

**Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen
in heterogenen Polymerwerkstoffen**

Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von
Dr. rer. nat. Gyeong-Man Kim
geb. am 09. September 1961 in Kyungnam Do / Süd Korea

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. G. H. Michler
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Strobl
3. Gutachter: Prof. Dr. H. Münstedt

Verteidigungsdatum: Halle (Saale), den 05.07.2007

Beschlussdatum: 12.10.2007

urn:nbn:de:gbv:3-000012409

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000012409>]

**Meinen Eltern
Chun-Hak Kim und Soon-Do Yoon
gewidmet**

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
I. Kontrolle der Zähigkeit von klassischen heterogenen Polymerwerkstoffen durch mikromechanische Mechanismen	5
1. Einleitung	5
2. Experimentelles	6
2.1. Materialien	6
2.2. Untersuchung der Morphologie	7
2.3. Untersuchung von makro- und mikromechanischen Deformationsprozessen	7
3. Ergebnisse	9
3.1. Morphologie	9
3.2. Charakterisierung der mikromechanischen Deformationsprozesse und Darstellung der schematischen Modelle für Zähigkeitsmechanismen	11
4. Zusammenfassende Wertung der Deformationsprozesse	21
5. Literaturverzeichnis	26
II. Trends bei der Weiterentwicklung von Polymerwerkstoffen: Polymernanokomposite	28
1. Konzept der Nanotechnologie	28
2. Polymernanokomposite: Molekulare und nanomechanische Verstärkungsmechanismen von Polymeren	31
2.1. Grundeffekte von Nanofüllstoffteilchen	33
2.2. Einflüsse der Nanofüllstoffteilchengometrie	34
2.2.1. Oberflächen-Volumen-Verhältnis	34
2.2.2. Interpartikularer Abstand	35
2.2.3. Effekte des Aspekt-Verhältnisses der Partikel auf die mechanischen Eigenschaften	36
2.2.4. Durch Nanopartikel induzierte Einflusszone	38
2.3. Untersuchte Nanofüllstoffteilchen und Nanokomposite	39
3. Polymernanokomposite auf Basis von 2-dimensionalen Nanofüllstoffteilchen (Schichtsilikate)	40
3.1. Einleitung	40
3.2. Grundlagen der Schichtsilikat-Polymernanokomposite	42
3.2.1. Struktur der Schichtsilikate	42
3.2.2. Kationenaustausch-Prozess zur Organophilisierung der Schichtsilikate	43
3.2.3. Herstellungsverfahren von Polymernanokompositen	44
3.2.4. Resultierende Phasenmorphologie der Polymernanokomposite	48

3.3.	Experimentelles	49
3.3.1.	Polyamid12-Nanokomposite	49
3.3.1.1.	Materialien	49
3.3.1.2.	Herstellung der Polyamid 12-Nanokomposite	50
3.3.2.	Polyamid 6-Nanokomposite	50
3.3.2.1.	Schichtsilikate und Polyamid 6	50
3.3.3.2.	Herstellung der Polyamid 6-Nanokomposite	50
3.3.3.	Polypropylen-Nanokomposite	50
3.3.3.1.	Schichtsilikate und Polypropylen	50
3.3.3.2.	Herstellung der Polypropylen-Nanokomposite	51
3.3.4.	Charakterisierung der Phasenmorphologie von PNK	52
3.3.5.	Untersuchungen der Deformationsprozesse von PNK	53
3.4.	Ergebnisse	54
3.4.1.	PA12-Nanokomposite	54
3.4.1.1.	Mechanische Eigenschaften	54
3.4.1.2.	Morphologie des PA12-PNKs	54
3.4.1.3.	Mechanische Deformationsprozesse in PA12-PNK	56
3.4.2.	PA6-Nanokomposite	58
3.4.2.1.	Mechanische Eigenschaften	58
3.4.2.2.	Morphologie des PA6-PNKs	58
3.4.2.3.	Mechanische Deformationsprozesse in PA6-PNK	60
3.4.3.	PP-Nanokomposite	62
3.4.3.1.	Mechanische Eigenschaften	62
3.4.3.2.	Morphologie des PP-PNKs	62
3.4.3.3.	Mechanische Deformationsprozesse in PP-PNK	64
3.5.	Zusammenfassung	65
4.	Polymernanokomposite auf Basis von 0-dimensionalen Nanofüllstoffteilchen (POSS-Moleküle)	67
4.1.	Einleitung	67
4.2.	Experimentelles	70
4.2.1.	Materialien: OG-POSS/DDS-Nanokomposite	70
4.2.2.	Untersuchung der Phasenmorphologie und Deformationsprozesse	71
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	71
4.4.	Zusammenfassung	76
5.	Polymernanokomposite auf Basis von 3-dimensionalen Nanofüllstoffteilchen (SiO ₂)	77
5.1.	Einleitung	77
5.2.	Experimentelles	78
5.2.1.	Materialien	78
5.2.2.	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	78
5.2.3.	Untersuchung der Phasenmorphologie mittels TEM	80

5.2.4.	Untersuchung der Bruchflächen mittels REM	80
5.2.5.	Untersuchung der mikromechanischen Deformationsprozesse	80
5.2.6.	Untersuchung der thermischen Eigenschaften mittels DSC	81
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	81
5.3.1.	Mechanische Eigenschaften	81
5.3.2.	Phasenmorphologie und mechanische Deformationsprozesse	82
5.3.3.	Bruchverhalten und Grenzschichtdicke	84
5.4.	Zusammenfassung	87
6.	Literaturverzeichnis	89
III.	Nanofasern aus Polymernanokompositen mittels Elektrospleinn-Verfahrens	98
1.	Einleitung	98
2.	Aufbau und Mechanismen des ES-Verfahrens	99
3.	Morphologie der elektrosplennenen Polymerfasern	105
4.	Einflussparameter des ESVs	106
4.1.	Systemparameter	107
4.2.	Prozessparameter	110
4.3.	Umgebungsparameter	112
5.	Anwendungen von Polymernanofasern	112
6.	Beziehungen zwischen der Morphologie und den Deformationsmechanismen elektrosplennener Nanofasern aus Polymernanokompositen	116
6.1.	Einleitung	116
6.2.	Experimentelles	118
6.3.	Theoretische Grundlagen der Spannungsanalyse	119
6.4.	Ergebnisse	122
6.4.1.	Morphologie und Deformationsprozesse in elektrosplennenen Polymernanokomposit-Nanofasern	122
6.4.1.1.	ESPKNKF auf Basis von 1-D Nanofüllstoffen	122
6.4.1.2.	ESPKNKF auf Basis von 2-D Nanofüllstoffen	124
6.4.1.3.	ESPKNKF auf Basis von 3-D Nanofüllstoffen	127
6.4.2.	Schematische Klassifizierung der ESPKNKF	128
6.4.3.	Modellierung der mechanischen Deformationsprozesse in ESPKNKF _n	130
6.4.3.1.	Binäre ESPKNKF _n	131
6.4.3.2.	Ternäre ESPKNKF _n	132
6.5.	Diskussion	133
6.6.	Zusammenfassung	136
7.	Literaturverzeichnis	137
IV.	Zusammenfassung und Ausblick	143

Vorwort

Polymerwerkstoffe erfüllen aufgrund ihrer geringen Dichte, ihrer leichten Verarbeitbarkeit und ihrer mechanischen sowie chemischen Eigenschaften hervorragend die technischen, ökonomischen und ökologischen Anforderungen der heutigen Zeit und werden daher in vielen Bereichen eingesetzt, die früher den traditionellen anorganischen Werkstoffen vorbehalten waren. Das Gebiet der Polymerwerkstoffe ist in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht besonders in den letzten Jahrzehnten enorm angewachsen und befindet sich noch immer in stetiger Aufwärtsentwicklung. Das Einsatzspektrum polymerer Werkstoffe reicht hierbei von alltäglichen Gütern bis in den High-Tech-Bereich und bringt so ein erhebliches wirtschaftliches Potenzial mit sich. Ein Leben ohne Kunststoffe ist für breite Bevölkerungsschichten somit nicht mehr vorstellbar.

Wesentliche Gründe für die umfangreichen Anwendungsmöglichkeiten von Polymerwerkstoffen sind die große Variabilität der Eigenschaften und die Möglichkeit der Kombination verschiedener Polymere in Polymerblends sowie die Einarbeitung anorganischer Füllstoffteilchen in Komposite. Dem Trend der Entwicklung „maßgeschneiderter“ Polymerwerkstoffe folgend, wird die Herstellung neuer polymerer Werkstoffe kaum durch die Synthese neuartiger monomerer Bausteine, sondern vielmehr durch vielfältige Kombinationen auf der Basis der bereits existierenden Monomere bzw. Polymere realisiert. Durch geeignete Kombination der Bestandteile und definierte Herstellungsprozesse können somit in Werkstoffen die vorteilhaften Eigenschaften der Komponenten vereint und unerwünschte Eigenschaften der Einzelkomponenten unterdrückt werden.

Die Eigenschaften der resultierenden Polymerkombinationen hängen wesentlich vom Aufbau und von der Anordnung der eingearbeiteten Einzelkomponenten ab. Kleine Abweichungen in der Zusammensetzung auf atomarer Ebene können bereits sehr unterschiedliche Eigenschaften bewirken. Hierbei hat sich das Hauptinteresse auf immer kleinere Strukturen verlagert und nunmehr die nm-Ebene erreicht. Durch den gezielten Aufbau und die Verbindung verschiedener organischer und anorganischer Elemente im nm-Bereich können komplexe Kombinationen von mechanischen, optischen, elektrischen oder chemischen Eigenschaften in dreidimensionaler Bauweise mit funktionsorientiertem Charakter und somit höchst leistungsfähige polymere Werkstoffe geschaffen werden.

Die definierte Einstellung der molekularen Architektur zur Herstellung nanostrukturierter Polymerwerkstoffe hat weltweit in den letzten Jahren in Chemie, Physik und Werkstoffwissenschaft große Aufmerksamkeit erfahren. Die technische Beherrschung der Strukturausbildung in molekularen Dimensionen ermöglicht es, neuartige hochleistungsfähige Polymerwerkstoffe mit Eigenschaften herzustellen, die mit herkömmlichen Verfahren undenkbar sind.

Während in den letzten Jahren zahlreiche nanostrukturierte Polymerwerkstoffe bzw. Polymernanokomposite erfolgreich hergestellt und intensiv untersucht wurden, ist im Gegensatz dazu der generelle Zusammenhang zwischen der Struktur, den mechanischen Eigenschaften und den Deformationsprozessen nur in geringem Maß bekannt. Ein Beispiel hierfür ist, dass zurzeit eine Kombination zwischen erhöhter Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit nur bei wenigen Systemen von Polymernanokompositen bekannt ist. Um gezielt neue Materialien mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften zu kreieren bzw. bestehende Polymerkombinationen in ihrem Verformungsverhalten zu optimieren, ist neben der Kenntnis der übermolekularen Struktur der Polymermischungen vor allem das Verständnis der mikromechanischen Deformationsmechanismen und der daraus resultierenden makroskopisch messbaren mechanischen Eigenschaften der Ausgangsprodukte unerlässlich. Im Allgemeinen werden die Eigenschaften solcher heterogenen Werkstoffe und speziell die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wesentlich durch die Eigenschaften der Grenzflächen bzw. Grenzschichten mitbestimmt. Das heißt, wenn die Molekülarchitektur dieser Schicht durch eine Modifikation gezielt beeinflusst werden kann, können die Eigenschaften eines Polymerwerkstoffs zielgerichtet gesteuert werden. Die detaillierte Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf der Mikro- und Nanometerskala ist eine hochaktuelle Fragestellung in der Polymerforschung und lässt die Aufdeckung von Mechanismen zur Erzeugung neuartiger Polymerwerkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften erwarten.

Im Rahmen der vorliegenden Habilitationsschrift werden unterschiedliche Polymerwerkstoffsysteme ausführlich untersucht. Diese wurden mit verschiedenartigen organischen und anorganischen Modifikatorteilchen modifiziert, die sowohl unterschiedliche Längenskalen von Nano- bis Mikrometern als auch einen unterschiedlichen Habitus aufweisen:

- **0-dimensionale Füllstoffteilchen:** POSS¹-Moleküle
- **1-dimensionale Füllstoffteilchen:** MWCNT²
- **2-dimensionale Füllstoffteilchen:** Schichtsilikate
- **3-dimensionale Füllstoffteilchen:** Silika-Nanopartikel (SiO₂)

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Im Kapitel I werden Ergebnisse von bei klassischen heterogenen Polymerwerkstoffen auftretenden Zähigkeitsmechanismen in Bezug auf Verstärkungsmechanismen auf mikroskopischer Ebene beschrieben. Als Probenmaterialien dienten kommerzielle Produkte und Modellmaterialien verschiedener Firmen und Institute, wobei die Modifizierung mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Modifikatorpartikeln erfolgte. Ziele dieser Arbeit bestanden demnach (i) in der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Morphologie und den mikromechanischen Deformationsprozessen, (ii) in der Aufklärung und Beschreibung der ablaufenden zähigkeitssteigernden Mechanismen und (iii) darin, Kriterien zu finden, die es ermöglichen, die mechanischen Eigenschaften verschiedener schlagzähmodifizierter und teilchengefüllter Polymerwerkstoffe auf der Basis teilkristalliner Polymere durch zielgerichtete mikromechanische Deformationsprozesse zu kontrollieren. Im Vergleich dazu werden im Kapitel II die Verstärkungsmechanismen von Polymernanokompositen auf nanoskopischer bzw. molekularer Ebene diskutiert. Im ersten Teil von Kapitel II werden zunächst die Trends bei der Weiterentwicklung von Polymerwerkstoffen bzw. Polymernanokompositen auf der Basis der Nanotechnologie aufgezeigt, wobei das Konzept der Nanotechnologie, die Grundeffekte von Nanofüllstoffpartikeln und Einflüsse der Nanofüllstoffpartikelgeometrie auf die molekularen und nanomechanischen Verstärkungsmechanismen von Polymeren umfassend erläutert werden. Im zweiten Teil werden Resultate an neuartigen Polymernanokompositen, die sowohl durch Variation der Form der Nanopartikel als auch durch Optimierung der Phasenhaftung zwischen Polymermatrix und Nanopartikel gekennzeichnet sind, ausführlich dargestellt.

Des Weiteren werden im Kapitel III mittels des Elektrosplein-Verfahrens hergestellte Polymernanofasern, die unterschiedliche Nanofüllstoffpartikel enthalten, in die Diskussion einbezogen. Ein hervorragendes Merkmal dieses Verfahrens ist die Vermeidung der Agglomeration der Nanopartikel. Die unzureichende Dispergierung, d.h. das Auftreten von Agglomeraten, stellt den Hauptnachteil konventioneller Nanokomposite dar. Zuerst werden

¹ POSS: Polyhedral Oligosilsesquioxane

² MWCNT: multiwall carbon nanotube

die Grundlagen und der gegenwärtige Erkenntnisstand des Elektrosplein-Verfahrens aufgezeigt. Hauptziele dieses Kapitels bestehen zum einen in der quantitativen Analyse der Polymermorphologie abhängig von Typ, Form und Größe der Nanopartikel und zum anderen in der Aufklärung der bei den nanostrukturierten Polymerkomposit-Nanofasern auftretenden Verstärkungs- und Deformationsmechanismen in Nanodimensionen. Zur Untersuchung der elektrospleinnten Polymernanokomposit-Nanofasern werden einzelne Fasern *in situ* in einem konventionellen TEM (200 kV) gedehnt. Um Kriterien zur Weiterentwicklung neuer Polymerwerkstoffe, die auf elektrospleinnten Polymernanofasern als neuartige Verstärkungselemente basieren, abzuleiten, spielt dabei die Identifizierung der Spannungszustände in der Umgebung von Füllstoffteilchen und die Charakterisierung der Spannungsübertragungsmechanismen in der Polymermatrix eine entscheidende Rolle.

Hauptziel der Habilitationsschrift ist daher die quantitative Erfassung der bei mikro- und nanostrukturierten Polymerwerkstoffen, bei Polymerkompositen und bei Polymernanokomposit-Nanofasern auftretenden Grundmechanismen der Eigenschaftsmodifizierung, mit deren Hilfe makroskopische Eigenschaften vorausgesagt werden können. Dadurch soll es möglich werden, verallgemeinerungsfähige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen und Kriterien zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften für die Entwicklung neuer Polymerwerkstoffe zu formulieren.

Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen der Morphologie und den Deformationsmechanismen haben sich elektronenmikroskopische Methoden als sehr vorteilhaft erwiesen. Sie erlauben nicht nur eine Analyse der lokal vorliegenden Morphologie, sondern auch der durch diese Morphologie beeinflussten mikro- und nanomechanischen Mechanismen von Deformation und Bruch. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den *in situ*-Techniken zu, die eine direkte Erfassung der Deformationsprozesse an Dehnproben erlauben. Das gesamte Instrumentarium der *in situ*-Techniken, wie *in situ*-Rasterelektronenmikroskopie, *in situ*-Transmissionselektronenmikroskopie und *in situ*-Höchstspannungselektronenmikroskopie (1000 kV, in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle/Saale), konnte zur Untersuchung der Probenmaterialien genutzt werden.

I. Kontrolle der Zähigkeit von klassischen heterogenen Polymerwerkstoffen durch mikromechanische Mechanismen

1. Einleitung

Ein bedeutender Vorteil von Polymerwerkstoffen besteht in der Möglichkeit, die makroskopischen mechanischen Eigenschaften durch maßgeschneiderte Änderungen der Morphologie zu kontrollieren. Beispielsweise ist es Stand der Wissenschaft, die mechanischen Eigenschaften und dabei insbesondere die Schlagzähigkeit von Polymerwerkstoffen durch die Zugabe von Modifikatoren zur Polymermatrix zu verändern [1]. Die Einbringung von harten, anorganischen Partikeln in Polymere führt prinzipiell zu einem Anstieg der Steifigkeit und der thermischen Beständigkeit, während jedoch gleichzeitig oft eine Verringerung der Bruchdehnung zu verzeichnen ist [2–6]. Bei der Herstellung derartiger modifizierter Polymerwerkstoffe besteht das Ziel darin, eine Verbesserung aller mechanischen Eigenschaften zu erreichen, das heißt, Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit sollen in einem ausgewogenen Verhältnis optimiert werden. Die Zähigkeit ist dabei gleichzeitig die komplexeste und am schwierigsten zu kontrollierende Werkstoffeigenschaft, da sie durch viele morphologische und mikromechanische Parameter bestimmt wird [7–15]. Aus diesem Grund erfordert die Entwicklung von Polymerwerkstoffen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften eine umfangreiche Kenntnis der Zusammenhänge zwischen der Morphologie, den mikromechanischen Deformationsprozessen und den makroskopischen mechanischen Eigenschaften.

Um zähigkeitswirksame mikromechanische Prozesse aufzuzeigen und zu verstehen, wurden in den letzten Jahren umfangreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt. Durch die Zugabe von Modifikatoren, die in der Polymermatrix als Teilchen vorliegen, können beispielsweise plastische Deformationsprozesse der Matrix initiiert werden. Hierbei spielen die in der Nähe der Teilchen auftretenden und stark durch deren Morphologie beeinflussten lokalen Spannungsfelder eine besondere Rolle. Es ist allgemein akzeptiert, dass die Modifikatorpartikel in einer Polymermatrix während einer äußeren Belastung als Spannungskonzentratoren wirken und so den Spannungszustand im Werkstoff um sie herum beeinflussen, wodurch große plastische Deformationen in der Matrix induziert werden können, beispielsweise durch multiples Crazing [1,7,16], Scherfließen [17–19], Crazing mit Scherfließen [20–22], Kautschukpartikeldehnung und -aufreißen und Ablösen der Modifikatorpartikel [23–25]. In letzter Zeit haben die Prozesse der Mikrohohlraumbildung in

Modifikatorpartikel und Phasenablösungserscheinungen (Debonding) an der Grenzfläche zwischen Matrix und Teilchen als zähigkeitssteigernder Mechanismus eine zunehmende Aufmerksamkeit erlangt [8,26–39]. Es wurden viele experimentelle Studien durchgeführt, mit denen die Hohlrumbildung in Kautschukteilchen und die Kombination von Hohlrumbildung und Scherfließen bestätigt wurden. Es ist heutzutage weitgehend akzeptiert, dass die notwendige Bedingung für das Auftreten von Scherfließen zur Zähigkeitssteigerung die zuvor ablaufende Hohlrumbildung ist. Jedoch ist es noch nicht hinreichend geklärt, welchen Einfluss verschiedene Morphologien auf die mechanischen Eigenschaften von polymeren Blends haben.

2. Experimentelles

2.1. Materialien

Im Rahmen dieses Teils der Arbeit wurden verschiedene klassische Modifikationen teilkristalliner Polymere mit dem Ziel ausgewählt, die ablaufenden zähigkeitssteigernden mikromechanischen Deformationsprozesse aufzuklären (Abbildung I.-1). Dabei wurde hauptsächlich schlagzähmodifiziertes Polypropylen (PP) untersucht, das mit unterschiedlichen Kautschuktypen modifiziert wurde. Es wurde PP mit einem Ethylen-Propylen-Blockcopolymer (EPR) modifiziert, wobei der Ethylengehalt zwischen 6 Mol.-% und 20 Mol.-% variiert wurde. Diese Blends werden als so genannte Reaktorblends bezeichnet und in einem zweistufigen Polymerisationsprozess hergestellt, ähnlich denen, die in der Literatur [39,40] beschrieben wurden. Weiterhin wurden mechanische Blends untersucht, wobei zwei verschiedene Typen von Modifikatorpartikeln zum Einsatz kamen. Ein Blend enthielt 15 Vol.-% amorphe Ethylen-Propylen-Copolymer-Partikel (EPC), das andere wurde mit 20 Vol.-% Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) modifiziert. Des Weiteren wurden zwei Polymerkombinationen mit maleinsäureanhydrid-gepfropftem Styrol-block-(Ethylen-co-Butylen)-block-Styrol (SEBS-g-MA) als Verträglichkeitsvermittler untersucht. Dabei handelte es sich um PP (67,5 Vol.-%) modifiziert mit Polyamid 6 (PA 6, 30 Vol.-%) und 2,5 Vol.-% des genannten Verträglichkeitsvermittlers sowie um PP (72 Vol.-%) mit linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE, 18 Vol.-%) und 10 Vol.-% SEBS-g-MA. Zum Vergleich der Ergebnisse, die für schlagzähmodifiziertes PP erzielt wurden, wurden zusätzlich noch weitere heterogene Polymersysteme in die Untersuchungen einbezogen. Dabei handelt es sich um mit Butylacrylat (BA) schlagzähmodifiziertes Polyamid 66 (PA 66) sowie zwei teilchengefüllte Polymerkomposite: PP mit 10 Gew.-% $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Füllstoffteilchen und Polyethylen (PE) mit 7 Gew.-% SiO_2 -Teilchen.

2.2. Untersuchung der Morphologie

Zur Untersuchung der Morphologie wurden die nachfolgend beschriebenen drei Techniken angewendet:

- i) Die Kautschukphase der Proben wurde zunächst selektiv chemisch mit Chlorsulfonsäure, Osmiumtetroxid oder Rutheniumtetroxid kontrastiert. Anschließend wurden 0,1 µm dicke Ultradünnschnitte mittels Ultramikrotom bei einer Temperatur von -80°C hergestellt und mit einem konventionellen Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht.
- ii) Um größere Partikel sichtbar zu machen und somit Rückschlüsse auf die wahre Partikelgrößenverteilung zu ermitteln, wurden ebenfalls semidünne Schnitte mit Dicken bis zu einigen Mikrometern mittels Ultramikrotomie bei einer Temperatur von -80°C hergestellt und mit einem 1000 kV-Höchstspannungselektronenmikroskop (HEM) untersucht.
- iii) Sprödbbruchflächen wurden durch einen Bruch bei niedrigen Temperaturen erzeugt und mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, wobei ebenfalls hauptsächlich die größeren Partikel sichtbar gemacht werden können.

An REM-Aufnahmen von Sprödbbruchflächen und mittels computergestützter Bildanalyse wurden quantitative Morphologieanalysen mit dem Ziel der Bestimmung der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und des Teilchenabstandes (Zentrum–Zentrum) durchgeführt.

2.3. Untersuchung von makro- und mikromechanischen Deformationsprozessen

Zur Untersuchung von makroskopisch ablaufenden Deformationsprozessen wurden an Schulterstäben Zugversuche mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/min durchgeführt. Während dieser mechanischen Beanspruchung wurden die Prüfkörper lichtmikroskopisch untersucht. Für tiefergehende Informationen über die mikromechanischen Deformationsprozesse wurden an mittels Ultramikrotomie herauspräparierten Semi-Dünnschnitten mit Dicken von 0,5-2 µm *in situ*-Dehnversuche mit einem 1 MV-HEM sowie REM bei Raumtemperatur durchgeführt.

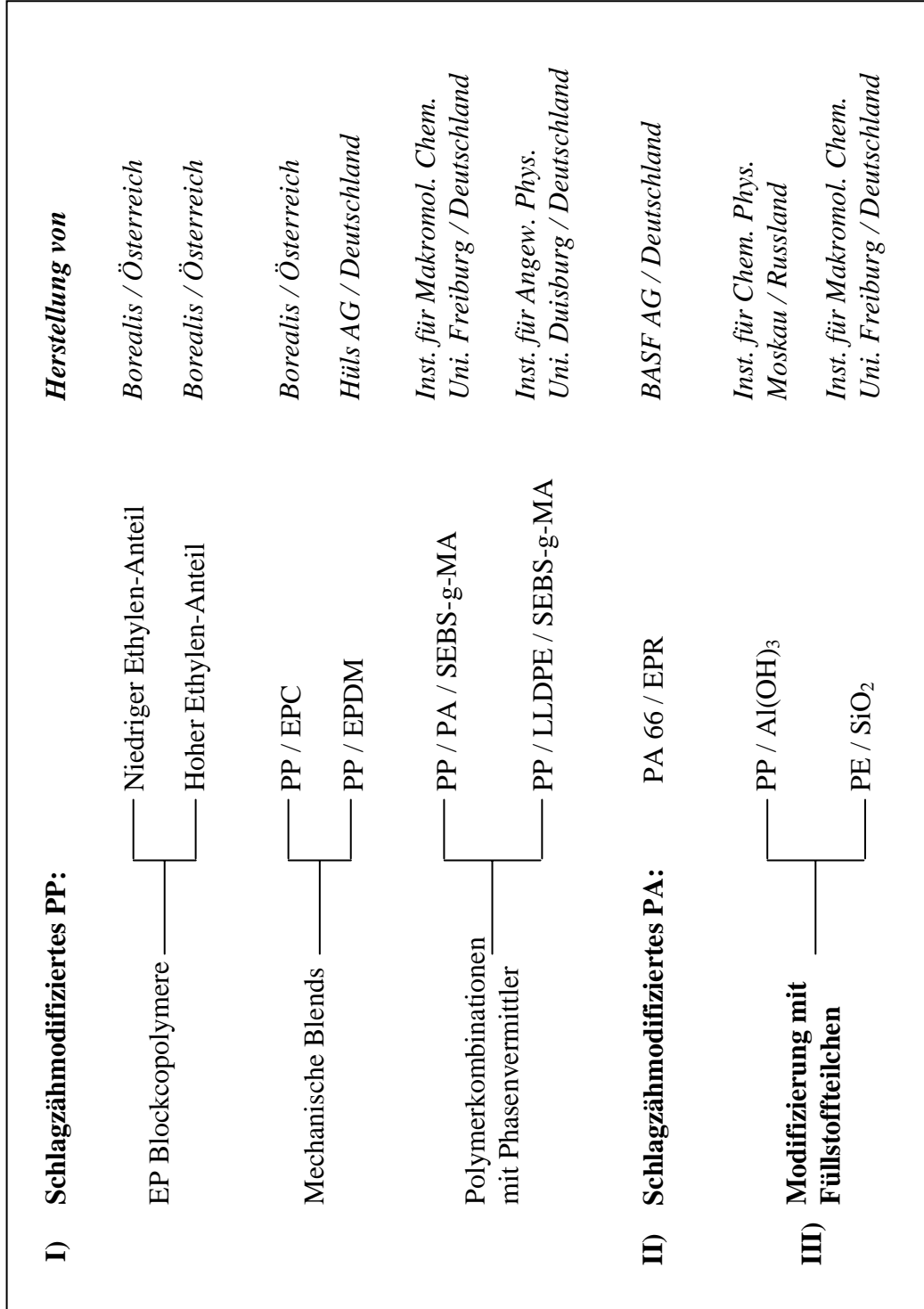


Abbildung I.-1: Untersuchte Polymersysteme

3. Ergebnisse

3.1. Morphologie

Abbildung I.-2a zeigt eine TEM-Aufnahme eines PP/EPR-Blockcopolymeren mit niedrigem Ethylengehalt (6 Mol.-%). Die Phasenstruktur entspricht einer Kern-Schale-Morphologie. Es können drei Phasen beobachtet werden: die Matrix des teilkristallinen PP mit Lamellen, eine strukturlose dunkle Grenzregion um die Teilchen bestehend aus einer amorphen Ethylen-Propylen-Kautschukphase sowie einem Einschluss in den Teilchen aus teilkristallinem PE.

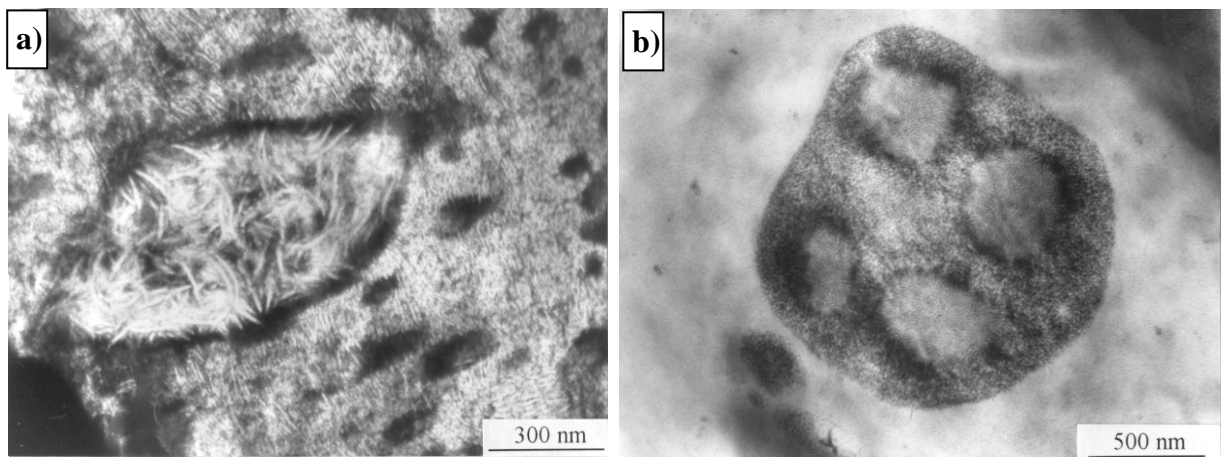


Abbildung I.-2: TEM-Aufnahmen von PP/EPR Blockcopolymeren; a) 6 und b) 21 Mol.-% Ethylen

In Abbildung I.-2b ist ein PP/EPR-Blockcopolymer mit einem Ethylengehalt von 21 Mol.-% dargestellt. Hier weisen die Modifikatorteilchen aus EPR einige PE-Einschlüsse auf, die von einer EP-Kautschukschale umgeben sind. Mit steigender Ethylenkonzentration werden die Teilchen größer und zeigen mehrere PE-Einschlüsse in einer EP-Kautschukphase. Abbildung I.-3a zeigt die typische Phasenstruktur eines PP/EPR-Blends. Die PP-Matrix besitzt eine sphärolithische Struktur mit radialer Orientierung der Lamellen; in dieser Matrix sind die Teilchen weitgehend homogen verteilt [41–44]. Die Modifikatorteilchen bestehen dabei aus dem amorphen EP-Copolymer ohne Schale und zeigen weder PE- noch PP-Lamellen [43,45]. In Abbildung I.-3b ist eine typische Phasenstruktur eines PP/EPDM-Blends zu erkennen. Da EPDM zwar eine geringe, aber nicht vernachlässigbare Kristallinität besitzt, sind innerhalb der Modifikatorteilchen einige Lamellen nachweisbar [7].

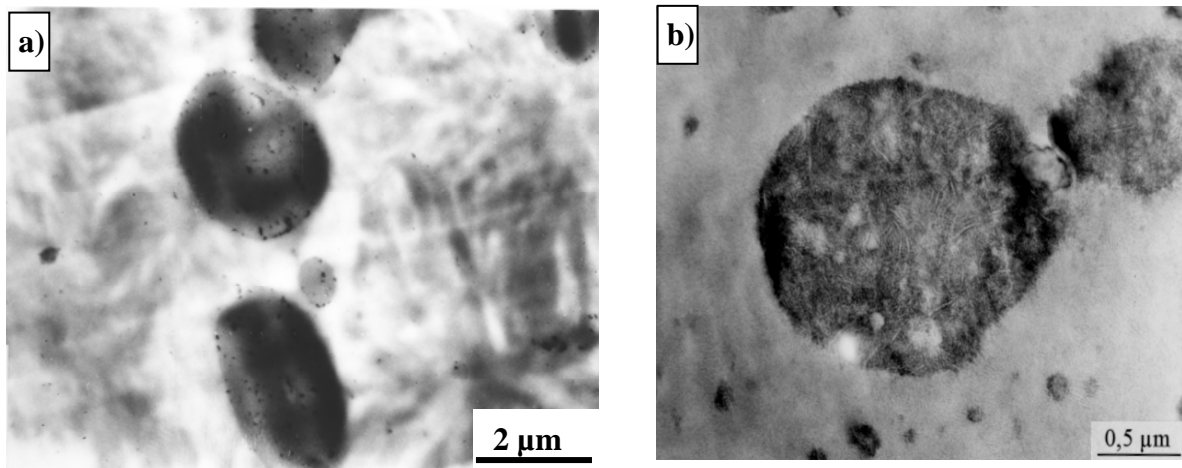


Abbildung I-3: TEM-Aufnahmen von Polymer-Blends; a) PP/EPC (Ethylen-Propylen-Copolymer) und b) PP/EPDM

In Abbildung I-4b ist im Vergleich dazu die Phasenstruktur eines PP/LLDPE/SEBS-g-MA-Blends dargestellt. Die Kompatibilisatorphase SEBS-g-MA kann an der Grenzfläche zwischen der Matrix und den aus PE-LLD bestehenden Teilchen nachgewiesen werden. Bei diesem Blend ist besonders hervorzuheben, dass die dispergierten Modifikatorteilchen in der Matrix teilweise in agglomerierter Form vorliegen. Die Phasenstruktur von PP/EPR-Blockcopolymeren, PP/PA/SEBS-g-MA und PP/LLDPE/SEBS-g-MA-Blends kann im Gegensatz zu der Salami-Struktur in High-Impact Polystyrol (HIPS) [46] als Mandu-Partikel-Struktur bezeichnet werden [47]. Diese Phasenstrukturtypen gehören zu den ternären Systemen, bei denen heterogene und in der Matrix dispergierte Modifikatorteilchen auftreten, deren teilkristalline Einschlüsse (Lamellen) von einer amorphen Schale umgeben sind.

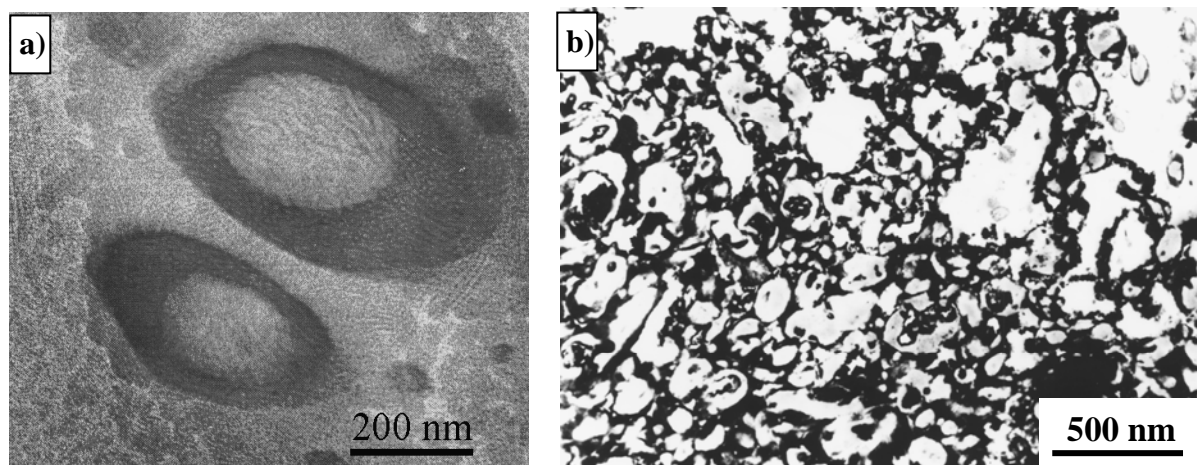


Abbildung I-4: TEM-Aufnahmen von Polymerblends; a) PP/PA/SEBS-g-MA und b) PP/LLDPE/SEBS-g-MA

Die TEM-Aufnahme in Abbildung I.5a zeigt die typische Phasenstruktur des PA66/BA-Blends. Die Modifikatorteilchen sind relativ fein in der PA66-Matrix verteilt. In den Bildern I.5b und 5c sind HEM-Aufnahmen der Polymer-Füllstoff-Komposite dargestellt. In PP/Al(OH)₃ (Abbildung I.5b) sind die Füllstoffteilchen ebenfalls relativ fein verteilt, während für die anorganischen SiO₂-Partikel in der PE-Matrix (Abbildung I.5c) keine feine Teilchenverteilung festzustellen ist. Die Teilchen selbst haben eine nahezu monomodale Teilchengrößenverteilung mit Teilchengrößen von ca. 250 nm. Es kommt aber zur Agglomeration der SiO₂-Partikel, wobei die Agglomeratgrößen im Bereich von 10 bis 50 µm liegen.

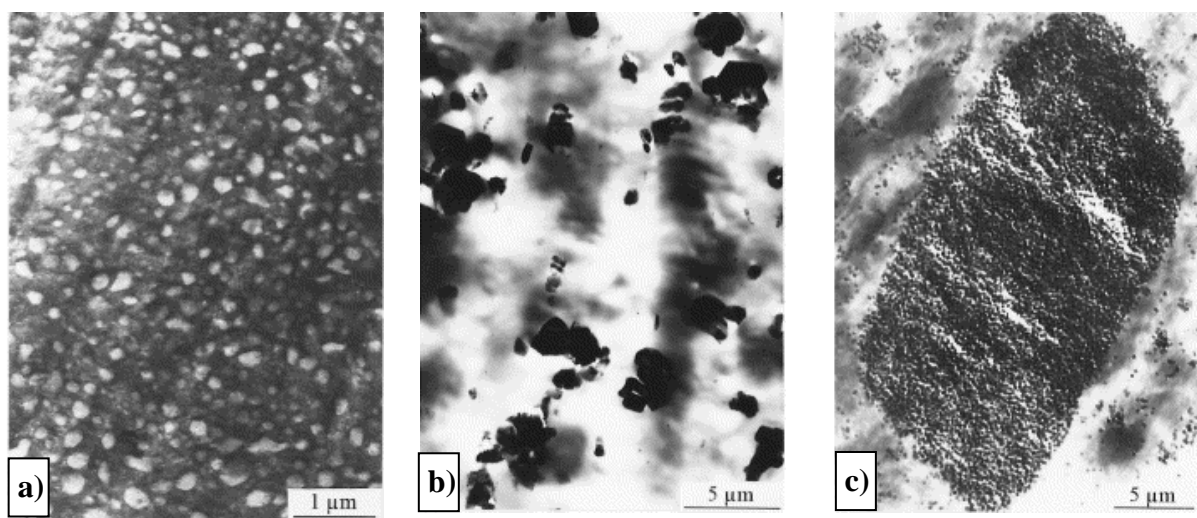


Abbildung I.-5: Phasenmorphologie a) eines PA/BA-Blends (TEM), b) eines PP/Al(OH)₃-Komposites und c) eines PE/SiO₂-Komposites (beide HEM)

3.2. Charakterisierung der mikromechanischen Deformationsprozesse und Darstellung der schematischen Modelle für Zähigkeitsmechanismen

Aufgrund der morphologischen Untersuchungen werden zur Charakterisierung mikromechanischer Deformationsprozesse zwei unterschiedliche Standardtypen von polymeren Blends klassifiziert: zum einen das binäre System, bei dem die Kautschukpartikel nur eine Phase aufweisen, zum anderen das ternäre System, bei dem die Modifikatorphase aus mehreren Phasen besteht.

Nachfolgend sollen nun die charakteristischen Deformationsstrukturen, die mittels *in situ*-HEM-Versuchen an ausgewählten Blends charakterisiert wurden, und die zugehörigen schematischen Modelle der zähigkeitssteigernden mikromechanischen Deformationsprozesse

im Detail diskutiert werden. Dabei werden die mikromechanischen Deformationsprozesse in Verbindung mit der jeweiligen Phasenstruktur in Form eines 3-Stufen-Mechanismus beschrieben, der für die einzelnen Blendsysteme entsprechend angepasst wurde.

3-Stufen-Mechanismus

- ***Stufe 1: Spannungskonzentration***

Aufgrund der unterschiedlichen elastischen Eigenschaften von Matrix und Modifikatorpartikel wirken Letztere als Spannungskonzentratoren. Die Spannungskonzentrationen führen zur Ausprägung eines mehrachsigen Spannungszustandes in den Kautschukpartikeln und zu deren Ausdehnung.

- ***Stufe 2: Hohlraum- und Scherbandbildung***

Durch die Spannungskonzentration kommt es zu einem weiter ausgeprägten hydrostatischen oder mehrachsigen Spannungszustand innerhalb der Teilchen, woraus Hohlraumbildung in den Teilchen oder Phasenablösung an der Grenzschicht zwischen Matrix und Teilchen resultiert. Das kontinuierliche Wachstum der Hohlräume ist gleichzeitig mit zunächst schwach ausgeprägten Scherbändern in der Polymermatrix zwischen den Hohlräumen verbunden. Diese Scherbänder liegen in einem Winkel von 45° zur Hauptbeanspruchungsrichtung.

- ***Stufe 3: Induzierung von Scherfließen***

Mit dem durch Ablösungserscheinungen initiierten Auftreten der Hohlräume ist unter Umständen eine lokale Verringerung der Spannung in deren Umgebung verbunden, was mit einem Anstieg der Scherkomponente einhergeht. Dadurch wird die Fließspannung verringert. Als eine Folge davon kommt es zu einer Induzierung von beträchtlichem Scherfließen der Matrix.

I) Ternäre Blendsysteme

a) Einfacher Kavitationsprozess

In Abbildung I.-6 sind auf der linken Seite typische Deformationsstrukturen in PP/EPR-Blockcopolymeren mit einem geringen Anteil an Ethylen sowie in PP/PA/SEBS-g-MA-Blends dargestellt. Die rechte Seite der Abbildung zeigt darüber hinaus ein schematisches Modell der mikromechanischen Deformationsprozesse. Wie bereits erwähnt, weisen die Modifikatorpartikel in diesen Blends eine Kern-Schale-Struktur mit nur einem Einschluss auf und sind relativ fein in der Matrix verteilt. Die Schalen-Phase, die im Fall der PP/PA/SEBS-g-

MA-Blends aus einer amorphen Triblock-SEBS-g-MA-Phase besteht, erhöht die Grenzflächenadhäsion zwischen dem Kern und der Matrix.

In einem frühen Stadium der Deformation werden die Modifikatorteilchen aufgrund der Spannungskonzentration um sie herum leicht in Richtung der Zugbeanspruchung verformt. Wenn die Spannung dann einen kritischen Wert erreicht, tritt Hohlrumbildung in Form von einzelnen Kavitäten ohne Fibrillen in der Grenzschicht zwischen Matrix und Teilchen auf. Dieser Prozess hängt wesentlich von den Eigenschaften der Kautschukschale ab. Bei dem PP/EPR-Blockcopolymer tritt die Hohlrumbildung in der EP-Kautschukschicht auf (Abbildung I.-6a).

Im Gegensatz zu dem PP/EPR-Blendsystem werden in dem PP/PA/SEBS-g-MA-Blend an der Grenzfläche zwischen PA-Teilchen und PP-Matrix Fibrillen gebildet. Diese Fibrillen erscheinen in den Polregionen der Modifikatorteilchen und sind in der Richtung der von außen angelegten Beanspruchung ausgerichtet. Es ist zu bemerken, dass diese fibrillierte Kavitation vorzugsweise an großen Partikeln beginnt und dann bei steigender Spannung zu kleineren Teilchen in der Umgebung übergeht (Abbildung I.-6b). Die Voraussetzung für diese Art der Kavitation ist eine relativ starke Phasenadhäsion zwischen den PA-Teilchen und der Matrix. In Verbindung mit der fortschreitenden Hohlrumbildung und dem kontinuierlichen Wachstum der Hohlräume selbst werden in den Matrixligamenten Scherbänder ausgeprägt. Wenn der Prüfkörper weiterhin gedehnt wird, kommt es in der dritten Stufe des Deformationsprozesses zum Scherfließen im gesamten Volumen. Bei dem PP/EPR-Blockcopolymer vergrößern sich die Hohlräume mit zunehmender Dehnung, während bei den PP/PA/SEBS-g-MA-Blends die Fibrillen an der Grenzfläche versagen (Abbildung I.-6c).

