird in meq/100 g angegeben. Im Fall von MMT liegt diese zwischen 70 und 120 meq/100 g.

Die Schichtladung wird dadurch kompensiert, dass sich Kationen zwischen zwei Schichten als sogenannte Zwischenschichtkationen einlagern (s. Abbildung 10). Die Schichten der 2:1 Schichtsilikate werden somit neben Van-der-Waals-Kräften und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten. Der Schichtabstand ist abhängig von der Schichtladung und dem Zwischenschichtkation und liegt zwischen 0,9 und 1,8 nm.

Anhand der Schichtladung kann eine grobe Einteilung der 2:1 Schichtsilikate in Untergruppen erfolgen (s. Tabelle 2). Die wichtigste Untergruppe stellen die Smectite dar, die neben den Vermiculiten zu den quellfähigen Schichtsilikaten zählen. Der in dieser Arbeit verwendete MMT sowie der synth. Hektorit gehören beide der Gruppe der Smectite an [Bailey84].

Tabelle 2: Unterteilung von Schichtsilikaten in Untergruppen nach [Jasmund93]

Schichttyp	Schichtladung pro Si_4O_{10}	Oktaederschicht	Untergruppe	Beispiel
1:1	$\xi = 0$	dioktaedrisch	Kaoline	Kaolinit
		trioktaedrisch	Serpentine	Antigorit
2:1	$\xi = 0$	dioktaedrisch	Pyrophyllit	Pyrophyllit
		trioktaedrisch	Talk	Talk
	$\xi = 0,2 - 0,6$	dioktaedrisch	Smectite	Montmorillonit
		trioktaedrisch		Hektorit
	$\xi = 0,6 - 0,9$	dioktaedrisch	Vermiculite	-
		trioktaedrisch		-
	$\xi = 1$	dioktaedrisch	Glimmer	Muskovit
		trioktaedrisch		Biotit
	$\xi = 2$	dioktaedrisch	Sprödglimmer	Margarit

Neben der Klassifizierung der Schichtsilikate in Zweischicht- bzw. Dreischichttonminerale sowie hinsichtlich der Schichtladung, erfolgt auch eine Unterscheidung in dioktaedrische bzw. trioktaedrische Schichtsilikate (s. Tabelle 2). Die Unterteilung beruht auf der Wertigkeit der Kationen in den Oktaederlücken. In trioktaedrischen Schichtsilikaten wie beispielsweise im

Hektorit sind mono- und divalente Kationen vorhanden, während dioktaedrische Schichtsilikate wie MMT di- und trivalente Kationen aufweisen.

2.3.2 Organische Modifizierung

Wie bereits erwähnt wird die permanente negative Überschussladung der Smectite durch hydratisierte anorganische Kationen kompensiert, was dem Schichtsilikat einen polaren Charakter verleiht. Dies führt dazu, dass es zu großen Unterschieden in der Grenzflächenspannung zwischen dem Schichtsilikat und dem meist unpolaren Polymer kommt. Aufgrund der niedrigen Kompatibilität resultiert ein Nanokomposit mit unzureichender Dispergiergüte (Phasenseparation und Aggregate).

Um die Kompatibilität zu erhöhen und eine ausreichende Dispergiergüte des Nanofüllstoffes im Polymer zu erzielen, muss eine Hydrophobisierung der Schichtsilikate erfolgen. Dies erfolgt meist in wässriger Lösung durch einen Austausch der Zwischenschichtkationen gegen quartäre Alkylammoniumkationen mit Alkylketten der Länge $> C_{12}$ (auch als Organophilierung bezeichnet; Abbildung 11). Neben Alkylammoniumkationen können auch Phosphonium- oder Sulfoniumkationen verwendet werden [Manias01] [Zanetti00].

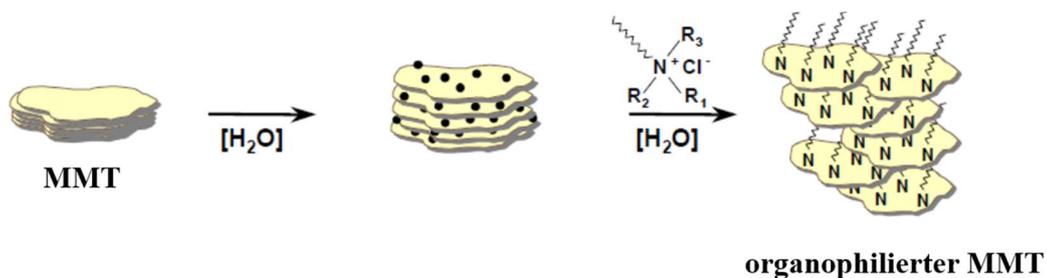


Abbildung 11: Modifikation von MMT durch Kationenaustausch mit quartären Alkylammoniumkationen (Organophilierung des MMT; in Anlehnung an [Hoffmann2000])

Die polaren Gruppen haben die Funktion eines Ankers an der Plättchenoberfläche, während die organischen Reste in den Schichtzwischenraum oder in die Polymermatrix ragen. Hierdurch wird die Grenzflächenspannung der Schichtsilikate gegenüber der Polymermatrix verringert, was ein Schlüsselfaktor für die Herstellung der Nanokomposite ist, da die Kompatibilität mit der Polymermatrix erhöht wird.

Im Fall der natürlichen Schichtsilikate kann zwischen inneren und äußeren Basalflächen eines Taktoids nicht differenziert werden. Dies führt dazu, dass bei der Organophilierung neben den äußeren Basalflächen auch die Zwischenschichten modifiziert werden (vgl. Abbildung 11).

Neben einer verbesserten Kompatibilität wird somit auch eine signifikante Aufweitung des Schichtabstandes von 1 nm auf 2-3 nm und somit eine Verringerung der elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Schichten erreicht. Der Grad der Aufweitung des Schichtabstandes hängt von der beim Kationenaustausch verwendeten Verbindung, deren Kettenlänge und Packungsdichte ab. Je höher der Grad der Schichtaufweitung, desto schwächer werden die kohäsiven Kräfte zwischen den Silikatschichten.

Durch die Schichtaufweitung wird die Exfolierung der Silikatstapel erleichtert. Unter Exfolierung wird die Reduzierung der Dicke der Taktoiden durch Schereintrag verstanden. Ein Taktoid ist ein Teilchen mit paralleler Stapelung von Silikatschichten mit definiertem Schichtabstand. Des Weiteren werden durch die Organophilierung die van-der-Waals-Wechselwirkungen der Zwischenschicht Räume mit den eindringenden Polymerketten stärker, wodurch eine Delaminierung (das heißt die Aufspaltung der Taktoiden in einzelne Silikatschichten) ermöglicht wird.

Im Fall der Schichtsilikate der zweiten Generation wird die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix durch einen speziellen polykationischen Makroinitiator erreicht, der ebenfalls durch Kationenaustausch auf die Oberflächen aufgebracht wird. Im Gegensatz zu den Schichtsilikaten der ersten Generation findet dieser Kationenaustausch selektiv nur an den äußeren Basalflächen statt. Der Grund hierfür liegt in der besonderen Morphologie der Schichtsilikate der zweiten Generation, weshalb nur die äußeren Kationen für den Austausch zugänglich sind. Eine nähere Beschreibung zur Morphologie und dem Kationenaustausch ist im Kapitel „Schichtsilikate der zweiten Generation“ (Kapitel 2.3.4) zu finden.

2.3.3 Schichtsilikate der ersten Generation

Als Schichtsilikate der ersten Generation werden natürlich vorkommende Schichtsilikate bezeichnet, die kommerziell und in großen Mengen erhältlich sind. Diese sind mit ca. 2 Euro/kg im Vergleich zu anderen Nanofüllstoffen relativ preiswert. Der am häufigsten eingesetzte Vertreter der Schichtsilikate der ersten Generation ist Bentonit, ein Tonmineralgemisch vulkanischen Ursprungs, das unter anderem in Süddeutschland, dem Mittelmeerraum und den USA abgebaut wird. Neben dem Hauptbestandteil Montmorillonit (60 - 80 %) enthält dieses Material Begleitminerale wie Quarz, Glimmer, Feldspat und Kalk [Bhattachary08]. Der MMT lässt sich durch verschiedene physikalische Verfahren aus Bentonit isolieren. Für gewöhnlich erfolgt die Aufbereitung auf nasschemischem Weg durch Teilchengrößenfraktionierung. Der Rohstoff wird dabei in Wasser aufgeschlämmt und die grobkörnigen Minerale vom feinkörnigen MMT

(< 20 µm) abgetrennt. Für viele Anwendungen ist diese Aufreinigung jedoch nicht wirtschaftlich und notwendig, so dass Bentonit direkt eingesetzt wird. Anwendungsfelder des Bentonits reichen von Suspensionen für Bohrspülungen (thixotropes Verhalten) über Trocknungsmittel bis hin zum Katzenstreu (hohes Wasser-Adsorptionsvermögen).

Schichtsilikate der ersten Generation weisen aufgrund ihres natürlichen Ursprungs einige Nachteile auf. Ein Nachteil liegt darin, dass die begrenzte laterale Ausdehnung (< 350 nm) zu Beschränkungen im Aspektverhältnis führt. Das maximal erreichbare Aspektverhältnis im Fall einer vollständigen Delaminierung liegt bei 350. Eine vollständige Delaminierung wird jedoch nur in den seltensten Fällen erreicht. Meist liegen Taktoiden mit 8-12 Plättchen vor, wodurch sich ein Aspektverhältnis im Bereich von 30 – 50 ergibt. Die vorhandenen Taktoiden können auch zu Einbußen in den mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite führen. Bei aufgebrachtener Scherbelastung auf den Nanokomposit wirken die Taktoiden als innere Scherebenen und führen zum frühzeitigen Versagen des Werkstoffes.

Der Grund für die unvollständige Delaminierung liegt in den Verunreinigungen wie Hydroxycarbonate und Metalloxide, die als Bindemittel wirken, wodurch die Exfolierung der Taktoiden bei der Schmelzecompoundierung behindert wird. Würde trotz allem eine Delaminierung gelingen, würden die einzelnen Silikatschichten meist aber nicht mehr als starre Plättchen vorliegen, sondern eine hohe Flexibilität aufweisen. Es resultiert eine verringerte intrinsische Steifigkeit der Plättchen. Die dadurch entstehende Krümmung würde das effektive Aspektverhältnis des Schichtsilikates reduzieren. Dies schränkt das Potential der Nanopartikel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, besonders unter Druckbelastung signifikant ein.

Ein weiterer Nachteil der Schichtsilikate der ersten Generation ist die geringe, nicht einstellbare und heterogene Schichtladung. Der Grund liegt in der uneinheitlichen isomorphen Substitution innerhalb einer Silikatschicht bzw. innerhalb eines Taktoids des Naturmaterials [Lagaly71]. Dadurch ergeben sich Variationen in der Grenzflächenstruktur und somit eine heterogene Anbindung an die Polymermatrix.

2.3.4 Schichtsilikate der zweiten Generation

Bei den Schichtsilikaten der zweiten Generation handelt es sich um synthetische, maßgeschneiderte Nanofüllstoffe, die den natürlichen Schichtsilikaten in diversen Aspekten überlegen sind. Die synthetischen Schichtsilikate werden von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu über eine innovative Schmelzsynthese hergestellt, die es ermöglicht die Schichtsilikate im Kilogramm-

Maßstab mit Materialkosten um die 18 Euro/kg zu synthetisieren [Kalo10]. Als Basis dient ein Natrium-Hektorit mit der Summenformel $\text{Na}_{0,6}(\text{Mg}_{2,4}\text{Li}_{0,6}[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2])$. Die optimierte Synthese findet in einem offenen System (Glaskohlenstoffiegel) mit Hilfe eines leistungsfähigen Hochfrequenzofens bei 1265 °C unter Argonfluss statt. Zuvor erfolgte die Synthese in einem geschlossenen Molybdäntiegel und war aufgrund der begrenzten Schichtsilikatausbeute von ca. 30 g mit hohem Kosten- und Zeitaufwand verbunden [Chwalka16].

Die synth. Hektorite weisen nach der Synthese im Vergleich zu den natürlichen Systemen eine um 1-3 Größenordnungen höhere laterale Ausdehnung auf und ermöglichen eine gezielte Einstellung der intrakristallinen Reaktivität. Es besteht die Möglichkeit, die Scherfestigkeit innerhalb eines Taktoids durch Ionenaustausch anzupassen, wodurch das Schichtsilikat für verschiedene Anwendungen maßgeschneidert werden kann.

Mit Kationen hoher Hydratationsenthalpie (Mg-Ionen) kann der Abstand der einzelnen Schichten vergrößert werden und die so erhaltenen scherlabilen Taktoide können durch Aufbringen von Scherkräften in einer Rührwerkskugelmühle auf die gewünschte Höhe exfoliert werden. Die Dicke der Taktoide und damit deren Aspektverhältnis kann anhand der durchgeführten Zyklen in der Kugelmühle eingestellt werden. Neben der Taktoidhöhe wird durch die aufgebrachten Kräfte auch geringfügig die laterale Ausdehnung der Plättchen verringert. Durch diesen Prozess werden Aspektverhältnisse von bis zu 600 erreicht. Durch Austausch mit Kationen kleiner Hydratationsenthalpie (K-Ionen) können die Schichten irreversibel kollabiert werden und somit schersteife, Glimmer-ähnliche Taktoide mit hoher Scherfestigkeit erhalten werden (Abbildung 12) [Ziadeh12] [Möller10]. Das führt dazu, dass diese Glimmer-ähnlichen Taktoide während des Compoundierschrittes nur noch homogen in der Polymermatrix dispergiert aber nicht mehr gleichzeitig desagglomeriert und exfoliert werden müssen. Zudem ist im kollabierten Zustand kein intrakristallines Reaktionsvermögen mehr vorhanden, weshalb das Eindringen von Wasser- sowie von organischen Molekülen verhindert ist. Dadurch findet im Gegensatz zu den Schichtsilikaten der ersten Generation die Organophilierung selektiv nur an den externen Basalflächen statt. Dies führt dazu, dass die benötigte Menge an organischen Modifikatoren drastisch reduziert ist, was wiederum die thermische Stabilität der Schichtsilikate positiv beeinflusst [Fischer12].

Die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix wird durch einen speziellen polykationischen Makroinitiator (s. Abbildung 12) erreicht, der durch Kationenaustausch auf die Oberflächen aufgebracht wird. Der Modifikator wurde am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II,

Universität Bayreuth, synthetisiert und enthält eine Startergruppe, die es ermöglicht in einem *grafting from* Prozess Polymerketten von der Schichtsilikatoberfläche wegwachsen zu lassen.

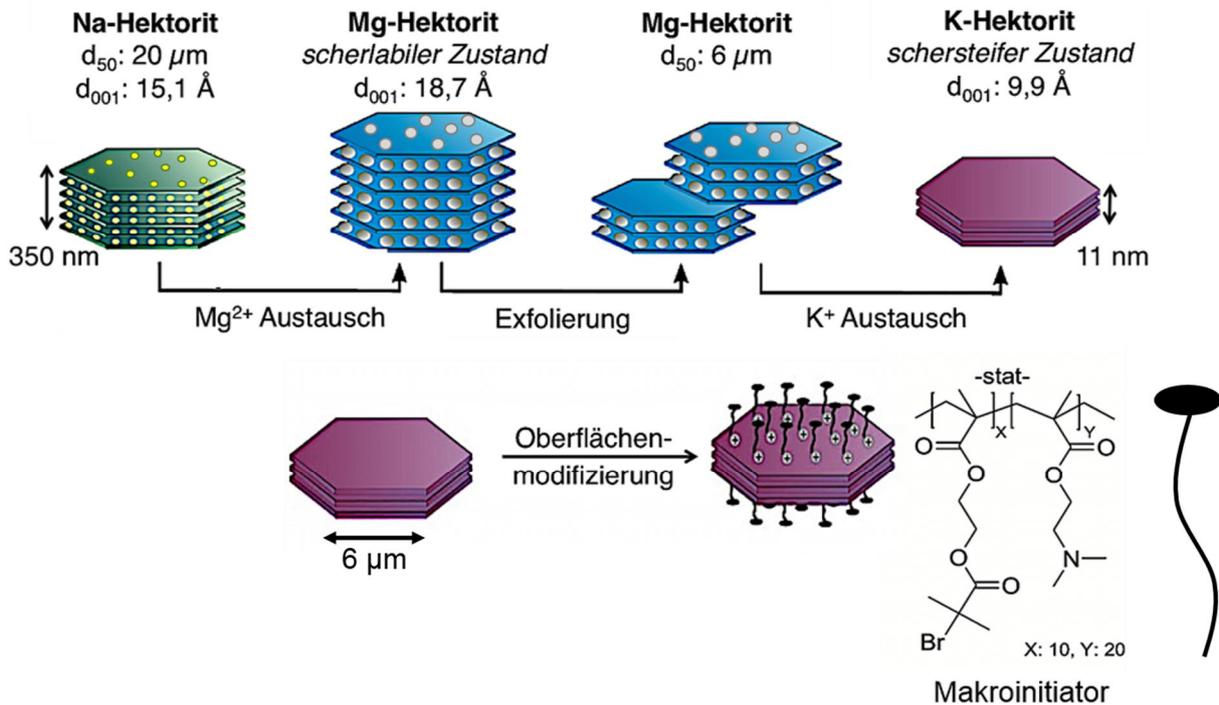


Abbildung 12: Prozessschema zur Optimierung der Schichtsilikate der zweiten Generation in Hinblick auf Anpassung des Aspektverhältnisses, Scherversteifung und Oberflächenmodifizierung sowie der verwendete Oberflächenmodifikator

Mittels einer lebenden Polymerisation werden von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu gezielt PMMA-Ketten unterhalb und oberhalb der kritischen Verschlaufungslänge von der Basalfläche weg synthetisiert (Abbildung 13). Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikat und Matrixpolymer variiert. Es kann der Einfluss der Schichtsilikat-Matrix-Anbindung auf die Dispergiergüte der Schichtsilikate und auf die mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite systematisch untersucht werden.

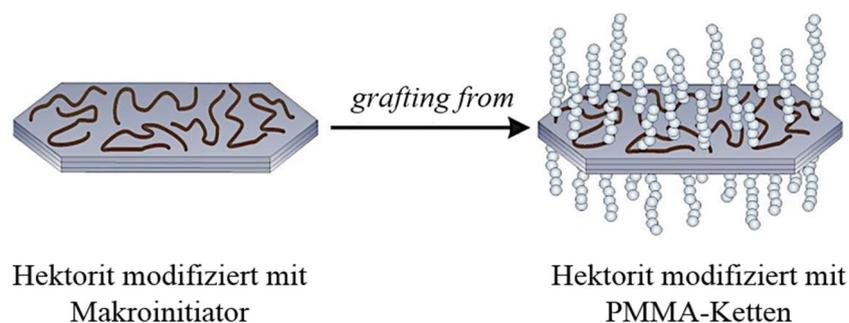


Abbildung 13: Gezielte Modifikation der äußeren Oberflächen mit PMMA-Ketten durch einen *grafting from* Prozess (in Anlehnung an [Ziadeh14.1])

Es lässt sich festhalten, dass es sich bei den neuartigen Schichtsilikaten um besonders vielversprechende Kandidaten für die Modifizierung von PMMA handelt, da neben dem Volumenanteil und der Dispergiertüte auch die laterale Abmessung, das Aspektverhältnis und die mechanischen Kennwerte eines Füllstoffs wichtig sind. Die Schichtsilikate der zweiten Generation bieten den Vorteil, dass sie extrem hohe laterale Ausdehnungen von bis zu 6 μm in Kombination mit enormen Aspektverhältnissen von bis zu 600 besitzen. Zudem weisen sie durch die scherstabile Verbrückung mehrerer Einzellamellen eine höhere intrinsische Steifigkeit auf. In deren Folge ergibt sich ein höheres Verstärkungspotential in der Polymermatrix.

2.4 Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite

Werden Polymere mit Schichtsilikaten gefüllt, deren Abmessung in mindestens einer Dimension $< 100\text{ nm}$ ist, werden diese als Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite bezeichnet. Nanokomposite zeichnen sich dadurch aus, dass in vielen Fällen bereits bei geringen Füllgraden $< 10\text{ Gew.-%}$ eine deutliche Verbesserung der Materialeigenschaften gegenüber dem ungefüllten Polymer erreicht werden. Das Potential wurde bereits vor gut 30 Jahren durch die Toyota Research Group aufgezeigt. Durch die Zugabe von organophilierten Schichtsilikaten zu Polyamid 6 wurde eine signifikante Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften erzielt [Usuki93] [Kojima93]. Die Herstellung der Nanokomposite erfolgte mittels in-situ-Polymerisation von ϵ -Caprolactam (s. 2.4.1 Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen). 1989 wurden erstmals Schichtsilikat-Nanokomposite als Beschichtungsmaterial von Zahnriemen in PKWs eingesetzt, um den Verschleiß zu minimieren und somit die Lebensdauer zu erhöhen. Im Jahr 1993 gelang es Vaia et al. zum ersten Mal Schichtsilikat-Nanokomposite durch direkte Schmelzecompoundierung und somit ohne Verwendung eines Lösungsmittels herzustellen, was v.a. für die Industrie von großer Bedeutung war und dazu führte, dass das neue Forschungsfeld nicht nur von der Wissenschaft, sondern auch von der Industrie enorm verfolgt wurde.

Wesentlich für die Effektivität von Nanofüllstoffen ist ihre große spezifische Oberfläche. Damit diese im Nanokomposit zum Tragen kommt, muss eine hohe Dispergiertüte und homogene Verteilung des Nanofüllstoffs sichergestellt werden. Dies stellt eine Herausforderung dar, da mit der hohen spezifischen Oberfläche eine hohe Tendenz zur Agglomeration einhergeht, wodurch die spezifische Oberfläche und das Aspektverhältnis signifikant reduziert werden. Somit ist die Optimierung des Einarbeitungsprozesses ein Schlüsselfaktor bei der Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen.

Bentonit liegt in seiner Ausgangsform als Teilchenpaket großer Schichtsilikat-Agglomerate vor. Wird es in Wasser überführt, kommt es aufgrund der hervorragenden Wasser-Adsorptionseigenschaften zur Quellung und dadurch zum Herabsetzen der Anziehungskräfte. Das Resultat sind kleine, fein verteilte Schichtsilikat-Aggregate unterschiedlicher Größe (s. Abbildung 14).

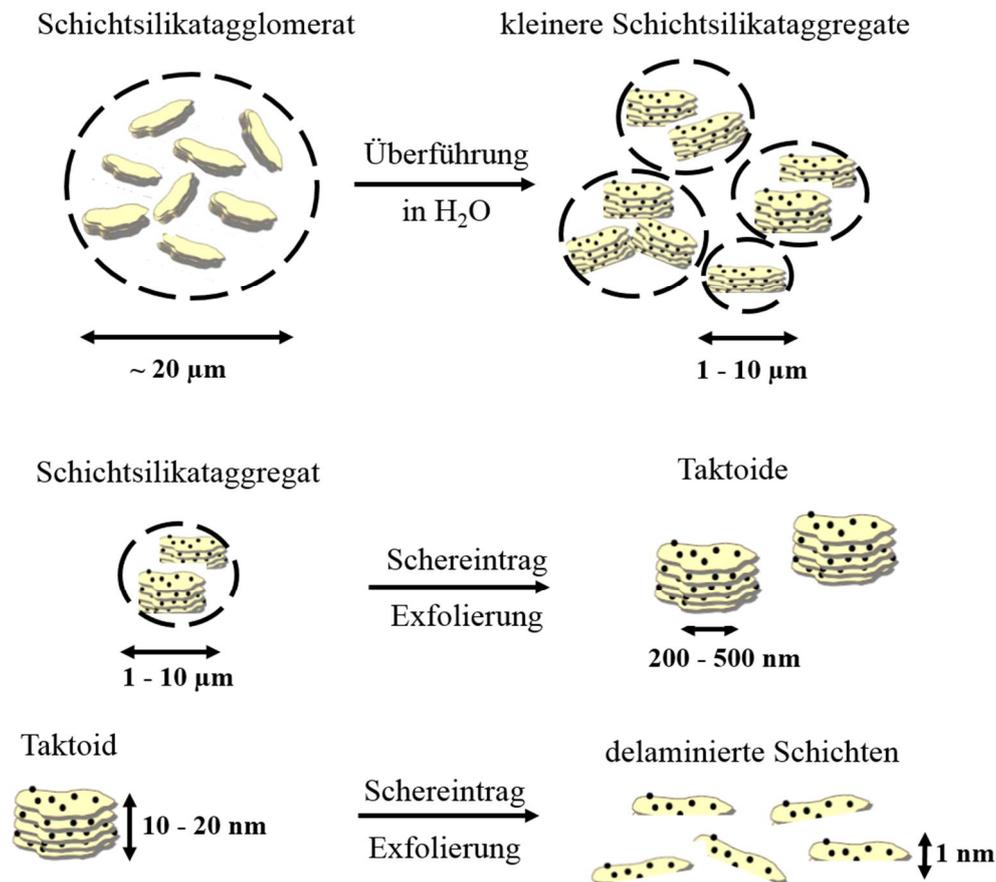


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Überführung eines Bentonitagglomerats in Wasser mit anschließender Exfolierung und Delaminierung durch Schereintrag

Diese können dann durch ausreichenden Energieeintrag zu Taktoiden unterschiedlicher Dicke aufgebrochen werden. Um das volle Potenzial des Nanofüllstoffes ausschöpfen zu können, muss maximales Aspektverhältnis erhalten werden. Dies wird durch Exfolierung der Taktoide in dünnere Stapel mit anschließender Delaminierung in einzelne Schichten erreicht.

2.4.1 Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen

Gegenwärtig gibt es vier wichtige Verfahren zur Herstellung von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen. Diese umfassen die Templat-Synthese mittels Sol-Gel-Technik, die In-Situ

Polymerisation, das *solution blending* und die direkte Schmelzecompoundierung [Mittal09]. Die letzten drei Verfahren sind schematisch in Abbildung 15 dargestellt.

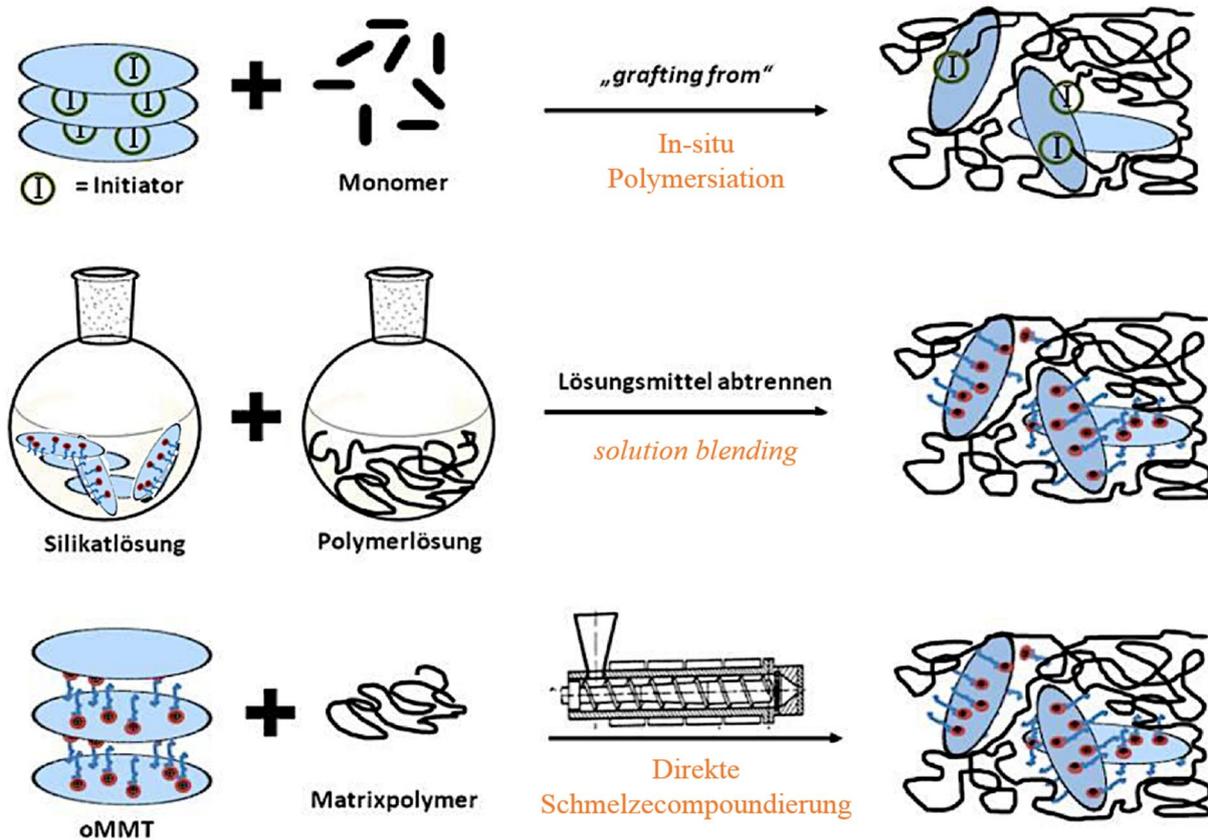


Abbildung 15: Übersicht über Herstellungsverfahren von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen [in Anlehnung an [Nedelcu10]

Die Templat-Synthese ist die am wenigsten verbreitete Methode. Es werden die Schichtsilikate direkt in einer Lösung des Matrixpolymers synthetisiert. Hierfür wird zunächst das als Matrix agierende Polymer zusammen mit den Schichtsilikat-Bausteinen, wie Kieselsol, Magnesiumhydroxidsol und Lithiumfluoridsol, in einem Lösungsmittel gelöst [Gürses15]. Anschließend erfolgt bei hohen Temperaturen (250 °C) im Hydrothermalverfahren die Schichtsilikatsynthese. Die Synthese kann unter anderem durch den pH-Wert, die Temperatur sowie das Verhältnis von Lösungsmittel zu Schichtsilikatbausteinen kontrolliert werden [Gürses15]. Das Polymer unterstützt die Keimbildung und das laterale Wachstum der Silikatplättchen und ist währenddessen zwischen den einzelnen Plättchen eingeschlossen. Mit zunehmendem Wachstum der Plättchen nimmt auch die Neigung zur Aggregation zu, so dass es zu Probleme mit der Dispergierung kommt. Zudem kann das Polymer durch die hohen Temperaturen, die für die Schichtsilikatsynthese nötig sind, thermisch geschädigt werden [Gürses15].

Die älteste Methode zur Herstellung von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen, die bereits von der Toyota Research Group verwendet wurde, stellt die In-Situ Polymerisation dar. Dabei wird das funktionalisierte Schichtsilikat in einem Monomer gequollen. Als Funktionalisierung des Schichtsilikates können entweder reaktive Gruppen oder die für die Polymerisation notwendigen Initiatoren verwendet werden. Aufgrund thermodynamischer Aspekte kommt es zur Interkalierung des Schichtsilikates durch das Monomer. Im Anschluss wird die Polymerisation gestartet, wodurch sich Polymerketten in den Zwischenschichten bilden und die Schichten auseinanderreiben. Vorteilhaft ist, dass diese Methode häufig zu hohen Dispergiertgüten führt. Jedoch handelt es sich hierbei um eine Methode im Labormaßstab und ist für die industrielle Anwendung nicht wirtschaftlich.

Beim *solution blending* wird das Schichtsilikat in einem Lösungsmittel gequollen, d.h. das Lösungsmittel dringt zwischen die Schichten ein und weitet diese auf. Anschließend wird das Polymer in einem passenden Lösungsmittel gelöst und zur Schichtsilikat-Suspension gegeben. Durch die Diffusion des Polymers in die Zwischenschichten erfolgt ein Austausch des Lösungsmittels durch das Polymer. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Verdampfen oder Fällung entfernt. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass sogar Nanokomposite auf Basis von nur schwach polaren oder unpolaren Polymeren mit hohen Dispergiertgüten hergestellt werden können. Es muss jedoch beachtet werden, dass nicht für alle Polymere ein geeignetes Lösungsmittel vorhanden ist und dass sehr große Mengen an Lösungsmittel benötigt werden, was preislich nicht attraktiv ist [Alateyah13]. Wird das Lösungsmittel nicht komplett aus dem Nanokomposit entfernt, fungiert der geringe Lösemittelgehalt im Nanokomposit als Weichmacher, was sich negativ auf thermische und mechanische Eigenschaften auswirken kann [Pavlidou08].

Die Herstellungsmethode mit höchster industrieller Relevanz ist die direkte Schmelzecom-poundierung. Das Polymer wird in einem Extruder aufgeschmolzen und das Schichtsilikat direkt in Pulverform zu dosiert und in der Polymerschmelze dispergiert und verteilt. Die Dispergierung erfolgt durch Diffusionsprozesse, bei denen die Polymerketten in die Zwischenschicht des modifizierten Schichtsilikats eindringen. Um eine gute Dispergierung der Nanopartikel zu erreichen sind lange Verweilzeiten der Schmelze im Extruder sowie sehr hohe Scherkräfte erforderlich. Die benötigten Verweilzeiten sind meist jedoch nicht realisierbar, da sonst eine thermische Schädigung des Polymers eintritt. Je nach Schereintrag, Verweilzeit und Kompatibilität entstehen unterschiedliche Strukturen von phasen-separiert bis interkaliert. Exfolierte Nanokomposite werden mit dieser Methode jedoch selten erreicht. Vorteilhaft sind die einfache,

umweltschonende und wirtschaftliche Herstellung der Nanokomposite mittels bekannter Compoundiertechniken im Großmaßstab.

Da die Scherkräfte bei einer reinen Schmelzecompoundierung jedoch meist nicht ausreichen, um Aggregate aus Füllstoffpartikeln mit großer spezifischer Oberfläche restlos aufzubrechen und eine vollständige Delaminierung zu erreichen, ist es sinnvoll, oben genannte Verfahren zu kombinieren. Anstatt die Schichtsilikate direkt als Pulver zu dosieren, wird ein Masterbatch mit einer hohen Konzentration an Schichtsilikat im Polymer mittels *solution blending* hergestellt und anschließend zu den gewünschten Konzentrationen mittels Schmelzecompoundierung verdünnt. Dabei sorgt die Herstellung des Nanokomposites über das *solution blending* für eine sehr gute Dispergierung der Nanopartikel im Polymer. Durch den Compoundierschritt wird sichergestellt, dass das Lösungsmittel komplett aus dem Polymer entfernt wird und durch den Schereintrag eine homogene Verteilung der Schichtsilikate erreicht wird.

Je nach Einsatzzweck und verwendeten Polymer und Füllstoff wird ein entsprechendes Verfahren angewendet. Die gewählte Einarbeitungsmethode kann signifikanten Einfluss auf die Dispergiergüte und Distribution des Füllstoffs in der Polymermatrix haben und sollte somit für jedes System optimiert werden.

2.4.2 Morphologie von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen

Abhängig von der Polarität des Polymers, dem Schichtsilikattyp, der Oberflächenmodifikation des Schichtsilikats und der Herstellungsmethode können drei verschiedene Morphologien auftreten: phasen-separiert, interkaliert und exfoliert, welche in Abbildung 16 mit zugehörigen TEM-Aufnahmen dargestellt sind. Es handelt sich hierbei um ideale Morphologien, in der Realität treten häufig Mischformen auf.

Bei phasen-separierten Nanokompositen sind Polymer und Schichtsilikat meist aufgrund von geringer Kompatibilität nicht mischbar und die Polymerketten dringen nicht in die Zwischenschicht der Schichtsilikate ein. Dadurch kommt es zu geringen Grenzflächen zwischen Polymer und Nanofüllstoff, wodurch das volle Potential des Nanofüllstoffes nicht ausgeschöpft werden kann und nur eine geringe Verbesserung der Eigenschaften erreicht wird, ähnlich der konventionellen Kompositen. Im ungünstigsten Fall wirken μm -große Aggregate als Schwachstellen im Polymer und führen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Bei dieser Morphologie liegt nicht immer ein Nanokomposit vor, da die Agglomerate Größen außerhalb des Nanobereiches annehmen können.

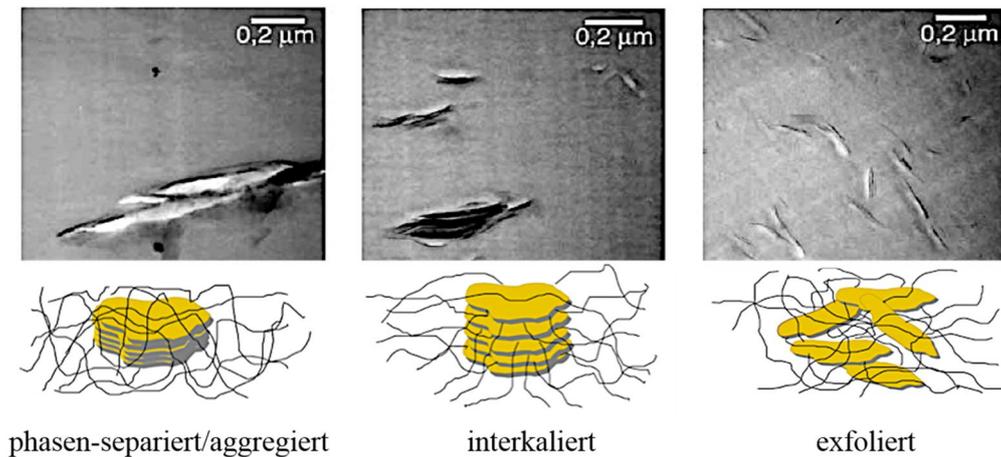


Abbildung 16: Ideale Morphologien von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen (in Anlehnung an [Lietz11])

Dringen die Polymerketten in die Zwischenschichten der Schichtsilikate ein, liegt eine interkalierte Struktur vor. Dabei weitet sich der Abstand der Schichten eines Taktoids auf, die Stapelform bleibt dabei erhalten. Dadurch ergibt sich eine höhere spezifische Oberfläche, da zur äußeren Oberfläche eine innere Oberfläche hinzukommt, jedoch ist die Partikeldichte (Partikelanzahl pro Fläche) gering. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, liegen im Nanokomposit Bereiche mit hoher und mit geringer Verstärkung vor.

Der exfoliierte Zustand wird erreicht, wenn einzelne Plättchen gut dispergiert und homogen im Polymer verteilt werden. Dadurch ergibt sich eine hohe Grenzfläche zwischen Polymer und Schichtsilikat, wodurch auch bei geringen Mengen an Füllstoff herausragende Eigenschaftsverbesserungen erzielt werden können. Im exfoliierten Zustand kommen die große spezifische Oberfläche und das hohe Aspektverhältnis voll zum Tragen und das volle Potential des Füllstoffs kann ausgeschöpft werden. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, ergibt sich eine hohe Partikeldichte und eine homogene Verteilung über die gesamte Polymermatrix.

Im Fall der Schichtsilikate der zweiten Generation ist aufgrund der schersteifen Verbrückung weder eine Interkalierung noch eine Delaminierung möglich. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass die Plättchenstapel exfoliiert und homogen in der Polymermatrix verteilt werden.

Zur Aufklärung der vorliegenden Morphologie können optische Methoden wie TEM verwendet werden, die eine direkte Visualisierung der Morphologie ermöglicht oder radiologische Methoden wie die Weitwinkelröntgenstreuung (XRD), bei der über die Reflexform Aussagen über den Zwischenschichtabstand getroffen werden können.

TEM-Aufnahmen bieten den Vorteil, dass neben der Dispergierung auch Aussagen über die Krümmung der Schichtsilikate, die Partikelanzahl pro Fläche und den mittleren Partikelabstand getroffen werden können, die zum Aufstellen von Struktur-Eigenschaftsbeziehung benötigt werden. Somit kommen im Rahmen dieser Arbeit TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Dispergiergüte zum Einsatz. Jedoch muss beachtet werden, dass bei TEM-Aufnahmen nur eine sehr begrenzte Fläche der Probe betrachtet wird und die Gefahr besteht, dass trotz mehrerer Aufnahmen die Aussage nicht repräsentativ für die vorliegende Morphologie ist. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich auf die μ -Computertomographie zurückgegriffen, da diese die Möglichkeit bietet, ein großes Probenvolumen zu untersuchen.

2.5 Eigenschaften von Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen

Da Nanokomposite basierend auf natürlichen Schichtsilikaten bereits in der Vergangenheit auf reges Interesse in Wirtschaft und Forschung gestoßen sind, findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Die Veröffentlichungen schließen alle Polymerklassen ein. So wird von signifikanten Eigenschaftsverbesserungen bei Elastomeren, Duromeren sowie amorphen und teilkristallinen Thermoplasten berichtet. Aufgrund der großen Anzahl von Veröffentlichungen wird in den folgenden Unterkapiteln nur auf Schichtsilikat-Nanokomposite auf Basis von Polymethylmethacrylat sowie teilweise auf Basis des eigenschaftsverwandten Polystyrols eingegangen, da diese Ergebnisse für die Arbeit relevant sind. Im Fokus steht dabei der Einfluss der Schichtsilikate auf die thermischen, rheologischen sowie die mechanischen Eigenschaften, da diese Eigenschaften auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysiert werden. Darüber hinaus gibt es auch Untersuchungen zum Einfluss der Schichtsilikate auf die Brand- und Barriereigenschaften, sowie die Bioabbaubarkeit, die hier aber nicht näher betrachtet werden.

Wie allgemein bekannt ist, hängen die Eigenschaften von Schichtsilikat-Nanokompositen nicht nur vom verwendeten Schichtsilikattyp, Oberflächenmodifikator und dem Volumenanteil ab, sondern auch wesentlich von der Dispergiergüte und den Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix. Eine Optimierung der Dispergierung ist direkt mit einer Zunahme der Grenzfläche zwischen Polymer und Schichtsilikat verbunden. Die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix können durch Anpassung der Grenzflächenenergien zwischen Füllstoff und Matrix gesteuert werden und somit durch die Auswahl von unterschiedlichen Oberflächenmodifikatoren. Alle genannten Einflussfaktoren werden im Rahmen dieser Arbeit betrachtet und untersucht.

2.5.1 Thermische Eigenschaften der Nanokomposite

Da es sich bei PMMA um einen amorphen Thermoplasten handelt, spielt die Glasübergangstemperatur (T_g) eine wichtige Rolle. Sie kann als Indikator für Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und im Fall von Schichtsilikat-Nanokompositen für Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikat und Matrix herangezogen werden. Schichtsilikate können je nach Stärke der vorliegenden Wechselwirkungen die Beweglichkeit der Polymerketten an der Grenzfläche reduzieren bzw. erhöhen, was zu einer Zu- bzw. Abnahme der T_g führt [Messersmith94]. Zur Bestimmung der T_g wird in der Literatur hauptsächlich die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verwendet, da dies eine einfache und sensitive Methode darstellt, um die Beweglichkeit der Polymerkettensegmente zu detektieren. Eine Alternative stellt die dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA) dar, die das temperaturabhängige Erweichungsverhalten unter dynamischer Belastung wiedergibt.

Die Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikat und Polymer werden hauptsächlich durch den Oberflächenmodifikator bestimmt. Liegt eine hohe Kompatibilität zwischen dem Modifikator und dem Matrixpolymer vor, sind die vorliegenden Wechselwirkungen stärker als die der Polymerketten untereinander. Es ergibt sich eine reduzierte Beweglichkeit der Polymerketten an der Füllstoff/Matrix-Grenzfläche, was zu einer Erhöhung der T_g führt. Kumar et al. beobachtete eine Reduktion der T_g durch die Zugabe der Schichtsilikate zu PMMA. Dies resultiert aus schwachen bzw. fehlenden Wechselwirkungen zwischen dem Matrixpolymer dem Oberflächenmodifikator, was zu erhöhten Kettenbeweglichkeiten an der Füllstoff/Matrix-Grenzfläche führt. Des Weiteren kann die reduzierte T_g ein Indiz für, in der Polymermatrix vorhandene, Abbauprodukte des Modifikators sein, die als Weichmacher fungieren und somit die Wechselwirkungen der Polymerketten schwächen [Kumar03]. Auch vorhandene Lösungsmittelreste aus dem Herstellungsverfahren können zu einer Erniedrigung der T_g führen.

Indirekt hat auch die Herstellungsmethode der Nanokomposite Auswirkungen auf die T_g , da diese die Dispergiertüte der Schichtsilikate und somit die zur Verfügung stehende Füllstoff/Matrix-Grenzfläche beeinflusst. Während bei PMMA-Nanokompositen, die mittels In-Situ-Polymerisation oder *solution blending* hergestellt wurden, meist ein Anstieg der T_g (um bis zu 28 °C bzw. 46 °C) im Vergleich zum reinen PMMA beobachtet wurde, tritt bei den Nanokompositen, die über die direkte Schmelzecompoundierung hergestellt wurden, meist keine signifikante Änderung der T_g auf [Tsai 09] [Wu09] [Tiwari 07]. Das Ergebnis kann mit den unterschiedlichen Morphologien korreliert werden: während bei der In-Situ-Polymerisation eine exfolierte Morphologie vorliegt, weisen die mittels *solution blending* hergestellten

Nanokomposite teilweise interkalierte Morphologien und Systeme aus der direkten Schmelzecompondierung überwiegend interkalierte und zum Teil auch aggregierte Morphologien auf. Die vorliegende größere Füllstoff/Matrix-Grenzfläche führt im Fall der exfoliierten Systeme zu einer stärkeren Einschränkung der Kettenbeweglichkeit und somit zu einer stärkeren Erhöhung der Tg [Yeh04].

2.5.2 Rheologische Eigenschaften der Nanokomposite

Scherrheologische Messungen sind ein gutes Instrument, um die Fließeigenschaften von Polymerschmelzen zu untersuchen, die wiederum Aussagen über die Verarbeitbarkeit eines Polymers zulassen [Ray06]. Des Weiteren bieten sie Aufschluss über vorliegende Wechselwirkungen (Füllstoff-Matrix- bzw. Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen) sowie die Morphologie (Qualität der Dispergierung) der Nanokomposite in der Schmelze.

Der für die Verarbeitung relevante Parameter ist die Viskosität. Durch die Zugabe von festen, nicht deformierbaren Partikeln steigt die Viskosität eines Materials mit zunehmender Füllstoffkonzentration an [Utracki90]. Die Stärke des Anstiegs hängt überwiegend von der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs ab. Da Nanofüllstoffe im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen eine deutlich größere spezifische Oberfläche aufweisen, fällt der Viskositätsanstieg bei gleichem Füllgehalt stärker aus. Die erhöhte Viskosität ist vorwiegend im niedrigen Frequenzbereich sichtbar, da dort die Polymerketten und Schichtsilikate komplett relaxiert vorliegen. Bei höheren Frequenzen sinkt meist aufgrund der einsetzenden Orientierung der Schichtsilikate die Viskosität des Nanokomposits auf das Niveau des reinen Polymers [Chow05], wodurch die Verarbeitung mittels Extrusion oder Spritzguss nicht signifikant beeinflusst wird.

Neben der Bestimmung der Viskosität, eignen sich rheologische Untersuchungen auch zur detaillierten Betrachtung der vorliegenden Wechselwirkungen in der Schmelze innerhalb eines Nanokomposits, indem der Einfluss der Schichtsilikate auf Speicher- G' und Verlustmodul G'' im kleinen Frequenzbereich untersucht wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen durch die kleinen Spannungsamplituden nicht zerstört werden. G' und G'' können durch zwei Arten von Wechselwirkungen beeinflusst werden: Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen.

Wie in Abbildung 17 am Beispiel von Polystyrol-Nanokompositen zu sehen ist, steigt G' mit zunehmender Schichtsilikat-Konzentration an, was auf die zunehmende Anzahl von Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann [Kim02]. Reines PS zeigt hingegen

über den gesamten Deformationsbereich viskoelastisches Verhalten mit einem terminalen Fließbereich bei niedrigen Frequenzen.