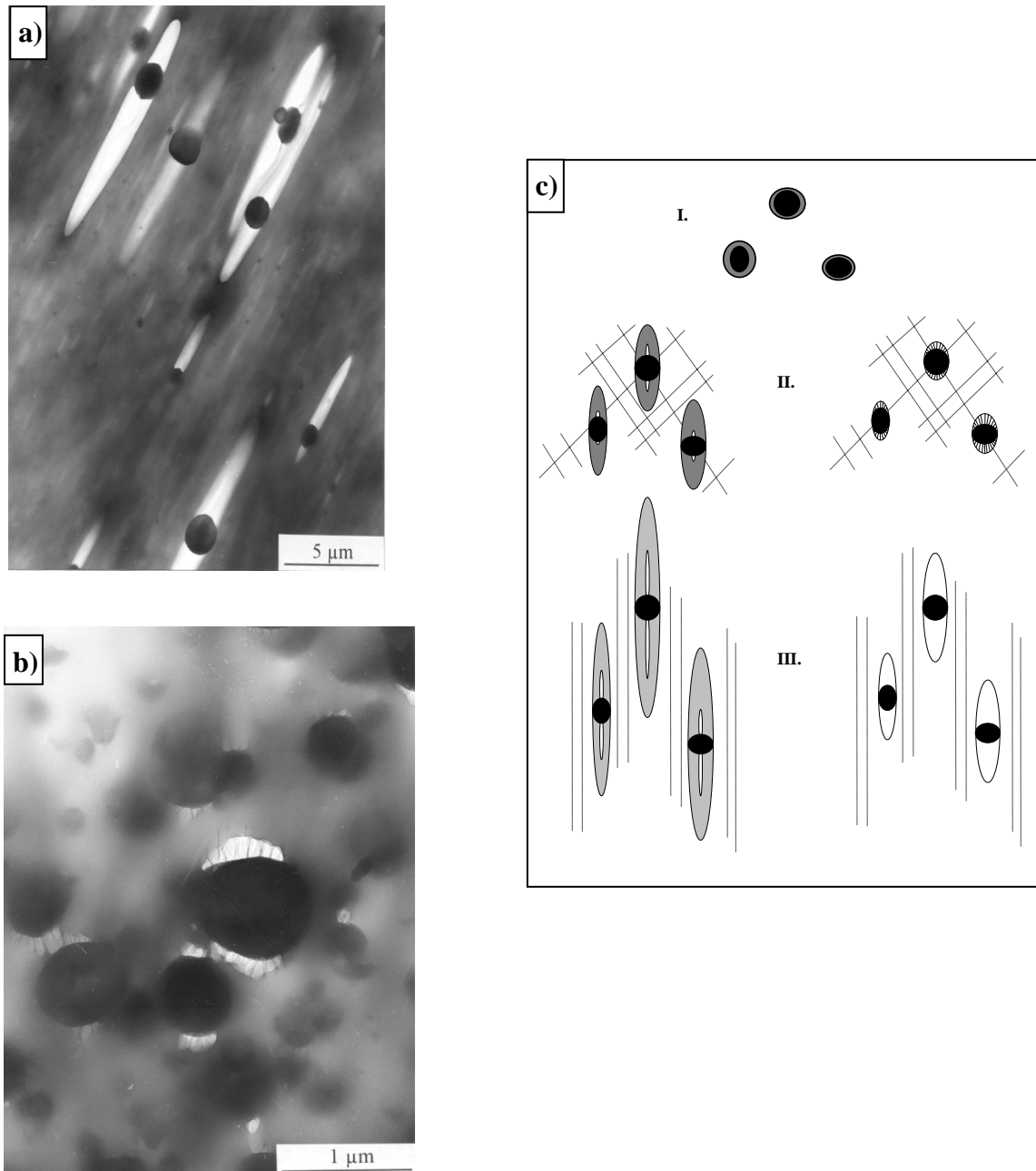


Abbildung I-6: Charakteristische Deformationsstrukturen; a) PP/EPR-Blockcopolymer mit 6 Mol.-% Ethylen, b) PP/PA/SEBS-g-MA-Blend. c) Schematisches Modell des Einfach-Kavitationsprozesses

b) Multipler Kavitationsprozess

In Abbildung I-7a ist eine HEM-Aufnahme eines gedehnten Dünnschnittes aus einem Ethylen-Propylen-Blockcopolymer mit hohem Ethylengehalt dargestellt. Die Modifikator-teilchen dieses Systems enthalten mehrere Einschlüsse innerhalb einer Kautschukschale. Die Deformationsstruktur ist durch gut ausgebildete Fibrillen geprägt und ähnelt einer crazeartigen Verformungsstruktur. Es ist klar ersichtlich, dass die Hohlrumbaue

hauptsächlich innerhalb der plastisch sehr stark verformten EPR-Teilchen und dort an der Grenzfläche der PE-Einschlüsse auftritt.

Im System PP/LLDPE/SEBS-g-MA wirkt der Verträglichkeitsvermittler SEBS-g-MA sehr effektiv hinsichtlich der Dispergierung der Teilchen und auch der Verbesserung der Grenzflächenhaftung, was sich in einer Verringerung der Teilchengröße widerspiegelt. Trotzdem bilden die fein verteilten sehr kleinen LLDPE-Partikel Agglomerate. Die Deformationsstruktur (siehe Abbildung I.-7b) ist gekennzeichnet durch zahlreiche Hohlräume und eine plastisch deformierte Matrix zwischen den Hohlräumen. Die Hohlräume sind dabei homogen in der Matrix verteilt. Während des Verformungsprozesses wirken die Agglomerate ebenso als Modifikatorteilchen wie ein einzelnes wohl separiertes Modifikatorteilchen, das aus einer Kautschukschale mit mehreren Einschlüssen besteht, weshalb in der Umgebung derartiger Agglomerate zahlreiche Hohlräume beobachtet werden können.

In Abbildung I.-7c wird schematisch der mikromechanische Deformationsprozess in ternären Blends verdeutlicht. In der ersten Stufe des Deformationsprozesses findet die Spannungskonzentration um die Modifikatorteilchen statt, die zweite Stufe ist gekennzeichnet durch die Bildung von Mikrohohlräumen um die Einschlüsse in der plastisch verformten Kautschukschale. Gleichzeitig bilden sich in der Matrix zwischen den Modifikatorteilchen Scherbänder aus. In der dritten Stufe beginnt in dem Moment, in dem sich die Hohlräume gegenseitig beeinflussen, das Scherfließen der Matrix. Wenn die Spannung weiter erhöht wird, werden die Hohlräume größer, was mit einer Beschleunigung des Scherfließens der Matrix gekoppelt ist.

II) Binäre Blendsysteme

a) Einfacher Kavitationsprozess

Die Deformationsstrukturen eines PA/BA-Blends werden in Abbildung I.-8a verdeutlicht, in der eine HEM-Aufnahme eines *in situ*-Deformationsprozesses eines entsprechenden Dünnschnittes dargestellt ist. Die Modifikatorteilchen bestehen aus amorphem Butylacrylat ohne Schale und sind dicht in der Matrix dispergiert. Wird die plastisch deformierte Probe bei niedriger Vergrößerung betrachtet, erscheinen bandartige Deformationsstrukturen. Innerhalb dieser Deformationsbänder sind zahlreiche Hohlräume sowie sehr stark deformierte Modifikatorteilchen sichtbar. Die Hohlraumbildung tritt innerhalb der plastisch gedehnten Modifikatorteilchen nach Erreichen einer kritischen Dehnung der Probe auf. Es soll hier

besonders darauf hingewiesen werden, dass die Schnittpunkte der einzelnen Deformationsbänder in der Nähe größerer Teilchen auftreten. Es wird angenommen, dass sich die Deformationsbänder während zunehmender Beanspruchung beim Auftreffen auf größere Partikel verzweigen können und sich im weiteren Verlauf in Richtung der benachbarten Teilchen unter einem bestimmten Winkel ausbreiten.

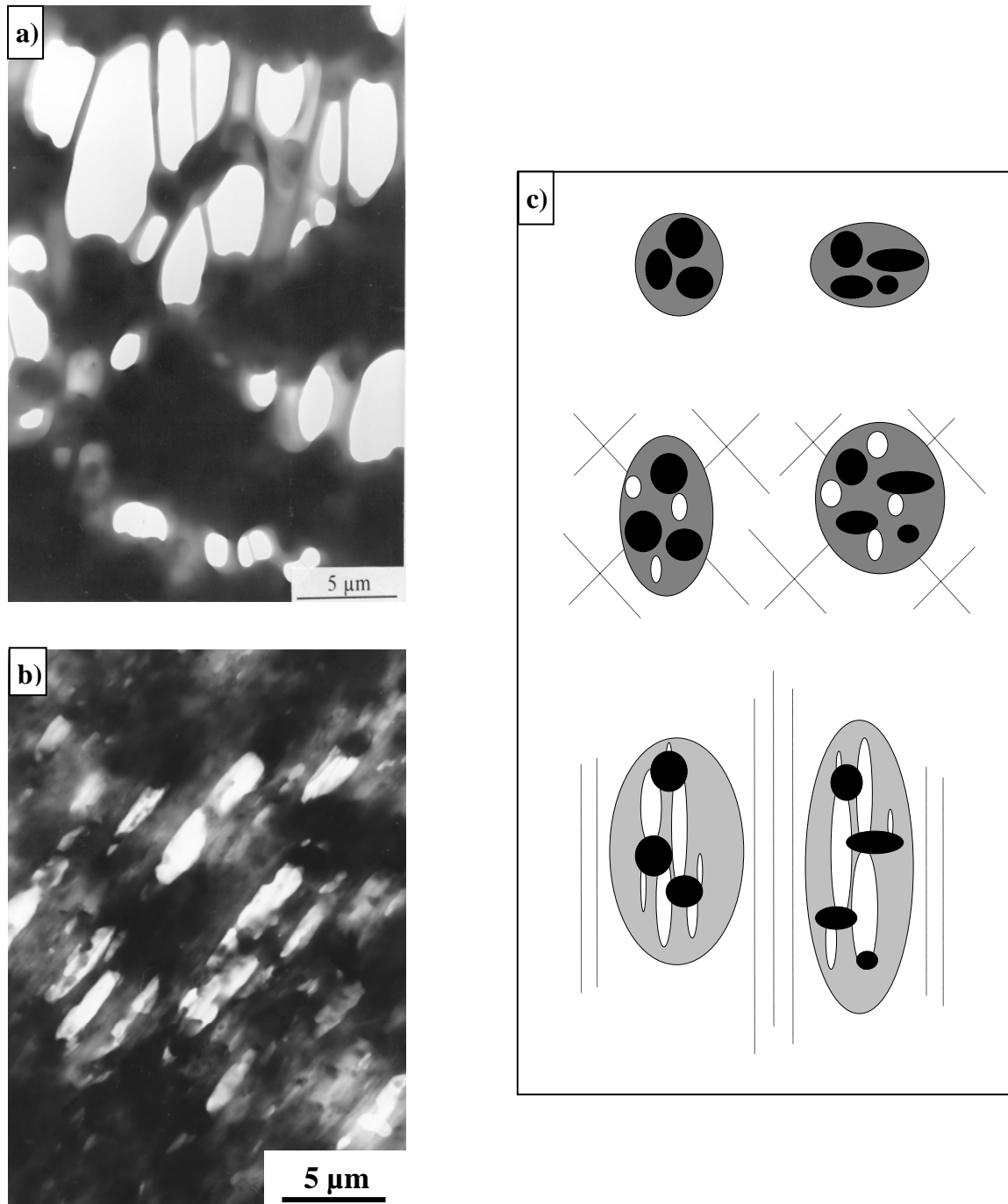


Abbildung I.-7: Charakteristische Deformationsstrukturen; a) PP/EPR-Blockcopolymer mit 21 Mol.-% Ethylen und b) PP/LLDPE/SEBS-g-MA-Blend. c) Schematisches Modell des Mehrfach-Kavitationsprozesses

Der mikromechanische Deformationsprozess eines einfachen Kavitationsprozesses ist schematisch in Abbildung I.-8b dargestellt. In der ersten Stufe tritt eine Spannungskonzentration um die Modifikatorpartikel auf, ähnlich wie in anderen Blends. In der zweiten Stufe werden die Partikel leicht gedehnt, wobei sich Mikrohohlräume bilden. Mit der Hohlrumbildung innerhalb der Partikel geht gleichzeitig die Formation von Scherbändern in der Matrix zwischen den Partikeln einher. Wenn die Dehnung weiter erhöht wird, werden die Hohlräume zunehmend vergrößert und die Matrix wird weiter durch Scherfließen deformiert.

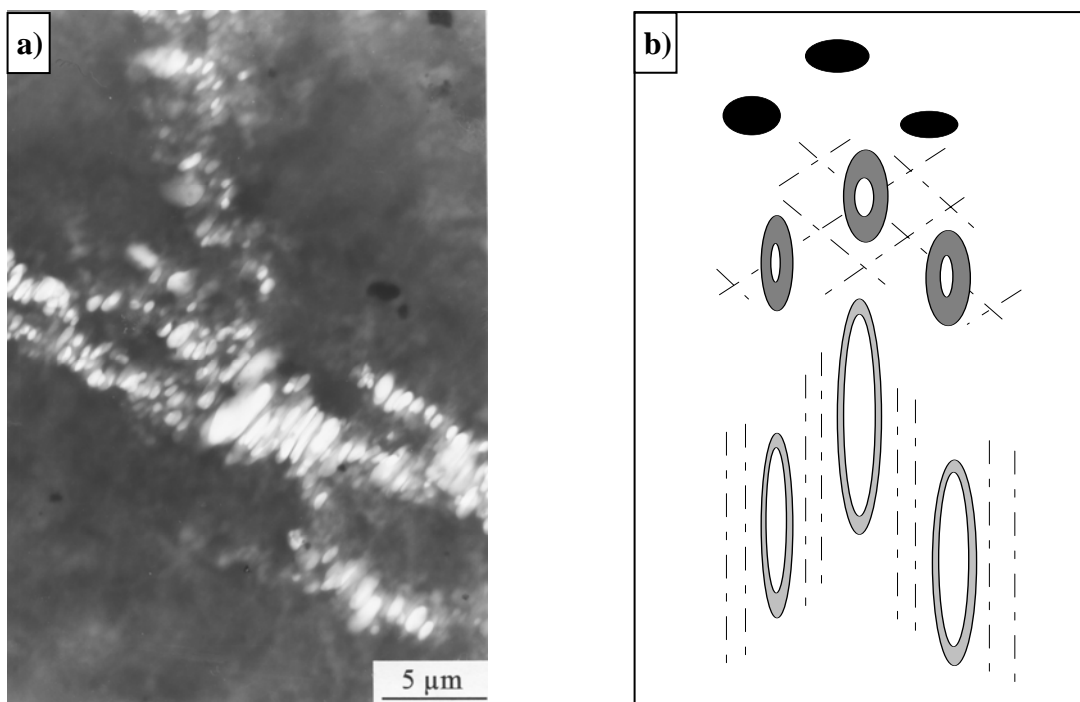


Abbildung I.-8: a) charakteristische Deformationsstruktur in einem PA/BA-Blend und
b) schematisches Modell des Kavitationsprozesses

b) Einfacher Phasenablösungsprozess

In Abbildung I.-9a ist die typische Deformationsstruktur eines PP/EPC(Ethylen-Propylen-Copolymer)-Blends während eines *in situ*-Zugversuches im HEM dargestellt. Dabei ist eine große Anzahl von Hohlräumen auf beiden Seiten der Partikel sichtbar, die parallel zur Richtung der wirkenden äußeren Spannung auftreten. Im Fall von teilchengefüllten Polymerkompositen wie PP/Al(OH)₃ können die anorganischen Partikel während des makroskopischen Deformationsprozesses aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit selbst nicht deformiert werden, wirken jedoch als Spannungskonzentratoren unter einer äußeren Spannung. Aufgrund einer geringen Adhäsion zwischen den Al(OH)₃-Partikeln und

der Matrix kann dann leicht ein Phasenablösungsprozess an den Polen der festen Teilchen stattfinden (siehe Abbildung I.-9b).

In Abbildung I.-9c ist dieser einfache Ablösungsprozess schematisch dargestellt, der folgendermaßen zusammengefasst werden kann: In der ersten Stufe der Beanspruchung tritt eine Spannungskonzentration in der Nähe der Teilchen auf. In solchen teilchengefüllten Systemen wie PP/Al(OH)₃ liegen die maximalen Spannungskonzentrationen in den Polregionen der Teilchen. Wenn die Phasenhaftung zwischen Teilchen und Matrix unzureichend ist, tritt beim Erreichen einer kritischen Spannungskonzentration Hohlraumbildung durch die Ablösung der Polymermatrix von der Teilchenoberfläche in den Polregionen der Teilchen auf. Diese Hohlräume liegen parallel zur äußeren Beanspruchungsrichtung. Außerdem werden in einem zweiten Stadium der Deformation Scherbänder in der Matrix ausgebildet. Im Endstadium des Deformationsprozesses wird in Verbindung mit dem Phasenablösungsprozess die Matrix während eines Scherfließprozesses fadenförmig zwischen den Füllstoffteilchen ausgezogen.

c) Ablösungsprozess mit Fibrillenbildung

In Abbildung I.-10 sind die typische Deformationsstruktur und das schematische Modell des mikromechanischen Deformationsprozesses eines PP/EPDM-Blends dargestellt. Es können zahlreiche stark plastisch deformierte EPDM-Teilchen und Hohlraumbildung um sie herum beobachtet werden (Abbildung I.-10a). Im ersten Stadium des Deformationsprozesses tritt zunächst wieder die Spannungskonzentration um die Teilchen auf. Beim Beginn der plastischen Verformung werden die EPDM-Partikel gemeinsam mit der Matrix geringfügig in der Richtung der von außen angelegten Spannung gedehnt. Wenn die Dehnung ein kritisches Maß erreicht, treten Ablösungsprozesse um die Teilchen herum. Aufgrund einer begrenzt vorhandenen Phasenadhäsion werden Fibrillen an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix ausgebildet. Gleichzeitig mit dem Auftreten von Hohlräumen bilden sich Scherbänder zwischen den verformten Modifikatorpartikeln bzw. den Hohlräumen. Auf diese Weise kann die von außen wirkende Energie in der Matrix dissipiert werden ähnlich wie bei der Crazebildung in amorphen Polymeren.

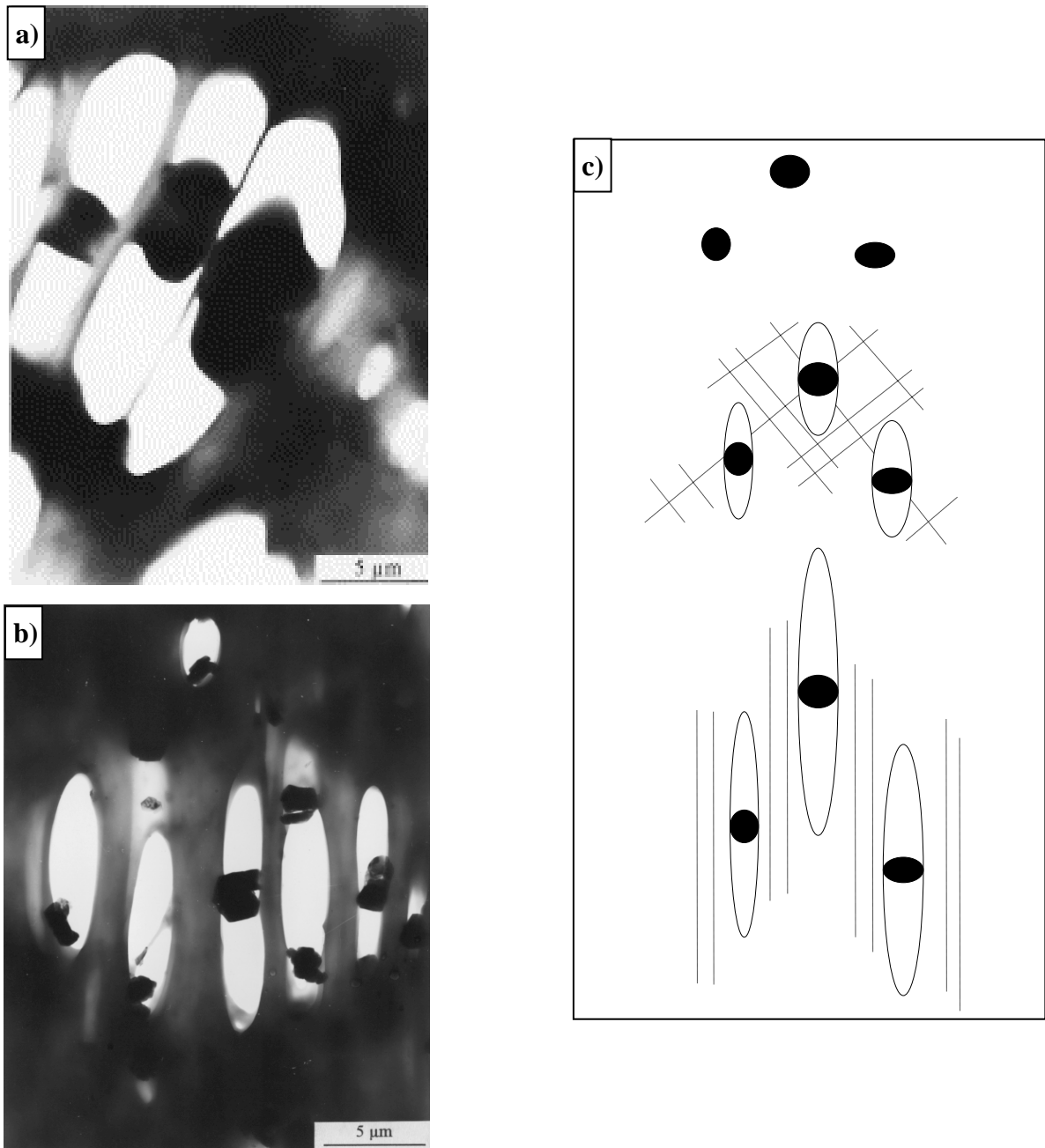


Abbildung I.-9: Charakteristische Deformationsstrukturen; a) PP/EPC-Blend und b) PP/Al(OH)₃-Komposit. c) Schematisches Modell des einfachen Phasenablösungsprozesses

Der mikromechanische Deformationsprozess lässt sich dem Teilchen-Brückenbildungs-Mechanismen zuordnen [15,16]. Oberhalb einer spezifischen Dehnung der Probe kommt es zum Versagen der Fibrillen, wobei dieser Prozess in den Polregionen der Teilchen beginnt und sich in Richtung des Äquators der gedehnten EPDM-Teilchen fortsetzt. Letztendlich verbleiben nur wenige Fibrillen im äquatorialen Bereich. Im letzten Beanspruchungsstadium tritt zunehmend Scherfließen der Matrix auf.

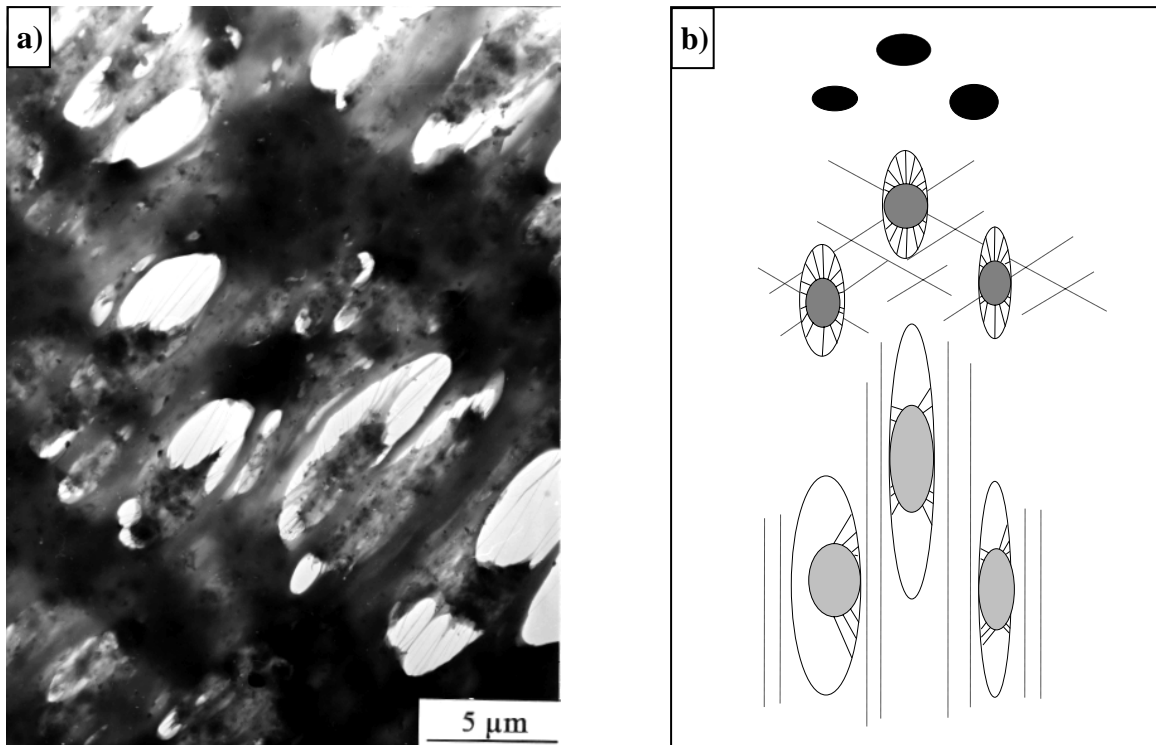


Abbildung I.-10: a) charakteristische Deformationsstruktur in einem PP/EPDM-Blend und
b) schematisches Modell des fibrillierten Phasenablösungsprozesses

d) Mehrfach-Ablösungsprozess

Die Deformationsstruktur eines Polymerkomposites mit 7 Gew.-% SiO_2 als Füllstoffteilchen ist in Abbildung I.-11 dargestellt. Es ist deutlich sichtbar, dass die Füllstoffagglomerate äquatorial aufgerissen sind und dass die Matrixbereiche in der Umgebung dieser aufgerissenen Agglomerate stark plastisch in Richtung der wirkenden Spannung verformt sind (Abbildung I.-11b). Für den Fall, dass der Füllstoff Agglomerate bildet, spielen diese eine andere Rolle während des Deformationsprozesses als wenn er gut separiert in der Matrix vorliegen würde. Obwohl die Agglomerate selbst aus zahlreichen kleinen und festen Füllstoffteilchen bestehen, agieren sie als Ganzes während der Verformung ähnlich Kautschukpartikeln. Beim Beginn des Deformationsprozesses tritt in der Äquatorialregion der Agglomerate eine Spannungskonzentration auf, die eine Initiierung plastischer Verformung nach sich zieht. Eine ungenügende Phasenhaftung zwischen Füllstoff und Matrix erleichtert nachfolgende Ablösungsprozesse. Darüber hinaus ist der Teilchenabstand in den Agglomeraten so klein, dass die ggf. vorhandenen Matrixstege zwischen den Teilchen während der Verformung der Hohlräume bereits fibrilliert werden. Daraus resultierend tritt eine crazartige Deformationsstruktur innerhalb der deformierten Agglomerate auf. Bei weiter

steigender Dehnung versagen die Fibrillen dann in der Äquatorialregion der Agglomerate (transpartikulärer Bruch) und die Matrix wird weiter plastisch deformiert.

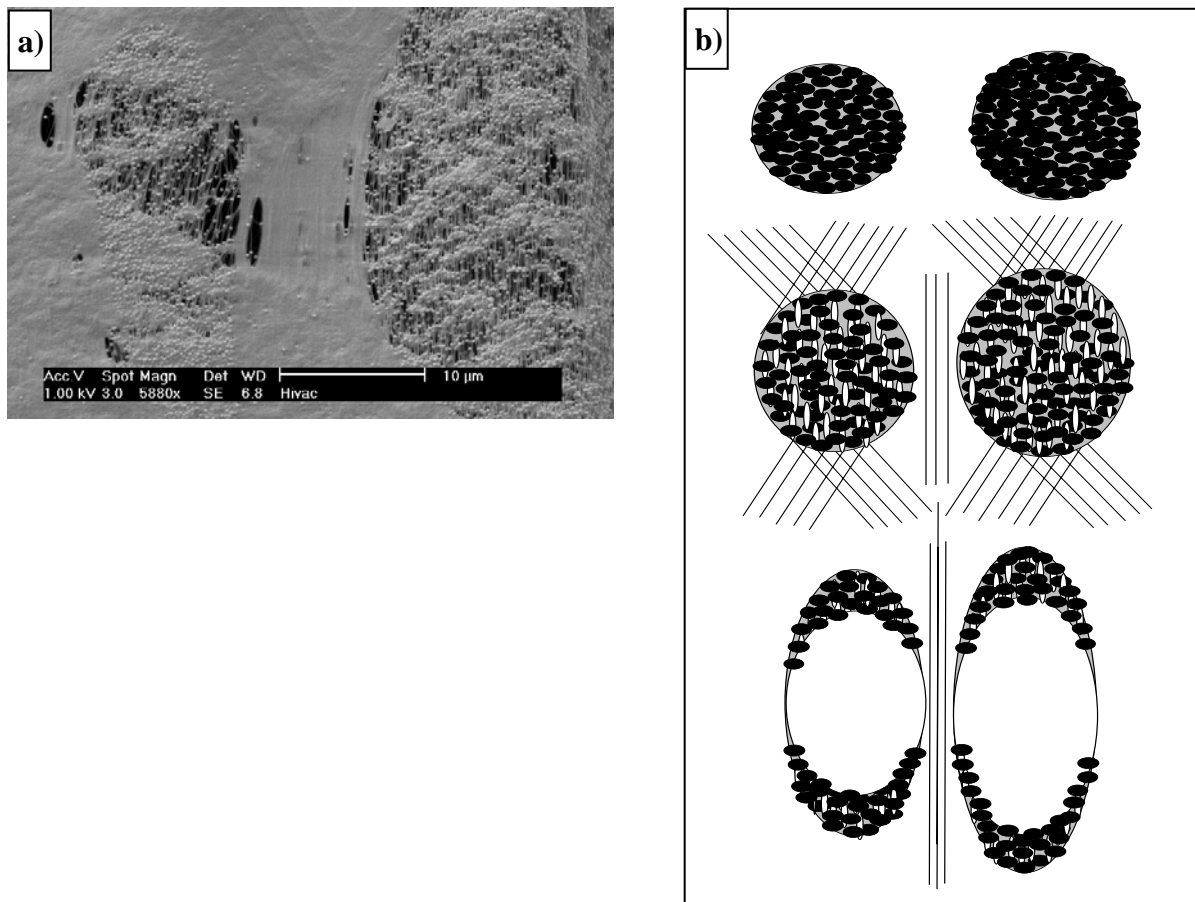


Abbildung I.-11: a) charakteristische Deformationsstruktur in einem PE/SiO₂-Komposit und
b) schematisches Modell des Mehrfach-Phasenablösungsprozesses

4. Zusammenfassende Wertung der Deformationsprozesse

Im vorliegenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die zähigkeitssteigernden Mechanismen, die in verschiedenen Blendsystemen auftreten, entscheidend durch die Phasenstruktur der Modifikatorteilchen beeinflusst werden, was letztendlich auch in unterschiedlichen mikromechanischen Deformationsprozessen resultiert. Die Hohlrumbildung ist zur Initiierung der plastischen Verformung notwendig und kann entweder durch Kavitation an der Grenzfläche oder im Inneren der Teilchen oder durch Ablösung an der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix bedingt sein. Hinsichtlich Energiedissipation und Spannungszuständen ist in Abbildung I.-12 der Deformationsverlauf unter einachsiger Zugbeanspruchung schematisch dargestellt. Die ablaufenden Deformationsprozesse werden dabei zwei verschiedenen Regionen zugeordnet: der elastisch deformierten und der plastisch deformierten Region.

Wird die Probe einer einachsigen Zugbeanspruchung unterworfen, konzentriert sich die Spannung an den Modifikatorteilchen. Aufgrund von Unterschieden der Querkontraktionszahl und des Moduls von Teilchen und Matrix kommt es zur maximalen Spannungskonzentration entweder am Äquator oder an den Polen der Teilchen (senkrecht bzw. parallel zur äußeren Spannung). Diese Spannungskonzentration initiiert eine mehrachsige Spannung mit einer hydrostatischen Komponente in der Probe. Damit kommt es lokal zum Übergang vom einachsigen zum mehrachsigen Spannungszustand, welcher eine Volumenvergrößerung innerhalb der Kautschukpartikel oder in der Umgebung fester Füllstoffpartikel zur Folge hat. Auf diese Weise wird ein Teil der von außen in die Probe eingebrachten Energie E_D dissipiert.

Bis zum Zeitpunkt des Auftretens der maximalen mehrachsigen Spannung kommt es in der Probe zur Mikrohohlraumbildung, die je nach Modifikatortyp entweder durch Kavitations- oder durch Ablösungsprozesse bedingt ist. Die Initiierung der Mikrohohlraumbildung ist mit der Aufwendung eines zusätzlichen Energiebetrages E_H verbunden. Durch die Entstehung der Mikrohohlräume in der Probe kommt es zu einer Änderung des Spannungszustandes in den Matrixstegen zwischen den Hohlräumen von einem mehrachsigen zu einem überwiegend bi- oder einachsigem Spannungszustand, d.h., die hydrostatische Spannungskomponente wird wieder reduziert.

Der Spannungszustand ist weiterhin maßgeblich für die Initiierung der Scherbänder verantwortlich. Die Mikrohohlräume vergrößern sich stufenweise in Richtung der von außen wirkenden Spannung und der daraus resultierenden zunehmenden Dehnung der Probe. Durch das Wachstum der Hohlräume wird die mehrachsige Spannung zunehmend verringert, wodurch die plastische Deformation der Matrixligamente beträchtlich beschleunigt wird. Für diese Prozesse wird die Energie E_{HW} für Hohlraumwachstum sowie die Energie E_M für die plastische Deformation des Matrixmaterials dissipiert.

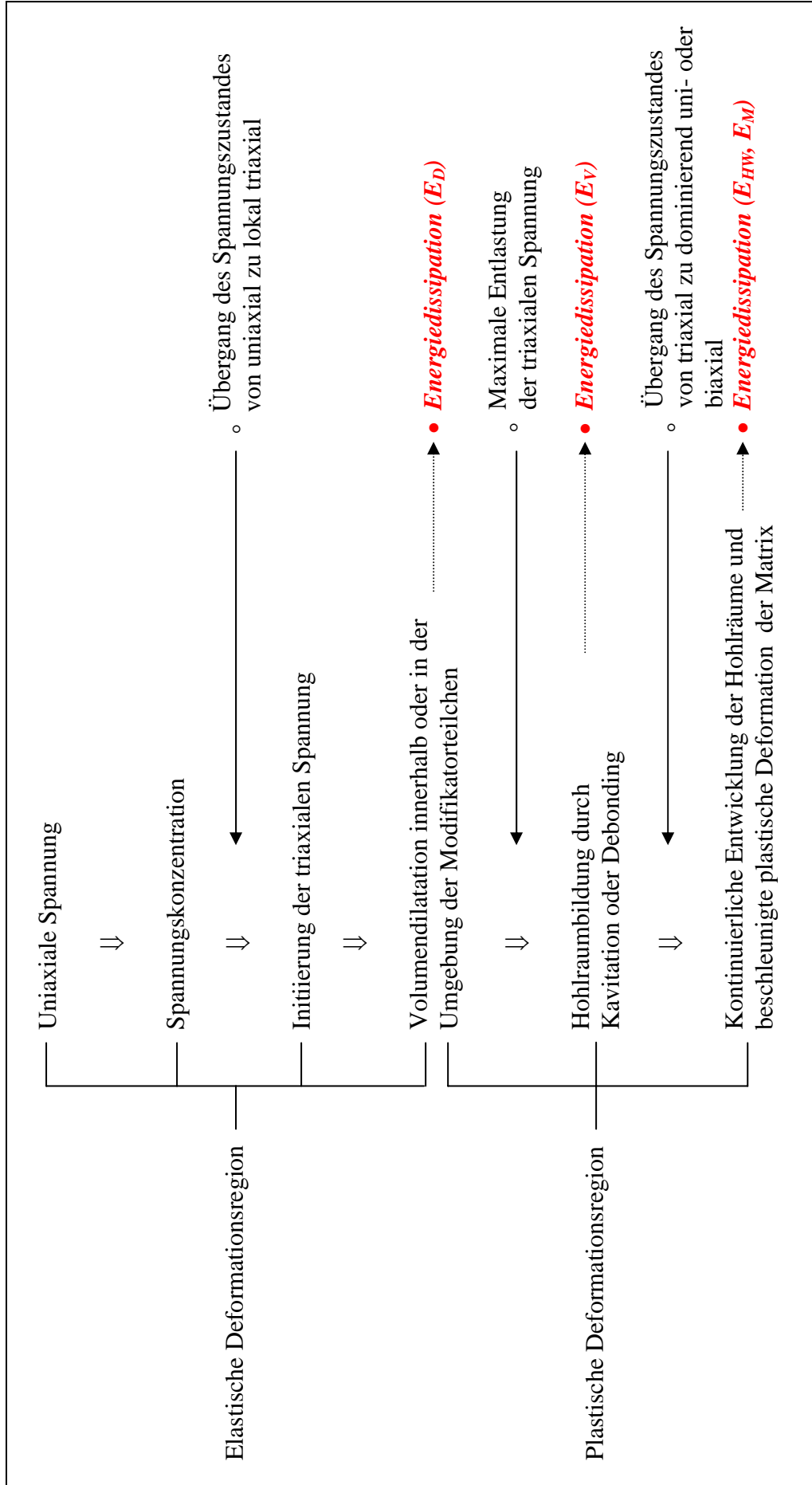


Abbildung I.-12: Schematische Darstellung der inneren Spannungszustände und der Energiedissipation während der äußeren uniaxialen Beanspruchung

Durch die Untersuchung der mikromechanischen Deformationsprozesse und der Deformationsstrukturen, die sich bei einachsigen Zugversuchen ergeben, ist es möglich, die Energiedissipation für die einzelnen Teilprozesse abzuschätzen. Das Ergebnis dieser qualitativen Abschätzung ist schematisch in Abbildung I.-13 dargestellt. In Abhängigkeit von der Phasenstruktur der Modifikatorpartikel tritt die Mikrohohlraumbildung in Form eines Kavitations- oder Ablösungsprozesses entweder mit oder ohne Fibrillierung an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix auf. Obwohl allgemein anerkannt ist, dass die Hohlraumbildung (Kavitations- oder Ablösungsprozesse) für sich allein einen zweitrangigen Zähigkeitssteigernden Mechanismus darstellt, d.h., nur wenig zur Energiedissipation beiträgt, wurde in diesem Kapitel der Arbeit gezeigt, dass sie eine bedeutende Rolle bei der Aktivierung plastischer Verformung der Matrix während des weiteren Deformationsprozesses spielt.

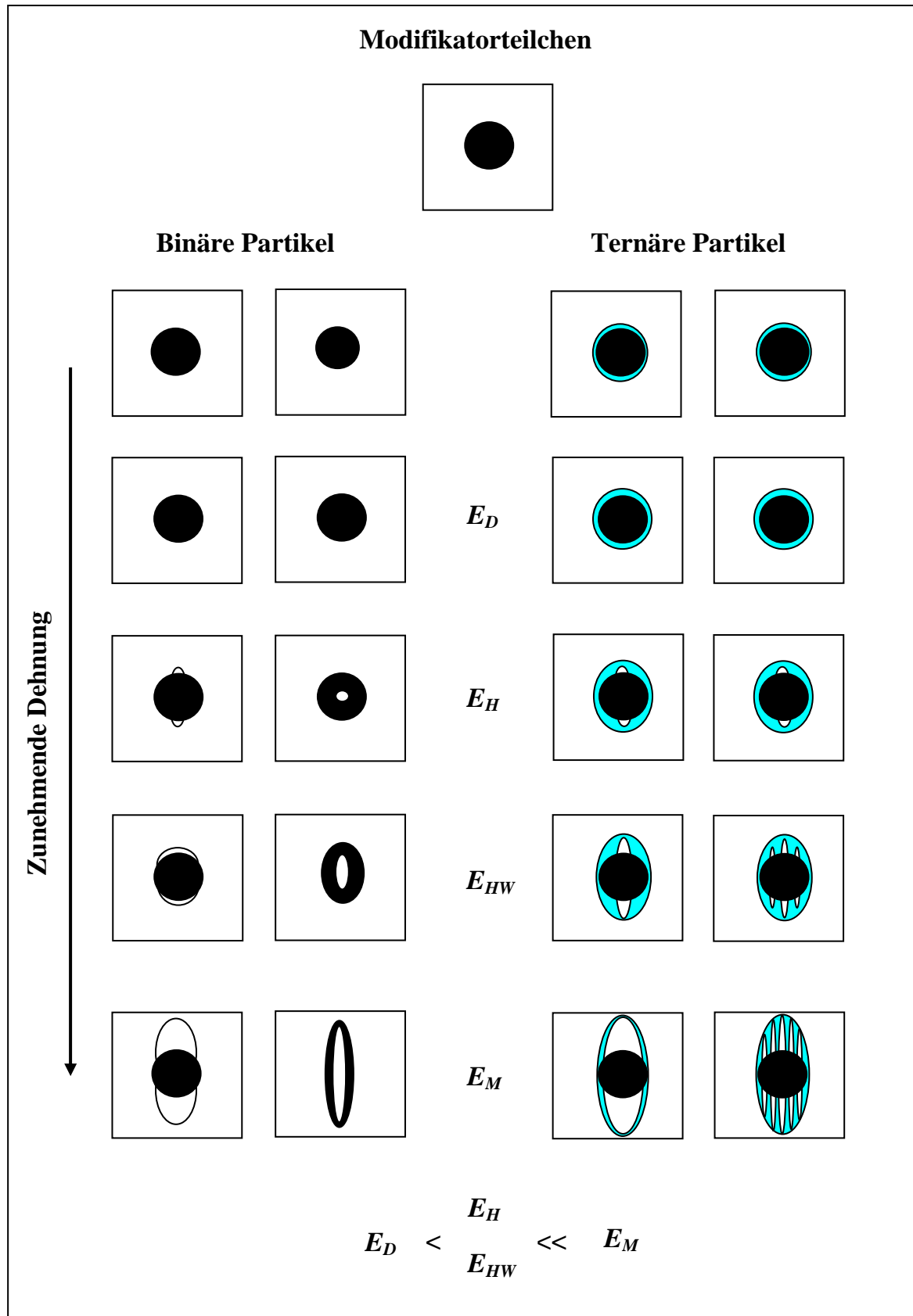


Abbildung I.-13: Übersicht der mikromechanischen Deformationsprozesse abhängig von der Phasenstruktur des Modifikatorteilchens und qualitative Abschätzung der Energiedissipation während der äußeren uniaxialen Beanspruchung

5. Literaturverzeichnis

1. C. B. Bucknall, Toughened Plastics, Applied Science Publishers, London (1977)
2. L. Nicolais, M. Narkis, Polym. Eng. Sci. 11, 194 (1971)
3. K. Friedrich, U. A. Karson, Fibre Sci. Technol. 18, 37 (1983).
4. N. S. Enicolopian, M. L. Friedman, I. O. Stalnova, V. L. Popov, Adv. Polym. Sci. 96, 1 (1990)
5. S. N. Maiti, B. H. Lopez, J. Appl. Polym. Sci. 44, 353 (1992)
6. X. Li, M. Silverstein, A. Hiltner, E. Baer, J. Appl. Polym. Sci. 52, 255 (1994)
7. G. H. Michler, Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1992)
8. G.-M. Kim, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1996)
9. G. H. Michler, J.-U. Starke, in Toughened Plastics II (Eds.: C. K. Riew, A. J. Kinloch,), American Chemical Society, Washington DC, S. 251 (1996)
10. A. J. Oostenbrink, K. Dijkstra, A. Van der Wal, R. J. Gaymans, PRI Conf. on Deformation Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, S. 50 (1991)
11. S. Wu, Polymer 26, 1855 (1985)
12. S. Wu, J. Appl. Polym. Sci. 35, 549 (1988)
13. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, Polymer 30, 71 (1989)
14. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, H. M. Eicherwald, Polymer 30, 78 (1989)
15. K. Dijkstra, J. ter Laak, R. J. Gaymans, Polymer 35, 315 (1994)
16. A. D. Donald, E. J. Kramer, Phil. Mag. A. Ser. 843, 857 (1981)
17. A. F. Yee, M. A. Maxwell, Polym. Eng. Sci. 21, 5 (1981)
18. E. J. Kramer, Adv. Polym. Sci. 52/53, 1 (1983)
19. S. Newman, S. Strella, J. Appl. Polym. Sci. 9, 2297 (1965)
20. J. N. Sutton, F. McGarry, J. Polym. Eng. Sco. 13, 29 (1973)
21. E. H. Rowe, C. K. Riew, Plast. Eng., 45 (March 1975)
22. E. K. Riew, E. H. Rowe, A. R. Siebert, Toughness and Brittleness of Plastics', Advanced in Chemistry Series No 154, American Chemical Society, Washington DC (1976)
23. Z. B. Ahmad, M. F. Ashyby, P. W. R. Beaumont, Scr. Metal. 20, 843 (1986)
24. D. S. Parker, H. J. Sue, J. Huang, A. F. Yee, Polymer 31, 2267 (1990)
25. G. H. Michler, J. M. Tovmasjan, Plaste und Kautschuk 35, 73 (1988)

26. A. J. Kinloch, F. J. Guild, Predictive Modeling of the Properties and Toughness of Rubber-Toughened Epoxies“, in Toughened Plastics II (Eds.: C. K. Riew, A. J. Kinloch), American Chemical Society, Washington. DC, S. 1-25, (1996)
27. G.-M. Kim, G. H. Michler, *Polymer* 39, 5689 (1998).
28. G.-M. Kim, G. H. Michler, *Polymer* 39, 5699 (1998).
29. R. Schirrer, C. Fond, A. Lobbrecht, *J. Mater. Sci.* 31, 6409 (1996).
30. D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, M. Kadokura, *Polymer* 35, 4750 (1994).
31. C. Cheng, A. Hiltner, E. Baer, P. R. Soskey, S. G. Mylonakis, *J. Mater. Sci.* 30, 587 (1995).
32. R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer, A. J. Ingen Housz, *Polymer* 28, 1489 (1987)
33. G.-M. Kim, G. H. Michler, M. Gahleitner, J. Fiebig, *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 1391 (1996)
34. Y. Huang, A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci.* 27, 2753 (1992)
35. A. Lazzeri, C. B. Bucknall, *J. Mater. Sci.* 28, 6799 (1993)
36. A. Lazzeri, C. B. Bucknall, *Polymer* 36, 2895 (1995)
37. H. Y. Sue, *J. Mater. Sci.* 27, 3098 (1992)
38. D. Dompas, G. Groeninckx, *Polymer* 35, 4743 (1994)
39. F. Ramsteiner, G. Kanig, W. Heckmann, W. Grube, *Polymer* 24, 365 (1983)
40. P. Galli, J. C. Haylock, T. Simonazzi, in Manufacturing and Properties of PP Copolymers, Polypropylene-Structure, Blends and Composites Vol. 2 (Eds. J. Karger-Kocsis), Chapman & Hall, London, S. 1, (1995)
41. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, G. Wissler, *Appl. Polym. Sci.* 26, 2693 (1981)
42. E. N. Kresge, in Polymer Blends, Vol.2 (Eds.: D. Paul and S. Newman), Academic, New York, S. 293 (1978)
43. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, F. Polato, *Polymer* 32,1186 (1991)
44. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Sticotti, P. Massari, *Polymer* 34, 3671 (1993)
45. C. J. Chou, K. Vijayan, D. Kirby, A. Hiltner, E. Baer, *J. Mater. Sci.* 23, 2521 (1988)
46. C. B. Bucknall, F. F. P. Cote, I. K. Partridge, *J. Mater. Sci.* 21, 301 (1986)
47. G.-M. Kim, G. H. Michler, Proc. IUPAC MACRO Seoul '96, 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Seoul, Korea (1996)

II. Trends bei der Weiterentwicklung von Polymerwerkstoffen: Polymernanokomposite

1. Konzept der Nanotechnologie

Mit dem Jahrtausendwechsel bahnte sich der Eintritt in eine technische Ära an, die untrennbar mit der Nanotechnologie verbunden ist. Sie wird neben der Informationstechnologie und der Biotechnologie als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts betrachtet [1-5].

Eigentlich entstammt der Begriff Nanotechnologie dem Vortrag „There is plenty of room at the bottom“ („Es gibt noch viel Platz da unten“), den der Nobelpreisträger in Physik, Richard Feynman, am 29. Dezember 1959 in der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft am California Institute for Technology hielt [6]. In diesem Vortrag stellte er seine theoretischen Überlegungen zur Zukunft von Miniaturisierungstechniken im Kleinstbereich, wie die Erzeugung von Materialien aus einzelnen Atomen oder Molekülen, vor und nahm in seinem Vortrag die Entwicklungen auf zahlreichen wissenschaftlichen und technologischen Gebieten vorweg. Er legte dar, dass es keine physikalischen Gesetze gäbe, die es verbieten würden, einzelne Atome oder Moleküle zu manipulieren. Diese Idee wurde rund 40 Jahre später verwirklicht, nachdem erst die Erfindung des Rastertunnelmikroskops [7] und verwandter Rastersondentechniken Anfang der achtziger Jahre es ermöglichte, einzelne Atome sichtbar zu machen [8-11], und es einige Jahre später tatsächlich gelang, einzelne Atome zu bewegen [12], so dass der Begriff „Nanotechnologie“ [13] als Schlagwort in den allgemeinen Sprachgebrauch aufgenommen wurde.

Abgeleitet wird das Wort vom griechischen Wort „Nanos“ für Zwerg. Ein Nanometer entspricht einem tausendstel Mikrometer, einem milliardstel Meter bzw. etwa der Länge von 3-5 nebeneinander liegenden Atomen. Ein Beispiel, um die Relationen zu veranschaulichen: Würde man ein Nanopartikel einem Fußball gegenüberstellen, so ist das im Vergleich, als halte man den Ball neben die Erdkugel.

Obwohl derzeit noch diskutiert wird, was zur Nanotechnologie zu zählen ist und was nicht, gibt es heute eine weitgehend akzeptierte Definition durch die Größenordnung der auftretenden Strukturelemente, die für die nachfolgenden Phänomene verantwortlich sind.

Definition der Nanotechnologie [14-19]

Unter der Nanotechnologie ist die Wissenschaft und Technologie bezüglich Strukturgrößen unter 100 nm zu verstehen mit, die durch physikalische und chemische Prozesse kontrolliert hergestellt und manipuliert werden können.

In die Nanotechnologie geht es primär um die Erforschung, Beherrschung und Nutzung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die einerseits auf der geometrischen Größe und andererseits auf den materialspezifischen Eigenheiten von Nanostrukturen basieren. Das zu Grunde liegende Paradigma hat zum Gegenstand, qualitativ neue Eigenschaften daraus zu schöpfen, dass die Materie im Kleinen, also etwa auf atomaren Maßstab, manipulierbar geworden ist. In letzter Konsequenz möchte man alles, Atom für Atom, Molekül für Molekül sukzessive zusammenbauen, um daraus dann eine werkstofftechnische oder auch eine Bauelemente-Funktionalität abzuleiten [15, 18].

Eine Zuordnung der Nanotechnologie zu einer der klassischen wissenschaftlichen Disziplinen ist nicht möglich; sie ist als Querschnittstechnologie zu verstehen, die in den unterschiedlichsten natur- und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen Eingang findet. Dadurch eröffnet sie ein enorm weites Feld, das große Bereiche der Physik, Chemie, Biologie und Materialwissenschaft adaptiert. Die Anwendungsfelder betreffen dabei alle Branchen (Elektronik, Optik, Fabrikation, Materialien, Chemie, Biotechnologie bis hin zur Analytik), wie z. B.:

- Nano- und Quantenelektronik für Daten-Speicherung, -verarbeitung und -austausch, Energietechnik
- Laterale Nanostrukturen für Optik, Elektronik, Medizin, Feinmechanik, Umwelt- und Energietechnik
- Ultradünnschichten für Optik, Automobilbau, Medizin, Maschinenbau, Oberflächenvergütungen im Haushaltsbereich
- Ultrapräzise Oberflächenbearbeitung für Optik, Maschinenbau, Elektronik, Pharmazie, Medizin
- Nanostrukturierte Materialien für Automobilbau, Raumfahrt, Maschinenbau, Sport- und Konsumgüterindustrie, Pharmazie, Verkehrs- und Transportwesen
- Nano-Analytik für die Mess-, Regel- und Umwelttechnik.

Mit Hilfe der Nanotechnologie werden gezielt völlig neuartige Materialien mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften hergestellt, welche im Vergleich mit herkömmlichen Verfahren oftmals überraschende, neuartige mechanische, optische, elektrische, magnetische und chemische Eigenschaften aufweisen. Zu solchen Nanowerkstoffen führen prinzipiell zwei Ansätze (Abbildung II.-1) [16, 17].

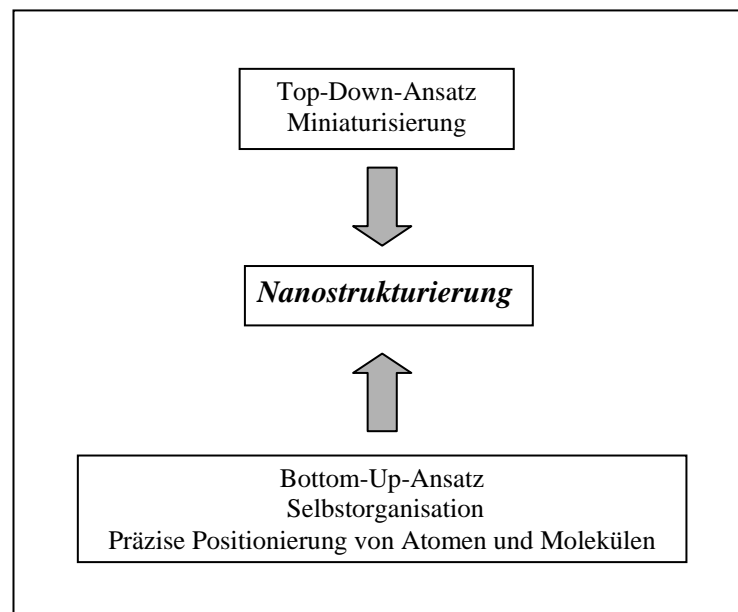


Abbildung II.-1: Ansätze für die Nanotechnologie

Der Nano-Bereich wird sowohl durch Einsatz neuer physikalischer Gerätetechnik und neuer Verfahren auf dem Wege einer weiteren Verkleinerung derzeitiger Mikrosysteme erreicht (Top-Down-Ansatz) [18], als auch durch die Nutzung von Bauplänen der belebten und unbelebten Natur zum selbstorganisierenden Aufbau von Materie oder durch eine ultrapräzise Positionierung von Atomen bzw. Molekülen (Bottom-Up-Ansatz) [19-20]. Hier werden hauptsächlich das Prinzip der Selbstorganisation, die Ausnutzung von organisch/anorganischen Grenzflächen und die selektive chemische oder physikalische Kopplung von Molekülsystemen an entsprechend vorbereitete Oberflächen genutzt. Entscheidend ist es, mit Hilfe der Nanotechnologie die Vorteile des "Top-Down-Ansatzes" mit denen des "Bottom-Up-Ansatzes" zu verbinden, um völlig neuartige Werkstoffe zu entwickeln [21, 22]. Obwohl die Entwicklungen in der Nanotechnologie weltweit durch eine zunehmende Dynamik geprägt sind, die gleichzeitig mit einem steigenden wissenschaftlichen und industriellen Interesse einhergeht, stehen tatsächlich die Nanowissenschaften erst am Anfang eines langen Weges. Es wird noch viel Grundlagenforschung nötig sein, um die zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten und Potenziale aufzudecken.

2. **Polymernanokomposite: Molekulare und nanomechanische Verstärkungsmechanismen von Polymeren**

In den letzten Jahren hat die Entwicklung der Polymerwerkstoffe mit Hilfe der Nanotechnologie und durch intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit von Polymerchemikern, Polymerphysikern und Materialwissenschaftlern einen starken Aufschwung erfahren [23-29]. Hierbei bilden so genannte Polymernanokomposite (PNK) eine der weltweit am intensivsten untersuchten Klasse neuartiger Polymerwerkstoffe, bei denen anorganische Nanofüllstoffteilchen (Längenskalen von 1-100 nm mindestens in einer Dimension [30, 31]) so in einer polymeren Matrix dispergiert sind, dass dadurch die Abstände zwischen diesen Teilchen im Nanometerbereich liegen. Abbildung II.-2 zeigt, wie sich die Struktur des Werkstoffes verändert, wenn die Partikelgröße bei gleich bleibendem Volumengehalt (3 Vol. -%) abnimmt.

Im Gegensatz zu Polymerkompositen mit herkömmlichen Füllstoffen (im Mikrometerbereich) weisen Polymernanokomposite bereits bei relativ geringen Volumenanteilen an Füllstoff ein hervorragendes Eigenschaftsprofil für unterschiedliche industrielle Anwendungen auf, wie z.B. hohe Festigkeit, Chemikalien- und Wärmebeständigkeit, Dimensionsstabilität, geringe Wasseraufnahme sowie gute elektrische und optische Eigenschaften [32, 40]. Dieser Eigenschaftssynergismus wird anhand der folgenden beiden Aspekte verständlich:

- Zum einen ist die Größenordnung der Nanofüllstoffe und der Makromoleküle (Gyrationsradius) in der Polymermatrix vergleichbar. Dadurch werden im Gegensatz zu Polymerkompositen mit konventionellen Füllstoffen (im Mikrometerbereich, Volumenanteil: 20-60%) bereits bei relativ geringem Nanofüllstoffanteil (<10%) die Abstände zwischen den Teilchen bis herab in den Nanometerbereich reduziert, so dass die Morphologieausbildung der Polymermatrix erheblich beeinflusst werden kann.
- Zum anderen weisen die Nanofüllstoffe eine große spezifische Oberfläche auf, wodurch eine gute Anbindung an die Polymermatrix (Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung) erfolgt und der Anteil der modifizierten Polymergrenzschicht am Gesamtvolumen wesentlich erhöht wird, was quasi einem Übergang von einem Polymermatrixmaterial zu einem „Polymergrenzschichtmaterial“ entspricht.

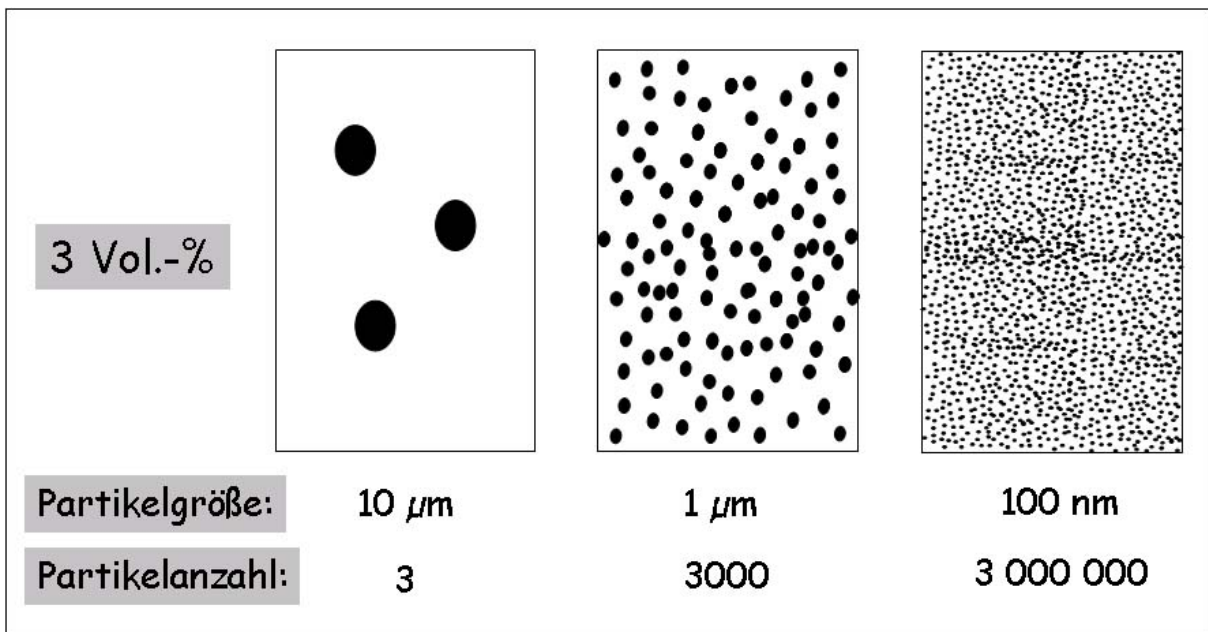


Abbildung II.-2: Änderung der Mikrostruktur abhängig von der Partikelgröße und -anzahl

Obwohl ein ständig steigendes wissenschaftliches und industrielles Interesse an PNK zu verzeichnen ist, ist man nach wie vor weit von der vollen Ausschöpfung des Potenzials der PNK entfernt. Von allen Anforderungen für den breiten industriellen Einsatz der PNK ist die einer verbesserten Schlagzähigkeit, obwohl von zentraler Bedeutung, besonders schwierig zu realisieren. Die Zugabe von Nanofüllstoffteilchen soll nicht nur allein in der Steifigkeitserhöhung der Polymermatrix münden, sondern ebenfalls in der Erhöhung der Schlagzähigkeit durch neue Energiedissipationsmechanismen. Das eigentliche Ziel der Werkstoffoptimierung liegt also in der Balance mehrerer relevanter Eigenschaften, die das Einsatzverhalten bestimmen. Daher ist die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in den PNK unerlässlich.

Hieraus ergibt sich die wissenschaftliche Aufgabenstellung, die durch die eingearbeiteten Nanofüllstoffteilchen bedingte Morphologieausbildung in der Polymermatrix bzw. um die Teilchen herum quantitativ und qualitativ im Bezug auf die mikromechanischen Deformationsmechanismen und die daraus resultierenden makroskopischen mechanischen Eigenschaften der Ausgangsprodukte zu analysieren, um gezielt neue PNK mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften zu kreieren bzw. bestehende PNK in ihrem Verformungsverhalten zu optimieren.

2.1. Grundeffekte von Nanofüllstoffteilchen

Füllstoffe sind pulverförmige Mischungsbestandteile, die sich nach ihrem chemischem Aufbau, ihrem natürlichem oder synthetischem Ursprung, ihrer Teilchengröße und ihrer Verstärkungswirksamkeit unterscheiden und im Polymermaterial eingearbeitet werden können. Nanopartikel, die aus einigen wenigen bis mehreren hundert Atomen oder Molekülen bestehen, sind also von der Größe her zwischen Atomen/Molekülen und Bulk-Festkörpern anzusiedeln. Auch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften liegen als Funktion der Teilchenzahl der Nanopartikel pro Volumeneinheit zwischen denen dieser beiden Grenzfälle, was zu zwei interessanten Effekten führt:

Der eine Effekt ist der **Oberflächeneffekt**. Nanopartikel haben eine große spezifische Oberfläche, d.h., sehr viele Atome befinden sich an der Oberfläche der Teilchen [41]. Nanopartikel eignen sich deshalb hervorragend als Adsorptionsmittel, Wärmeaustauschmaterial oder für Sensoren. Atome an der Oberfläche befinden sich in einem erhöhten energetischen Zustand, da sie gegenüber Atomen aus dem Inneren der Materials eine geringere Zahl nächster Nachbarn haben, mit denen sie in Wechselwirkung stehen. Daraus resultiert eine Steigerung der chemischen Reaktivität bzw. der katalytische Aktivität, wodurch letztendlich am Ende eine gute Anbindung an das Matrixmaterial erfolgt (Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung).

Andererseits weisen die Nanopartikel **Quanteneffekte** auf. In Nanopartikeln sind relativ wenige Atome konzentriert, woraus die signifikant geringere Zahl der Elektronen gegenüber Teilchen mit hoher Atomanzahl resultiert. Durch die dadurch bedingte Vergrößerung des Abstandes zwischen den einzelnen Energieniveaus muss wieder zu diskreten Niveaus übergegangen werden und es kann nicht mehr von einem quasi kontinuierlichen Zustand im Festkörper gesprochen werden. Auf diesem Quanteneffekt beruhen viele, vom normalen Material abweichende Eigenschaften insbesondere im Bereich der Optoelektronik und des magnetischen Verhaltens [42, 43].

Zu größeren Einheiten kompaktiert oder auch eingebettet in eine werkstoffspezifische Umgebung weisen solche neuen Bauteile aus Nanopartikeln – bedingt durch die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung – gegenüber konventionell hergestellten Werkstoffen völlig neue makroskopische Eigenschaften auf, die sie z.B. für folgende Anwendungsfelder interessant machen:

- Nanopartikel sind wesentlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (380 und 780 nm). Dadurch streuen sie das Licht nicht – es ergeben sich völlig neue Perspektiven für optische Werkstoffe.
- Nanopartikel zeigen Quanteneffekte. Dadurch ergeben sich Werkstoffinnovationen in der Nachrichtentechnik, in der Datenspeicherung, bei der nichtlinearen Optik, oder bei speziellen magnetischen Eigenschaften.
- Durch die große Oberfläche ergeben sich neue Perspektiven für Katalysatoren, Adsorbentien, Membranen oder niedrig sinternde Keramiken.

2.2. Einflüsse der Nanofüllstoffteilchengometrie

2.2.1. Oberflächen-Volumen-Verhältnis

Wie bereits erwähnt, ergeben kleinere Partikel größere Oberflächen relativ zum Volumen. Abbildung II.-3 zeigt, dass das Verkleinern der einzelnen Füllstoffpartikel, bei gleich bleibendem Volumengehalt, zum starken Ansteigen der Partikelanzahl führt, die zusammen eine sehr große spezifische Oberfläche (Oberflächen-Volumen-Verhältnis) besitzen und zu der umgebenden Matrix eine große Grenzfläche bilden. Das drastisch erhöhte Oberflächen-Volumen-Verhältnis hat zur Folge, dass die Morphologie des Matrixpolymers signifikant verändert wird. So kann die Mobilität der Makromoleküle an den Partikeloberflächen erniedrigt oder erhöht werden. Eine Orientierung von Polymerketten der Matrix relativ zu den Partikeloberflächen ist auch möglich. Nanopartikelartige Füllstoffe können als heterogene Kristallisationskeime wirken, wobei u.U. die Ausbildung von Kristallmodifikationen eines polymorphen Polymers initiiert wird. Eine systematische Untersuchung dieses Einflusses auf die tatsächliche Morphologie der PNK mit allen Konsequenzen für mikro- und nanomechanische Prozesse und mechanische Eigenschaften ist daher unumgänglich.

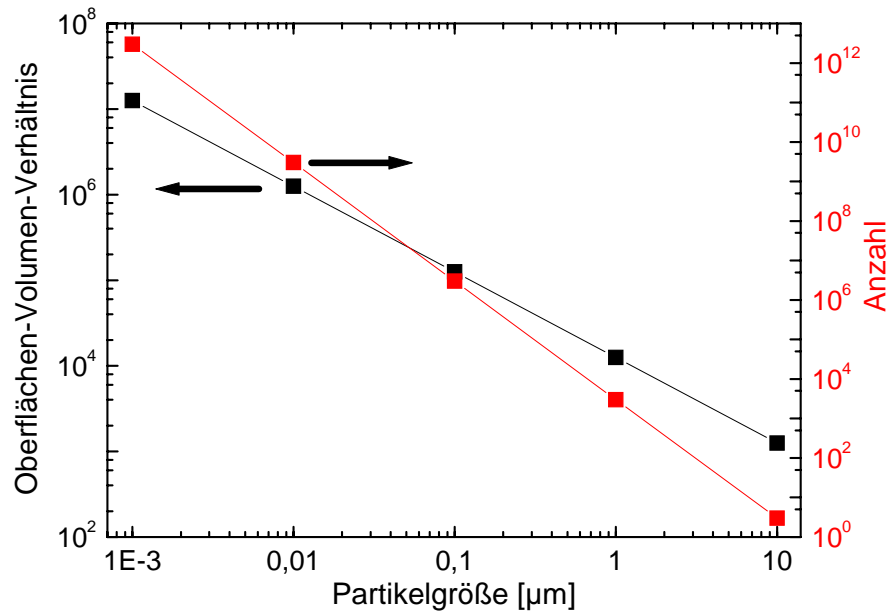


Abbildung II.-3: Oberflächen-Volumen-Verhältnis (spezifische Oberfläche) und Anzahl der Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße

2.2.2. Interpartikulärer Abstand

Von zähigkeitsmodifizierten heterogenen Polymersystemen ist wohl bekannt, dass der interpartikuläre Abstand zwischen den in der Matrix eingearbeiteten Füllstoffteilchen eine entscheidende Rolle für die Zähigkeitsmechanismen spielt [44, 45], was im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Der interpartikuläre Abstand (äquivalent zur Breite der Matrixstege zwischen den Füllstoffteilchen) hängt von der Konzentration und der Größe der eingearbeiteten Füllstoffteilchen ab.

Abbildung II.-4 fasst zusammen, wie sich der mittlere interpartikuläre Abstand (ID) zwischen kugelförmigen Partikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße im Vergleich zum Volumenanteil verändert. Mit abnehmender Partikelgröße sinkt ID . Oberhalb einer Volumenkonzentration von ca. 5 Vol.-% liegen die Nanopartikel (1-100 nm) weniger als 150 nm auseinander. In solchen schmalen Matrixstegen können unter äußerer Belastung leicht Fließprozesse infolge des Überganges von einem ebenen Dehnungszustand zu einem ebenen Spannungszustand induziert werden.

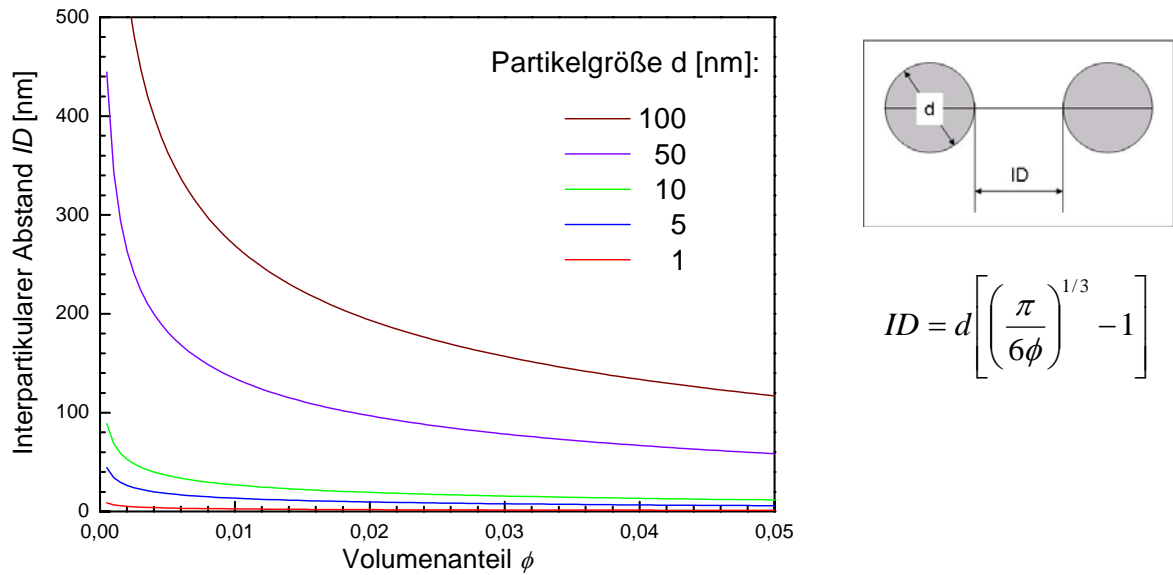


Abbildung II.-4: Interpartikularer Abstand in Abhängigkeit von der Partikelgröße

2.2.3. Effekt des Aspekt-Verhältnisses der Partikel auf die mechanischen Eigenschaften

Einen großen Einfluss auf die Eigenschaften gefüllter Polymerkomposite hat die geometrische Konfiguration der Füllstoffe, der so genannte Formfaktor (Aspekt-Ratio, Längen-Dicken-Verhältnis), mit dem die Teilchenform beschrieben wird. Die in die Polymermatrix eingearbeiteten Teilchen mit größerem Aspekt-Ratio, d.h., Fasern oder längliche Plättchen, führen zu einer wesentlichen Verbesserung der Zug- und Reißfestigkeit sowie der Steifigkeit (siehe Abb. II-5).

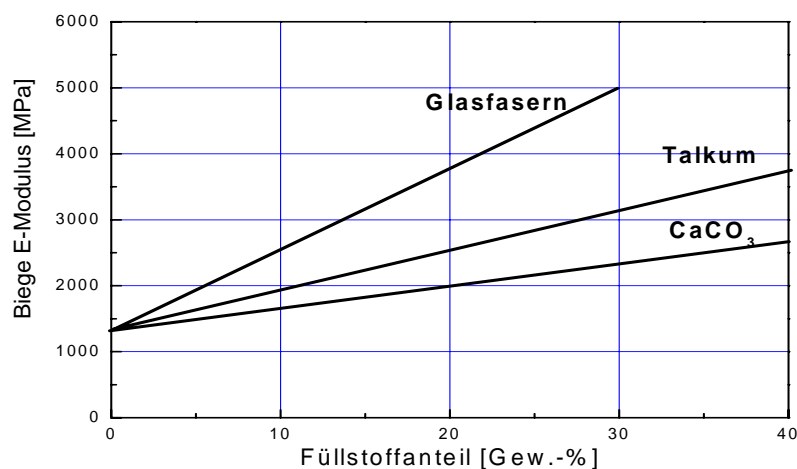


Abbildung II.-5: Biege-E-Modul von Polypropylen-Kompositen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und dem Aspekt-Ratio der Füllstoffteilchen (CaCO₃ ~1, Talkum 5~100 und Glasfasern >100)

Tabelle II.-1: Füllstoffe für Polymere, Eigenschaften und Anwendung [47, 48]

Füllstoff	Partikelform und L/D-Ratio	Dichte (g/cm ³)	Oberflächen- spannung (nN/m)	Oberflächen- beschichtung	Polymermatrix
Kalziumcarbonat	Würfel ~1	2,7	200	Silane, Titanate	Polyolefine, PU, Epoxydharze
Glaskugeln	Kugel 1	2,5	1200	Silane, Titanate, Cr-Komplexe, Zr-Aluminate	Polyolefine
<i>Schichtsilikat</i>					
Talkum	Plättchen 5-100	2,8	120	keine	Polyolefine
Glimmer	Plättchen 5-100	2,9	2400	Silane, Titanate	Polyolefine
Kaolin	Plättchen 5-100	2,6	500	Silane, Titanate	Nylon6/6, PP
Montmorillonit	Plättchen 5-1000	2,8	-	Hydrophobe Quellungsmittel	PA, PS, PMMA

Mit zunehmendem Aspekt-Ratio vergrößert sich bei einem gegebenen Teilchenanteil die spezifische Oberfläche erheblich. Dabei nimmt die spezifische Oberfläche eines plättchenförmigen Partikels im Vergleich zu einem nadelförmigen Partikel schneller zu (siehe Abbildung II.-6). Aufgrund der vergrößerten Kontaktfläche eines plättchenförmigen Partikels zur Matrix wird ihre feine Dispergierung in der Polymermatrix gegenüber einem nadelförmigen erschwert. Das heißt, nadelförmige Partikel lassen sich in der Polymermatrix besser dispergieren. Außerdem wurde theoretisch festgestellt [49, 50], dass die Verstärkungseffizienz mit Zunahme des Aspekt-Ratio deutlich ansteigt. Je größer das Aspekt-Ratio des Füllstoffs ist, desto besser kann eine Belastung auf die Teilchen übertragen werden. durch die Spannung verursachte Energie abgeführt werden. Dadurch versteifen plättchen- bzw. nadelförmige Füllstoffteilchen die Polymermatrix deutlich besser als kugelförmige Füllstoffe.

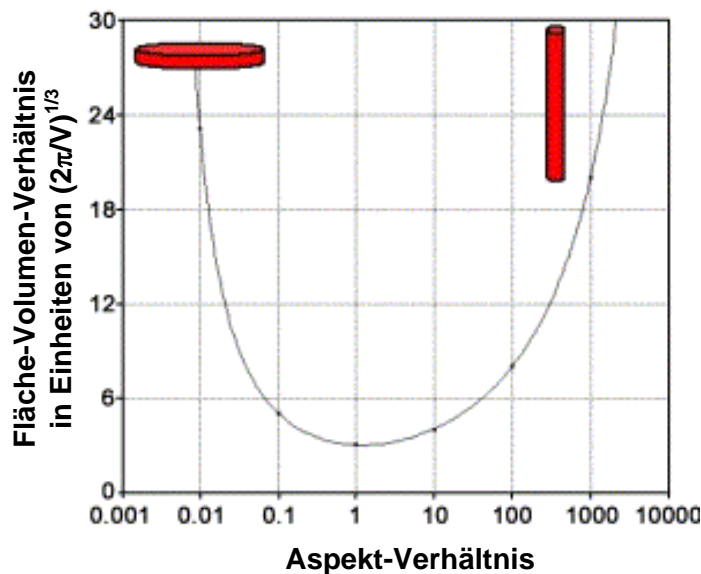


Abbildung II.-6: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Aspekt-Verhältnis

2.2.4. Durch Nanopartikel induzierte Einflusszone

Die Adhäsion der Makromoleküle zu den Füllstoffteilchen kann u.U. eine immobilisierte Polymergrenzschicht bilden. Diese Grenzschicht wird in diesem Abschnitt als „Einflusszone“ (gestörte Schicht des Polymers um die Füllstoffteilchen) bezeichnet. Die Struktur der Grenzschicht wird durch die Konformationsentropie von Polymerketten beeinflusst. Im Allgemeinen ergibt sich für die Dicke der Grenzschicht je nach Messverfahren (z.B. DSC, NMR und Neutronenstreuung) eine Größenordnung von einigen Nanometern bis 20 nm [51-59].

Ein repräsentatives Volumenelement der Kantenlänge L , in dem sich ein Füllstoffteilchen mit einem Durchmesser d und einer Grenzschichtdicke δ befindet, ist in der Abbildung II.-7 gezeigt. Daraus kann das effektive Volumen, das die Summe aus dem Volumen (V_p) eines Füllstoffteilchen und dem Volumen der Einflusszone (V_I) bildet, bestimmt werden. In erster Näherung kann der effektive Volumenanteil (ϕ_E) wie folgt berechnet werden:

$$\phi_E = \frac{V_p + V_I}{L^3} = \frac{\pi d^3 / 6 + \pi d^2 \delta}{L^3} = \phi_p \left(1 + \frac{6\delta}{d} \right) \tag{Gl. 2.1}$$

wobei $\phi_p = \frac{\pi d^3}{6 L^3}$ der Volumenanteil des Füllstoffteilchens ist.

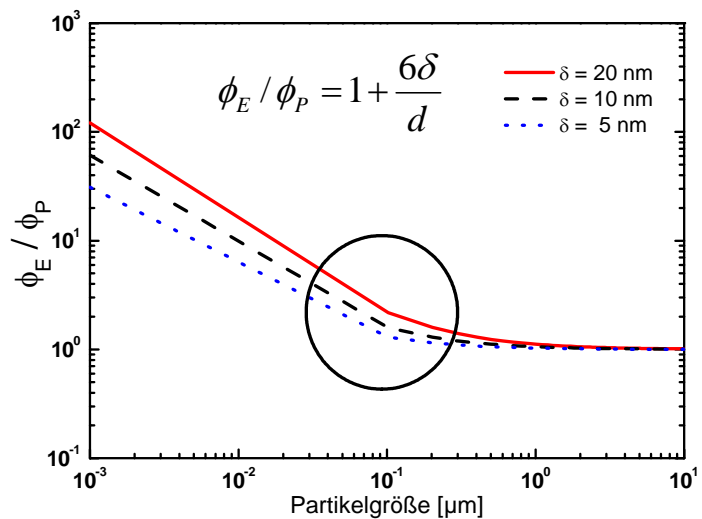
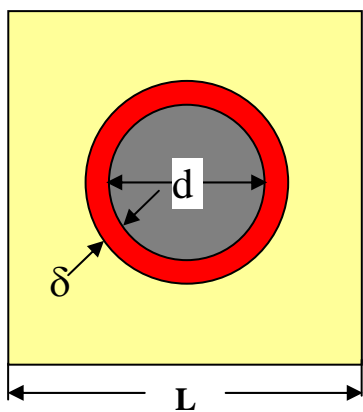


Abbildung II.-7: a) Repräsentatives Volumenelement und b) spezifisches Volumen in Abhängigkeit von der Partikelgröße

In Abbildung II.-7 wird das spezifische Volumen (effektives Volumen-Füllstoffteilchenvolumen-Verhältnis, ϕ_E/ϕ_p) in Abhängigkeit von der Grenzschichtdicke dargestellt. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt der Einfluss des Grenzschichteffekts auf das gesamte Volumen deutlich zu, besonders bei einer Teilchengröße unter 100 nm. Diese Einflusszone hat eine entscheidende Wirkung auf mechanische und thermische Eigenschaften der Komposite, wie z.B. Steifigkeit, Zähigkeit und Glasübergangstemperatur T_g .

2.3. Untersuchte Nanofüllstoffteilchen und Nanokomposite

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Polymernanokomposite durch a) Variation der Form der Nanopartikel und b) Optimierung der Phasenhaftung zwischen Polymermatrix und Nanopartikel ausführlich untersucht. Als Verstärkungskomponenten wurden in der Dimension unterschiedliche Nanofüllstoffteilchen, wie

- **0-dimensionale Füllstoffteilchen:** POSS
- **2-dimensionale Füllstoffteilchen:** Schichtsilikate
- **3-dimensionale Füllstoffteilchen:** Silika-Nanopartikel (SiO_2)

in technologisch interessante teilkristalline Polymere (PA, PP, PE), in ein amorphes Polymer (PMMA) als auch in ein Duromer (Epoxydharz) eingearbeitet.

Hauptziele dieser Arbeit bestanden zum einen in der quantitativen Analyse der Polymermorphologie, abhängig von Typ, Form und Größe der Nanopartikel, und zum anderen in der Aufklärung der bei den nanostrukturierten Polymerkompositen auftretenden Verstärkungs- und Deformationsmechanismen in Nano-, Mikro- und Makrodimensionen. Dabei spielt die Identifizierung der Spannungszustände in der Umgebung von Füllstoffteilchen und die Charakterisierung der Spannungsübertragungsmechanismen in der Polymermatrix eine entscheidende Rolle, um Kriterien zur Weiterentwicklung neuer Polymerwerkstoffe abzuleiten.

3. Polymernanokomposite auf Basis von 2-dimensionalen Nanofüllstoffen (Schichtsilikate)

3.1. Einleitung

In den letzten Jahren haben organisch-anorganische Hybrid-Komposite mit Hilfe der Nanotechnologie eine wachsende Aufmerksamkeit erlangt, da sie ermöglichen, die makroskopischen Eigenschaften durch gezielte Veränderung der Morphologie der Polymermatrix auf molekularem Niveau anzupassen. Es wurde bereits festgestellt, dass die geometrische Konfiguration der in eine Polymermatrix eingearbeiteten Füllstoffe eine wichtige Rolle bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten spielt. Bekanntlich versteifen Füllstoffe mit hohem Längen-Dicken(L/D)-Verhältnis die Polymermatrix im Allgemeinen stärker als Füllstoffe mit geringerem L/D -Verhältnis [46, 60]. Je größer das L/D -Verhältnis des Füllstoffs ist, desto besser kann eine angelegte mechanische Spannung von der Matrix auf den Zusatzstoff übertragen werden.

Ein Beispiel hierfür sind Polymerkomposite (PNK) auf der Basis von Schichtsilikaten, welche in einer Polymermatrix fein dispergiert vorliegen [61-65]. Am häufigsten werden als Füllstoffe zur Herstellung der PNK Schichtsilikate (z.B. Montmorillonit) verwendet [32-40, 66-72], die sich aufgrund ihres ionischen Charakters mit Hilfe von Modifizierungsmitteln an unterschiedliche Polymermatrices anpassen lassen. Der Unterschied von Schichtsilikat-PNK und herkömmlichen Polymerkompositen, beispielsweise mit Glasfaser verstärkten, besteht in der Dimension des Füllstoffs. Folgende drei Aspekte sprechen für eine Eigenschaftsmodifizierung unterschiedlicher Polymere mit Nanofüllstoffen: Erstens zeichnet sich Montmorillonit sowohl durch ein hohes Absorptionsvermögen, die interkristalline Quellung und ein großes Kationenaustauschvermögen als auch eine extrem große spezifische Oberfläche ($700\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$) aus. Dadurch ist es möglich, eine erhöhte Verträglichkeit und stärkere Anbindung zwischen Matrix und Füllstoffen zu erreichen und somit einen Verstärkungsmechanismus auf molekularer Ebene hervorzurufen. Weiterhin können solche Füllstoffe aufgrund ihres hohen Aspekt-Verhältnisses (Verhältnis von Länge zu Dicke: $100\text{--}1500$) eine angelegte mechanische Spannung von der Matrix aufnehmen, wodurch die Polymermatrix versteift wird. Darüber hinaus führen die Schichtsilikate wegen ihrer erniedrigten geometrischen Perkolationschwelle im Gegensatz zu herkömmlichen Mikro-Füllstoffen bereits bei relativ niedrigem Volumenanteil ($1\text{--}5\text{ Vol.-%}$) zu einer dramatischen Veränderung des Eigenschaftsprofils einer Polymermatrix.

Folgende verbesserte Eigenschaften von Polymernanokompositen mit Schichtsilikaten wurden nachgewiesen:

- Mechanische Eigenschaften, d.h. Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit und Dimensions-Stabilität (z.B. Steigerung der Zugfestigkeit um 40%) [33, 68, 79]
- höhere Sperrwirkung gegenüber organischen Medien und Gasen (z.B. ~ 10 fache Abnahme der Permeabilität gegen O₂, H₂O) [79, 80]
- Thermische Stabilität, Wärmeformbeständigkeitstemperatur [81-84] (Heat Distortion Temperature, HDT) (z.B. Steigerung der HDT um 100%)
- Schwerbrennbarkeit, reduzierte Brandgase [85-88]
- elektrische Eigenschaften [89-92]
- optische Transparenz [93-95]

Bis jetzt wurden umfassende Untersuchungen zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Schichtsilikat-PNK als Funktion des Exfolierungsgrades und des Typs der verwendeten Schichtsilikate durchgeführt. Hierbei wurde die resultierende Phasenstruktur durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Fourier-Transform Infrarot (FTIR) Spektroskopie [74, 96], und Nuclear Magnetic Resonance-Analyse (NMR) [97, 98] intensiv untersucht. Die verantwortlichen Mechanismen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind jedoch bisher nicht genau identifiziert worden. Der Grenzschicht zwischen Nanofüllstoffteilchen und Polymermatrix einerseits und den durch die Nanopartikel hervorgerufenen Strukturänderungen andererseits kommt eine herausragende Bedeutung zu, die bislang in den meisten Untersuchungen vernachlässigt wurde. Es wurde erwartet, dass die Phasenmorphologie der PNK komplexer ist als die der konventionellen Polymerkomposite, da die Schichtsilikatdicke in einer Größenordnung liegt, die kleiner ist als der makromolekulare Gyrationradius der meisten Polymermatrices. Die durch Zugabe von Schichtsilikat veränderte Morphologie der Polymermatrix spiegelt sich in der Vielfalt der Deformationsmechanismen wider, welche einen wesentlichen Einfluss auf die ultimativen mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe haben. Um die ultimativen mechanischen Eigenschaften für breitere Anwendungen, insbesondere zur Optimierung des Steifigkeits-Zähigkeits-Verhältnisses, zu verbessern und zu kontrollieren, ist unbedingt ein tieferes Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Morphologie, den mechanischen Deformationsprozessen und den makroskopischen Eigenschaften erforderlich. Aus diesem

Grund werden im vorliegenden Kapitel ausgewählte Organoschichtsilikat(OSS)-PNK diskutiert. Hieraus abgeleitete Struktur-Zähigkeits-Korrelationen sollen zur Formulierung von Kriterien hinsichtlich der Wirksamkeit von Schichtsilikat-Modifizierungen von Polymerwerkstoffen beitragen.

3.2. Grundlagen der Schichtsilikat-Polymernanokomposite

3.2.1. Struktur der Schichtsilikate

Die am häufigsten verwendeten Füllstoffe zur Herstellung von Polymernanokompositen sind Schichtsilikate auf Smektit-Basis (Bentonit, Montmorillonit, Hectorit) [61-64, 99]. Die Formenvielfalt im Erscheinungsbild der Silikatpartikel ist aufgrund der Vielzahl von in der Natur vorkommenden Silikaten sehr groß. Gemeinsames Strukturelement fast aller natürlichen Schichtsilikate sind ebene Silikatschichten. Montmorillonit (MMT) ist eines der in der Natur am häufigsten vorkommenden Dreischichtsilikate. Es gehört zu den dioktaedrischen 2:1 Schichtsilikaten, wobei die oktaedrischen Al_2O_3 - bzw. MgO -Mittelschichten von zwei tetraedrischen SiO_2 -Schichten flankiert werden (Abbildung II.-8).