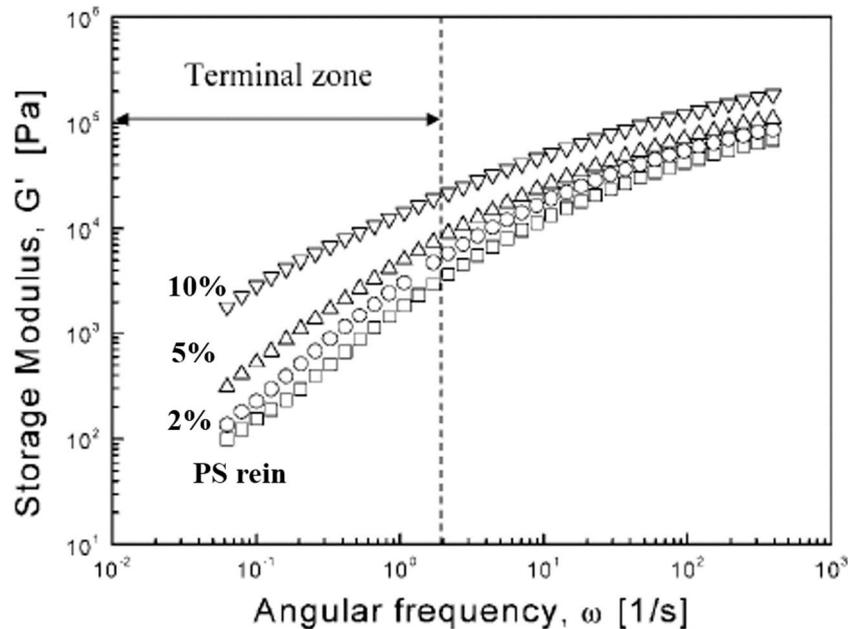


Abbildung 17: Speichermodul (G') von PS und PS-Nanokompositen mit unterschiedlichem Gehalt an oberflächenmodifiziertem MMT (2 - 10 Gew.-%) [Kim02]

Bei höheren Füllstoffgehalten findet ein Übergang vom viskoelastischen zum festkörperähnlichen Verhalten statt, was sich dadurch zeigt, dass die Steigung von G' im linearen Bereich gegen 0 geht, während der absolute Wert von G' ansteigt (diese Füllstoffkonzentration wird in Abbildung 17 nicht erreicht). Der Anstieg im Fall von G' kann auf die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes zurückgeführt werden: Mit steigendem Füllstoffgehalt bilden sich immer größere Partikel-Cluster, bis diese sich über das gesamte System erstrecken. Die kritische Füllstoffkonzentration, ab der das Füllstoffnetzwerk vorliegt, wird Perkolationschwelle genannt und ist dann gegeben, wenn der Abstand zwischen zwei Partikeln kleiner ist als deren Abmessung. Bei höheren Deformationen bricht das Füllstoffnetzwerk zusammen, da die ihnen zugrundeliegenden physikalischen Wechselwirkungen überwunden werden: Das rheologische Verhalten der Nanokomposite bei höheren Deformationen ähnelt dann dem eines ungefüllten Systems [Cassagnau03].

Durch die Analyse der rheologischen Eigenschaften der Nanokomposite kann auch die Dispergiertüte der Schichtsilikate in der Polymermatrix qualitativ beurteilt werden: Je höher die Dispergiertüte bei gleichem Füllstoffanteil, desto größer ist die vorliegende spezifische Grenzfläche und desto früher wird die Perkolationschwelle der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erreicht.

Hoffmann et al. konnte den Einfluss der Dispergiertgüte auf das rheologische Verhalten nachweisen, indem er zwei unterschiedlich oberflächenmodifizierte Schichtsilikate verwendete (s. Abbildung 18) [Hoffmann00].

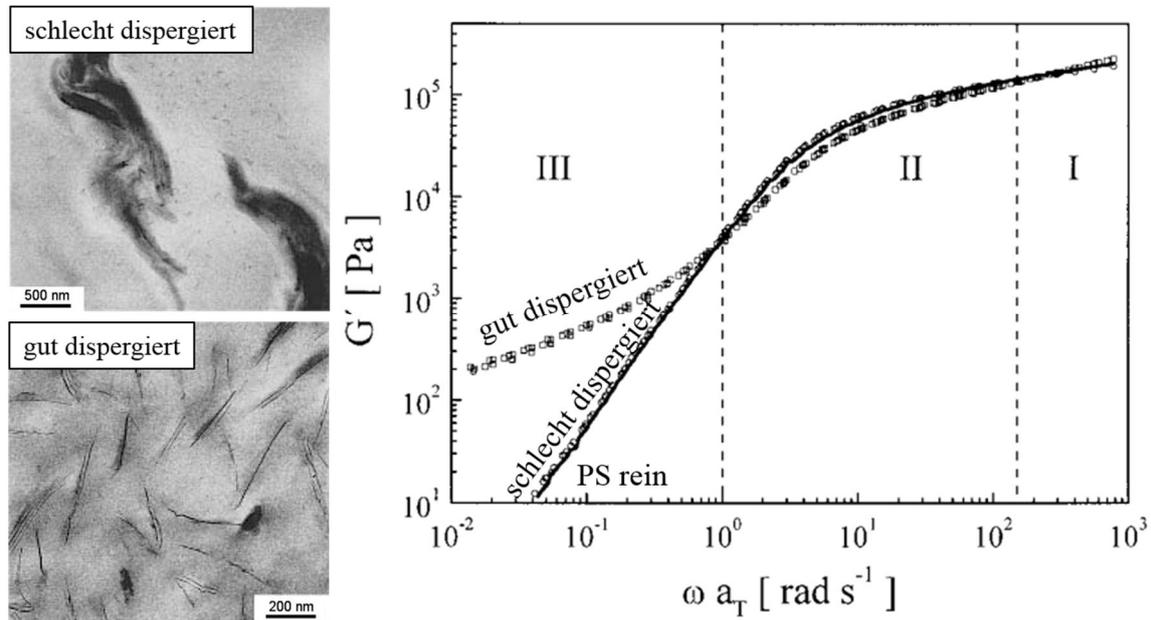


Abbildung 18: Einfluss der Dispergiertgüte der Schichtsilikate (visualisiert durch TEM-Aufnahmen) auf das Speichermodul der PS-Nanokomposite [Hoffmann00]

Das Nanokomposit mit hoher Dispergiertgüte zeigte bei 5 Gew.-% Füllstoffgehalt eine Netzwerkbildung, während das schlecht dispergierte Nanokomposit bei gleichem Füllstoffgehalt ein ähnliches Verhalten wie reines PS aufwies. Auch Zhao et al. zeigte, dass die Steigungen von G' und G'' im niedrigen Frequenzbereich direkt mit dem Grad der Dispergierung verbunden sind. Hier wird die höhere Partikeldichte, d.h. die Schichtsilikat-Anzahl pro Fläche, als entscheidende Größe für die Ausbildung des Perkolationsnetzwerks angegeben [Zhao05].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich rheologische Experimente zum einen dafür eignen, um Aussagen über die Verarbeitbarkeit der Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes treffen zu können, zum anderen dafür, um die vorliegenden Wechselwirkungen in der Schmelze aufzuklären und die Dispergiertgüte der Schichtsilikate in der Matrix qualitativ zu beurteilen.

2.5.3 Mechanische Eigenschaften der Nanokomposite

2.5.3.1 Zug-Eigenschaften der Nanokomposite

Der Effekt von Schichtsilikaten auf die Zug-Eigenschaften von spröden amorphen Thermoplasten wie PMMA und PS bei Raumtemperatur wurde in diversen Studien untersucht [Fornes01] [Cho01] [Cadene05] [Liaw08] [Tiwari08] [Wu11]. Meist ist eine Zunahme des Elastizitätsmoduls (E-Moduls) beschrieben, der sich durch die deutlich höhere Steifigkeit der Schichtsilikate im Vergleich zum reinen Polymer ergibt.

Die Zunahme des E-Moduls ist neben der Füllstoffkonzentration abhängig vom verwendeten Schichtsilikat (Aspektverhältnis, intrinsische Steifigkeit) und der Dispergiertüte. Da sich die Steigerung des E-Moduls aufgrund der Übertragung von Schubspannungen an der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche ergibt [Becker02], ist die E-Modul-Steigerung umso signifikanter, je höher das Aspektverhältnis sowie die Dispergiertüte ist. Abbildung 19 zeigt den Einfluss der Dispergiertüte auf den E-Modul [Lietz11]. Durch die Zunahme der Dispergiertüte wird die Füllstoff-Matrix-Grenzfläche erhöht, wodurch mehr Grenzfläche zur Übertragung der Schubspannung zur Verfügung steht. Ein höheres Aspektverhältnis wirkt sich analog aus.

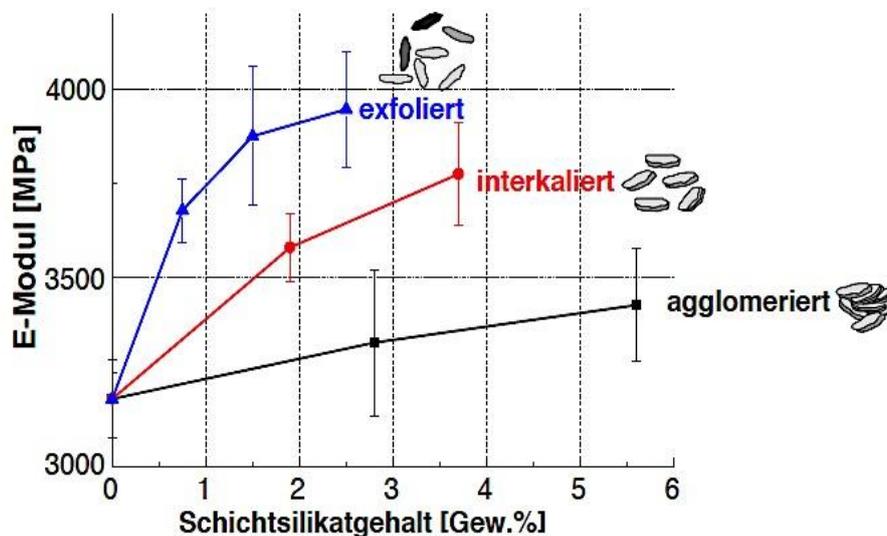


Abbildung 19: Einfluss von Konzentration und Dispergiertüte der Schichtsilikate auf den E-Modul von PS [Lietz11]

In Hinblick auf die Zugfestigkeit wird meist eine Abnahme durch die Zugabe der Schichtsilikate beobachtet [Fornes01] [Cho01] [Cadene05] [Liaw08] [Tiwari08] [Wu11]. Dies wird zum einen mit unzureichender Dispergierung begründet, da die verbleibenden Agglomerate als Fehlstellen im Material wirken. Zum anderen mit geringen oder fehlenden Wechselwirkungen

zwischen Schichtsilikat und Matrix aufgrund eines unpassenden Oberflächenmodifikators, so dass keine effektive Lastübertragung von der Matrix auf die Füllstoffpartikel vorliegt [Nikolaidis11]. Die Stärke bzw. die Anzahl der Wechselwirkungen kann durch den Oberflächenmodifikator bzw. die Dispergiertgüte angepasst werden [Tiwari07] [Nikolaidis11]. Lietz zeigte, dass die Festigkeit zwar mit der Dispergiertgüte korreliert werden kann, aber auf diese Weise, dass die Festigkeit mit zunehmender Dispergiertgüte absinkt [Lietz11]. In diesem Fall war jedoch die Dispergiertgüte nicht der einzige Unterschied zwischen den Nanokompositen. Es wurden auch verschiedene Oberflächenmodifikatoren bei den Schichtsilikaten verwendet, die in den unterschiedlichen Dispergiertgüten resultierten. Daher sind bisher noch keine allgemeinen Aussagen darüber möglich, wie sich die genannten Einflussfaktoren auf die Zugfestigkeit auswirken und der Effekt der Einflussfaktoren auf die stattfindenden Bruchmechanismen ist unklar.

Die stärksten Einbußen durch die Schichtsilikate werden bei der Bruchdehnung erzielt, die mit steigender Füllstoffkonzentration und Dispergiertgüte sinkt. Begründet wird dies durch die Einschränkung des Deformationsvermögens von Polystyrol in Anwesenheit der Schichtsilikate [Mohanty10] [Lietz11]. Die stattfindende Deformation bei PS und PMMA ist aufgrund der sperrigen Seitenketten generell sehr gering (s. 2.1.3 Deformations- und Bruchverhalten) und wird durch das Vorhandensein von starren Füllstoffpartikeln noch stärker eingeschränkt. Je größer die vorliegende spezifische Oberfläche der Füllstoffpartikel ist, desto stärker sind die Einbußen.

2.5.3.2 Zug-Eigenschaften der Nanokomposite bei erhöhter Prüftemperatur

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt wird im Fall von amorphen spröden Thermoplasten wie PS oder PMMA meist eine Reduktion der Zugfestigkeit und Bruchdehnung durch die Zugabe von Schichtsilikaten beobachtet. Hingegen wird in teilkristallinen thermoplastischen Materialien, die eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur haben, oftmals eine Steigerung der Eigenschaften bei Raumtemperatur erreicht. Entscheidend hierfür ist die höhere Beweglichkeit der Polymerketten. Jedoch können Schichtsilikate bei teilkristallinen Thermoplasten zu einer Änderung der Kristallmorphologie oder des Kristallinitätsgrades führen, was wiederum die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann. Um die These der Beweglichkeit der Polymerketten zu prüfen und auf die amorphen spröden Thermoplasten zu übertragen, wurden von Giannelis et al. an PS-MMT-Nanokompositen Zugversuche bei erhöhter Temperatur (nahe der Glasübergangstemperatur des Polymers) durchgeführt [Giannelis05]. Dabei

konnten eine höhere Zugfestigkeit sowie eine höhere Bruchdehnung im Vergleich zum reinen PS festgestellt werden (s. Abbildung 20).

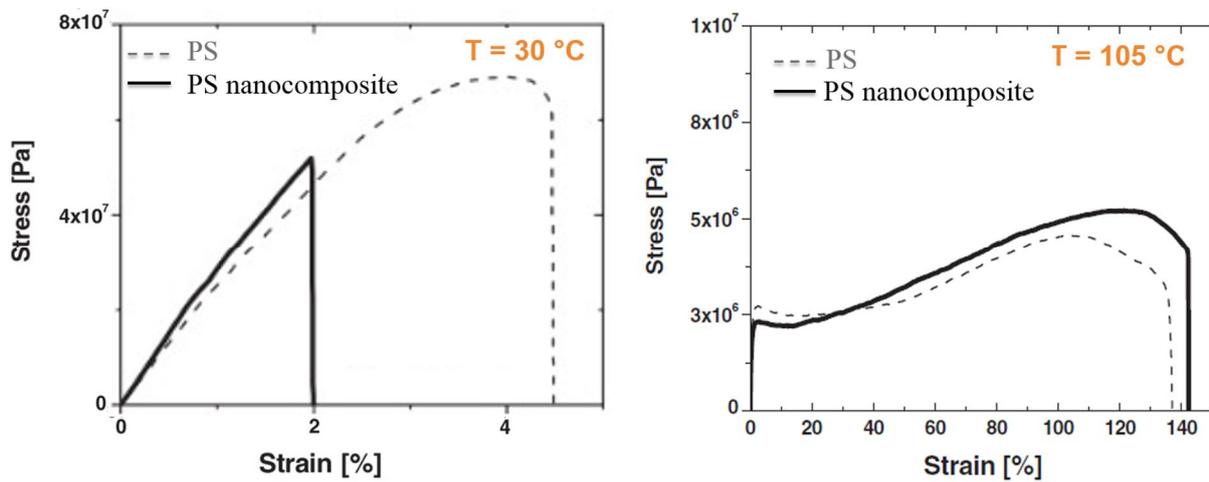


Abbildung 20: Zug-Dehnungskurven vom reinen PS und PS-MMT-Nanokompositen mit 5 Gew.-% Füllstoff aufgenommen bei 30 °C (links) bzw. erhöhter Temperatur nahe T_g (rechts) [Giannelis05]

Die Verbesserung der Eigenschaften wird darauf zurückgeführt, dass sich die Schichtsilikate während des Zugversuches in Belastungsrichtung orientieren, wodurch zusätzliche Energie dissipiert wird. Dies wird dadurch ermöglicht, dass PS nahe der T_g den Deformationsmechanismus ändert und neben der Crazebildung auch vermehrt Scherdeformation auftritt. Durch die höhere Deformationsfähigkeit und Beweglichkeit der Polymerketten wird eine Beweglichkeit der Schichtsilikate und somit eine Orientierung in Belastungsrichtung ermöglicht [Giannelis05]. Die Orientierung der Schichtsilikate während des Zugversuches konnte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen werden. Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Beweglichkeit der Polymerketten über die Mobilität der Schichtsilikate entscheidet und somit über den positiven Einfluss auf die Zugeigenschaften. Eine detaillierte Aufklärung über stattfindende Bruchmechanismen wurde nicht gegeben.

Lietz führte ebenfalls Zugversuche nahe der Glasübergangstemperatur von PS durch. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur, konnte bei der höheren Prüftemperatur eine Verbesserung aller drei Zugeigenschaften im Fall der exfoliierten Nanokomposite erreicht werden. Die Schichtsilikate haben einen verstärkenden Effekt auf die PS-Matrix, tragen aber auch zur Duktilitätssteigerung bei [Lietz11]. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den Ergebnissen von Giannelis [Giannelis05]. Die Beanspruchungstemperatur spielt eine entscheidende Rolle für die Wirkungsweise der Schichtsilikate.

Zur Aufklärung der Bruchmechanismen wurden die Bruchflächen der Zugstäbe im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 21 zeigt das Deformationsverhalten von PS und des PS-Nanokomposits mit 0,75 Gew.-% an exfoliierten Schichtsilikaten bei 99 °C. Beide Bruchflächen zeigen Anzeichen für einen duktilen Bruch. Als dominierende Mechanismen wurden Scherfließen und Mikrohohlraumbildung genannt. Im Fall der erhöhten Matrixmobilität konnte ein positiver Effekt der Schichtsilikate auf alle drei Kennwerte beobachtet werden.

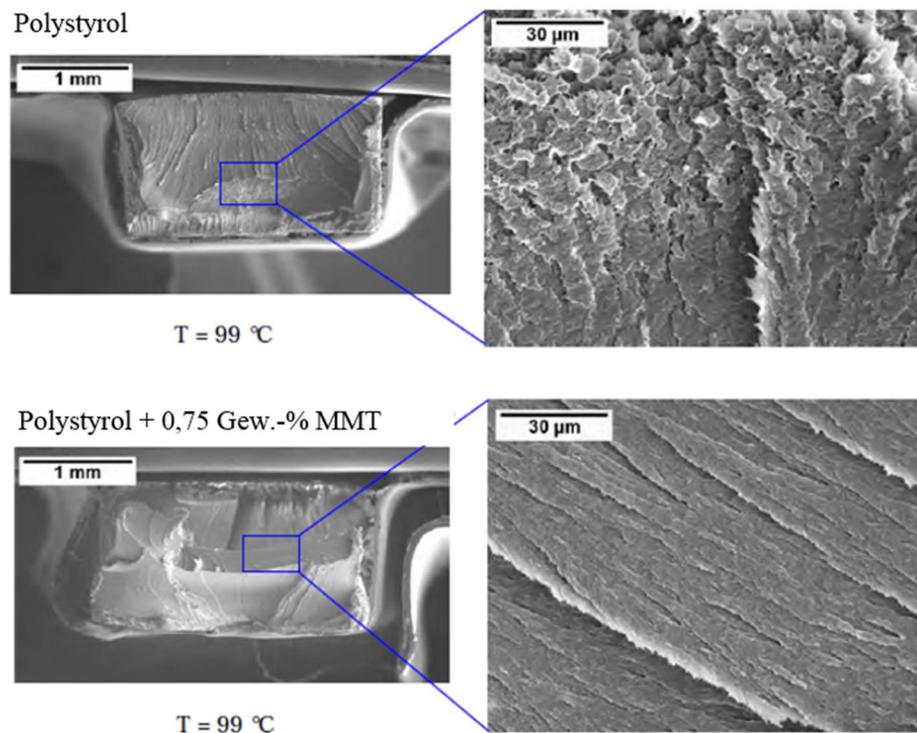


Abbildung 21: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Polystyrol und des Polystyrol-Nanokomposits mit 0,75 Gew.-% an exfoliierten Schichtsilikaten nach dem Zugversuch bei 99 °C [Lietz11]

2.5.3.3 Bruchmechanische Eigenschaften der Nanokomposite und Bruchmechanismen

Es gibt es in der Literatur wenige bruchmechanische Untersuchungen an PMMA- und PS-Schichtsilikat-Nanokompositen. Davon basieren die meisten Untersuchungen auf Kurzzeit-dynamischen Tests wie Kerbschlagzähigkeit nach Charpy oder Izod. Des Weiteren fand keine Analyse der Bruchflächen statt und auf die vorherrschenden Deformationsmechanismen wurde nicht weiter eingegangen. In allen Fällen fand eine Reduzierung der Bruchzähigkeit durch Zugabe von Schichtsilikaten statt [Tiwari08] [Wu09] [Unnikrishnan11]. Der kritischer Spannungsrissintensitätsfaktor (K_{Ic}) sowie das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten (da/dN) wurden

jedoch kaum herangezogen, weshalb hier zusätzlich auf Ergebnisse von Schichtsilikat-Nanokompositen auf Basis anderer Polymere zurückgegriffen wird.

Kritischer Spannungsrissintensitätsfaktor (K_{Ic})

Lietz führte K_{Ic} -Messungen an PS und PS-MMT-Nanokompositen durch und stellte einen sinkenden K_{Ic} -Wert bei der Zugabe von Schichtsilikaten fest [Lietz11]. Die Reduktion des K_{Ic} -Wertes fiel im Fall von agglomerierten Schichtsilikaten gering aus. Bei zunehmender Dispergiertüte wurde die Reduktion signifikanter (bis zu 60 %; s. Abbildung 22).

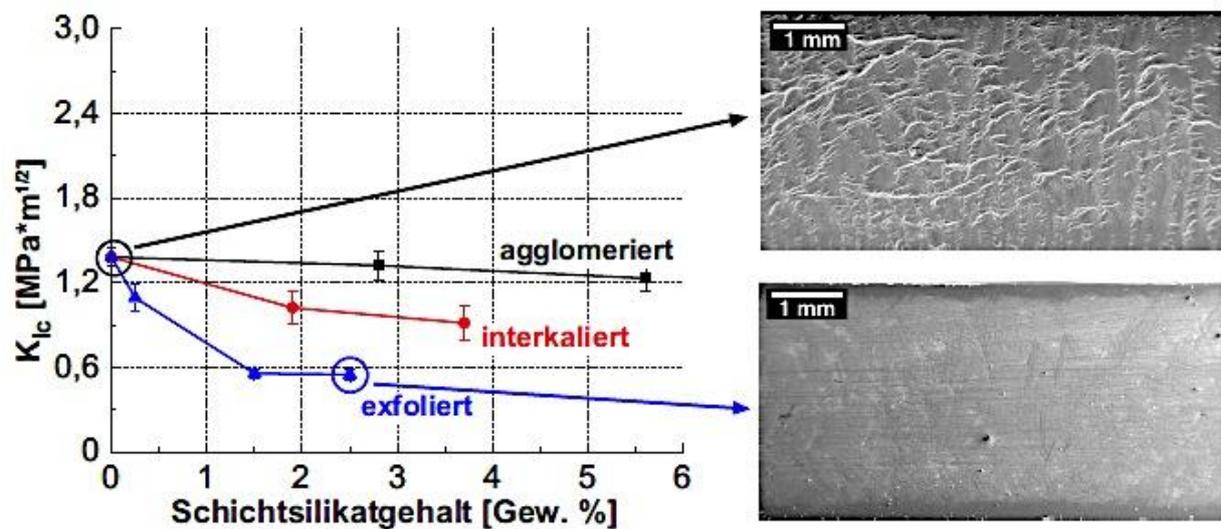


Abbildung 22: Einfluss der Schichtsilikatkonzentration und Schichtsilikatdispergierung auf den K_{Ic} -Wert von PS sowie die dazugehörigen REM-Aufnahmen der Bruchflächen (in Anlehnung an [Lietz11])

Um die Ergebnisse interpretieren zu können, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen angefertigt und analysiert. Es konnte festgestellt werden, dass das reine PS eine gewisse Rauigkeit auf der Bruchfläche aufweist, was mit einer Energiedissipation einhergeht. Die Bruchfläche mit 2,5 Gew.-% exfolierten Schichtsilikaten zeigt hingegen eine sehr glatte Bruchfläche. Dies deutet auf wenig plastische Verformung und somit wenig Energiedissipation hin. Als Grund wurde die Einschränkung des Deformationsvermögens der PS-Matrix in Anwesenheit der Schichtsilikate genannt. Auf die stattfindenden Bruchmechanismen in den einzelnen Fällen wurde aber nicht detailliert eingegangen. Im Fall von PS bedeutet das für die Bruchzähigkeit, dass schlecht dispergierte Schichtsilikate von Vorteil sind, was aber die Steigerung des E-Moduls stark limitiert und auch sonstige Eigenschaften wie Barrierewirkung oder Flammschutz nicht signifikant verbessert.

Eine Vielzahl von K_{Ic} -Untersuchungen wurde an Schichtsilikat-Nanokompositen auf der Basis von Epoxidharzen durchgeführt. Diese duroplastischen Materialien weisen ein sehr sprödes Werkstoffverhalten auf, können jedoch zur Aufklärung stattfindender Bruchmechanismen für diese Arbeit herangezogen werden. Diverse Autoren zeigen anhand von REM-Aufnahmen verschiedene Bruchmechanismen auf, die nie einzeln, sondern in Kombination auftreten. Allgemein werden als auftretende Deformationsmechanismen in der Rissebene Rissfrontverbiegung, Rissumlenkung und Rissanhaftung genannt, als Mechanismen außerhalb der Rissebene Partikel-Matrix-Ablösung, Hohlraumbildung und Hohlraumwachstum sowie Scherdeformation. Partikel-Matrix-Ablösung findet statt, wenn sich die Matrix nach Auftreffen des Risses vom Schichtsilikat ablöst. In Folge dessen kann es zur Einleitung weiterer Mechanismen wie Hohlraumbildung gefolgt von Hohlraumwachstum oder Scherdeformation kommen. Rissfrontverbiegung, Rissumlenkung und Rissanhaftung wurden bislang nur an Schichtsilikat-Agglomeraten, jedoch nicht an exfoliierten Plättchen festgestellt. Dies liegt daran, dass zum Auftreten dieser Mechanismen eine Mindestgröße der Nanopartikel nötig ist, so dass eine Wechselwirkung der Rissspitze mit den Partikeln erfolgt. Exfoliierte Schichtsilikate besitzen eine geringe laterale Ausdehnung und sind somit meist zu klein, um Wechselwirkungen mit der Rissspitze einzugehen.

Ermüdungsrissausbreitungsverhalten (dadN)

Neben den quasi-statischen K_{Ic} -Messungen können zur Analyse der bruchmechanischen Eigenschaften auch dynamische Ermüdungsrissausbreitungsversuche (dadN-Experimente) durchgeführt werden. Hierzu gibt es generell sehr wenige Untersuchungen, auch im Bereich der Epoxidharz-Schichtsilikat-Nanokomposite [Kothmann17].

Hedicke führte solche Untersuchungen an Polyamid 6-Schichtsilikat-Nanokompositen durch [Hedicke07]. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Schichtsilikaten bis zu einer Konzentration von 5 Gew.-% das Materialverhalten in allen drei Bereichen der Ermüdungsrissausbreitung verbessert werden konnte (s. Abbildung 23). Dies wird an den höheren ΔK -Werten (Spannungintensität) bei gleichen Rissausbreitungsgeschwindigkeiten und der abnehmenden Steigung der Kurve im Bereich der stabilen Rissausbreitung deutlich. Bei höheren Konzentrationen an Schichtsilikat (10 und 15 Gew.-%) wurde eine Verschlechterung des Rissausbreitungsverhaltens festgestellt. Mit 15 Gew.-% Schichtsilikat tritt sogar Versprödung ein, da ein schlechteres Ermüdungsrissausbreitungsverhalten im Vergleich zum reinen Polyamid 6 beobachtet wurde [Hedicke07].

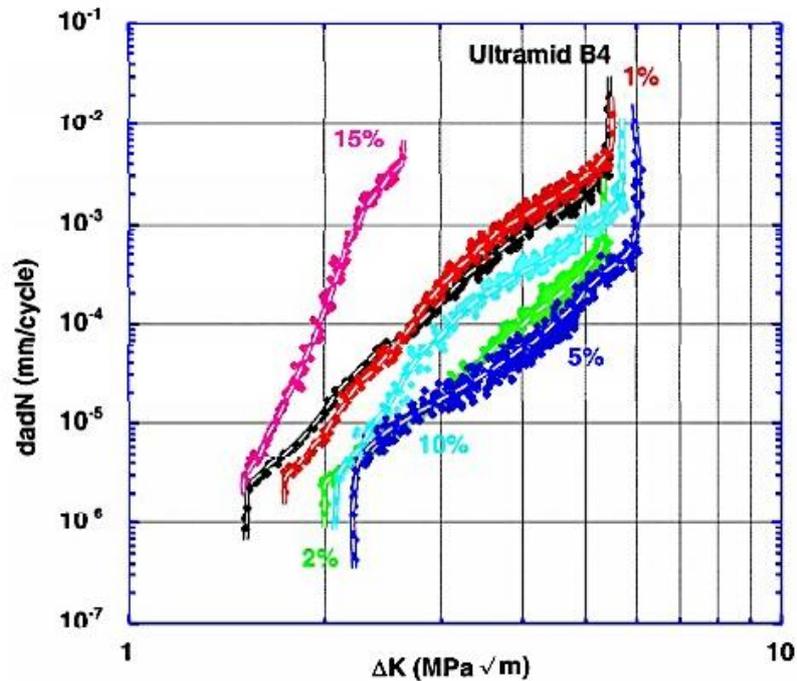


Abbildung 23: Ermüdungsrissausbreitungskurven von Polyamid und Polyamid-Schichtsilikat-Nanokompositen mit unterschiedlichem Schichtsilikatanteil [Hedicke07]

Die Analyse der Bruchflächen mittels REM zeigt (s. Abbildung 24), dass die Zugabe von 5 Gew.-% MMT zu einer Zunahme der plastischen Deformation führt, wodurch die Zähigkeit des Materials gesteigert wird. Die Zugabe von 15 Gew.-% MMT lässt das Material verspröden. Die Bruchfläche zeigt ein zipfelartiges Aufreißen der Matrix. In den Poren, die durch das Aufreißen der Matrix entstehen, sind vereinzelt Schichtsilikatagglomerate erkennbar, die nach Ansicht der Autorin das frühzeitige Versagen hervorrufen und das Fließen der Matrix behindern.

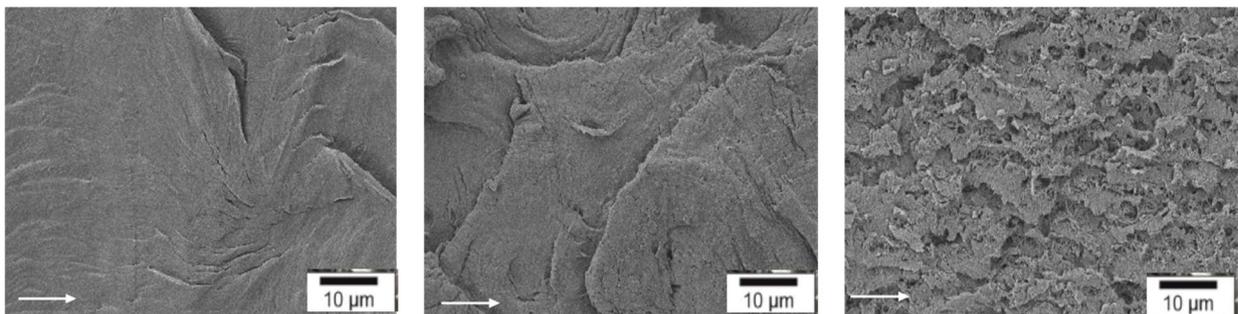


Abbildung 24: REM- Aufnahmen der Bruchflächen aus dem dadN-Versuch von Polyamid, Polyamid mit 5 Gew.-% MMT und 15 Gew.-% MMT; der Pfeil zeigt die Rissfortschrittsrichtung an [Hedicke07]

2.6 Nanokomposite auf Basis der Schichtsilikate der zweiten Generation

Der Effekt der Schichtsilikate der zweiten Generation auf die mechanischen Eigenschaften wurde detailliert von Kothmann et al. anhand eines Epoxidharzes analysiert [Kothmann15]. Teil der Untersuchung war auch der Effekt der Schersteifigkeit der synth. Hektorite auf die mechanischen Eigenschaften. Neben dem schersteifen Kalium-Hektorit (O/K-Hect) verwendete er den scherlabilen Magnesium-Hektorit (O/Mg-Hect). Es handelt sich hierbei um dasselbe Material, nur dass bei K-Hektorit ein zusätzlicher Kationenaustausch stattgefunden hat. Als Referenzsystem kam ein kommerzieller MMT (O/MMT) zum Einsatz. Anhand von TEM-Aufnahmen wurde gezeigt, dass für alle Systeme eine sehr gute Dispergiertüte vorliegt.

Bei den Zugversuchen wurde für alle Nanokomposite eine Erhöhung des E-Moduls auf Kosten der Zugfestigkeit und Bruchdehnung beobachtet. Der einzige Unterschied zwischen den Nanokompositen war im E-Modul zu finden. Der Anstieg fiel für den Kalium-Hektorit aufgrund des höheren Aspektverhältnisses größer aus. Das höhere Aspektverhältnis im Vergleich zum Magnesium-Hektorit ergibt sich aus der geringeren Taktoiddicke.

Ein signifikanter Unterschied ergab sich bei den K_{Ic} -Versuchen. Im Fall der kommerziellen Schichtsilikate wurde eine Zunahme des K_{Ic} -Wertes um 35 % bei einer Füllstoff-Konzentration von 2,8 Vol.-% erreicht. Magnesium-Hektorit zeigte bei gleicher Konzentration eine Steigerung um 68 % und Kalium-Hektorit um 78 % bei 2,2 Vol.-% Füllstoffgehalt.

Die Analyse der Bruchflächen mittels REM zeigte eine signifikante Zunahme der Oberflächenrauigkeit bei den Nanokompositen im Vergleich zum reinen Epoxidharz (s. Abbildung 25). Zwischen den Nanokompositen konnten Unterschiede in den Bruchmechanismen festgestellt werden. Für das kommerzielle Schichtsilikat wurden Hohlraumbildung und Hohlraumwachstum als zähigkeitssteigernde Mechanismen identifiziert, während andere in der Literatur erwähnte stattfindenden zähigkeitssteigernden Mechanismen wie Rissanhaftung und Rissumlenkung nicht beobachtet wurden. Bei den synth. Hektoriten traten diese Mechanismen hingegen auf.

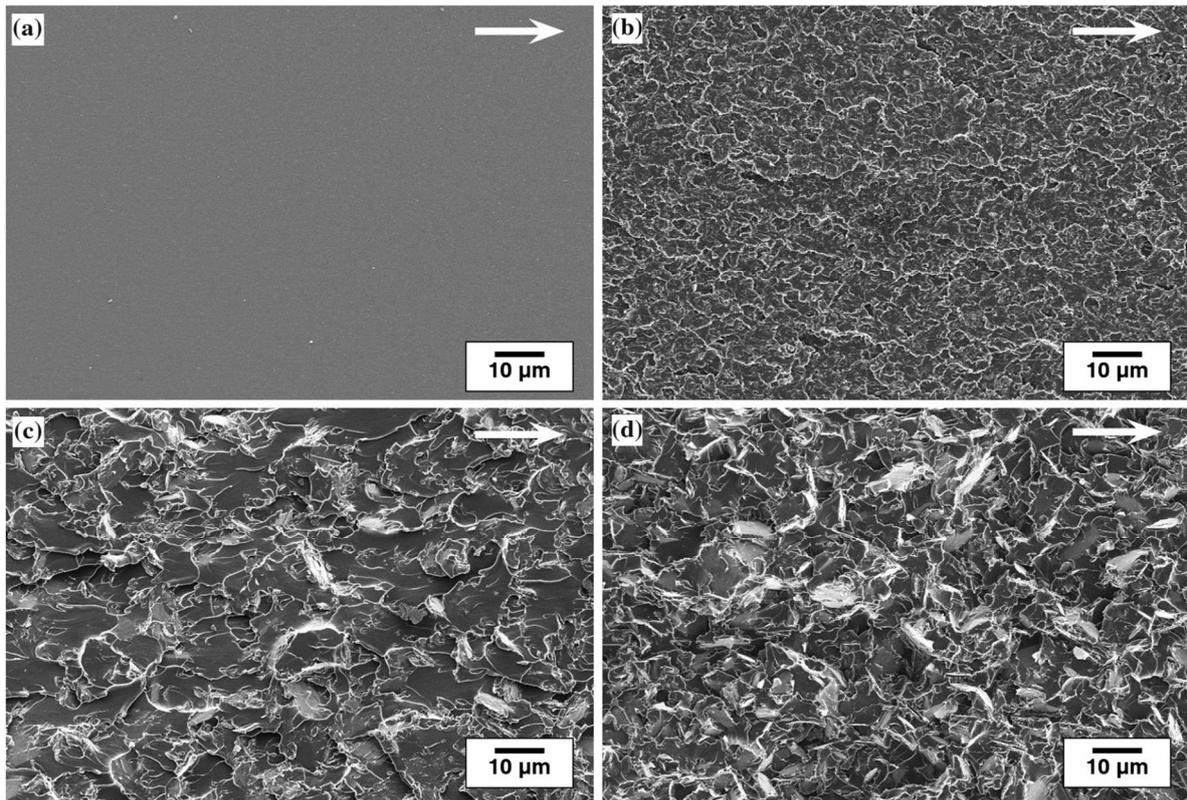


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem K_{Ic} -Test für reines Epoxidharz (a) und die Nanokomposite auf Basis des kommerziellen MMTs (b), des Magnesium-Hektorits (c) und des Kalium-Hektorits (d) [Kothmann15.1]

Als Gründe werden die unterschiedlichen lateralen Ausdehnungen der Schichtsilikate genannt. Für die Nanokomposite wurde die Rissspitzenöffnungsverschiebung δ_{Ic} kalkuliert. Diese beschreibt die Abstumpfung der scharfen Rissspitze durch lokales plastisches Fließen der Matrix in der Umgebung der Rissspitze, wodurch die ursprüngliche Rissgröße vergrößert wird. Je zäher ein Material ist, desto größer ist die plastische Deformation an der Rissspitze und desto größer ist δ_{Ic} . Zähigkeitssteigernde Mechanismen wie Rissanhaftung und Rissumlenkung treten nur auf, wenn die laterale Abmessung der Partikel $> \delta_{Ic}$ ist [Johnsen07] [Kothmann15.1] [Kothmann15.2]. Im Fall der natürlichen Schichtsilikate ist dies nicht gegeben. Im Fall der synth. Hektorite liegt die laterale Abmessung über dem δ_{Ic} -Wert, wodurch es zum Auftreten zusätzlicher Bruchmechanismen kommt.

Die höhere Effektivität des Kalium-Hektorits im Vergleich zum Magnesium-Hektorit wurde durch die höhere Schersteifigkeit und die damit verbundene bessere Traglastfähigkeit entlang der Dicke begründet. Bei dem scherlabilen Magnesium-Hektorit wurde während des Rissfortschrittes eine Spaltung des Plättchenstapels beobachtet [Kothmann17].

Ähnliche Ergebnisse wurden bei den da/dN -Untersuchungen festgestellt. Der größte Widerstand gegenüber Rissausbreitung in allen drei Bereichen wurde von dem schersteifen Kalium-Hektorit erzielt. Die Ergebnisse wurden wiederum anhand von REM-Aufnahmen und δ_{Ic} (in Abhängigkeit von ΔK) interpretiert und liefern die gleiche Begründung wie bei den quasi-statischen K_{Ic} -Versuchen [Kothmann17].

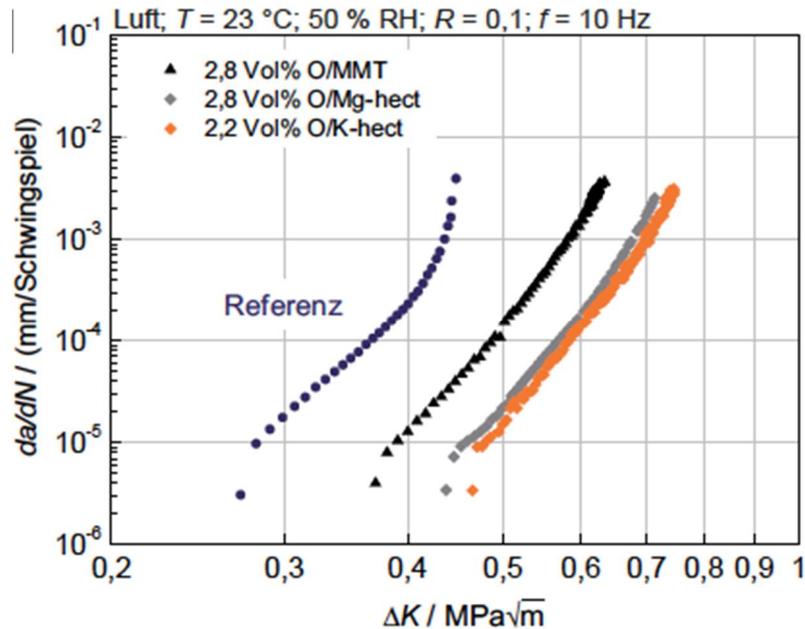


Abbildung 26: Ermüdungsrissausbreitungskurven von Epoxidharz und die Nanokomposite auf Basis der unterschiedlichen Schichtsilikat-Typen [Kothmann17]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Schichtsilikate der zweiten Generation in Hinblick auf bruchmechanische Eigenschaften zu signifikanten Verbesserungen in einer Epoxidharzmatrix führen. Kommerziell erhältliche Schichtsilikate zeigten im Epoxidharz jedoch auch eine Verbesserung, auch wenn diese nicht so signifikant ausfiel [Kornmann02] [Kinloch06] [Zilg99]. Nun ist es von großem Interesse, den Effekt der Schichtsilikate der zweiten Generation auf die Eigenschaften eines amorphen Thermoplasten zu untersuchen, da hier die Zugabe von kommerziellen Schichtsilikaten generell eine drastische Reduktion der Bruchzähigkeit hervorruft. Des Weiteren wird erhofft, anders als beim Epoxidharz-Nanokomposit, eine Verbesserung der Zugfestigkeit zu erreichen. Besonders interessant hierbei ist die Aufklärung der stattfindenden Deformationsmechanismen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

3.1.1 Polymer

Für die Herstellung der Polymethylmethacrylat (PMMA)-Nanokomposite wurde das mittelviskose Spritzgussgrade Plexiglas POQ62 (Evonik Industries AG, Essen, Deutschland) mit einer Schmelzvolumenfließrate (MVR) von $21 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ (230 °C und $3,8 \text{ kg}$) verwendet. Dieser Typ gewährleistet hervorragendes Fließverhalten, so dass eine Prüfkörperherstellung mittels Mikro-Spritzgussanlage auch bei signifikanter Viskositätszunahme aufgrund der Schichtsilicate gegeben ist. Zudem weist dieses Grade ein geringes Molekulargewicht von 273 kg/mol und somit einen relativ geringen K_{Ic} -Wert von $0,84 \text{ MPam}^{0,5}$ auf, so dass auch bei einer Zähigkeitssteigerung eine Probendicke von 4 mm beim K_{Ic} -Versuch ausreichend ist, um gültige Messwerte zu erreichen. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 103 °C (gemessen mittels DSC; vgl. Kapitel 3.5.2). Die Strukturformel von PMMA ist in Abbildung 27 dargestellt.

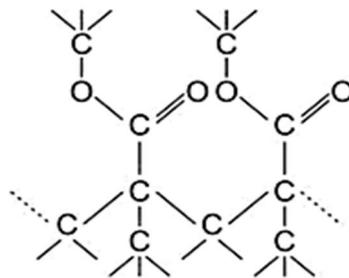


Abbildung 27: Chemische Strukturformel von Polymethylmethacrylat [Sauer16]

Da das Molekulargewicht seitens der Hersteller nicht angegeben ist, erfolgte die Bestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) durch den Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht GPC-Analyse des verwendeten PMMA vor der Verarbeitung

	Detektor-signal	Standard	Lösungsmittel	Mw (kg/mol)	PDI (Mw/Mn)
Plexiglas POQ62	Brechungs-index	Polystyrol	THF	273	1,7

3.1.2 Füllstoffe

Als Füllstoff kamen zwei verschiedene Schichtsilikat-Typen zum Einsatz: **Bentone® 38** (Elementis Specialities, Livingston, Vereinigtes Königreichs), das als Benchmark für kommerziell erhältliche Schichtsilikate natürlichen Ursprungs dient und **synth. Hektorit**, ein synthetisches Schichtsilikat, das von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu, Lehrstuhl Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, hergestellt und maßgeschneidert wurde.

Der Hauptbestandteil des Bentone® 38 ist Montmorillonit. Die Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates liegt bei 70 meq./100g MMT. Die Oberflächen wurden über Ionenaustauschreaktionen mit Alkylammoniumketten der Länge C14 - C16 modifiziert, um den Schichtabstand zu erhöhen und somit die Exfolierung während der Verarbeitung zu erleichtern. Der Anteil an organischer Modifizierung ist mit ca. 38 % (bestimmt mittels thermogravimetrischer Analyse; vgl. Kapitel 3.2.4) sehr hoch, da sowohl die externen Oberflächen als auch die Zwischenräume modifiziert sind.

Der Nanofüllstoff wird in Pulverform mit Partikelgrößen im Bereich von 10 bis 50 μm geliefert (s. Abbildung 28). Die Primärpartikel besitzen laterale Abmessungen von < 350 nm (d_{50} -Wert gemessen mittels statischer Lichtstreuung; vgl. Kapitel 3.2.1). Während des Verarbeitungsprozesses müssen die Agglomerate somit desagglomeriert und die Taktoiden exfoliiert werden, um das volle Potential des Nanofüllstoffes ausschöpfen zu können. Die Eigenfarbe des Bentone® 38 entsteht durch Verunreinigungen an Eisenoxiden.

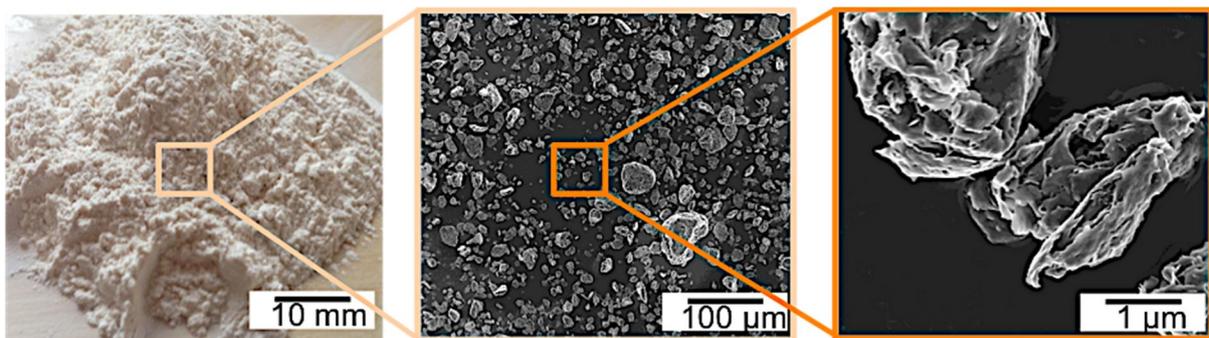


Abbildung 28: Foto und REM-Aufnahmen des natürlichen, kommerziell erhältlichen Schichtsilikates (Bentone® 38)

Die hinsichtlich lateraler Abmessung, Aspektverhältnis und Schersteifigkeit maßgeschneideren, synthetischen Schichtsilikate wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu (Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth) zur Verfügung gestellt. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung des neuartigen Nanofüllstoffes ist ein synthetischer Na-Fluorohektorit mit der chemischen

Formel $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ und einer Kationenaustauschkapazität von 110 meq./100g Hektorit. Der Prozess der Anpassung und Modifizierung des Nanofüllstoffes ist ausführlich im Stand der Forschung (vgl. Kapitel 2.3.4) beschrieben. Als Oberflächenmodifikator kommt ein spezieller Makroinitiator zum Einsatz (Abbildung 29), der es ermöglicht, PMMA-Ketten von der Füllstoffoberfläche mittels *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATPR) weg zu polymerisieren und somit die Füllstoff-Matrix-Anbindung gezielt zu steuern. Der Anteil an Makroinitiator beträgt ca. 7 % (bestimmt aus TGA-Messung; vgl. Kapitel 3.2.4), da die Oberflächenmodifikation aufgrund der schersteifen Verbrückung nur an den äußeren Basalflächen stattfindet. Dadurch ist der Anteil an organischem Material im Fall des synth. Hektorits gering, woraus sich eine höhere Dichte ($2,7 \text{ g/cm}^3$) im Vergleich zu Bentone® 38 ($1,8 \text{ g/cm}^3$) ergibt, bei dem 38 % organisches Material vorhanden ist.

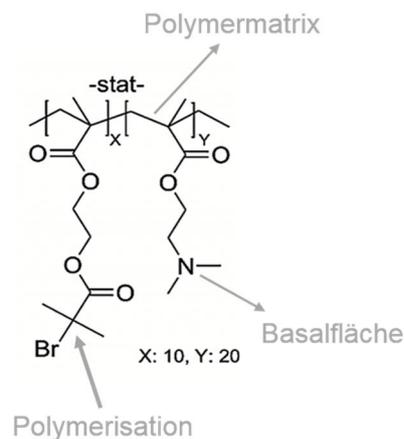


Abbildung 29: Chemische Struktur des verwendeten polykationischen Makroinitiators zur Oberflächenmodifizierung der synth. Hektorite

Die synthetischen Schichtsilikate werden als gefriergetrocknetes Pulver mit Partikelgrößen von 10 bis 70 μm geliefert (Abbildung 30), die laterale Abmessung der Primärpartikel liegt bei 6,8 μm (d_{50} -Wert messen mittels statischer Lichtstreuung).

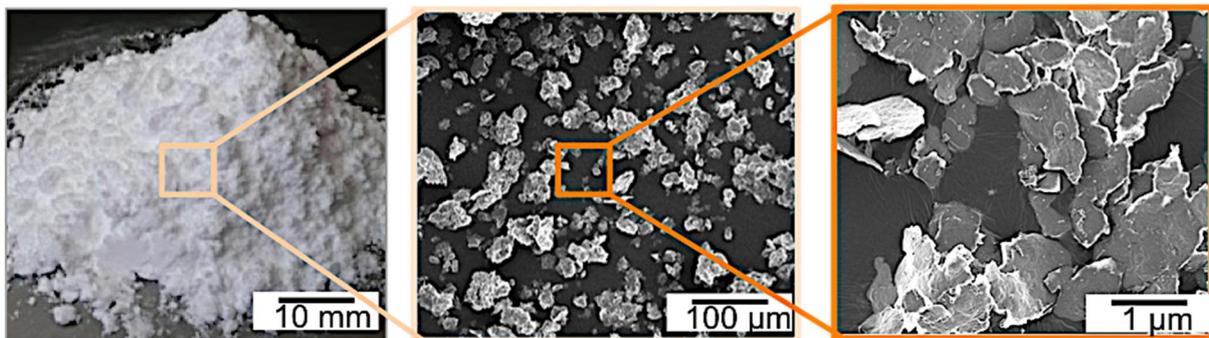


Abbildung 30: Foto und REM-Aufnahmen des synthetischen Schichtsilikates (synth. Hektorit)

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Kennwerte der beiden Schichtsilikat-Typen im Überblick dargestellt.

Tabelle 4: Eingesetzte Schichtsilikate und deren wichtigste Kennwerte

Füllstoff	Kationenaustauschkapazität [meq./100 g]	Laterale Abmessung [μm]	Dicke [nm]	Anteil Modifikator [%]	Dichte Füllstoff [g/cm³]
Bentone® 38	70	0,35	1*	38	1,8
Synth. Hektorit	110	6,8	11	7	2,7

* theoretischer Wert bei vollständiger Delamination

3.2 Füllstoffcharakterisierung

Die detaillierte Charakterisierung der verwendeten Schichtsilikate wurde vom Lehrstuhl Anorganische Chemie I (Prof. Breu, Dr. Mazen Ziadeh) durchgeführt. Ermittelte Kennwerte sind die laterale Abmessung, die spezifische Oberfläche und die Dicke der Plättchen sowie der Anteil an organischer Oberflächenmodifikation.

3.2.1 Statische Lichtstreuung (SLS)

Die Partikelgrößenverteilung der Schichtsilikate wurde mittels einer statischen Lichtstreuung Horiba LA-950 (Retsch Technology GmbH) analysiert. Die gemessenen hydrodynamischen Radii können näherungsweise mit der lateralen Ausdehnung der Schichtsilikate korreliert werden (Bowen 2002). Die Messungen erfolgten an stark verdünnten Dispersionen (1 % Feststoffanteil) in THF. Die erhaltenen Messwerte wurden volumengewichtet aufgetragen. Als laterale Ausdehnung wurde der d_{50} -Wert aus der Partikelgrößenverteilung herangezogen.

3.2.2 BET-Messung

Die spezifische Oberfläche der pulverförmigen Schichtsilikate wurde mittels der BET-Gleichung aus der Adsorptions/Desorptions-Isotherme ermittelt. Die Menge der adsorbierten und desorbierten Moleküle ist proportional zur Oberfläche der Partikel. Dabei wurden innerhalb des Relativdruckbereiches von $0,09 < p/p_0 < 0,3$ fünf Messpunkte bestimmt. Als Adsorptionsgas wurde Stickstoff verwendet. Vor der Messung wurden die Proben über Nacht bei 150 °C im Hochvakuum evakuiert, um adsorbierte Feuchtigkeit zu eliminieren.

3.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Dicke der Schichtsilikate wurde anhand des 001-Reflexes aus Röntgenstreuexperimenten an pulverförmigen Schichtsilikaten und unter Verwendung der Scherrer-Gleichung ermittelt [Burton 2009] [Scherrer 1918]. Die Scherrer-Gleichung erlaubt eine semi-quantitative Bestimmung der Taktoidhöhe [Ziadeh 2012]. Dazu wird die Breite des Reflexes bei halber Höhe (*Full Width at Half Maximum* (FWHM)) bestimmt. Die Beugungsspektren wurden in Reflexion in Bragg-Brentano-Geometrie an einem PANalytical Diffraktometer (Xpert-Pro, Rieden am Forggensee, Deutschland) aufgenommen (Cu-K α -Strahlung: $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, RTMS Detektor von Celerator Scientific).

3.2.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung des Anteils an organischer Oberflächenmodifikation wurden die modifizierten Schichtsilikate in einer TGA/STDA851e (Mettler Toledo, Herzogenrath, Deutschland) vermessen und der Masseverlust bei 1000 °C bestimmt. Es wurden je 8 - 10 mg des Schichtsilikates in einen Al₂O₃-Tiegel gefüllt und anschließend in einem Temperaturbereich von 25 - 1000 °C mit einer Heizrate von 20 K/min unter Sauerstoffatmosphäre gemessen. Der Verlust an organischer Modifizierung wurde dreifach bestimmt und der Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung liegt bei 0,5 %.

3.3 Herstellung der Nanokomposite

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Schichtsilikate und somit einer hohen Tendenz zur Agglomeration, ist es von großer Wichtigkeit den Herstellungsprozess der Nanokomposite so zu optimieren, dass eine möglichst hohe Delaminierung in Kombination mit einer homogenen Verteilung erreicht wird. Somit wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Herstellungsmethoden betrachtet: die direkte Schmelzecompoundierung und die Masterbatch-Herstellung über Solution Blending mit anschließender Schmelzecompoundierung.

Für die Versuche zur Optimierung der Dispergierung wurde ein diskontinuierlicher gleichläufiger Mikrocompounder DSM (Xplore, Sittard, Niederlande) verwendet, um den Materialverlust möglichst gering zu halten. Somit war eine Menge von 10 g an modifiziertem Schichtsilikat ausreichend. Nach Optimierung der Dispergierung erfolgte die Nanokompositherstellung im Technikumsmaßstab an einem kontinuierlichen gleichläufigen Doppelschneckenextruder DSE

20/40 (Brabender, Duisburg, Deutschland) bei einem Durchsatz von 1 kg/h. Für diese Versuche waren mindestens 200 g an modifiziertem Schichtsilikat notwendig. Reines PMMA wurde stets analog verarbeitet, um die gleiche thermische Belastung zu gewährleisten. PMMA sowie die Masterbatche wurden vor der Verarbeitung bei 80 °C für 4 Stunden vorgetrocknet. Die einzustellenden Konzentrationen an Schichtsilikat wurden stets auf den anorganischen Silikatgehalt normiert, d. h. die organische Oberflächenmodifizierung (Bentone® 38: 38 %, Hektorit: 7 %) wurde bei der Einwaage dementsprechend abgezogen.

3.3.1 Direkte Schmelzecompoundierung im Labormaßstab

Die direkte Schmelzecompoundierung im Rahmen der Vorversuche zur Optimierung der Dispergierung wurde in einem diskontinuierlichen gleichläufigen Mikrocompounder DSM (Xplore, Sittard, Niederlande) durchgeführt. PMMA-Granulat wurde mit der entsprechenden Menge an Schichtsilikatpulver versetzt, so dass eine Gesamtmasse von 7,3 g erhalten wurde. Die Compoundierung erfolgte bei 190 °C und 210 U/min für 3 Minuten. Der Vorgang wurde ca. zehnmal wiederholt, bis eine Menge von ca. 70 g an Nanokomposit erhalten wurde. Auf diese Weise wurden Nanokomposite mit Schichtsilikatkonzentrationen von 1, 2 und 4 Gew.-% hergestellt

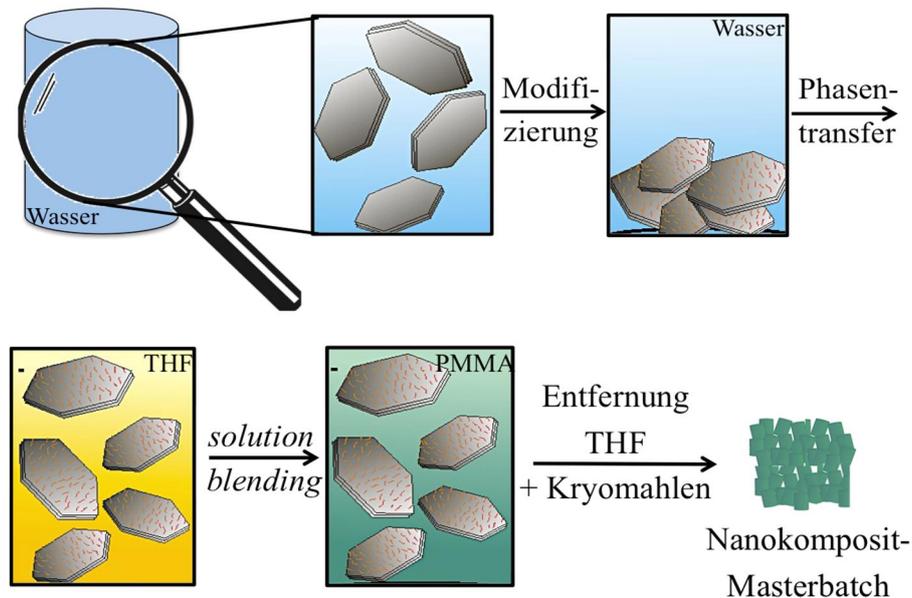
3.3.2 Masterbatchherstellung mit anschließender Schmelzecompoundierung im Labormaßstab

Zur Herstellung des Masterbatches wird der synth. Hektorit nach der Oberflächenmodifikation in Wasser in THF überführt und redispersiert. Da das Bentone®38-Pulver bereits oberflächenmodifiziert vorliegt, wurde es direkt in THF dispersiert. Die darauffolgenden Verarbeitungsschritte waren für beide Schichtsilikate gleich. Die jeweilige Schichtsilikat-THF-Suspension wurde in die PMMA-THF-Lösung (20 Gew.-%) überführt und das Gemisch für 24 Stunden im Überkopfschüttler homogenisiert. Anschließend wurden die Gemische möglichst dünn in eine Form gegossen und unter Vakuum für 18 Stunden bei 90 °C und für 8 Stunden bei 140 °C das Lösungsmittel (THF) bestmöglich entfernt. Dieses Temperaturprofil wurde so gewählt, dass weder die Oberflächenmodifikation der Schichtsilikate noch die PMMA-Matrix thermisch geschädigt wird.

Die Masterbatche wurden mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle Pulverisette 14 (Fritsch, Idar-Oberstein, Deutschland) mit flüssigem Stickstoff und einem 2 mm Sieb zu feinem Pulver

zerkleinert, um eine bessere Dosierung zu ermöglichen. Eine TGA-Messung gibt Aufschluss über die exakte Menge an Schichtsilikat in der PMMA-Matrix. Die Masterbatche wurden im zweiten Schritt mit reinem PMMA im Mikrocompounder zu den gewünschten Konzentrationen verdünnt (s. Abbildung 31).

Schritt 1: Masterbatchherstellung



Schritt 2: Verdünnung des Masterbatches zu den gewünschten Konzentrationen



Abbildung 31: Schematische Darstellung der Herstellung der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite über einen 2-Stufenprozess

3.3.3 Masterbatchherstellung mit anschließender Schmelzecompondierung im Technikaßstab

Die Masterbatche wurden analog zu 3.3.2 hergestellt. Das Masterbatch auf Basis des synth. Hektorits wies eine Schichtsilikat-Konzentration von 9,8 Gew.-% auf, das auf Basis von Bentone® 38 11,7 Gew.-% (bestimmt mittels TGA). Die Masterbatche wurden anschließend durch Mischen mit reinem PMMA-Granulat zu folgenden Konzentrationen verdünnt: 0,75/1,25/2,5/5

und 10 Gew.-%. Dies erfolgte in einem Doppelschneckenextruder DSE20/40 (Brabender, Duisburg, Deutschland) mit einer Schneckenumdrehungszahl von 70 U/min, einem Temperaturprofil von 90 °C (Einzugszone) bis 210 °C (Düse) und einem Durchsatz von 900 g/h. Die Dosierung erfolgte über ein Förderband in den Haupteinzug. Das Extrudat wurde in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert. Der Schneckendurchmesser betrug 20 mm und das L/D-Verhältnis lag bei $L/D = 40$. Die Schneckenumdrehungszahl von 70 U/min wurde gewählt, um eine möglichst hohe Verweilzeit der Schmelze im Extruder zu gewährleisten und gleichzeitig die Scherkräfte gering zu halten, um eine Zerstörung der Schichtsilikatplättchen zu vermeiden.

In Abbildung 32 ist die verwendete Schneckenkonfiguration dargestellt. Diese besteht aus Förder- (blau), Knet- (weiß), und Zahnmischelementen (orange). Durch diese Anordnung wird eine mittlere Scherwirkung erreicht, wodurch eine gute Dispergierung gewährleistet wird, jedoch kommt es zu keiner Zerstörung der Schichtsilikate und das Aspektverhältnis bleibt erhalten (vgl. Kapitel 5.1).



Abbildung 32: Verwendete Schneckenkonfiguration zur Herstellung der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite im Technikumsmaßstab durch den DSE20/40 der Firma Brabender

3.4 Prüfkörperherstellung

3.4.1 Spritzgießen

Die Probenpräparation für die mechanische Charakterisierung (CT-Prüfkörper: $W = 33$ mm, $d = 4$ mm; Zugstäbe Typ DIN EN ISO 527-4 1BA: 75 mm x 5 mm x 2 mm) erfolgte mittels Mikro-Spritzgussanlage DSM 12 ml (Xplore, Sittard, Niederlande) bei einer Zylindertemperatur von 210 °C und einer Werkzeugtemperatur von 60 °C. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Verwendete Spritzgussparameter bei der Mikrospritzgussanlage Xplore

$T_{\text{Werkzeug}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Masse}} [^{\circ}\text{C}]$	Einspritzdruck [bar]	Nachdruck [bar]
60	210	8	12

3.4.2 Heißpressen

Die Proben für die rheologische Charakterisierung (Rundproben: $D = 25$ mm; $d = 2$ mm) und die dynamisch-mechanisch thermische Analyse (rechteckige Probekörper: 50 mm x 10 mm x 2 mm) wurden mittels Heißpressen (PO Weber, Remshalden, Deutschland) aus Granulat bei einer Temperatur von 200 °C und einer Presskraft von 100 kN gefertigt. Die drucklose Vorheizzeit sowie die anschließende Presszeit betragen je 5 min.

3.5 Nanokompositcharakterisierung

3.5.1 Morphologie

Die Analyse der Nanokomposit-Morphologie erfolgte sowohl auf makroskopischer Ebene durch die Mikro-Computertomographie, als auch auf mikroskopischer Ebene durch das Transmissionselektronenmikroskop. Die Analyse der Bruchflächen wurde anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen durchgeführt.

Mikro-Computertomographie (μ -CT)

Die makroskopische Analyse der Dispergiertgüte der Nanofüllstoffe in PMMA erfolgte durch Aufnahmen mittels des μ -Computertomographen Skyscan 1072-100 kV (Bruker Miko-CT, Kontrich, Belgien). Dabei handelt es sich um eine radiographische, zerstörungsfreie Analyse-methode, bei der Partikel > 5 μ m dreidimensional abgebildet werden können. Die Messungen erfolgten am compoundierten Material (ca. 8 x 5 mm). Die Belichtungszeit pro Winkelposition war auf $1,5$ s festgesetzt, die Intensität der Röntgenquelle lag bei 80 kV und der Strom bei 90 μ A. Pro Serie wurden mindestens drei Probekörper abgebildet. Nach der Messung wurden mit Hilfe der Software NRecon (Skyscan) dreidimensionale Abbildungen rekonstruiert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Dispergiertgüte der Schichtsilikate in PMMA auf mikroskopischer Ebene wurde anhand transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen an einem LEO 922 A EFTEM (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) analysiert. Die Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV getätigt.

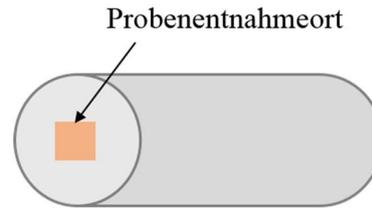


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Granulates und der Position der Dünnschnitte für TEM-Aufnahmen

Dazu wurden mithilfe eines Ultramikrotoms (Leica Biosystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) bei Raumtemperatur Dünnschnitte (30 - 50 nm) des compoundierten Materials senkrecht zur Extrusionsrichtung angefertigt (Abbildung 33) und auf einem Kohlenstoff-Kupfer-Netz platziert. Die Proben mussten aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Schichtsilikat und Polymermatrix nicht kontrastiert werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Dispergiertüte wurde die Partikelanzahl pro Fläche ausgewertet. Hierfür wurden mindestens fünf TEM-Bilder herangezogen und daraus der Mittelwert gebildet. Die Auszählung der Partikel erfolgte händisch.

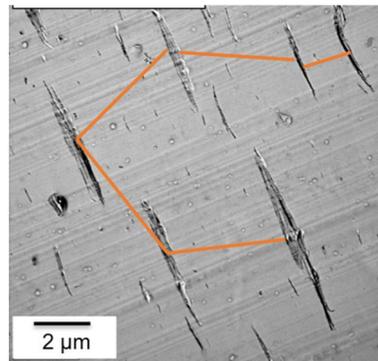


Abbildung 34: Exemplarische Darstellung der Vermessung der interpartikulären Abstände anhand von TEM-Aufnahmen mit Hilfe der Software ImageJ

Für die Bestimmung des mittleren Partikelabstandes (interpartikulärer Abstand) wurde das Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* verwendet. Der Abstand wurde dabei ausgehend von den Mittelpunkten der Partikel vermessen (s. Abbildung 34). Für jedes System wurden mindestens 300 Abstände bestimmt und der Mittelwert gebildet.

Des Weiteren wurden Dünnschnitte aus dem Zugstab Typ DIN EN ISO 527-4 1BA entnommen, um die Orientierung der Schichtsilikate zu beurteilen. Die Entnahme erfolgte direkt nach dem Spritzguss, nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur sowie bei 70 °C. Der genaue Probenentnahmeort ist in Abbildung 35 dargestellt.

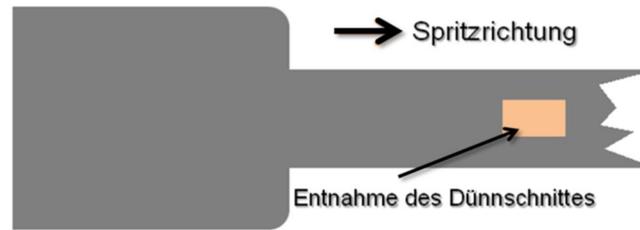


Abbildung 35: Schematische Darstellung eines Zugstabes nach dem Zugversuch und der Position der Dünnschnitte für TEM-Aufnahmen

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Analyse des mikromechanischen Deformationsverhaltens erfolgte anhand von Aufnahmen der Bruchflächen. Die Aufnahmen wurden an einem Feldemissions-Raster-elektronenmikroskop Zeiss 1530 Gemini (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) angefertigt. Hierfür wurden die Proben mit einer Platinschicht von ca. 1,3 nm Dicke besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug 3 kV.

3.5.2 Thermische Eigenschaften

Die thermische Analyse der Nanokomposite erfolgte zum einen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie, um den Einfluss der Schichtsilikate auf die Glasübergangstemperatur zu untersuchen und zum anderen mittels dynamisch-mechanischer thermischer Analyse, um den Effekt der Nanofüllstoffe auf die temperaturabhängigen mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Thermogravimetrische Analyse wurde herangezogen, um den anorganischen Anteil an Schichtsilikat im Nanokomposit zu erhalten.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperatur von PMMA und den Nanokompositen wurde mit Hilfe der DSC/SDTA 821e (Mettler Toledo, Herzogenrath, Deutschland) bestimmt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 25 – 190 °C unter Stickstoffatmosphäre (50 ml/min) und einer Heizrate von 10 K/min. Pro Messung wurden jeweils 5 - 10 mg des compoundierten Materials verwendet. Es wurden pro Probe zwei Heiz- und eine Kühlkurve aufgenommen, wobei aus der zweiten Heizkurve die Glasübergangstemperatur bestimmt wurde, da hier die Prozesseinflüsse eliminiert sind. Pro Material wurden mindestens zwei Proben vermessen und der Mittelwert verwendet. Die Standardabweichung liegt bei 1 °C.

Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA)

Die DMTA bietet die Möglichkeit, den Einfluss der Schichtsilikate auf das mechanische Verhalten in Abhängigkeit der Temperatur zu analysieren. Die Messungen erfolgten dehnungsgesteuert an einer Gabo Eplexor 500N (Gabo Qualimeter GmbH, Ahlden, Deutschland) im Zugmodus in einem Temperaturbereich von 25 - 150 °C mit einer Heizrate von 3 K/min. Die Frequenz betrug 1 Hz, die statische Vorlast lag bei 2 % und die sinusförmige dynamische Belastung betrug 0,5 %. Für jedes System wurden mindestens zwei Proben vermessen. Als Kennwerte wurden das Speichermodul, das Verlustmodul und der Verlustfaktor ermittelt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Der anorganische Füllstoffgehalt der Nanokomposite wurde mittels TGA-Messungen ermittelt. Die Messungen erfolgten an einer TGA/STDA851e (Mettler Toledo, Herzogenrath, Deutschland). Es wurden je 15 - 20 mg des compoundierten Materials in einen Al₂O₃-Tiegel gefüllt und anschließend in einem Temperaturbereich von 25 - 600 °C unter Stickstoffatmosphäre und von 600 - 1000 °C unter Sauerstoffatmosphäre gemessen. Die Heizrate betrug 10 K/min. Als anorganischer Füllstoffgehalt wurde der Masse-Rückstand des jeweiligen Nanokomposits bei 1000 °C bestimmt und als Füllstoffgehalt in Gewichtsprozent herangezogen. Je Material wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Die Umrechnung des Massenanteils an anorganischem Füllstoff in Volumenprozent erfolgte anhand folgender Formel unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Füllstoffdichten (anorganischer Füllstoff + organischer Modifikator) für Benton® 38 (1,8 g/cm³) und synth. Hektorit (2,7 g/cm³):

$$V_f = \frac{\rho_m \cdot W_f}{\rho_f \cdot W_m + \rho_m \cdot W_f} \quad \text{Gleichung 1}$$

Wobei V_f der Füllstoff-Volumenanteil ist, ρ_m und ρ_f die Dichte von Matrix und dem jeweiligen Füllstoff und W_m und W_f die Gewichtsanteile von Matrix bzw. Füllstoff.

3.5.3 Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften wurden an einem kraftgeregelten Platte-Platte Rotationsrheometer vom Typ SR 5000 (Rheometric Scientific GmbH, München, Deutschland) bei 210 °C bestimmt. Die gepressten Proben wurden 3 h bei 80 °C im Vakuumofen konditioniert. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre bei einer Schubspannung von 100 Pa in einem

Frequenzbereich von 0,02 - 500 rad/s. Vor jeder Messung wurde ein Amplitudensweep durchgeführt, um den linear-elastischen Bereich zu bestimmen.

3.5.4 Mechanische Charakterisierung

Das mechanische Verhalten der Materialien wurde anhand von Zugversuchen und diversen bruchmechanischen Untersuchungen analysiert. Druckversuche wurden herangezogen, um die Fließspannung für die Berechnung der Rissspitzenöffnungsverschiebung zu erhalten. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Versuche bei Raumtemperatur (23 °C) und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Quasi-statischer Zugversuch

Der Zugversuch wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2 an einer Universalprüfmaschine Zwick Z1485 (Zwick GmbH & Co. KG, Hahn, Deutschland) mit einer 10 kN Kraftmessdose durchgeführt. Ermittelt wurden anhand von mindestens fünf Probekörpern des Typs DIN EN ISO 527-4 1BA das E-Modul (mittels Makrowegaufnehmer), die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung. Die Prüfung erfolgte bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min. Die Vorkraft betrug 0,5 N, das E-Modul wurde im Bereich von 0,05 und 0,25 % Dehnung ermittelt.

Die Zugversuche bei 70 °C wurden an einer Universalprüfmaschine Zwick Z020 (Zwick GmbH & Co. KG, Hahn, Deutschland) ausgestattet mit einer 2,5 kN Kraftmessdose und einer Temperierkammer durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Probe für fünf Minuten temperiert. Die Prüfparameter aus dem Versuch bei Raumtemperatur wurden beibehalten, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Druckversuch

Die Fließspannung, die zur Berechnung der Rissspitzenöffnungsverschiebung δ_{ic} benötigt wird (s. Gleichung 3), wurde mittels eines Druckversuches in Anlehnung an die DIN EN ISO 3454 bestimmt. Die Messung erfolgte an einer Universalprüfmaschine Zwick Z050 (Zwick GmbH & Co. KG, Hahn, Deutschland) an quadratischen Prüfkörpern mit einer Kantenlänge von 4 mm (entnommen aus gespritzten K_{Ic} -Prüfkörpern) bei einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min. Es wurden mindestens fünf Prüfkörper getestet.

Quasi-statischer K_{Ic} -Versuch

Die Ermittlung des kritischen Spannungsrissintensitätsfaktors (K_{Ic}) erfolgte nach ISO 13586 unter Verwendung von CT-Prüfkörpern (s. Abbildung 28). Vor der Messung wurde in die Proben mittels einer Rasierklinge ein scharfer Anriss geklopft. Die Messungen wurden an einer Zwick BZ2.5/TN1S (Zwick GmbH & Co. KG, Hahn, Deutschland) mit einer 2,5 N Kraftmessdose und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt. Die Risslänge wurde mit einem COD-Aufnehmer (632.29F-30, MTS Sensor Technologie GmbH & Co. KG, Lüdenscheid, Deutschland) erfasst. Analysiert wurden mindestens fünf Probekörper. Die Berechnung des K_{Ic} -Wertes erfolgte durch Gleichung 2 unter der Annahme eines ebenen Dehnungszustandes:

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{d \cdot \sqrt{W}} \cdot Y(a/W) \quad \text{Gleichung 2}$$

F_{max} ist die maximale Kraft, die für die Rissausbreitung aufgebracht werden muss, d die Prüfkörperdicke, W die Ligamentlänge, a die Anfangsrisslänge und Y eine Geometriegröße.

Die Gleichung ist nur dann gültig, wenn die plastische Zone klein genug ist, so dass ein ebener Dehnungszustand im Probekörper vorliegt.

Als weitere Kenngröße wurde der Rissspitzenöffnungsverschiebung δ_{tc} in den CT-Proben in Anlehnung an Irwin nach folgender Gleichung berechnet:

$$\delta_{tc} = \frac{K_{Ic}^2}{E \cdot \sigma_Y} (1 - \nu^2) \quad \text{Gleichung 3}$$

Wobei E das Elastizitätsmodul der Matrix bzw. der Nanokomposite (bestimmt aus den Zugversuchen), σ_Y die Fließspannung der PMMA-Matrix (bestimmt aus Druckversuchen) und ν die Querkontraktionszahl der Matrix (hier: 0,35) ist.

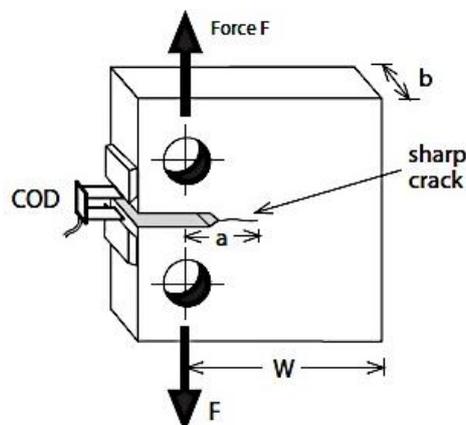


Abbildung 36: CT-Probekörper mit den wichtigen Kennwerten

Ermüdungsrissausbreitungsverhalten

Das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten von PMMA und den Nanokompositen wird durch die Bestimmung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors ΔK ermittelt. Wie beim quasi-statischen K_{IC} -Versuch kommen CT-Prüfkörper zum Einsatz, die vorher mit einem scharfen Anriss versehen wurden. Die Probe wird in einer servo-hydraulischen Prüfmaschine bis zum Bruch dynamisch belastet. Die erhaltenen Messwerte ermöglichen Aussagen über die Risswachstumsgeschwindigkeit und die maximal mögliche Belastung bevor instabiles Risswachstum und somit Versagen eines Materials eintritt. Im Rahmen der Arbeit soll der Einfluss der Schichtsilikate auf das Risswachstumsverhalten untersucht werden.

Eine doppellogarithmische Auftragung der Risswachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors ΔK ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$, wobei K_{\max} und K_{\min} sich aus der Ober- bzw. Unterlast ergeben) ergibt eine S-förmige Kurve mit drei charakteristischen Bereichen (s. Abbildung 37).

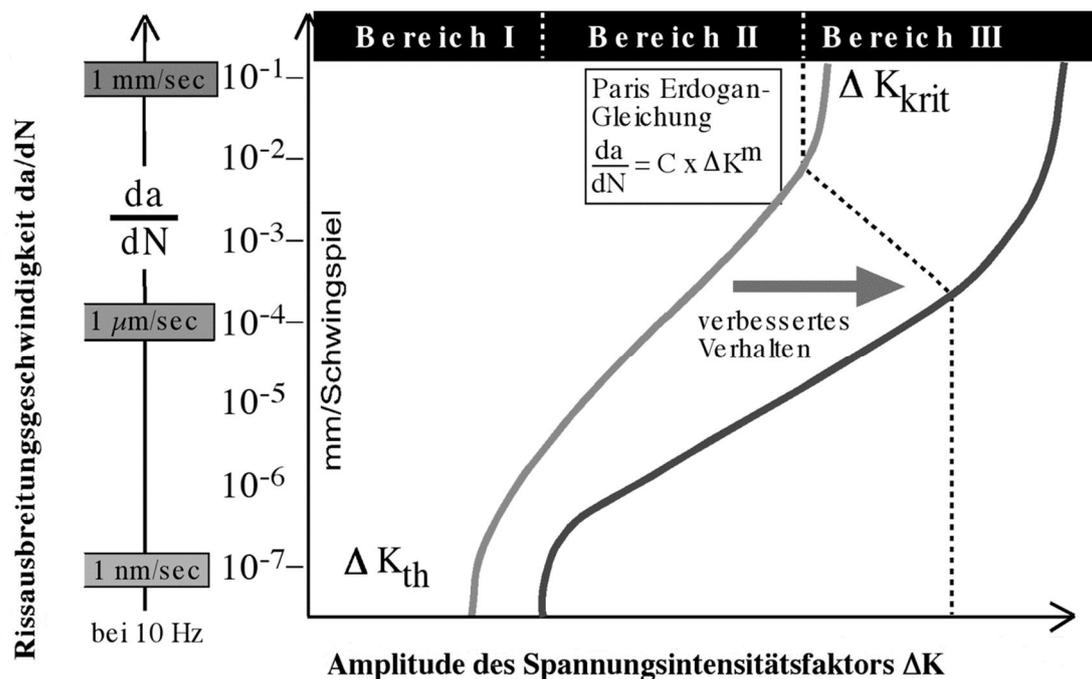


Abbildung 37: doppellogarithmische Auftragung der Messwerte aus dem da/dN -Versuch zur Veranschaulichung des Ermüdungsrissausbreitungsverhaltens von Polymeren

Bereich I kennzeichnet sich dadurch aus, dass sich unterhalb eines Schwellenwertes ΔK_{th} der vorhandene Anriss nicht weiter ausbreiten kann [Richard12]. Der Bereich II definiert sich durch

ein stabiles Risswachstum, das sich mit der Paris-Erdogan-Gleichung [Paris63] beschreiben lässt.

$$\frac{da}{dN} = C \times \Delta K^m \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei ist m eine werkstoffabhängige Größe (entspricht der Steigung der Kurve im Bereich II), während die Konstante C vom Werkstoff und vom Spannungsverhältnis R ($R = K_{\min}/K_{\max}$) abhängt. Im Bereich III steigt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit überproportional schnell an und bei Erreichen der kritischen Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors ΔK_{cf} tritt ein Gewaltbruch ein.

Eine Optimierung des Ermüdungsrisssausbreitungsverhaltens wird erreicht, wenn für gleiches ΔK ein niedrigerer da/dN -Wert erhalten wird, oder im Umkehrschluss ein höheres ΔK notwendig ist, um einen Riss mit vorgegebener Rissausbreitungsgeschwindigkeit voranzutreiben. Bildlich gesprochen bedeutet das, die Kurve soll zur Verbesserung der Eigenschaften nach rechts verschoben werden (s. Abbildung 37). Eine geringere Steigung in Bereich II spricht ebenfalls für ein besseres Rissausbreitungsverhalten.

Für die Messungen wurden vorgekerbte CT-Probekörper mit einer Dicke von 4 mm verwendet, in die mittels Rasierklinge ein scharfer Riss von ca. 1 mm eingebracht wurde. Die Versuche fanden an einer servo-hydraulischen Prüfmaschine Hydropuls MHF (Carl Schenck AG, Darmstadt, Deutschland) mit einer sinusförmigen Belastung bei einer Frequenz von 10 Hz und einem Spannungsverhältnis $R = 0,1$ statt. Die dynamische Belastung wurde von einer 500 N Kraftmessdose gemessen, die COD wurde durch ein Ansatzextensometer 632.13F-20 (MTS, Lüdenscheid, Deutschland) an der V-Kerbe der CT-Probe gemessen. Damit der Prozessrechner die korrekte Spannungsintensität und Rissausbreitungsgeschwindigkeit berechnet, musste die Anfangsrisslänge a vorgegeben werden. ΔK wurde während der Messung ständig von der da/dN -Software (BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) ermittelt und wurde zur Regelung verwendet. Eine sehr detaillierte Beschreibung der Regelung der da/dN -Prüfung wurde von Kothmann im Rahmen einer Dissertation gegeben [Kothmann17]. Für die Ermittlung der Ermüdungsrisssausbreitungseigenschaften wurden jeweils mindestens zwei Proben getestet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Detaillierte Charakterisierung der verwendeten Schichtsilikate

Um die Wirkungsweise beider Schichtsilikattypen zu verstehen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen, werden zunächst spezifische Eigenschaften der Nanofüllstoffe und besonders die Unterschiede beider Typen herausgearbeitet. Die Untersuchungen an den Schichtsilikaten wurden von Dr. Mazen Ziadeh (damals Mitarbeiter der Arbeitsgruppe um Prof. Breu) durchgeführt. Dabei wurden folgende Kennwerte analysiert: laterale Ausdehnung, Taktoiddicke, Zwischenschichtabstand, spezifische Oberfläche und Anteil an Oberflächenmodifikator.

4.1.1 Abschätzung der lateralen Ausdehnung via statischer Lichtstreuung

Als laterale Ausdehnung (L) wird bei den Schichtsilikaten die längste Strecke auf der Plättchenoberfläche bezeichnet (s. Abbildung 38). Diese wurde mittels statischer Lichtstreuung abgeschätzt, indem die hydrodynamischen Radii der Plättchen gemessen werden. Nach [Bowen02] können die hydrodynamischen Radii näherungsweise mit der lateralen Ausdehnung der Schichtsilikate korreliert werden.

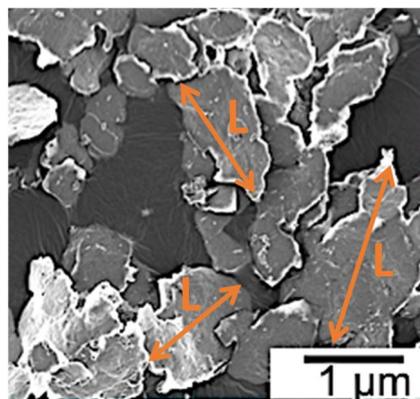


Abbildung 38: Darstellung der lateralen Ausdehnung (L) von Schichtsilikaten anhand einer REM-Aufnahme

Als Kennwert für die laterale Ausdehnung wurde der d_{50} -Wert der Partikelgrößenverteilung herangezogen, der die mittlere Partikelgröße angibt. In Abbildung 39 sind die, aus der statischen Lichtstreuung erhaltenen, Partikelgrößenverteilungen volumengewichtet aufgetragen. Für das kommerziell erhältliche Schichtsilikat (Bentone® 38) ergibt sich ein Partikelgrößenbereich von $0,15 - 1 \mu\text{m}$ mit einem d_{50} -Wert von $0,35 \mu\text{m}$, während die synth. Hektorite am Ende des Exfolierungsprozesses in der Rührwerkskugelmühle einen Partikelgrößenbereich von

2 – 20 μm abdecken und einen d_{50} -Wert von 6,80 μm aufweisen. Ein signifikanter Unterschied in der lateralen Ausdehnung wird somit deutlich und muss bei der Interpretation verschiedener Ergebnisse mit in Betracht gezogen werden.

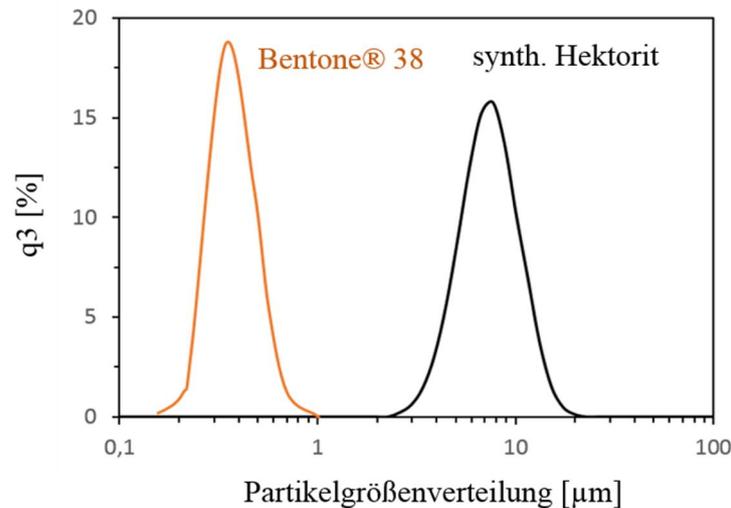


Abbildung 39: volumengewichtete Auftragung der Partikelgrößenverteilung für Bentone® 38 und synth. Hektorit erhalten aus Messungen mittels statischer Lichtstreuung

4.1.2 Abschätzung der mittleren Taktoiddicke und des Schichtabstandes mittels PXRD

Neben der lateralen Ausdehnung ist auch die Dicke der Taktoide von Interesse, da sich daraus das theoretische Aspektverhältnis ermitteln lässt. Im Fall der synth. Hektorite ist die Dicke der Taktoide aufgrund der scherstabilen Verbrückung einzelner Schichten größer als bei einem vollständig delaminierten Bentone® 38. Hier würde die Dicke dem Wert einer einzelnen Silikatschicht entsprechen und 1 nm betragen. Um die genaue Anzahl an Schichten und somit die Taktoiddicke der synth. Schichtsilikate zu bestimmen, wurde die Scherrer-Gleichung (Gleichung 5) herangezogen [Burton09] [Scherrer18]. Für die Berechnung werden folgende Messgrößen benötigt: Braggwinkel, Wellenlänge des Röntgenstrahls, Halbwertsbreite und eine strukturabhängige Konstante

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad \text{Gleichung 5}$$

t : Taktoiddicke

K : strukturabhängige Konstante (für Schichtsilikate 0,9)

λ : Wellenlänge Röntgenstrahl

B : Halbwertsbreite

θ_B : Braggwinkel

Aus der Scherrer-Gleichung ergeben sich Taktoiddicken im Bereich von 10 – 15 nm und eine mittlere Taktoiddicke von 11 nm. Unter Einbeziehung der mittleren lateralen Ausdehnung von 6,80 μm , ergibt sich nach Gleichung 6 ein theoretisch ermitteltes, mittleres Aspektverhältnis von 620. Das maximal mögliche Aspektverhältnis von Bentone® 38, das heißt bei vollständiger Delaminierung, liegt um die 350, das jedoch in der Realität aufgrund suboptimaler Dispergierung nicht erreicht wird. Meist liegen Taktoiden mit einer Plättchenanzahl von etwa 10 vor, woraus sich ein Aspektverhältnis von 35 ergibt.

$$\alpha = \frac{L}{d} \quad \text{Gleichung 6}$$

α : Aspektverhältnis

L : laterale Ausdehnung

d : Taktoiddicke

Des Weiteren kann mittels Pulverdiffraktometrie der Schichtabstand der Schichtsilikate nach der Oberflächenmodifikation bestimmt werden (s. Abbildung 40).

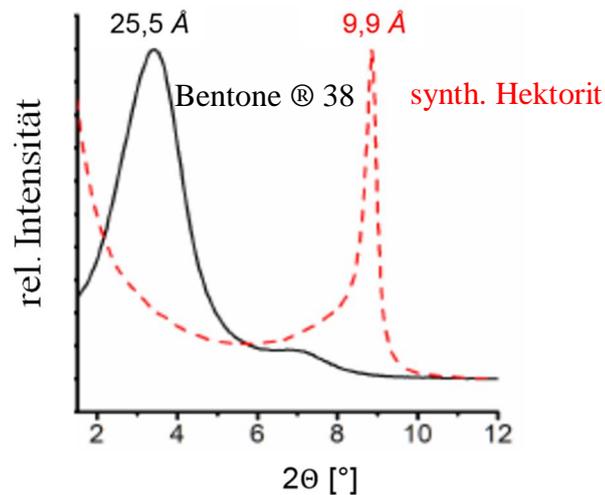


Abbildung 40: PXRD-Diffraktogramm von Bentone® 38 und synth. Hektorit und die jeweiligen Schichtabstände

Im Fall von Benton® 38 beträgt dieser 25,5 Å. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl die äußeren als auch die inneren Oberflächen mit Alkylammoniumketten modifiziert sind, wodurch es zur signifikanten Schichtaufweitung innerhalb eines Taktoids kommt. Im Fall der Schichtsilikate der ersten Generation ist diese Schichtaufweitung unumgänglich, um eine Exfolierung oder Delaminierung zu erreichen, da die Anziehungskräfte zwischen den Plättchen verringert werden. Wird jedoch während des Compoundierschrittes keine vollständige Delaminierung

erreicht, wirken diese aufgeweiteten, labilen Schichten im Nanokomposit als Gleitebenen, die unter mechanischer Belastung frühzeitiges Versagen des Werkstoffes initiieren können.

Im Fall vom synth. Hektorit liegt der Schichtabstand bei 9,9 Å. Der sehr geringe Abstand ist begründet durch die schersteife Verbrückung der Schichten, wodurch keinerlei interkristalline Reaktivität gegeben ist und die Oberflächenmodifikation nur an den Basalflächen stattfindet. Anders als bei den Schichtsilikaten der ersten Generation werden die synth. Schichtsilikate während des Compoundierschrittes nicht weiter exfoliert oder delaminiert. Das maximal angestrebte Aspektverhältnis wurde bereits in der Rührwerkskugelmühle erzeugt und durch die Überführung in den schersteifen Zustand wird eine weitere Exfolierung verhindert. Dadurch wird gewährleistet, dass Schichtsilikate mit definierter Taktoidhöhe und hoher intrinsischer Steifigkeit vorliegen.

4.1.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Die spezifische Oberfläche ist entscheidend für die Effektivität eines Füllstoffes in der polymeren Matrix. Je höher die spezifische Oberfläche, desto höher ist die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Polymer und desto signifikanter die Änderungen der Eigenschaften. Die Messung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode und liefert für Bentone® 38 einen Wert von 4 m²/g und für den synth. Hektorit einen Wert von 69 m²/g. Da die Messung an gefriergetrockneten Schichtsilikaten erfolgt, fallen die Werte aufgrund einer gewissen Anzahl an lamellaren Aggregaten meist kleiner aus. Jedoch kann von einer signifikant höheren spezifischen Oberfläche im Fall vom synth. Hektorit ausgegangen werden.

4.1.4 Bestimmung des Anteils an organischem Oberflächenmodifikator mittels TGA

Zur Verbesserung der Kompatibilität ist die Modifikation der Schichtsilikatoberflächen mit hydrophoben Gruppen nötig. Wie bereits erwähnt, erfolgt im Fall von Bentone® 38 die Modifizierung an den äußeren und inneren Oberflächen, während bei den synth. Hektorit aufgrund der schersteifen Verbrückung nur die äußeren Oberflächen für den Modifikator zugänglich sind. TGA-Messungen an den organophilierten Schichtsilikaten ergeben einen gewichtsbezogenen Anteil an organischem Modifikator von 38 % im Fall von Bentone® 38 und von 7 % im Fall vom synth. Hektorit (s. Abbildung 41).

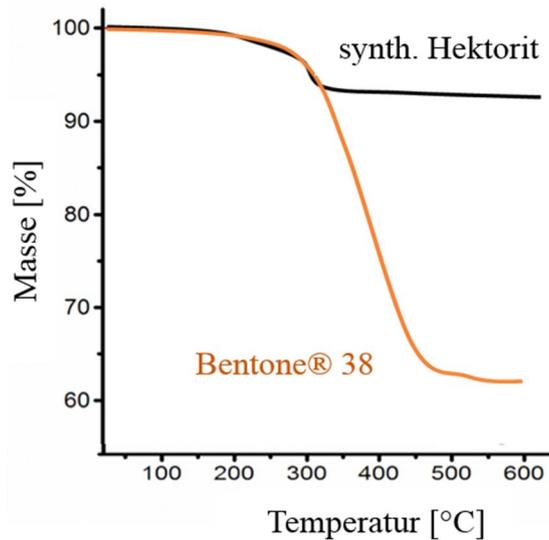


Abbildung 41: TGA-Kurven von Bentone® 38 und synth. Hektorit zur Bestimmung des Anteils an organischen Oberflächenmodifikator

Nachteilig an der hohen Menge an Modifikator sind zum einen die damit verbunden höheren Kosten und zum anderen die negative Auswirkung auf die Brandeigenschaften eines Werkstoffes, da oftmals ein früher einsetzender Entzündungszeitpunkt beobachtet werden konnte. Auch muss gewährleistet werden, dass bei der Einarbeitung in eine Polymermatrix der Modifikator nicht thermisch geschädigt wird, da durch den Abbau die niedermolekularen Verbindungen im Polymer verbleiben und einen weichmachenden Effekt haben können, was z.B. die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes verschlechtern kann.