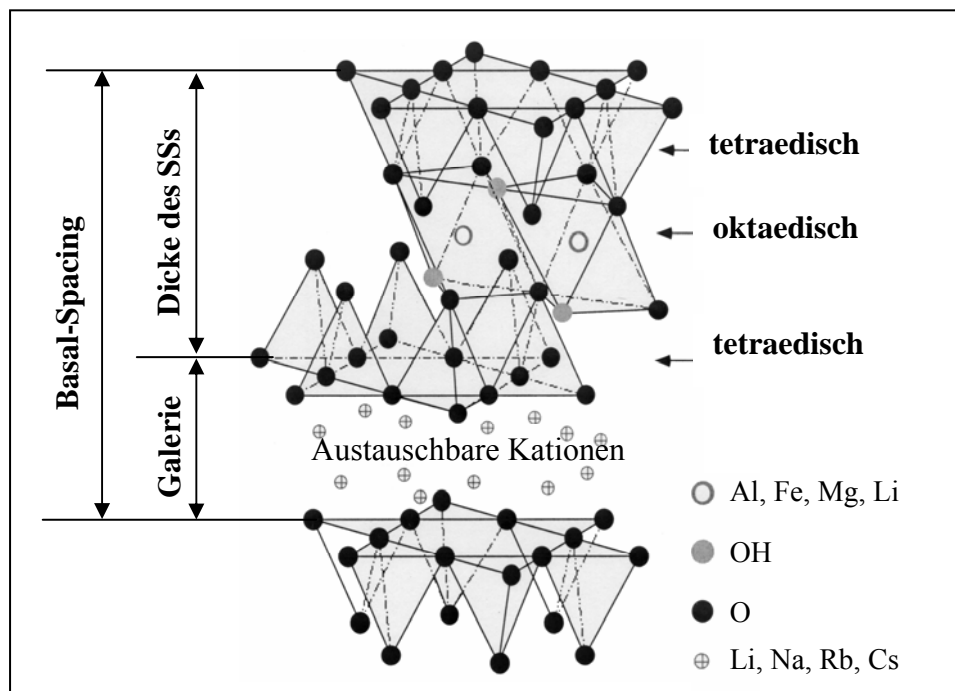


Abbildung II.-8: Struktur eines 2:1 Schichtsilikates [100]

Die einzelnen Schichten sind über gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbunden. Da in der tetraedrischen Schicht Si^{4+} durch Al^{3+} und in der oktaedrischen Schicht Al^{3+} teilweise isomorph durch Mg^{2+} ersetzt sind, erhalten die individuellen Dreierschichten anionische

Ladungen, welche durch Einlagerung von Kationen (wie z.B. Ca^+ und Na^+) zwischen den Dreierschichten kompensiert werden. Dadurch liegen sie in der Natur als plättchenförmig gestapelte Partikel vor. Wegen ihrer hohen Hydrophilie enthalten sie im Allgemeinen Wassermoleküle zwischen der tetraedrischen und oktaedrischen Schicht. Die Stapelung der Schichten kommt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zustande; der Zwischenspalt wird als Interschichtdicke oder Galerie bezeichnet. Die Summe der einzelnen Schichtdicken (9,6 Å) und der Interschichtdicke stellt die Wiederholungseinheit des Multischichtmaterials dar, die als so genanntes d-Spacing oder Basal-Spacing aus der Lage der (001) Peaks in Röntgen-Streudiagrammen ermittelt werden kann.

3.2.2. Kationenaustausch-Prozess für Organophilisierung der Schichtsilikate

Schichtsilikate zeichnen sich dadurch aus, dass sie hoch hydrophil, d.h. naturgemäß unverträglich mit vielen Polymermatrices sind und außerdem fest durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Aufgrund dessen liegen Schichtsilikate ohne Modifizierung der Silikatoberflächen als gestapelte Partikel in einer Polymermatrix vor. Der Abstand zwischen den Schichten (d-Spacing) bleibt unverändert. Die gewünschte Verteilung bis hin zu molekularen Dimensionen bzw. mineralischen Einzelschichten ist bei den unmodifizierten Schichtsilikaten mit den herkömmlichen Verarbeitungsverfahren demzufolge nicht zu bewerkstelligen.

Daher werden solche Schichtsilikate zunächst durch Ionenaustausch organophil, d.h. wasserunlöslich und im organischen Medium quellfähig gemacht (Organophilisierung) [74, 101]. Die Organophilisierung wird im Allgemeinen durch Kationenaustausch in den Zwischenschichten erreicht. In wassergequollenen Schichtsilikaten werden Na^+ -Ionen gegen organische Kationen, z.B. Alkylammoniumionen ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3^+$) oder Aminosäuren ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{)}_n\text{COOH}$), ausgetauscht (siehe Abbildung II.-9) [66, 102]. Durch ein Quellungsmittel können Schichtsilikate in einzelne Schichten (Delamination) oder Stapel (die Anzahl der Silikatschichten ist dabei abhängig von den Bedingungen) aufgespaltet werden, was das Eindringen der Makromoleküle zwischen die Schichten (Interkalation) erleichtert. Dadurch wird der Schichtabstand weiter erhöht und es ist möglich, individuelle Schichten komplett abzulösen (Exfolierung). Je nach Länge der Alkylkette des Alkylammoniums werden die Schichtabstände von 0,9 auf 1,2 bis 2,5 nm vergrößert. Liegen die Silikatschichten in exfolierter Form in der Polymermatrix vor, können sie durch Scherung während der

Verarbeitung dispergiert werden, wobei die Polymermoleküle fest auf der Partikeloberfläche verankert werden (kovalent oder elektrostatisch).

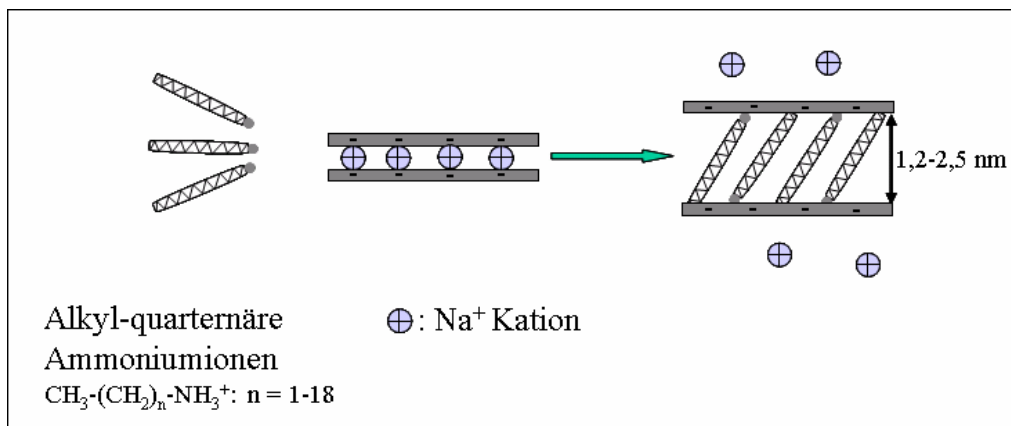


Abbildung II.-9: Kationenaustausch-Prozess

Organoschichtsilikate (OSS) sind gekennzeichnet durch die Erzeugung und Verteilung von nanoskaligen Schichtsilikatplättchen mit hohem Aspektverhältnis in der Polymermatrix sowie durch das Vorhandensein einer mechanisch belastbaren Grenzflächenkopplung zur Übertragung von Spannungen.

3.2.3. Herstellungsverfahren von Polymernanokompositen

Die Einarbeitung der organophilen Schichtsilikate in Polymermatrices zur Herstellung von Nanokompositen kann in folgenden drei Hauptverfahren erfolgen:

- I) *In situ*-Polymerisation
- II) Lösungsmischen
- III) Schmelzemischen

I) *In-Situ* Polymerisation [66, 74, 103-110].

Die Verwendung der *in situ*-Polymerisation erfolgte zuerst 1995 von Okada u.a. bei der Herstellung von Nanokompositen auf der Basis von Polyamid 6. Heutzutage ist sie ein konventioneller Prozess zur Synthese von Thermoset-Schichtsilikat-Nanokompositen. Das Prinzip ist in Abbildung II.-10 schematisch dargestellt. Zunächst werden Organoschichtsilikate in einem Monomer gequollen. Für diese Stufe muss eine bestimmte Zeit eingeplant werden, die von der Polarität der Monomere, der chemischen Behandlung der Organoschichtsilikate und der Quellungstemperatur abhängig ist. Dann kann die Reaktion gestartet werden. Die sich während des Polymerisationsprozesses im zu polymerisierenden

Monomeren befindlichen Schichtsilikate bewirken, dass während der Quellungsphase die polaren monomeren Moleküle aufgrund der höheren Oberflächenenergie an die Schichtsilikatoberfläche gezogen werden.

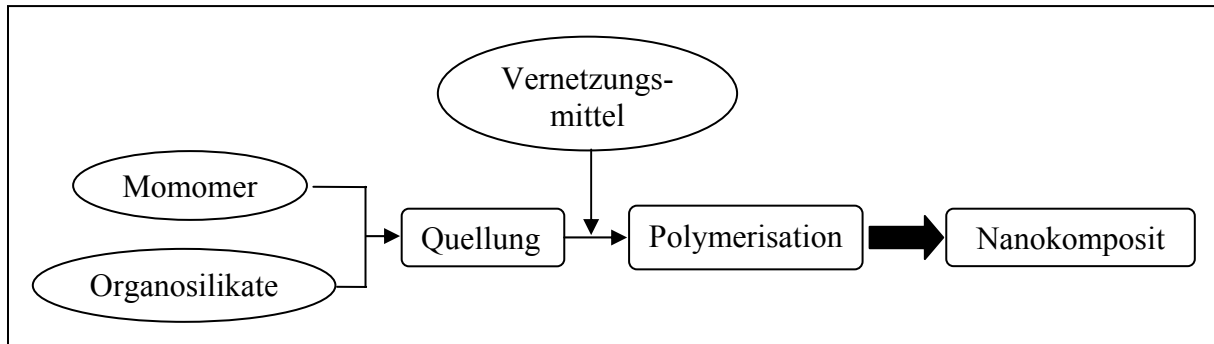


Abbildung II.-10: Schematische Darstellung eines *in situ*-Polymerisationsprozesses

Diese Reaktion erniedrigt die gesamte Polarität der interkalierten Moleküle und führt zu einer thermodynamischen Sättigung, so dass die polaren Moleküle verstärkt in die Zwischenschichten der Schichtsilikate diffundieren. Thermosets basierend auf Epoxydharzen und ungesättigten Polyestern, Polyurethanen sowie Polyethylenterephthalat werden ebenfalls mittels dieses Verfahrens hergestellt.

II) Lösungsmischen [101, 111-118]

Wie in Abbildung II.-11 dargestellt, werden Organoschichtsilikate zunächst in einer Lösung dispergiert und gequollen, so dass sich eine Gel-Struktur ausbildet. Die treibende Kraft der Polymer-Interkalierung beim Lösungsmischen ist der Entropiegewinn durch Desorption von Lösungsmolekülen, wodurch die Abnahme der Konformations-Entropie der interkalierten Polymerketten kompensiert wird.

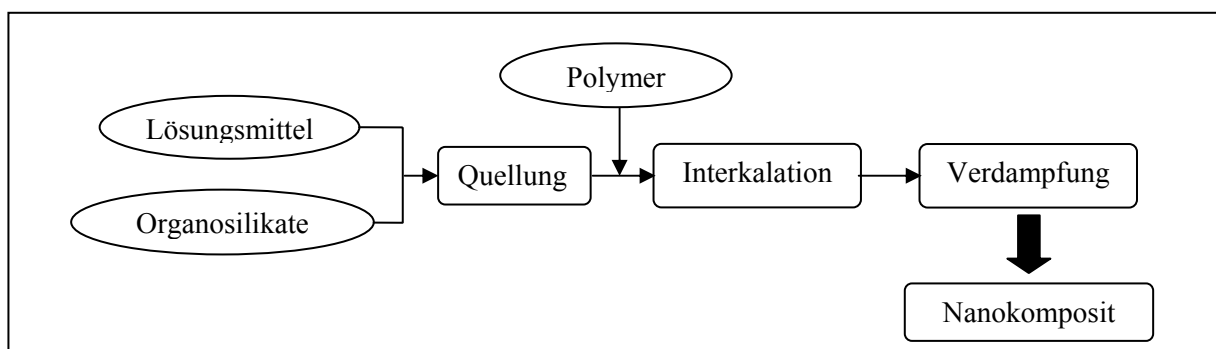


Abbildung II.-11: Schematische Darstellung des Lösungsmischverfahrens

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, interkalierte Nanokomposite auf der Basis von Polymeren herzustellen, die eine niedrige oder keine Polarität besitzen. Ein wesentlicher Nachteil des Lösungsverfahrens, welcher seine industrielle Anwendbarkeit stark einschränkt, ist jedoch der hohe Lösungsmittelverbrauch in Kombination mit Problemen bei der Einhaltung des Umweltschutzes. Nanokomposite auf der Basis von Polyethylen, Polyimid und nematischen flüssigkristallinen Polymeren werden auf diese Weise hergestellt.

III) Schmelzemischen [119-124]

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Schichtsilikat-Polymernanokompositen ist das Schmelzemischen, wobei die Schichtsilikate direkt in die Schmelze einer polymeren Matrix eingemischt werden (Abbildung II.-12). Um eine optimale Compoundierung des geschmolzenen thermoplastischen Kunststoffes mit den eingemischten Organoschichtsilikaten zu erzielen, ist eine hinreichende Wechselwirkung zwischen den Silikaten und der polymeren Matrix notwendig. Durch die Einwirkung von Scherkräften während der Verarbeitung wird dann die Einlagerung (Interkalierung) von Makromolekülen zwischen den Schichten erreicht, wodurch sich der Schichtabstand erhöht. Teilweise gelingt es darüber hinaus, sogar die individuellen Schichten der Schichtsilikate voneinander abzulösen (zu exfolieren), so dass eine extrem feine Dispergierung der Silikate in der Polymermatrix erreicht wird. Das Schmelzemischen hat aufgrund seiner Einfachheit eine zunehmende industrielle Bedeutung. So wurde dieses Verfahren bereits auf eine große Zahl von Thermoplasten, wie Polyamid 6, Polylactid [125], Polystyrol, Styrol-Butadien-Blockcopolymeren [126], verschiedene Elastomere und Polyolefine, erfolgreich angewendet [127-130].

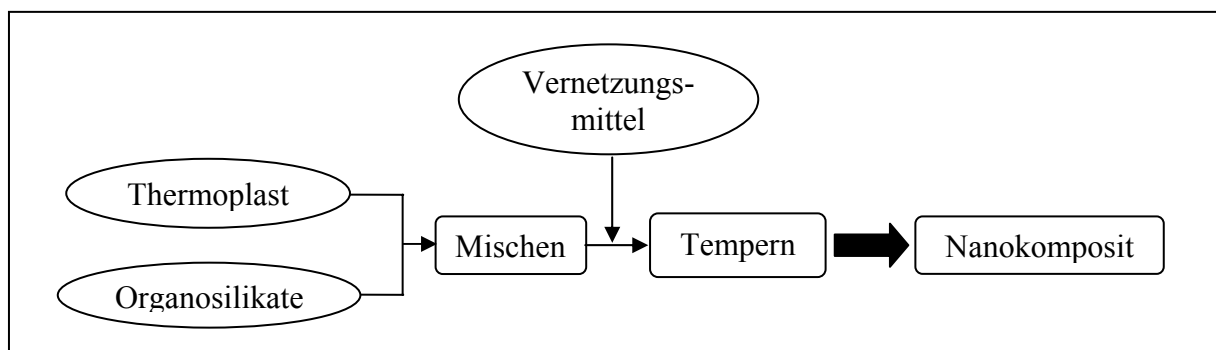


Abbildung II.-12: Schematische Darstellung des Schmelzemischverfahrens

Eine vergleichende Wertung dieser drei Verfahren gibt Tabelle II-2.

Tabelle II.-2: Herstellungsverfahren für Polymernanokomposite auf der Basis von Schichtsilikaten

Verfahren	Treibende Kraft	Vorteile	Nachteile	Beispiele
In situ-Polymerisation	Wechselwirkungskraft zwischen Monomer und Schichtsilikatoberfläche	geeignet für schlecht bzw. nicht-lösliche Polymere, konventioneller Prozess zur Synthese von Thermoset-Schichtsilikat-Nanokompositen	Exfolierung der Schichtsilikate ist abhängig von ihrem Quellungsgrad und der Diffusionsrate der Monomere in den Zwischenschichten. Oligomere können sich aufgrund der unvollständigen Polymerisation bilden.	Polyamid-6, Epoxyharze, Polyurethane, Polystyrol, Polyethylenoxid, ungesättigtes Polyester, Polyethylenterephthalat
Lösungsmischen	Entropiegewinn durch Desorption von Lösungsmolekülen	Bevorzugt für wasserlösliche Polymere	Kompatibles Lösungsmittel für Polymer und Schichtsilikate ist nicht immer verfügbar. Hoher Lösungsmittelverbrauch, Interkalation von Lösungsmittel und Polymer kann auftreten.	Epoxyharze, Polyimid, Polyethylen, Polymethylmethacrylat, nematische flüssig-kristalline Polymere
Schmelzmischen	Enthalpie-Beitrag von der Polymer-Organoschichtsilikat-Wechselwirkung	Umweltschonendes Verfahren, da kein Lösungsmittel benötigt wird. PNK können mittels konventionellen Extrusions- bzw. Schmelze-Verfahren hergestellt werden.	Langsames Eindringen des Polymers in Zwischenschichten infolge sterischer Behinderung	Polyamid 6, Polystyrol, Poly(lactid, Polystyrol, Styrol-Butadien-Blockcopolymer, verschiedene Elastomere, Polyolefine

3.2.4. Resultierende Phasenmorphologie der Polymernanokomposite

Wenn die Schichtsilikate in eine Polymermatrix eingearbeitet werden, treten im Allgemeinen die in Abbildung II.-13 dargestellten drei Typen der Phasenmorphologie auf. Aufgrund des größeren Polaritätsunterschiedes zwischen der Polymermatrix und einem nicht organophilisierten Schichtsilikat liegen die Silikatschichten nicht einzeln in der Polymermatrix dispergiert, sondern in Form von Schichtsilikataggregaten vor. Dabei entstehen konventionelle Polymerkomposite; die Schichtsilikatpartikel wirken als konventionelle Füllstoffteilchen (Abbildung II.-13a). Im Gegensatz dazu lassen sich bei der Verwendung von organophilisierten Schichtsilikaten zwei morphologische Typen der resultierenden Polymernanokomposite erzeugen: zum einen eine interkalierte und zum anderem eine exfolierte Phasenmorphologie. In interkalierten PNK, die eine selbstorganisierte geordnete Multi-Schicht-Struktur aufweisen, dringen die Polymerketten zwar in die Galerien zwischen den Silikatschichten ein, diese behalten jedoch einen definierten räumlichen Abstand und damit eine bestimmte Wechselwirkung zu- und untereinander. Exfolierte PNK entstehen, wenn die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Schichten überwunden werden und somit die Silikatschichten vollständig voneinander separiert werden. Diese Silikatschichten liegen dann einzeln in der Polymermatrix verteilt vor. Im Allgemeinen treten in den meisten PNK beide Phasenmorphologien gleichzeitig auf.

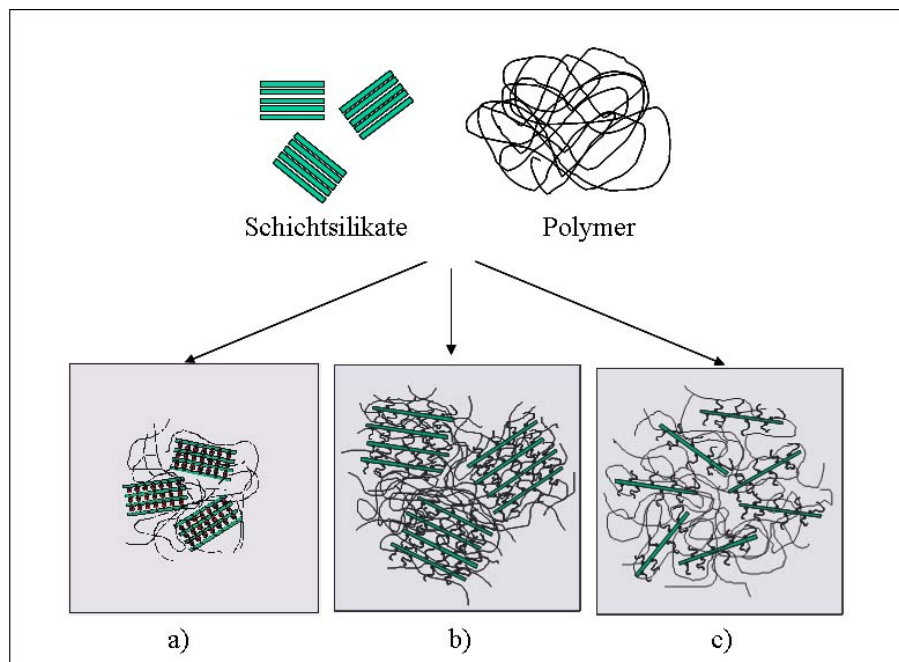


Abbildung II.-13: Resultierende Phasenmorphologie beim Einmischen von Schichtsilikaten in eine Polymermatrix; a) konventionelle Polymerkomposite, b) interkalierte Polymernanokomposite und c) exfolierte Polymernanokomposite.

3.3. Experimentelles

3.3.1. Polyamid 12-Nanokomposite

3.3.1.1. Materialien

Das in dieser Arbeit verwendete Dreischichtsilikat SOMASIF (ME100) ist ein synthetisch hergestelltes Schichtsilikat der Firma CO-OP Chemical Co., Ltd. Japan [131]. Es gehört wie das Montmorillonit zu den 2:1 Schichtsilikaten. Die negative Schichtladung wird durch austauschbare Kationen wie Na^+ , welche zwischen den Schichten liegen, kompensiert. Das Kationenaustauschvermögen liegt in der Größenordnung von 0,7–0,8 meq/g [132]. Die elementare Zusammensetzung des Dreischichtsilikats SOMASIF (ME100) ist wie folgt: Si (26,5 Gew.-%), Mg (15,6 Gew.-%), Al (0,2 Gew.-%), Na (4,1 Gew.-%), Fe (0,1 Gew.-%) und F (3,8 Gew.-%). Der Schichtabstand der 001-Ebene von ungequollenem SOMASIF (ME100) liegt anhand von SAXS-Messungen bei 0,95 nm.

Die Quellung des SOMASIF (ME100) zur Organophilisierung wurde in einem 250 ml Einhalskolben durchgeführt. Zunächst wurden 4,8 mmol (1,036 g) 12-Aminododekansäure in 20 ml Wasser mit 2,9 mmol 37%-ige Salzsäure (0,24 ml) bei 80°C gelöst und diese Lösung bei gleicher Temperatur zu einer Dispersion von 1g SOMASIF (M100) in 100 ml Wasser gegeben. Nach Zugabe der Aminosäurelösung flockte ein weißer Niederschlag aus. Es wurde noch 10 min gerührt, dann wurde der Reaktionsansatz mit flüssigem Stickstoff eingefroren und gefriergetrocknet. Für das so gequollene und getrocknete SOMASIF (M100) wurde ein Schichtenabstand der 001-Ebene von 1,65 nm mittels SAXS-Messung bestimmt.

Das Polyamid (PA) 12 Grilamid ist ein Handelsprodukt der EMS-Chemie, Schweiz, mit einer Molmasse von 17,4 kg/mol. ω -Aminododekansäure (ADA; für die Quellung von Schichtsilikaten und die Polykondensation) wurde ebenfalls von der EMS-Chemie geliefert (siehe Tabelle II.-3).

Tabelle II.-3: Für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendete Materialien

Matrixmaterial	Handelsname	Spezifikation	Herstellerefirma
PA 6	Capron	$M_n = 29300$, MFI = 1.2	Honeywell, USA
PA 12	Grilamid	$M_n = 17\ 400$	EMS Chemie, Schweizland
PP	PP HC 001	MFI = 3,2, $T_m = 163\ ^\circ\text{C}$	Borealis, Österreich
PP-g-MA (MA-Anteil von 4,2 Gew.-%)	Hostaprime HC5	$M_n = 4000$, $T_m = 152\ ^\circ\text{C}$	Hoechst AG, Deutschland

3.3.1.2. Herstellung der PA 12-Nanokompositen

Die Herstellung der PA 12-Nanokomposite erfolgte in einem Druckreaktor. Zunächst wurde dazu eine Dispersion von gequollenem ME100 in Wasser und 12-Amoniumdodekansäure unter Rühren auf 280°C erhitzt. In der Druckphase wurde ein Druck von 20 bar für 1 h aufgebracht, um bei einem hohen Wassergehalt eine gute Verteilung des SOMASIF (ME100) zu gewährleisten. Nach 1,5 h wurde der Druck binnen kurzer Zeit auf Normaldruck reduziert. Die Reaktionsmischung wurde weitere 7 h gerührt, anschließend mit Stickstoff entgast und das Produkt bei 270°C granuliert. Die Herstellung von Prüfkörpern mit den Abmessungen 150 x 10 x 4 mm³ erfolgte mittels Spritzgießen.

3.3.2. Polyamid 6-Nanokomposite

3.3.2.1. Schichtsilikate und Polyamid 6

Die hier verwendeten Organoschichtsilikate wurden durch eine Kationenaustauschreaktion zwischen Na-MMT und Bis(hydroxyethyl)-(methyl) quaternärem Ammoniumchlorid ((HE)₂M₁R₁, Kationenaustauschvermögen = 0,92 meq/g) hergestellt und sind ein Handelsprodukt der Firma Southern Clay Products, Inc. Als Polymermatrix wurde ein herkömmliches Polyamid (PA) 6 ausgewählt, da PA 6 aufgrund seiner breiteren Schmelzviskosität in kommerziellen Spritzguss- und Extrusionsanlagen häufig Anwendung findet.

3.3.2.2. Herstellung der Polyamid 6-Nanokomposite

Die Herstellung dieser PNK erfolgte durch Schmelzemischen mittels eines Haake-Doppelschneckenextruders (Schneckenlänge L = 305 mm, L/D = 10). Die Compoundierung wurde bei 240°C mit einer Schneckengeschwindigkeit von 280 rpm und einer Fließrate von 980 g/h durchgeführt. Vor dem Schmelzprozess wurde das Material in einem Vakuumofen bei 80°C für mindestens 16 h getrocknet. Die extrudierten Kompositpellets wurden anschließend zu Prüfkörpern verspritzt.

3.3.3. Polypropylen-Nanokomposite

3.3.3.1. Schichtsilikate und Polypropylen (PP)

Als Füllstoff für die PP-Nanokomposite wurden die gleichen synthetischen Schichtsilikate wie in den PA 12-PNK verwendet. Der Kationenaustauschprozess erfolgte mit Variation der Alkylamine, mit Alkylbutyl (C4), -hexyl (C6), -octyl (C8), -dodecyl (C12), -hexadecyl (C16),

und -octadecyl (C18). Diese Organoschichtsilikate wurden als AAC n bezeichnet, wobei n die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Alkylaminsubstituenten ist. Der Einfluss der Länge der Alkylketten auf den Schichtabstand wurde mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) ermittelt und ist in Tabelle II.-4 dargestellt. Das hier verwendete Polypropylen wurde von der Firma Borealis AG, Linz/Österreich hergestellt (Handelsname PP HC 001). Als Kompatibilisator wurde ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes PP-Oligomer (Abkürzung von PP-g-MA) der Hoechst AG verwendet (siehe Tabelle II.-3).

Tabelle II.-4: Schichtabstand und Amin-Anteil von Organoschichtsilikaten

Probe	Schichtabstand [nm]	Amin-Anteil [Gew.-%]
AAC0	0,95	0,0
AAC4	1,28	6,0
AAC6	1,31	7,2
AAC8	1,33	13,0
AAC12	1,68	18,4
AAC16	1,74	23,5
AAC18	1,98	26,3

3.3.3.2. Herstellung der Polypropylen-Nanokomposite

Da PP im Gegensatz zu anderen Polymersystemen keine polare Gruppe innerhalb seiner Hauptkette besitzt, ist es äußerst schwierig, Schichtsilikate trotz Organophilisierung in einer PP-Matrix homogen zu dispergieren. Zur Lösung dieses Problems, werden Polyolefin-Oligomere, die eine polare Gruppe (z.B. -OH, COOH) enthalten, als Kompatibilisator verwendet [127, 133-138]. Hinsichtlich der Struktur dieser Oligomere muss folgendes beachtet werden: es muss eine bestimmte Menge polarer Gruppen vorhanden sein, um die Interkalation der Molekülketten zwischen die Silikatschichten durch Wasserstoffbrückenbindung an den Sauerstoff zu ermöglichen [137, 139]. Des Weiteren müssen die Oligomere mit PP verträglich sein. Da der Anteil der polaren funktionellen Gruppen in den Oligomeren die Mischbarkeit mit PP beeinflusst, sollte ein optimaler Anteil dieser Gruppen im Kompatibilisator vorhanden sein.

Die allgemeine Prozedur zur Herstellung von PP-Schichtsilikat-Nanokompositen unter Zuhilfenahme eines Kompatibilisators (PP-g-MA) ist in Abbildung II.-14 schematisch dargestellt. Die Interkalation wird von der starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Maleinsäureanhydrid-Gruppen und den Sauerstoffen in den Silikatschichten hervorgerufen. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen den Silikatschichten verringert und die Abstände

zwischen den einzelnen Schichten vergrößert. PP-g-MA-Oligomere mit derartig angeordneten Organoschichtsilikaten (OSS) werden mit PP unter stärkerer Scherkraft weiter vermischt, um eine Exfolierung der Schichtsilikate zu erreichen.

Entsprechend der beschriebenen Prozedur wurden PP-Pulver und Organoschichtsilikate zuerst in einem Mixer zusammen mit 0,25 Gew.-% Stabilisator gemischt. Dieses Gemisch wurde zusammen mit 20 Gew.-% PP-g-MA in einem Doppelschneckenextruder (Werner & Pfleiderer; ZSK 25) bei 190–230°C mit 300 rpm. schmelzkomponiert. Anschließend wurden aus den getrockneten Pellets Prüfkörper mittels Spritzgießen hergestellt.

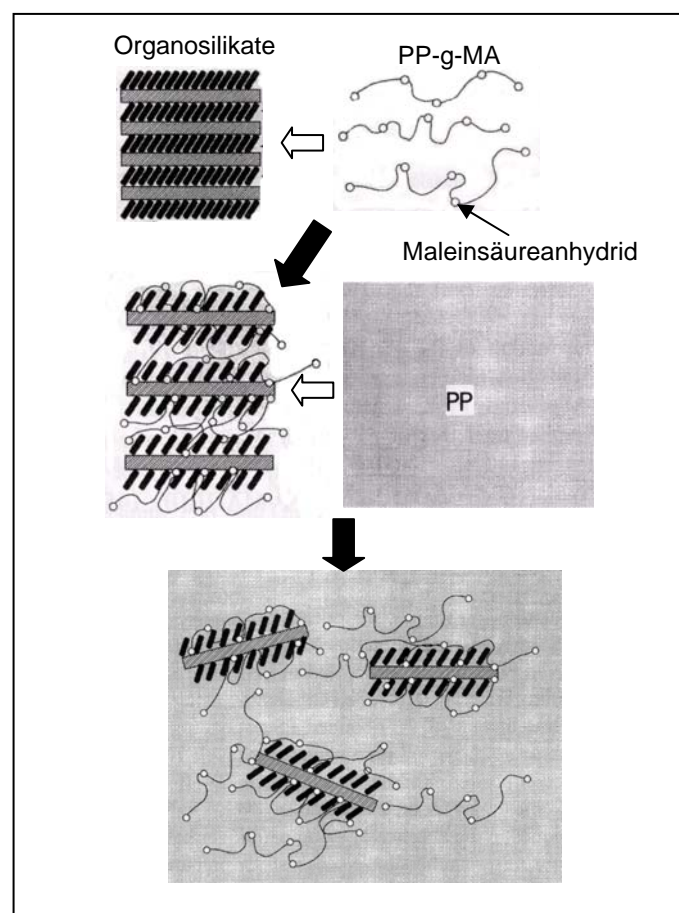


Abbildung II.-14: Schematische Darstellung der Herstellung von PP-PNK [134]

3.3.4. Charakterisierung der Phasenmorphologie von PNK - Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung (SAXS und WAXS)

SAXS- und WAXS-Messungen stellen wichtige Methoden zur Bestimmung der Organopilisierung der Schichtsilikate durch Messung der Schichtabstände, der Dispergierungszustände von Schichtsilikaten in einer Polymermatrix und auch der

Kristallmodifikation einer Polymermatrix dar. Die Proben für die röntgenografischen Messungen müssen eine Fläche von ca. 1 cm^2 und eine Dicke von ca. 1 mm haben. Dies bedeutet, dass im Verhältnis zu TEM-Untersuchungen ein sehr großes Probenvolumen untersucht wird. Die erhaltenen Ergebnisse für die Schichtabstände stellen somit immer einen Mittelwert in der Probe dar. Die Messungen wurden mit der Siemens D500-Apparatur (CuK_α -Strahlung, $\lambda=0,154 \text{ nm}$) bei einer Abtastrate von $0,3^\circ/\text{min}$ durchgeführt.

- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Sowohl die Dispersion als auch die Verteilung der Schichtsilikate in der Polymermatrix wurden mittels TEM-Untersuchungen charakterisiert. Die für das TEM benötigten Proben wurden pyramidenförmig aus spritzgegossenen Zugprüfkörpern herauspräpariert, wobei die Probennahme an einer Stelle unterhalb der Oberfläche bei etwa $1/3$ der Gesamtbreite erfolgte. Für die Untersuchungen der Phasenmorphologie und des Einflusses der Schichtsilikate auf die Polymermatrix wurden die untersuchten Nanokomposite teilweise mit Osmium-Tetroxid (OsO_4) oder Ruthenium-Tetroxid (RuO_4) chemisch selektiv kontrastiert. Für alle TEM-Untersuchungen wurden ca. 50 nm dicke, parallel zur Spritzgussrichtung ausgerichtete Dünnschnitte mittels Ultramikrotomie (Leica Ultra E cryoultramicrotome) hergestellt. Die Dünnschnitte wurden auf Kupfernetzchen im TEM JEOL 2010 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht.

3.3.5. Untersuchungen der Deformationsprozesse von PNK

Für die Untersuchung mikromechanischer Deformationsprozesse und Verformungsmechanismen wurde die Höchstspannungselektronenmikroskopie (HEM) mit spezieller *in situ*-Technik eingesetzt. Durch die kontinuierliche Änderung der mechanischen Spannung im Prüfkörper während der Untersuchung können detailliert lokale Deformations- und Versagensmechanismen bis in Größenbereiche von wenigen Nanometern untersucht werden. Für die HEM-Untersuchungen wurden die gleichen Prüfkörper verwendet wie für die TEM-Untersuchungen, wobei jedoch 400 nm dicke Schnitte mittels Ultramikrotomie hergestellt wurden.

3.4. Ergebnisse

3.4.1. PA 12-Nanokomposite

3.4.1.1. Mechanische Eigenschaften

Für die PA 12-PNK wurden der E-Modul, die Fließspannung, die Bruchdehnung und die Kerbschlagzähigkeit ermittelt. Es zeigte sich, dass sich die Werkstoffeigenschaften schon bei sehr geringem Füllstoffgehalt (2 Gew.-%) stark ändern. In Tabelle II.-5 sind die mechanischen Kennwerte zusammengefasst. Mit Zugabe von 2 Gew.-% ME100 nehmen bei PA 12-PNK die Steifigkeit (E-Modul), die Fließspannung und die Bruchdehnung im Vergleich zu reinem PA 12 zu. Bei dem Nanokomposit wird der E-Modul um 60% erhöht, die Fließspannung steigt um 58% und die Bruchdehnung um 31% an. Besonderes hervorzuheben ist, dass die Kerbschlagzähigkeit dabei kaum verändert wurde.

Tabelle II.-5: Mechanische Eigenschaften des PA 12-Nanokomposits

	OSS-Anteil [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]
PA 12	0	1620	36	96	9
PA 12-PNK	2	2600 (+60%)	57 (+58%)	126 (+31%)	10

3.4.1.2. Morphologie des PA 12-PNKs

Abbildung II.-15 zeigt eine TEM-Aufnahme der typischen Phasenmorphologie von einem mit OsO₄ kontrastierten Ultradünnschnitt eines PA 12-PNKs mit 2 Gew.-% OSS. Es ist deutlich zu erkennen, dass die OSS in der PA 12-Matrix relativ gut verteilt vorliegen. In manchen Bereichen innerhalb der Polymermatrix sind die OSS regelmäßig gestapelt, d.h., das PA 12-PNK besitzt eine interkalierte Phasenmorphologie. Dies stimmt gut mit dem Ergebnis der SAXS-Untersuchungen überein. Mittels SAXS-Messungen wurde nachgewiesen, dass der Schichtabstand in dem PA 12-PNK durch die Modifizierung von 0,95 nm für das unmodifizierte Schichtsilikat auf 2,10 nm für das modifizierte Silikat erhöht wurde. Die gestapelten interkalierten Taktoide weisen Dicken im Bereich bis zu mehreren hundert Nanometern und Länge von mehreren hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern auf. Die einzelnen Taktoide haben eine mittlere Dicke von etwa 150 nm. In der TEM-Aufnahme ist weiterhin erkennbar, dass die Silikatschichten aufgrund der hohen Scherkräfte während des Spritzgießprozesses in Spritzgussrichtung orientiert sind.

Außerdem kann noch ein anderes Phänomen anhand der TEM-Untersuchung nachgewiesen werden. An den Stellen, an denen die OSS in Spritzrichtung eingeordnet sind, liegen feine lamellare PA 12-Kristallite senkrecht zur Polymer/OSS Grenzschicht orientiert vor, d.h. in der Ebene senkrecht zur Spritzgussrichtung (siehe Abbildung II.-15). Diese Grenzschichtanordnung ist die Folge eines Kristallisationsprozesses, der der bekannten Transkristallisation vergleichbar ist [140]. Während des Kristallisationsprozesses wirkt die Oberfläche von OSS als heterogene Keimbildungsstelle. Wenn die Keimbildung der orientierten Lamellen an den Oberflächen von OSS stattfindet, liegt ihre Wachstumsfläche, d.h. die Wasserstoffbrückenbildungsebene, parallel zur Grenzschicht. Die Keimbildung und das orientierte Wachstum der Lamellen finden überwiegend innerhalb der Polymermatrix statt. Ähnlich unseren Beobachtungen wurde für PA 6-PNK in der Literatur berichtet, dass die γ -(020) Wasserstoffbrückenbildungsebenen parallel zur Grenzschicht von MMT ausgerichtet sind [141-143]. Dabei sind die Enden der Polymerketten durch ionische Wechselwirkung an der Oberfläche von negativ geladenen MMT gebunden. Diese Wechselwirkung beeinflusst die Kristallinität der Polymermatrix und erzeugt die laterale Organisation der Lamellen [144-146]. Als Folge davon stabilisieren die an den Grenzschichten von OSS gebundenen Enden der Polymerketten die gesamte resultierende Struktur der PNK.

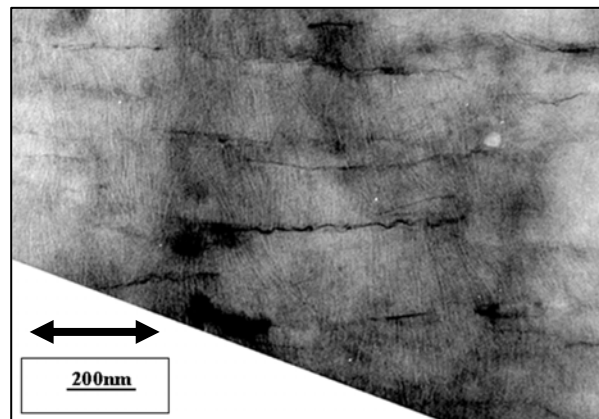


Abbildung II.-15: Anordnung der Schichtsilikate in Spritzgussrichtung und feiner, senkrecht dazu orientierter PA 12-Lamellen an den Schichtsilikatgrenzflächen (der Pfeil zeigt in Spritzgussrichtung).

Hervorzuheben ist, dass kristalline Lamellen in der Galerie nicht gefunden werden, obwohl manche Moleküle aus der Polymermatrix in dieser Galerie interkaliert sind. Dies bestätigt, dass die in die Galerie interkalierten Polymermoleküle sich in Hinblick auf ihre Konformation, ihr Molekulargewicht usw. wesentlich von Matrixmolekülen unterscheiden, anders ausgedrückt, sie nicht kristallisationsfähig sind. Die Kristallisation der Polymerketten wird

durch einen derartigen Einschluss zwischen benachbarten Silikatschichten stark behindert, besonders dann, wenn der Schichtabstand gleich oder etwas kleiner als die Lamellendicke ist. Außerdem ist die Wechselwirkung innerhalb der Schichtsilikate relativ schwach im Vergleich zu der Wechselwirkung zwischen den Schichtsilikaten und den Polymerketten an der Außenseite der Schichtsilikate.

3.4.1.3. Mikromechanische Deformationsprozesse in PA 12-PNK

Abbildung II.-16 zeigt eine HEM-Aufnahme der sich während des *in situ*-Zugversuches ausbildenden Deformationsstruktur bei niedriger Vergrößerung. Zu erkennen ist eine ausgeprägte Hohlraumbildung innerhalb der plastisch deformierten Probe. Dabei sind die größeren Hohlräume um die größeren Inhomogenitäten entstanden. Diese Beobachtung findet ihre Erklärung darin, dass sich bei äußerer Beanspruchung die Spannungsfelder um die größeren Partikel mit den Spannungsfeldern der benachbarten kleinen Partikeln überlagern, wodurch höhere hydrostatische (dreiaxiale) Spannungen auftreten. Die Hohlräume sind zufällig innerhalb des gesamten Probenvolumens verteilt. Jegliche Hinweise auf Scherbänder, wie sie in den meisten mit Kautschuk schlagzähmodifizierten Polymeren auftreten, fehlen. Abgesehen von der Scherbandbildung ähnelt die Deformationsstruktur sehr der von mittels Poly(butyl-acrylat)-Teilchen schlagzähmodifiziertem Polyamid.

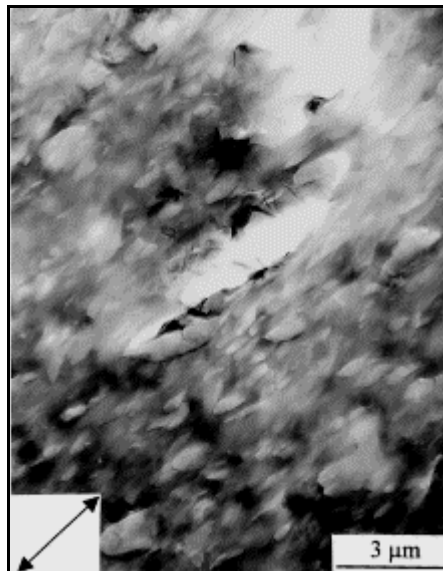


Abbildung II.-16: HEM-Aufnahme einer während des *in situ*-Zugversuches entstandenen Deformationsstruktur des Schichtsilikat-Nanokomposits. (Pfeil zeigt die Deformationsrichtung)

Die sich während des *in situ*-Zugversuches mittels HEM in einem Semidünnschnitt aus PA12-PNK ausgebildete charakteristische Deformationsstruktur wird durch Abbildung II.-17 in

höherer Vergrößerung wiedergegeben, wobei die Belastung entsprechend der Pfeile erfolgte. Besonders hervorzuheben ist, dass bei der Deformation der Probe die Orientierung der Schichtsilikatstapel, der interkalierten Taktoide, eine große Rolle spielt. In Abbildung II.-17a liegen die Schichtsilikatstapel senkrecht zur äußeren Belastungsrichtung. Deformationen bilden sich aufgrund von Spannungskonzentrationen zuerst innerhalb der Schichtsilikatstapel aus, anschließend findet Hohlräumbildung zwischen den Schichtsilikaten statt. Die einzelnen Schichtsilikate stellen sich dann an den Rändern der Hohlräume in der in Abbildung II.-17a gezeigten Art und Weise auf. Die Größe der Hohlräume nimmt zwar mit zunehmender Dehnung der Probe zu, eine Hohlräumkoaleszenz jedoch wird durch Brückenwirkung der Schichtsilikate über die Hohlräume hinweg stark behindert. Über diesen Brückenbildungsmechanismus wird weiterhin die Festigkeit des PNKs wesentlich erhöht, da die die Hohlräume verbindenden Schichtsilikate lasttragend sind. Bilden die Schichtsilikatstapel mit der Beanspruchungsrichtung einen Winkel zwischen 0° und 90° , so werden sie während der Deformation separiert (Abbildung II.-17b). Wenn die Stapel in Richtung der wirkenden Spannung angeordnet sind, tritt eine Aufspaltung in mehrere Bündel auf. Diese Bündel gleiten in Spannungsrichtung aneinander ab; anschließend entstehen die Hohlräume in dieser Gleitebene (Abbildung II.-17c).