Da sich der Anteil an organischer Modifizierung signifikant unterscheidet, ergeben sich unterschiedliche Dichten für die beiden Schichtsilikattypen (s. Abbildung 42). Somit weist der synth. Hektorit eine vergleichsweise hohe Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ auf, während Bentone® 38 eine Dichte von $1,7 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Um eine direkte Vergleichbarkeit zwischen den beiden Schichtsilikattypen zu gewährleisten, werden im Rahmen dieser Arbeit die Gewichtsanteile der Schichtsilikate in der Polymermatrix unter Berücksichtigung der verschiedenen Dichten in Volumenanteile umgerechnet. Die Umrechnung erfolgte mittels Gleichung 1.

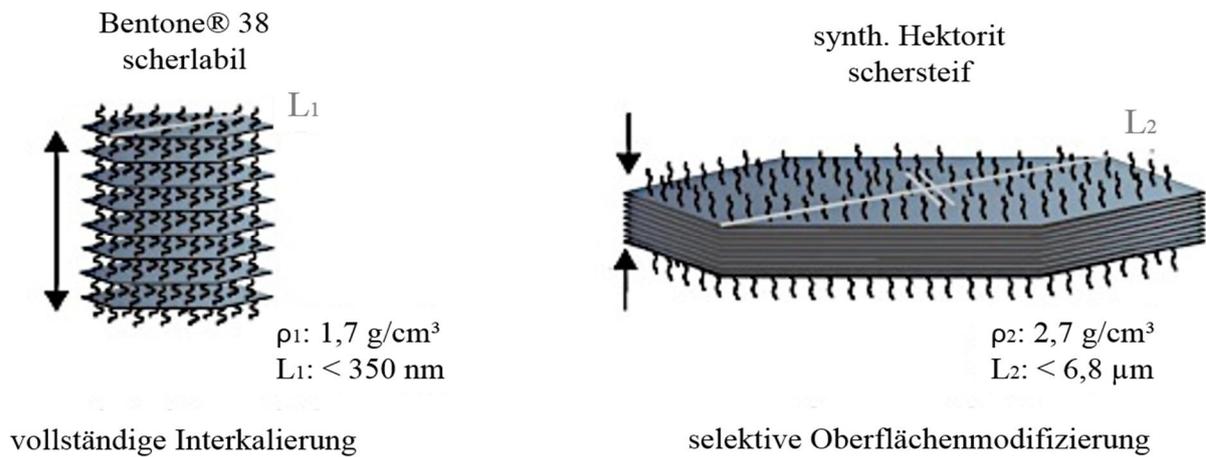


Abbildung 42: Schematische Darstellung der vollständigen Interkalierung der externen und internen Basalflächen im Fall von Bentonit® 38 und der selektiven Modifizierung der externen Basalflächen im Fall des synth. Hektorits, woraus sich die Dichteunterschiede der beiden Schichtsilikat-Typen ergeben

4.1.5 Fazit zur Charakterisierung der Schichtsilikate

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die synth. Hektorite einige interessante Vorteile mit sich bringen, die in Tabelle 5 dargestellt sind. Sie weisen eine signifikant größere laterale Ausdehnung, ein höheres theoretisches Aspektverhältnis, eine höhere spezifische Oberfläche und einen deutlich geringeren Anteil an Oberflächenmodifikator auf. Zusätzlich ergibt sich bei den synth. Hektoriten aufgrund der scherstabilen Verbrückung eine höhere intrinsische Steifigkeit. All diese Vorteile sollten sich in der einen oder anderen Eigenschaft bei den Nanokompositen wiederfinden. Um eine direkte Vergleichbarkeit beider Schichtsilikattypen zu gewährleisten, müssen die unterschiedlichen spezifischen Dichten mit berücksichtigt werden.

Tabelle 6: Übersicht wichtiger Kennwerte beider Schichtsilikattypen

Füllstoff	Laterale Ausdehnung [μm]	Aspektverhältnis*	BET [m^2/g]	Anteil Modifikator [%]	Intrinsische Steifigkeit
Bentonit® 38	0,35	< 350	4	38	niedrig
Synth. Hektorit	6,80	< 620	69	7	hoch

* theoretischer Wert, der im Fall von Bentonit® 38 bei vollständiger Delaminierung und im Fall von Hektorit bei nicht stattfindender Agglomeration erreicht werden würde; in der Realität sind die Werte geringer

4.2 Optimierung des Einarbeitungsprozesses der Schichtsilikate

Die spezifische Grenzfläche zwischen Nanofüllstoff und Polymermatrix ist ein Schlüsselfaktor, der das Ausmaß an Eigenschaftsverbesserungen signifikant beeinflusst. Die spezifische Grenzfläche steht in direkter Verbindung mit der Dispergiertgüte des Nanofüllstoffes in der Polymermatrix. Zur Erreichung einer möglichst hohen Dispergiertgüte, muss für jedes Materialsystem eine Optimierung der Einarbeitungsmethode erfolgen. Nur so kann die maximal mögliche spezifische Grenzfläche generiert und das volle Potential des Nanofüllstoffes ausgeschöpft werden.

In dieser Arbeit werden zur Herstellung der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite zwei Einarbeitungsmethoden verwendet (s. Abbildung 43). Zum einen die direkte Schmelzecompoundierung, bei der die organisch modifizierten Schichtsilikate direkt als Pulver in den Verarbeitungsprozess eingebracht werden, zum anderen ein 2-Stufen-Prozess, bei dem zunächst ein Masterbatch über *solution blending* hergestellt wird, das anschließend mittels Schmelzecompoundierung verdünnt wird (s. Abbildung 31). In beiden Fällen kommt ein Mikrocompounder zum Einsatz, um die Einsatzmengen möglichst gering zu halten.

Beide Einarbeitungsmethoden bringen Vor- und Nachteile mit sich. Die direkte Schmelzecompoundierung ist ein zeitsparender und wirtschaftlicher Prozess, jedoch muss darauf geachtet werden, dass eine Exposition des Nanofüllstoffes vermieden wird. Dies kann durch die Verwendung eines speziellen Nanodosierers gewährleistet werden, der eine Befüllung in einer Glovebox ermöglicht und während des Dosierens keine Nanopartikel freisetzt. Bei der Einarbeitungsmethode über das Masterbatch, muss das Masterbatch vorab aufwendig über das *solution blending* präpariert und mittels einer Kryomühle zu feinem Pulver gemahlen werden, um eine homogene Dosierung zu ermöglichen. Zusätzlich muss während der anschließenden Schmelzecompoundierung darauf geachtet werden, dass vorhandene Lösungsmittelreste mittels Vakuumgasung vollständig entfernt werden. Der Vorteil dieser Einarbeitungsmethode liegt darin, dass die Schichtsilikate nicht frei vorliegen, sondern bereits in der PMMA-Matrix eingebunden sind und somit keine Kontamination der Luft während der Schmelzecompoundierung erfolgen soll.

Um die Dispergiertgüte der Schichtsilikate in Abhängigkeit der Einarbeitungsmethode zu beurteilen, werden sowohl morphologische, rheologische als auch mechanische Analysen durchgeführt. Während anhand von TEM- und μ -CT-Aufnahmen eine direkte Visualisierung der Dispergiertgüte möglich ist, bietet die Betrachtung des Speichermoduls bei der dynamisch-

mechanischen Analyse und des E-Moduls beim Zugversuch innerhalb einer Materialklasse indirekt Aufschluss über die vorliegende spezifische Grenzfläche.

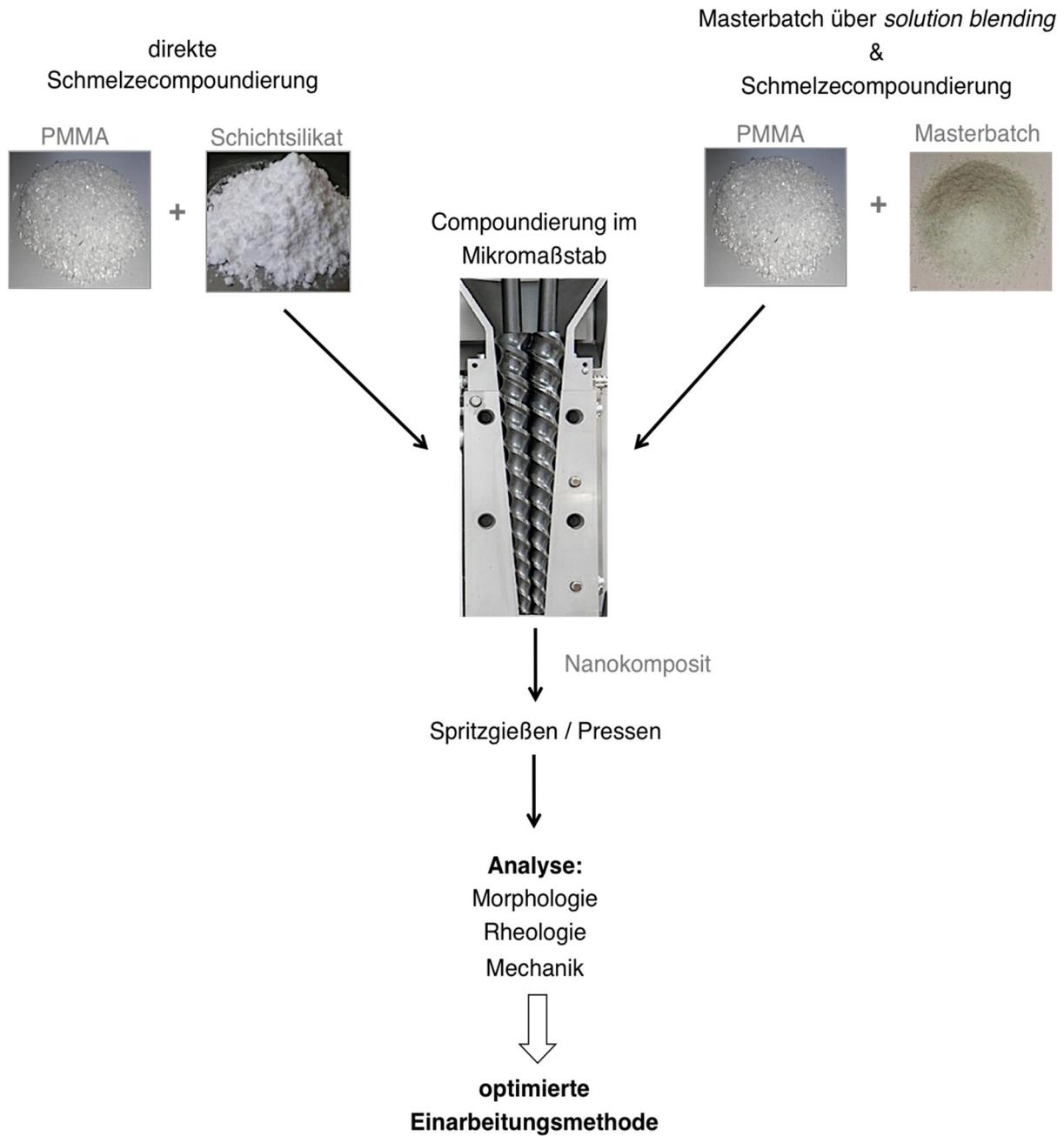


Abbildung 43: Übersicht über die verwendeten Herstellungsmethoden der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

4.2.1 Einfluss des Verarbeitungsprozesses auf Schichtsilikat und Polymermatrix

Während des Verarbeitungsprozesses kann es zur thermischen Schädigung des Polymers kommen, wodurch das Molekulargewicht reduziert wird, was sich negativ auf die Polymereigenschaften auswirken kann. Zusätzlich kann es aufgrund des Schereintrages im Extruder zu einer Reduktion der lateralen Ausdehnung der Schichtsilikate kommen, was eine Abnahme des Aspektverhältnisses bewirkt. Dies ist im Fall der synth. Hektorite besonders kritisch, da diese eine höhere laterale Ausdehnung und eine geringere Flexibilität aufweisen. Daher wurde die Untersuchung an den synth. Hektoriten durchgeführt. Untersucht wurden die Nanokomposite, die mittels 2-Stufen-Prozess hergestellt wurden (vgl. Abbildung 31). Dafür wurde das Nanokomposit in THF überführt und das Schichtsilikat zurückgewonnen. Für die GPC-Analyse wurde das reine compoundingierte PMMA herangezogen.

Das Molekulargewicht ist vor und nach dem Compoundierschritt gleich (Abbildung 44). Somit konnte eine thermische Schädigung des PMMA ausgeschlossen werden.

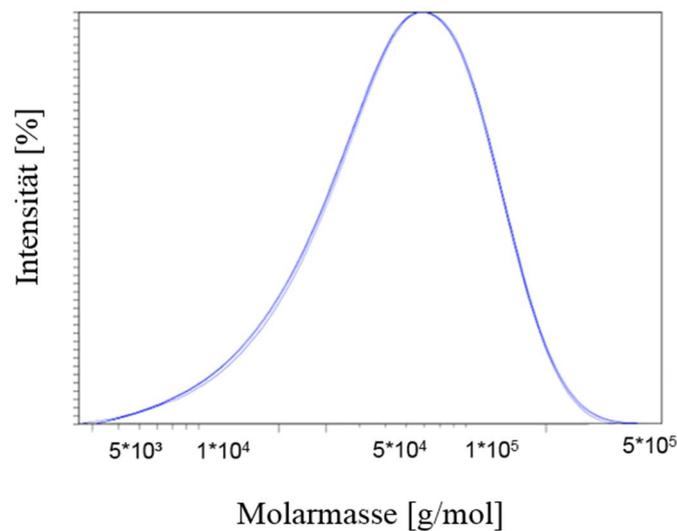


Abbildung 44: GPC-Messung von PMMA vor und nach dem Verarbeitungsprozess zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Auch bei den synth. Hektoriten konnte keine Schädigung durch den Verarbeitungsprozess beobachtet werden. Die laterale Ausdehnung ist vor und nach dem Compoundierschritt annähernd gleich (s. Abbildung 45). Somit bleibt das Aspektverhältnis in diesem Verarbeitungsschritt unverändert.

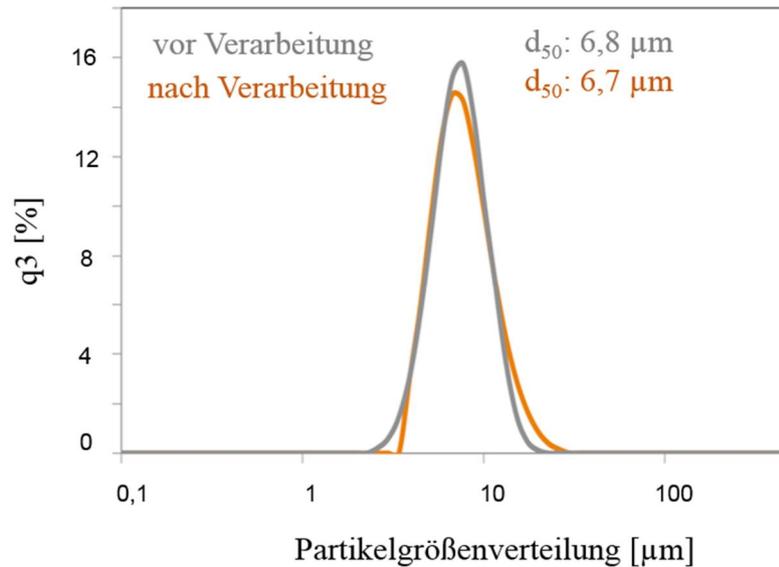


Abbildung 45: volumengewichtete Auftragung der Partikelgrößenverteilung des synth. Hektorits vor und nach dem Verarbeitungsprozess aus statischer Lichtstreuung

4.2.2 Einfluss der Herstellungsmethode auf die Morphologie der Nanokomposite

Die Analyse der Dispergiertüte der Schichtsilikate erfolgt auf makroskopischer Ebene mittels μ -CT und auf mikroskopischer Ebene mittels TEM. Während anhand von μ -CT-Aufnahmen lediglich Aussagen über vorhandene Agglomerate $> 5 \mu\text{m}$ getroffen werden können, da kleinere Partikel die Auflösungsgrenze des Gerätes unterschreiten, können anhand von TEM-Aufnahmen die Dispergierung und Verteilung der Taktoide bei höherer Auflösung beurteilt werden. Die μ -CT-Aufnahmen bieten den Vorteil, dass ein großes Probenvolumen von ca. 1000 mm^3 untersucht wird. Das mittels TEM untersuchte Probenvolumen ist vergleichsweise klein, jedoch können detaillierte Informationen über Interkalierung oder Exfolierung erhalten werden. Die differenzierte Betrachtung der Nanokomposit-Morphologie auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene ist somit im Rahmen dieser Arbeit essentiell, um eine aussagekräftige Beurteilung der Dispergiertüte geben zu können.

Dispergiertüte auf makroskopischer Ebene

In Abbildung 46 sind μ -CT-Aufnahmen der PMMA-Nanokomposite auf Basis von Bentone® 38 mit etwa 3 Vol.-% und des synth. Hektorit mit etwa 1,8 Vol.-% in Abhängigkeit der Herstellungsmethode dargestellt. Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass der Weg über das Masterbatch (2-Stufen-Prozess) eine Optimierung der Dispergierung auf makroskopischer

Ebene bewirkt. Am deutlichsten ist dies für die Nanokomposite auf Basis der natürlichen Schichtsilikate (Bentone® 38) ausgeprägt: Im Fall der direkten Schmelzecompoundierung wird lediglich eine sehr schlechte Dispergierung erreicht, da rund 40 % des Füllstoffvolumenanteiles als Agglomerate vorliegt. Die Agglomerate sind homogen über das gesamte Probenvolumen verteilt. Durch den 2-Stufen-Prozess wird die Dispergierung signifikant verbessert, so dass lediglich vereinzelt Agglomerate detektiert werden. Der Rest des Nanofüllstoffes liegt somit fein dispergiert oder zumindest in kleineren, nicht detektierbaren Aggregaten vor. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die spezifische Grenzfläche zwischen Schichtsilikat und Polymer deutlich erhöht werden konnte.

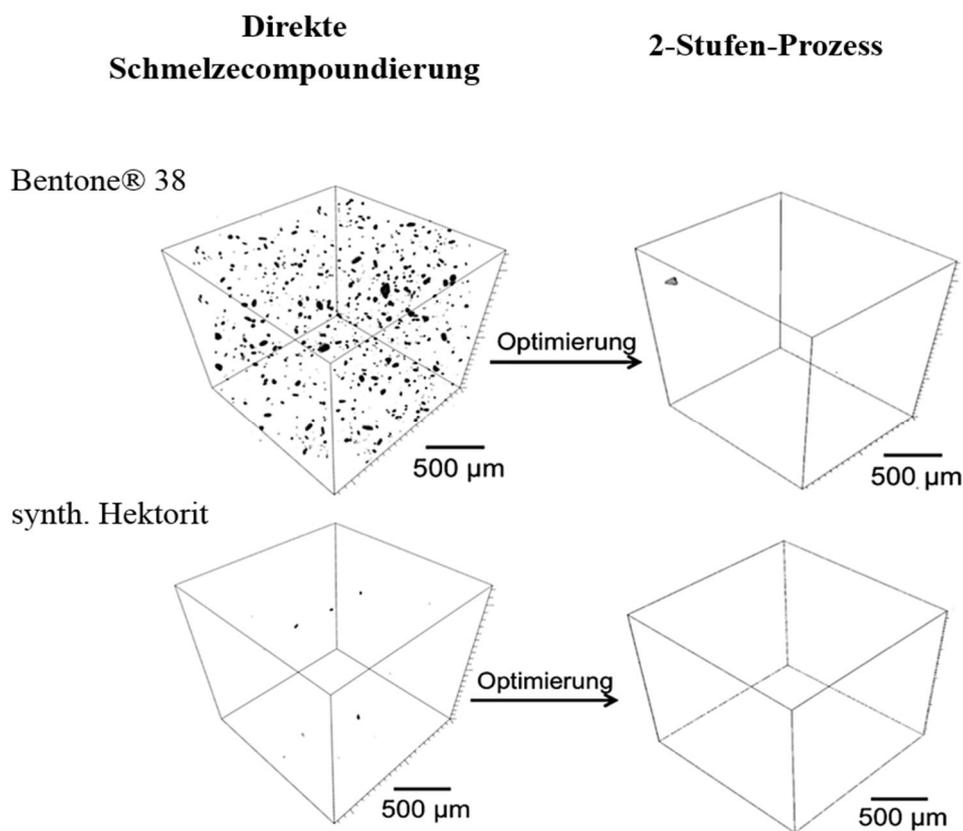


Abbildung 46: μ -CT-Aufnahmen der PMMA-Nanokomposite mit Bentone® 38 (oben; 3 Vol.-%) bzw. synth. Hektorit (unten; 1,8 Vol.-%) zur Beurteilung der Dispergiertüte der Nanofüllstoffe auf makroskopischer Ebene

Im Fall der synth. Hektorite ist auch eine Verbesserung der Dispergiertüte auf makroskopischer Ebene durch den Masterbatch-Prozess zu beobachten. Jedoch fällt die Verbesserung aufgrund der ebenfalls hohen Dispergiertüte bei der direkten Schmelzecompoundierung gering aus.

Bei einem Vergleich beider Schichtsilikattypen untereinander, wird deutlich, dass die synth. Hektorite im Vergleich zum Bentone® 38 bei der direkten Schmelzecompoundierung eine

signifikant bessere Dispergiertgüte aufweisen. Es wird lediglich vereinzelt eine zweite Phase detektiert. Die bessere Dispergiertgüte ist auf verschiedene Aspekte zurückzuführen: anders als bei den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten sind keine Verunreinigungen enthalten, die als Bindemittel wirken und somit der Desagglomeration durch Schereintrag entgegenwirken. Darüber hinaus werden durch den nach der Synthese durchgeführten Mahlprozess in der Rührwerkskugelmühle die Agglomerate aufgebrochen und die Neubildung durch den anschließend schonenden Gefrietrocknungsschritt größtenteils verhindert.

Dispergiertgüte auf mikroskopischer Ebene

Die Dispergiertgüte auf mikroskopischer Ebene wird anhand von TEM-Aufnahmen qualitativ beurteilt (s. Abbildung 47). Im Fall der natürlichen Schichtsilikate lässt sich bei der direkten Schmelzecompoundierung eine unzureichende Dispergierung erkennen. Neben fein dispergierten Taktoiden mit einer Anzahl von ca. 10 Plättchen sind auch Agglomerate $\geq 2 \mu\text{m}$ sichtbar, die unter anderem die spezifische Grenzfläche signifikant reduzieren. Erfolgt die Herstellung der Nanokomposite über den Weg des Masterbatches, sind keine Agglomerate sichtbar, die Schichtsilikate liegen als Taktoiden mit 8-12 Plättchen homogen verteilt in der PMMA Matrix vor. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine signifikante Maximierung der Grenzfläche durch Optimierung des Einarbeitungsprozesses erreicht worden ist.

Im Fall der synth. Hektorite liegen die Schichtsilikate bei der direkten Schmelzecompoundierung als Taktoidstapel mit einer Dicke zwischen 100 - 500 nm vor. Da die einzelnen Taktoiden nach der Exfolierung und dem Ionenaustausch eine Dicke von 10 – 15 nm aufweisen, wird deutlich, dass es zu einer Aggregation der einzelnen Taktoiden in dickere Taktoiden gekommen ist. Verglichen mit den Morphologien der Nanokomposite, die über das Masterbatch hergestellt wurden, ist zu erkennen, dass durch die Optimierung der Einarbeitungsstrategie eine verbesserte Morphologie erreicht wurde und die spezifische Grenzfläche signifikant erhöht werden konnte.

Neben der Ladungsdichte ist die laterale Abmessung entscheidend für die attraktiven Wechselwirkungen zwischen einzelnen Silikatplättchen bzw. im Fall der synth. Hektorite zwischen den Taktoidstapeln definierter Höhe. Da im Fall der synth. Hektorite die laterale Ausdehnung im Vergleich zum Benton® 38 deutlich größer ist, ist die Anzahl an attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Taktoidstapeln signifikant größer.

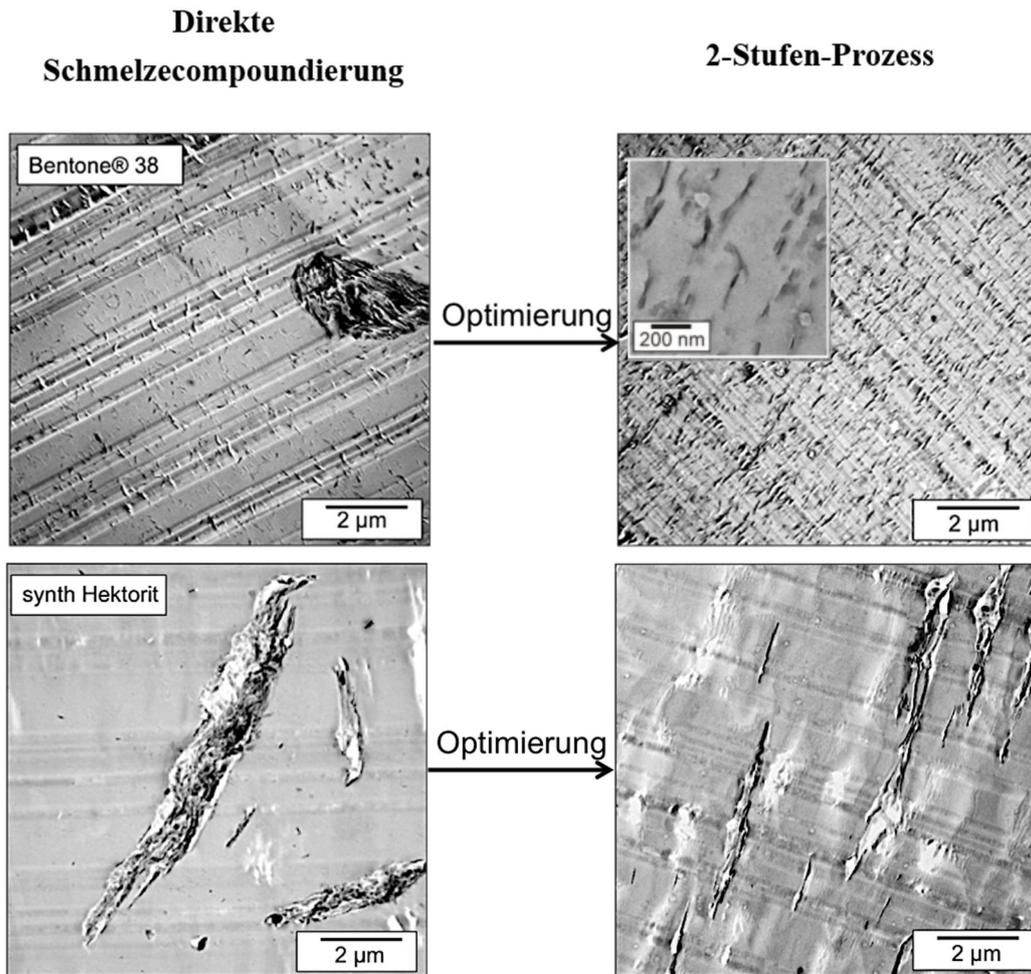


Abbildung 47: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der PMMA-Nanokomposite mit Bentone® 38 (oben; 3 Vol.-%) bzw. synth. Hektorit (unten; 1,8 Vol.-%) zur Beurteilung der Dispergiergüte der Nanofüllstoffe auf mikroskopischer Ebene

Erfolgt die Trocknung der neuartigen modifizierten Schichtsilikate aus der THF Suspension, kommt es aufgrund der starken attraktiven Wechselwirkungen zu einer parallelen Anordnung der Plättchen und schließlich zu bänderartigen Strukturen (s. Abbildung 48). Die großen überlappenden Bereiche in diesen Aggregaten führen zu Van-der-Waals-Kräften einer Größenordnung, die durch die Scherkräfte im Extruder nicht überwunden werden können und somit keine Desaggregation erreicht werden kann. Somit muss der Trocknungsschritt der Schichtsilikate auf jeden Fall vermieden werden, was durch die Herstellung des Masterbatches über *solution blending* gewährleistet ist. Im Fall der natürlichen Schichtsilikate sind die Überlappungsbereiche aufgrund der geringeren lateralen Ausdehnung geringer und somit die Anziehungskraft niedriger.

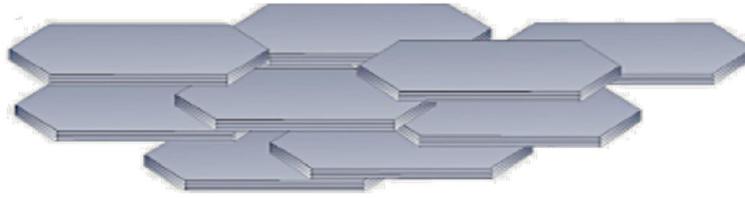


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Bänderstrukturbildung während der Trocknung der synth. Hektorite

Quantitative Beurteilung der Dispergiertüte

Eine quantitative Beurteilung der Dispergiertüte kann anhand der Analyse der Partikelanzahl pro Fläche (Σ) erfolgen [Ziadeh14.2]. Die Auftragungen bestätigen, dass im Fall des zweistufigen Herstellungsprozesses eine verbesserte Dispergiertüte vorliegt, da die Partikelanzahl pro Fläche für beide Schichtsilikattypen signifikant zunimmt (Abbildung 49, Abbildung 50).

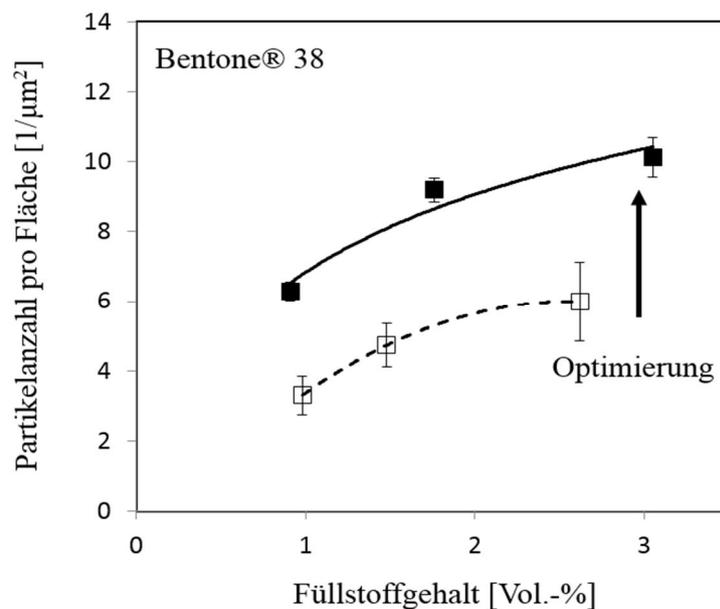


Abbildung 49: Einfluss der Herstellungsmethode auf die Partikelanzahl pro Fläche (bestimmt aus TEM-Aufnahmen) für PMMA-Nanokomposite mit Bentone® 38

Durch die verbesserte Dispergierung liegen mehr kleinere Partikel vor, was die Partikeldichte erhöht. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die mit Bentone® 38 gefüllten Nanokomposite bei gleichem Füllstoffgehalt eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Partikelanzahl pro Fläche besitzen. Bedingt durch die wesentlich kleinere laterale Ausdehnung (ca. 0,35 µm) ist die Anzahl unabhängiger Taktoide bei gegebenem Füllstoffgehalt wesentlich höher als bei dem synth. Hektorit mit einer lateralen Ausdehnung von ca. 6,8 µm. Die Unterschiede in der Partikeldichte

spiegeln sich in diversen Eigenschaften der Nanokomposite wieder, worauf in Kapitel 4.4.1 näher eingegangen wird.

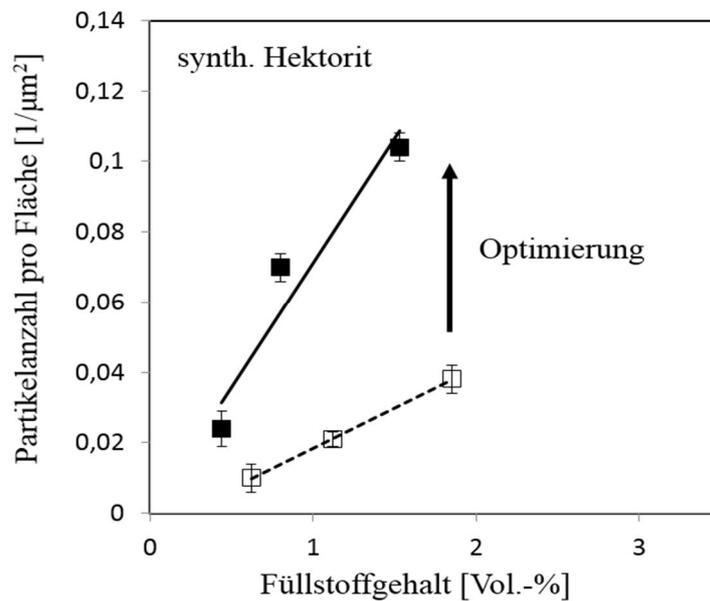


Abbildung 50: Einfluss der Herstellungsmethode auf die Partikelanzahl pro Fläche (bestimmt aus TEM-Aufnahmen) für PMMA-Nanokomposite mit synth. Hektorit

4.2.3 Einfluss der Herstellungsmethode auf die rheologischen Eigenschaften

Wie bereits im Stand der Technik gezeigt wurde, kann die Platte-Platte-Rheologie als indirekte, unabhängige Methode zur Analyse der Dispergiertüte der Schichtsilikate in einer Polymermatrix herangezogen werden. Eine bessere Dispergierung führt zu einer Erhöhung der spezifischen Grenzfläche und somit zu einer vermehrten Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff. Des Weiteren wird durch die bessere Dispergierung eine höhere Partikeldichte erreicht, was zu einer früher, d. h. bei geringeren Füllstoffgehalten, einsetzenden Fließgrenze aufgrund der Ausbildung eines Perkulationsnetzwerkes führen kann. Dies kann für das Bentone® 38 beobachtet werden (Abbildung 52). Bei der optimierten Herstellungsmethode ist der Perkulationsschwellwert bereits bei 0,9 Vol.-% erreicht, während bei der schlechteren Dispergierung 2,6 Vol.-% nötig sind. Der Grund hierfür liegt in der höheren Partikeldichte (Abbildung 49) bei der optimierten Dispergierung, die die entscheidende Größe für die Ausbildung des Perkulationsnetzwerkes ist [Zhao05].

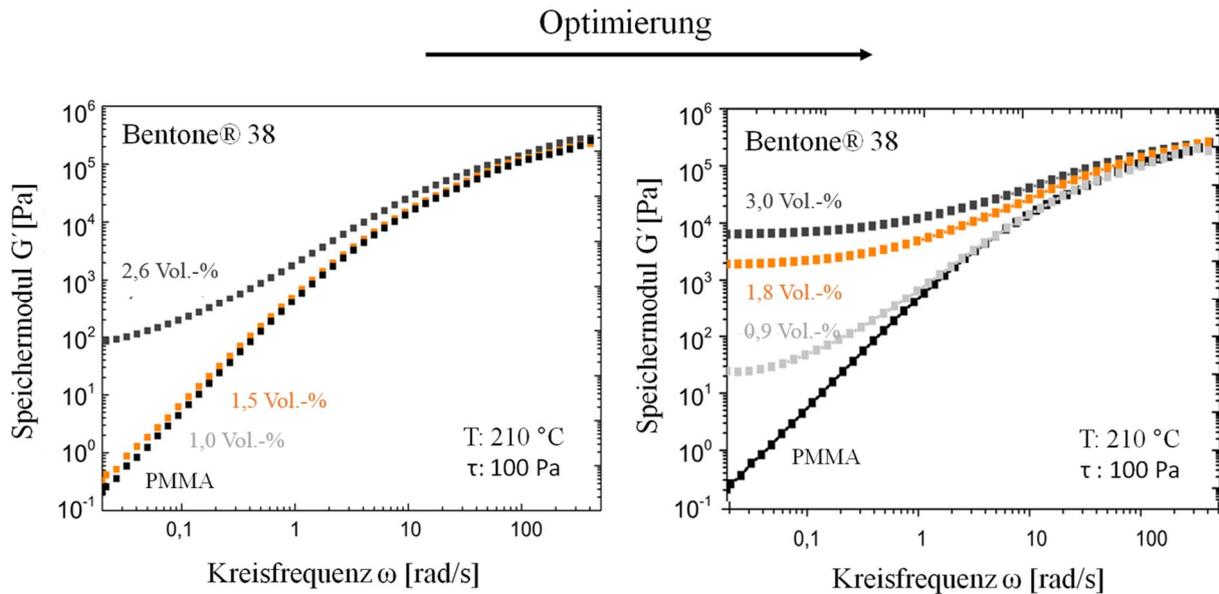


Abbildung 51: Einfluss der Dispergiertüte von Bentone® 38 auf das Speichermodul von PMMA (gemessen mittels Platte-Platte-Rheometer)

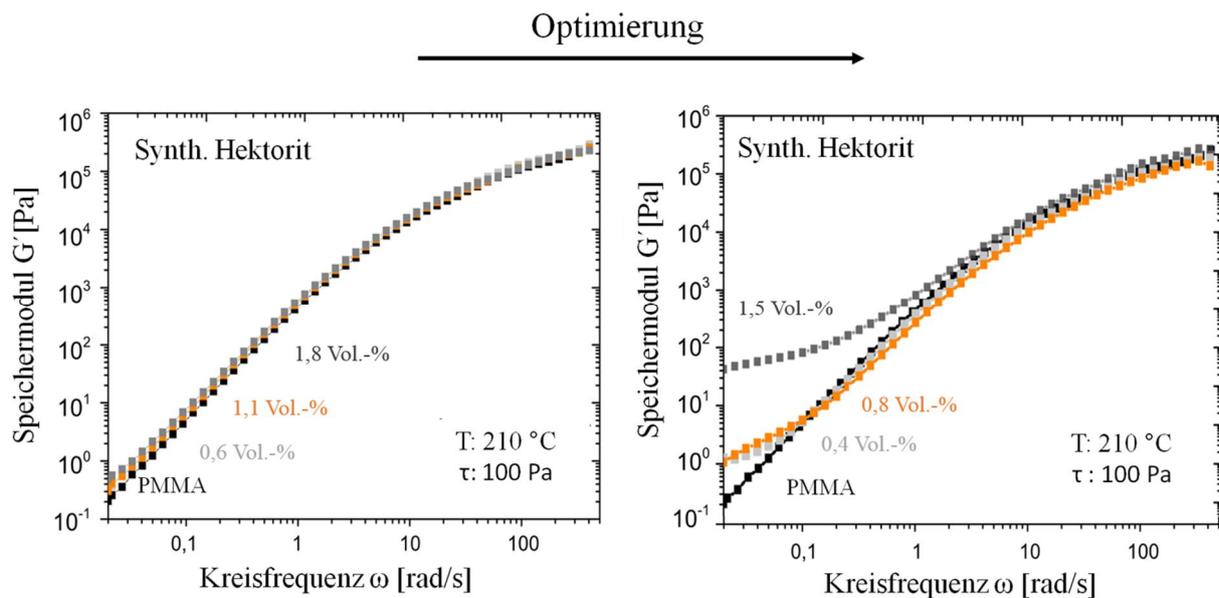


Abbildung 52: Einfluss der Dispergiertüte des synth. Hektorits auf das Speichermodul von PMMA (gemessen mittels Platte-Platte-Rheometer)

Im Fall der synth. Hektorite ist bei suboptimaler Dispergierung kein Effekt der Schichtsilikate auf das Speichermodul sichtbar (Abbildung 52). Bei der verbesserten Dispergierung wird bei der höchsten Schichtsilikat-Konzentration (1,5 Vol.-%) eine Netzwerkbildung erreicht. Der gleiche Effekt konnte auch von Hoffmann bei PS-Schichtsilikat-Nanokompositen beobachtet werden [Hoffmann00]. Das Nanokomposit mit hoher Dispergiertüte zeigte bei 5 Gew.-% Füllstoffgehalt eine Netzwerkbildung, während das schlecht dispergierte Nanokomposit bei gleichem Füllstoffgehalt ein ähnliches Verhalten wie reines PS aufwies (s. Abbildung 18). Das

unterschiedliche rheologische Verhalten der beiden Schichtsilikate kommt durch die unterschiedliche Partikeldichte zustande. In Kapitel 4.4.2 wird näher darauf eingegangen.

4.2.4 Einfluss der Herstellungsmethode auf das Elastizitätsmodul

Es ist bekannt, dass der Elastizitätsmodul der Nanokomposite signifikant von der spezifischen Grenzfläche der Nanopartikel abhängig ist [Siengchin07]. Er ist ein Indikator für den Exfolierungsgrad der Schichtsilikate [Luo03] [Fornes02] und wird in dieser Arbeit zur Beurteilung des Einflusses der Herstellungsmethode herangezogen.

Der Einfluss der Dispergierung spiegelt sich für beide Schichtsilikat-Typen im E-Modul wieder (Abbildung 53).

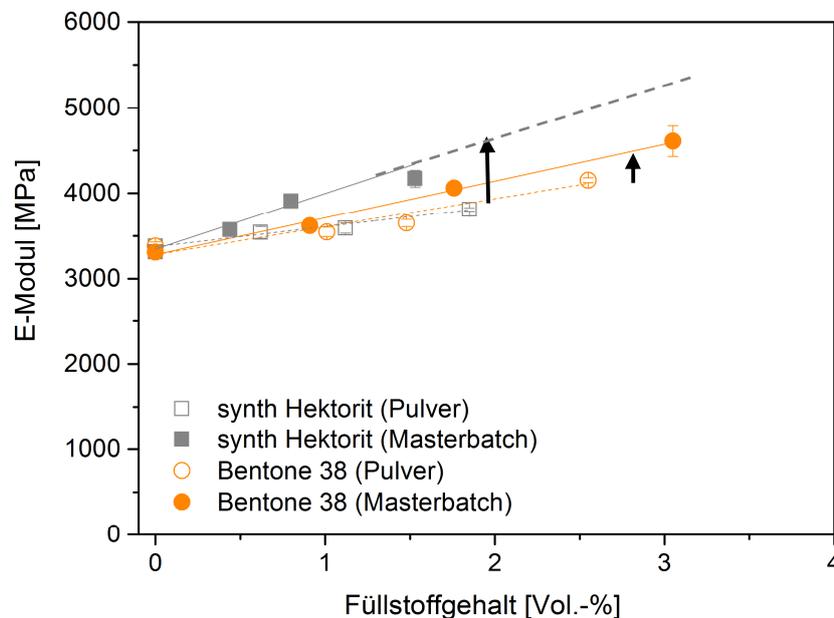


Abbildung 53: Einfluss der Herstellungsmethode auf das E-Modul für die Nanokomposite auf Basis von Bentone® 38 und des synth. Hektorits

Durch die Optimierung der Einarbeitungsmethode konnte die spezifische Grenzfläche in den Nanokompositen erhöht werden, was zu einer stärkeren Zunahme des E-Moduls führt [Siengchin07]. Dieser Effekt wirkt sich besonders im Fall der synth. Hektorite aus. Bei der direkten Schmelzecompoundierung gibt es keine Unterschiede zwischen den natürlichen und den synthetischen Schichtsilikaten. Das bedeutet, dass der positive Effekt des Aspektverhältnisses und der höheren intrinsischen Steifigkeit der synth. Hektorite durch die schlechte Dispergiertüte überdeckt wurde. Bei den Bentone® 38-Nanokompositen tragen die neben den Agglomeraten

einzelnen verteilten Plättchen positiv zur E-Modul-Erhöhung bei, wodurch sich das gleiche Niveau wie bei den synth. Hektoriten ergibt.

Erst bei einer optimalen Einarbeitungsmethode kann das volle Potential des neuartigen Füllstoffes zum Tragen kommen. Wenn für den synth. Hektorit eine Extrapolation des E-Moduls zu höheren Füllstoffgehalten vorgenommen wird, so dass für beide Schichtsilikattypen der gleiche Volumenanteil vorliegt, ergibt sich ein Unterschied von 17 %. Die Signifikanz der Herstellungsmethode in Hinblick auf mechanische Eigenschaften konnte somit aufgezeigt werden.

4.2.5 Fazit zur Optimierung des Einarbeitungsprozesses der Schichtsilikate

Es konnte deutlich gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Nanofüllstoffen zunächst die Herstellungsmethode gezielt optimiert werden muss, um deren volles Potential auszuschöpfen. Für die untersuchten Materialkombinationen wurde ein 2-Stufen-Prozess als geeignete Herstellungsmethode erarbeitet, bei der zunächst ein Masterbatch über *solution blending* hergestellt und anschließend mittels Schmelzecompoundierung verdünnt wird. Die optimierte Dispergiertgüte konnte visuell für Bentone® 38 und die synth. Hektorite auf makroskopischer sowie auf mikroskopischer Ebene nachgewiesen werden. Scherrheologische Messungen wurden als zusätzliche, unabhängige herangezogen, um die Dispergiertgüte qualitativ zu beurteilen. Die Ergebnisse ließen auf eine höhere Partikeldichte bzw. auf eine höhere spezifische Grenzfläche beim 2-Stufen-Prozess schließen. Das E-Modul als Messgröße für die mechanische Performance der Nanokomposite zeigte, dass die interessanten und vielversprechenden Eigenschaften der Schichtsilikate der zweiten Generation nur dann auch zum Tragen kommen, wenn diese optimal dispergiert werden.

4.3 Optimierung der Füllstoffoberfläche

Wie bereits erwähnt wurde spielt die Oberflächenmodifikation der Schichtsilikate für die Dispergiertgüte sowie die mechanischen Eigenschaften eine große Rolle. Die bislang verwendete Oberflächenmodifikation der synth. Hektorite (Makroinitiator) weist eine ausreichende Kompatibilität zur PMMA-Matrix auf, so dass mittels *solution blending* mit anschließender Schmelzecompaundierung eine hohe Dispergiertgüte erzielt wird. Für eine effektive Lastübertragung von der Polymermatrix auf den Füllstoff ist eine starke Füllstoff-Matrix-Anbindung nötig. Dies kann durch eine Verschlaufung des Oberflächenmodifikators mit den Polymerketten der Matrix begünstigt werden.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die externen Basalflächen der synth. Hektorite mit PMMA-Ketten modifiziert, da somit eine maximal mögliche Kompatibilität zur Polymermatrix gewährleistet werden kann. Um den Einfluss des Molekulargewichtes der PMMA-Ketten zu analysieren, wurden Ketten unterhalb (kurze Ketten) und oberhalb (lange Ketten) der kritischen Molmasse M_c von PMMA von der Oberfläche der synth. Hektorite wegpolymerisiert. Die Modifikationen wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu nach [Ziadeh14.3] durchgeführt.

4.3.1 Charakterisierung der Oberflächenmodifikation

Das Molekulargewicht und der Polydispersitätsindex (PDI) der PMMA-Ketten wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die kurzen Ketten weisen ein Molekulargewicht von 17 kg/mol und die langen Ketten von 50 kg/mol auf. Das kritische Molekulargewicht in der Mechanik liegt für PMMA bei 18,4 kg/mol ($M_c = 2M_e = 18,4$ kg/mol [Wu89]). Somit liegt das Molekulargewicht der kurzen Ketten unterhalb und das der langen Ketten oberhalb des M_c von PMMA. Die PDIs sind im Bereich von 1, das heißt es liegt eine enge Molekulargewichtsverteilung vor. Zur Bestimmung des Anteils der organischen Modifizierung am Füllstoff wurden TGA-Messungen der Hektorite durchgeführt. Die Hektorite mit Makroinitiator (wird in dieser Arbeit als Standardmodifikator verwendet, da er vergleichbar zum Modifikator von Bentone® 38 ist) zeigten einen Masseverlust um 6 %, die Hektorite mit kurzen Ketten um 13 % und die Hektorite mit langen Ketten um 33% (Abbildung 54).