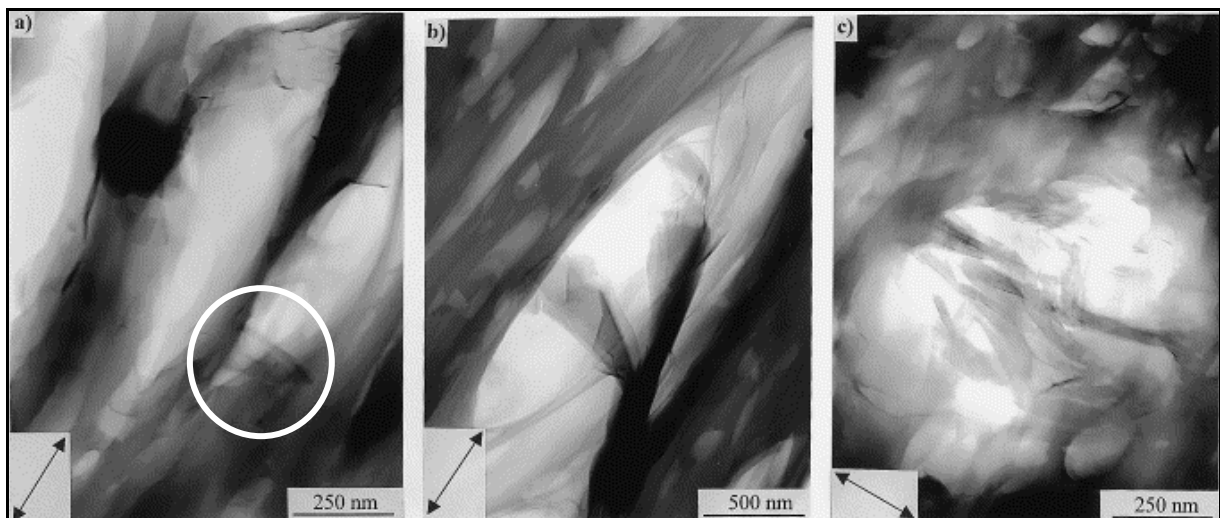


Abbildung II.-17: HEM-Aufnahmen charakteristischer Deformationsstrukturen des mittels *in situ*-Zugversuches beanspruchten Schichtsilikat-Nanokomposits (die Pfeile markieren die Richtung der äußeren Beanspruchung). (a) Schichtsilikatstapel senkrecht zur Belastungsrichtung. (b) Schichtsilikatstapel schräg zur Belastungsrichtung. (c) Schichtsilikatstapel parallel zur Belastungsrichtung.

3.4.2. PA 6-Nanokomposite

3.4.2.1. Mechanische Eigenschaften

Reines PA 6 und ein Nanokomposit mit 3,2 Gew.-% Organosilikat wurden hinsichtlich ihres elastischen Moduls, der Fließspannung, Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit untersucht. In Tabelle II.-6 sind die mechanischen Kennwerte zusammengefasst. Mit Zugabe von 3,2 Gew.-% Organosilikat nehmen die Steifigkeit (E-Modul) und die Fließspannung zu, aber die Bruchdehnung signifikant ab. Im Vergleich dazu bleibt die Schlagzähigkeit des Nanokomposits auf dem Niveau von PA 6.

Tabelle II.-6: Mechanische Kennwerte von PA 6-PNK

Material	OSS-Anteil [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]	Izod-Schlagzähigkeit [J/m]
PA 6	0	2,75	69,7	304	43,9
PA 6-PNK	3,2	3,92 (+43%)	84,9 (+22%)	119 (-61%)	44,7

3.4.2.2. Morphologie des PA 6-PNKs

Die Bestimmung des Dispergierungsgrades von OSS im PNK erfolgte mittels SAXS (Abbildung II.-18a). Die Röntgenstreuungskurve zeigt keinen deutlichen Peak im Bereich 2θ kleiner als 10° , was einer exfolierten Phasenmorphologie entspricht. Abbildung II.-18b zeigt eine typische Phasenmorphologie von PA 6-PNK, wobei die Schichtsilikate homogen verteilt in der PA6-Matrix vorliegen. Hierbei muss jedoch unbedingt betont werden, dass die Schichtsilikate nicht vollständig exfoliert sind, sondern immer mehrere Schichten aufweisen (Abbildung II.-18c), obwohl SAXS keinen deutlichen Hinweis auf interkalierte Schichtstapel ergab. Die Abstände zwischen den Schichten wurden mittels Fourier-Transformation von Abbildung II.-18c auf ca. 1,8 nm abgeschätzt. Die mittels SAXS nicht detektierbaren Schichtstapel spielen eine entscheidende Rolle für während des Deformationsprozesses auftretende Zähigkeitsmechanismen, was im nachkommenden Abschnitt ausführlich diskutiert wird.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtsilikatzugabe auf die Phasenstruktur der PA 6-Matrix wurden WAXS-Messungen durchgeführt. In Abbildung II-19a ist deutlich zu erkennen, dass ein großer Peak bei $2\theta = 21.2^\circ$ und ein relativ kleiner Peak bei $2\theta = 10.9^\circ$ vorhanden sind,

die sich beide der γ -Kristallmodifikation des PA 6 zuordnen lassen [147]. Zusammen mit diesen Peaks treten kleinere Schultern bei $2\theta = 19.7^\circ$ und 23.7° auf, die von den $\{200\}$ und $\{002\}$ Ebenen der α -Kristallmodifikation des PA 6 stammen [148].

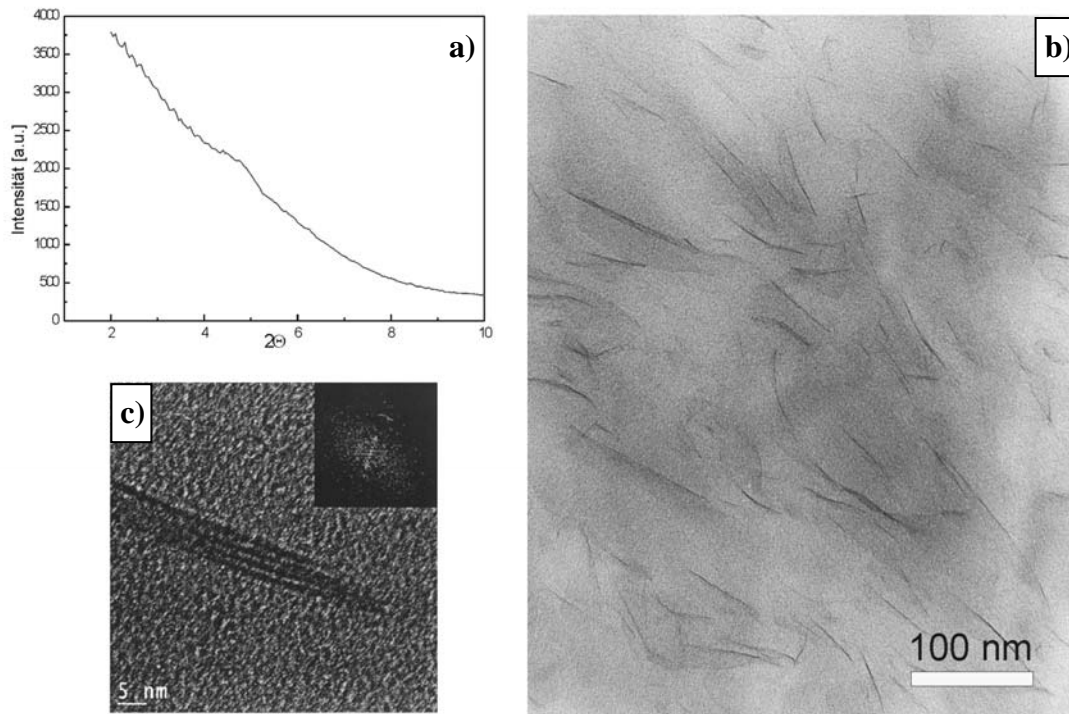


Abbildung II.-18: a) SAXS-Röntgenstreuungskurve, b) typische Phasenmorphologie des PA6-PNKs mit 3,2 Gew.-% Schichtsilikate, c) hochauflösende TEM-Aufnahme eines interkalierten Schichtstapels

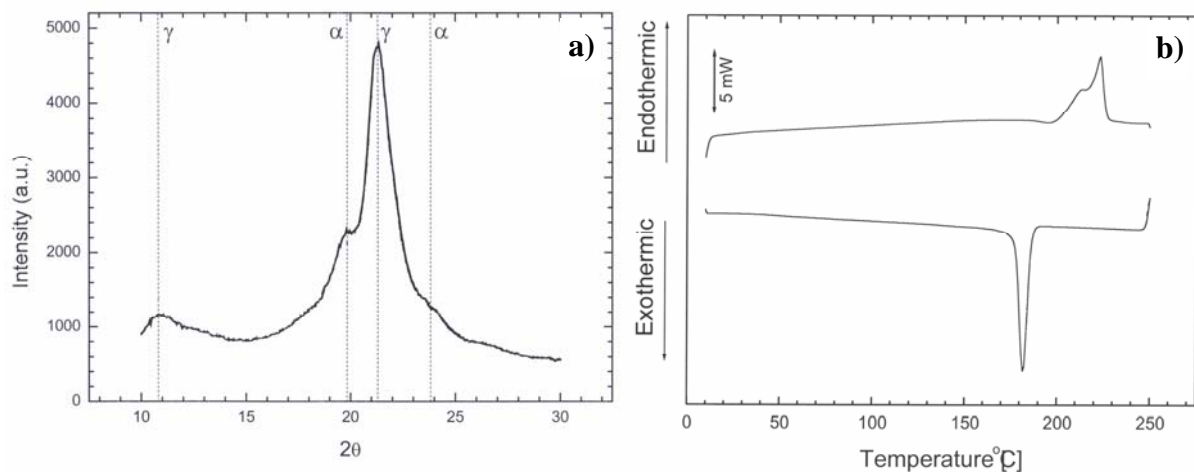


Abbildung II.-19: a) WAXS-Röntgenstreuungskurve und b) DSC-Thermogramm von PA 6-PNK mit 3,2 Gew.-% Schichtsilikat

Diese Koexistenz von α - und γ -Modifikation in PA 6-PNK kann auch durch die Differential Scanning Calorimetry (DSC) nachgewiesen werden. Die obere Kurve (Aufheizkurve) in

Abbildung II-19b zeigt zwei nicht völlig voneinander getrennte Schmelzpeaks. Ein solcher Doppelschmelzpunkt tritt in einem phasenseparierten teilkristallinen System bekanntlich dann auf, wenn Kristallformen mit unterschiedlichen thermischen Stabilitäten vorliegen. Im vorliegenden System lässt sich der Peak bei 221°C der Schmelztemperatur der α -Form und der Peak bei ca. 210°C der γ -Form des PA 6 zuordnen [149]. Das zeigt, dass die Schichtsilikate eine ausgeprägte heterophasige Keimbildung des PA 6 initiieren, wobei sich die γ -Form bevorzugt an der Oberfläche der Silikate, die α -Phase dagegen in der Polymermatrix isoliert von der Silikatoberfläche bildet. Dies kann auf die Änderung der Polymerketten-Konformation infolge Behinderung der Wasserbrückenbindungen zurückgeführt werden, was die γ -Kristallphasenbildung an der Silikatoberfläche kinetisch begünstigt. Dieser Mechanismus entspricht der bekannten Transkristallisation. Im Gegensatz dazu ordnen sich die nicht an das Silikat gebundene PA 6-Ketten zu den größeren und geringfügig schlechter organisierten α -Kristallen. Diese besitzen keine ausgezeichnete Richtung, mit der sie an der Schichtsilikatoberfläche anwachsen können.

Auf der Basis von WAXS- und DSC-Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

- i) Die anisotropen Schichtsilikate beeinflussen die Kristallisation der Polymermatrix.
- ii) Sie induzieren eine heterophasige Keimbildung.
- iii) Im PA 6-PNK bildet sich eine gemischte Phasenmorphologie mit koexistierender α - und γ -Kristallform aus.

3.4.2.3. Mechanische Deformationsprozesse in PA 6-PNK

Um die Rolle der Schichtsilikate auf die Deformationsprozesse zu studieren, wurden Semidünnschnitte eines PA 6-PNKs mittels *in situ*-Zugversuches im HEM (Spannung: 1 MV) untersucht. Abbildung II.-20a zeigt eine typische Deformationsstruktur, in der gut ausgebildete Mikrohohlräume deutlich zu erkennen sind. Die mikrometerskaligen Hohlräume sind relativ uniform und in Spannungsrichtung orientiert. Da die Schichtsilikate in der Matrix nahezu agglomeratfrei dispergiert sind, verteilt sich die angelegte Spannung während des Deformationsvorganges homogen auf das gesamte Probenvolumen. Die beobachtete Mikrohohlräumbildung ist der Hauptmechanismus für die Initiierung plastischer Deformationen, wodurch die von außen eingebrachte Energie im Material dissipiert wird.

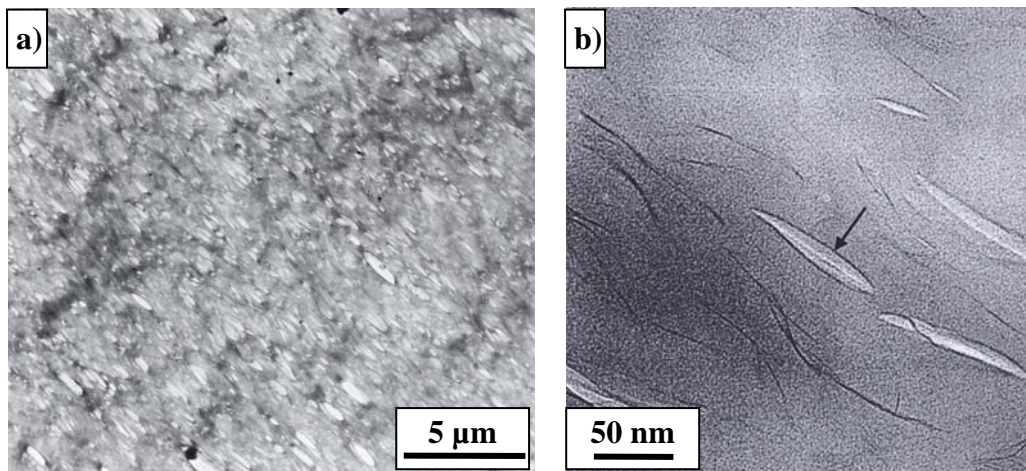


Abbildung II.-20: TEM-Aufnahmen einer während des *in situ*-Zugversuches entstandenen Deformationsstruktur des PA 6/Schichtsilikat-PNKs: a) niedrige und b) hohe Auflösung

Zur Identifikation der genauen Rolle einzelner Schichtsilikate im PNK ist es von Bedeutung, an welchem Ort die Mikrohohlräume zu Beginn des Deformationsprozesses auftreten. Hochauflösende TEM-Untersuchungen erbrachten den Nachweis, dass die Mikrohohlräume zwischen den Schichten ausgebildet werden (siehe Abbildung II.-20b). Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, sind die Zwischenräume innerhalb der Schichtstapel mechanische Schwachstellen. Deshalb wird die plastische Deformation an solchen Stellen durch Hohlraumbildung aufgrund der lokalen Spannungskonzentrationen initiiert. Infolge der innerhalb der Schichtsilikate wirkenden schwachen van der Waals-Wechselwirkungen, zerreißen die interkalierten Taktoide leicht, wenn sie einer gewissen hydrostatischen Spannung ausgesetzt werden.

Unter einachsiger Zugbeanspruchung wird in der Mittelregion der gestapelten Schichtsilikate ein Mikrohohlraum zwischen den Silikatschichten gebildet, der sich mit zunehmender Dehnung der Probe vergrößert. Dadurch werden die Schichtsilikate parallel zur Spannungsrichtung einem Biegemoment ausgesetzt, wodurch diese sich krümmen. Aufgrund der homogenen Verteilung der gestapelten interkalierten Schichtsilikate im Material ist auch die Verteilung der Mikrohohlräume in der gesamten Probe gleichmäßig. Dadurch wird bevorzugt eine Scherdeformation in der Polymermatrix zwischen den Mikrohohlräumen induziert und damit die in die Probe eingebrachte Energie wirksam dissipiert.

Im Allgemeinen hat PA 6 im Vergleich zu Polyolefinen den höheren Zug-E-Modul aufgrund der stärkeren Wasserstoffbrückenbildung. Wie schon vorher erwähnt, weisen PNK zwei Kristallmodifikationen auf: Während die α -Phase aus vollkommen verstreckten, ebenen

Zigzag-Ketten besteht, wobei sich die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den anti-parallelten Ketten bilden, besteht die γ -Form aus durch Wasserstoffbrückenbindungen verdrehten Parallelketten. Aus diesem Grund ist die α -Form thermodynamisch stabiler als die γ -Form. Ito u.a. berichten, dass die Duktilität der γ -Form größer ist als die der α -Form [150]. Deshalb liefert das Deformationsverhalten von zwei unterschiedlichen Kristallarten wertvolle Information zu den mechanischen Eigenschaften von teilkristallinen PNK.

3.4.3. PP-Nanokomposite

3.4.3.1. Mechanische Eigenschaften

Durch Schmelzeextrusion hergestellte PP-PNK wurden mit organophilisierten Schichtsilikaten modifiziert und mit PP-g-MA kompatibelisiert. Die ermittelten mechanischen Kennwerte sind in Tabelle II.-7 zusammengefasst. Mit Zugabe von 5 Gew.-% Organosilikat und 20 Gew.-% PP-g-MA steigt die Steifigkeit (E-Modul) im Vergleich zu reinem PP um 75% an, während die Fließspannung mit 17% nur moderat ansteigt, und die Bruchdehnung des Nanokomposits – und das ist bemerkenswert – um 99% abnimmt. Die Kerbschlagzähigkeits-Werte verharren unverändert auf dem bekannt niedrigen Niveau von reinem PP.

Tabelle II.-7: Mechanische Eigenschaften von PP-Nanokompositen

	AAC16- Anteil [Gew.-%]	PP-g-MA- Anteil [Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Fließ- spannung [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Kerbschlag- zähigkeit [kJ/m ²]
PP	0	0	1490	33,3	321	1,7
PP-PNK	5	20	2590 (+74%)	38,8 (+17%)	4 (-99%)	1,7

3.4.3.2. Morphologie des PP-PNKs

Der Einfluss der Alkylkettenlänge auf den Abstand zwischen den Schichtsilikaten wurde mittels Röntgenstreuung ermittelt (Tabelle II.-4). Es wird deutlich, dass der Schichtabstand mit zunehmender Alkylkettenlänge ansteigt. Während durch Kationenaustausch mit protonierten C4-, C6- und C8-Amin nur eine geringfügige Änderung der Abstände (ca. 1,3 nm) der Silikatschichten im Vergleich mit unmodifiziertem Silikat (0,95 nm) erreicht wird, werden mit Aminen höherer Molmassen größere Abstände erzielt (1,7 nm für C16 und 2,0 nm für C18).

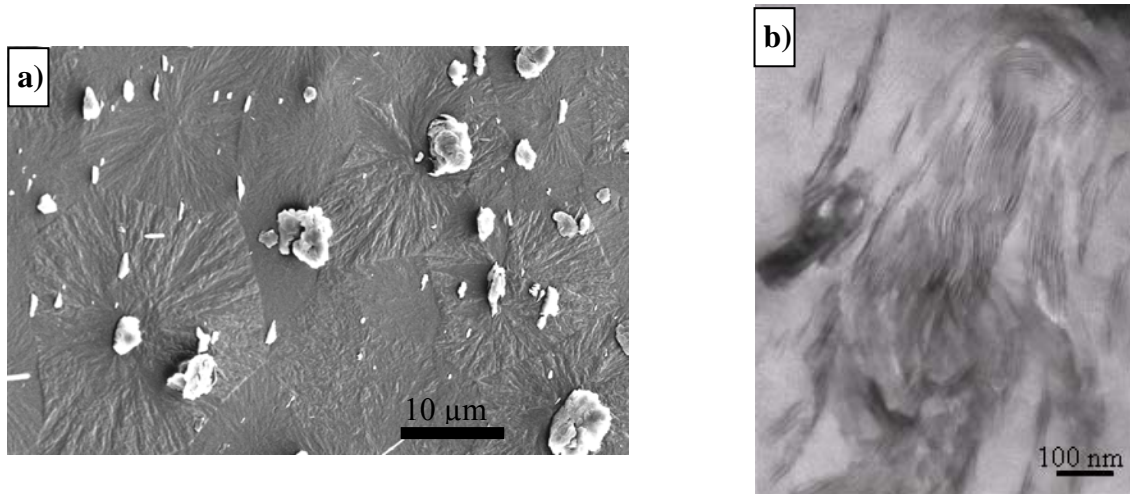


Abbildung II.-21: a) Keimbildungseffekte der Schichtsilikate in der PP-Matrix, b) typische Phasenmorphologie von PP-PNKs mit 5 Gew.-% Schichtsilikate und 20 Gew.-% PP-g-MA

Um den Einfluss der Schichtsilikate auf die Morphologiebildung in PP-PNK zu untersuchen, wurde zunächst eine Bruchfläche eines PP-PNK ohne Kompatibilisator mittels Kaliumpermanganat geätzt (Abbildung II.-21a). Wie in der Abbildung deutlich erkennbar, wirken die Schichtsilikate als effektive Keimbildner in der PP-Matrix, neigen jedoch stark zur Agglomeration. Die Agglomerate mit Größen im Mikrometerbereich sind der Ausgangspunkt des Sphärolithwachstums. Ohne Kompatibilisator liegen also konventionelle Schichtsilikat-Komposite vor, obwohl die Schichtsilikate organophilisiert sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Kompatibilisierung mit PP-g-MA zur Verbesserung der Dispergierung der Schichtsilikate in der PP-Matrix.

Abbildung II.-21b zeigt eine typische Phasenmorphologie von PP-PNK mit 20 Gew.-% PP-g-MA, wobei die Organoschichtsilikate (AAC 16) in der PP-Matrix fein dispergiert vorliegen und der mittlere Abstand zwischen den Silikat-Schichten in der Größenordnung von 1,7 nm liegt. SAXS-Untersuchungen ergaben eine Verbreiterung des {001} Peaks, was auf eine Exfolierung der Schichtsilikate hinweist. Anhand von TEM-Aufnahmen wurde jedoch eine Mischstruktur aus interkalierten und exfolierten Schichtsilikaten gefunden. Der auch von Okada u.a. verwendete Kompatibilisator verbessert die Ankoppelung der PP-Matrix an die Silikate. Die interkalierten Schichtstapel weisen höhere Aspekt-Ratio auf – ein Schlüsselfaktor für die Verstärkung der Polymermatrix. Dies wiederum wird durch die mechanischen Deformationsprozesse reflektiert: Entsprechend Tabelle II.-7 erhöht sich die Steifigkeit der PP-PNK durch Zugabe von PP-g-MA wesentlich.

3.4.3.3. Mechanische Deformationsprozesse in PP-PNK

Der anhand von *in situ*-Untersuchungen mittels TEM gefundene Deformationsprozess für einen größeren interkalierten Schichtstapel wird in der Abbildung II.-22 demonstriert. Unter äußerer Zugbeanspruchung werden die Silikat-Schichten in Spannungsrichtung voneinander getrennt (Abbildung II.-22b).

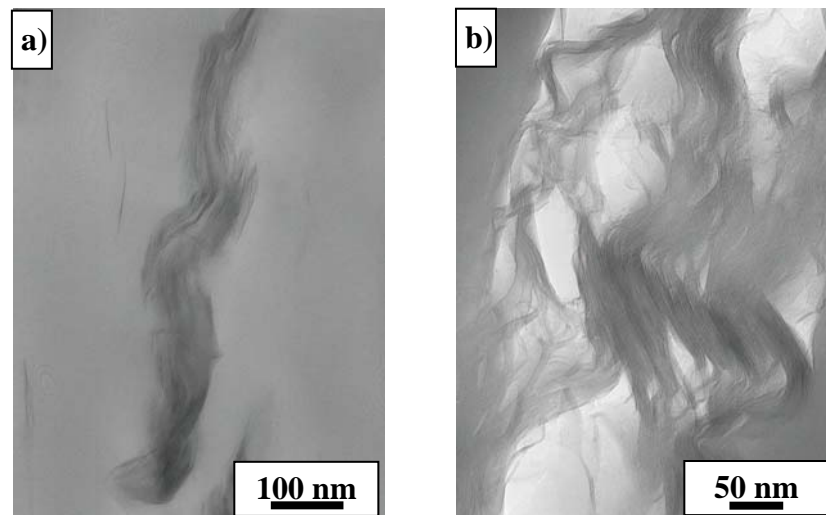


Abbildung II.-22: Verlauf der Deformationsprozesse entsprechend in situ-TEM-Untersuchungen an einem größeren interkalierten Schichtstapel von PP-PNK mit 5 Gew.-% Schichtsilikat und 20 Gew.-% PP-g-MA: a) vor der Deformation und b) nach plastischer Deformation unter uniaxialer Zugbeanspruchung

Zwar wird die Phasenkoppelung zwischen PP-Matrix und den Silikaten durch Zugabe von PP-g-MA deutlich verbessert; die Zähigkeit bleibt jedoch unverändert und außerdem nimmt die Bruchdehnung erheblich ab. Diese Erscheinung kann folgendermaßen erklärt werden. Die Grenzschichtankoppelung durch PP-g-MA erfasst im Wesentlichen nur den Außenbereich der Schichtstapel und nicht die Zwischenschichten der interkalierten Taktoide, da die interkalierten PP-Molekülketten nicht vollständig expandiert sondern mehr oligomerartig vorliegen. Diese Oligomere sind sehr beweglich, weisen aber keinerlei Verschlaufungen miteinander auf und werden somit bei Beanspruchung leicht voneinander getrennt. Abbildung II.-23a und Abbildung II.-23b zeigen das Anfangsstadium der Deformation bei höheren Vergrößerungen an einer Stelle mit besserer Dispergierung der Schichtsilikate. Auch hierbei ist gut zu erkennen, dass die Hohlrumbildung bei Anlegen einer äußeren einachsigen Zugspannung immer noch innerhalb der Zwischenschichten initiiert wird. Diese Nanohohlräume vereinigen sich mit zunehmender Dehnung der Probe leicht, wodurch die Bruchdehnung der Nanokomposite drastisch reduziert wird.

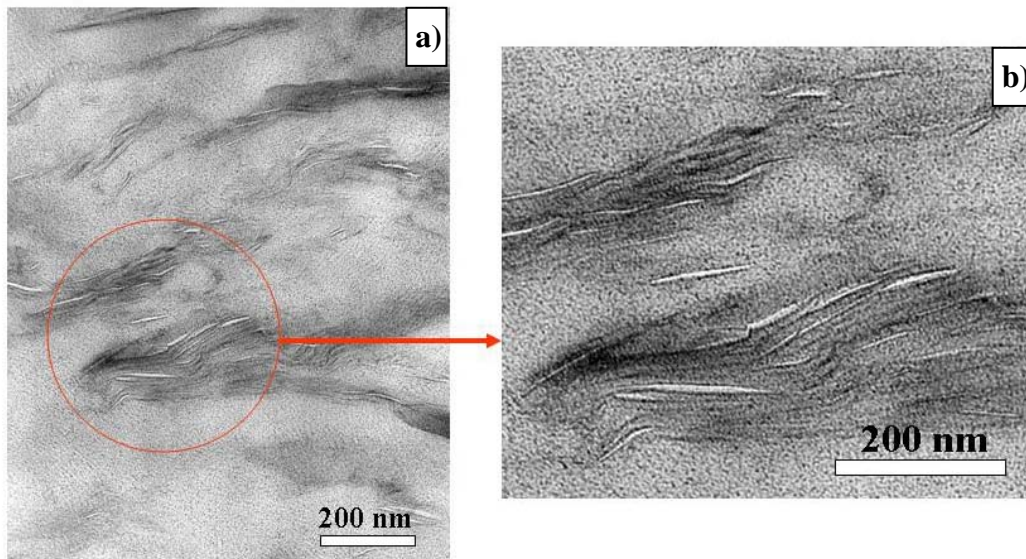


Abbildung II.-23: Anfangsstadium der Deformation an einem größeren interkalierten Schichtstapel des PP-PNKs mit 5 Gew.-% Schichtsilikat und 20 Gew.-% PP-g-MA: a) bei niedriger und b) bei höherer Vergrößerung

3.5. Zusammenfassung

Um tief greifende Erkenntnisse für die Verbesserung und Kontrolle der mechanischen Eigenschaften an den mit Schichtsilikaten modifizierten Polymernanokompositen zu gewinnen, wurden in der vorliegenden Arbeit die Beziehungen zwischen Morphologie, mechanischen Deformationsprozessen und makroskopischen mechanischen Eigenschaften ausführlich untersucht. In den meisten konventionellen partikelgefüllten Polymerkompositen nimmt der Modul mehr oder weniger linear mit dem Füllstoffvolumenanteil zu, während bei den Polymernanokompositen der Modul schon bei geringen Nanoschichtsilikatgehalten wesentlich ansteigt. Diese dramatische Erhöhung des Moduls bereits bei einem kleinen Anteil von Schichtsilikaten kann nicht allein mit dem höheren Modul des anorganischen Füllstoffteilchens erklärt werden. Der Synergismus in den PNK ist auf ihre Ausgangsnanomorphologie zurückzuführen, d.h. auf das hohe Aspekt-Ratio und die damit verbundene, extrem erhöhte spezifische Oberfläche, die sich auf die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymermatrix durch den sehr hohen Anteil der modifizierten Polymergrenzschicht am Gesamtvolumen auswirkt, was quasi zum Übergang von einem Polymermatrixmaterial zu einem „Polymergrenzschichtmaterial“ führt.

Durch TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass, obwohl entsprechend SAXS ein Schichtsilikat-Polymernanokomposit eine völlig exfoliierte Phasenmorphologie zeigen sollte, eine gemischte Phasenmorphologie bestehend aus exfoliierten und interkalierten

Schichtsilikaten vorlag. Außerdem wurde gezeigt, dass in Folge der stärkeren Scherkraft während des Verarbeitungsprozesses die interkalierten Schichtsilikate in Spritzgussrichtung orientiert worden sind. Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen *in situ*-Untersuchungen der Deformationsprozesse zeigen, dass in beiden Fällen die Orientierung der Schichtsilikate bzw. der Schichtstapel eine große Rolle bei der Deformation der PNK spielt. Dieser Effekt wird in der Abbildung II.-24 schematisch dargestellt. Als die Hauptinitiierungsstufe für die plastische Deformation ist die Mikrohohlraumbildung innerhalb der Schichtstapel anzusehen, da die einzelnen Schichtsilikate in den Schichtstapeln nur schwach gebunden sind. Die beobachteten Deformationsmodi, die von der Orientierung der Schichtstapel zur Spannungsrichtung abhängen, sind folgende: a) Aufspaltungs-, b) Öffnungs- und c) Abgleitungs-Modus. Wird eine uniaxiale Spannung an einen Schichtstapel angelegt, der senkrecht zur Spannungsrichtung angeordnet ist, wird die Deformation zuerst in der Mittelregion dieses Schichtstapels initiiert, gefolgt von einem Aufspalten der Schichten im Zentralbereich des Schichtstapels. Mit zunehmender Dehnung nimmt der Schichtabstand zu (Abbildung II.-24a). Wenn die Schichtstapel schräg zur Spannungsrichtung liegen, öffnen sie sich bündelartig während der Deformation (Abbildung II.-24b). Liegen die Schichtstapel parallel zur Spannungsrichtung, tritt Gleiten von bündelartigen Teilen der Schichtstapel auf, wobei der Schichtabstand während der Deformation unverändert bleibt (Abbildung II.-24c).

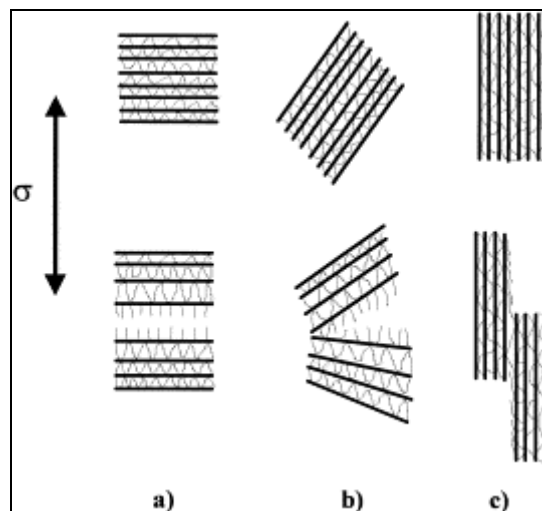


Abbildung II.-24: Modelle der mikromechanischen Deformationsprozesse interkalierter Schichtstapel in Abhängigkeit von deren räumlicher Anordnung (der Pfeil zeigt in Spannungsrichtung):

a) Aufspaltungs-Mode, b) Öffnungs-Mode und d) Abgleitungs-Mode.

4. Polymernanokomposite auf Basis von 0-dimensionalen Füllstoffteilchen (POSS-Moleküle)

4.1. Einleitung

Da zurzeit die Entwicklung von polymeren Werkstoffen mit Nanometer-Architekturen [151-154] ein weites Forschungsgebiet ausmacht, ist es ein Ziel dieses Kapitels, nach neuen Wegen zu suchen, um definierte Hybridpartikel darzustellen, die als ein neuer Typ der Nanofüllstoffe von großem Interesse sind. Unter dem Begriff Hybridpartikel (hybrid, lateinisch: „aus Verschiedenem zusammengesetzt“) werden u.a. anorganisch-organische Partikel verstanden. Ihre Eigenschaften sind aufgrund der vielen kombinierbaren Ausgangskemikalien und der zahlreichen Herstellungsverfahren sehr variabel: sphärische bis nicht sphärische Form, Partikelgröße im Mikrometer- bis Nanometerbereich, enge bis breite Größenverteilung, niedrige bis hohe Porosität, möglicher Einbau von Farbstoffen und magnetischen Komponenten usw. Daher lässt sich auch für komplexe Anforderungsprofile ein Partikelsystem „maßschneidern“. Besonderes Interesse verdienen hierbei Silsesquioxane (sesqui, lat.: „anderthalb“ „um die Hälfte mehr“=1,5), in denen jedes einzelne Silizium-Atom mit drei Sauerstoff-Atomen verbunden ist. Bei den Silsesquioxanen handelt sich um Siloxane mit der allgemeinen Summenformel $R(SiO_{1,5})_n$ [155-159], wobei n hier für die Anzahl der Siloxaneinheiten steht, die das Gerüst aufbauen. R steht für einen organischen Rest, wie z.B. Wasserstoff, Halogen oder organische Gruppen [160-173]. Die Silsesquioxane können in zwei polymeren Strukturen und mehreren oligomeren Käfigstrukturen auftreten [174].

Die polymeren Silsesquioxane (Abbildung II.-27) bilden eine zufällige (a) und eine leiterförmige Grundstruktur (b).

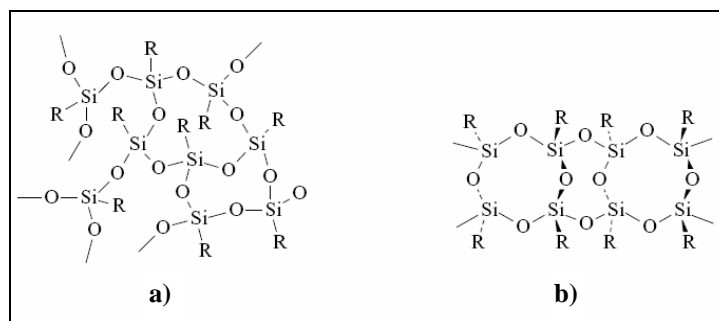


Abbildung II.-27: Zufällige a) und leiterförmige Struktur b) polymerer Silsesquioxane

Die käfigartigen oligomeren Silsesquioxane kommen in Käfiggrößen bis $n=18$ vor (Abbildung II.-28).

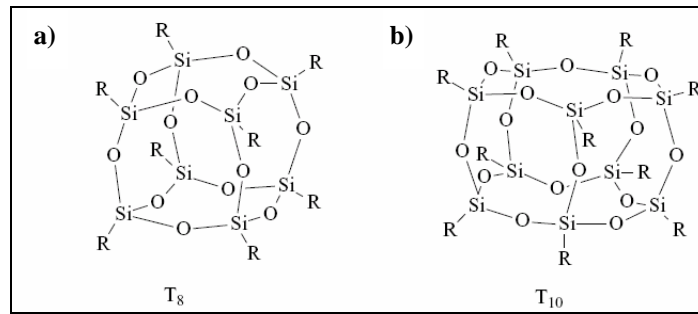


Abbildung II.-28: Käfigstruktur von Octa- (a) und Decasilsesquioxan

Des Weiteren gibt es noch Silsesquioxane mit nicht vollständig kondensierten Käfiggerüsten (Abbildung II.-29).

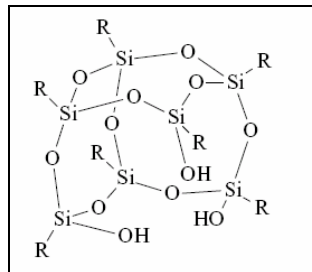


Abbildung II.-29: Nicht vollständig kondensiertes Käfiggerüst

Die Namensgebung der Silsesquioxane ergibt sich nach der IUPAC-Nomenklatur durch die Anzahl n der Siloxaneinheiten. So wird ein Silsesquioxan mit $n=8$ Siloxaneinheiten als Octasilsesquioxan bezeichnet, eines mit 10 Siloxaneinheiten als Decasilsesquioxan usw. [175].

POSS (Polyhedral Oligosilsequioxane)-Moleküle (Abbildung II.-30), die aus Sauerstoff, Silikon und organischen Gruppen bestehen, sind käfigähnliche Hybridpartikel; eine Mischform ($R\text{SiO}_{1.5}$) zwischen einem anorganischen Silika (SiO_2) und einem organischen Silikon ($R_2\text{SiO}$) in der Größenordnung von 1~3 nm [176-181]. POSS-Moleküle sind topographisch äquivalent einem punktförmigen Partikel. Deshalb werden sie in dieser Arbeit als 0-dimensionale Nanopartikel betrachtet.

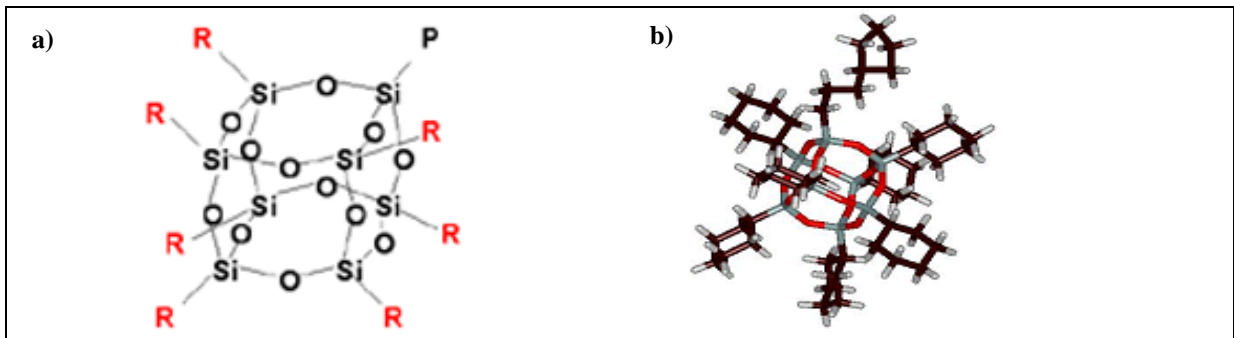


Abbildung II.-30: Käfingstruktur (Strukturformel) des Polyhedral Oligosilsesquioxane (POSS)-Moleküls. a) R sind nicht-reaktive organische funktionelle Gruppen verantwortlich für die Löslichkeit und die Verträglichkeit und P sind eine oder mehrere reaktiv funktionelle Gruppen für Pfropfung oder Polymerisation. b) 3-D Modell der POSS-Struktur, Si-Si-Abstand = 0,5 nm, R-R Abstand = 1,5 nm

Die einzelnen POSS-Moleküle besitzen sowohl eine als auch mehrere reaktiv funktionelle Gruppen für Pfropfung oder Polymerisation und nicht-reaktive organische funktionelle Gruppen für die Löslichkeit und die Verträglichkeit der POSS-Segmente zu den verschiedenen Polymersystemen [155-183]. Mit Hilfe der POSS-Technologie kann man die werkstofftechnische Lücke zwischen den Keramiken und den Kunststoffen ausfüllen. POSS-Moleküle enthaltende Polymerkomposite sind chemisch und thermisch widerstandsfähiger als Silikone. Aufgrund ihrer definierten Nanostruktur und ihrer leichten Einmischbarkeit in Standard-Polymere können deren Eigenschaften durch die Steuerung der Polymerkettenbewegung auf molekularer Ebene gesteuert werden. Damit eröffnet die POSS-Modifizierung ein breites Spektrum praktischer Anwendungen.

Zahlreiche Untersuchungen dieser Stoffsysteme haben bereits gezeigt, dass durch das Einmischen von POSS-Molekülen in herkömmliche Polymere signifikante Verbesserungen vielfältiger Eigenschaften (z.B. T_g , HDT (heat distortion temperatur), E-Modul oberhalb T_g und Zähigkeit) erreicht werden können [156, 164-174]. Dieser Eigenschaftssynergismus resultiert aus der Fähigkeit der POSS-Moleküle, aufgrund ihrer Gestalt und Größe molekular in die Polymermatrix dispergiert zu werden. Diese Art der Dispergierung spielt im Allgemeinen eine Hauptrolle bei der Verstärkung nanostrukturierter Materialien bzw. bei Nanokompositen. Ein weiterer bedeutender Vorteil der Modifikation mit POSS-Molekülen gegenüber Nanokompositen mit Schichtsilikaten ist die Reduzierung der Schmelzeviskosität und des Schrumpfens der modifizierten Polymermatrix.

Die POSS-Moleküle enthaltenden Polymerkomposite haben bereits ein breites Anwendungsspektrum in verschiedenen Industriezweigen gefunden, wie z.B. in der

Raumfahrt, wo sie aufgrund ihrer geringen Dichte und der hohen Lebensdauer – bedingt durch hohe Temperatur- und Bestrahlungsbeständigkeit – für auffaltbare Teile, Antennen, Sonnensegel und Satellitenaußenwände eingesetzt werden; darüber hinaus gibt es Anwendungen für Auto-Teile, in der Prothetik, für Sportartikel und weitere Konsumgüter.

Die POSS-Technologie basiert auf der revolutionär neuen Art und Weise der Synthese in einem sog. Bottom-Up-Prozess. Die ständig steigende Anzahl von Publikationen (im Jahr 2004 mehr als 300) zur Modifikation von Polymeren mit POSS-Molekülen zeigt die Aktualität dieses Themas.

Als ein Beispiel für veränderte Eigenschaften von mit POSS-Molekülen modifizierten Polymerkompositen werden in diesem Kapitel die Morphologiebildung und der Einfluss auf die Zähigkeitsmechanismen diskutiert. Als Polymermatrix wurde für diese Arbeit ein Epoxydharz ausgewählt, da Epoxydharz aufgrund seiner hervorragenden mechanischen und thermischen Eigenschaften eines der am meisten verwendeten technischen Duromere ist. Aufgrund seiner intrinsischen Sprödigkeit ist jedoch seine Anwendbarkeit teilweise stark eingeschränkt. Deswegen wurde in den letzten Jahren intensiv die Verbesserung seiner Zähigkeit angestrebt. Die Erfolg versprechenste Strategie hierfür ist die Modifizierung mit Kautschukpartikeln. Zahlreiche Untersuchungen dieser Stoffsysteme haben bereits gezeigt, dass zwar ihre Zähigkeit durch Einmischen von Kautschukpartikeln wesentlich erhöht wurde, gleichzeitig ging jedoch die Steifigkeit verloren und die Anwendungstemperatur, d.h., die maximale Glasübergangstemperatur (T_g), wurde reduziert. Für spezifische Anwendungen ist dies allerdings von Nachteil. Deshalb ist die Verbesserung der Zähigkeit bei möglichst gleichzeitig erhöhter Steifigkeit und T_g ein aktuelles Thema in der Forschung.

4.2. Experimentelles

4.2.1. Materialien: OG-POSS/DDS-Nanokomposite

Octaglycidyl (OG)-POSS-Epoxydharz der Firma Tal Materials Inc. wurde zunächst im Trockenschrank unter Vakuum getrocknet. Wie Abbildung II.-31 zeigt, ist das OG-POSS oktafunktionell mit acht Glycidylether-Gruppen, d.h. Epoxydgruppen, wobei diese aufgrund der protonierten Gruppen aus primären und sekundären Aminen oder aus Carbonsäuren reaktiv sind. Basierend darauf wurde das OG-POSS durch Zugabe von 4,4-Diaminodiphenyl-Sulfon (DDS) stöchiometrisch vernetzt.

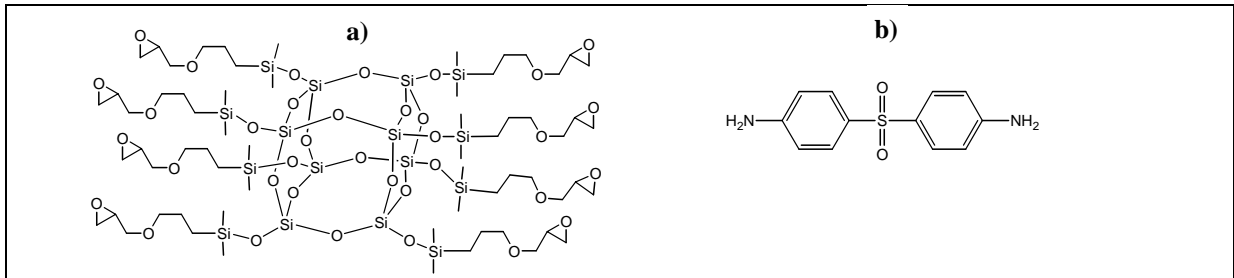


Abbildung II.-31: Chemische Struktur der in der Untersuchung verwendeten Materialien: a) OG-POSS und b) DDS

4.2.2. Untersuchung der Phasenmorphologie und Deformationsprozesse

Morphologische Untersuchungen wurden mittels eines Philips 300 TEM bei 80 kV durchgeführt. Dazu wurden Ultradünnschnitte mit ca. 50 nm Dicke mit einem Ultramikrotom (LKB III mit einem Diamantmesser) bei Raumtemperatur herauspräpariert. Die Kontrastierung der Phasenstruktur erfolgte an den Ultradünnschnitten mit RuO_4 . Es wurde dabei gefunden, dass sich das Kontrastierungsmittel bevorzugt selektiv an die POSS-Moleküle anlagert. Für die Aufnahme der Deformationsstrukturen wurden die Kompaktproben mittels Ultramikrotom zufällig geschnitten; dieser Prozess führte zur Initiierung von indirekten Rissen in den Ultradünnschnitten, so dass die Umgebung der Risse zur Untersuchung genutzt werden konnte.