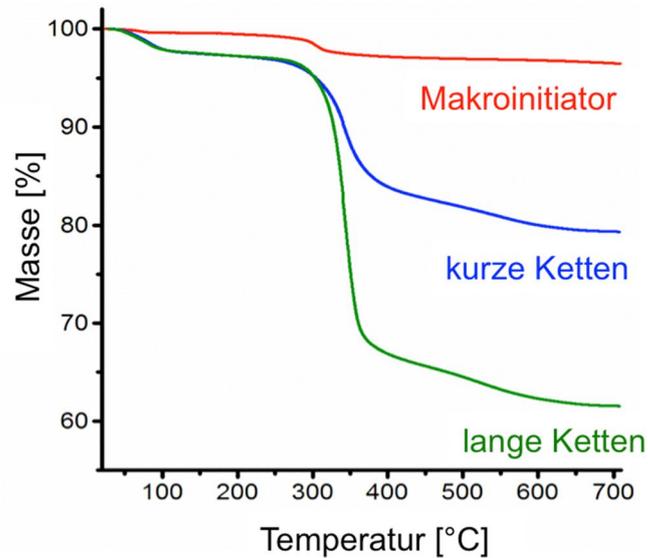


Abbildung 54: TGA-Messungen an den unterschiedlich oberflächenmodifizierten Hektoriten

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden die Oberflächen der Hektorite ohne und mit PMMA-Ketten hochauflösend abgebildet. Der Hektorit mit Makroinitiator als Modifikator weist eine gewisse Unebenheit der Oberfläche auf (Abbildung 55a). Die Pfeile stellen Schichtsilikatfragmente aus dem Mahlprozess in der Rührwerkskugelmühle dar und sollen nicht weiter beachtet werden. Der Hektorit mit langen PMMA-Ketten ist durch eine stark strukturierte Oberfläche gekennzeichnet (Abbildung 55b), die typisch ist für kollabierte Polymerketten im getrockneten Zustand. Das Vorhandensein von Polymerketten auf der Hektoritoberfläche konnte somit visuell bestätigt werden.

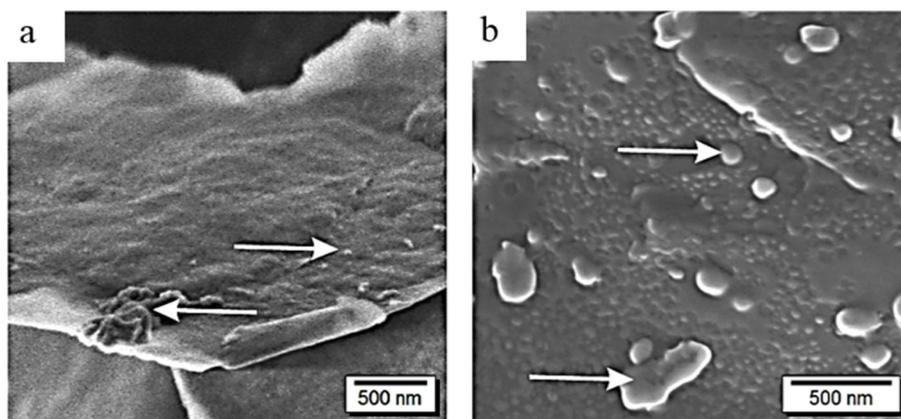


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hektoritoberflächen modifiziert mit Makroinitiator (a) bzw. langen PMMA-Ketten (b)

4.3.2 Morphologie der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

Die Herstellung der Nanokomposite erfolgte über das in Kapitel 5 optimierte Verfahren des 2-Stufen-Prozesses. Zunächst wurden Masterbatche der unterschiedlich oberflächenmodifizierten synth. Hektorite hergestellt, die anschließend im Mikrocompounder zu Nanokompositen mit einem Füllstoffgehalt von 5 Gew.-% verdünnt wurden. Aufgrund des unterschiedlichen Anteils an organischer Oberflächenmodifikation ergeben sich verschiedene Volumengehalte an Füllstoff (Makroinitiator: 2,3 Vol.-%, kurze Ketten: 2,4 Vol.-% und lange Ketten 3,2 Vol.-%).

Die Analyse der Dispergiertüte erfolgte anhand von TEM-Aufnahmen. Die TEM-Aufnahmen wurden diesmal aus gespritzten Zugstäben angefertigt. Beim Vergleich der Nanokomposite fällt auf, dass alle Systeme eine hohe Dispergiertüte aufweisen und keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Oberflächenmodifikationen festzustellen sind. Das bedeutet, dass der Makroinitiator bereits ausreichend ist, um eine höchstmögliche Kompatibilität und Dispergiertüte der synth. Hektorite in PMMA zu erreichen. Da die Dispergiertüte für alle Systeme gleich ist, ist eine direkte Korrelation der Eigenschaften der Nanokomposite mit der Oberflächenbeschichtung möglich.

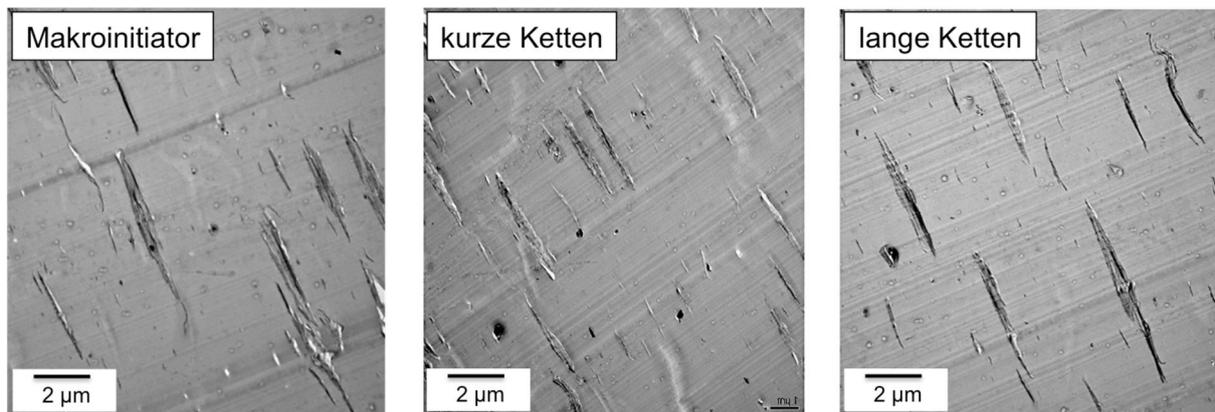


Abbildung 56: TEM-Aufnahmen der PMMA-Nanokomposite auf Basis des synth. Hektorits mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation

4.3.3 Thermo-mechanische Eigenschaften der Nanokomposite

Durch die Oberflächenmodifikation mit den PMMA-Ketten soll der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymermatrix untersucht werden. Dazu wird die Glasübergangstemperatur (T_g) der Nanokomposite bestimmt, da diese als Indikator für die Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikat und Matrix herangezogen werden kann. Je nach Stärke der vorliegenden Wechselwirkungen wird die Beweglichkeit der

Polymerketten an der Grenzfläche zu den Schichtsilikaten reduziert bzw. erhöht, was zu einer Zu- bzw. Abnahme der Tg führt [Messersmith94]. Die Tg wird aus dem Maximum des Verlustfaktors ($\tan\delta$) aus der dynamisch-mechanisch thermischen Analyse erhalten (Abbildung 57).

Das Nanokomposit mit dem Makroinitiator-beschichteten synth. Hektorit weist die gleiche Tg auf wie reines PMMA. Im Fall der kurzen PMMA-Ketten als Beschichtung wird die Tg im Vergleich zum reinen PMMA signifikant erhöht, was mit stärkeren Wechselwirkungen des Füllstoffs mit der Matrix aufgrund sehr hoher Kompatibilität begründet werden kann. Die Modifizierung mit langen Ketten führt hingegen zu einer geringfügigen Reduktion der Tg. Im Allgemeinen wird eine Erniedrigung der Tg durch extrem schwache Wechselwirkungen hervorgerufen oder durch einen weichmachenden Effekt des Modifikators. Lietz stellte bei PS-Schichtsilikat-Nanokompositen ebenfalls eine geringe Reduktion der Tg im Fall einer speziellen Oberflächenmodifikation fest. Als Begründung wurde der weichmachende Effekt des wachsähnlichen, kurzkettigen Modifikators bei höheren Temperaturen angegeben [Lietz11]. Die langen PMMA-Ketten sollten aufgrund des vergleichsweise hohen Molekulargewichtes den geringsten weichmachenden Effekt haben. Jedoch ist der Anteil an organischer Modifizierung bei den langen Ketten mit 33 % am höchsten. Dies könnte der Grund für die Reduktion der Tg sein. Ein anderer Grund wären fehlende bzw. sehr schwache Wechselwirkungen.

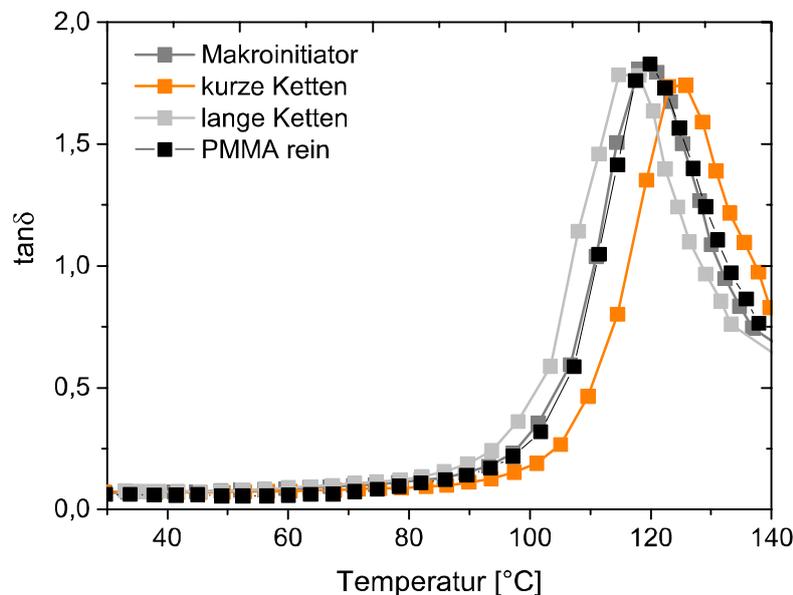


Abbildung 57: Verlustfaktor ($\tan\delta$) von PMMA und den Nanokompositen auf Basis des synth. Hektorits mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation

Neben dem Verlustfaktor wird aus der dynamisch mechanischen thermischen Analyse auch das Speichermodul in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Das Speichermodul ist proportional zur Steifigkeit und proportional zu dem Elastizitätsmodul eines Materials. Wie erwartet fällt das Speichermodul mit zunehmender Temperatur bis zum Beginn des Erweichungsbereiches von PMMA moderat ab. Im Bereich des Glasübergangs verliert das Material deutlich an Steifigkeit, wodurch es zu einem signifikanten Abfall des Speichermoduls kommt. Bei Temperaturen $< 70\text{ °C}$ ist kein Unterschied zwischen den verschiedenen Oberflächenmodifikatoren erkennbar. Alle Nanokomposite weisen aufgrund der verstärkenden Wirkung der Schichtsilikate einen geringfügig oberhalb der reinen PMMA-Kurve liegenden G' auf. Bei Temperaturen $> 70\text{ °C}$ zeigt sich im Fall der kurzen Ketten eine Verschiebung der Kurve zu höheren Werten. Ab ca. 100 °C kommt der Effekt der langen Ketten zu tragen, eine Verschiebung der Kurve zu geringeren Werten erfolgt. Diese Effekte können wieder durch die unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix bzw. durch weichmachende Effekte begründet werden.

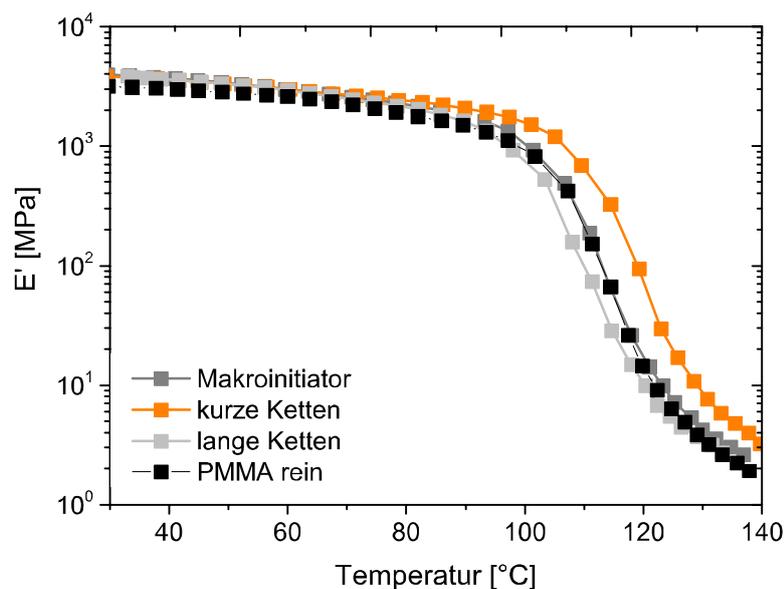


Abbildung 58: Speichermodul (E') von PMMA und den Nanokompositen auf Basis des synth. Hektorits mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation

Um den unterschiedlichen Einfluss der kurzen und langen Ketten zu verstehen, wird das Benetzungsverhalten der modifizierten Schichtsilikate näher betrachtet. Der synth. Hektorit weist eine hohe Packungsdichte der PMMA-Ketten auf der Oberfläche auf, die mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche gleichbleibt (Abbildung 59). Ein Eindringen der Matrix-Polymerketten in die Ketten-Zwischenräume ist somit durch die hohe Packungsdichte behindert. Weiterhin wirken sich höhermolekulare Ketten (lange Ketten) negativ auf die

Benetzbarkeit aus, da das Eindringen der Matrix-Polymerketten weiter abnimmt. Die Benetzbarkeit solcher Systeme ist gering. Im Gegensatz dazu nimmt die Packungsdichte bei sphärischen Nanopartikeln mit zunehmendem Abstand ab, was sich positiv auf die Benetzbarkeit auswirkt.

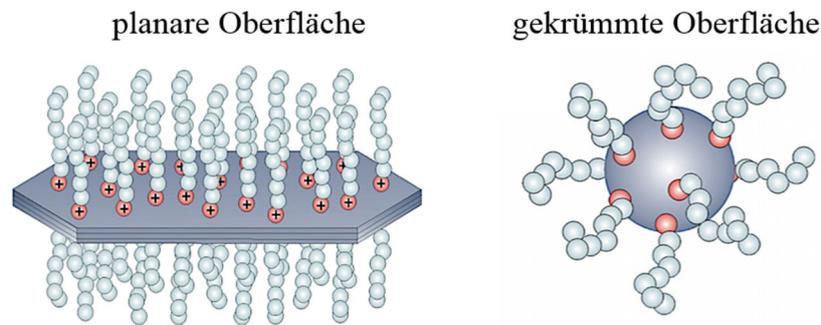


Abbildung 59: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Benetzungsverhaltens von plättchenförmigen (links) und sphärischen Füllstoffen (rechts) mit Polymerketten auf der Oberfläche

Bei Temperaturen $> 70\text{ °C}$ konnte für die kurzen Ketten ein positiver Effekt auf das Speichermodul beobachtet werden. Dies beruht auf der höheren Duktilität der Polymermatrix, wodurch vorliegende Wechselwirkungen zwischen den Matrix-Polymerketten und den Ketten auf der Hektoritoberfläche verstärkt werden. Im Fall der langen Ketten wird eine Verringerung des Speichermoduls bei Temperaturen ab 100 °C beobachtet, die auf der erhöhten Kettenbeweglichkeit an der Füllstoff/Matrix-Grenzfläche beruht. In diesem Fall kann von einer weichmachenden Wirkung des hohen Anteils an organischem Modifikator (33 %) ausgegangen werden.

4.3.4 Zugeigenschaften der Nanokomposite

Wie im vorherigen Kapitel aufgezeigt wurde, kann von unterschiedlich starken Wechselwirkungen bei den verschiedenen Oberflächenmodifikatoren ausgegangen werden. Es wird erwartet, dass sich die unterschiedlich starken Wechselwirkungen in den mechanischen Kennwerten widerspiegeln, da bei starken Wechselwirkungen von einer guten Füllstoff-Matrix-Adhäsion und somit von einer effektiven Lastübertragung von der Matrix zum Füllstoff ausgegangen werden kann. In Abbildung 60 sind die relativen mechanischen Kennwerte, erhalten aus Zugversuchen bei Raumtemperatur, dargestellt. Durch die Zugabe der synth. Hektorite wird eine Steigerung des E-Moduls erreicht. Die Steigerung fällt im Fall der mit PMMA-Ketten modifizierten Systeme im Vergleich zu den Systemen mit reinen Modifikator geringfügig stärker aus (28 vs. 24 %), da der Volumengehalt an Schichtsilikat geringfügig höher ist (2,4 und 3,2 Vol.-% statt 2,3 Vol.-%). Ein Unterschied zwischen kurzen Ketten und langen Ketten ist nicht zu sehen.

Die Zugfestigkeit wird durch die Zugabe des synth. Hektorits geringfügig erhöht (ca. 2 %), jedoch ist keine Abhängigkeit von der Oberflächenmodifikation festzustellen. Auch bei der Bruchdehnung gibt es keinen signifikanten Einfluss des Modifikators. Im Vergleich zum reinen PMMA ist diese jedoch um ca. 40 % reduziert. Das detaillierte mechanische Verhalten von PMMA und den Nanokompositen wird im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben. An dieser Stelle soll lediglich der Effekt der Oberflächenmodifikatoren analysiert werden.

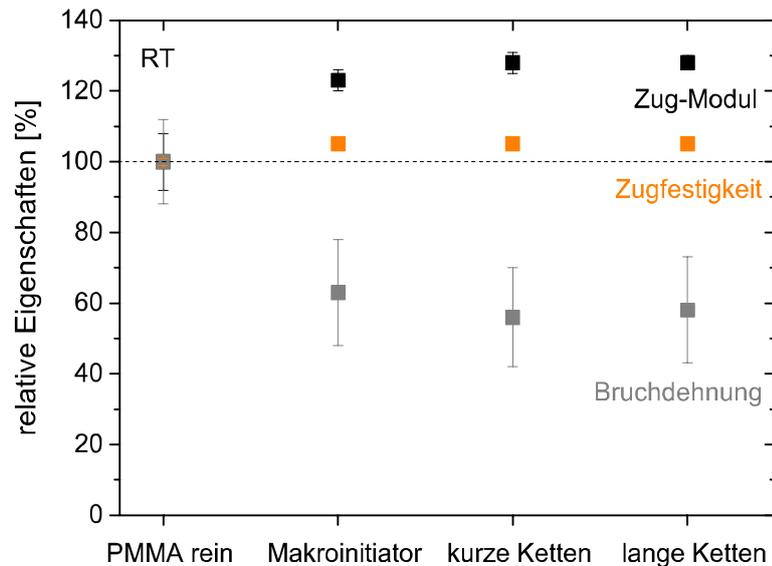


Abbildung 60: Relative Zug-Eigenschaften von PMMA und den Nanokompositen auf Basis des synth. Hektorits mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation bei Raumtemperatur; Füllstoffgehalt liegt bei 2,3 Vol.-% (Makroinitiator), 2,4 Vol.-% (kurze Ketten) und 3,2 Vol.-% (lange Ketten).

Es kann festgehalten werden, dass bei Raumtemperatur kein Effekt der Oberflächenmodifizierung festzustellen ist. Das bedeutet, dass bei Raumtemperatur die Füllstoff/Matrix-Anbindung in allen Systemen ähnlich ist und keine effektive Lastübertragung von der Matrix auf den Füllstoff stattfindet. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen aus den DMA-Messungen überein.

4.3.5 Zugeigenschaften bei erhöhter Prüftemperatur

Da aus der dynamisch-mechanisch thermischen Analyse ab 70 °C eine Verbesserung des Speichermoduls im Fall der kurzen Ketten ersichtlich war, wurden Zugversuche bei dieser Temperatur durchgeführt. Bei 70 °C ist bereits eine höhere Mobilität der PMMA-Ketten gegeben, woraus ein duktileres Materialverhalten resultiert. In diesem Fall ist ein deutlicher Einfluss der

Oberflächenmodifikation zu erwarten (Abbildung 61). Die Modifizierung mit kurzen Ketten zeigt die größte Zunahme des E-Moduls (+ 55 %) und der Festigkeit (+ 19 %). Die Steigerung der beiden Kennwerte resultiert aus der besseren Anbindung der Matrix an die Schichtsilikate, wodurch eine bessere Lastübertragung stattfindet. Im Fall der langen Ketten ist eine geringfügige Abnahme der Festigkeit auf das Niveau des ungefüllten PMMA zu beobachten, was die Behauptung einer weichmachenden Wirkung des Modifikators unterstreicht. Der E-Modul ist wie bei den Versuchen bei Raumtemperatur wegen dem Unterschied im Füllstoffgehalt geringfügig höher als beim Makroinitiator.

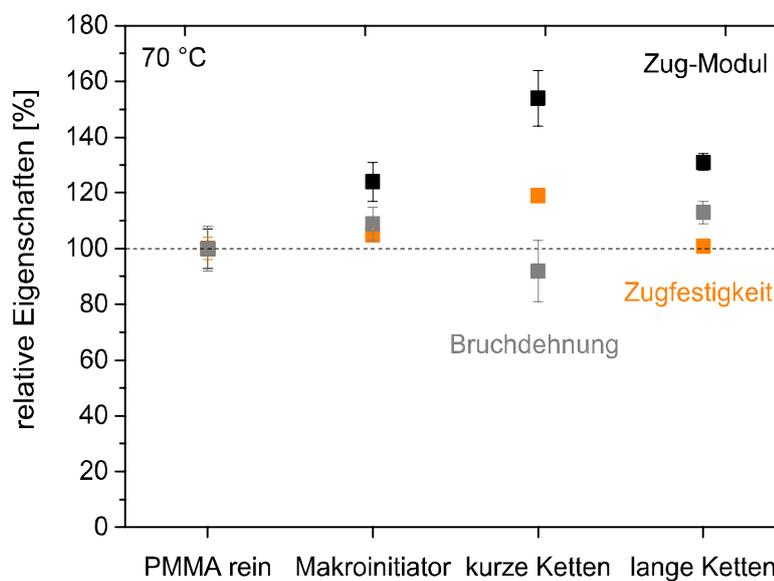


Abbildung 61: Relative Zug-Eigenschaften von PMMA und den Nanokompositen auf Basis des synth. Hektorits mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation bei 70 °C; Füllstoffgehalt liegt bei 2,3 Vol.-% (Makroinitiator), 2,4 Vol.-% (kurze Ketten) und 3,2 Vol.-% (lange Ketten).

4.3.6 Fazit zur Optimierung der Füllstoffoberfläche

Die Modifizierung der Hektoritoberflächen mit PMMA-Ketten unterschiedlicher Länge zeigte keinen Einfluss auf die Dispergiertüte der Nanofüllstoffe in PMMA. Der bis dahin verwendete Makroinitiator bietet ausreichend Kompatibilität, so dass mit dem Zwei-Stufen-Prozess als Herstellungsmethode bereits eine hohe Dispergiertüte erreicht wird. Des Weiteren kann bei den mechanischen Kennwerten bei Raumtemperatur kein Effekt der Oberflächenmodifizierung festgestellt werden. Dies wird durch die schlechte Benetzbarkeit aufgrund der hohen Packungsdichte der PMMA-Ketten begründet. Bei erhöhten Temperaturen kommen aufgrund der erhöhten Duktilität der Polymermatrix die vorliegenden Wechselwirkungen mehr zum Tragen, so

dass im Fall der kurzen Ketten ein signifikanter Effekt beim E-Modul und besonders bei der Festigkeit beobachtet werden kann. Im Fall der langen Ketten wird eine Reduktion der Festigkeit auf das Niveau des reinen PMMA beobachtet, das mit der plastifizierenden Wirkung des Modifikators begründet werden kann. Da die Modifizierung mit PMMA-Ketten jedoch ein aufwendiger Prozess ist, wird für weiterführende Untersuchungen nur der Makroinitiator als Modifikator verwendet.

4.4 Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

In diesem Kapitel werden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Nanokomposite erarbeitet. Als Schichtsilikate wurden das Bentone® 38 und der mit Makroinitiator modifiziertem synth. Hektorit verwendet. Hergestellt wurden die Nanokomposite über den Zwei-Stufen-Prozess (s. Abbildung 31) auf der Technikumsanlage im Maßstab von 1 kg/h. Die Schneckenkonfiguration wurde so angepasst, dass eine möglichst hohe Dispergiertüte erreicht wurde, ohne eine mechanische Schädigung der Schichtsilikatplättchen zu erhalten. Zur Überprüfung wurde die Plättchengröße der synth. Hektorite wie in Kapitel 5.1 nach dem Compoundierschritt mittels statischer Lichtstreuung überprüft. Es konnte keine Änderung der lateralen Ausdehnung festgestellt werden. Mittels TGA-Messungen wurde der anorganische Füllstoffgehalt der verschiedenen Nanokomposite bestimmt. Die Konzentration an Schichtsilikat im Nanokomposit wurde so gewählt, dass für beide Schichtsilikattypen in etwa der gleiche Gewichtsanteil an anorganischen Füllstoffgehalt vorliegt. Aufgrund der Dichteunterschiede beider Schichtsilikattypen ergeben sich die Unterschiede im Volumenanteil. Höhere Volumengehalte an synth. Hektorit konnten nicht realisiert werden, da aufgrund der hohen Barrierewirkung dieser neuartigen Schichtsilikate das vollständige Entfernen des Lösemittels nach dem *solution blending* nicht möglich war. In Tabelle 6 sind die Füllstoffgehalte in Gewichts- und Volumenprozent zusammengefasst.

Tabelle 7: Übersicht über Füllstoffgehalte der untersuchten Nanokomposite, bestimmt mittels thermogravimetrischer Analyse und die errechneten Volumengehalte

Füllstoff	Füllstoffgehalt [Gew.-%]	Füllstoffgehalt [Vol.-%]
synth. Hektorit	0,9 ± 0,10	0,4 ± 0,10
	1,5 ± 0,05	0,7 ± 0,05
	2,3 ± 0,05	1,0 ± 0,05
	4,0 ± 0,10	1,8 ± 0,10
	9,4 ± 0,15	4,4 ± 0,15
Bentone® 38	0,5 ± 0,05	0,4 ± 0,05
	1,3 ± 0,05	0,9 ± 0,05
	3,1 ± 0,05	2,2 ± 0,05
	4,7 ± 0,10	3,3 ± 0,10
	9,8 ± 0,10	7,1 ± 0,10

Zunächst erfolgt eine detaillierte Betrachtung und Beurteilung der Morphologie der Nanokomposite. Anschließend werden die rheologischen sowie die thermomechanischen Eigenschaften untersucht. Den wichtigsten Punkt stellen die Analyse des mechanischen Verhaltens, insbesondere des bruchmechanischen Verhaltens, und die Aufklärung der stattfindenden Mechanismen dar. Es werden detailliert die unterschiedlichen Effekte von Bentone® 38 und des synth. Hektorits herausgearbeitet und mit Beobachtungen aus der Literatur verglichen.

4.4.1 Morphologie und Dispersionsgüte der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

Eine genaue Kenntnis der Dispersionsgüte der Schichtsilikate in der Polymermatrix ist demnach Grundvoraussetzung für die Evaluierung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Neben der qualitativen Betrachtung der Dispersionsgüte beider Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. Synth. Hektorit) in PMMA, ist auch eine quantitative Betrachtung essentiell. Dies kann anhand von TEM-Aufnahmen erfolgen, die neben der Visualisierung der lateralen Ausdehnungen und Krümmung der Schichtsilikate auch die Analyse der Partikelanzahl pro Fläche und des interpartikulären Abstandes ermöglicht [Ziadeh14.2] [Mizuno13].

In Abbildung 62 sind die TEM-Aufnahmen der Nanokomposite exemplarisch für die geringste (0,4 Vol.-%) und die beiden höchsten Schichtsilikat-Konzentrationen (1,8 bzw. 3,3 und 4,4 bzw. 7,1 Vol.-%) dargestellt. Beide Schichtsilikat-Typen zeigen eine hohe Dispersionsgüte in PMMA, da keine Aggregate im μm -Bereich vorhanden sind und eine gleichmäßige Verteilung in der PMMA-Matrix vorliegt. Dies kann zum einen auf die optimierte Einarbeitungsmethode und zum anderen auf die adäquate Oberflächenbeschichtung der Schichtsilikate zurückgeführt werden, die eine ausreichende Kompatibilität zu PMMA gewährleistet.

Im Fall von Bentone® 38 ist zu erkennen, dass bei der geringsten Füllstoff-Konzentration sehr dünne Taktoide (Stapel von ca. 10 Plättchen) vorhanden sind, die nahezu vollständig vereinzelt vorliegen. Ab einem Füllstoffgehalt von ca. 3 Vol.-% zeigt sich jedoch eine Abnahme der Dispersionsgüte, da die Taktoide eine Tendenz zur Aggregation zeigen. Die Aggregation erfolgt zunächst in Längenrichtung, wodurch die laterale Abmessung der Taktoide zunimmt. Bei höheren Konzentrationen erfolgt die Aggregation auch in Dickenrichtung, es kommt zur Entstehung von Clustern.

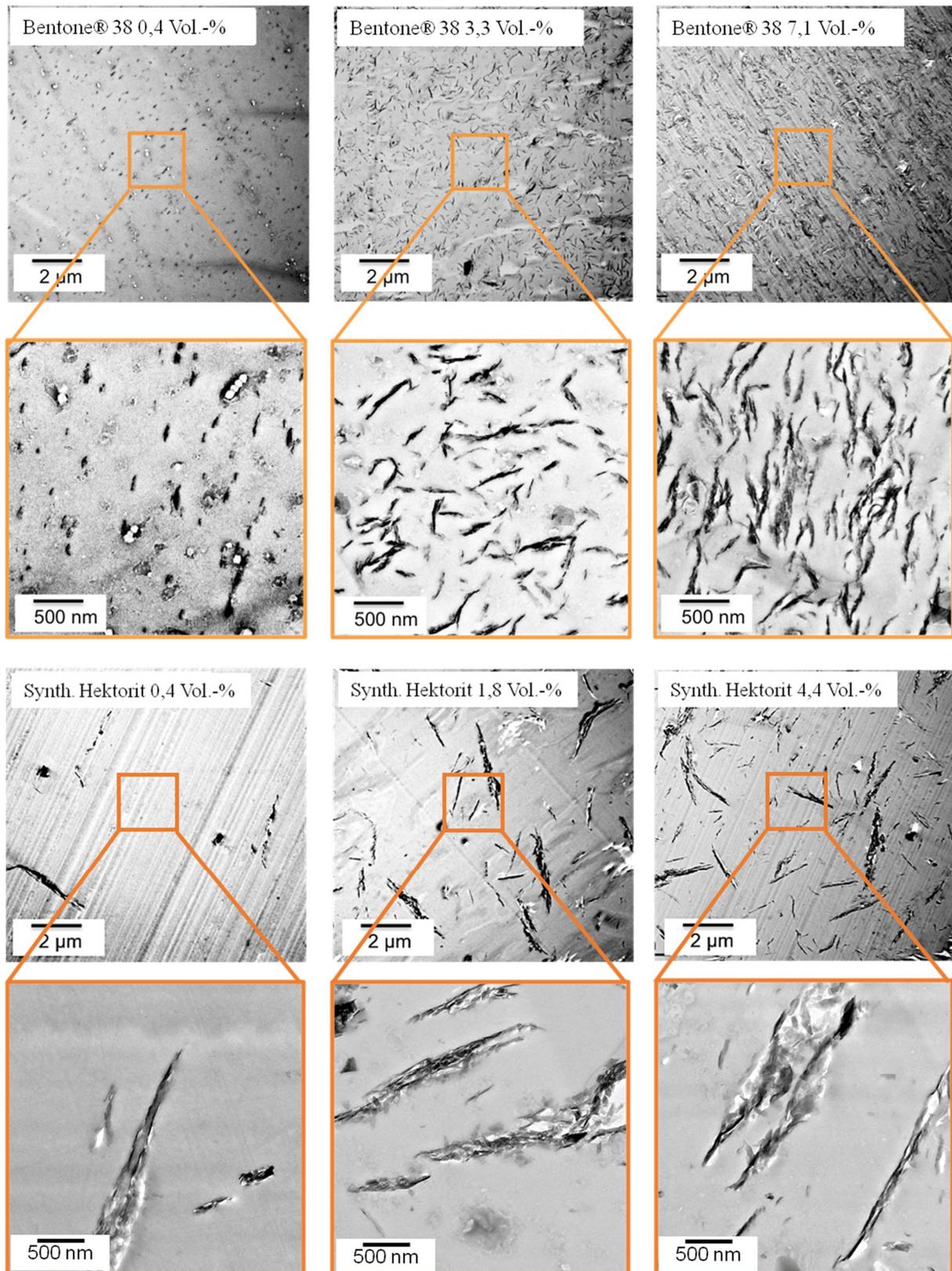


Abbildung 62: TEM-Aufnahmen von PMMA-Nanokompositen auf Basis von Bentone® 38 (oben) bzw. des synth. Hektorits (unten)

Im Fall von Hektorit zeigt sich hingegen auch bei hohen Füllgraden eine hohe Dispergiertüte in PMMA, da keine Aggregation der Taktoide in Längen- oder Dickenrichtung sichtbar ist.

Auf den TEM-Aufnahmen ist auch deutlich der Unterschied in der lateralen Ausdehnung sowie der intrinsischen Steifigkeit der beiden Schichtsilikat-Typen sichtbar. Die natürlichen Schichtsilikatplättchen (Bentone® 38) besitzen eine laterale Ausdehnung von 350 nm und einen hohen Grad an Flexibilität, der in Form einer Krümmung v.a. bei höheren Konzentrationen sichtbar wird [Sato01]. Die Krümmung führt dazu, dass das Aspektverhältnis reduziert wird und ist demnach kontraproduktiv für die mechanischen Eigenschaften.

Im Gegensatz dazu weisen die synthetischen Schichtsilikate deutlich größere laterale Ausdehnungen bis zu 4 μm auf. Es ist nicht überraschend, dass die Plättchen auf den TEM-Aufnahmen nicht ihre volle Länge zeigen, da die angefertigten Dünnschnitte lediglich 30 – 50 nm dick sind und somit je nach Orientierung der Schichtsilikate und Schnittkante nur ein Teil der Plättchen sichtbar ist (vgl. Abbildung 63). Ein weiterer Unterschied zum Bentone® 38 zeigt sich in der geringen Krümmung der Schichtsilikate. Dies ist begründet durch die scherstabile Verbrückung mehrerer Einzellamellen und der somit vorliegenden hohen intrinsischen Steifigkeit.

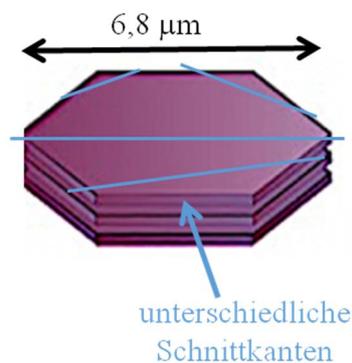


Abbildung 63: Schematische Darstellung des Einflusses der Schnittkante bei TEM-Dünnschnitten auf die Größe der Schichtsilikate auf den TEM-Aufnahmen

Eine quantitative Beurteilung der Dispergiertüte kann anhand der Analyse der Partikelanzahl pro Fläche (Σ) erfolgen [Ziadeh14.2]. Bis zu einer Bentone® 38-Konzentration von 2,2 Vol.-% steigt Σ linear an, bei höheren Füllgraden geht diese in ein Plateau über, was auf eine schlechter werdende Dispergierung hindeutet (Abbildung 64). Die Schichtsilikate liegen vermehrt als Cluster vor, es sind kaum mehr einzelne Taktoidstapel erkennbar.

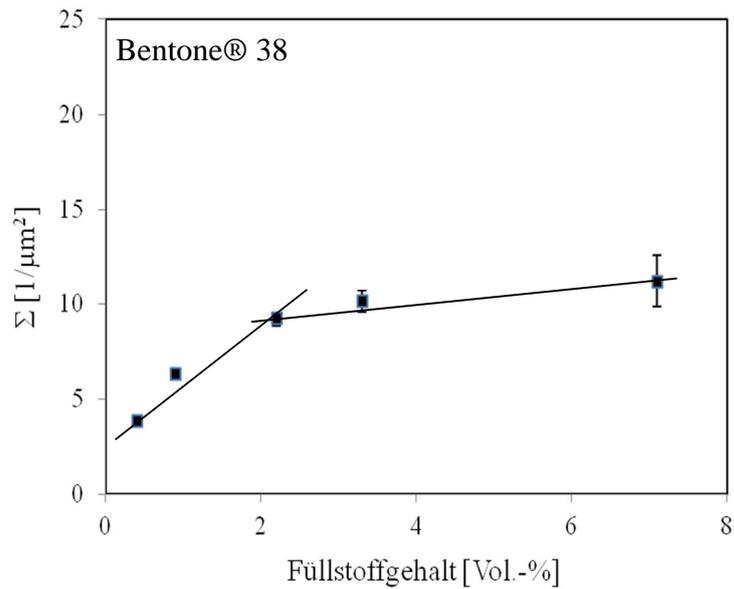


Abbildung 64: Partikelanzahl pro Fläche in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für PMMA-Nanokomposite auf Basis von Bentone® 38

Im Gegensatz dazu nimmt bei den neuartigen Schichtsilikaten (synth. Hektorit) Σ über den gesamten Füllstoffgehalt linear zu (Abbildung 65), was mit einer gleichbleibenden Dispergiergüte über den gesamten Konzentrationsbereich einhergeht. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die mit Bentone® 38 gefüllten Nanokomposite bei gleichem Füllstoffgehalt eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Partikelanzahl pro Fläche besitzen. Bedingt durch die deutlich kleinere laterale Ausdehnung ist die Anzahl unabhängiger Taktoide bei gegebenem Füllstoffgehalt wesentlich kleiner als bei dem synth. Hektorit.

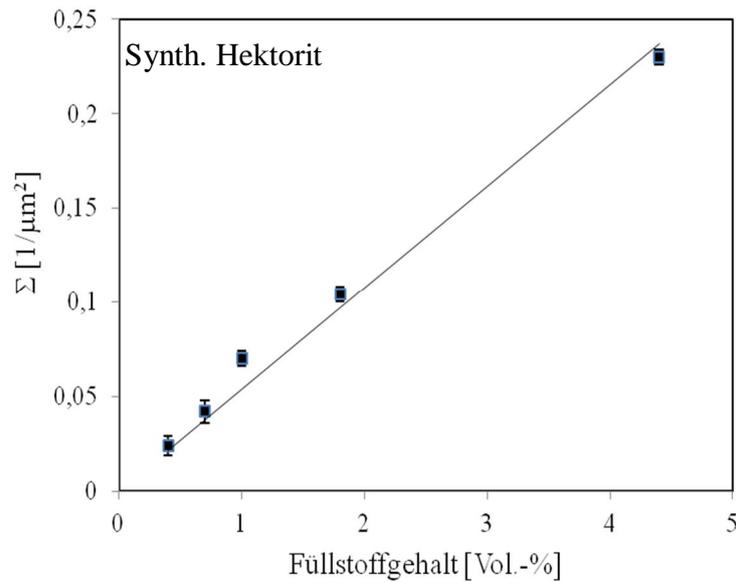


Abbildung 65: Partikelanzahl pro Fläche in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für PMMA-Nanokomposite auf Basis von des synth. Hektorits

Ein weiterer wichtiger Kennwert, der an die Partikeldichte geknüpft ist und der ebenfalls aus den TEM-Aufnahmen bestimmt werden kann, ist der mittlere interpartikuläre Abstand ξ [Mizuno13], der bei der Analyse der rheologischen und mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite mitberücksichtigt werden muss. Der interpartikuläre Abstand für beide Nanokomposit-Typen ist in Abbildung 66 und Abbildung 67 mit den dazugehörigen lateralen Abmessungen dargestellt.

ξ verhält sich ähnlich zu Σ . Für die Bentone® 38-Nanokomposite nimmt ξ mit steigendem Füllstoffgehalt bis zu einer Konzentration von 2,2 Vol.-% deutlich ab, danach ändert sich die Steigung der Geraden und ξ wird nur noch geringfügig reduziert (Abbildung 66 und Abbildung 67). Die lässt sich mit der schlechter werdenden Dispergierung begründen, weshalb größere Cluster entstehen, die nur noch geringfügig zu kleineren ξ beitragen. Nach Okomata ist die Füllstoffkonzentration von 2,2 Vol.-% interessant, da hier die interpartikulären Abstände kleiner sind als die laterale Abmessung der Schichtsilikate. Dies sollte sich in den rheologischen Eigenschaften durch die Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes bemerkbar machen.

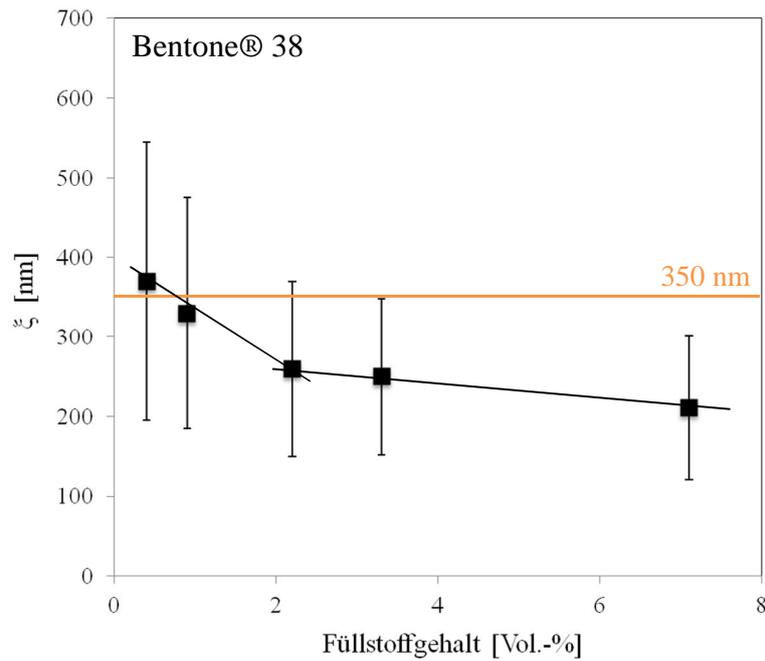


Abbildung 66: Mittlerer interpartikulärer Abstand in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für PMMA-Nanokomposite auf Basis von Bentone® 38

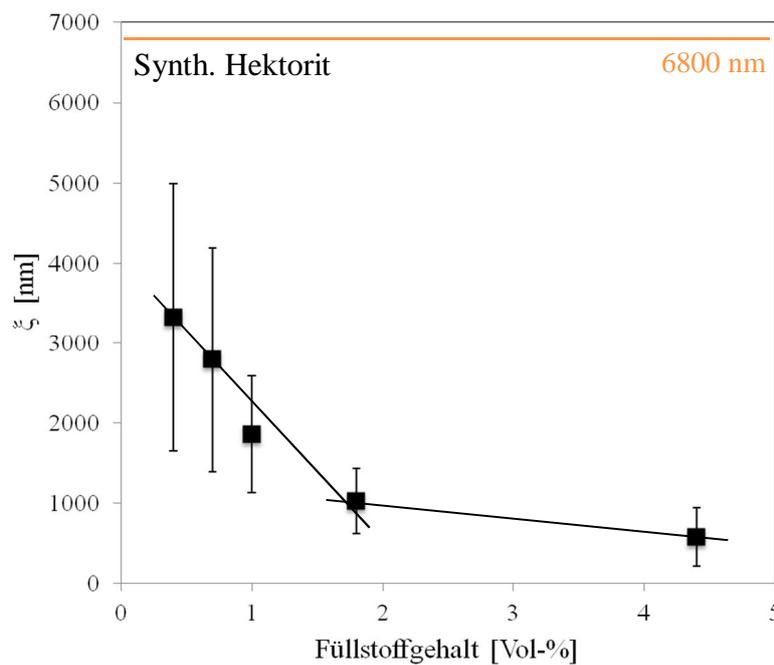


Abbildung 67: Mittlerer interpartikulärer Abstand in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für PMMA-Nanokomposite auf Basis von synth. Hektorit

Im Fall der synth. Hektorite nimmt ξ bis zu einer Konzentration von 1,8 Vol.-% deutlich ab, danach sinkt ebenfalls die Steigung der Geraden. ξ ist bei den synth. Hektoriten immer kleiner als die laterale Abmessung. Ein wichtiger Aspekt ist, dass im Fall von den mit Bentone® 38 gefüllten Nanokompositen ξ immer um etwa eine Größenordnung geringer ist als bei den mit

Hektorit gefüllten Systemen, was sich in den rheologischen und mechanischen Eigenschaften widerspiegeln sollte.

4.4.2 Rheologisches Verhalten der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

Das rheologische Verhalten wurde bei einer Temperatur von 210 °C untersucht, da diese Temperatur der Verarbeitungstemperatur bei der Compoundierung und beim Spritzguss entspricht. Der Effekt beider Schichtsilikat-Typen auf die komplexe Viskosität von PMMA ist in Abbildung 68 und Abbildung 69 frequenzabhängig dargestellt.

Reines PMMA zeigt im Bereich von 0,02 bis 7 rad/s keine signifikante Änderung der komplexen Viskosität und somit ein Newtonsches Verhalten (Abbildung 68). Bei höheren Frequenzen tritt strukturviskoses Verhalten ein, was sich in der Erniedrigung der Viskosität aufgrund der Ausrichtung der Polymerketten in Belastungsrichtung widerspiegelt.

Durch Zugabe des kommerziellen Schichtsilikates Bentone® 38 wird das Fließverhalten von PMMA besonders im niedrigen Frequenzbereich signifikant beeinflusst. Die Viskosität steigt bereits bei einem Füllgrad von 2,2 Vol.-% Bentone® 38 bei 0,02 rad/s um mehr als eine Größenordnung. Bei einem Füllgrad von 7,1 Vol.-% Bentone® 38 ist die Viskosität sogar um drei Größenordnungen gegenüber dem reinen PMMA erhöht. Der signifikante Anstieg bei niedrigen Frequenzen ist auf die Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes zurückzuführen [Hoffmann00]. Das Perkolationsnetzwerk wird ausgebildet, wenn die interpartikulären Abstände klein genug sind, so dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Schichtsilikaten kommen kann. Diese Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sind wesentlich stärker als die Partikel-Matrix-Wechselwirkungen, wodurch das Fließverhalten von viskoelastisch zu feststoffähnlich übergeht.

Bei einer Konzentration von 7,1 Vol.-% Bentone® 38 zeigt sich auch bei hohen Frequenzen eine deutlich erhöhte Viskosität, die sich auch in der Verarbeitung mittels Spritzguss bemerkbar macht. In diesem Bereich sollten sich die Schichtsilikate mit den Polymerketten in Belastungsrichtung orientieren und das Fließverhalten somit nicht signifikant beeinflussen. Jedoch ist die Beweglichkeit der Cluster stark eingeschränkt, so dass sogar bei hohen Scherraten keine Ausrichtung in Belastungsrichtung möglich ist.