4.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Vernetzungsprozedur ist in der Abbildung II.-32 schematisch dargestellt. Während der Vernetzung des OG-POSS mit DDS wird jede primäre Aminogruppe aus dem DDS mit einer der Epoxydgruppen durch einen Ringöffnungsprozess vernetzt. Der Ringöffnungsprozess erzeugt eine Verbindung der Struktur $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, deren Pendantshydroxylgruppe die weitere Ringöffnung beschleunigt. Bei weiterem Fortschreiten der Vernetzung beginnen sich die Epoxydgruppen mit sekundären Aminen auf die gleiche Weise wie oben zu vernetzen. Anschließend werden die Reste der Epoxydringe polymerisiert.

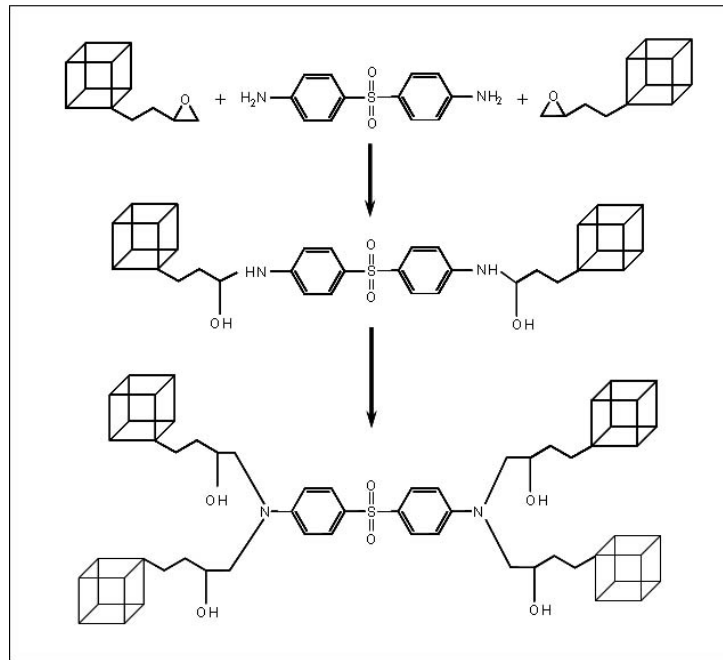


Abbildung II.-32: Mögliche chemische Reaktionen von OG-POSS mit vier funktionellen DDS-Gruppen (zwei primäre und zwei sekundäre Amine)

In den thermomechanischen Analysen konnte im Vergleich zum POSS-freien Epoxydharz eine deutliche Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen sowie ein Anstieg des Speichermoduls sowohl im Temperaturbereich $T < T_g$ als auch für $T > T_g$ beobachtet werden. Außerdem stellte sich bei zunehmender Vernetzungsdichte in Abhängigkeit vom DDS-Gehalt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit ein. Um diese thermomechanische Eigenschaftsverbesserung zu verstehen, wurden die morphologischen Untersuchungen an den resultierenden Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit vom DDS-Gehalt durchgeführt. Abbildung II.-33 zeigt TEM-Abbildungen der Phasenstruktur von OG-POSS-Nanokompositen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen des DDS. Es soll hierbei betont werden, dass ohne chemische Kontrastierung keine strukturellen Unterschiede in den TEM-Aufnahmen gefunden wurden, obwohl der DDS-Gehalt variiert wurde. Im Gegensatz dazu treten nach der chemischen Behandlung mit RuO_4 klare Phasenstrukturen in den TEM-Aufnahmen auf.

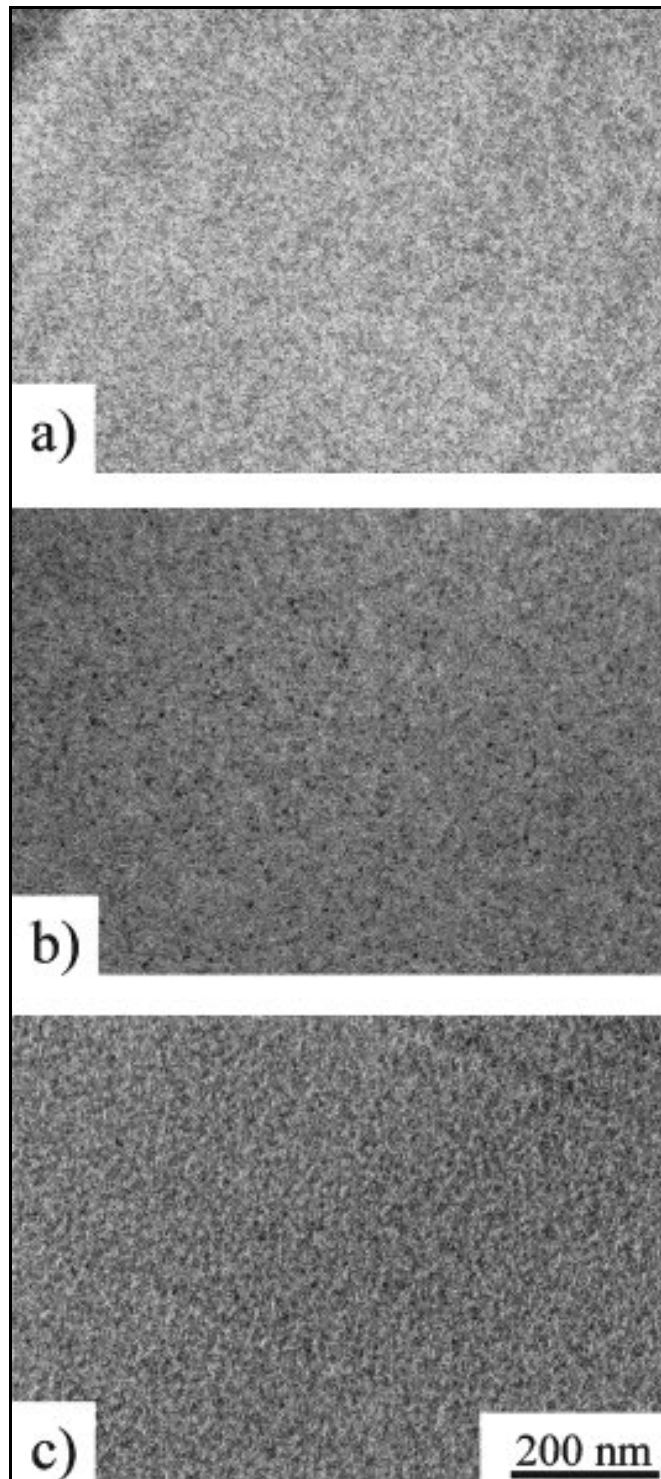


Abbildung II.-33: TEM-Aufnahmen der Phasenstruktur von mit OG-POSS/DDS-modifiziertem Epoxydharz mit (a) 50 %, (b) 75 % and (c) 100 % des stöchiometrischen Verhältnisses von DDS. Die Probendicke beträgt ca. 50 nm und es erfolgte eine RuO₄-Kontrastierung.

Obwohl die untersuchten Materialien optisch hochtransparent sind, d.h. die OG-POSS-Moleküle in der Matrix gut dispergiert sein sollten, wurden zahlreiche dunkle Punkte in den TEM-Aufnahmen beobachtet, deren Größe im Bereich von 8-15 nm lag. Auf Grund ihrer Größe sollten solche dunklen Punkte aus aggregierten POSS-Molekülen bestehen. Mit

zunehmendem Anteil von DDS in den OG-PSS-Systemen wurde die Phasenstruktur etwas homogener und kontinuierlicher, so dass sich letztendlich eine definierte Netzwerkstruktur mit hohem Vernetzungsgrad ausgebildet hat. Die hier beobachteten Aggregate liegen somit in der Duromermatrix gut dispergiert vor. Bemerkenswert ist dabei, dass mit steigendem DDS-Anteil die Größe der POSS-Aggregate unverändert blieb, aber ihre Anzahl zunahm. Diese außergewöhnliche Morphologie, weder einer molekularen Dispergierung ähnlich noch füllstoffähnlich, lässt einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen und mikromechanischen Eigenschaften erwarten. Bei dieser Untersuchung ist es zum ersten Mal gelungen, die POSS-Aggregate durch eine chemische Kontrastierung mit RuO_4 erfolgreich abzubilden. Es wurde dabei gefunden, dass sich das Kontrastierungsmittel bevorzugt selektiv an die POSS-Moleküle anlagert.

Wie bereits erwähnt, werden die Phasenstrukturen von OG-POSS-Nanokompositen durch die Konzentration des DDS verändert, so dass sich ein Einfluss auf die mechanischen Deformationsprozesse erwarten lässt. Abbildung II.-34 zeigt ausgewählte typische Deformationsstrukturen, wobei die Risse durch zufällige Schneidvorgänge initiiert wurden. Die TEM-Aufnahmen zeigen gut ausgebildete plastisch deformierte Zonen an den Rissspitzen. Mit zunehmendem DDS-Anteil werden diese plastisch deformierten Zonen diffuser und breiter. Besonders in durchgehend stöchiometrisch vernetztem System mit 100 % DDS überbrücken einige Fibrillen beide Seiten eines geöffneten Risses.

Abbildung II.-35 zeigt eine repräsentative Phasenmorphologie und die durch die POSS-Aggregate initiierte Deformationsstruktur in höherer Vergrößerung. Als ein dominierender Deformationsmechanismus auf der Nano-Ebene wurde dabei eine ausgeprägte, an den POSS-Aggregaten lokalisierte Hohlräumbildung (8-10 nm) gefunden. Solche ungewöhnlichen Nanohohlräume reduzieren die lokale hydrostatische Spannung an der Rissspitze und begünstigen wahrscheinlich das Scherfließen in den Matrixstegen zwischen den Nanohohlräumen. Außerdem weisen Nanohohlräume eine stärkere Wechselwirkung mit der Matrix im rissspitznahen Bereich auf, so dass es zu einer Abstumpfung der Rissspitze und damit zu dominierend stabilem Risswachstum kommt. Die hohe Konzentration von Nanodeformationszonen (Hohlraumbildung kombiniert mit diffusem Scherfließen) bewirkt eine hohe Energiedissipation und dadurch bedingt eine effektive Verbesserung der Zähigkeit.

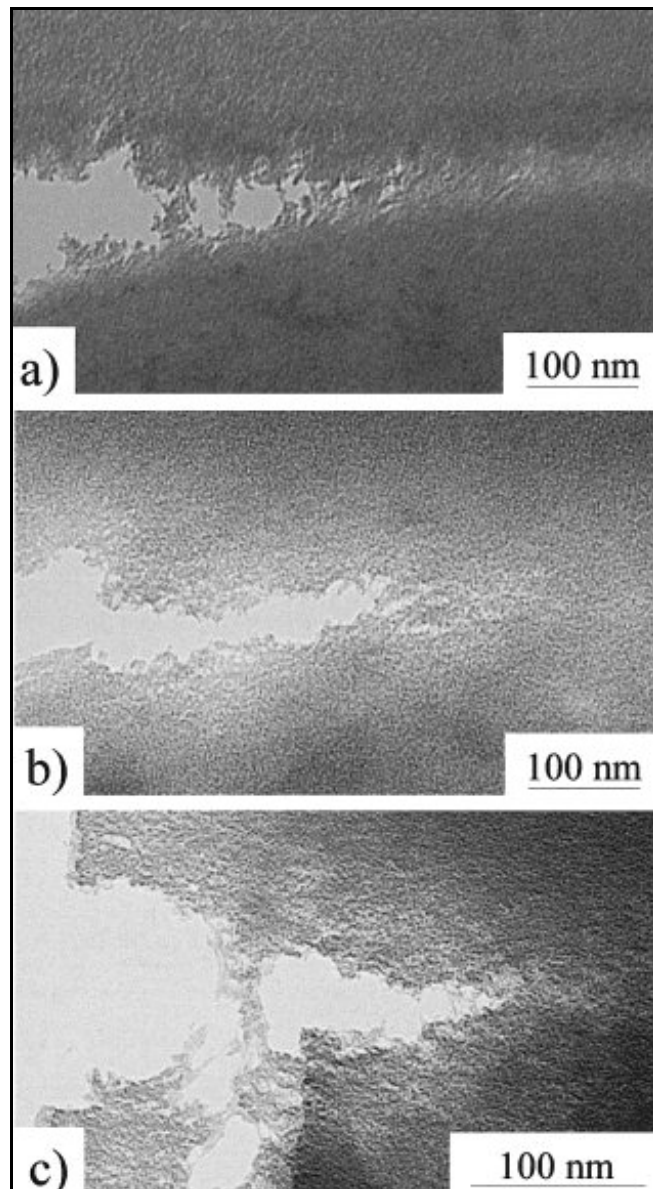


Abbildung II.-34: TEM-Abbildungen der Deformationsstrukturen von mit OG-POSS/DDS-modifiziertem Epoxydharz mit (a) 50 %, (b) 75 % and (c) 100 % des stöchiometrischen Verhältnisses von DDS.

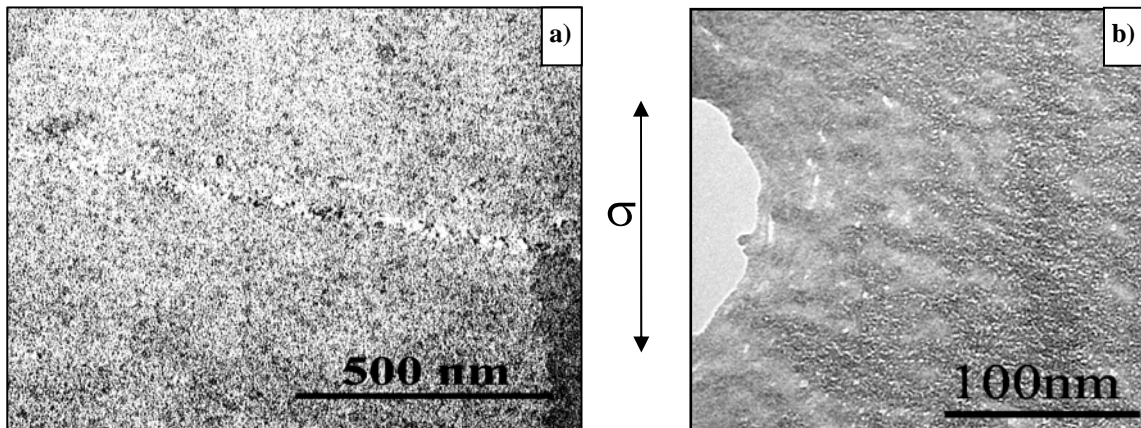


Abbildung II.-35: TEM-Abbildung von OG-POSS-Epoxydharz (100 % stöchiometrisch vernetzt mit DDS; weniger als 10 Vol.-% Anteil POSS); a) Aggregatausbildung und b) Nanohohlraum-Bildung an der Rissspitze [15]

4.4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Morphologie und die Zähigkeitsmechanismen eines Polymernanokompositsystems untersucht, wobei Octaglycidyl (OG)-POSS-Epoxydharz durch Zugabe von 4,4-Diaminodiphenyl-Sulfon (DDS) stöchiometrisch vernetzt wurde. Dabei wurde eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit des hoch-spröden Epoxydharzes durch Einmischen von POSS-Molekülen beobachtet. Bei dieser Untersuchung ist es zum ersten Mal gelungen, POSS in Form kleiner Aggregate (8-15 nm) und die durch diese Aggregate initiierten Deformationsstrukturen abzubilden.

Ausgehend von *in situ*-Untersuchungen des Deformationsverhaltens der nanoskaligen POSS-Aggregate konnte gefunden werden, dass lokalisierte Hohlräumbildung der dominierende Deformationsmechanismus für die Zähigkeitssteigerung ist. Die ungewöhnlichen Nanohohlräume initiieren dabei einen effizienten energieabsorbierenden Fließprozess innerhalb des makroskopisch hochspröden Matrixmaterials durch Reduzierung lokaler hydrostatischer Spannungen an der Rissspitze und der damit einhergehenden Begünstigung von Scherfließen in den Matrixstegen zwischen den Nanohohlräumen. Die beobachtete Abstumpfung der Rissspitze und der korrelierende dominierend stabile Risswachstumsprozess sind die unmittelbare Folge der verstärkten Wechselwirkung dieser Hohlräume mit der sie umgebenden Matrix im rissspitznahen Bereich. Letztendlich werden die hohe Energiedissipation und – dadurch bedingt – die effektive Verbesserung der Zähigkeit durch die hohe Konzentration an Nanodeformationszonen, d.h. die zahlreichen Bereiche, in denen Hohlräumbildung kombiniert mit diffusem Scherfließen auftritt, hervorgerufen.

5. Polymernanokomposite auf Basis von 3-dimensionalen Nanofüllstoffteilchen (SiO₂)

5.1. Einleitung

Interessant für industrielle Anwendungen, besonders in der Automobil- und Luftfahrtindustrie, sind Bauelemente mit geringer Dichte bei gleichzeitig verbesserten Eigenschaften. Üblicherweise kommen als charakteristische Vertreter dieser maßgeschneiderten Werkstoffe z.B. nanopartikelverstärkte Polymerkomposite zum Einsatz, insbesondere dann, wenn hohe Anforderungen an die mechanische Eigenschaften wie die Steifigkeit und die Festigkeit bestehen. Eine gängige Methode zur Herstellung dieser Werkstoffe ist das Einarbeiten von 3-dimensionalen Nanoteilchen als Verstärkungspartikel in eine Polymermatrix. Die zur Herstellung von Polymernanokompositen (PNK) häufig verwendeten Modifikatoren sind Silika-Nanopartikel [184-189].

- Herstellung der Silika (Kieselsäure)-Nanopartikel

Kieselsäuren sind eine Sammelbezeichnung für Verbindungen mit der allgemeinen Formel (SiO₂)_m • n H₂O. Sie werden entweder im Nassverfahren als so genannte "Fällungskieselsäuren" oder durch Flammhydrolyse in Form so genannter "pyrogener" Kieselsäuren hergestellt, die aufgrund ihrer außerordentlichen Feinteiligkeit auch als hochdisperse Kieselsäuren bezeichnet werden. In beiden Fällen handelt es sich bei den Endprodukten um synthetische Kieselsäuren, wobei auch alle möglichen Formen von synthetischem Siliziumdioxid (SiO₂) allgemein als Kieselsäure bezeichnet werden. Kieselgele, gefällte Kieselsäuren und pyrogene Kieselsäuren werden großtechnisch hergestellt. **Kieselgele** und **gefällte Kieselsäuren** erhält man durch Reaktion von Wasserglas mit Schwefelsäure in saurem bzw. basischem Milieu [190, 191]. Als Kieselgel bezeichnet man eine kolloidale Kieselsäure von elastischer bis harter Beschaffenheit, meist in Pulverform vorliegend.



Pyrogene Kieselsäuren (fumed silica) werden durch Reaktion von Siliziumtetrachlorid mit Wasser, welches in einer Wasserstoffflamme gebildet wird, hergestellt [192-198].



- Anwendungen von Silika

Die verschiedenen Herstellungsverfahren haben einen Einfluss auf die Primärpartikelgröße (3–500 nm) und die spezifische Oberfläche (25–2000 m²/g). Im Allgemeinen dienen amorphe Kieselsäuren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von leicht verklumpenden Pulvern, als aktiver Füllstoff in Polymeren (u.a. Silikonkautschuk, Thermoplaste) und zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften, wie der Thixotropie.

Die durch Fällung hergestellten Kieselsäuren agglomerieren aus kolloidalen Primärteilchen und besitzen ein hohes Porenvolumen. Sie werden als weiße, inaktive Füllstoffe verwendet und können aufgrund ihrer Eigenschaften einen Teil des deckenden Weißpigmentes, zumeist überwiegend Titandioxid, ohne Qualitätseinbußen ersetzen.

Pyrogene Kieselsäure findet Anwendung als anorganisches Mattierungs-, Verdickungs- und Antiabsetzmittel; ihre Oberfläche ist nahezu porenfrei. Durch chemische Nachbehandlung kann sie zusätzlich hydrophobiert werden, so dass sie auch zur Modifizierung von PNK verwendet werden kann. Hervorragende Eigenschaften wurden bei der Einarbeitung dieser Kieselsäureform in Polymerwerkstoffe in Bezug auf Dehnbarkeit, Oberflächenhärte, UV-Beständigkeit und Abperleffekten erzielt.

5.2. Experimentelles

5.2.1. Materialien

Als Probenmaterial wurde PMMA der Firma Röhm GmbH & Co. KG verwendet, einmal in reiner Form und als Mischung mit 10 Gew.-% und 20 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln. Die SiO₂-PNK wurden durch Lösungsmischen hergestellt, wobei zunächst die SiO₂-Nanopartikel in ein Lösungsmittel eingebracht und anschließend PMMA in diesem Lösungsmittel gelöst wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Devolatisierungsextruder entfernt. Die Ermittlung der Härte und des Bruchverhaltens bei Einwirkung eines scharfen Eindringkörpers erfolgte an 3 mm dicken Platten.

5.2.2. Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Der Elastizitäts-Modul (E) wurde mittels eines registrierenden Mikrohärteprüfgerätes (Fischerscope H 100c) in Anlehnung an ISO 14577 ermittelt. Als Eindringkörper diente eine Vickers-Diamantpyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Öffnungswinkel von 136°. Zur Bestimmung von E wurden mindestens fünf Kraft(F)-Eindringtiefe(h)-Diagramme

an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche der Proben bei einer während des Versuches konstanten Belastungsgeschwindigkeit aufgenommen, wobei die maximale Kraft F_{max} 1 N betrug. Nach Belastung bis zu dieser Kraft erfolgte die Entlastung. Neben der Messung der korrigierten Eindringtiefe h_{max} (Korrektur der entsprechenden Spitzenverrundungen des Eindringkörpers) bei Maximalkraft unter Last wurde aus der Entlastungskurve die Nachgiebigkeit $(dh/dF)_{F_{max}}$ bei F_{max} ermittelt. E ergibt sich zu [199]:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{0.5 \sqrt{\frac{24.5}{\pi}} \cdot \left(\frac{dh}{dF} \right)_{F_{max}} \cdot \left(4h_{max} - 3F_{max} \left(\frac{dh}{dF} \right)_{F_{max}} \right) - 8.73 \cdot 10^{-13} \text{ Pa}^{-1}} \quad \text{Gl. II.-2}$$

Als Poisson-Zahl ν der Komposite wurde die des reinen PMMA ($\nu = 0.37$) herangezogen. Der Korrekturterm $= 8.73 \cdot 10^{-13} \text{ Pa}^{-1}$ stellt die effektive Nachgiebigkeit des Diamant-Eindringkörpers dar.

Die Bestimmung der Härte (HV) und der Bruchzähigkeit (K_{Ic}) erfolgte mittels eines konventionellen Makrohärteprüfgerätes (Dia-Testor 7521 der Firma Wolpert, Vickers-Diamantpyramide). Zur Ermittlung von HV diente neben der Last die Länge der Diagonalen (d) des auf der Probenoberfläche nach Entlastung zurückbleibenden Eindrucks. Zur Vermeidung der Beeinflussung der sich während der Belastung im Werkstoff ausbildenden Spannungsfelder durch bereits vorhandene Eindrücke bzw. Risse müssen benachbarte Eindrücke und Risse einen Mindestabstand aufweisen. Dieser beträgt $5 \cdot c$, wobei $c = d/2$ für ein System ohne Riss und $c = d/2 + \Delta a$ für ein System mit Riss ist. Der mittlere Wert d von Eindrücken ohne Risse wurde mittels eines Lichtmikroskops nach Entlastung analysiert, so dass HV nach Gleichung II.-3 ermittelt wurde:

$$HV = 1.8544 \cdot F/d^2 \quad \text{Gl. II.-3}$$

Für die Analyse des Bruchverhaltens wurden die Länge (Δa) der von den Eindrückecken ausgehenden Risse, sofern diese vorhanden waren, und die aufgebrachte Last herangezogen. Zur Charakterisierung der Bruchzähigkeit K_{Ic} wurde der Spannungsintensitätsfaktor K_I nach der Methode von Laugier [200] entsprechend Gleichung II.-4 ermittelt:

$$K_I = 0.015 \cdot F \cdot \left(\frac{\Delta a}{d/2} \right)^{-1/2} \cdot \left(\frac{E}{HV} \right)^{2/3} \cdot c^{-3/2} \quad \text{Gl. II.-4}$$

5.2.3. Untersuchungen der Phasenmorphologie mittels TEM

Die Dispersion der SiO₂-Nanopartikel und ihre Größenverteilung wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM JEOL 2010) ermittelt. Die für das TEM benötigten Ultradünnschnitte wurden mittels Ultramikrotomie (Leica Ultra E cryoultramicrotome) herauspräpariert. Es erfolgte danach keine Kontrastierung.

5.2.4. Untersuchungen der Bruchflächen mittels REM

Zur Charakterisierung der Rissbildung während des Eindringvorganges wurde eine rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenanalyse durchgeführt. Nach Versuchsende wurden dazu Bruchflächen, die in der Ebene der Eindruckdiagonalen liegen, durch Sprödbbruch bei Raumtemperatur erzeugt und anschließend mittels Sputter-Anlage dünn mit Gold beschichtet. Eine typische Bruchfläche von PMMA mit 10 M.-% SiO₂ Nanopartikeln ist in der Abbildung II.-36 dargestellt.

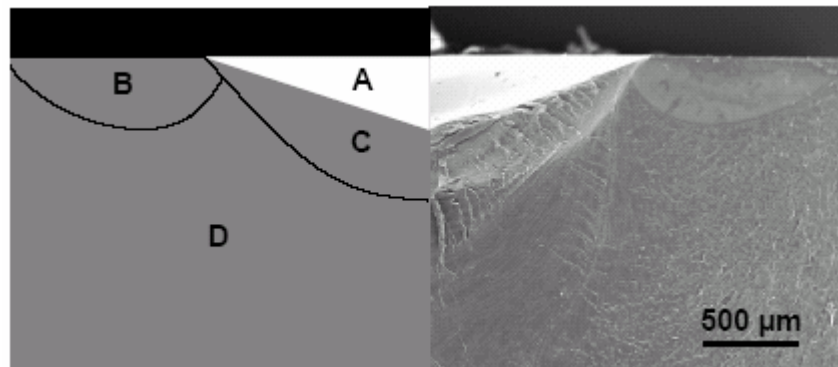


Abbildung II.-36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Bruchfläche von PMMA mit 10 Gew.-% SiO₂ Nanopartikel (rechts) und schematische Darstellung charakteristischer Zone (links): A: Eindruck des Indenters, B: Palmqvist-Riss, C: plastische Zone, und D: nach Versuchsende erzeugte Bruchfläche.

5.2.5. Untersuchungen der mikromechanischen Deformationsprozesse

In situ-Untersuchungen der ablaufenden Deformationsprozesse wurden mittels TEM bei Raumtemperatur und einer Probendicke von ca. 80 nm durchgeführt. Dazu wurden entweder Ultradünnschnitte durch Kryo-Ultramikrotomie aus Kompaktproben oder Lösungsfilme unter Verwendung von Chloroform erzeugt.

5.2.6. Untersuchungen der thermischen Eigenschaften mittels DSC

Zur Durchführung der Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Messungen an den PNK in Abhängigkeit von SiO₂-Gehalt wurde das DSC-Gerät 820 der Firma Mettler Toledo verwendet. Die Massen der eingewogenen Proben lagen im Bereich von ca. 0,5 mg. Die Messungen erfolgten in Aluminium-Pfännchen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min innerhalb des Temperaturbereiches von 25°C bis 150°C im N₂-Strom. Als Referenz wurde ein leeres Aluminium-Pfännchen eingesetzt. Die Werte für die Glasatemperatur T_g wurden wie üblich am Wendepunkt der Aufheizkurven abgelesen.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

5.3.1. Mechanische Eigenschaften

Die Härteprüfung zählt zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren der mechanischen Werkstoffprüfung [201]. Dies liegt daran, dass sie vergleichsweise einfach, schnell und in apparativer Hinsicht effizient durchführbar ist. Da die geringe Schädigung der Oberfläche eines Bauteiles durch einen oder einige vergleichsweise sehr kleine Indentereindrücke für die Funktion in aller Regel unerheblich ist, rechnet man die Härteprüfung zu den zerstörungsarmen Prüfverfahren. Das eröffnet Möglichkeiten zur Prüfung auch sehr kleiner Bauteile und dünner Schichten, für die anderweitig kaum Aussagen zum mechanischen Eigenschaftsprofil erhalten werden können [202, 203].

Die gemessenen Kennwerte sind in Tabelle II.-8 zusammengefasst. Deutlich ist in der Tabelle zu erkennen, dass die Moduli bei einem Anteil an SiO₂-Nanopartikeln von 10 Gew.-% um 10 % und bei einem Anteil von 20 Gew.-% um 20% gegenüber dem reinen PMMA angestiegen sind. Demgegenüber haben SiO₂-Nanopartikel nur einen geringen Einfluss auf die Vickershärte HV . Bemerkenswert ist, dass die Bruchzähigkeit bei Zugabe von 10 Gew.-% SiO₂-Nanopartikeln eine gegenüber reinem PMMA 70%ige Zunahme erfährt, bei weiterer SiO₂-Zugabe jedoch wieder sinkt. Ein solcher Zähigkeitseffekt durch Modifizierung mit isotropen Nanopartikeln wurde von den Autoren zum ersten Mal mittels Mikroindentationstechnik beobachtet, da diese PNK ein sprödes Verhalten aufweisen und deshalb und auch aufgrund des geringen Probenvolumens mit anderen Messverfahren kaum mechanische Kennwerte ermitteln werden können. Dieses beobachtete Phänomen wird in den nachfolgenden Abschnitten näher diskutiert.

Tabelle II.-8: Mechanische Eigenschaften von PMMA/SiO₂-Nanokompositen

	PMMA	PMMA + 10 % Nano-SiO ₂	PMMA + 20 % Nano-SiO ₂
E , GPa	4.02±0.01	4.43±0.05 (+ 10 %)	4.83±0.08 (+ 20 %)
HV , N/mm ²	200±10	208±8 (+ 4 %)	220±9 (+ 10 %)
K_{Ic} , MPa mm ^{1/2}	~39.5	67±15 (+72 %)	48±9 (+ 23 %)

5.3.2. Phasenmorphologie und mechanische Deformationsprozesse

Die Phasenstrukturen der Nanokomposite und die Teilchenverteilung innerhalb der PMMA-Matrix wurden mittels TEM untersucht (Abbildung II.-37). Die Nanoteilchen mit Durchmessern zwischen 10 nm und 40 nm bei einem Mittelwert von 26 nm sind in der PMMA-Matrix sehr homogen verteilt; die Teilchengrößenverteilung entspricht einer Gauß'schen Normalverteilung (Abbildung II-38a). Hinweise auf Agglomerate konnten nicht gefunden werden (Abbildung II-37). Aus diesem Grund sind die PNK auch mit SiO₂-Gehalten von 20 M.-% hoch transparent (Abbildung II-38b).

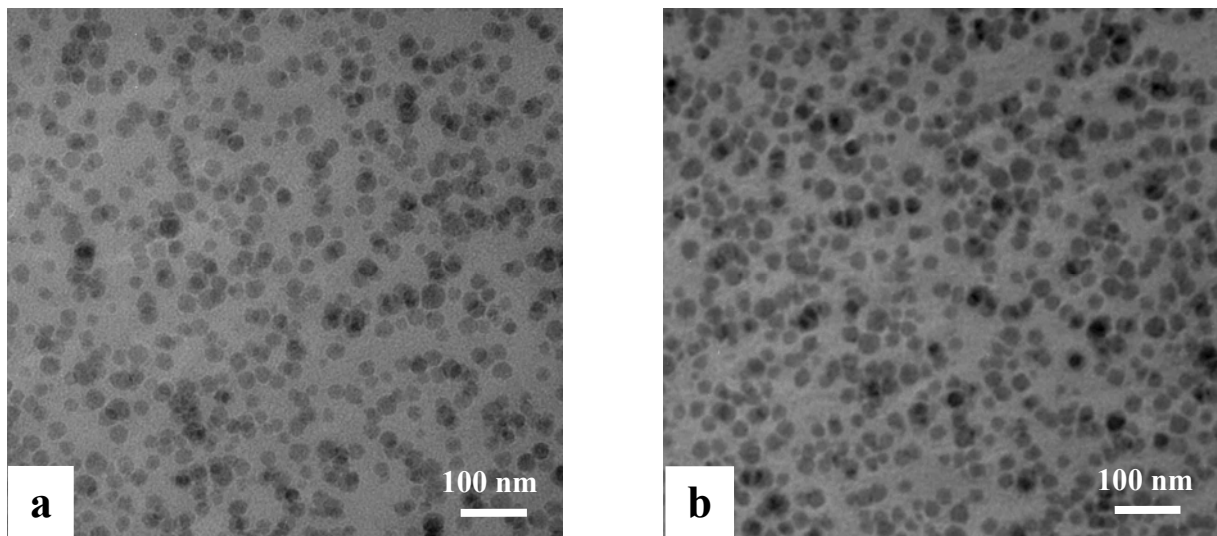


Abbildung II.-37: TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten (hell: PMMA, dunkel: SiO₂-Teilchen): a) PMMA + 10 Gew.-% Nano-SiO₂, b) PMMA + 20 Gew.-% Nano-SiO₂.

Die *in situ*-Untersuchungen der Deformationsprozesse an den aus Kompaktprüfkörpern herauspräparierten Ultradünnschnitten war aufgrund der geringen Duktilität der PNK nicht erfolgreich. Daher wurden zur Untersuchung der Deformationsprozesse dünne Lösungsfilme aus PNK unter Zuhilfenahme von Chloroform hergestellt.

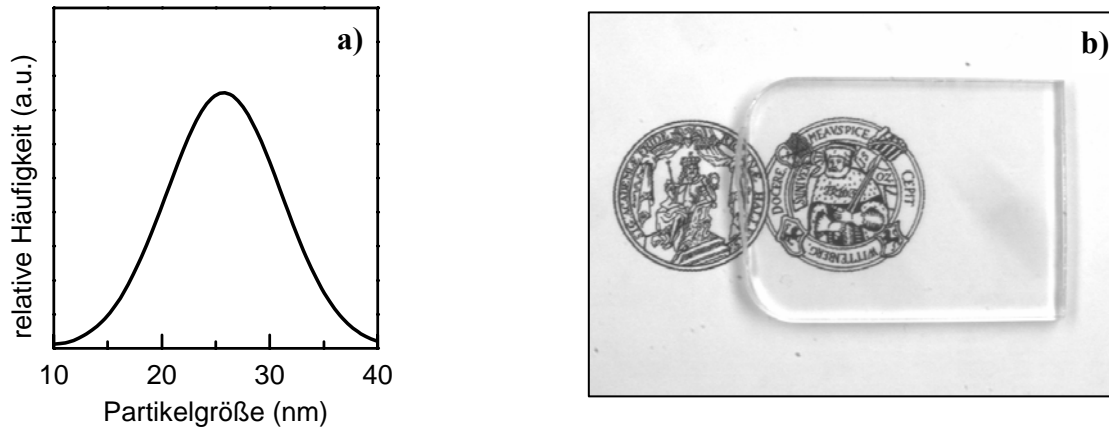


Abbildung II.-38: a) Größenverteilung der SiO₂-Nanofüllstoffteilchen und b) Demonstration der Transparenz eines PMMA-Nanokomposits mit 20 Gew.-% SiO₂-Nanofüllstoffteilchen.

Abbildung II.-39 zeigt eine TEM-Aufnahme der Deformationsstruktur eines gedehnten Films von PMMA mit 10 Gew.-% Nano-SiO₂. Anhand dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass plastische Deformationen mit der Bildung fibrillierter Crazes in der Matrix verbunden sind. Bedingt durch die starke Überlagerung der von den Teilchen ausgehenden Spannungsfelder aufgrund des geringen Interpartikelabstandes und der guten Phasenbindung des SiO₂ an die PMMA-Matrix ist keine Phasenablösung (Debonding) zu erwarten. Obwohl die Präparation der Lösungsfilme von PNK mit 20 Gew.-% SiO₂ identisch der des PNK mit 10 Gew.-% war, trat ein verformungsarmer Sprödbbruch auf. Dieses Verhalten wird unten auf der Basis des Konzeptes der Perkolation des an die Teilchen gebundenen Polymers ausführlich diskutiert.

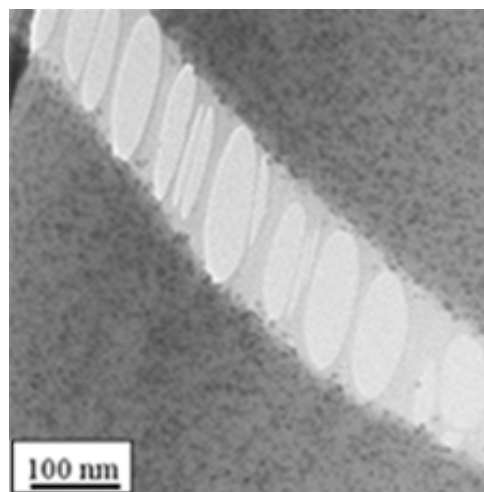


Abbildung II.-39: TEM-Aufnahme einer Deformationsstruktur eines Lösungsfilms aus PMMA + 10 Gew.-% Nano-SiO₂.

5.3.3. Bruchverhalten und Grenzschichtdicke

Wie allgemein bekannt ist, spielt der Interpartikelabstand zwischen den dispergierten Partikeln eine entscheidende Rolle für die Zähigkeitsmechanismen in heterogenen polymeren Systemen. Dieser Interpartikelabstand (ID) als Funktion der Partikelgröße (D) und des Volumenanteiles (ϕ) kann nach Gleichung II.-5 leicht abgeschätzt werden (siehe Abbildung II-40) [44]:

$$ID = D \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Gl. II.-5}$$

Bei einer vorgegebenen Partikelgröße D ist der Interpartikelabstand ID umso kleiner je größer der Volumenanteil der Partikel ist. Bei 5 Vol.-% SiO_2 -Nanopartikeln liegt der Interpartikelabstand schon im Nanometerbereich. Außerdem spielt die polymere Grenzschicht um die Partikel bei einer Reduzierung der Partikelgröße vom Mikrometerbereich in den Nanometerbereich eine wachsende Rolle (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.4). Zur Charakterisierung des Interpartikelabstandes wurden die Volumenanteile der Nanopartikel aus den Masseanteilen nach der folgenden Gleichung II.-6 berechnet:

$$\phi_V = \frac{1}{1 + \frac{\rho_P}{\rho_M} \left(\frac{1}{\phi_W} - 1 \right)} \quad \text{Gl. II.-6}$$

wobei ϕ_W der Masseanteil und ϕ_V der Volumenanteil der Partikel ist. Die Dichten sind $\rho_P = 2.65 \text{ g/cm}^3$ für SiO_2 (Quarz) und $\rho_M = 1.18 \text{ g/cm}^3$ für die PMMA-Matrix. Im Folgenden wird ϕ_V vereinfacht als ϕ bezeichnet. In unseren Systemen wies D einen Wert von 26 nm auf, daraus erhält man durch Kombination der Gleichungen II.-5 und II.-6 für 10 Gew.-% SiO_2 ($\phi = 0.047$) ein ID von 32 nm und für 20 Gew.-% SiO_2 ($\phi = 0.1$) ein ID von 19 nm (Abbildung II.-40).

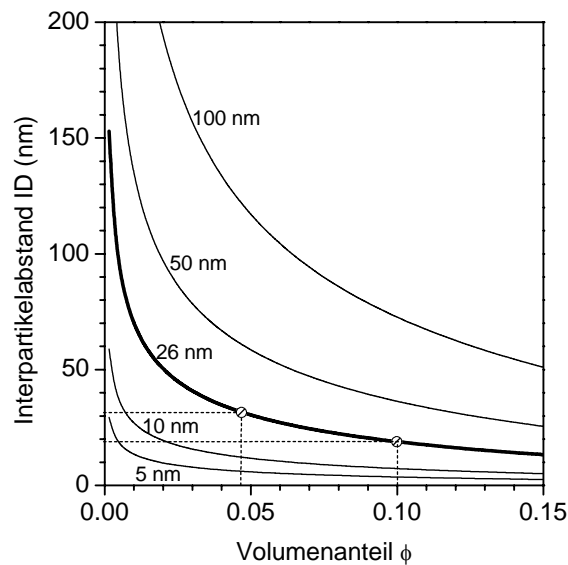


Abbildung II.-40: Darstellung der Interpartikelabstände ID als Funktion der Partikelgröße und des Volumenanteils ϕ der Partikel.

Im Allgemeinen werden die Grenzschichtdicken durch die Art und den Grad der Wechselwirkung zwischen den Partikelgrenzflächen und den Polymerketten der Matrix bestimmt, d.h. entweder durch eine physikalische (Verschlaufungen) oder eine chemische (z.B. Silan als Kopplungsmittel) Wechselwirkung. Die Charakterisierung dieser Grenzschicht ist nicht trivial und von der eingesetzten Untersuchungsmethode abhängig. In der vorliegenden Arbeit wurde die Dicke der Grenzschicht in den PNK mittels DSC-Messungen analysiert.

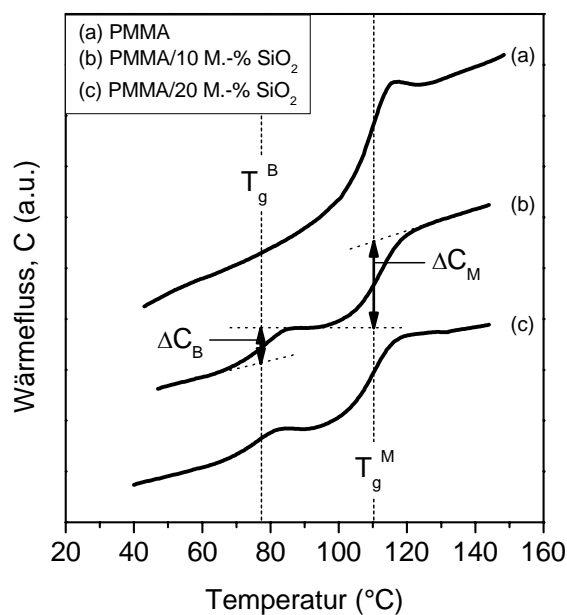


Abbildung II.-41: Wärmefluss als Funktion der Temperatur aus DSC-Untersuchungen: a) von PMMA, b) und c) von PMMA/ SiO_2 -Nanokompositen.

Abbildung II.-41 zeigt die DSC-Messkurven der hier untersuchten PNK und von PMMA. Bemerkenswert ist dabei, dass die PNK zwei ausgeprägte Glasübergänge besitzen: einen in der Nähe von T_g des reinen PMMA und einen anderen, der auf eine Veränderung der Beweglichkeit der Polymerketten in den Grenzschichten (bound layers) um die Nanopartikel zurückzuführen ist. Somit entspricht die höhere Glasübergangstemperatur T_g ($T_g^M = 110$ – 112 °C, (b) und (c) in Abbildung II-41 etwa der der PMMA-Matrix ($T_g^M = 107.5$ °C, (a) in Abbildung II-41 und die niedrige Glasübergangstemperatur T_g ($T_g^B = 76$ – 78 °C) der der Grenzschicht um die SiO₂-Nanopartikel. Interessant zu erwähnen ist weiterhin, dass die beiden Glasübergangstemperaturen durch Variation der Konzentration der SiO₂-Nanopartikel nicht beeinflusst wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde der Volumenanteil der Grenzschicht $\phi_B = 0.23 \pm 0.04$ durch die Analyse der Stufenhöhe des Glasübergangsbereiches in den Wärmeflusskurven nach der Gleichung II.-7 berechnet:

$$\frac{\phi_B}{\phi_M} = \frac{\Delta C_B}{\Delta C_M}, \quad \phi_M = 1 - (\phi_B + \phi) \quad \text{Gl. II.-7}$$

wobei ϕ_M der Volumenanteil der unmodifizierten PMMA-Matrix und ϕ der Anteil der SiO₂-Nanopartikel ist. In Gleichung II.-8 eingesetzt kann nun die Dicke der Grenzschichtzone ΔD zu 9 ± 3 nm abgeschätzt werden.

$$\Delta D = \frac{D}{2} \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{\phi_B}{\phi} + 1} - 1 \right) \quad \text{Gl. II.-8}$$

Eine andere Methode zur Bestimmung der Grenzschichtdicke resultiert aus der durch die geringen Schichtdicken des polymeren Materials um die Nanopartikel verursachten Änderungen der Glasübergangstemperatur. Unabhängig von der T_g -Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Temperaturen wurde eine Beziehung zwischen T_g und der Schichtdicke von Keddie u.a. [204] beschrieben. Auf der Basis dieser Ergebnisse konnte folgende empirische Gleichung abgeleitet werden:

$$T_g^B = T_g^M \cdot \left(1 - \left(\frac{A}{\Delta D} \right)^\delta \right) \quad \text{Gl. II.-9}$$

wobei A eine Materialkonstante, die etwa der statistischen Segmentlänge der Polymerketten entspricht (0.68–0.73 nm für PMMA [205-207]) und δ ein Formfaktor mit einem Wert gleich oder wenig größer als 1 [204, 208-210] ist. Für unsere Systeme ergibt sich mit $\delta = 1$ und $T_g^B = 350$ K und $T_g^M = 384$ K eine Dicke der Grenzschicht ΔD von ~ 8 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem ΔD -Wert aus der Stufenhöhe der Wärmeflusskurven überein.