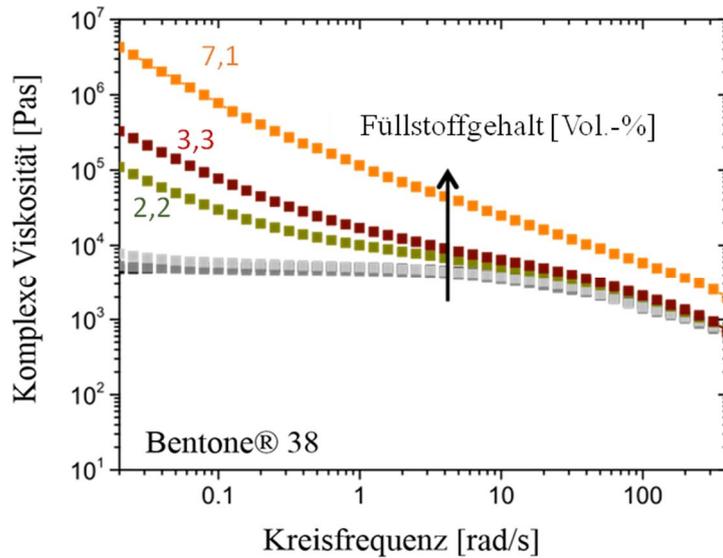


Abbildung 68: Komplexe Scherviskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für PMMA-Nanokomposite auf Basis von Bentone® 38

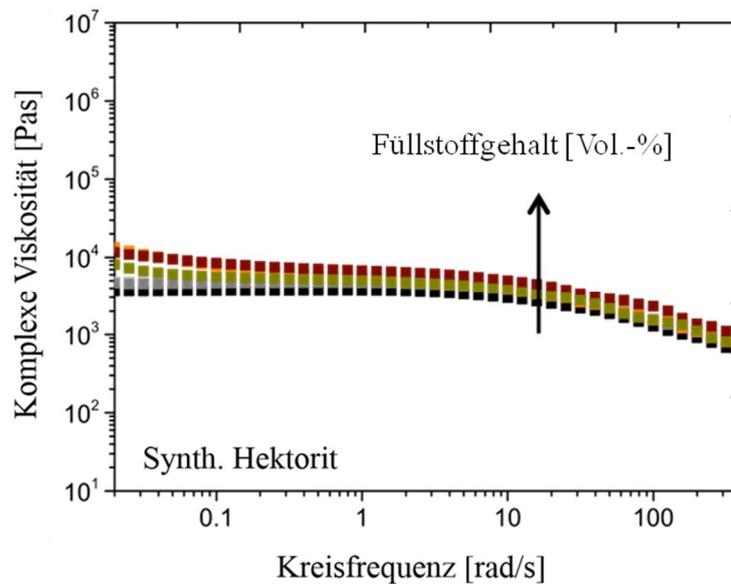


Abbildung 69: Komplexe Scherviskosität in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für PMMA-Nanokomposite auf Basis des synth. Hektorits

Die neuartigen Schichtsilikate weisen hingegen selbst bei hohen Konzentrationen ein ähnliches Fließverhalten wie reines PMMA auf, was dazu führt, dass die Verarbeitbarkeit nicht beeinflusst wird. Es ist lediglich ein minimaler Anstieg der Kurvenverläufe im niedrigen Frequenzbereich mit wachsendem Füllstoffanteil erkennbar, das durch die Partikel-Matrix-Wechselwirkungen zustande kommt.

Im Gegensatz zum Bentone® 38 liegen beim synth. Hektorit deutlich größere interpartikuläre Abstände vor, wodurch das Ausbleiben von Wechselwirkungen zwischen den Schichtsilikaten

erklärt werden kann. Zwar ist ξ über den gesamten Konzentrationsbereich kleiner als die laterale Abmessung, jedoch ist die Partikeldichte so gering, dass eine freie Rotation der Schichtsilikate möglich ist.

4.4.3 Thermo-Mechanische Eigenschaften der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

Mittels dynamisch-mechanisch thermischer Analyse wurde der Effekt der Schichtsilikate auf die Glasübergangstemperatur (T_g) von PMMA bestimmt. Die T_g reagiert sehr empfindlich auf Änderungen in der Kettenbeweglichkeit und ermöglicht somit Aussagen über Grenzflächen-Wechselwirkungen in den Nanokompositen. Die Grenzflächen-Wechselwirkungen sind wiederum ein Indikator für die Füllstoff-Matrix-Anbindung, die vor allem für die mechanischen Eigenschaften von großer Bedeutung ist. Die Größe der spezifischen Füllstoff-Matrix-Grenzfläche bestimmt die Anzahl der vorliegenden Wechselwirkungen.

Eine Abnahme der T_g deutet auf eine erhöhte Mobilität der Polymerketten nahe der Grenzfläche hin, die z. B. durch einen weichmachenden Effekt des Oberflächenmodifikators hervorgerufen wird. Eine Zunahme der T_g lässt hingegen auf starke Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen schließen, da die molekulare Beweglichkeit der Polymerkettensegmente an der Polymer-Füllstoff-Grenzfläche reduziert ist [Gacitua05].

Für die untersuchten Systeme konnte kein signifikanter Effekt auf die T_g von PMMA festgestellt werden (Abbildung 70), wobei beim synth. Hektorit tendenziell eine Abnahme der T_g mit zunehmender Füllstoffkonzentration beobachtet werden kann. Dies kann durch eine plastifizierende Wirkung des Oberflächenmodifikators hervorgerufen werden, die sich erst bei höheren Konzentrationen, also einer größeren Füllstoff-Matrix-Grenzfläche, signifikant auswirkt. Da es bei beiden Schichtsilikattypen zu keiner Erhöhung der T_g kommt, kann davon ausgegangen werden, dass eine moderate Füllstoff-Matrix-Anbindung vorliegt. Die verwendeten Oberflächenmodifikatoren tragen zwar zur Kompatibilität bei und ermöglichen eine gute Dispergierung der Schichtsilikate in PMMA, sind jedoch zu kurz, um eine Verschlaufung mit den Bulk-PMMA-Ketten hervorzurufen. Eine detaillierte Diskussion wurde in Kapitel 6.3 geführt.

Wichtig für die Interpretation der mechanischen Eigenschaften ist, dass im Fall beider Schichtsilikat-Typen lediglich eine moderate Anbindung des Füllstoffes an die PMMA-Matrix vorliegt und somit keine effektive Lastübertragung stattfinden sollte.

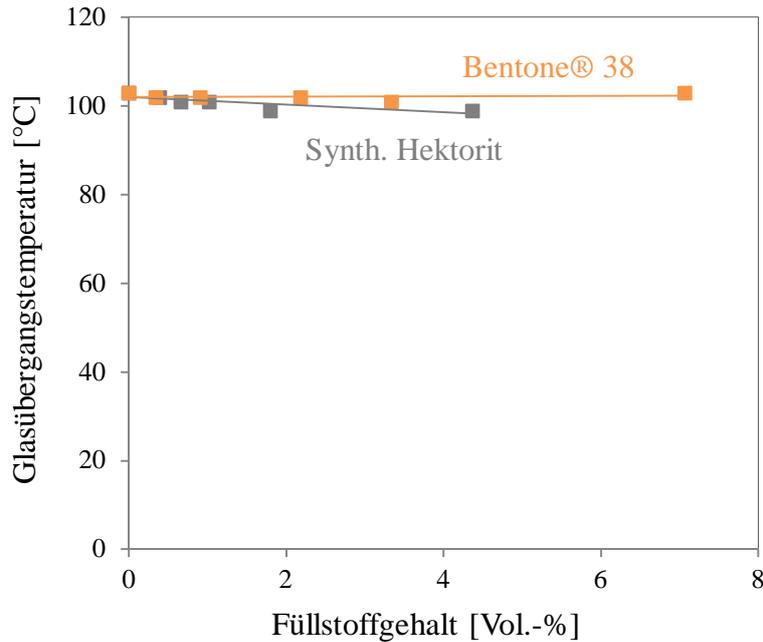


Abbildung 70: Glasübergangstemperatur (T_g) der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. synth. Hektorit), erhalten aus dem Maximum des $\tan\delta$ der dynamisch-mechanisch thermischen Analyse

4.4.4 Mechanische Eigenschaften der PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite

4.4.4.1 Zugeigenschaften

Der Einfluss der beiden Schichtsilikat-Typen auf den E-Modul, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung von PMMA wurde anhand von Zugstäben des Typs 1BA im Zugversuch bei 25 °C analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 - Abbildung 73 konzentrationsabhängig dargestellt.

Die neuartigen Schichtsilikate (synth. Hektorite) bewirken nicht nur eine Steigerung des E-Moduls, sondern führen auch zu einer erhöhten Festigkeit, wohingegen die natürlichen Schichtsilikate trotz hoher Dispergiertüte (s. Abbildung 62) lediglich eine Steigerung des E-Moduls bewirken in Kombination mit einer signifikanten Reduktion der Festigkeit. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur für PMMA-Schichtsilikat-Nanokomposite beobachtet [Liaw08] [Tiwari08].

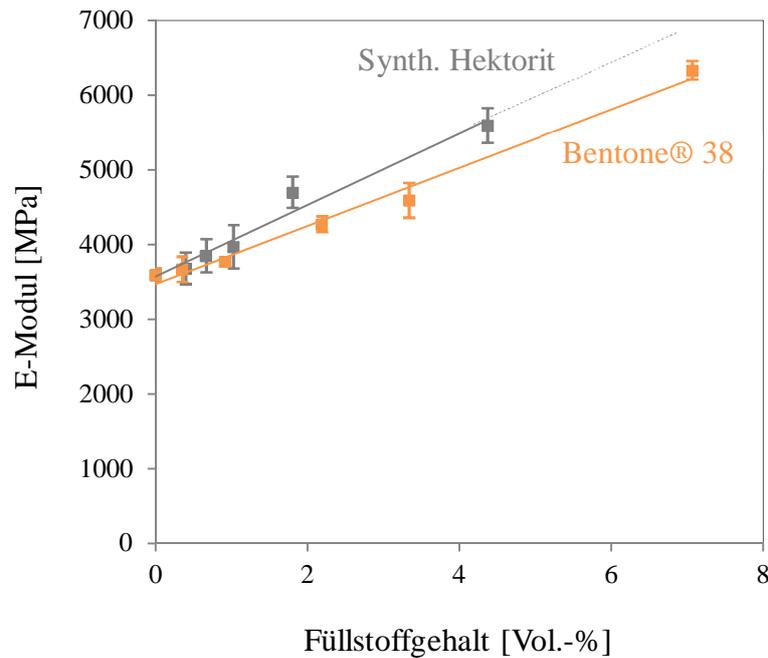


Abbildung 71: E-Modul der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. synth. Hektorit)

Wie in Abbildung 71 zu sehen ist, steigt der E-Modul mit zunehmender Füllstoffkonzentration für beide Schichtsilikat-Typen linear an, da die Schichtsilikate eine deutlich höhere Steifigkeit besitzen als das Matrixmaterial. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass der Anstieg des E-Moduls für die Nanokomposite auf Basis der synth. Hektorite größer ist als für die mit Bentone® 38 gefüllten Systeme. Mit 4,4 Vol.-% synth. Hektorite kann eine Steigerung des E-Moduls von 56 % erreicht werden, während mit Bentone® 38 5,5 Vol.-% benötigt werden. Dies kann auf das höhere Aspektverhältnis und die höhere intrinsische Steifigkeit der Hektorite zurückgeführt werden.

In Hinblick auf die Zugfestigkeit ist erwähnenswert, dass die neuartigen Schichtsilikate keinen negativen Effekt besitzen, wie es in der Literatur mehrfach für die natürlichen Schichtsilikate beschrieben ist. Es kann sogar eine Zunahme um bis zu 7 % bei 4,4 Vol.-% beobachtet werden (Abbildung 72). Da die Krafteinleitung von der Matrix in die Schichtsilikate über Schubkräfte an der Grenzfläche erfolgt, ist eine weitere Zunahme der Festigkeit nur durch Optimierung der Füllstoff-Matrix-Anbindung zu erwarten [Ziadeh14.2]. Wie in Abbildung 70 gezeigt wurde, liegt in den untersuchten Systemen eine moderate Füllstoff-Matrix-Anbindung vor, wodurch keine effektive Lastübertragung durch Schubkräfte erfolgen kann und die Festigkeit nur geringfügig ansteigt.

Im Fall der mit Bentone® 38 gefüllten Nanokomposite kommt es ab einer Konzentration von 0,9 Vol.-% trotz hoher Dispergiertgüte zu einer signifikanten Reduktion der Festigkeit mit zunehmender Füllstoffkonzentration. Bei 0,9 Vol.-% ist die Festigkeit noch auf dem Niveau des synth. Hektorits. Die abnehmende Festigkeit kann mit den abnehmenden interpartikulären Abständen mit zunehmendem Schichtsilikatgehalt korreliert werden und wird in 7.4.2 näher erläutert.

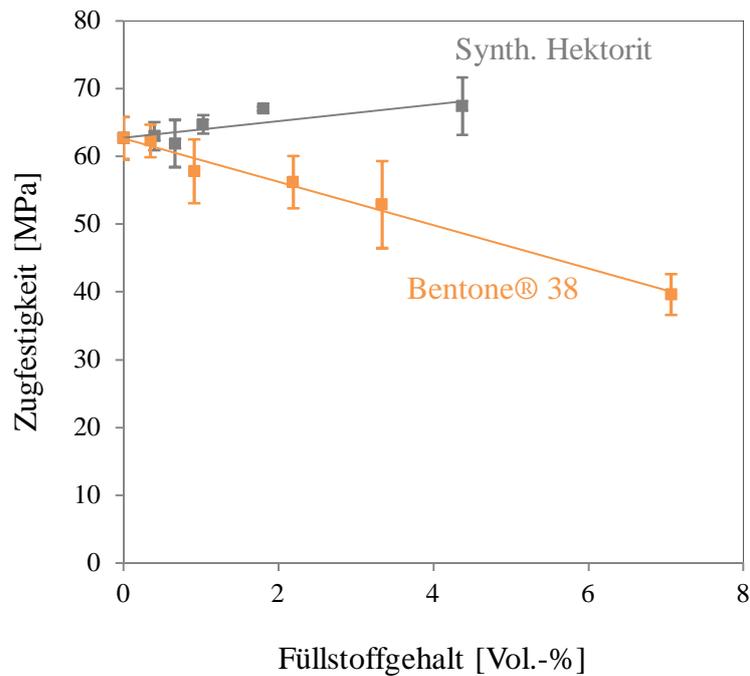


Abbildung 72: Zugfestigkeit der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. synth. Hektorit)

Die Bruchdehnung (Abbildung 73) ist für alle untersuchten Nanokomposite gegenüber dem reinen PMMA reduziert, da das Deformationsvermögen der Matrix durch die Anwesenheit der Schichtsilikatplättchen eingeschränkt ist. Die mit Bentone® 38 gefüllten Nanokomposite weisen tendenziell eine geringere Bruchdehnung im Vergleich zu den mit Hektorit gefüllten Systemen auf, was mit der höheren Partikelanzahl pro Fläche korreliert werden kann [Ziadeh14.2].

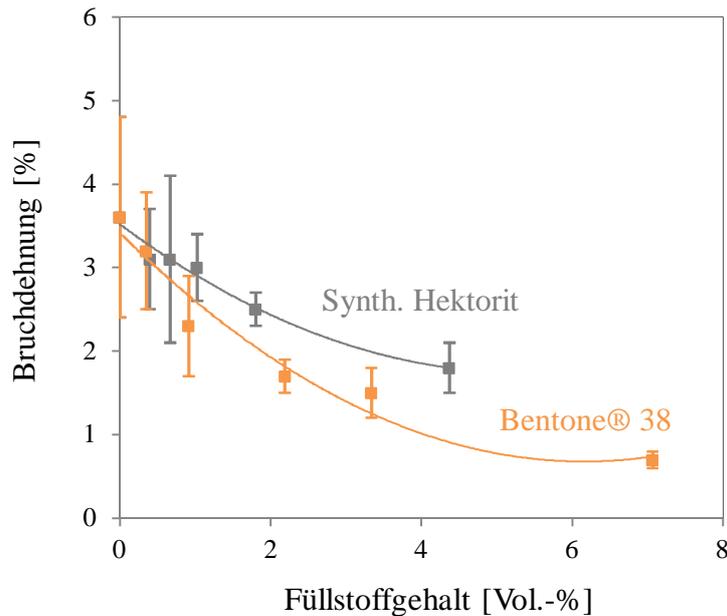


Abbildung 73: Bruchdehnung der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. synth. Hektorit)

4.4.4.2 Mikromechanisches Verhalten der Nanokomposite bei Zugbelastung

Um das makroskopisch mechanische Verhalten der Nanokomposite zu erklären, ist es essentiell den Deformationsprozess auf mikrostruktureller Ebene zu analysieren. Dazu wird zunächst die Anordnung der Schichtsilikate im Zugstab betrachtet.

Aufgrund der Schubspannungsverteilung kommt es während des Spritzgussvorganges im Randbereich des Zugstabes zu einer Orientierung der Schichtsilikate in Belastungsrichtung, während sie im Kernbereich eher unorientiert vorliegen [Kojima95]. Während des Zugversuches orientieren sich die Molekülketten bis zu einem gewissen Grad in Belastungsrichtung. Die unorientiert vorliegenden Schichtsilikate versuchen sich ebenfalls in Belastungsrichtung zu orientieren. Im Gegensatz zur Polymermatrix, ist die Orientierung jedoch aufgrund der stark eingeschränkten Mobilität der Schichtsilikate unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymermatrix nicht möglich [Shah05]. Sie wirken als Spannungskonzentratoren, an denen eine Matrixschädigung in Form von Molekulargewichtsabbau eintritt [Kim01]. Im vorliegenden Fall einer unzureichenden Füllstoff-Matrix-Anbindung kommt es aufgrund der Spannungskonzentration an den steifen Schichtsilikaten zur Ablösung von der Matrix und es tritt Hohlraumbildung auf (Abbildung 74). Bei weiterer Belastung wachsen und koaleszieren die Hohlräume, bis es schließlich zum Versagen der Matrix kommt. Der Zeitpunkt, bei dem die Koaleszenz auftritt, ist abhängig von der Ligamentdicke der Matrix, also von den interpartikulären Abständen ξ . Im

Fall von Bentone® 38 ist ξ um etwa eine Größenordnung kleiner als im Fall der Hektorite (s. Abbildung 67), wodurch frühzeitiges Versagen der Nanokomposite und somit verringerte Festigkeitswerte auftreten [Ziadeh14.2].

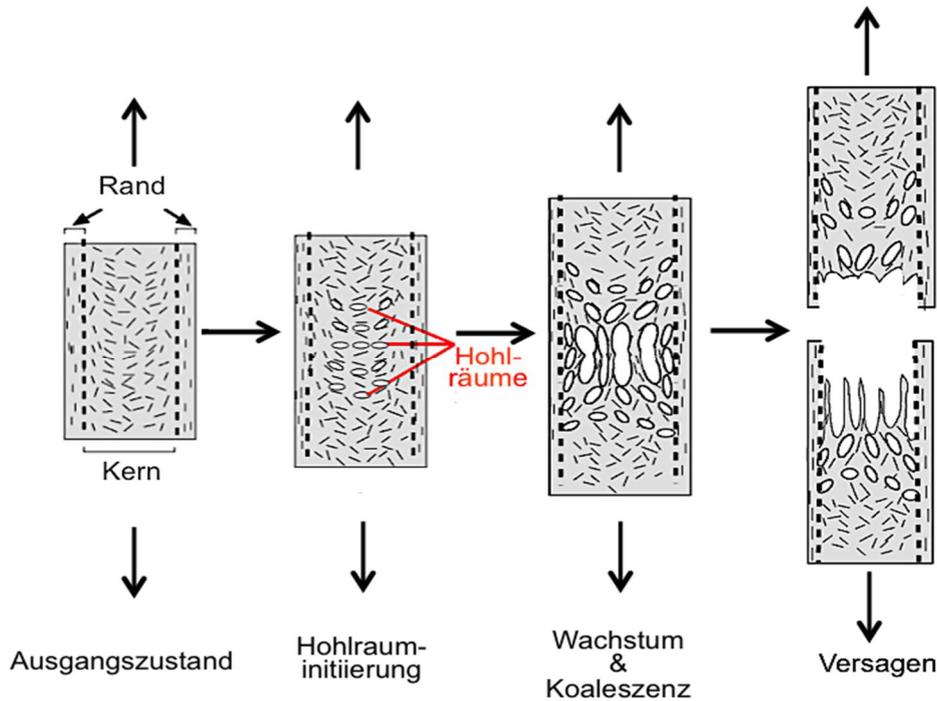


Abbildung 74: Mikromechanisches Modell zum Versagen der Schichtsilikat-Nanokomposit-Zugstäbe unter uniaxialer Zugbelastung (in Anlehnung an [Uribe-Arocha03])

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Zugprüfkörper des reinen PMMA und ausgewählter Nanokomposite sind in Abbildung 75 dargestellt. Ein Vergleich auf makroskopischer Ebene zeigt, dass sowohl für reines PMMA als auch für beide Nanokomposite eine ähnliche, für PMMA typische Sprödbbruchstruktur vorliegt. Vergleicht man hingegen die Bruchflächen auf mikroskopischer Ebene, lässt sich für die Bentone® 38-Nanokomposite eine veränderte Deformationsstruktur erkennen. Die Oberflächenstruktur des Hektorit-Nanokomposits hat hingegen eine hohe Ähnlichkeit mit den Deformationsstrukturen des reinen PMMA. Die Bruchflächenstrukturen deuten auf zerissene Crazes hin. Im Fall von Bentone® 38 ist die Crazebildung unterdrückt. Stattdessen findet ein Scherfließen der Matrix um die Bentone® 38-Plättchen herum statt. Das Scherfließen entsteht durch die Überlagerung der einzelnen Spannungsfelder zwischen den eng benachbarten Hohlräumen, das zu einer vergrößerten Spannungskonzentration der Matrix zwischen den Hohlräumen führt. Die Bentone® 38-Nanokomposite mit einem Füllstoffgehalt von 0,9 Vol.-% zeigen jedoch keine Reduktion der Festigkeit (s. Abbildung 72). Der Grund hierfür könnte ein noch ausreichend großer ξ sein, so dass kein frühzeitiges Versagen auftritt. Vergleicht man ξ des 0,9 Vol.-% Bentone® 38-Nanokomposits

(Abbildung 66) mit dem ξ des am höchsten gefüllten synth. Hektorit-Nanokomposits (4,4 Vol.-%; Abbildung 67), fällt auf, dass die Werte etwa im gleichen Bereich liegen (200-560 nm für Bentone® 38 und 200-980 nm für synth. Hektorit). Der kritische Wert für ξ , bei dem es zur Überlagerung der Spannungsfelder kommt, sollte in diesem Fall noch nicht erreicht sein.

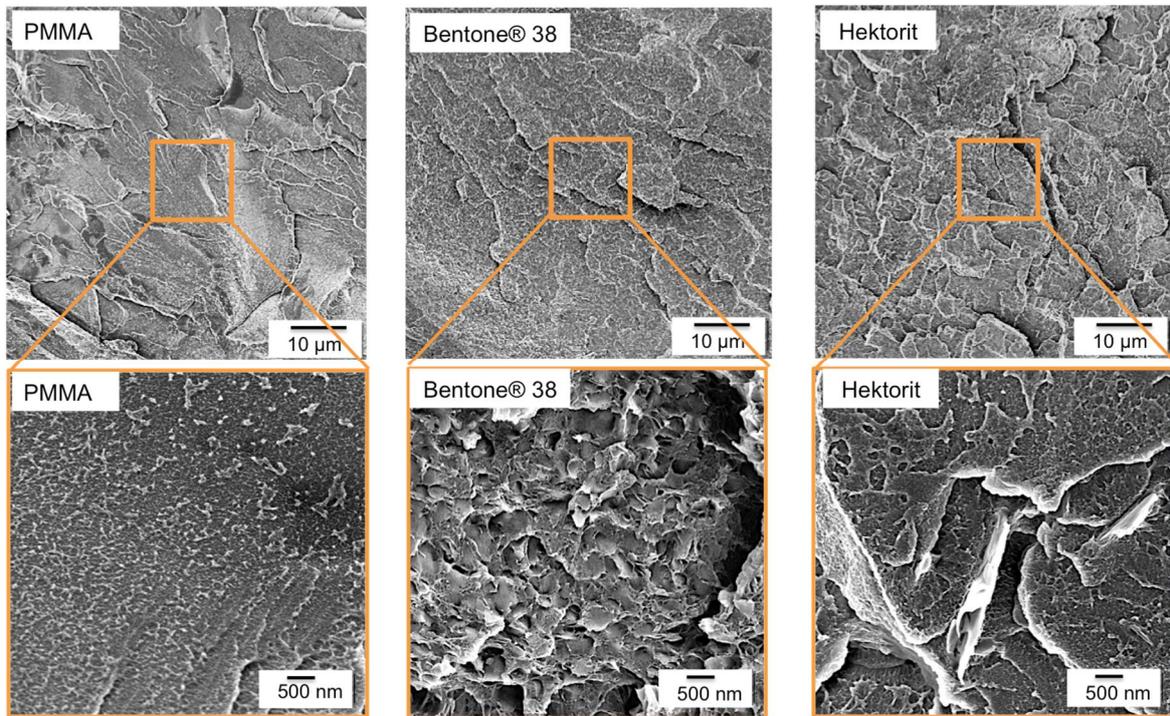


Abbildung 75: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Zugversuch für reines PMMA, Bentone® 38-Nanokomposit mit 2,2 Vol.-% Füllstoff und synth. Hektorit-Nanokomposit mit 1,8 Vol.-% Füllstoff

Um dies zu überprüfen wird die Deformationsstruktur des Bentone® 38-Nanokomposites mit 0,9 Vol.-% Füllstoffgehalt anhand von REM-Aufnahmen der Bruchfläche betrachtet (Abbildung 76). Die Bruchfläche ähnelt der Deformationsstruktur des reinen PMMA. Zerrissene Crazes sind auf der Bruchfläche sichtbar und stellen den dominierenden Versagensmechanismus dar. Vereinzelt (s. schwarze Pfeile) findet auch Scherfließen statt.

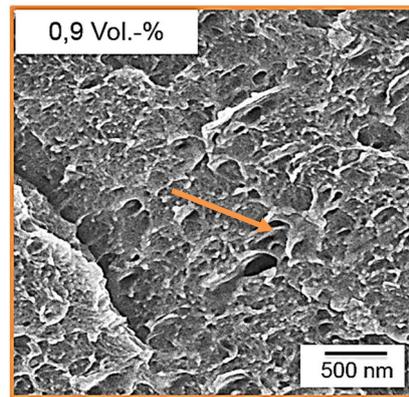


Abbildung 76: REM-Aufnahmen der Bruchfläche aus dem Zugversuch für Bentone® 38-Nanokomposite mit 0,9 Vol.-% Füllstoffgehalt

Als wichtige Aussage kann festgehalten werden, dass der interpartikuläre Abstand ein wichtiger Parameter ist, der zur Aufklärung der Mikromechanik in Nanokompositen herangezogen werden muss. In schichtsilikatbasierten PMMA-Nanokompositen ist bei Zugbelastung ein Mindestabstand der Schichtsilikate notwendig, da es sonst zu einem frühzeitigen Versagen des Materials kommt.

4.4.4.3 Zugeigenschaften bei erhöhter Temperatur

Von Giannelis et al. und Lietz konnte anhand von PS-Schichtsilikat-Nanokompositen gezeigt werden, dass bei Prüftemperaturen nahe der T_g interessante Eigenschaften der Nanokomposite auftreten, die bei Raumtemperatur nicht beobachtet wurden [Lietz11] [Giannelis05]. Der Grund hierfür ist die höhere Beweglichkeit der Polymerketten wodurch die Schichtsilikate die Möglichkeit haben, sich in Belastungsrichtung zu orientieren und somit nicht als Störstellen wirken und zu einer Zunahme der Bruchenergie führen.

In dieser Arbeit werden die Zugversuche nicht nahe der T_g , sondern bei 70 °C durchgeführt, da sich aufgrund der geringen Belastungsgeschwindigkeit von 1 mm/min bereits bei dieser Temperatur ein sehr duktiler Deformationsverhaltens ergibt. Von Wu wurde der spröde-zäh-Übergang für PMMA bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1 mm/min auf 50 °C bestimmt [Wu92].

In Abbildung 77 und Abbildung 78 sind repräsentative Kurvenverläufe von PMMA und den Nanokompositen mit den jeweils drei höchsten Schichtsilikat-Konzentrationen dargestellt. Bei einer Temperatur von 70 °C weisen PMMA sowie die Nanokomposite ein duktiler Verhalten auf, was sich an der Ausbildung einer Fließspannung und an einer hohen Bruchdehnung

erkennen lässt. Für die Bentone® 38-Nanokomposite ist zunächst ein Anstieg der Bruchfestigkeit und Bruchdehnung erkennbar. Bei höheren Konzentrationen (7,1 Vol.-%) steigt die Bruchspannung weiter an, auf Kosten der Bruchdehnung. Hier liegt die Bruchspannung um 22 % über dem reinen PMMA, die Bruchdehnung ca. 40 % darunter. Giannelis et al. erzielte mit 5 Gew.-% MMT ähnliche Ergebnisse. Höhere Konzentrationen wurden allerdings nicht untersucht [Giannelis05].

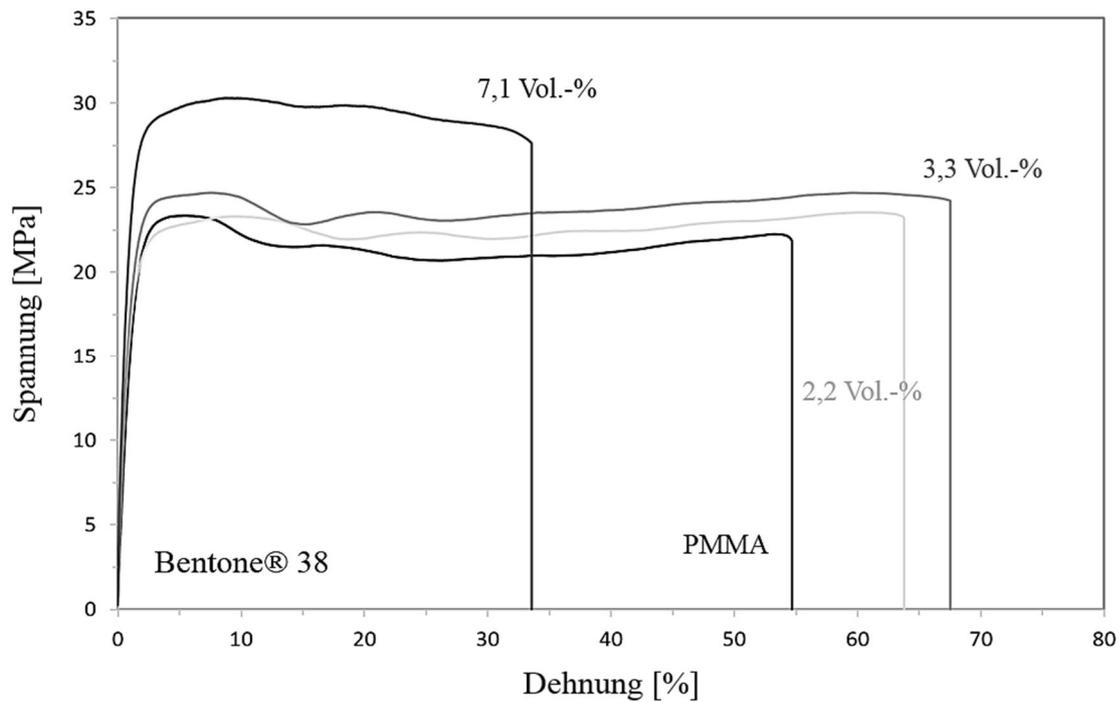


Abbildung 77: Spannungs-Dehnungs-Diagramme erhalten aus Zugversuchen bei 70 °C für PMMA und PMMA-Nanokomposite mit verschiedenen Konzentrationen an Bentone® 38

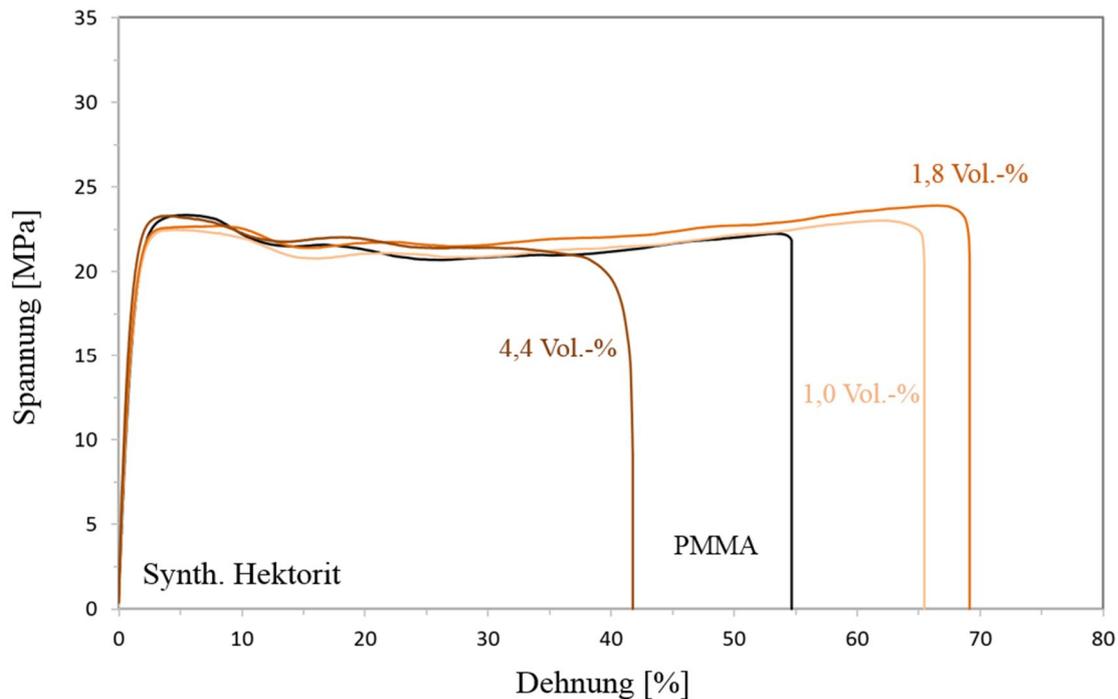


Abbildung 78: Spannungs-Dehnungs-Diagramme erhalten aus Zugversuchen bei 70 °C für PMMA und PMMA-Nanokomposite mit verschiedenen Konzentrationen an synth. Hektorit

Bei den synth. Hektoriten ist nur ein geringer Anstieg der Bruchspannung zu vermerken. Die Bruchdehnung nimmt etwas stärker zu als beim Bentone® 38. Bei der höchsten Konzentration tritt auch hier eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung auf, jedoch ohne den starken Anstieg in der Bruchfestigkeit.

Um den Effekt der Schichtsilikate besser quantifizieren zu können, wurde die Bruchenergie ermittelt. Hierzu wurden die Flächeninhalte der Spannung-Dehnungskurven berechnet und in Abhängigkeit der Füllstoff-Konzentration aufgetragen (Abbildung 79).

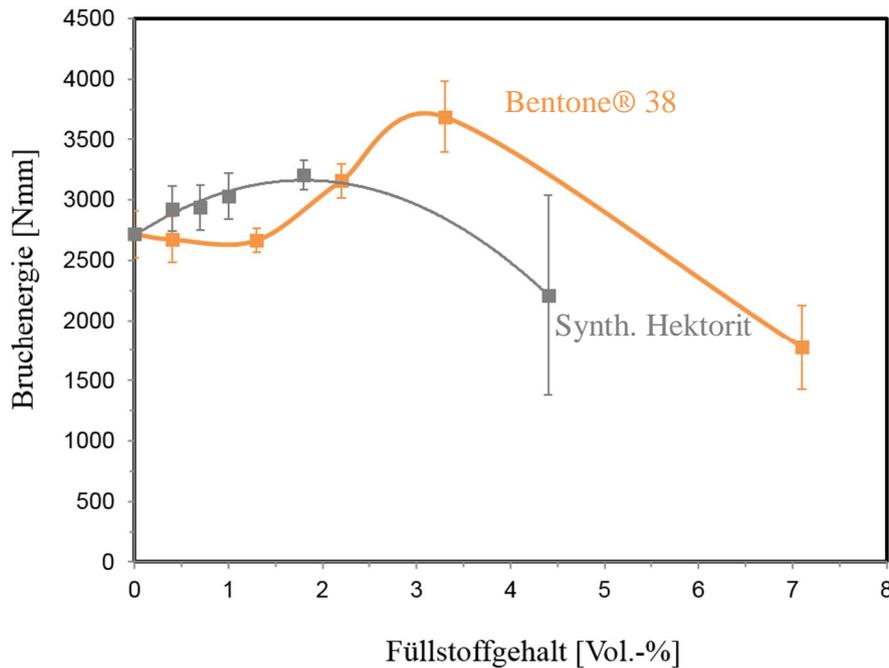


Abbildung 79: Bruchenergie der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen, ermittelt aus den Spannungs-Dehnungskurven der Zugversuche

Die Benton® 38-Nanokomposite zeigen ab 2,2 Vol.-% Füllstoff eine Zunahme der Bruchenergie, die bei 3,3 Vol.-% ein Maximum erreicht. Bei der höchsten Konzentration (7,1 Vol.-%) ist eine signifikante Reduktion bis unter das reine PMMA zu vermerken. Die Nanokomposite auf Basis des synth. Hektorits zeigen bereits bei geringen Konzentrationen eine Zunahme der Bruchenergie. Jedoch fällt die maximale Bruchenergie im Vergleich zum Benton® 38 niedriger aus. Bei der höchsten Konzentration (4,4 Vol.-%) ist ebenfalls ein signifikanter Abfall zu vermerken. Ein interessanter Aspekt ist, dass im Fall von Benton® 38 bei den rheologischen Untersuchungen ab 2,2 Vol.-% der Perkolationschwellwert erreicht ist, wodurch sich das Materialverhalten stark verändert. Des Weiteren war aus den rheologischen Messungen ersichtlich, dass die höchste Konzentration an Benton® 38 dazu führte, dass selbst bei hohen Scherraten keine Orientierung der Schichtsilikate in Belastungsrichtung stattfand. Die Viskosität war über den gesamten Scherbereich erhöht. Die Veränderungen des Verhaltens bei diesen beiden Konzentrationen können auch in diesem Versuch festgestellt werden.

4.4.4 Deformationsverhalten bei Zugbelastung bei erhöhter Temperatur

Das Deformationsverhalten bei 70 °C wurde anhand von REM-Aufnahmen identifiziert. Auf allen Bruchflächen ist Zipfelbildung erkennbar, was auf Scherfließen als Deformationsmechanismus hindeutet und ein duktileres Verhalten widerspiegelt (Abbildung 80).

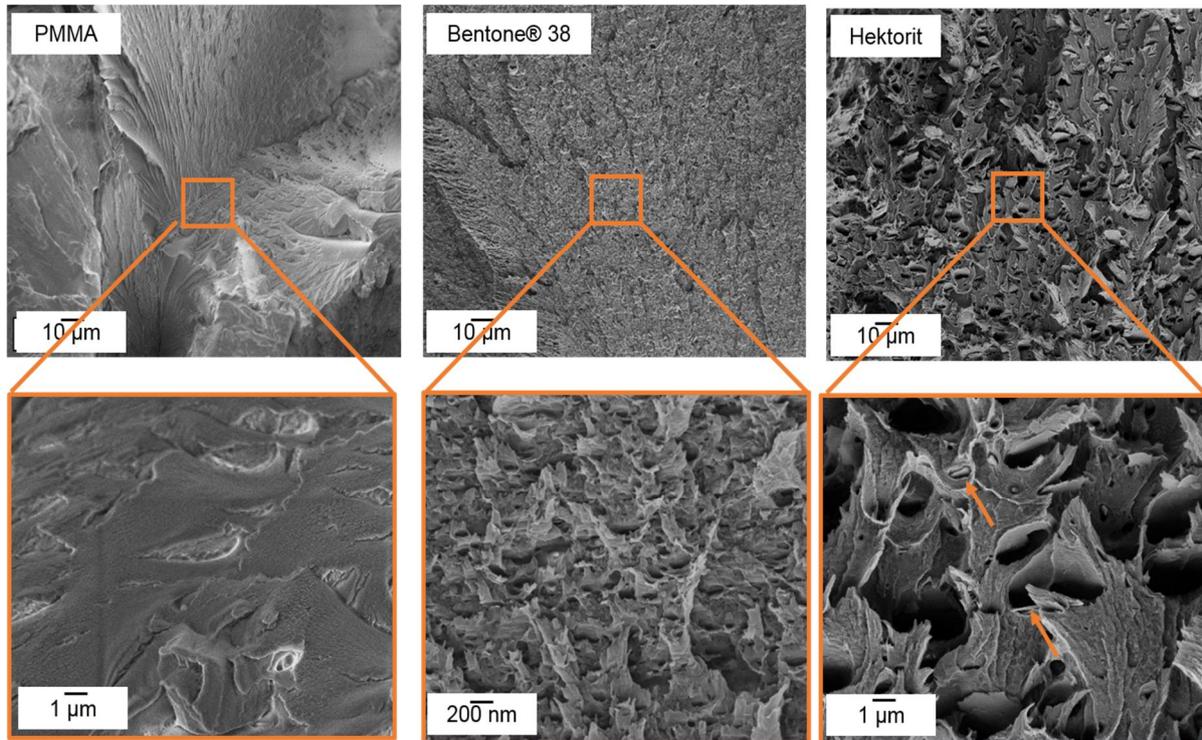


Abbildung 80: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem Zugversuch bei 70 °C für PMMA, Bentone® 38-Nanokomposit mit 2,2 Vol.-% und synth. Hektorit-Nanokomposit mit 1,8 Vol.-% Füllstoff

Makroskopisch betrachtet, weisen die Bruchflächen der Nanokomposite eine deutlich höhere Rauigkeit im Vergleich zum reinen PMMA auf. Auf mikroskopischer Ebene sind die Unterschiede noch deutlicher erkennbar. Das Scherfließen ist in Anwesenheit der Schichtsilikate viel ausgeprägter und findet um die Schichtsilikate herum statt, wodurch Mikrohohlräume auf der Bruchfläche entstehen. Vereinzelt sind Schichtsilikate in den Hohlräumen erkennbar (s. orangefarbener Pfeil bei dem Hektorit-Nanokomposit). Im Vergleich zur Deformation bei Raumtemperatur ist das Scherfließen hier nicht von Nachteil, da es aufgrund der höheren Mobilität der Polymerketten in einem viel größerem Ausmaß stattfindet und nicht aufgrund der immobilen Schichtsilikate zu einem frühzeitigen Versagen führt. Das vermehrte Scherfließen im Fall der Nanokomposite erklärt die höhere Bruchenergie verglichen mit reinem PMMA. Bentone® 38 zeigt ab 3,3 Vol.-% eine stärkere Steigerung der Bruchenergie im Vergleich zu den synth. Hektoriten. Hier kommt scheinbar die höhere Partikeldichte zum Tragen. Dadurch können mehr

Partikel in Belastungsrichtung orientiert werden. Auf die Orientierung wird in Kapitel 7.4.6 anhand von TEM-Aufnahmen eingegangen.

4.4.4.5 Einfluss der Prüftemperatur auf die Schichtsilikat-Mobilität

Laut Lietz und Giannelis wird die Verbesserung der Zugeigenschaften auch durch eine Orientierung der Schichtsilikate in Belastungsrichtung erreicht [Lietz11] [Giannelis05]. Um zu untersuchen, ob dieser Aspekt auch bei den hier untersuchten Systemen zur Eigenschaftsverbesserung beiträgt, werden TEM-Aufnahmen der Zugstäbe direkt nach dem Spritzguss, nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur sowie bei 70 °C angefertigt (Abbildung 81). Die Dünnschnitte wurden aus der Mitte der Zugstäbe nahe der Bruchfläche entnommen.

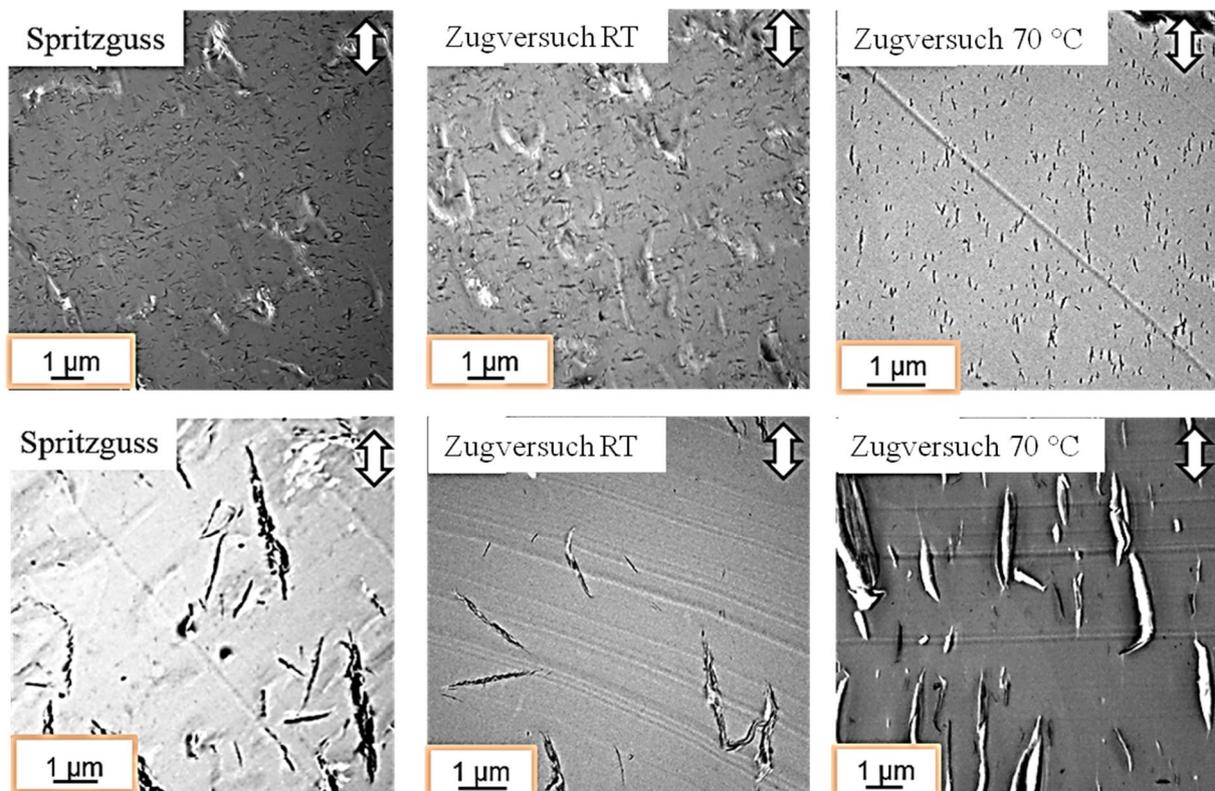


Abbildung 81: TEM-Aufnahmen zur Visualisierung der Orientierung der Schichtsilikate direkt nach dem Spritzguss, nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur sowie bei 70 °C für die Bentone®38- (2,2 Vol.-%; oben) und synth. Hektorit-Nanokomposite (1,8 Vol.-%; unten)

Direkt nach dem Spritzguss liegt keine Orientierung der Schichtsilikate am Ort der Probenentnahme vor. Auch nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur ist keinerlei Orientierung erkennbar. Das bestätigt die These, dass bei eingeschränkter Mobilität der Polymerketten keine Orientierung der Schichtsilikate in Belastungsrichtung stattfindet. Im Gegensatz orientieren sich

die Schichtsilikate bei 70 °C in Belastungsrichtung. Dies erfolgt sowohl für Bentone® 38 als auch für die synth. Hektorite. Es ist eine ausreichende Mobilität gegeben. Somit kann von einem positiven Beitrag der Schichtsilikate aufgrund von Orientierungsvorgängen während des Zugversuches bei 70 °C ausgegangen werden.

Der drastische Abfall der Bruchdehnung bei höheren Schichtsilikatgehalten könnte damit begründet werden, dass die freie Rotierbarkeit der Schichtsilikate bei hohen Partikeldichten stark eingeschränkt ist, so dass keine Orientierung in Belastungsrichtung mehr möglich ist. Dies wurde für die Bentone®-38-Nanokomposite in den rheologischen Messungen beobachtet. Um dies zu bestätigen, müssten weitere TEM-Aufnahmen angefertigt werden. Ein weiterer Aspekt für den signifikanten Abfall der Bruchdehnung könnten herstellungsbedingte Defekte in den Prüfkörpern sein, die sich aufgrund der hohen Schmelzeviskosität bei hohem Schichtsilikatgehalt ergeben und als Spannungskonzentratoren wirken.

4.4.4.6 Bruchzähigkeit gemessen mittels K_{Ic}

Der Einfluss der Schichtsilikate auf die bruchmechanischen Eigenschaften von PMMA wurde an CT-Prüfkörpern anhand von K_{Ic} -Messungen bei 25 °C analysiert. Wie in Abbildung 82 zu sehen ist, konnte die Bruchzähigkeit im Fall der synth. Hektorit signifikant gesteigert werden. Bereits eine Konzentration von nur 1,8 Vol.-% führt zu einer Zunahme von 63 % gegenüber dem Reinmaterial. Höhere Konzentrationen an Füllstoff bewirken keine weitere Steigerung der Bruchzähigkeit, es tritt eine Sättigung ein. Dieser Effekt wurde auch bei Schichtsilikat-Nanokompositen auf Epoxidharzbasis beobachtet [Kornmann02] [Zilg99] [Zerda01].

Im Gegensatz dazu führt die Einarbeitung von Bentone® 38 zu einer Versprödung des PMMA, was in der Abnahme des K_{Ic} -Wertes mit zunehmendem Füllstoffgehalt ersichtlich ist. Bei 7,1 Vol.-% Füllstoff ist der Wert um 33 % reduziert. Das Verhalten spiegelt die Ergebnisse der Literatur bezüglich PMMA-Schichtsilikat-Nanokompositen wider [Liaw08] [Tiwari08]. Zur Erklärung der Ergebnisse muss das Deformationsverhalten detailliert untersucht werden.

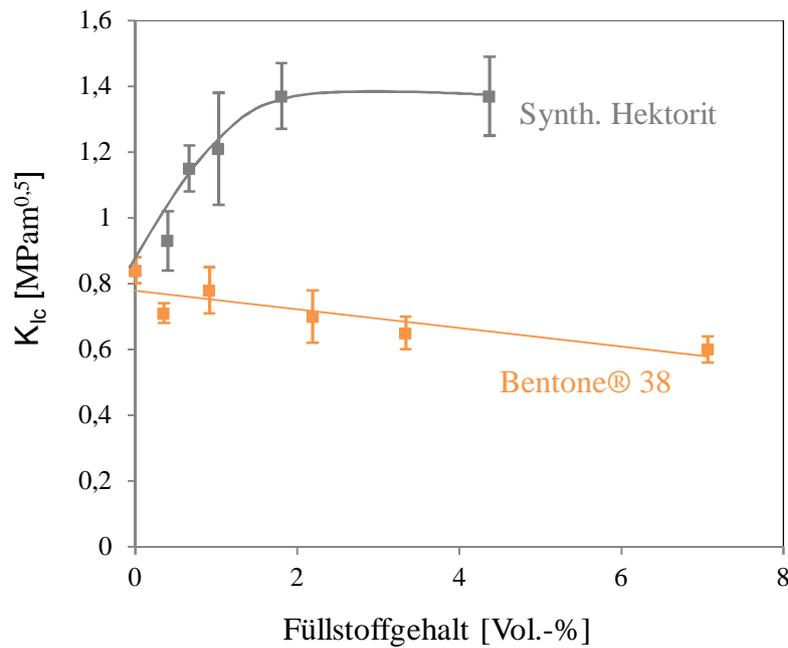


Abbildung 82: Bruchzähigkeit der PMMA-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes für beide Schichtsilikat-Typen (Bentone® 38 bzw. synth. Hektorit)

4.4.4.7 Mikromechanisches Deformationsverhalten und Bruchmechanismen

Um die Mechanismen zu verstehen, die im Fall vom synth. Hektorit zu einer Steigerung und im Fall von Bentone® 38 zu einer Reduktion der Zähigkeit führen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der CT-Prüfkörper herangezogen. In Abbildung 83 sind die Bruchflächen des reinen PMMA, des Bentone® 38-Nanokomposits mit 2,2 Vol.-% Füllstoffanteil und des Hektorit-Nanokomposits mit 1,8 Vol.-% Füllstoffanteil dargestellt. Die Aufnahmen wurden in der Mitte der Probe in der Umgebung des scharfen Anrisses angefertigt. Das Risswachstum erfolgte von links nach rechts.

Beim Betrachten der Bruchflächen auf makroskopischer Ebene wird deutlich, dass sich die drei Bruchflächen hinsichtlich dem Rauigkeitsgrad unterscheiden. PMMA zeigt die typische Sprödbrechstruktur mit einem gewissen Anteil an Oberflächenrauigkeit, was durch die lokal begrenzte plastische Deformation durch Crazebildung hervorgerufen wird.

Im Fall des mit Bentone® 38 gefüllten Nanokomposits ist die Rauigkeit der Bruchfläche signifikant reduziert, was auf eine niedrigere plastische Deformation während des Risswachstums hindeutet und mit der verringerten Bruchzähigkeit korreliert.

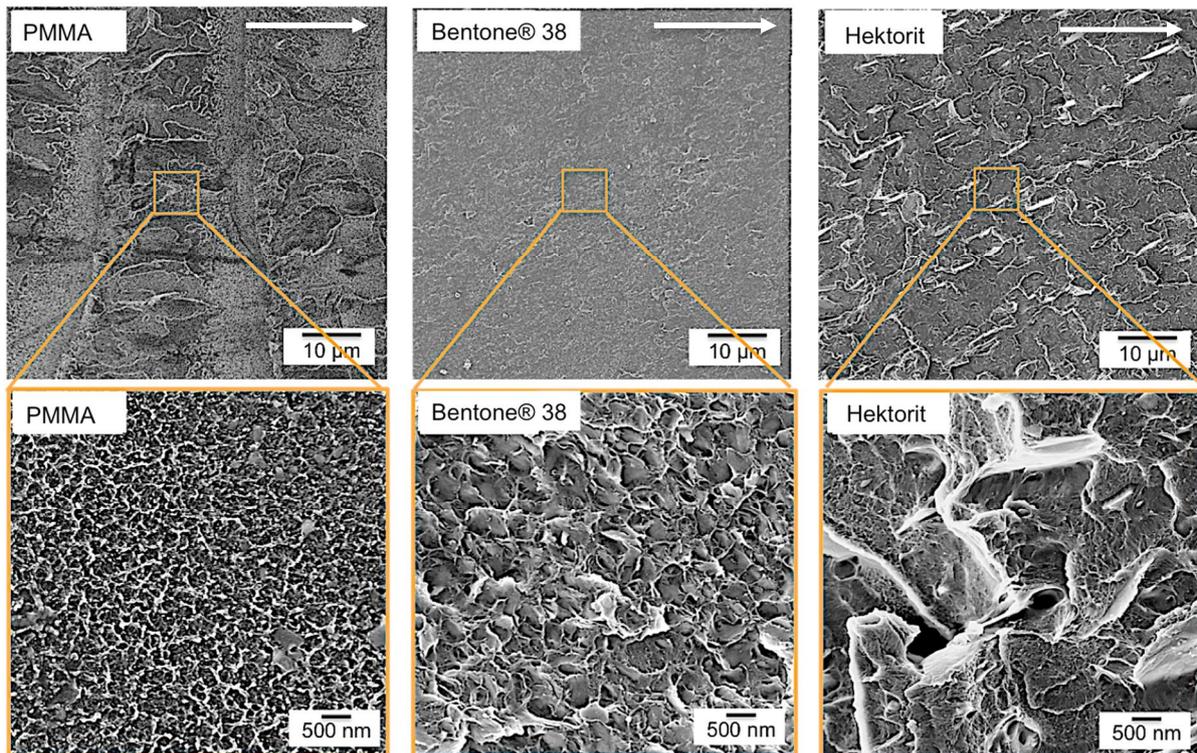


Abbildung 83: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem K_{Ic} -Versuch für reines PMMA (links), Bentone® 38-Nanokomposit mit 2,2 Vol.-% Füllstoffanteil (mittig) und synth. Hektorit-Nanokomposit mit 1,8 Vol.-% Füllstoffanteil (rechts); der Pfeil zeigt die Richtung des Risswachstums

Das mit synth. Hektorit gefüllte Nanokomposit weist hingegen eine sehr ausgeprägte Oberflächenrauigkeit auf. Neben der typischen Sprödbbruchstruktur können zusätzliche energieverzehrende Mechanismen identifiziert werden. An den Hektorit-Stapeln findet zum einen Rissumlenkung statt, d.h. der Riss ist gezwungen an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix entlang zu wachsen, was zu einer Zunahme der Oberflächenrauigkeit und somit zu erhöhter Energiedissipation führt (Abbildung 84). Zum anderen tritt an Rissanhaftung auf, wodurch zusätzlich Energie dissipiert wird.

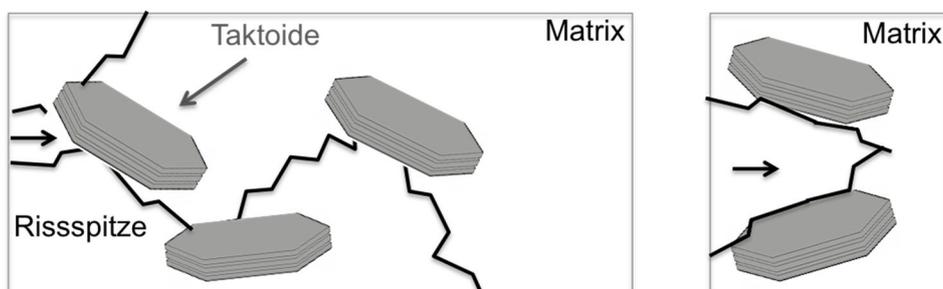


Abbildung 84: Schematische Darstellung der im Fall der mit synth. Hektorit gefüllten Nanokomposite zusätzlich eingeleiteten energieverzehrenden Mechanismen: a) Rissumlenkung und (b) Rissanhaftung

Auf mikroskopischer Ebene deutet die Bruchfläche des reinen PMMA auf zerstörte Crazes hin, die dem typischen Versagensmechanismus von PMMA unter Zugbelastung entsprechen. Die Bruchfläche der mit Hektorit gefüllten Nanokomposite weist eine hohe Ähnlichkeit mit den Deformationsstrukturen der reinen PMMA Matrix auf, was auf den gleichen Versagensmechanismus schließen lässt. Die Bruchfläche der Bentone® 38-Nanokomposite ist hingegen geprägt von zipfelförmigen Strukturen, die typisch sind für Scherfließen. Aufgrund der geringen interpartikulären Abstände im Fall von Bentone® 38 ändert sich der Deformationsmechanismus von PMMA und es tritt wie im Zugversuch Scherfließen anstelle der Crazebildung auf. Da das Scherfließen aber lokal sehr stark begrenzt ist und auf makroskopischer Ebene sehr wenig plastische Deformation sichtbar ist, ist die dissipierte Energie in der Summe sehr gering.

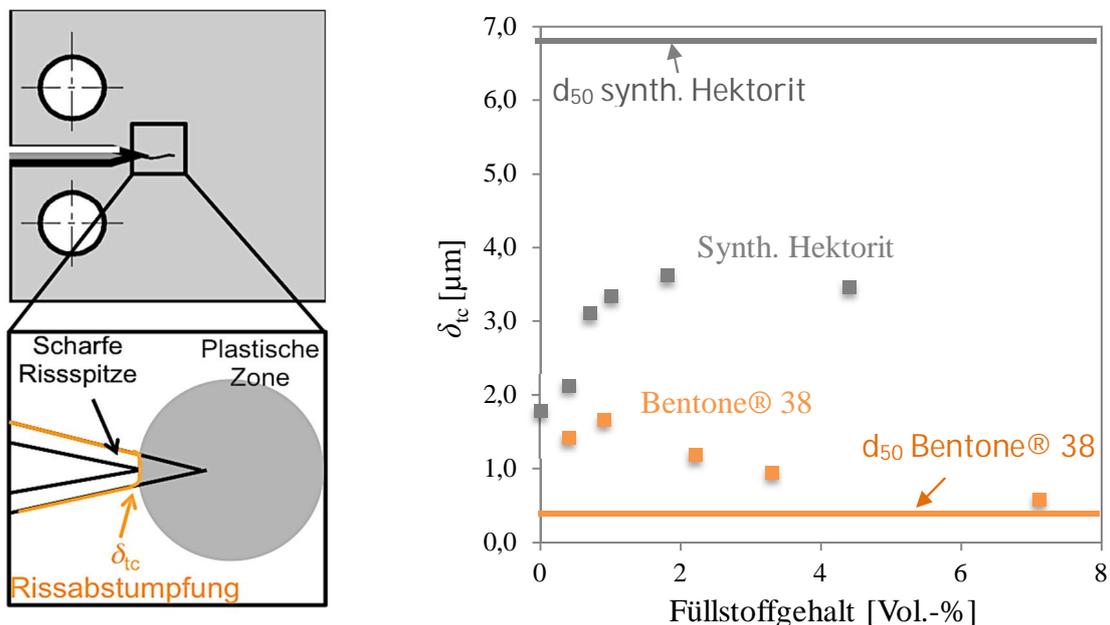


Abbildung 85: links: Schematische Darstellung der plastischen Zone im Bereich der Rissspitze: die scharfe Rissspitze wird durch plastisches Fließen der Matrix in der Umgebung der Rissspitze abgestumpft; rechts: Rissspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit des Füllgehalts für PMMA-Nanokomposite auf Basis des Bentone® 38 bzw. des synth. Hektorit sowie die dazugehörigen lateralen Ausdehnungen (d_{50} -Wert)

Das Auftreten der in Abbildung 84 dargestellten zähigkeitssteigernden Mechanismen ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Rissspitze. Die Voraussetzung für das Stattfinden der Füllstoff-Rissspitzen-Wechselwirkung ist, dass die Größe des Füllstoffes, d. h. im Fall der Schichtsilikate die laterale Ausdehnung, im Bereich der Rissspitzenöffnungsverschiebung δ_{tc} liegt [Kinloch06] [Johnsen07]. δ_{tc} wurde in Anlehnung an die Gleichung von Irwin (Gleichung 3) kalkuliert und beschreibt die Abstumpfung der scharfen Rissspitze durch

plastisches Fließen der Matrix in der Umgebung der Rissspitze, wodurch die ursprüngliche Rissgröße vergrößert wird (s. Abbildung 85). Je zäher ein Material ist, desto größer ist die plastische Deformation an der Rissspitze und desto größer ist δ_{tc} .

Wie aus Abbildung 85 ersichtlich ist, ist im Fall der synth. Hektorite die laterale Ausdehnung der Plättchen ($\leq 6,8 \mu\text{m}$) für alle Systeme größer als δ_{tc} ($\leq 3,6 \mu\text{m}$), was das Auftreten der oben genannten zähigkeitssteigernden Mechanismen begründet. Im Gegensatz dazu liegt die laterale Abmessung der Bentone® 38-Plättchen ($\leq 350 \text{ nm}$) deutlich unterhalb von δ_{tc} ($\geq 600 \text{ nm}$). Somit treten keine Wechselwirkungen der Partikel mit der Rissspitze auf und es werden die oben genannten Mechanismen nicht eingeleitet.

Wie detailliert aufgezeigt wurde, ist das Stattfinden zusätzlicher zähigkeitssteigernder Mechanismen der Grund für die Steigerung des K_{Ic} -Wertes im Fall der synth. Hektorite. Da bei Konzentrationen $> 1,8 \text{ Vol.-%}$ keine weitere Steigerung der Bruchzähigkeit erzielt werden konnte, muss es einen gegenläufigen Effekt geben, der die weitere Zunahme der Mechanismen kompensiert. Dies kann durch die Einschränkung des Deformationsvermögens der PMMA-Matrix erklärt werden. Je höher die Konzentration der Schichtsilikate, desto stärker nimmt die Deformierbarkeit der Matrix ab (vgl. Abbildung 73). Bei $4,4 \text{ Vol.-%}$ wird eine weitere Steigerung der zähigkeitssteigernden Mechanismen durch die reduzierte Deformation des PMMA kompensiert.

4.4.4.8 Ermüdungsrissausbreitungsverhalten

Auch das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten von PMMA wird durch die Zugabe der Schichtsilikate signifikant beeinflusst. Bentone® 38 führt zu einer geringen Verbesserung des Schwellwertes, d.h. der Beginn der Rissausbreitung wird zu höheren ΔK verschoben, jedoch nimmt die Steigung der Kurve in der zweiten Hälfte des stabilen Risswachstums signifikant zu, wodurch es bei einer Rissausbreitungsgeschwindigkeit im Bereich von $10^{-4} \text{ mm/Schwingspiel}$ zu einem Crossover der Kurven kommt (Abbildung 86). Ab diesem Zeitpunkt ist das Risswachstum im Nanokomposit bei gleichem ΔK größer als im reinen PMMA. Letztendlich setzt auch das instabile Risswachstum früher ein, was in einem früheren Versagen der Nanokomposite im Vergleich zum reinen PMMA resultiert. Die höchste Konzentration an Bentone® 38 ($7,1 \text{ Vol.-%}$) konnte nicht gemessen werden, da die Probenqualität aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit auf der Mikrospritzgussanlage nicht gut genug war, um eine geradlinige Rissausbreitung zu erhalten.

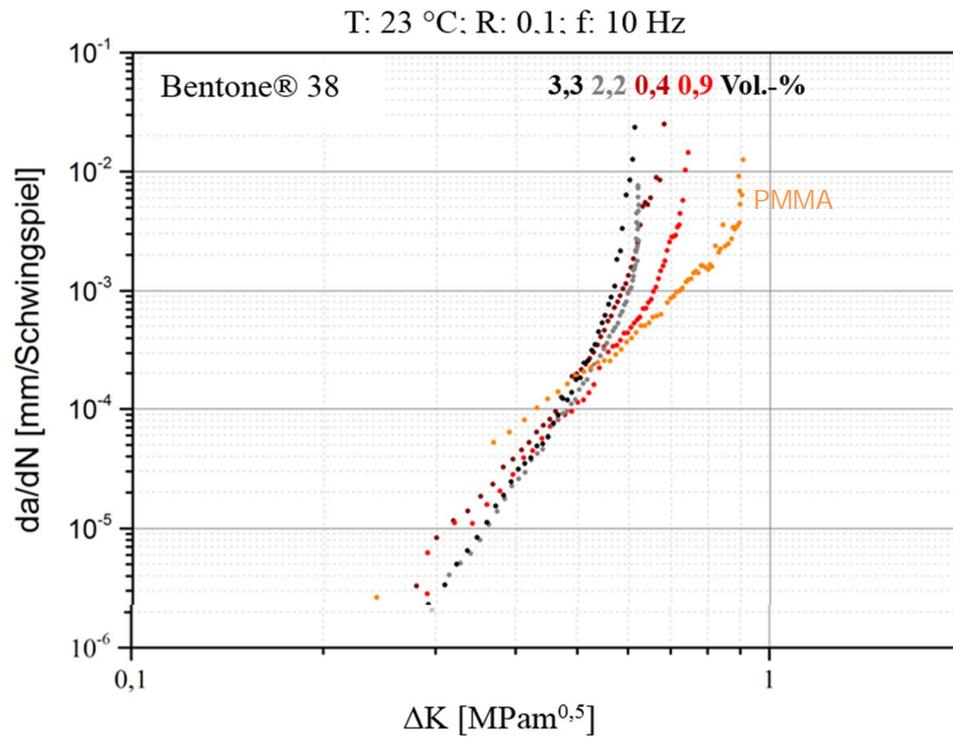


Abbildung 86: Ermüdungsrissausbreitungsverhalten der Bentone® 38-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes

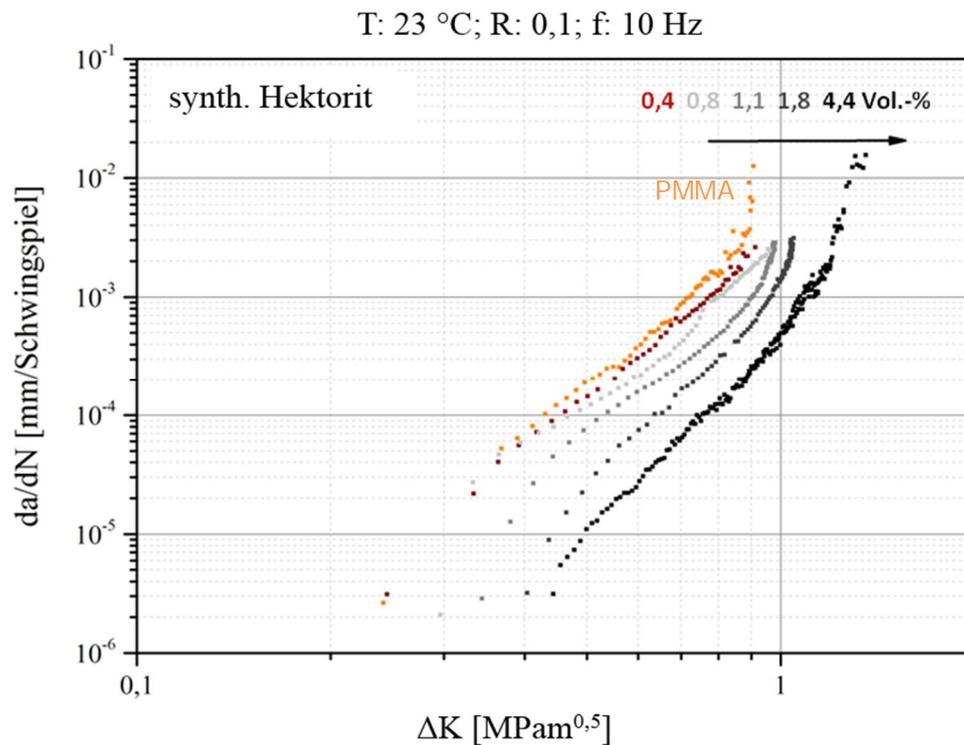


Abbildung 87: Ermüdungsrissausbreitungsverhalten der synth. Hektorit-Nanokomposite in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes

Durch die Zugabe der synth. Hektorite wird eine Verschiebung der Rissausbreitungskurve zu höheren ΔK -Werten im Vergleich zum reinen PMMA beobachtet (Abbildung 87). Die Verschiebung steigt mit zunehmender Schichtsilikatkonzentration an. Eine Abflachung der Kurven, d.h. eine geringere Steigung im stabilen Risswachstumsbereich wird jedoch nicht erreicht. Somit ergibt sich eine Verbesserung des Schwellwertes (ΔK_{th}) und des Beginns des überkritischen Risswachstums (ΔK_{cf}) mit etwa gleichbleibender Steigung (m).

Um den Einfluss beider Schichtsilikattypen besser quantifizieren zu können, werden zwei wichtige Kennwerte (ΔK_{th} und ΔK_{cf}) konzentrationsabhängig dargestellt (Abbildung 88-Abbildung 89).

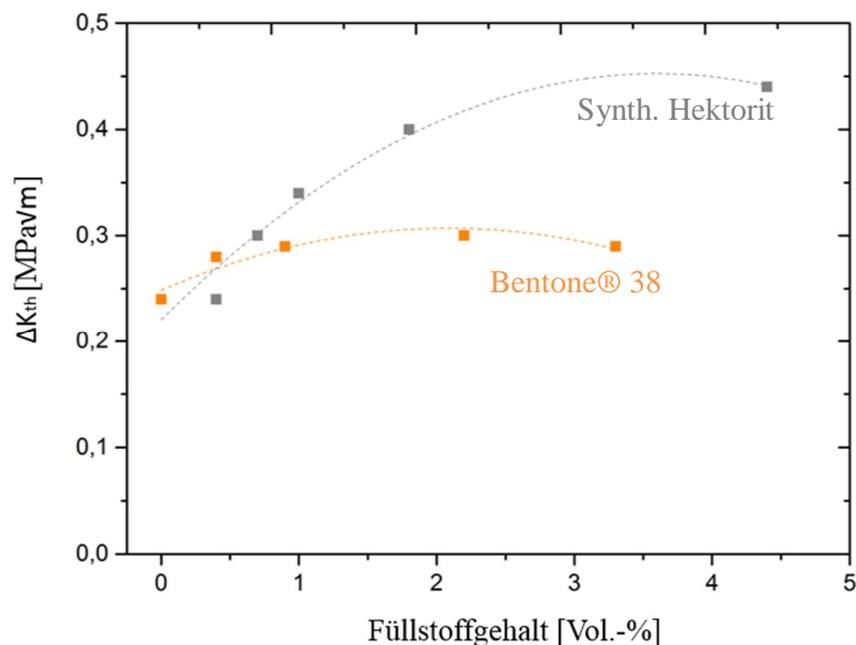


Abbildung 88: ΔK_{th} in Abhängigkeit des Füllgehalts für PMMA-Nanokomposite auf Basis des Bentone® 38 bzw. des synth. Hektorit

Der Widerstand gegen die Initiierung der Rissausbreitung (ΔK_{th}) nimmt für die synth. Hektorite ab 0,8 Vol.-% zunächst mit steigendem Füllstoffgehalt linear zu, danach flacht die Kurve ab. Bei 4,4 Vol.-% ist eine Steigerung von ΔK_{th} um 83 % gegenüber dem reinen PMMA erreicht. Die niedrigste Konzentration von 0,4 Vol.-% hat keinen Effekt auf ΔK_{th} . Bentone® 38 führt zu einer Zunahme von ΔK_{th} um ca. 17 %, diese ist jedoch konzentrationsunabhängig. Der Beginn des überkritischen Risswachstums (ΔK_{cf}) ist für die Bentone® 38-Nanokomposite für alle untersuchten Konzentrationen gegenüber dem reinen PMMA um bis zu 33 % reduziert. Für die synth. Hektorite steigt ΔK_{th} hingegen mit zunehmender Konzentration linear an. Mit 4,4 Vol.-% synth. Hektorit konnte der Wert um 56 % gesteigert werden.

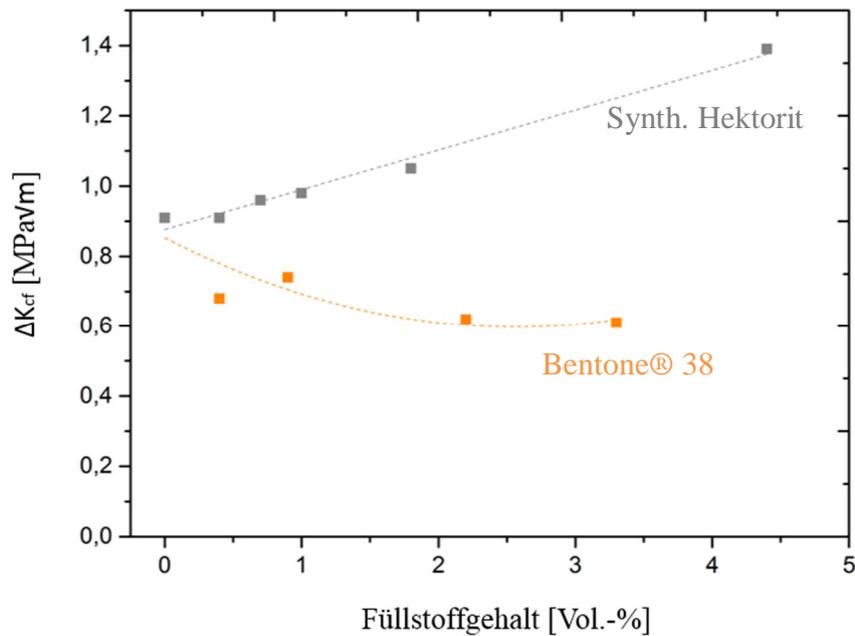


Abbildung 89: ΔK_{cf} in Abhängigkeit des Füllgehalts für PMMA-Nanokomposite auf Basis des Bentone® 38 bzw. des synth. Hektorit

Es wird angenommen, dass das unterschiedliche Verhalten der beiden Schichtsilikattypen bei der Ermüdungsrissausbreitung auf den gleichen Aspekten wie beim K_{Ic} -Versuch beruht, d.h. die laterale Ausdehnung der Schichtsilikate sowie der vorherrschende Deformationsmechanismus stellen die Schlüsselfaktoren dar. Um dies zu bestätigen wird das mikromechanische Deformationsverhalten der Materialien unter dynamischer Belastung im anschließenden Kapitel detailliert analysiert.

4.4.4.9 Mikromechanisches Deformationsverhalten und Bruchmechanismen

Wie in Abbildung 88 bis Abbildung 89 ersichtlich ist, ist der Effekt der Schichtsilikate in den charakteristischen Bereichen der Ermüdungsrissausbreitung unterschiedlich stark ausgeprägt. Um dies näher zu verstehen und auch die Unterschiede beider Schichtsilikattypen herauszuarbeiten, wird das mikromechanische Deformationsverhalten in allen drei Bereichen der Ermüdungsrissausbreitung analysiert.

In Abbildung 90 sind die Bruchflächen des reinen PMMA dargestellt. Im Schwellwertbereich sind deutlich Schwingungstreifen mit definiertem Abstand erkennbar, was darauf schließen lässt, dass das Risswachstum in dem Material diskontinuierlich, also schrittweise erfolgt [Koster94]. Die Breite eines Schwingungstreifens kann auf ca. 1 μm bestimmt werden und ist nicht

das Resultat eines einzelnen Belastungszyklus, sondern ergibt sich nach mehreren 100 Zyklen [Koster94].

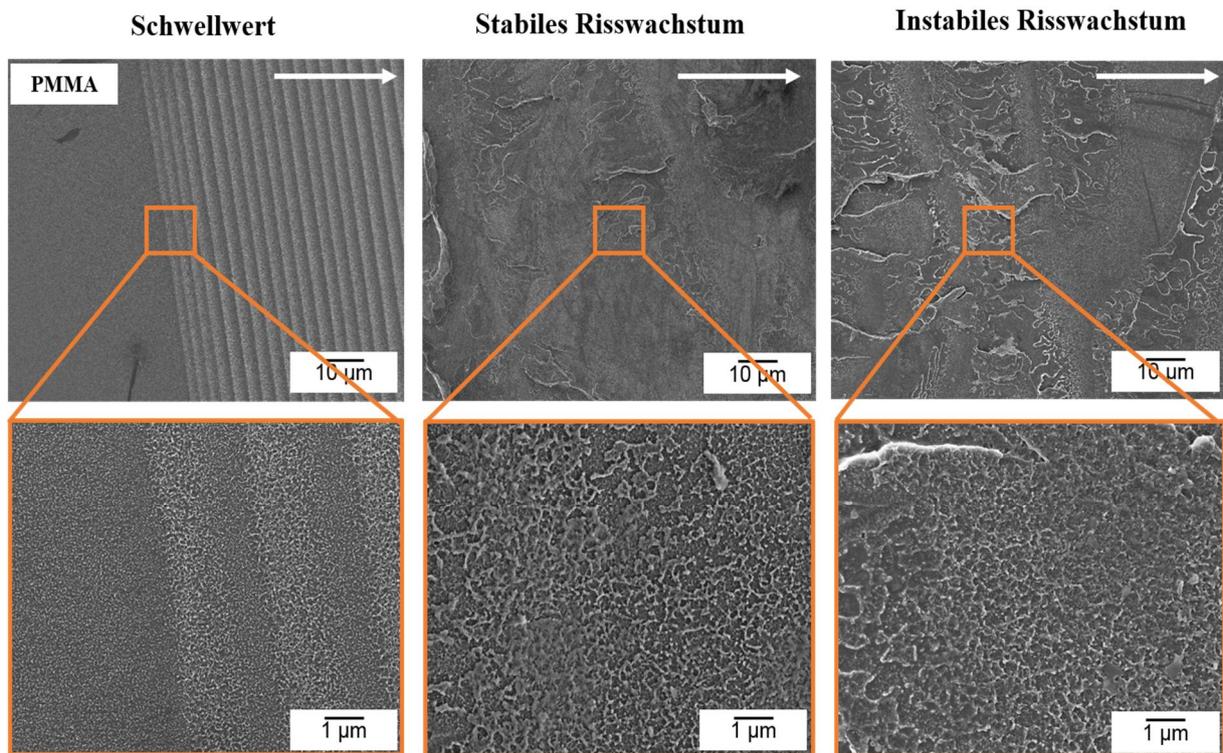


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem dadN-Versuch für reines PMMA aufgenommen im Schwellwertbereich (links), im Bereich des stabilen Risswachstums (Mitte) und im Bereich des instabilen Risswachstums (rechts)

Bei höheren Belastungen im Bereich des stabilen Risswachstums sind die Schwingungstreifen verschwunden und es ist die typische Spröbruchstruktur vorherrschend. Der Deformationsmechanismus ändert sich auch im Bereich des instabilen Risswachstums nicht, nur dass hier die Rauigkeit der Bruchfläche geringfügig zunimmt. Die Aufnahmen auf mikroskopische Ebene zeigen in allen drei Bereichen Überreste von zerstörten Craze. Die Aufnahmen der letzten beiden Bereiche unterschieden sich nicht.

Das Bentone® 38-Nanokomposit zeigt auf der Bruchfläche auf makroskopischer Ebene im Schwellwertbereich dieselben Schwingungstreifen wie reines PMMA, jedoch werden sie von vielen Mikrorissen in Richtung der Rissausbreitung überlagert (s. Abbildung 91).

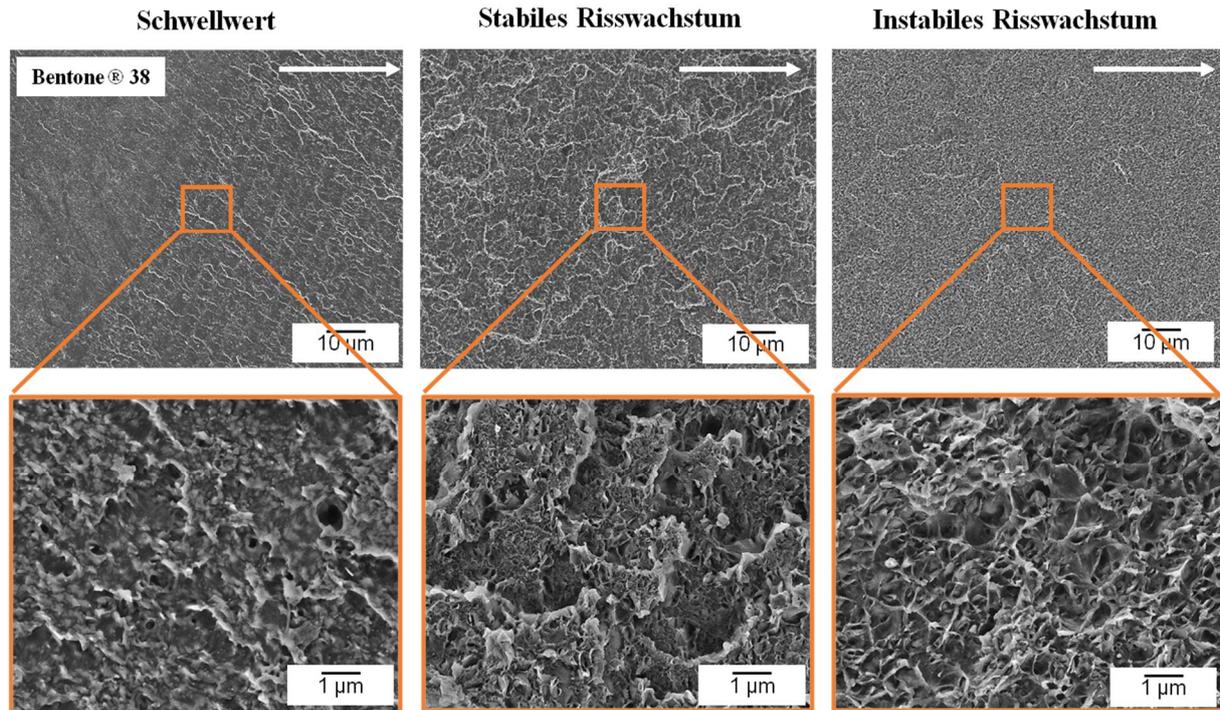


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem dadN-Versuch für das Bentone® 38-Nanokomposit mit 2,2 Vol.-% Füllstoffanteil aufgenommen im Schwellwertbereich (links), im Bereich des stabilen Risswachstums (Mitte) und im Bereich des instabilen Risswachstums (rechts)

Vergleichbar mit reinem PMMA verschwinden die Schwingungstreifen bei höheren Belastungen. Im Bereich des stabilen Risswachstums (ΔK : $0,4 \text{ MPam}^{0,5}$) weist die Bruchfläche eine sehr hohe Rauigkeit auf. Es sind viele Mikrorisse auf unterschiedlichen Ebenen erkennbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass Rissanhaftung und Rissumlenkung auftreten. Im Bereich des instabilen Risswachstums nimmt die Rauigkeit ab, die Bruchfläche erscheint glatter und nur noch sehr wenige Mikrorisse sind erkennbar. Auch auf mikroskopischer Ebene sind Unterschiede der Bruchflächen in den drei Bereichen erkennbar. Im Schwellwertbereich sind Überreste zerstörter Crazes, aber auch Hohlräume und vereinzelt Zipfelbildung erkennbar. Die Hohlräume ergeben sich aus der Delamination der Matrix von den Schichtsilikaten. Im Bereich des stabilen Risswachstums sind die Hohlräume- und Zipfelbildung stärker ausgeprägt, jedoch liegen teilweise auch noch zerstörte Crazes vor. Diese Entwicklung setzt sich im Bereich der instabilen Rissausbreitung fort, so dass die gesamte Oberfläche von Hohlräumen und Zipfelbildung übersät ist. Die Hohlräume sind deutlich vergrößert und zum größten Teil koalesziert. Die Bruchfläche ähnelt stark der aus dem quasi-statischen K_{Ic} -Versuch. Somit kann mit steigendem ΔK eine zunehmende Delamination mit Hohlräumebildung, -wachstum und -koaleszenz beobachtet werden. Es erfolgt ein Übergang des vorherrschenden Deformationsmechanismus von der Crazebildung zum Scherfließen.

Die synth. Hektorit-Nanokomposite weisen ebenfalls im Schwellwertbereich Schwingungsstreifen auf, die von ausgeprägten Mikrorissen überdeckt werden (s. Abbildung 92).

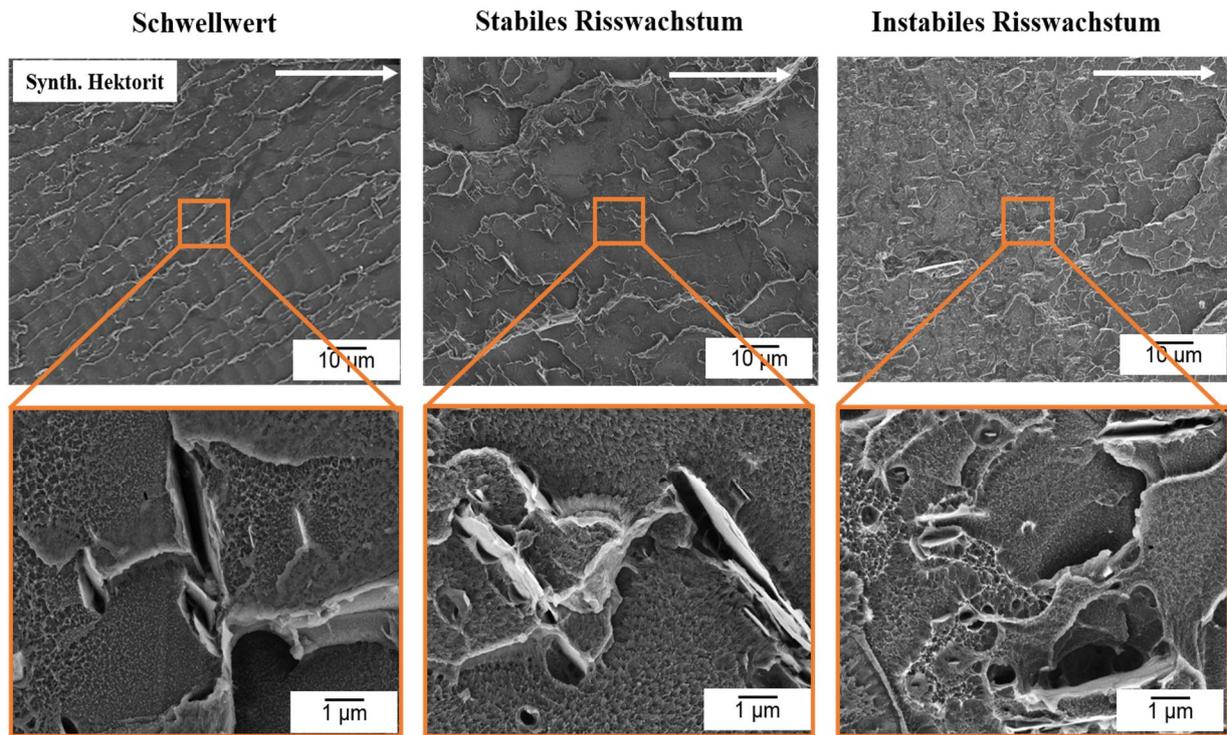


Abbildung 92: REM-Aufnahmen der Bruchflächen aus dem dadN-Versuch für das synth. Hektorit-Nanokomposit mit 1,8 Vol.-% Füllstoffanteil aufgenommen im Schwellwertbereich (links), im Bereich des stabilen Risswachstums (Mitte) und im Bereich des instabilen Risswachstums (rechts)

Im Vergleich zum Bentone® 38-Nanokomposit ist die Anzahl der Mikrorisse geringer, was durch die geringere Anzahl der Plättchen, die zur Rissinitiation führen, begründet werden kann. In allen drei Bereichen sind Rissanhaftung und Rissumlenkung an den großen Hektoritplättchen als zusätzliche energiedissipierende Mechanismen erkennbar. Die Bruchfläche im Bereich des instabilen Risswachstums ist wiederum mit der Bruchfläche aus dem quasi-statischen K_{Ic} -Versuch vergleichbar. Auf mikroskopischer Ebene ist die Delamination der PMMA-Matrix von den Schichtsilikaten gut erkennbar. Anders als bei den Bentone® 38-Nanokompositen findet jedoch kein Scherfließen statt. Der Deformationsmechanismus ist wie beim reinen PMMA Crazebildung und -wachstum.

Um die Ergebnisse wiederum mit der lateralen Ausdehnung zu korrelieren, wird Gleichung 3 entsprechend modifiziert und die dynamische Rissspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von ΔK kalkuliert. Kothmann zog als Abschätzung für $\delta_{t,dyn}$ den maximalen Spannungsrissintensitätsfaktor (K_{max}) heran, da für die Interpretation der Bruchmechanismen die maximale Rissspitzenöffnungsverschiebung interessant ist [Kothmann17].

$$\delta_{t,dyn} = \frac{K_{max}^2}{E \cdot \sigma_Y} (1 - \nu^2) \quad \text{Gleichung 7}$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, ergibt sich eine starke Abhängigkeit beider Variablen, so dass eine signifikante Vergrößerung von δ_t mit zunehmendem ΔK zu erwarten ist und dadurch Unterschiede in den Deformationsmechanismen begründet werden können [Kothmann17].

In Abbildung 93 ist die Rissspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von der Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors für das Bentone® 38-Nanokomposit mit 2,2 Vol.-% Füllstoff sowie der Bereich der lateralen Ausdehnung von Bentone® 38 (begrenzt durch den d_{10} - und d_{90} -Wert erhalten aus den SLS-Messungen) aufgetragen.

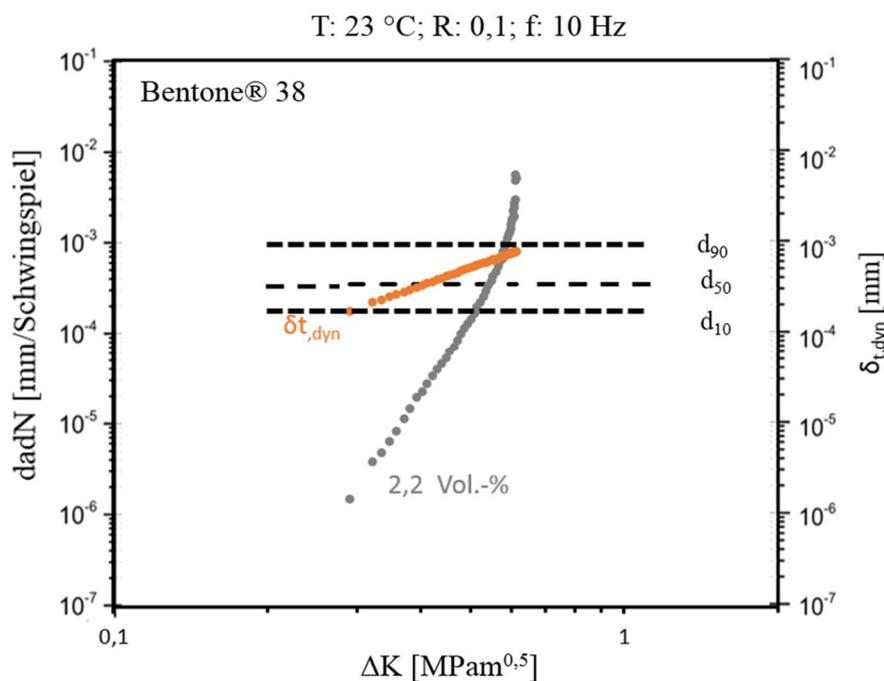


Abbildung 93: Rissspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von ΔK sowie der Bereich der lateralen Abmessung von Bentone® 38 (grau hinterlegt) zur Analyse der energieverzehrenden Mechanismen in den unterschiedlichen Bereichen der Ermüdungsrissausbildung des Nanokomposites mit 2,2 Vol.-% Füllstoff

Es ist ersichtlich, dass im Bereich des Schwellwertes und im unteren Bereich der stabilen Rissausbildung Wechselwirkungen der Rissspitze mit den Schichtsilikaten auftreten können, da hier die laterale Abmessung des Großteils der Bentone® 38-Partikel größer ist als $\delta_{t,dyn}$. Bei hohen ΔK -Werten wird die Voraussetzung nur noch von den wenigen ($\leq 10\%$) größeren Bentone® 38-Partikeln erfüllt.

Die aufgestellten Korrelationen stimmen gut mit den analysierten Bruchflächen (Abbildung 91) überein. Im Schwellwertbereich sowie im Bereich des stabilen Risswachstums konnten viele Mikroablösungen auf der Oberfläche sowie Rissumlenkung und Rissanhaftung identifiziert werden. Dies kann somit durch die stattfindenden Wechselwirkungen zwischen Risspitze und Schichtsilikate begründet werden. Im Bereich des instabilen Risswachstums hat die Rauigkeit der Bruchfläche deutlich abgenommen und Mikrorisse waren kaum mehr vorhanden. Dies spiegelt ebenfalls die Beobachtungen wieder, da hier $\delta_{t,dyn}$ deutlich an Größe zugenommen hat und größer ist als die laterale Abmessung der Schichtsilikate.

Letztendlich kann das Ermüdungsrissausbreitungsverhalten der Bentone® 38-Nanokomposite folgendermaßen zusammengefasst werden:

Im Schwellwertbereich wird eine Zunahme des ΔK_{th} durch die Schichtsilikate erreicht. Dies beruht zum einen darauf, dass der Deformationsmechanismus des reinen PMMA (Crazing) zum größten Teil beibehalten wurde und zusätzlich aufgrund von Wechselwirkungen der Risspitze mit den Schichtsilikaten energieverzehrende Mechanismen auftreten.

Im Bereich des stabilen Risswachstums (ΔK : $0,4 \text{ MPam}^{0,5}$) erfolgt eine Zunahme der Rauigkeit der Bruchfläche im Vergleich zum Schwellwertbereich, was wiederum durch die Wechselwirkungen zwischen Risspitze und Schichtsilikate begründet werden kann. Jedoch treten anstelle des *Crazing* vermehrt Scherfließen, Hohlraumbildung und –koaleszenz auf (Abbildung 91), was sich negativ auf die Bruchzähigkeit auswirkt. Dies spiegelt sich in der Zunahme der Steigung mit zunehmender Schichtsilikatkonzentration (geringerer interpartikuläre Abstände) und zunehmendem ΔK wieder.