Wie bereits erwähnt, wurde eine signifikante Zunahme der Bruchzähigkeit der PNK bei einem SiO₂-Nanopartikel-Volumenanteil von 10% gefunden. Dieses Bruchverhalten findet seine Erklärung durch das Konzept der Grenzschichtbildung um die Nanopartikel. Im System PMMA mit 10 Vol.-% (20 Gew.-%) SiO₂-Nanopartikel liegt der Interpartikelabstand bei $ID = 19$ nm. Bei Berücksichtigung der Grenzschichtdicke ($\Delta D \sim 9$ nm) wird der effektive Interpartikelabstand $ID - 2 \Delta D$ nahezu Null. Dies bedeutet, dass sich die Grenzschichten um die Partikel berühren, oder, anders ausgedrückt, eine Perkolation der um die Teilchen gebundenen polymeren Phase auftritt. Eine Folge davon ist, dass die Fähigkeit der PNK sich lokal plastisch zu verformen stark herabgesetzt ist, da kein oder nur sehr wenig Material zwischen den Nanopartikeln zur Initiierung derartiger Verformungsprozesse bereitsteht. Das erklärt, warum sich PMMA mit 20 Gew.-% SiO₂ (Perkolationsschwelle) spröde verhält (siehe Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2).

5.4. Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurde nachgewiesen, dass die Eindruck-Bruchmechanik eine einfache, schnelle und kostengünstige Prozedur für die Ermittlung des Bruchverhaltens von hoch-spröden Polymernanokompositen ist. Diese Methode ermöglicht eine Materialprüfung sehr kleiner Bauteile und dünner Schichten, für die mit anderweitigen Verfahren kaum Aussagen zum mechanischen Eigenschaftsprofil erhalten werden können.

Die verwendeten PMMA-Nanokomposite zeichnen sich durch außerordentlich gute Dispergierung der SiO₂-Nanoteilchen in der polymeren Matrix auch bei 10 Vol.-% SiO₂ aus. Durch die Einarbeitung von SiO₂-Nanoteilchen werden die mechanischen Eigenschaften (z.B. Steifigkeit (E -Modul), Härte und Bruchzähigkeit) verbessert. Während die Steifigkeit und die Härte durch die Konzentration der Nanopartikel relativ geringfügig beeinflusst wurden, zeigt die Bruchzähigkeit drastische Änderungen. Eine signifikante Reduzierung der Zähigkeit wurde bei einer Erhöhung der Konzentration der SiO₂-Nanoteilchen von 5 Vol.-%

(10 Gew.-%) auf 10 Vol.-% (20 Gew.-%) gefunden. Es muss in diesem Zusammenhang jedoch unbedingt darauf hingewiesen werden, dass der bei einer Konzentration der SiO₂-Nanoteilchen von 10 Vol.-% gefundene Wert der Zähigkeit immer noch mehr als ca. 20 % höher ist als der Wert von reinem PMMA. Die beobachtete Abnahme der Zähigkeit bei 10 Vol.-% kann mit dem Konzept der Perkolation der Grenzschichten um die Teilchen erklärt werden (Grenzschichtdicke aus DSC-Untersuchungen). Bei der Perkolationsschwelle ist der Volumenanteil der gebundenen polymeren Phase so hoch, dass die Grenzschichten sich berühren und ein Übergang von einem Polymermatrixmaterial zu einem „Polymergrenzschichtmaterial“ erfolgt. Als Folge davon steht kein oder kaum Material zwischen den Nanopartikeln zur Initiierung lokaler plastischer Deformationen unter äußerer Beanspruchung zur Verfügung, wodurch sich die Zähigkeit erniedrigt. Die Teilchenkonzentration, bei der eine derartige Perkolation auftritt, stellt einen Grenzwert dar, oberhalb dessen eine negative Wirkung der Füllstoffteilchen auf das Zähigkeitsverhalten zu erwarten ist. Das heißt, dass die Konzentration von 10 Vol.-% (20 Gew.-%) SiO₂ gerade noch innerhalb eines Bereiches zur effektiven Zähigkeitssteigerung mit Nanopartikeln liegt.

6. Literaturverzeichnis

1. <http://www.foresight.org>
2. Prospects in Nanotechnology: Toward Molecular Manufacturing, Ed. M. Krummenacker and J. Lewis, John Wiley & Sons, New York (1995)
3. Nanotechnology: Research and Perspectives, Ed. B. C. Crandall, J. Lewis, The MIT Press (1992)
4. Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, California, USA (2003)
5. Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles, Ed. Marie-Isabelle Baraton, American Scientific Publishers, California, USA (2003)
6. R.P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom," Engineering and Science (California Institute of Technology), February (1960)
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
7. G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982).
8. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* 50, 120 (1983)
9. Binnig, G. Quate C.F., Geber, Ch., Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986)
10. H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate: *Phys. Rev. Lett.* 60, 2398 (1988)
11. S.M. Lindsay, B. Barris: *J. Vac. Sci. Technol. A*6, 544 (1988)
12. D. M. Eigler, E. K. Schweizer. *Nature* 344, 524 (1990).
13. N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
14. <http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>,
15. <http://www.nanoforum.org/>
16. <http://www.nanovip.com/what-is-nanotechnology/>
17. Springer Handbook of Nanotechnology, Ed. B. Bhushan, Springer-Verlag, New York, USA, 2004
18. P. Garrigue, M.-H. Delville, C. Labrugere, E. Cloutet, P. J. Kulesza, J. P. Morand, A. Kuhn, *Chem. Mater.* 16, 2984 (2004)
19. C.-K. Chen, A. K. Singh, *Organic Process Research & Development*, 5, 50813 (2001)
20. R. D. Kamien, *Science* 299, 1671 (2003)
21. Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* 4, 22047 (2004)

22. S.-W. Chung, D. S. Ginger, M. W. Morales, Z. Zhang, V. Chandrasekhar, M. A. Ratner, C. A. Mirkin, *Small* 1, 2 (2005)
23. N C Seeman, A M Belcher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 6451 (2002)
24. G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 4, 612 (1992)
25. C. R. Martin, *Chem. Mater.* 8, 1739 (1996)
26. V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* 67, 1920 (1995)
27. J. M. Simo, J. Joven, X. Cliville, T. Sans, *Clin. Chem.* 40, 625 (1994)
28. L. B. Bangs, *J. Clin. Immunoassay* 13, 127 (1990)
29. L. B. Bangs, *Pure Appl. Chem.* 68, 1873 (1996)
30. S. Komarneni, *J. Mater. Chem.* 2, 1219 (1992)
31. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>
32. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8, 1174 (1993)
33. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Advances in Polymer Science* 138,108 (1999)
34. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* 8, 29 (1996)
35. P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay. Sci.* 15, 11 (1999)
36. R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen, J. D. Lichtenhan, *Appl. Clay Sci.* 15, 67 (1999)
37. P. Reichert, B. Hoffmann, T. Bock, R. Mülhaupt, C. Friedrich, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 519 (2001)
38. C. Zilg, R. Thomann, J. Finter, R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* 41, 280 (2000)
39. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 21, 57 (2000)
40. G.-M. Kim, D.-H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stöppelmann, *Polymer* 42, 1095 (2001)
41. Ein Würfel der Kantenlänge 10 nm enthält ca. 1000 Moleküle, von denen 50 % an der Oberfläche sitzen. Ein Würfel der Kantenlänge 1 Mikrometer besteht aus einer Milliarde Molekülen, von denen 0,6 % an der Oberfläche sitzen
42. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*,17, 975 (1962)
43. X. Zhu, *J. Phys. Condens. Matter* 15, L253-L261 (2003)
44. S. Wu, *Polymer* 26, 1855 (1985)
45. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* 35, 549 (1988)

46. W. Hohenberger, Fillers and Reinforcements/Coupling Agents, in *Plastics Additives Handbook*, H. Zewifel, Editor. 2001, Hanser: München, s. 901-943
47. H. S. Katz, J. V. Millewski, *Handbook of fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987
48. H. P. Schlumpf, *Kunststoffe* 77, 1092 (1987)
49. A. A. Gusev. *Macromolecules* 34, 3081 (2001)
50. J. C. Halpin, *J. Composite Mater.*, 3, 732 (1969)
51. A. Lazzeri, Y. S. Thio, R. E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 925 (2003)
52. G. Akay, *Polym. Eng. Sci.* 30, 1361 (1990)
53. K. Kirst, F. Kremer, V. Litvinov, *Macromolecules* 26, 975 (1993)
54. D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, *Polymer* 46, 6001 (2005)
55. V. Arrighi, J. Higgins, A. Burgess, G. Floudas, *Polymer* 39, 6369 (1998)
56. V. Litvinov, H. Spiess, *Makromol. Chem. – Macromol. Chem. Phys.* 192, 3005 (1991)
57. V. Arrighi, I. McEwen, H. Qian, M. Prieto, *Polymer* 44, 6259 (2003)
58. S. Vieweg, R. Unger, E. Hempel, E. Donth, *J. Non-Cryst. Solids* 235, 470 (1998)
59. B. J. Ash, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *Macromolecules* 37, 1358 (2004)
60. K.D. Asmus, *Kunststoffe* 70, 6, 336 (1980)
61. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York (1968)
62. T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, London (2000)
63. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, *Polymer Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Modeling*, American Chemical Society, Washington, DC (2001)
64. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, *Polymer Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Modeling*, American Chemical Society, Washington, DC (2001)
65. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Polym. Prepr.* 28, 447 (1987).
66. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8, 1179 (1993)
67. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8, 1185 (1993)
68. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Poly. Sci. A Polym. Chem.* 31, 983 (1993).
69. S. D. Burnside, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 7, 1017 (1995)
70. E. P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.* 3, 490 (1998)

71. B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stöppelmann, C. Friedrich, G.-M. Kim, *Colloid & Polym. Sci.* 278, 629 (2000)
72. W. E. van Zyl, M. Garcia, B. A. G. Schrauwen, B. J. Kooi, J. Th. M. de Hosson, H. Verweij, *Macromol. Mater. Eng.* 287, 106 (2002)
73. C. Zilg, P. Reichert, F. Dietsche, E. Engelhardt, R. Mülhaupt, *Kunststoffe* 88, 1812 (1998)
74. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 6, 1719 (1994)
75. C. Zilg, R. Thomann, R. Mülhaupt und J. Finter, *Adv. Mater.* 11, 49 (1999)
76. Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 10, 3769 (1998)
77. T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkular, D. R. Paul, *Polymer* 42, 9929 (2001)
78. X. H. Liu, Q. J. Wu, *Polymer* 42, 10013 (2001)
79. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33, 1047 (1995)
80. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 35, 2289 (1997)
81. A. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part A: General Papers* 3, 2665 (1965)
82. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* 15, 31 (1999)
83. M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Polymer* 42, 4501 (2001)
84. S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, M. S. Jhon, *Chem. Mater.* 14, 1839 (2002)
85. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* 15, 31 (1999)
86. D. Schmidt, D. Shah, E.P. Giannelis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, 205 (2002)
87. Y. Hu, S. Wang, Z. Ling, Y. Zhuang, Z. Chen, W. Fan, *Macromol. Mater. Eng.* 288, 272 (2003)
88. A. B. Morgan, J. D. Harris, *Polymer* 44, 2313 (2004)
89. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, J. C. Galvan, *Adv. Mater.* 7, 180 (1995)
90. P. Aranda, J. C. Galvan, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *Electrochim. Acta* 37, 1573 (1992)
91. R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* 7, 154 (1997)
92. Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, G. Q. Lu, *Nanotechnology* 13, 549 (2002)
93. B. Novak, *Adv. Mater.* 5, 422 (1993)
94. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 31, 2493 (1993)
95. J. Zhang, B.-J. Wang, X. Ju, T. Liu, T.-D. Hu, *Polymer* 42, 3697 (2001)

96. Q. Wu, X. Liu, L. A. Berglund, *Polymer*, 2445 (2002)
97. L. J. Mathias, R. D. Davis, W. L. Jarrett, *Macromolecules* 9, 32, 7958 (1999)
98. D. L. VanderHart, A. Asano, J. W. Gilman, *Chem. Mater.* 13, 3781 (2001)
99. B. K. Theng, *G. Formation and properties of clay-polymer complexes*; Elsevier: Amsterdam (1979)
100. M. Alexandre and Ph. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Mater. Sci. Eng. Reports* 28, 1 (2000)
101. T. Lan, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 6, 2216 (1994)
102. A. Okada, A. Usuki, *Mater Sci Eng C3*, 109 (1995)
103. M. Kawasumi, M. Kohzaki, Y. Kojima, A. Okada, O. Kamigaito. United States Patent Number 4810734 (1989)
104. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito. *J Appl Polym Sci* 49, 1259(1993)
105. M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1615 (1999)
106. K. A. Carrado, L. Q. Xu, *Chem. Mater.* 10, 1400 (1998)
107. H. G. Jeon, H.-T. Jung, S. W. Lee, S. D. Hudson, *Polym. Bull.* 41, 107 (1998)
108. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33, 1047 (1995)
109. A. Akelah, A. Moet. *J. Mater. Sci.* 31, 3589 (1996)
110. C. Zeng, L. J. Lee. *Macromolecules* 34, 4098 (2001)
111. B. K. G. Theng. *Formation and properties of clay polymer complexes*, Elsevier, New York (1979)
112. V. Mehrotra, E. P. Giannelis. *Solid State Commun.* 77, 55 (1991)
113. R. Schöllhorn. *Physica* 99B, 89 (1990)
114. M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, Editors, *Intercalation chemistry*, Academic Press, New York (1992)
115. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. *Adv Mater* 2, 545 (1990)
116. X. Zhao, K. Urano, S. Ogasawara. *Colloid Polym. Sci.* 267, 899 (1989)
117. R. L. Parfitt, D. J. Greenland. *Clay Miner.* 8, 305 (1970)
118. J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood. *Vibr. Spectrosc.* 14, 19 (1997)
119. B. R. Christiani, M. Maxfield, United States Patent Number 5747560 (1998)
120. R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis. *Chem. Mater.* 5, 1694 (1993)

121. R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis. *Macromolecules* 28, 8080 (1995)
122. R. A. Vaia, E. P. Giannelis. *Macromolecules* 30, 7990 (1997)
123. R. A. Vaia and E. P. Giannelis. *Macromolecules* 30, 8000 (1997)
124. L. Liu, Z. Qi, X. Zhu. *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1133 (1999)
125. S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda. *Macromolecules* 35, 3104(2002)
126. M. Laus, O. Francesangeli, F. Sandrolini. *J. Mater. Res.* 12, 3134 (1997)
127. M. Kato, A. Usuki, O. Okada. *J. Appl. Polym. Sci.* 66, 1781 (1997)
128. M. Y. Gelfer, C. Burger, B. S. Hsiao, B. Chu, H. H. Song, C. A. Avila-Orta, L. Liu, F. Yeh, M. Si, M. Rafailovich, A. H. Tsou. *ACS Polym Prepr* 42, 79 (2001)
129. M. Laus, O. Francesangeli, F. Sandrolini. *J. Mater. Res.* 12, 3134 (1997)
130. S. D. Burnside, E. P. Giannelis. *Chem. Mater.* 7, 1597 (1995)
131. Synthetic Mica, Micromica, CO-OP Chemical Co., Ltd.
132. L. P. Meier, G. Kahr, *Clays Clay Miner.* 47, 386 (1999)
133. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, *Chem. Mater.* 13, 3516 (2001).
134. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules* 30, 6333 (1997)
135. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87 (1998)
136. A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda, *J. Mater. Sci.*, 35, 1045 (2000)
137. P.Reichert, H. Nitz,; S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, 275, 8 (2000)
138. E. Manias, A. Touny, L. Wu, B. Lu, K. Strawhecker, J. W. Gilman, T. C. Chung, *Polym. Mater. Sci., Eng.* 82, 282. (2000)
139. D. Marchant, K. Jayaraman, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6202 (2002)
140. T. Stern, E. Wachtel, G. Marom. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 35, 2429 (1997)
141. R.G. Scott, *J. Appl. Phys.* 28, 1089 (1957)
142. A. Keller, *J. Polym. Sci.* 35, 361 (1959)
143. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji. *J. Polym. Sci. Polym. Part B: Polym. Phys.* 32, 625 (1994)
144. A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.* 55, 119 (1995)

145. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 33, 1039 (1995).
146. Y. Kojima, T. Matsuoka, H. Takahashi, T. Kurauchi. *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 683 (1994)
147. H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 3, 317 (1965)
148. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, *J. Polym. Sci.* 17, 159 (1955)
149. D. M. Lincoln, R. A. Vaia, Z.-G. Wang, B. S. Hsiao, *Polymer* 42, 1621,(2001)
150. M. Ito, K. Mizuochi, T. Kanamoto, *Polymer*, 39, 4593 (1998)
151. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1 (2000)
152. Hybrid Organic-Inorganic Composites ACS Symposium Series 585; American Chemical Society: Washington DC (1995)
153. R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, 330, 219 (2000)
154. K. Lozano, J. Bonilla-Rios, E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.* 80, 1162 (2001)
155. J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, F. J. Feher, *Macromolecules*, 26, 2141 (1993)
156. T. D. Haddad, J. D. Lichtenhan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 5, 237 (1995)
157. J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules* 28, 8435 (1995)
158. R. H. Babey, M. Itho, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 1409 (1995)
159. F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.*, 379, 33 (1989)
160. A. Selling, R.M. Laine, *Chem. Mater.* 8, 1592 (1996)
161. A. Selling, R. M. Laine, *Macromolecules* 29, 2327 (1996)
162. R. Tamaki, J. Choi, R. M. Laine, *Chem. Mater.* 15, 793 (2003)
163. J. Choi, A. F. Yee, R. M. Laine, *Macromolecules* 36, 5666 (2003)
164. G.-M. Kim, H. Qin, X. Fang, F. C. Sun, P.T. Mather, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 41, 3299 (2003)
165. J. Pyun, K. Matyjaszewski, J. Wu, G.-M. Kim, S. B. Chun, and P. T. Mather, *Polymer* 44, 2739 (2002)
166. R. M. Laine, J. Choi, I. Lee, *Adv. Mater.* 13, 800 (2001)
167. G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, C.U. Jr. Pittman, *Macromolecules* 34, 8686 (2001)
168. B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pagola, P. Stephanes, H. White, M. Rafailovich, J. Sokolov, P. T. Mather, H. G. Jeon, J. D. Lichtenhan, J. Schwab, *Polymer* 42, 599 (2001)

169. B. K. Bharadwaj, R. J. Berry, B. L. Famer, *Polymer* 41, 7209 (2000)
170. P. T. Mather, H. G. Jeon, A. Romo-Uribe, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Macromolecules* 32, 1194 (1999)
171. A. Lee, J. D. Lichtenhan, *Macromolecules* 31, 4970 (1998)
172. T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Macromolecules* 29, 7302 (1996)
173. J. W. Gilman, D. S. Schlitzer, J. D. Lichtenhan, *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 591 (1996)
174. A. Romo-Uribe, P. T. Mather, T. J. Haddad, J. D. Lichtenhan, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 1857 (1998)
175. R. H. Baney, M. Itho, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 1409-1430 (1995)
176. B. J. Hendan, Dissertation, Universität Paderborn (1995)
177. J. D. Lichtenhan, N. Q. Vu, J. A. Carter, J. W. Gilman, F. J. Feher, *Macromolecules* 26, 2141 (1993)
178. T. D. Haddad, J. D. Lichtenhan, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 5, 237 (1995)
179. J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules* 28, 8435 (1995)
180. R. H. Babey, M. Itho, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* 95, 1409 (1995)
181. F.J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* 379, 33 (1989)
182. R. M. Laine, J. Choi, I. Lee, *Adv. Mater.* 13, 800 (2001)
183. B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pagola, P. Stephanes, H. White, M. Rafailovich, J. Sokolov, P. T. Mather, H. G. Jeon, J. D. Lichtenhan, J. Schwab, *Polymer* 42, 599 (2001)
184. G. Carotenuto, L. Nicolais, X. Kuang, Z. Zhu, *Appl. Compos. Mater.* 2, 385 (1995)
185. T. Kashiwagi, A. B. Morgan, J. M. Antonucci, M. R. VanLandingham, R. H. Harris, Jr., W. H. Awad, J. R. Shields, *J. Appl. Polym. Sci.* 89, 2072 (2003)
186. W. Liu, X. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zheng und Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 1229, (2004)
187. W. E. van Zyl, M. Garcia, B. A.G. Schrauwen, B. J. Kooi und J. Th. M. De Hossen, *Macromol. Mater. Eng.* 287, 106 (2002)
188. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich, *Polymer* 42, 167 (2001)
189. J. W. Cho, K. I. Sul, *Polymer* 42, 727 (2001)
190. S. S. Kistler, *Nature* 127, 741 (1931)
191. S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36, 52 (1932)
192. Formenti, M., F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, P. Vergnon, *J. Colloid Interface Sci.* 32 79, (1972)
193. G. D. Ulrich, *Combust. Sci. Technol.* 4, 47 (1971)

194. G. D. Ulrich, B. A. Milnes, N. S. Subramanian, *Combust. Sci. Technol.* 14, 243 (1976)
195. G. D. Ulrich, N. S. Subramanian, *Combust. Sci. Technol.* 17, 119 (1977)
196. G. D. Ulrich, J. W. Riehl, *J. Colloid Interface Sci.* 87, 257 (1982)
197. G. D. Ulrich, *Chem. Eng. News*, 62, 22 (1984)
198. B. Hannebauer, F. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 1485 (2003)
199. DIN EN ISO 14577-1 (2003): Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter - Teil 1: Prüfverfahren
200. W. T. Laugier, *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 355 (1987)
201. W. Grellmann und S. Seidle, *Kunststoffprüfung* Carl Hanser Verlag München Wien (2005)
202. J. E. Ritter, M. R. Lin, T. J. Lardner, *J. Mater. Sci.* 23, 2370 (1988)
203. C. B. Ponton, R. D. Rawlings, *Mater. Sci. Technol.* 5, 865 (1989)
204. J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Europhys. Lett.*, 27, 59 (1994)
205. D. W. Schubert, M. Stamm, *Europhys. Lett.* 35, 419 (1996)
206. T. P. Russell, R. P. Hjelm, P. A. Seeger, *Macromolecules* 23, 890 (1990)
207. *Polymer Handbook*, 3rd edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., Wiley, New York (1989)
208. K. Fukao, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E* 61, 1743 (2000)
209. J. L. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E* 56, 5705 (1997)
210. S. Kawana, R. A. L. Jones, *Phys. Rev. E* 63, 021501 (2001)

III. Nanofasern aus Polymernanokompositen mittels Elektrospinn-Verfahrens

1. Einleitung

Heute sind 1-dimensionale Nanostrukturen Gegenstand intensiver Untersuchungen in Hinblick auf ihre außergewöhnlichen Eigenschaften und der sich daraus ergebenden faszinierenden Anwendungen in zahlreichen Bereichen [7-9]. Nanofasern bieten sich dabei aufgrund ihrer ultrahohen spezifischen Oberfläche (als Verhältnis von Oberfläche zu Volumen oder Masse) und ihres hohen Aspekt-Verhältnisses (Längen-Dicken-Verhältnisses) für eine Vielzahl von Applikationen an, wie z.B.:

- Feinstaubfiltermembranen,
- Verstärkungselemente in leichten Verbundwerkstoffen,
- Tissue-Engineering-Trägermatrizen für biomedizinische Anwendungen,
- Gezielter Transport und Freisetzung von Medikamenten für pharmazeutische Anwendungen,
- Bauelemente für die Informationstechnologie,
- Energiewirtschaft z.B. Batterien und Brennstoffzellen,
- Träger für Katalysatoren,
- Sensoren für Ad- oder Absorptionsmittel,
- optische Komponenten.

Bereits jetzt gibt es eine Vielzahl der Synthesewegen und Herstellungsmethoden zur Erzeugung von ein-dimensionalen Nanostrukturen innerhalb von Fasern, Drähten, Stäben, Bändern, Spiralen und Ringen aus unterschiedlichen Materialien. Die häufig verwendeten Polymerfasern werden traditionell durch Schmelz-, Trocken- oder Nass-Spinn-Verfahren hergestellt [10, 11]. Selbst bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten werden mittels der gegenwärtig geläufigen Verfahren gleichmäßig dicke Fasern erzeugt, deren Dicke jedoch nach unten begrenzt ist. Die typischen Durchmesser der Fasern liegen in der Größenordnung von ca. 5 μm bis 500 μm [11, 12]. Im Herstellungsprozess werden die Fasern einer Zugbelastung, Scherkräften, Schwer- und Trägheitskräften oder aerodynamischen Kräften ausgesetzt. Dagegen beruht das Elektrospinnen auf einem elektrostatischen Feld [13-25]. Zwischen einer Kapillardüse und einer Sammelelektrode wird ein elektrisches Feld angelegt, um der Oberflächenspannung des aus der Kapillardüse austretenden Tropfens einer

Polymerlösung oder -schmelze entgegenzuwirken. Dabei lädt sich der Polymertropfen elektrisch auf. Ab einer gewissen Feldstärke überwindet die Anziehungskraft infolge der elektrostatischen Aufladung die Oberflächenspannung der Lösung und es entsteht ein kontinuierlicher Fluss, der sich auf dem Weg zur Sammelelektrode infolge Verdunstung des Lösungsmittels bzw. Abkühlung in eine Faser umwandelt. Auf diese Weise werden innerhalb weniger Sekunden Fasern mit Dicken bis herab zu einigen Nanometern erzeugt. Im Vergleich zu mechanischen Verfahren ist das Elektro-Spinn(ES)-Verfahren besser zur Herstellung von Polymerfasern mit sehr geringem Durchmesser geeignet, da die Verstreckung berührungslos durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes erfolgt.

Genau genommen ist das ES-Verfahren nicht neu, sondern schon seit 70 Jahre bekannt [13]. Bereits 1934 patentiert war jedoch der Prozess selbst, seine Reproduzierbarkeit und die Produktivität noch nicht völlig verstanden, wodurch der Einsatz von Nanofasern aus Polymerwerkstoffen auf Spezialanwendungen beschränkt blieb (typisches Beispiel dafür sind Anwendungen in der Filterindustrie [26, 27]). Anfang der 90er Jahre zeigten mehrere Gruppen (insbesondere die Gruppe um Reneker [18] an der Universität Akron, USA) erneut Interesse am ES-Verfahren, um dünne Fasern aus einer breiten Palette von Polymeren herzustellen. Mit dem Eingang des Wortes „Electrospinning“ in die wissenschaftliche Literatur war eine intensive experimentelle und theoretische Untersuchung des ES-Verfahrens verbunden.

Heutzutage erlangt das ES-Verfahren in Kombination mit der Nanotechnologie eine zunehmende Bedeutung aufgrund seiner Einfachheit, seiner Schnelligkeit und der Möglichkeit zur Herstellung von Nanofasern in einer großen Menge mit spezifischen anwendungsorientierten Eigenschaften, was mittels konventioneller Methoden undenkbar wäre.

2. Aufbau und Mechanismen des ES-Verfahrens

Das ES-Verfahren ist relativ einfach zu realisieren. Zur Grundanschaffung gehören ein Hochspannungsnetzgerät, eine Spritze als Vorratsgefäß für die Polymerlösung oder -schmelze (in den meisten Fällen werden Polymerlösungen verwendet), eine Kapillardüse, eine Sammel- bzw. Gegenelektrode und eine Pumpe für die kontinuierliche Zulieferung der Polymerlösung zur Kapillardüse. Der Abstand zwischen der Spitze der Kapillardüse und der Gegenelektrode wird verfahrensbedingt variiert (siehe Abbildung III.-1).

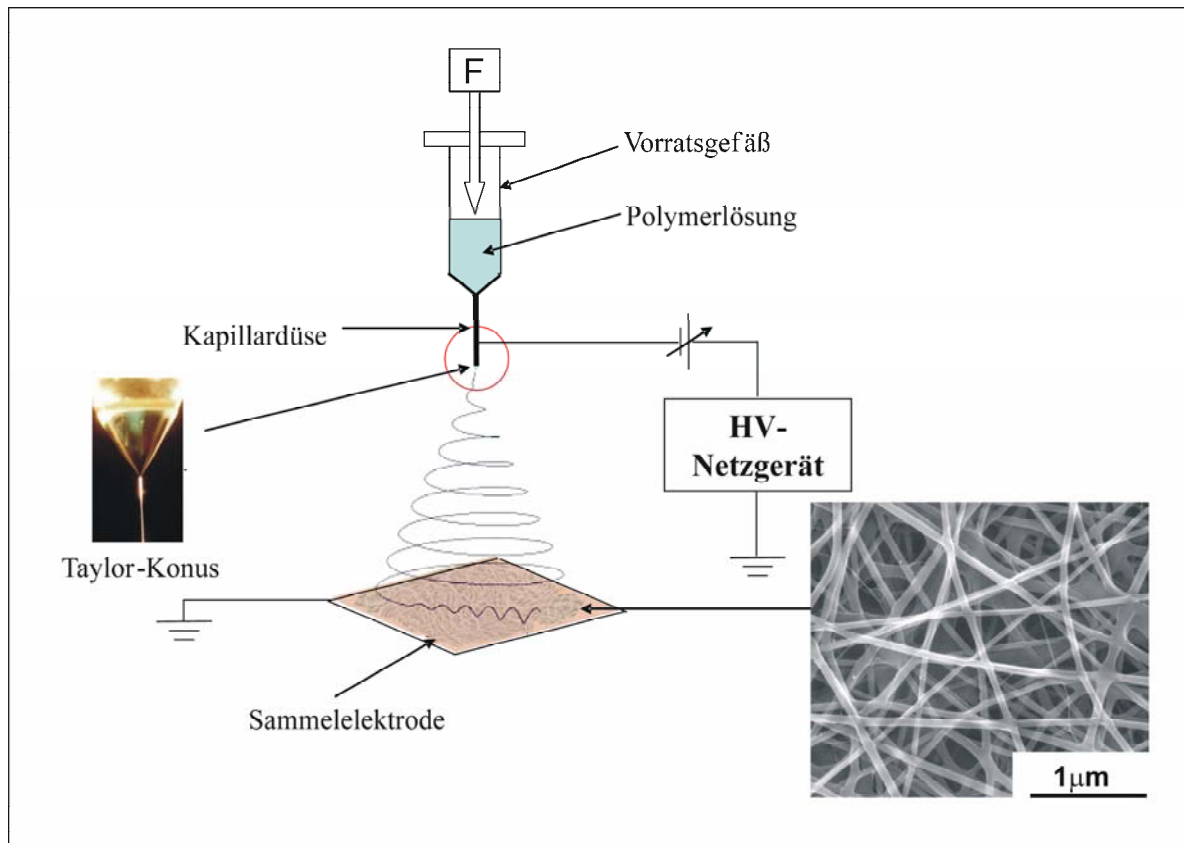


Abbildung III.-1: Schematische Darstellung des ES-Verfahrens

Beim ES-Verfahren wird zunächst eine Polymerlösung in der Spritze eingebracht. Im Gegensatz zu feldfrei fallenden Tropfen liegt ein starkes elektrisches Feld zwischen einer Kapillardüse und einer Gegenelektrode an. Dieses Feld sorgt dafür, dass die Ladungsträger in die sich ablösenden Tropfen einer Polymerlösung oder -schmelze gezogen werden. Durch die positiven Ladungsträger, die im Tropfen induziert werden, erfährt der nunmehr elektrisch geladene Tropfen eine zusätzliche Kraft durch das elektrische Feld. Bei einem niedrigen Molekulargewicht bzw. einer niedrig-viskosen Polymerlösung kann der Tropfen nicht zur vollen Größe expandieren und es kommt oft zu einem frühzeitigen Abriss von der Kapillare, so dass kleine Tröpfchen oder Teilchen infolge des Zusammenbruches des elektrisch geladenen Jets gebildet werden. Dieses Verhalten wird im Allgemeinen „Elektrospraying“ genannt.

Abbildung III.-2 zeigt die Formänderung eines aus einer Kapillare austretenden Tropfens unter Einfluss des elektrostatischen Potentials. Bei niedrigem Potential ist die gewohnte Tropfenform zu beobachten, wenn auch die Größe des Tropfens mit zunehmender Feldstärke abnimmt. Bei weiterer Erhöhung des angelegten Potentials ändert sich zudem die Tropfenform. Wird ein kritisches Potential (V_k) erreicht, bildet sich am Ort der

Kapillaröffnung ein Flüssigkeitskegel aus, der so genannte Taylor-Konus [28], dessen Form unabhängig von der verwendeten Flüssigkeit ist. Der charakteristische Öffnungswinkel des Taylor-Konus von $98,6^\circ$ ergibt sich aufgrund der Balance der abstoßenden Wirkung der Ladungsträger auf der Tropfenoberfläche und der anziehenden Wirkung der Oberflächenspannung der Polymerlösung. Letztlich ist also das Prinzip der Minimierung der freien Energie die Triebfeder für die Ausbildung des Taylor-Konus.

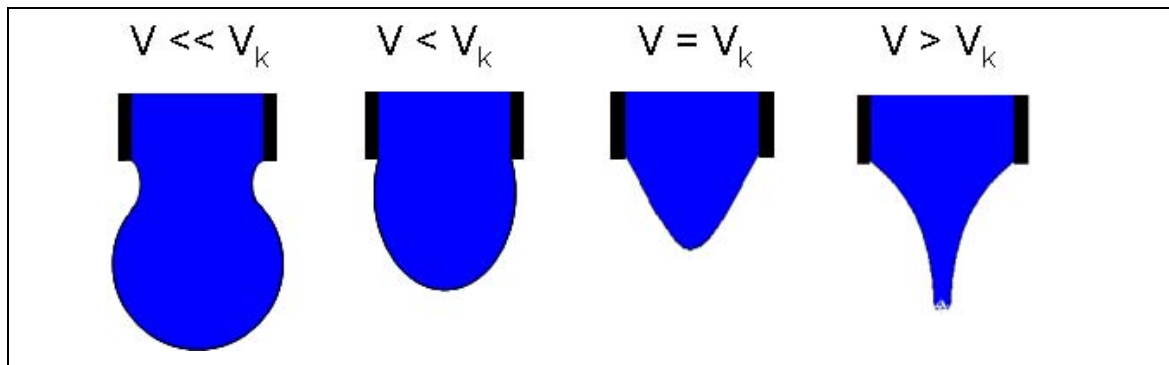


Abbildung III.-2: Formänderung eines aus eine Kapillare austretenden Tropfens unter Einfluss des elektrostatischen Potentials

Falls das elektrische Potential den kritischen Wert V_k überschreitet, wird dieser Taylor-Konus instabil und ein dünner Jet tritt aus der Spitze des Taylor-Konus aus [29]. Im Fall, dass die Polymerlösung eine bestimmte Viskosität besitzt, wird der elektrisch geladene Jet im elektrischen Feld in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt und gestreckt: Ein kontinuierlicher Jet aus der Kapillardüse entsteht (Electrospinning). Dieser Flüssigkeitsjet wird bei ausreichend hohen Feldern sehr komplexen Verformungen in Form einer Biegeinstabilität (dem so genannte Whipping Mode [30-32]) unterworfen, kräftig gedreht, orientiert und in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt. Dieser Jet verfestigt sich während seines Fluges zur Gegenelektrode (Verdunstung des Lösungsmittels bzw. Abkühlung), so dass Fasern in geschlungener Form mit typischen Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern erhalten werden. Diese Fasern werden auf der Gegenelektrode in Form eines Vlieses (Nonwoven Mat) gesammelt und weiterverarbeitet. Bisher wurden auf dieser Weise bereits Fasern aus über 50 unterschiedlichen Polymerwerkstoffen erfolgreich hergestellt [25]. Dabei zeigte sich, dass bereits eine sehr kleine Polymermenge – weniger als ein Milligramm – ausreicht, um Polymerfasern für weitere Untersuchungen bereitzustellen.

Obwohl der Aufbau des ES-Verfahrens sehr einfach erscheint, ist der eigentliche Spinn-Mechanismus äußerst kompliziert. Bereits vor 1999 wurde vermutet, dass die Erzeugung der ultradünnen Faser durch eine Aufspaltung des elektrisch geladenen Jets in dünnere Mehrfach-Jets aufgrund der Abstoßung zwischen Oberflächenladungen hervorgerufen wird [18]. Vor kurzem wurde experimentell festgestellt, dass die Querschnittsverkleinerung des Jets während des Spinn-Prozesses hauptsächlich durch eine Biegeinstabilität (die so genannte „whipping instability“) hervorgerufen wird. Abbildung III.-3 zeigt den Spinn-Vorgang im Einzelnen. Es wird deutlich, dass der Jet am Anfang in Richtung der Gegenelektrode läuft, bevor er instabil wird. Es scheint eine konisch gebildete Instabilitätsregion zu geben, wo Mehrfach-Jets initiiert werden. Eine genaue Überprüfung des Jets mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera ergab jedoch, dass sich der Jet nicht aufgespaltet, sondern einer schnellen und kräftigen Biegung (dem Whipping) unterliegt [30-39]. Manchmal wurde auch Spraying beobachtet, aber nicht als der dominierende Prozess. Die Frequenz des Whippings der einzelnen Phasen des ES-Prozesses ist derart hoch, dass es mit einer konventionellen Kamera nicht aufgelöst werden kann. Zur Beobachtung ist eine zeitliche Auflösung von 12,5 ns nötig, wodurch sich bei konventionellen Beobachtungen der Eindruck einer Aufspaltung des aus der Kapillardüse austretenden Jets in mehrere kleinere Jets ergibt.

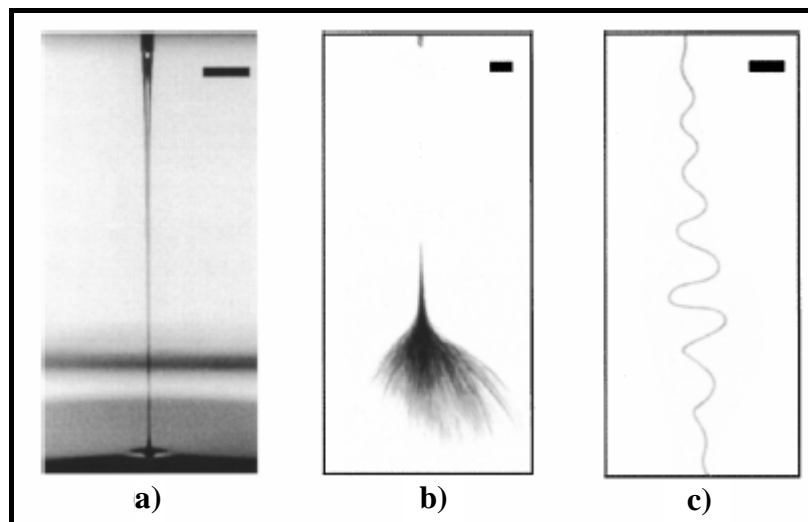


Abbildung III.-3: Ausbildung der Jets einer 2 Gew.-% PEO / Wasserlösung. a) Stabiler Jet ($E = 0,5 \text{ kV/cm}$, $Q = 4 \text{ ml/min}$), b) Instabiler Jet ($E = 0,67 \text{ kV/cm}$, $Q = 0,1 \text{ ml/min}$, zeitliche Auflösung: 1 ms) und c) Instabiler Jet, zeitliche Auflösung: 0.18 ns [31]

Zu den physikalischen Mechanismen bzw. Strukturausbildungsprozessen im kegelförmigen Bereich, wo der Jet austritt, und im Jet (Jetprofil, Entstehung und Instabilisierung des Jets)

existieren bereits mathematische Modelle, die von unterschiedlichen Arbeitsgruppen entworfen wurden [36, 37]. Dabei wurde eine Newtonsche Flüssigkeit angenommen und dass elastische Effekte aufgrund der Verfestigung des Jets vernachlässigbar sind [34-37, 39]. Insbesondere analysierte die Gruppe von Rutledge (MIT, USA) [30, 31, 36, 37] die Mechanik des Elektrosinnens durch Untersuchung der Instabilität des Jet mit zunehmendem elektrostatischem Potential. Eine asymptotische Näherung von Gleichungen der Elektrohydrodynamik wurde entwickelt und quantitative Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen durchgeführt. Diese Näherung bestimmt sowohl die achsensymmetrische Verzerrung der Wellenlänge des Jets als auch die Oszillation der Mittellinie des Jets. Dabei wurde festgestellt, dass hauptsächlich drei Instabilitätsmoden auftreten: zwei achsensymmetrische Moden und ein nicht-achsensymmetrischer. Der erste achsensymmetrische Mode ist mit der klassischen Rayleigh-Instabilität verbunden, wobei die Oberflächenspannung die dominierende Rolle spielt. Die Rayleigh-Instabilität (sie wird oft auch als Oberflächenspannungs- oder Kapillar-Instabilität bezeichnet) wird besonders durch den stabilisierenden Einfluss viskoelastischer Spannungen während des Spinnvorganges von Polymerlösungen verhindert. Die übrigen Moden sind elektrisch beeinflusste Moden, die im Allgemeinen als „Conducting-Modes“ bezeichnet werden, da sie bei Erhöhung des elektrostatischen Potentials empfindlicher auf die Leitfähigkeit der Flüssigkeit als auf deren Oberflächenspannung reagieren. Diese Moden sind einerseits der durch das elektrische Feld hervorgerufene axialsymmetrische Conducting-Mode und andererseits der durch das elektrische Feld induzierte nicht-axialsymmetrische Conducting-Mode (so genanntes Whipping).

In Abbildung III.-4 wird die Entwicklung des Jets während des ES-Verfahrens dargestellt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes tritt zuerst die achsensymmetrische Rayleigh-Instabilität auf. Dadurch wird die Oberfläche der aus dem Taylor-Konus austretenden Flüssigkeit zuerst sinusförmig deformiert. Mit zunehmender Zeit nimmt die Oberflächenwellenlänge des Jets zu, wobei gleichzeitig sein Durchmesser abnimmt. Ursache für das Auftreten von Oberflächenwellen könnten verschiedene äußere Störungen sein. Zu solchen gehören beispielsweise Erschütterungen der Kapillare und Luftwirbel am Ort der Kapillaröffnung.

Nach einer bestimmten Zeit (bzw. nach der Rayleigh-Instabilität) wird der Jet einer mit dem elektrischen Feld verbundenen axialsymmetrischen Instabilität im Conducting-Mode ausgesetzt. Der Jet wird innerhalb dieses Instabilitätsbereiches aufgrund der Abstoßungskraft

zwischen den Ladungen nebeneinander liegender Segmente weiter kräftig verstreckt. Bis dahin ist der Jet mehr oder weniger gerade ausgerichtet, d.h., er bleibt in einer achsensymmetrischen Anordnung. Mit zunehmender Entfernung von der Kapillare unterliegt der Jet einem nicht-achsensymmetrischen Conducting-Mode (Whipping-Instabilität), wodurch der Jet gebogen und weiter verstreckt wird. Die Amplitude der Whipping-Instabilität nimmt exponential mit der Zeit zu und die Fluglinie der Jets wird zunehmend chaotisch. Auf diese Weise wird der Jet in Form eines verschlungenen Vlieses auf der Sammelelektrode abgelegt. Durch die Whipping-Instabilität nimmt die Zeit, die der Jet bis zur Sammelelektrode benötigt, deutlich zu. Als Folge davon wird:

- 1) der Jet erheblich verstreckt, wodurch sein Durchmesser drastisch reduziert wird, und
- 2) die Verdampfungszeit des Lösungsmittels wesentlich verlängert, wodurch die Polymerfasern konsolidiert werden.

Auf diese Weise werden Polymerfasern mit Durchmessern bis zu einigen Nanometern hergestellt. Die vorangegangenen Überlegungen führen zu einem besseren Verständnis der Mechanismen des ES-Verfahrens. Jedoch sind noch weitere experimentelle Untersuchungen notwendig, um Struktur und Durchmesser der elektrogesponnenen Fasern besser steuern zu können.