Im Bereich des instabilen Risswachstums ist ein negativer Effekt von Bentone® 38 zu beobachten. Zum einen ist $\delta_{t,dyn}$ zu groß, so dass die Voraussetzung für Wechselwirkungen mit den Schichtsilikaten nicht gegeben ist, zum anderen trat ein Wechsel des vorherrschenden Deformationsmechanismus auf. Anstelle des *Crazing* liegt nun Scherfließen und Hohlraumbildung mit –koaleszenz vor, was das Verhalten im K_{Ic} -Versuch widerspiegelt.

In Abbildung 94 ist die Risspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von der Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors für das Nanokomposit auf Basis von 1,8 Vol.-% synth. Hektorit sowie die dazugehörige laterale Ausdehnung aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die laterale Abmessung der Schichtsilikate der zweiten Generation für alle Bereiche der Rissausbreitung größer ist als $\delta_{t,dyn}$. Dies spiegelt die Erkenntnisse aus den Bruchflächenanalysen (Abbildung 92) wieder, da in allen drei Bereichen Rissumlenkung und Rissanhaftung beobachtet wurden.

Zusätzlich konnte der Deformationsmechanismus des PMMA beibehalten werden. Beide Aspekte führen dazu, dass ein verbessertes Rissausbreitungsverhalten im Fall der Nanokomposite gegenüber dem reinen PMMA vorliegt.

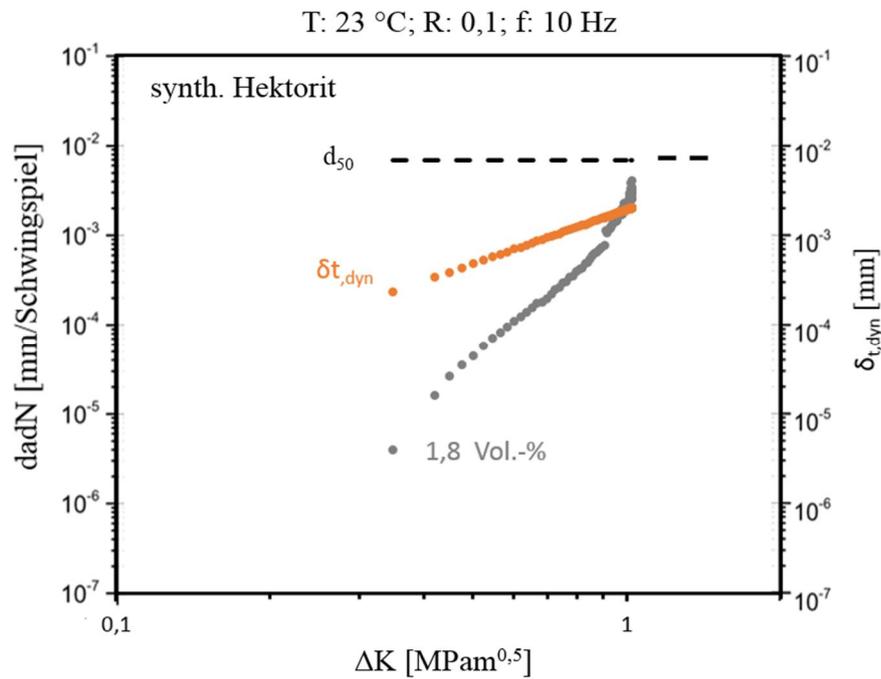


Abbildung 94: Risspitzenöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von ΔK sowie die laterale Ausdehnung des synth. Hektorits zur Analyse der energieverzehrenden Mechanismen in den unterschiedlichen Bereichen der Ermüdungsrissausbreitung des Nanokomposites mit 1,8 Vol.-% Füllstoff

5 Abschließende Bewertung der Füllstoffeigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die spezifischen Eigenschaften beider Schichtsilikat-Typen mit den Nanokomposit-Eigenschaften korreliert. Eine abschließende Bewertung dieser Kennwerte hinsichtlich der Signifikanz ihrer Auswirkung auf die Nanokomposit-Eigenschaften ergibt folgendes Ranking:

- 1) Laterale Ausdehnung
- 2) Partikeldichte / interpartikuläre Abstand
- 3) Oberflächenmodifizierung
- 4) Intrinsische Steifigkeit & Aspektverhältnis

Die wohl wichtigste Füllstoffeigenschaft ist die laterale Ausdehnung der Schichtsilikate, da diese verantwortlich ist für das Auftreten zusätzlicher energieverzehrender Mechanismen. Im Fall der synth. Hektorite liegen signifikant größere laterale Abmessungen vor, was zu einer deutlichen Steigerung der Bruchzähigkeit und des Ermüdungsrissausbreitungsverhaltens führt. Der Grund hierfür sind stattfindende Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikat und Risspitze. Im Fall von Bentone® 38 ist die laterale Abmessung bei niedrigen Spannungsintensitäten (ΔK) ausreichend um zusätzliche energieverzehrende Mechanismen einzuleiten, bei höheren Belastung ist dies jedoch nicht mehr gegeben. Somit kann keine Steigerung der Bruchzähigkeit oder des Ermüdungsrissausbreitungsverhaltens erreicht werden. Diese Eigenschaften werden durch die Zugabe von Bentone® 38 sogar reduziert, was durch die hohe Partikeldichte und die geringen interpartikulären Abstände zustande kommt. Diese Kennwerte haben ebenfalls starken Einfluss auf die untersuchten Nanokomposit-Eigenschaften und resultieren aus den lateralen Abmessungen der Schichtsilikate. Die Partikeldichte ist im Fall der kommerziellen Schichtsilikate um eine Größenordnung größer im Vergleich zum synth. Hektorit, die interpartikulären Abstände sind um eine Größenordnung geringer. Dies führt zum einen zu einer stärkeren Einschränkung der Deformierbarkeit der Matrix, zum anderen zu einem früheren Koaleszieren der Hohlräume. Das frühzeitige Versagen aufgrund der Hohlraumkoaleszenz spiegelt sich auch im Zugversuch wieder. Auch die Verarbeitbarkeit ist bei hohen Partikeldichten erschwert, da ein signifikanter Viskositätsanstieg erfolgt. Im Fall des synth. Hektorits führen die geringen Partikeldichten und großen interpartikulären Abstände weder zu einer Verschlechterung der Verarbeitbarkeit noch zu einer Reduktion der Zugfestigkeit.

Als nächster Kennwert ist hinsichtlich der Signifikanz die Oberflächenmodifizierung zu nennen. Es konnte gezeigt werden, dass die gezielte Modifizierung der Oberfläche des synth. Hektorits mit PMMA-Ketten unterschiedlicher Länge einen Effekt auf die Zugeigenschaften bei 70 °C hat. PMMA-Ketten mit einer Länge unterhalb der kritischen Verschlaufungslänge führen aufgrund stärkerer Wechselwirkungen mit dem Matrixpolymer zu einer höheren Steigerung des E-Moduls und der Festigkeit. Jedoch ist weder ein Einfluss auf die Dispergiertüte noch auf die Eigenschaften bei Raumtemperatur sichtbar, weshalb diese Füllstoffeigenschaft keine so hohe Signifikanz besitzt.

Anders als erwartet, machten sich die intrinsische Steifigkeit und das Aspektverhältnis der Schichtsilikate bei den untersuchten Eigenschaften lediglich im E-Modul bemerkbar. Zwar wird vermutet, dass die intrinsische Steifigkeit die energieverzehrenden Mechanismen bei den bruchmechanischen Versuchen positiv beeinflusst [Kothmann17], jedoch konnte dies im Rahmen der Arbeit nicht explizit untersucht werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine neue Generation an Schichtsilikaten zur Modifizierung von PMMA eingesetzt mit dem Ziel, eine maximal mögliche Steifigkeits-Zähigkeits-Balance zu erreichen, ohne die Zugfestigkeit und die Verarbeitbarkeit zu verschlechtern. Zudem wurde die mikromechanische Wirkungsweise dieser neuartigen Nanofüllstoffe durch Analyse von Bruchflächen detailliert aufgeklärt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt. Um die bessere Performance gegenüber konventionellen Schichtsilikaten hervorzuheben, wurde ein kommerziell erhältliches System aus oberflächenmodifiziertem Bentonit als Benchmark herangezogen und die Nanokomposit-Eigenschaften ebenfalls im Detail analysiert. Am Ende ergab sich ein tiefes Verständnis darüber, in welchem Ausmaß diverse Füllstoffeigenschaften die Nanokomposit-Eigenschaften beeinflussen.

Die neuartigen Nanofüllstoffe wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Breu, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, hergestellt und weisen bedeutende Vorteile gegenüber den kommerziell erhältlichen Systemen auf. Die synth. Hektorite besitzen eine um 1-3 Größenordnungen höhere laterale Ausdehnung und ermöglichen eine gezielte Einstellung der intrakristallinen Reaktivität, wodurch die Scherfestigkeit innerhalb eines Taktoids angepasst werden kann. Als Resultat ergeben sich schersteife, Glimmer-ähnliche Schichtsilikate mit Aspektverhältnissen von bis zu 600.

Die Modifizierung von PMMA stellt eine besondere Herausforderung dar, da die bislang verwendeten kommerziellen Schichtsilikate zwar die Steifigkeit erhöhen, jedoch zu einer signifikanten Reduktion der Festigkeit und Bruchzähigkeit führen, wodurch sich kein deutlicher Mehrertrag hinsichtlich der Anwendung ergibt. Die innerhalb dieser Studie entwickelten neuartigen PMMA-Nanokomposite zeigten eine einzigartige Steifigkeits-Zähigkeits-Balance (Abbildung 95). Mit 4,4 Vol.-% der neuartigen Schichtsilikate konnte ein Anstieg der Steifigkeit und Bruchzähigkeit um 56 % bzw. 63 % gegenüber dem Reinmaterial erzielt werden. Die große laterale Ausdehnung und die sich daraus ergebenden niedrigen Partikeldichte in Kombination mit dem großen Aspektverhältnis und der hohen intrinsischen Steifigkeit machen die maßgeschneiderten Schichtsilikate zu einem High Performance Nanofüllstoff. Die konventionellen Schichtsilikate führten als Quasi-Nanofüllstoff hingegen lediglich zu einer Steigerung der Steifigkeit mit signifikanten Einbußen in Festigkeit und Bruchzähigkeit, was die Ergebnisse aus der Literatur widerspiegelt.

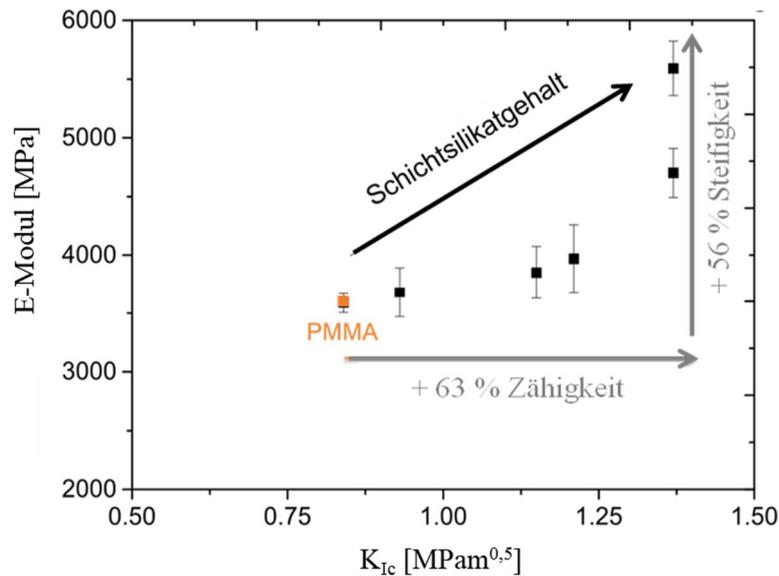


Abbildung 95: Steifigkeits-Zähigkeits-Balance der PMMA-Nanokomposite auf Basis der Schichtsilikate der zweiten Generation (0 – 4.4 Vol.-% Füllstoffgehalt)

Zu Beginn der Arbeit wurde die Herstellungsmethode der Nanokomposite optimiert, so dass eine bestmögliche Dispergiertüte erreicht wurde. Dies wurde durch einen Zwei-Stufen-Prozess erzielt, bei dem zunächst mittels *solution blending* ein PMMA-Schichtsilikat-Masterbatch hergestellt wurde, das anschließend mittels Schmelzecompondierung verdünnt wurde. Anhand von μ -CT- und TEM-Aufnahmen wurde visuell die Dispergiertüte der Schichtsilikate beurteilt. Rheologische Messungen wurden zusätzlich als unabhängige, indirekte Methode zur Qualifizierung der Dispergiertüte herangezogen. Der signifikante Effekt der Dispergiertüte auf den E-Modul konnte ebenfalls aufgezeigt werden.

Nach Optimierung der Herstellungsmethode, wurde die Oberfläche der synthetischen Schichtsilikate systematisch modifiziert, um die Füllstoff-Matrix-Adhäsion maßzuschneidern. Bislang bestand die Oberflächenmodifikation der Schichtsilikate der zweiten Generation aus einem polykationischen Makroinitiator, der eine ausreichende Kompatibilität zur PMMA-Matrix aufweist, um eine hohe Dispergiertüte zu gewährleisten. Mit Hilfe des Makroinitiators konnten PMMA-Ketten von der Schichtsilikatoberfläche wegpolymerisiert werden. Dabei wurden PMMA-Ketten oberhalb (lange Ketten) und unterhalb der kritischen Verschlaufungslänge (kurze Ketten) von PMMA polymerisiert, so dass der Einfluss der Kettenlänge auf die Füllstoff-Matrix-Anbindung untersucht werden konnte. Die auf diese Weise hergestellten Nanokomposite zeigten keine Unterschiede hinsichtlich der Dispergiertüte und der Zugeigenschaften bei Raumtemperatur. Lediglich bei erhöhter Temperatur (70 °C) wurden ein positiver Effekt der kurzen Ketten und ein negativer Effekt der langen Ketten auf die Zugfestigkeit festgestellt.

Begründet werden konnte dies durch die besseren bzw. schlechteren Wechselwirkungen im Zustand erhöhter Matrixduktilität. Für die weiteren Versuche wurde der Makroinitiator verwendet, da die Modifizierung mit den Ketten zeitlich sehr aufwendig ist und für weitere Untersuchungen größere Mengen an mit Matrix-Molekülketten-modifizierten Schichtsilikaten nötig gewesen wären.

Im nächsten Kapitel wurde eine umfangreiche Untersuchung der rheologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften durchgeführt. Das Benchmarksystem besitzt eine geringere laterale Ausdehnung und weist dadurch eine höhere Partikeldichte und signifikant geringere interpartikuläre Abstände im Vergleich zum synth. Hektorit auf. Diese Aspekte führen zu einem komplett anderen rheologischen und mechanischen Verhalten im Vergleich zu den synthetischen Schichtsilikaten.

Die kommerziell erhältlichen Schichtsilikate bewirken in PMMA lediglich eine Steigerung der Steifigkeit auf Kosten der Festigkeit und Bruchzähigkeit. Hinsichtlich einer Verbesserung der Bruchzähigkeit sind diese Nanofüllstoffe nicht geeignet, da sie aufgrund der geringen lateralen Ausdehnung keine zähigkeitssteigernden Mechanismen provozieren. Die laterale Abmessung ist mit 350 nm kleiner als die Rissspitzenöffnungsverschiebung (500 – 1600 nm), wodurch keine Wechselwirkungen zwischen Nanofüllstoff und Rissspitze auftreten, die aber Voraussetzung sind für zusätzliche energieverzehrende Mechanismen. Gleichzeitig wird durch die hohe Partikeldichte das Deformationsvermögen der Matrix signifikant eingeschränkt, was zu einer Versprödung der PMMA-Matrix führt. In Hinblick auf die Zugfestigkeit ist der geringe interpartikuläre Abstand von Nachteil, der zu lokal begrenztem Scherfließen mit Hohlrumbildung und -wachstum bis hin zum frühzeitigen Versagen führt. Der einzige Vorteil wird bei den Zugversuchen bei 70 °C erzielt. Hier wirkt sich die hohe Partikeldichte positiv auf die Bruchenergie aus, da mehr Partikel zur Verfügung stehen, die sich in Belastungsrichtung orientieren können. Rheologische Untersuchungen zeigten, dass die Verarbeitbarkeit bei hohen Schichtsilikatkonzentrationen (4,4 Vol.-%) negativ beeinflusst wird.

Bei den synthetischen Schichtsilikaten findet beim Zugversuch bei Raumtemperatur kein Rückgang der Festigkeit statt, da hier um eine Größenordnung größere interpartikuläre Abstände vorliegen. Der vorherrschende Deformationsmechanismus (*Crazing*) des reinen PMMA konnte somit beibehalten werden. Beim E-Modul war der positive Einfluss des höheren Aspektverhältnisses und der höheren intrinsischen Steifigkeit ersichtlich. Jedoch steigt die Bruchenergie bei den Zugversuchen bei 70 °C nur geringfügig an, da die niedrige Partikelanzahl wenige energiedissipierende Orientierungsprozesse mit sich bringt. Beim K_{Ic} - sowie beim Ermüdungsriß-

ausbreitungsversuch führen die synth. Hektorite zum Auftreten von zusätzlichen zähigkeitssteigernden Mechanismen wie Rissumlenkung und Rissanhaftung. Die laterale Abmessung der Schichtsilikate der zweiten Generation ($6,8 \mu\text{m}$) ist signifikant größer als die Risspitzenöffnungsverschiebung, wodurch es zu Wechselwirkungen zwischen Nanofüllstoff und Risspitze kommt. Anders als beim Bentone® 38 liegen zudem große interpartikuläre Abstände vor, die das Deformationsvermögen der Matrix nicht stark einschränken, so dass die Bruchzähigkeit um 63 % gesteigert werden konnte. Rheologische Untersuchungen zeigten im untersuchten Konzentrationsbereich aufgrund der großen interpartikulären Abstände keinerlei Beeinträchtigung.

7 Summary

In this thesis a new generation of layered silicates was used for modification of PMMA with the goal to reach a maximum in stiffness-toughness-balance without sacrificing tensile strength and processability. Additionally, the micromechanical effect of these novel nanofillers has been evaluated using fracture surface analysis and structure-property-relationships have been established. To highlight the better performance of the novel nanofiller compared to conventionally used layered silicates, a commercially available system based on surface-modified Bentone has been used as benchmark material and the properties of its nanocomposites have also been analyzed in detail. Finally, a deep understanding about the extent of influence of various filler properties on nanocomposite properties was generated.

The novel nanofillers (synth. Hectorite) were synthesized by the group of Prof. Breu, department of Inorganic Chemistry at university of Bayreuth, and provide special advantages compared to commercially available systems. They have a 1-3 magnitude larger lateral extension and enable an adaption of the intracrystalline reactivity which provides the possibility to adapt the shear-stiffness within a tactoid. As a result, shear-stiff, mica-like layered silicates with aspect ratios up to 600 are generated.

The modification of PMMA is generally quite challenging because the layered silicates applied up to now only lead to an increased stiffness accompanied by a significant reduction of strength and fracture toughness, limiting the entrance in new application areas. The newly developed PMMA nanocomposites based on layered silicates of the second generation show a unique stiffness-toughness balance, as an increase of stiffness and fracture toughness by 56 % and 63 %, respectively, was obtained at 4.4 vol.-% filler content. The huge lateral extension and the resulting low particle densities in combination with high aspect ratio and high intrinsic stiffness make the layered silicates a high performance nanofiller. The conventionally used layered silicates lead only to an increase of stiffness at the cost of strength and fracture toughness reflecting the results from literature.

To reach the goal, the manufacturing method of the nanocomposites was optimized at the beginning of the work to get the highest possible dispersion quality. This has been realized by a two-step process where in a first step a PMMA-layered silicate masterbatch has been produced via solution blending and afterwards diluted via melt compounding. The dispersion quality has been evaluated visually by μ -CT and TEM images. Additionally, rheological measurements

were performed as an independent, indirect method to qualify the dispersion state. The significant effect of dispersion quality on Young's modulus could also be shown.

After optimization of dispersion quality, the surface of the synth. Hectorites was modified systematically to tailor the filler matrix adhesion. Until that point, the surface modification consisted of a polycationic makroinitiator that guaranteed a sufficient compatibility to PMMA to provide a high dispersion quality. The makroinitiator allows polymerization of PMMA chains from the platelet surface. To study the influence of chain length on filler matrix adhesion, chains below and above the critical entanglement length of PMMA were provided. The produced nanocomposites did not show any difference regarding dispersion quality or tensile properties at room temperature. Only at higher testing temperatures (70 °C), a positive effect of short chains and a negative effect of long chains on tensile strength could be observed. This could be correlated with different interactions in the state of high matrix ductility. For further investigations, the makroinitiator has been used as the chain modification is very time-consuming.

In the next chapter a detailed investigation of rheological, thermal and mechanical properties has been performed. The benchmark system has a much smaller lateral extension compared to the synth. Hectorites and therefore much higher particle density and much lower interparticular distances. This leads to a completely different rheological and mechanical behavior compared to the synth. Hectorites. The commercially available layered silicates lead to an increase in stiffness at cost of strength and fracture toughness. In terms of fracture toughness these nanofillers are not effective as their lateral extension is too small to promote any additional toughening mechanism. The lateral extension (350 nm) is smaller than the crack tip opening displacement (500 – 1600 nm), preventing interactions between nanofiller and crack tip that are a prerequisite for additional energy dissipating mechanism. Simultaneously, the high particle density restricts the plastic deformation of the matrix polymer, leading to an embrittlement of material. In regard to tensile strength, the low interparticular distance is disadvantageous as it leads to locally restricted shear deformation with void formation and growth until premature failure occurs. The only advantage of the commercial nanofiller is obtained by tensile testing at higher temperatures (70 °C). The high number of particles can orient in tensile direction during the test, leading to a high amount of energy consumption. Rheological investigations showed that the processability is negatively influenced at high clay concentrations.

In terms of layered silicates of the second generation no reduction of tensile strength occurs at room temperature as the interparticular distances are one order of magnitude higher. The predominant deformation mechanisms of neat PMMA (i.e. crazing) could be maintained. At 70 °C,

the increase of fracture energy is small compared to the commercial systems as lower number of particles is present for energy dissipating orientation processes. In K_{Ic} and $dadN$ experiments, the synth. Hectorites are very effective, as they lead to the occurrence of additional energy dissipating mechanisms like crack pinning or crack deflection. The lateral extension of the layered silicates of the second generation ($6.8 \mu\text{m}$) is significantly larger than the crack tip opening displacement, leading to interaction between nanofiller and crack tip. Unlike the Bentone® 38 nanocomposites, the synth. Hectorite based nanocomposites have quite large interparticular distances that do not restrict the deformation behavior of the matrix. An improvement of 63 % in fracture toughness could be obtained. Rheological investigations showed no impairment within the investigated range of concentration due to the large interparticular distances.

8 **Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Potential der Schichtsilikate der zweiten Generation am Beispiel eines amorphen spröden Thermoplasten aufgezeigt werden. Die mechanischen Eigenschaften konnten bei Raumtemperatur signifikant verbessert werden und die dazugehörigen Mechanismen wurden im Detail identifiziert. Die vorhergehenden Arbeiten von Kothmann weiten die Kenntnisse auf den Bereich der duroplastischen Werkstoffe aus [Kothmann17] [Kothmann15.1]. Somit konnte ein grundlegendes Verständnis für die Wirkungsweise dieses Nanofüllstoffes in spröden Polymerklassen entwickelt werden.

Im nächsten Schritt wäre es aus wissenschaftlicher Sicht interessant, die Wirkungsweise der Schichtsilikate in einer duktileren Polymermatrix zu untersuchen. In duktileren Polymeren wie beispielsweise Polyamid können bereits mit konventionellen Schichtsilikaten die mechanischen Kennwerte signifikant verbessert werden [Hedicke07]. Daher gilt es zu untersuchen, inwieweit die Schichtsilikate der zweiten Generation in solchen Systemen den natürlichen Nanofüllstoffen überlegen sind. Gleichzeitig kann zum ersten Mal der Einfluss der Schichtsilikate der zweiten Generation auf die Kristallstruktur sowie die Kristallmodifikation eines Polymers untersucht werden und mit den Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften korreliert werden. Als Resultat soll sich ein Nanokomposit ergeben, bei dem Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung gleichzeitig erhöht sind.

Bezieht man den Preis des neuartigen Nanofüllstoffes mit in Betracht, der mit ca. 18 €/kg vergleichsweise hoch einzuordnen ist, ist es sinnvoll, den Nanofüllstoff zur Modifizierung von hochpreisigen Polymeren zu verwenden. Interessant wird es, wenn man sich in Bereich der Hochleistungsthermoplaste begibt, da die mechanischen Eigenschaften dieser Polymere bereits sehr gut sind und der Nanofüllstoff zur Verbesserung anderer Eigenschaften herangezogen werden kann. So ist die Möglichkeit gegeben, die Performance des Nanofüllstoffes in anderen Bereichen aufzuzeigen.

Polyetherimid ist ein amorphes Hochleistungspolymer, das u.a. als Leiterplattensubstrat in Multilayersystemen Anwendung findet. Eine Voraussetzung für diese Anwendung ist, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient des Polymers ($50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) in den Bereich von Kupfer ($17 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) reduziert wird. Die bislang am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe entwickelten Systeme sind deshalb mit Talk gefüllt. Der Nachteil an diesem Mikrofüllstoff ist, dass aufgrund des geringen Aspektverhältnisses hohe Mengen (ca. 35 Vol.-%) notwendig sind und das Kompositmaterial dementsprechend eine hohe Sprödigkeit aufweist [Apeldorn11]. Zudem steigt mit

zunehmender Füllstoff-Konzentration die dielektrischen Konstante an, was zu Einbußen in der Signalübertragungsgeschwindigkeit führt. Durch die Schichtsilikate der zweiten Generation könnte aufgrund des hohen Aspektverhältnisses und der hohen intrinsischen Steifigkeit die Menge an benötigtem Füllstoff signifikant gesenkt werden. Es gibt bereits Studien zur Reduktion des CTE durch Zugabe von kommerziellen Schichtsilikaten. Der Wert von Kupfer wurde bei einer Konzentration von 22 Gew.-% erreicht [Rao08]. Der limitierende Faktor für eine weitere Reduktion des Füllstoffgehaltes sind das Aspektverhältnis und die Flexibilität der natürlichen Schichtsilikate, was die Schichtsilikate der zweiten Generation zu vielversprechenden Kandidaten macht.

Der Eintritt in den Bereich der Hochleistungsthermoplaste bringt die Herausforderung der Entwicklung einer adäquaten Einarbeitungsmethode mit sich. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aufgezeigt werden, dass im Fall einer Zugabe der Schichtsilikate in Pulverform die Dispergiergüte nicht optimal ist und das volle Potential des Nanofüllstoffes nicht ausgeschöpft werden kann. Jedoch ist im Fall der Hochleistungspolymere keine Herstellung des Masterbatches über *solution blending* möglich, da keine ausreichende Löslichkeit dieser Polymere in Lösungsmitteln gegeben ist. Ein neuer Weg über eine Trägerschmelze hat sich für Polystyrol als Modellsystem bereits als wirksam erwiesen [Hausner15]. Bislang gelang es jedoch noch nicht dies auf Hochleistungspolymere zu übertragen.

9 Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- [Ackermann14] Ackermann J., Juda M., Hirsch D.: *Kunststoffe* 10, 92-97 (2014)
- [Alateya13] Alateyah A., Dhakal H., Zhang Z.: *Adv. in Polym. Tech.* 32, 21-68 (2013)
- [Alexandre00] Alexandre M. Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 28, 1-63 (2000)
- [Anmann05] Anmann L., Bergaya F., Lagaly G.: *Clay Minerals* 40, 441-453 (2005)
- [Apeldorn11] Apeldorn T., Wolff-Fabris F., Altstädt V.: *Circuit World* 37, 4-14 (2011)
- [Becker02] Becker, O., Varley, R.J., Simon, G.P.: *Polymer* 43, 4365-4373 (2002)
- [Bhattacharya08] Bhattacharya S., Rahul G., Kamal M.: *Polymeric Nanocomposites*, München (2008)
- [Bowen02] Bowen P.: *J. of Dispersion Sci. and Tech.* 23, 631-662 (2002)
- [Breu93] Breu J., Range K., Kohler E., Wagner U.: *Appl. Clay Sci.* 8, 313-320 (1993)
- [Brigatti06] Brigatti M., Galan E., Theng B.: *Handbook of Clay Science*, 19-86 (2006)
- [Burton09] Burton A., Ong K., Rea T., Chan I.: *Microporous and Mesoporous Materials* 117, 75-90 (2009)
- [Cadene05] Cadene A., Durand-Vidal S., Turq P.: *Colloid Interfaces Sci.* 285, 719-730 (2005)
- [Carrado06] Carrado K., Decarreau A., Petit S., Bergaya F., Lagaly G.: *Development in Clay Science*, 1, 115-139 (2006)
- [Cassagnau03] Cassagnau P.: *Polymer* 44, 2455-2462 (2003)
- [Cho01] Cho J., Paul D.: *Polymer* 42, 1083-1094 (2001)
- [Chow05] Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J.: *Macromol. Mater. Eng.* 290,122-127 (2005)
- [Elsner12] Elsner P., Eyerer P., Hirth T.: *Domininghaus: Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Verlag (2012)
- [Fakirov09] Fakirov S., Karger-Kocsis J.: *Nano- and micromechanics of polymer blends and composites*, München (2009)

- [Fischer12] Fischer B., Ziadeh M., Pfaff A., Breu J., Altstädt V.: *Polymer* 53, 3230-3237 (2012)
- [Fornes01] Fornes T., Yoon P., Hunter D., Keskkula H.: *Polymer* 42, 9929-9940 (2002)
- [Fornes02] Fornes T., Yoon P., Hunter D., Keskkula H., Paul D.: *Polymer* 43, 5915-5933 (2002)
- [Fornes03] Fornes T., Paul D.: *Polymer* 44, 4993-5013 (2003)
- [Gacitua05] Gacitua E., Ballerini A., Zhang J.: *Ciencia y tecnologia* 7, 159-78 (2005)
- [Gilman99] Gilman J.: *Appl. Clay Sci.* 15, 31-41 (1999)
- [Giannelis05] Giannelis E., Shah D., Maiti P., Jiang D., Batt C.: *Advanced Materials* 17, 525-528 (2005)
- [Gossens08] Gossens D.: *Sedimentology* 55, 56-96 (2008)
- [Gürses15] Gürses A.: *Introduction to Polymer-Clay Nanocomposites*, CRC Press (2015)
- [Haase12] Haase A.: *Modifikation technischer Thermoplaste mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln*, Dissertation Univ. Kiel (2012)
- [Hausner15] Hausner J., Ziadeh M., Fischer B., Kalo H., Schmid J., Kunz R., Altstädt V., Breu J.: *Composites Sci. and Technology* 114, 34-41 (2015)
- [Hedicke07] Hedicke-Höchstötter K., Demchuk V., Langenfelder D., Altstädt V.: *J. of Plastics Techn.* 3, (2007)
- [Hoffmann00] Hoffmann B., Dietrich H., Thomann R.: *Macromol. Rapid Commun.* 21, 57-61 (2000)
- [Hoffmann2000] Hoffmann B.: *Herstellung und Charakterisierung von Polyamid-12- und Polystyrol-Nanocompositen auf Schichtsilikatbasis durch in-situ Polymerisation und reaktive Extrusion*, Dissertation Universität Freiburg (2000)
- [Jasmund93] Jasmund K., Lagaly G.: *Tonminerale und Tone*, Darmstadt (1993)
- [Johnsen07] Johnsen B., Kinloch A., Mohammed R.: *Polymer* 48, 530-541 (2007)
- [Kalo10] Kalo H., Möller M., Ziadeh M., Dolejs D., Breu J.: *Appl. Clay Sci.* 48, 39-45 (2010)
- [Kalo12] Kalo H., Möller M., Kunz D., Breu J.: *Nanoscale* 4, 5633-5639 (2012)

- [Kim01] Kim G., Lee D., Hoffmann B.: Polymer 42, 1095-1100 (2001)
- [Kim02] Kim T.H., Lim S.T., lee C.H., Choi H.J., Jhon M.S.: J. of Appl. Polymer Sci. 87, 2106-2112 (2003)
- [Kinloch06] Kinloch A., Taylor A.: J. Mater. Sci. 41, 3271-3297 (2006)
- [Kinloch83] Kinloch A., Young R.: Appl. Sci. Publisher (1983)
- [Kojima93] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 31, 983-986 (1993)
- [Kojima95] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M.: J. Poly. Sci. Part B: Poly Phys. 33, 1039 (1995)
- [Kornmann02] Kornmann, X., Thomann, R., Mülhaupt, R., Finter, J., Berglund, L.: J. of Appl. Polym. Sci. 86,2643-2652 (2002)
- [Koster95] Koster C., Altstädt V., Kausch H.H., Cantwell W.J.: Polymer Bulletin 34, 243-248 (1995)
- [Köster96] Köster, H.: Clay Min. 31, 417-422 (1996)
- [Kothmann15.1] Kothmann M.H., Ziadeh M., Bakis G., Rios de Anda A., Breu J., Altstädt V.: J. Mater. Sci., 50, 4845–4859 (2015)
- [Kothmann15.2] Kothmann M.H., Teiler R., Rios de Anda A., Brückner A., Altstädt V.: Polymer, 60, 157-163 (2015)
- [Kothmann17] Kothmann M.H.: Einfluss der Nanopartikelgeometrie auf die Bruchzähigkeit und das Ermüdungsrissoausbreitungsverhalten von Epoxidharzen, Dissertation, Universität Bayreuth, 2017
- [Lagaly71] Lagaly G., Weiss A.: Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 243, 48-55 (1971)
- [Liaw08] Liaw J., Hsueh T., Tan T.: Poly. Int. 5, 1045-1052 (2008)
- [Lietz11] Lietz S.: Herstellung und Eigenschaften on kompakten und geschäumten Schichtsilikat-Nanokompositen aus Polystyrol und Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymeren, Dissertation Universität Bayreuth (2011)
- [Luo03] Luo J., Daniel I.: Comp. Sci. Techn. 63, 1607-1616 (2003)

- [Manias01] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung TC.: Chem. Mater. 13, 3516–3523 (2001)
- [Messersmith94] Messersmith P., Giannelis E.: Chemistry of Materials 6, 1719-1725 (1994)
- [Michler12] Michler G., Calleja F.: Nano- and Micromechanics of Polymers: Structure Modification and Improvement of Properties, München (2012)
- [Michler92] Michler G.: Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen, München (1992)
- [Mittal08] Mittal V.: Materials 2, 992-1057 (2008)
- [Mizuno13] Mizuno C., John B., Okamoto M.: Macromol. Mater. Eng. 298, 400-411 (2013)
- [Möller10.1] Möller M., Handge, U., Kunz, D., Lunkenbein T., Altsädt V., Breu J.: ACS Nano 4, 717-724 (2010)
- [Möller10.2] Möller M., Lunkenbein T., Kalo H., Schieder M., Kunz D., Breu J.: Adv. Mat. 22, 5245-5249 (2010)
- [Mollet04] Mollet V.: Characterisation of Exfoliation and Intercalation in Polymer Layered Silicate Nanocomposites, Montreal (2004)
- [Nedelcu10] Nedelcu S.: Thermoplastische und duroplastische Nanocomposites auf Basis von plättchen- und röhrenförmigen Schichtsilikaten mit thermostabiler organophiler Modifizierung, Dissertation Universität Freiburg (2010)
- [Okada87] Okada A., Kawasumi M., Karauchi T.: Polymer Preprints 28/2, 447-448 (1987)
- [Ottaviani99] Ottaviani R., Rodgers W., Fasulo P., Pietrzyk T., Buehler C.: Global SPE TPO Conference (1999)
- [Paris63] Paris, P., Erdogan, F.: J. of Basic Engineering 85, 528-533 (1963)
- [Paul08] Paul D., Robeson L.: Polymer 49, 3187-3204 (2008)
- [Pavlidou08] Pavlidou S., Papaspyrides C.: Progress in Polym. Sci. 33, 1119-1198 (2008)
- [Plastemart16] Plastemart: Packaging sector - the highest consumer of polymer nanocomposites drives global demand (2016)
- [Rao08] Rao Y., Blanton T.: Macromolecules 41, 935-941 (2008)

- [Ray06] Ray S.: J. Ind. Eng. Chem. 12, 811-842 (2006)
- [Richard12] Richard, H., Sander, M.: Ermüdungsrisse - Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden, Vieweg&Teubner Verlag (2012)
- [Sanchez11] Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L.: Chem. Soc. Rev., 40, 696-753 (2011)
- [Sato01] Sato H., Yamagishi A., Kawamura K.: J. Phys. Chem. B 105, 7990-7997 (2001)
- [Sauer16] Sauer V.: Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Mischungen aus thermoplastischem PMMA mit vernetzten PMMA-Kolloiden, Dissertation in Schriftenreihe des Instituts für Werkstofftechnik/Kunststofftechnik, Universität Kassel (2016)
- [Scherrer18] Scherrer P.; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2, 96-100 (1918)
- [Schütz11] Schütz M., Kalo H., Lunkenbei T., Groschel A., Müller A., Wilkie C., Breu J.: J. Mater. Chem. 21, 12110-12116 (2011)
- [Shah05] Shah D., Maiti P., Jiang D.: Adv. Mater. 17, 525-528 (2005)
- [Siengchin07] Siengchin S. Karger-Kocsis J., Apostolov A., Thomann R.: J. of Appl. Polymer Sci. 106, 248-254 (2007)
- [Technavio16] Technavio Research: Global Polymer Nanocomposites Market Will Flourish with the High Consumption of Polymer-Based Clay Nano-composites Through 2019, Says Technavio in Business Wire (2016)
- [Thostenson05] Thostenson E., Li C., Chou T.: Comps. Sci. Technol. 65, 491-516 (2005)
- [Tiwari13] Tiwari R., Natarajan U.: Polym. Int. 57, 738-743 (2013)
- [Ulribe03] Ulribe-Arocha P., Mehler C., Puskas J.: Polymer 44, 2441-2446 (2003)
- [Usuki93] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Mater. Res. 8, 1179-7784 (1993)
- [Utracki90] Utracki L. A.: Polymer alloys and blends - Thermodynamics and rheology, Hanser, Munich (1990)
- [Vaia93] Vaia R., Ishii H., Giannelis P.: Chem. Mater. 5, 1694-1696 (1993)
- [Wu89] Wu S.: J. of Polym. Sci., Part B: Polym.Phys. 27, 723-741 (1989)

- [Wu92] Wu S.: J. of Appl. Polym. Sci. 46, 619-624 (1992)
- [Zanetti00] Zanetti M., Lomakin S., Camino G: Macromol. Mater. Eng. 279, 1–9 (2000)
- [Zerda01] Zerda A.S., Lesser A.J.: J. of Polym. Sci. Part B: Polymer Physics 39, 1137-1146 (2000)
- [Zhao05] Zhao J., Morgan A.B., Harris J.D.: Polymer 46, 8641–8660 (2005)
- [Ziadeh12] Ziadeh M., Chwalka B., Kalo H., Schütz M., Breu J.: Clay Minerals 47, 341-353 (2012)
- [Ziadeh14.1] Ziadeh M.: Towards mechanical reinforcement in Polymer Layered Silicate Nanocomposites of the Second Generation, Dissertation Universität Bayreuth (2014)
- [Ziadeh14.2] Ziadeh M., Fischer B., Schmid J.: Polymer 55, 3770-3781 (2014)
- [Ziadeh14.3] Ziadeh M., Weiss S., Fischer B.: J. Colloid. Inter. Sci. 425, 143-151 (2014)
- [Zilg99] Zilg C., Mülhaupt R., Finter J.: Macromol. Chemistry and Physics 200, 661-670 (1999)
- [1] http://www.stehplatzhelden.de/wp-content/uploads/2011/08/Olympiastadion_München_1.jpg, aufgerufen am 12.06.2017
- [2] <https://www.tuningsuche.de/imgdata/CACHE/5083/788866-930-0-led-ruckleuchten-heckleuchten-audi-a3-sportback-8pa-09-04-06-08-schwarz.jpg>, aufgerufen am 12.06.2017
- [3] https://www.caralux.de/fileadmin/content/_processed/csm_ESSO_Tankstelle_Koblenz_eaa74476de.jpg, aufgerufen am 12.06.2017

9.2 Abkürzungen und Formelzeichen

9.2.1 Abkürzungen

Al	Aluminium
ATPR	Atom Transfer Radical Polymerisation
BET	Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberfläche mittels Gasadsorption
CEC	Kationenaustauschkapazität
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhrchen
COD	Rissöffnungsverschiebung
CT-Prüfkörper	Compact Tension-Prüfkörper
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient
Cu	Kupfer
DMTA	Dynamisch-mechanisch thermische Analyse
DSC	Differential Scanning Kalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
Fe	Eisen
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
K-Hektorit	Kalium-Hektorit
L/D	Länge zu Durchmesser
M	Metall
meq.	Milliequivalent (Einheit der CEC)
Mg-Hektorit	Magnesium-Hektorit
MMT	Montmorillonit
MPa	Megapascal
Mw	Molekulargewicht
μ-CT	Mikro-Computertomographie
Na-Hektorit	Natrium-Hektorit
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SLS	Statische Lichtstreuung
Synth. Hektorit	Synthetischer Hektorit (entspricht den Schichtsilikaten der zweiten Generation)
$\tan\delta$	Verlustfaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie

9.2.2 Formelzeichen

α	Aspektverhältnis
a	Risslänge (CT-Prüfkörper)
B	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes (FWHM)
C	Materialkonstante im Paris-Gesetz
d	Dicke CT-Prüfkörper
d_{001}	Schichtabstand
d_{50}	Mittelwert der lateralen Ausdehnung der Schichtsilikate
da/dN	Rissausbreitungsgeschwindigkeit
δ_t	Risspitzenöffnungsverschiebung
δ_{tc}	kritische Risspitzenöffnungswinkel
$\delta_{t,dyn}$	dynamischer Risspitzenöffnungsverschiebung
ΔK	Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors
ΔK_{th}	Schwellwert, d.h. Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors beim Einsetzen der Ermüdungsrissausbreitung
ΔK_{cf}	Amplitude des Spannungsintensitätsfaktors beim Einsetzen der instabilen Ermüdungsrissausbreitung
E	Elastizitätsmodul (E-Modul)
F _m	zum Rissfortschritt benötigte Maximalkraft

F_{\max}	Maximalkraft innerhalb einer Schwingung
F_{\min}	Minimalkraft innerhalb einer Schwingung
Θ_B	Bragg-Winkel
ϕ_f	Füllstoffgehalt der Nanopartikel bezogen auf das Volumen
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
h	Taktoidhöhe der synth. Hektorite
K	strukturabhängige Konstante (für Schichtsilikate 0,9)
K_{Ic}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
K_{\max}	maximaler Spannungsintensitätsfaktor
K_{\min}	minimaler Spannungsintensitätsfaktor
L	laterale Ausdehnung der Schichtsilikate
λ	Wellenlänge Röntgenstrahl
m	Paris-Parameter
N	Schwingspiel
ν	Querkontraktionszahl
q	Intensität
R	Spannungsverhältnis
ρ_c	Dichte des Nanokomposites
ρ_f	Dichte des Füllstoffes
ρ_m	Dichte der Polymermatrix
σ	Zugfestigkeit
σ_B	Bruchspannung
σ_F	Fließspannung
t	Dicke der Taktoide
V_f	Volumen Füllstoff
W	Gesamtprobenweite CT-Prüfkörper
W_f	Gewichtsanteil des Füllstoffes
W_m	Gewichtsanteil der Polymermatrix
Σ	Partikelanzahl
ζ	interpartikulärer Abstand

10 Publikationsliste des Verfassers

Begutachtete Publikationen

J. Hausner, B. Fischer, M. Stöter, A. Edenharter, J. Schmid, R. Kunz, S. Rosenfeldt, V. Altstädt, J. Breu

Increasing time of ignition for PS-clay nanocomposites filled with $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -modified hectorite

Polymer Degradation and Stability 128 (2016), 141-148

J. Hausner, M. Ziadeh, B. Fischer, H. Kalo, J. Schmid, R. Kunz, V. Altstädt, J. Breu

Transfer batch blending, an innovative method to achieve good dispersion quality for polymer-clay-nanocomposites

Composites Science and Technology 114 (2015), 34-41

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Breu, V. Altstädt

Evaluierung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in PMMA-Nanokompositen auf Basis einer neuen Generation an Schichtsilikaten

Journal of Plastics Technology 11 (2015), 131-154

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Breu, V. Altstädt

2nd Generation clay as superior nanofiller for PMMA

Beitrag Tagungsband Polymertec (2014), Merseburg, Deutschland

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Schmid, V. Altstädt, J. Breu

On the importance of specific interface area in clay nanocomposites of PMMA filled with synthetic nano-mica

Polymer 53 (2014), 3230-3237

M. Ziadeh, S. Weiss, B. Fischer, S. Förster, V. Altstädt, A. H. E. Müller, J. Breu

Towards completely miscible PMMA nanocomposites reinforced by a shear-stiff, nano-mica

Journal of Colloid and Interface Science 425 (2014), 143-151

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Breu, V. Altstädt

PMMA nanocomposites based on 2nd generation layered silicates

Beitrag Tagungsband PPS 28 (2012), Pattaya, Thailand

T. Köppl, B. Fischer, V. Altstädt

Modern flame retardants for polymer foams – development trends with special emphasis on novel poly(butylene terephthalate) foams

Beitrag Tagungsband PPS 28 (2012), Pattaya, Thailand

T. Köppl, B. Fischer, V. Altstädt

Challenges and possibilities in foaming of semi-crystalline poly(butylene terephthalate)

Beitrag Tagungsband Blowing Agents and Foaming Process 2012

B. Fischer, M. Ziadeh, A. Pfaff, J. Brey, V. Altstädt

Impact of large aspect ratio, shear-stiff, mica-like clay on mechanical behaviour of PMMA/clay nanocomposites

Polymer 53 (2012), 3230-3237

Vorträge auf internationalen Konferenzen und Tagungen

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Brey, V. Altstädt

2nd Generation clay as superior nanofiller for PMMA

Polymertec (2014), Merseburg, Deutschland

B. Fischer, M. Ziadeh, G. Bakis, J. Brey, V. Altstädt

Structure-property relationships in 2nd generation PMMA/clay nanocomposites

Workshop Nanocomposites (2014), Istanbul, Türkei

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Brey, V. Altstädt

PMMA nanocomposites based on 2nd generation layered silicates

PPS 28 (2012), Pattaya, Thailand

T. Köppl, B. Fischer, V. Altstädt

Modern flame retardants for polymer foams – development trends with special emphasis on novel poly(butylene terephthalate) foams

PPS 28 (2012), Pattaya, Thailand

T. Köppl, B. Fischer, V. Altstädt

Challenges and possibilities in foaming of semi-crystalline poly(butylene terephthalate)

Blowing Agents and Foaming Process 2012

Posterbeiträge auf Konferenzen und Tagungen

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Brey, V. Altstädt

Schichtsilikat-Nanokomposite der zweiten Generation

Frontiers in Polymer Science (2015)

B. Fischer, M. Ziadeh, J. Hausner, J. Schmid, J. Brey, V. Altstädt

Schichtsilikat-Nanokomposite der zweiten Generation

Begutachtung SFB, Universität Bayreuth (2014)

11 Kurzdarstellung des Verfassers

Bianca Fischer

M.Sc.

*30. Oktober 1985 in Marktredwitz

Familienstand

ledig, keine Kinder

Derzeitige Tätigkeit (seit 05/2017)

F&E Projektingenieurin

Akro-Plastic GmbH, Deutschland

Lebenslauf

07/2016-04/2017

Project Chemist R&D

Bereich: PET Foams

Armacell Benelux GmbH, Belgien

07/2015-06/2016

Project Chemist R&D

Bereich: Advanced Materials

Armacell GmbH, Deutschland

12/2011-06/2015

Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Bereich Kunststoffe

Bereich: Thermoplastverarbeitung

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth

10/2009-10/2011

Master-Studium Polymer Science

Universität Bayreuth

(Note 1,5)

10/2006-09/2009

Bachelor-Studium Polymer- und Kolloidchemie

Universität Bayreuth

(Note 2,3)