Abbildung III.-4: Entwicklung eines Jets während des Elektrosplein-Vorganges von 2 Gew.-% PEO in Chloroform

3. Morphologie der elektrogesponnenen Polymerfasern

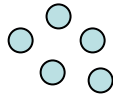



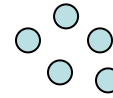







Das Hauptziel des Elektrosponnens ist die Herstellung einer möglichst einheitlichen Faser. Aber an den elektrogesponnenen Fasern befinden sich oft Kügelchen (Beads) als Nebenprodukte [40-42]. Diese Beads schränken die möglichen Anwendungen, bei denen eine hohe spezifische Oberfläche benötigt wird, wie z.B. Verstärkungselemente in Kompositen, Katalysatoren usw., durch die Verkleinerung der effektiven spezifischen Oberfläche der Faser ein. Die Ursache der Bead-Bildung ist, dass die verknäulten Makromoleküle durch Fließen der Polymerlösung im Jet in orientierte Verschlaufungsnetzwerke, die anschließend in den Fasern fixiert werden, umgewandelt werden. Die durch Oberflächenspannung verursachte Einschnürung des Jets führt schließlich zur Bildung von Beads. Die Bead-Bildung kann auch als Zusammenbruch der Kapillar-Instabilität des Jets, verursacht durch die Oberflächenspannung unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes, verstanden werden [43]. Eine genaue Charakterisierung der Bead-Bildung bei Elektrospinfasern (Abbildung III.-5a) hat gezeigt, dass die Hauptfaktoren die Viskosität und Oberflächenspannung der Polymerlösung und die auf dem Jet vorhandene Ladungsdichte sind (Tabelle III.-1). Im Allgemeinen wird die Viskosität einer Polymerlösung durch die Polymerkonzentration bestimmt und die Oberflächenspannung hängt sowohl vom Polymer als auch vom Lösungsmittel ab.

Eine niedrige Viskosität begünstigt Fasern ohne Beads. Mit steigender Viskosität treten Beads auf, die zunehmend größer werden, wobei der mittlere Abstand zwischen den Beads zunimmt und sich die Form der Beads von sphärisch zu spindelartig ändert. Durch eine höhere Oberflächenspannung steigt die Wahrscheinlichkeit der Bead-Bildung an. Deshalb werden nur bei relativ kleinen Oberflächenspannungen Fasern ohne Beads erhalten. Die Erhöhung der Ladungsdichte hat jedoch einen dem Einfluss von Viskosität und Oberflächenspannung entgegengesetzten Effekt. Eine hohe Ladungsdichte ist für die Herstellung von Fasern ohne Beads günstig, reduziert darüber hinaus aber auch den Faserdurchmesser. In zahlreichen Anwendungsbereichen führt die Bead-Struktur der Fasern zu einer Verschlechterung der Eigenschaften, weshalb Beads möglich nicht auftreten sollten. Ziel des Elektrosponnens sind also homogene defektfreie Fasern.

Eine Besonderheit von elektrogesponnenen Fasern ist eine poröse Struktur an ihrer Oberfläche, die eng mit einer schnellen Phasenseparation während des ESVs verbunden ist (Abbildung III.-5b). Dies kann wie folgt erklärt werden: Unter dem Einfluss von

elektrostatischem Potential wird das an der Kapillardüse austretende Tröpfchen zu einer konischen Form (Taylor-Konus) deformiert. Wenn das Potential einen kritischen Wert überwindet (d.h. nach Überschreiten der Oberflächenspannung der Polymerlösung), tritt ein feiner Jet aus. Sofort nach der Bildung des Jets beginnt das Lösungsmittel zu verdunsten. Die rapide Verdampfung des Lösungsmittels verursacht eine Temperatursenkung des Flüssigkeitsjets (wie das Abschrecken bei konventionellen Spinnverfahren). Auf diese Weise wird der Jet thermodynamisch instabil und Phasenseparation tritt durch spinodale Dekomposition auf, wobei polymer- und lösungsmittelreiche Phasen separiert werden [44]. Die konzentrierte polymerreiche Phase verfestigt sich kurz nach der Phasenseparation und bildet so die Matrix, wohingegen die lösungsmittelreiche Phase die Poren auf der Oberfläche und innerhalb der Fasern bildet.

Tabelle III.-1: Die Bead-Bildung beeinflussende Parameter

Parameter	Bead-Bildung			
	niedrig	kritisch	mittel	hoch
Viskosität				
Oberflächen- spannung				
	niedrig	mittel	kritisch	hoch
Ladungs- dichte				

4. Einflussparameter des ES-Verfahrens

Während des ES-Verfahrens wird die Morphologie einzelner Polymerfasern, wie z.B. Durchmesser, Oberflächenporosität und Bildung von Beads, und des daraus entstehenden Vlieses auf der Sammelelektrode, durch unterschiedliche Parameter maßgeblich beeinflusst. Daher ist es notwendig zu verstehen, durch welche Parameter die Morphologie der elektrogesponnenen Fasern beeinflusst wird [45-67]. Diese Parameter lassen sich im

Allgemeinen System-, Prozess- und Umgebungsparametern zuordnen. In Tabelle III.-2 werden alle Parameter zusammen aufgelistet.

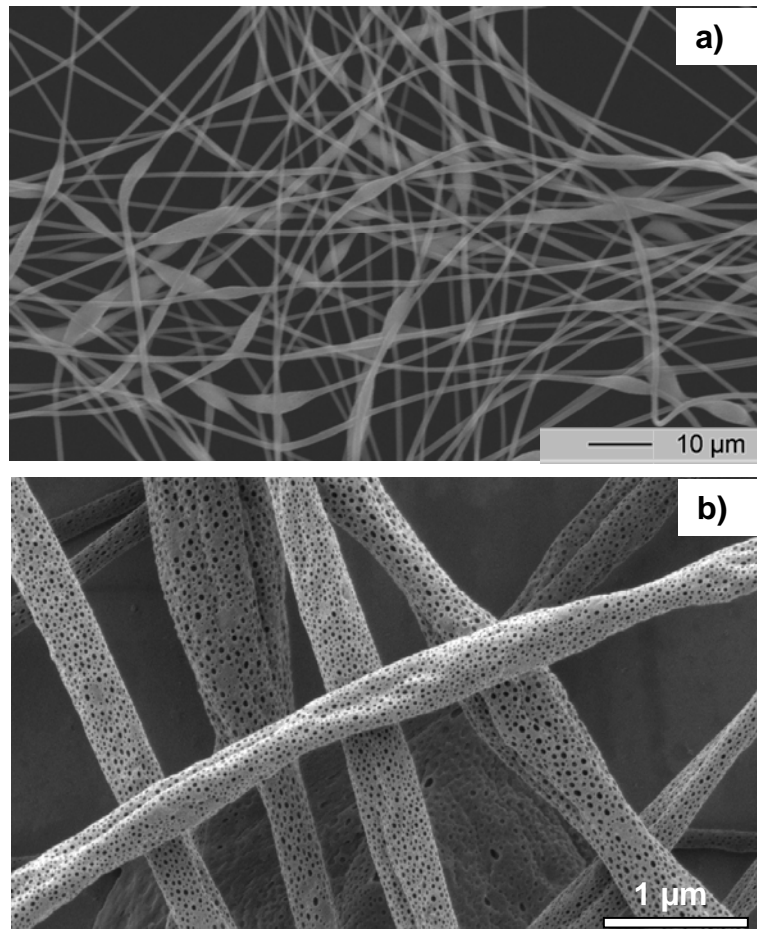


Abbildung III.-5: a) Bead-Bildung in elektrogesponnenen Fasern aus einem 2 Gew.-% PLA in Chloroform, b) nanoporöse Struktur der elektrogesponnenen Fasern aus PMMA/Schichtsilikat-PNK

4.1. Systemparameter

Die Systemparameter können noch einmal in durch Lösungs- und Polymereigenschaften bestimmte Größen unterteilt werden. Dramatische morphologische Änderungen der elektrogesponnenen Fasern wurden beobachtet, wenn die Konzentration der Polymerlösung variiert wird. Das heißt, dass die Konzentration eine große Rolle zur Steuerung der Fasermorphologie während des ESVs spielt. Im Allgemeinen stehen die Konzentration, die Viskosität und die Oberflächenspannung in Wechselbeziehung. In einem gegebenen Lösungssystem steigt mit zunehmender Konzentration die viskoelastische Kraft an, die ein Segment des Jets seiner Verstreckung entgegensetzt. Daher muss die Konzentration zusammen mit der Viskosität betrachtet werden.

Tabelle III.-2: Parameter des ESVs

Systemparameter	Lösungseigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> • Konzentration • Viskosität • Oberflächenspannung • Leitfähigkeit • Dampfdruck
	Polymereigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> • Molekulargewicht • Molekulargewichtsverteilung • Molekulare Architektur (lineare oder verzweigte Ketten)
Prozessparameter		<ul style="list-style-type: none"> • Elektrisches Potential • Flussrate • Arbeitsabstand (Abstand zwischen Kapillardüse und Sammelelektrode)
Umgebungsparameter		<ul style="list-style-type: none"> • Temperatur • Feuchtigkeit • Luftgeschwindigkeit • Bewegung der Sammelelektrode

4.1.1 Lösungseigenschaften

- *Konzentration und Viskosität*

Es wurde in mehreren Polymer-Lösungs-Systemen gefunden, dass mit zunehmender Polymerkonzentration die Viskosität der Lösung ansteigt. Wenn die Konzentration bzw. Viskosität der zu spinnenden Polymerlösung nicht ausreichend ist (d.h. keine Verschlaufung der Polymerkette auftritt), bricht der Jet während des ESVs leicht in Tropfen auseinander. Ist dagegen die Viskosität ausreichend (Kettenverschlaufung), wird ein kontinuierlicher Jet gebildet [28]. Für ein erfolgreiches Elektrospinnen muss demnach eine bestimmte Viskosität der Polymerlösung gewährleistet werden. Baumgarten und Dietzel et al. [46] hatten festgestellt, dass die Beziehung zwischen dem Faserdurchmesser und der Viskosität der Polymerlösung mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$D \approx \eta^{0.5}$$

D : Faserdurchmesser, η : Viskosität

Gl. III.-1

Allgemein kann festgestellt werden, dass:

- je viskoser die Polymerlösung ist, desto einheitlicher und glatter ist die Faser [48],
- mit zunehmender Konzentration bzw. Viskosität der Mittelwert des resultierenden Faserdurchmessers ansteigt [40, 49-54] und die Fasergrößenverteilung breiter wird [55],
- mit zunehmender Konzentration die viskoelastische Kraft steigt, die dem Verstrecken des Jets entgegenwirkt, wodurch dickere Fasern erzeugt werden,
- mit zunehmender Konzentration bzw. Viskosität die Anzahl und Größe der Beads abnehmen, der Abstand zwischen den Beads ansteigt und sich die Gestalt der Beads von sphärisch zu spindelartig ändert.

- Oberflächenspannung

In ESV wird eine Polymerlösung durch ihre Oberflächenspannung stabilisiert, was zu einer Zunahme der Oberfläche des Jets führt [57]. Dabei kann die Aufspaltung des aufgeladenen Flüssigkeitsjets verhindert werden. Der Einfluss der Oberflächenspannung wird dominierend,

- wenn die Polymerlösungskonzentration bzw. -viskosität abnimmt. Mit abnehmender Oberflächenspannung wird ein Jet unter Einwirkung eines elektrischen Feldes leichter verstretchbar. Infolge dessen werden dünnere und glattere Fasern erzeugt.

- Leitfähigkeit [34, 36-39, 57]

Wenn ein elektrisches Feld zwischen Kapillardüse und Sammelelektrode angelegt wird, werden Ladungen an dem austretenden Tropfen induziert. Im Allgemeinen spiegelt die Leitfähigkeit einer Polymerlösung die Ladungsdichte auf dem Jet wider. Bei gleichem elektrischen Potential und Arbeitsabstand wird auf einen Jet, der aus einer Polymerlösung mit höherer Leitfähigkeit besteht, eine höhere Zugspannung entlang seiner Achse ausgeübt, wodurch der Faserdurchmesser während des ESVs deutlich verkleinert wird. Es wurde weiterhin beobachtet, dass die Leitfähigkeit auch eine entscheidende Rolle bei der Bildung eines stabilen Jets spielt. Beads können bei einer niedrigen Leitfähigkeit der Polymerlösung infolge unzureichender Verstretchung des Jets durch die elektrische Kraft gebildet werden.

Es gilt:

- mit zunehmender Leitfähigkeit wird der Faserdurchmesser kleiner,
- mit zunehmender Leitfähigkeit werden weniger Beads gebildet,
- mit zunehmender Leitfähigkeit werden die Beads kleiner und mehr spindelartig.

- Dampfdruck des Lösungsmittels

Da beim Elektrosponnen die rapide Verdunstung des Lösungsmittels und die dadurch bedingte schnelle Phasenseparation wesentliche Faktoren sind, bestimmt der Dampfdruck des Lösungsmittels die Verdunstungsrate und Trocknungszeit. Wenn die Flüssigkeit relativ leicht verdampfend ist, führt die Verdunstung zum Schrumpfen der Tropfen und zur Zunahme deren Ladungsdichte, was folglich zum Zusammenbruch der kleineren Tropfen führt. Der Dampfdruck des Lösungsmittels spielt keine primäre sondern eine sekundäre Rolle beim ESV, d.h., er ist bei einer durch die Phasenseparation bedingten Nanostrukturierung auf der Faseroberfläche wesentlich [23, 58-60].

4.1.2. Polymereigenschaften

- Molekulargewicht und deren Verteilung

Das Molekulargewicht eines Polymers ist eng mit der Verschlaufungsdichte der Polymerketten im Lösungsmittel verbunden und widerspiegelt infolgedessen die Lösungsviskosität [61-63]. Biegungsinstabilität tritt leichter bei einer Polymerlösung mit niedrigem Molekulargewicht auf, wobei der Stabilisierungseffekt durch viskoelastische Spannungen reduziert ist. Das Molekulargewicht des Polymers spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der minimalen Polymerkonzentration, die zur Herstellung einer Polymerfaser mittels des Elektrosponn-Verfahrens notwendig ist [64-66]. Bei einer Polymerlösung mit sehr niedrigem Molekulargewicht kann der Jet leicht zu kleineren Tröpfchen zusammenbrechen. Dieser Vorgang wird „Elektrospraying“ genannt. Ist jedoch die Verschlaufungsdichte der Polymerketten in der Lösung hoch genug, bricht der Jet nicht zusammen, sondern wird einer Biegungsinstabilität, die zur Reduzierung des Faserdurchmessers führt, ausgesetzt. Deshalb ist eine hinreichende Verschlaufungsdichte in einer Polymerlösung für einen erfolgreichen Elektrosponnvorgang unbedingt notwendig.

4.2. Prozessparameter

Dazu gehören das elektrische Potential, die Flussrate und der Arbeitsabstand zwischen Kapillardüse und Sammelelektrode. Der Einfluss dieser Parameter wird nachfolgend diskutiert.

- Elektrisches Potential

Der Einfluss des elektrischen Potentials kann mit wie folgt verstanden werden. Die Initiierung des Jets ist ein Selbstbeschleunigungsprozess. Wird ein elektrisches Feld an einem Tropfen an

der Kapillardüsespitze angelegt, wird die Oberfläche der Flüssigkeit durch Bewegung der Ladungsträger aufgeladen. Wenn das elektrische Potential ausreichend groß ist, kann die elektrische Kraft eine quasi-stabile Oberflächenspannung überwinden. Als Folge davon tritt ein gerader und aufgeladener Jet aus der Düse aus. Baumgarten zeigte, dass der Jetdurchmesser zunächst mit zunehmender Feldstärke abnimmt, um bei weiterer Zunahme des elektrischen Potentials wieder zu zunehmen [54]. Letzteres ist dadurch zu verstehen, dass bei einem hohen elektrischen Potential mehr Material aus dem Vorratgefäß in den Jet hineingezogen wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass

- mit zunehmendem elektrischen Potential der Faserdurchmesser kleiner wird,
- mit weiter steigendem Potential der Faserdurchmesser wieder ansteigt, da mehr Material aus dem Vorratgefäß herausgezogen wird,
- mit zunehmendem elektrischen Potential die Spinnengeschwindigkeit aufgrund des Masseflusses zunimmt,
- ein zu hohes elektrisches Potential zu einem Zusammenbruch des Jets führt, wodurch der Faserdurchmesser zwar kleiner aber infolge der Initiierung von Mehrfach-Jets uneinheitlich wird.

- Arbeitsabstand

Die Morphologie der elektrogesponnenen Faser wird durch den Arbeitsabstand zwischen der Kapillardüse und der Sammelelektrode beeinflusst. Ein zunehmender Abstand bietet mehr Zeit für die Verdunstung des Lösungsmittels und die Aufspaltung der Flüssigkeit (Initiierung von Mehrfach-Jets). Buchko u.a. haben gefunden, dass unabhängig von der Polymerkonzentration mit abnehmendem Arbeitsabstand nasse Fasern mit einer plattenförmigen Beads-Struktur beobachtet wurde [60]. Diese Arbeit zeigte auch, dass wässrige Polymerlösungen einen größeren Arbeitsabstand zur Bildung der trockenen Fasern als Polymerlösungen mit höherem Dampfdruck benötigten [58, 60]. Eine Schlussfolgerung ist, dass, obwohl der Faserdurchmesser mit Variation des Arbeitsabstandes nicht maßgeblich verändert wird, mit abnehmendem Arbeitsabstand ungleichmäßig verteilte Beads entlang der Faser auftreten. Grundsätzlich gilt, dass der Faserdurchmesser mit zunehmendem Abstand leicht abnimmt, obwohl die elektrostatische Feldstärke abnimmt.

- Flussrate

Da das am Ende der Kapillardüse aufgehängte Tröpfchen mit zunehmender Flussrate größer wird, kann ein Jet mit höherer Geschwindigkeit eine Flüssigkeit weiter tragen. Als Folge davon trocknen die elektrogesponnenen Fasern nicht vollständig, bevor sie auf Sammelelektrode auftreffen. Eine niedrige Flussrate gibt dem Lösungsmittel mehr Zeit zu verdampfen, so dass die Bildung von Beads stark unterdrückt wird. Das Prozessfenster des ESV bezüglich der Flussrate ist schmal, da der Verbrauch an elektroversponnener Polymerlösung innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen muss, um den Taylor-Konus an der Kapillardüse einzuhalten. Wenn die Flussrate zu klein ist, wird das Tröpfchen an der Kapillardüse ohne Bildung eines Taylor-Konuses verfestigt. Dadurch bricht der ES-Vorgang zusammen [67, 68]. Wenn sie zu groß ist, bricht der Taylor-Konus zusammen. Als Folge tropft Extra-Lösung ab, wodurch das ESV stark gestört werden kann. Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmender Flussrate der Faserdurchmesser ansteigt und die Bead-Bildung wahrscheinlicher wird [58].

4.3. Umgebungsparameter (Feuchtigkeit, Temperatur, Luftdurchzugsgeschwindigkeit)

Durch die Umgebungsbedingungen in der Nähe der Kapillardüse, wie z.B. die „Windgeschwindigkeit“ der Luft sowie deren Temperatur und relative Feuchte, wird die Morphologie der elektrogesponnenen Fasern beeinflusst [54]. Srinivasarao u.a. haben einen neuen Mechanismus für poröse Strukturbildung durch die verdampfungsinduzierte Abkühlung, so genannte „Breathe Figures“ [69] vorgeschlagen. Die beobachtete poröse Struktur auf den Faseroberflächen kann als „Fingerprint der kondensierter Feuchtigkeitströpfchen in der Umgebung der Kapillardüse“ verstanden werden. Megelski u.a. diskutierten die Ursache der porösen Strukturen auf den elektrogesponnenen Fasern als Folge der Phasenseparation zwischen Polymer und Lösungsmittel in Kombination mit der relativen Feuchtigkeit [58].

5. Anwendungen von Polymernanofasern

Die mittels ESVs erzeugbaren Faserdurchmesser, die bis zu einigen Nanometern reichen, lassen sich mit den konventionellen technischen Verfahren nicht erzielen. Basierend auf der Nanotechnologie wurden die mittels des relativ einfachen Elektrospleiß-Verfahrens hergestellten Fasern aus diversen Polymeren in den letzten Jahren perfektioniert. Aufgrund

der erhöhten spezifischen Oberfläche und des hohen Längen-Dicken-Verhältnisses der Fasern basiert das zunehmende Interesse am ESV auf einer Vielzahl aktueller und potentieller Anwendungen von Polymernanofasern.

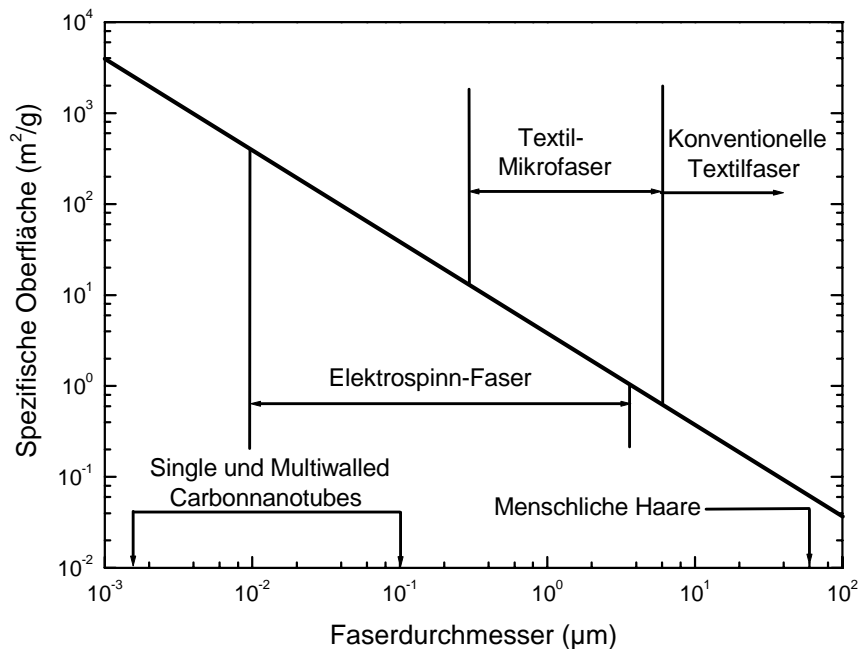


Abbildung III.-6: Zusammenhang zwischen Faserdurchmesser und spezifischer Oberfläche

Die auf die Masse bezogene spezifische Oberfläche der Fasern liegen, wie in der Abbildung III.-6 dargestellt, für Faserdurchmesser von 5 bis 500 nm zwischen rund 10 und 1000 m²/g. Eine Nanofaser mit einem Durchmesser von 5 nm besitzt über den Querschnitt verteilt ca. 50 Moleküle, wovon sich die Hälfte an der Oberfläche befindet. Die hohe spezifische Oberfläche ist mit einer erheblichen Kapazität für die Adhäsion oder Ablösung von funktionellen Gruppen, Ab- oder Adsorption von Molekülen, Ionen, katalytisch wirksamen Substanzen und verschiedenartigen nanoskaligen Partikeln verbunden. Außerdem ist von Glasfasern bekannt, dass ihre Festigkeit mit abnehmendem Durchmesser exponentiell zunimmt, da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines kritischen zum Bruch führenden Defektes wesentlich abnimmt [70]. Daher sollen die elektrogewebenen Fasern eine hohe Steifigkeit, Festigkeit und Flexibilität im Vergleich mit konventionellen Mikrofasern aufweisen.

Abbildung III.-7 fasst mögliche Anwendungsgebiete schematisch zusammen. Die einzelnen Fasern und die sich daraus aufbauenden Fasermatten (Vliese) sind aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen in Kombination mit dem hohen Aspekt-Ratio, der hohen Flexibilität und Festigkeit besonders gut als Verstärkungskomponenten innerhalb einer Polymermatrix

zur Herstellung ultraleichter Polymerkomposite geeignet. Die dadurch erzeugbaren völlig neuartigen Materialkombinationen mit maßgeschneiderten Leistungsmerkmalen sind mit herkömmlichen Verfahren nicht zu realisieren. Beim ESV werden die Polymerfasern durch wiederholte An- und Aufeinanderlegung in Form eines dreidimensionalen Vlieses (Nonwoven Mat) verschlungen. Die Hohlräume zwischen den Fasern in solchen Vliesen können leicht kontrolliert werden, so dass Anwendungen als Filterwerkstoff, als Schutzkleidung, als Verpackungsmaterial bzw. im Erosionsschutz und als Trägermatrize für Tissue-Engineering in biomedizinischen Anwendungen [71-75] sowie der Transport und die gezielte Freisetzung von pharmazeutischer Präparate denkbar sind [76]. Das ESV zeigt sein volles Potential, wenn polymere Eigenschaften mit funktionellen, elektrischen, magnetischen und photonischen Eigenschaften von anorganischen Komponenten kombiniert werden sollen. Es ist bekannt, dass sich mittels des ESV leicht anorganische Partikel, wie z.B. Schichtsilikate, Kohlenstoffnanoröhren und andere Nanoteilchen einarbeiten lassen. So können Nanofasern leitfähig gemacht werden oder mit speziellen anderen Eigenschaften versehen werden bzw. als fundamentale Bausteine von Nanokompositen maßgeschneidert neue Funktionen erfüllen. Durch Elektrospinnen von leitfähigen Polymeren können auch Nanodrähte hergestellt werden [77].

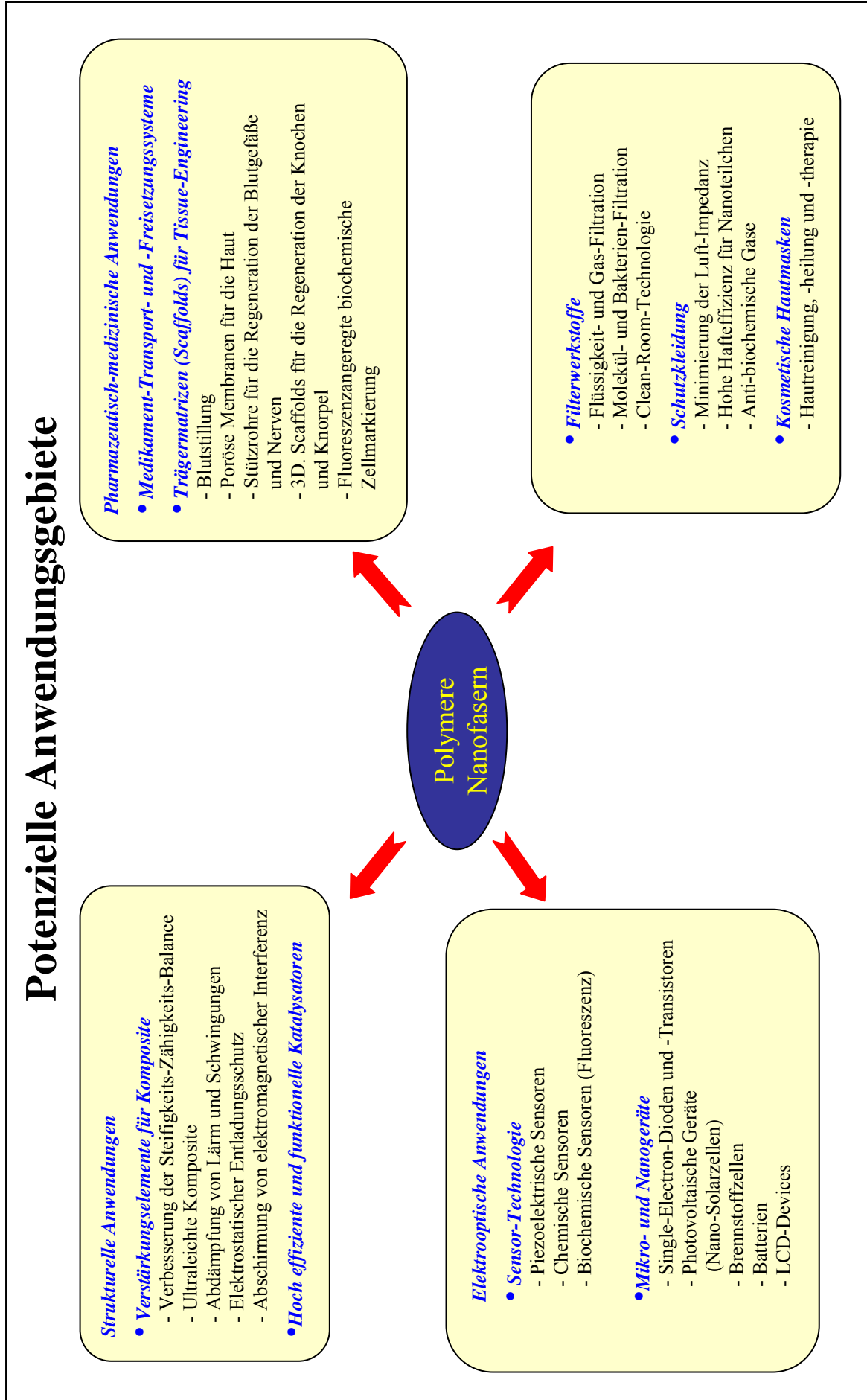


Abbildung III.-7: Schematische Darstellung potentieller Anwendungsgebiete von polymeren Nanofasern

6. Beziehungen zwischen der Morphologie und den Deformationsmechanismen elektrogesponnener Nanofasern aus Polymernanokompositen

6.1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten konnte herausgestellt werden, dass die Verstärkung im Nanometerbereich ein attraktiver Weg zur Verbesserung der Eigenschaften von Polymerwerkstoffen ist. Ein zentraler Gegenstand rasch expandierender, interdisziplinärer Forschungsaktivitäten ist hierbei eine neue Klasse von Kompositen, die so genannten Polymernanokomposite (PNKs) [78-81]. Bei den PNKs sind nanometerskalige Verstärkungselemente wie Nanopartikel oder Nanoröhrchen, in einer Polymermatrix dispergiert. Die verwendeten Nanofüllstoffe können wegen ihrer Größe im Nanometerbereich, ihrer hohen spezifischen Oberfläche und der daraus resultierenden Dominanz der Grenzschichtphänomene zu Eigenschaftsveränderungen führen, die mittels traditioneller Füllstoffteilchen niemals erreichbar sein werden [82-85].

Obwohl also die PNKs ein Erfolg versprechender Weg zu neuen Werkstoffen sind, konnte jedoch bis jetzt das ihnen innewohnende Potential nicht voll ausgeschöpft werden. So ist für strukturelle Anwendungen eine gute Balance zwischen der Steifigkeit/Festigkeit und der Zähigkeit unerlässlich. Viele PNKs zeigen jedoch trotz z.T. beachtlicher Elastizitätsmoduli als Maß für die Werkstoffsteifigkeit nur ungenügende Zähigkeitswerte. Daher soll im Folgenden die Rolle der Nanofüllstoffe nicht nur hinsichtlich der Erhöhung der Steifigkeit, sondern auch bezüglich der Verbesserung der Zähigkeit durch neue Energie-Dissipationsmechanismen betrachtet werden.

Zur rationellen Herstellung neuartiger PNK müssen zumindest zwei morphologische Anforderungen erfüllt sein [87-89]: erstens die gute Dispergierung der Nanofüllstoffe in der Polymermatrix unter Vermeidung von Agglomeraten und damit der Lokalisierung von Spannungskonzentrationen bei Belastung und, zweitens, eine optimale Einstellung der Anbindung an die sie umgebende polymere Phase (d.h. eine nicht unbedingt totale Ankoppelung). Damit wird eine effektive Spannungsübertragung an der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche erreicht, was einerseits eine Erhöhung der Steifigkeit und Streckspannung des Verbundes bewirkt, andererseits über neue Energiedissipationsmechanismen zu einer Verbesserung der Zähigkeit führt. In der Literatur wird aber oft über eine erhöhte Neigung der

Nanofüllstoffteilchen zu einer Agglomeration während der Verarbeitung berichtet. Agglomeration führt zu einer Reduzierung des effektiven Aspekt-Verhältnisses der Verstärkungskomponente und ihrer Matrix-Anbindung infolge der verkleinerten Kontaktfläche der Agglomerate (d.h. der Grenzfläche zur Matrix) im Vergleich zu einzelnen Partikeln und somit zu einer geringen Verstärkungswirkung. Weiterhin ist bekannt, dass Füllstoffe besonders effektiv für die Verstärkung der polymeren Matrix sind, wenn sie ein großes Längen-Dicken-Verhältnis aufweisen [90]. Daraus folgt, dass hochverstreckte Polymerfasern als ein möglicher Kandidat für Verstärkungskomponenten in neuartigen Kompositmaterialien gelten können.

Eine Möglichkeit, derartige Fasern zu erzeugen, bietet das Verfahren des Elektrospinsens, was in Abschnitten III.-1-6 ausführlich behandelt wurde. Diese ultradünnen Fasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern lassen sich, wie bereits mehrfach gezeigt wurde, problemlos mit Nanofüllstoffen modifizieren. Bis jetzt wurden verschiedene Nanofüllstoffe, wie z.B. eindimensionale Kohlenstoffnanoröhrchen, zweidimensionale Schichtsilikate und dreidimensionale Nanopartikel erfolgreich in die Fasern eingearbeitet [18, 54, 74, 91-102]. Vergleichsweise wenige Untersuchungen beschäftigen sich mit den Deformationsmechanismen während der mechanischen Beanspruchung. Bevor Polymernanofasern jedoch als Verstärkungselemente für die Herstellung der neuartigen Polymerkomposite eingesetzt werden können, ist es wichtig, die Beziehungen zwischen Morphologie und Deformationsmechanismen einzelner Fasern zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine strukturelle Analyse elektrogesponnener Polymernanokomposit-Nanofasern (ESPNCNF) in Bezug auf die Orientierung und Dispergierung eingemischter Nanofüllstoffe unterschiedlicher Dimensionalität (eindimensionale MWCNT (multi-walled carbon nanotubes), zweidimensionale Schichtsilikate und drei-dimensionale SiO₂-Nanoteilchen) durchzuführen. Anschließend werden die Beziehungen zwischen der Morphologie und den Deformationsmechanismen diskutiert, um den Einsatz der Fasern als Verstärkungselemente in den Kompositen zu prüfen, damit diese Erkenntnisse für das Design zukünftiger PNK genutzt werden können.

6.2. Experimentelles

Eines der untersuchten Materialien war ein Polycarbonat (PC) mit 4 Gew.-% 1-dimensionalen "multiwall carbon nanotubes" (MWCNT), das aus einem Masterbatch mit 15 Gew.-% MWCNT durch Verdünnung mit PC-Matrixmaterial hergestellt wurde. Weitere Materialien basierten auf Polymethylmethacrylat (PMMA). Einerseits wurde ein PMMA, das 5 Gew.-% 2-dimensionales Natrium-Montmorillonit (Na-MMT) enthält, mittels Dispergierungspolymerisation hergestellt, andererseits wurde ein PMMA, in das 10 Gew.-% 3-dimensionales Siliziumdioxid (SiO_2) durch Lösungsmischen dispergiert wurde, in die Untersuchungen einbezogen. Die Synthese und Eigenschaften dieser Materialien wurden bereits in der Literatur ausführlich beschrieben [95, 102, 103]. Zum Elektrospinnen der Polymernanokomposite wurden die kompakten Polymernanokomposite zuerst in Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Bevor die Lösungen elektrogesponnen wurden, wurden sie mittels eines Magnetrührers mindestens 10 Stunden bei Raumtemperatur homogenisiert und anschließend 30 Minuten Ultraschall behandelt. Das Elektrospinnen erfolgte bei Raumtemperatur in senkrechter Anordnung von Spritze und Sammelelektrode bei einem konstanten Arbeitsabstand von 5 cm.

Das elektrische Potenzial wurde zwischen 1kV und 30 kV durch ein Hochspannungsnetzgerät der Fa. Knürr-Heizinger (PNC 30 000-5 po/neg/ump) variiert. Zur Charakterisierung der Morphologie der Polymernanokompositfasern (Durchmesser, innere Struktur) kamen unterschiedliche Elektronenmikroskope, wie ein FEG-ESEM (field emission gun-environmental scanning electron microscope) der Fa. Philips (ESEM XL 30 FEG) und ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM 2010 CX) der Fa. JEOL zum Einsatz. Zur Untersuchung der Dispergierung der Schichtsilikate im PMMA wurden die zu untersuchenden Fasern in Epoxydharz eingebettet, dann ein ca. 50 nm dicke Ultradünnschnitte quer zur Ausdehnung der Faser mittels Ultramikrotoms (Leica Ultracut E cryo) bei -80° erzeugt.

Für die Untersuchung der Deformationsprozesse wurden die Polymernanokompositfasern direkt auf ein Metallklebeband, das mit einem 1 mm großen Loch versehen war, gesponnen. Dieses Klebeband wurde dann zusammen mit den sich darauf befindlichen Fasern im TEM gedehnt, wobei die ablaufenden Mikrodeformationsprozesses im Bereich des Loches *in situ* beobachtet werden konnte. Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

6.3. Theoretische Grundlagen der Spannungsanalyse

Aus bruchmechanischer Sicht stellt jede größere Inhomogenität (z.B. ein Füllstoffaggregat) in einem Polymer eine Störung dar, die bei mechanischer Beanspruchung zu einer Spannungskonzentration, d.h. zu einer Überhöhung der Spannung gegenüber der mittleren am Werkstoff anliegenden Spannung, führt. Erreicht oder überschreitet die an der Fehlstelle auftretende lokale Spannung die theoretische Festigkeit des Materials, wird frühzeitiges Versagen, der Bruch des Werkstoffes eingeleitet.

In typischen kommerziellen Polymeren liegt die kritische Teilchengröße im Bereich größer als μm . Von homogen verteilten Nanoteilchen ist also kein störender Einfluss auf die Bruchmechanik des Werkstoffes mehr zu erwarten und die positiven Einflüsse des Füllstoffes – Verbesserung der Steifigkeit, Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit – sollten voll nutzbar werden. Aus diesen Gründen wurde die Spannungsverteilung in der Probe genau analysiert. Die Größe des Spannungsfeldes in der Umgebung diskreter Partikel in einer Matrix kann mit Hilfe der Elastizitätstheorie berechnet werden. Die in der Literatur zahlreich vorhandenen Spannungsanalysen in der Umgebung von kugelförmigen Teilchen bzw. an kugelförmigen Hohlräumen in einem homogenen Material gehen im Wesentlichen auf *Goodier* zurück [104]. Hierbei wurde angenommen, dass ein kugelförmiges Teilchen in einem unendlichen elastischen Medium gedehnt wird. Diese idealisierte Voraussetzung wird bei den praktisch oft auftretenden heterogenen Systemen nicht erfüllt. Die Ergebnisse der Spannungsanalyse sind aber trotzdem anwendbar, da [105-107]:

- die Abweichungen von der Kugelgestalt oft nicht groß sind,
- die Spannungsüberhöhungen sehr lokalen Charakter haben,
- die Spannungen direkt an den Teilchenoberflächen vom Teilchendurchmesser (D) unabhängig sind,
- die Spannungsänderungen mit zunehmendem Abstand (r) zwischen den einzelnen Teilchenoberflächen relativ zu D/r erfolgen.

Eine von außen angelegte einachsige Spannung führt in der Teilchenumgebung zu einem dreiachsigen Spannungsfeld. Die Größe der Spannungskomponenten hängen wesentlich von den folgenden Materialkennwerten ab:

- Schermodul G_T und G_M von Teilchen und Matrix bzw. deren Verhältnis $\chi = G_T/G_M$,
- Poissonkonstanten ν_T und ν_M von Teilchen und Matrix.

Die für die Spannungsanalyse verwendeten Materialkennwerte sind in der Tabelle III.-2 zusammengefasst.

Tabelle III.-3.: Parameter für die Spannungsanalyse [107]

	Poissonkonstante	Schermodul [MPa]	$\chi = G_T/G_M$
Matrix	0,33	1000	
Füllstoffteilchen	0,28	∞	∞
Hohlraum		0	0

In der Abbildung III.-8 sind die Spannungsverläufe an der Grenzfläche in Abhängigkeit von den Schermodulverhältnissen und die Lage der durch die Partikel induzierten maximalen Spannungskonzentration dargestellt. Für das System mit einem Hohlraum ist die radiale Komponente der Spannungskonzentration entlang der Grenzschicht um den Hohlraum Null (Abbildung III.-8a). Im System mit einem anorganischen Füllstoffteilchen weist sie dagegen ein Maximum mit $\sigma_{\max}/\sigma_0 \sim 1,5$ in der Polregion des Teilchens auf und ist mit zunehmendem Winkel weniger ausgeprägt. So wird im Winkelbereich von 73° bis 90° eine leichte Druckspannung auf die harten Füllstoffteilchen ausgeübt. Abbildung III.-8b zeigt die tangentielle Komponente der Spannungskonzentration an der Grenzschicht von Inhomogenitäten. Für einen Hohlraum ist diese Komponente im Winkelbereich von 0 bis 30° kleiner als Null (Kompressionsspannung). Außerhalb dieses Bereiches wird diese Komponente jedoch wieder negativ. Der maximale Wert der Spannungskonzentration ergibt sich zu $\sigma_{\max}/\sigma_0 \sim 3$ bei einem Winkel von 90° , d.h. an der Äquatorregion des Hohlraumes. Dagegen ist sie für das harte Füllstoffteilchen im Winkelbereich von 0 bis 73° positiv, d.h. in diesem Bereich ist das Füllstoffteilchen einer Zugspannung ausgesetzt. Abbildung III.-9 zeigt, wie sich die Spannungskonzentration mit dem Abstand außerhalb einer Inhomogenität entwickelt. Während die tangentielle Komponente für den Hohlraum ziemlich rasch mit zunehmendem Abstand von der Grenzschicht um den Hohlraum abnimmt, nimmt die radiale Komponente für das Füllstoffteilchen mit dem Abstand relativ langsam ab. Jedoch sinkt sie in beiden Fällen auf den Wert der angelegten Spannung, wenn etwa der doppelte Wert der Abstandes $r/2a$ erreicht ist.

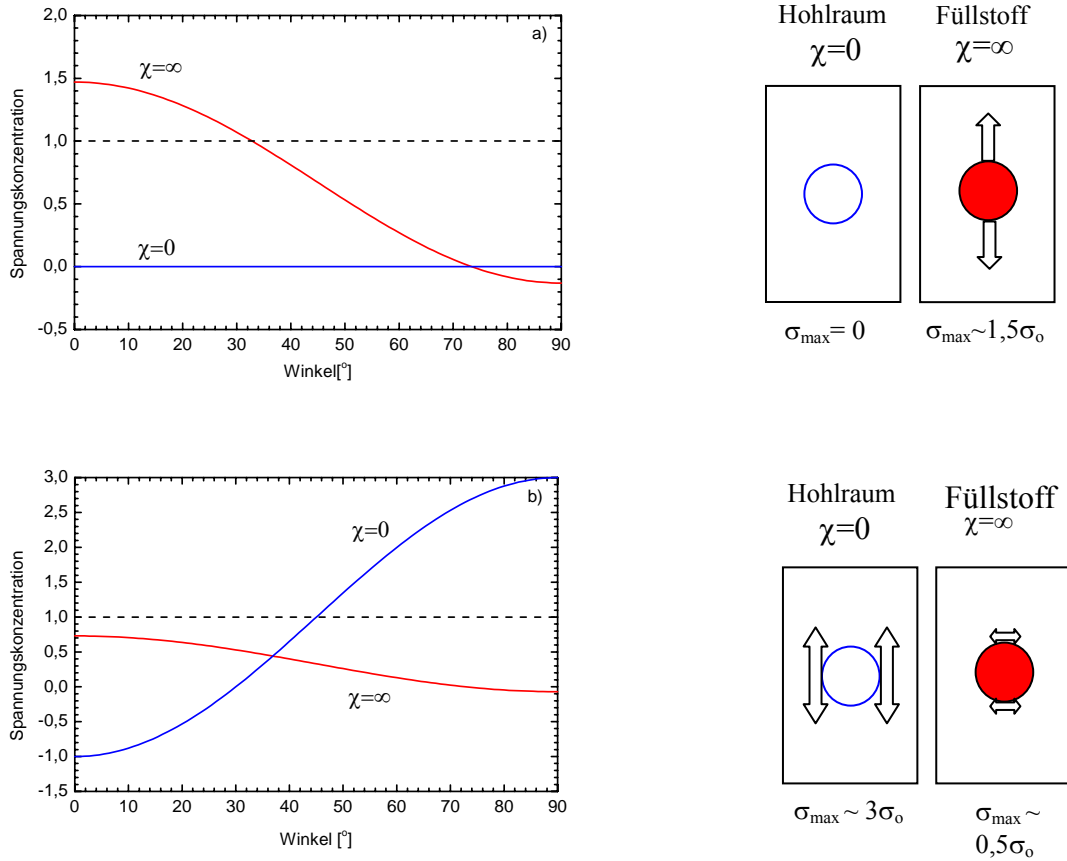


Abbildung III.-8: Komponenten der Spannungskonzentration an der Grenzschicht ($r=a$):
a) radiale Komponente, b) tangentielle Komponente

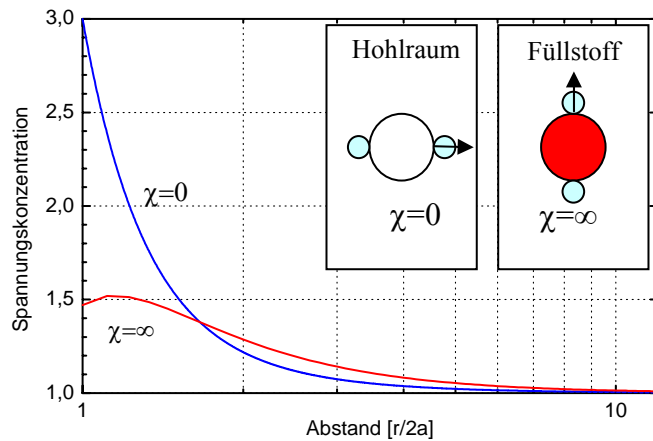


Abbildung III.-9: Spannungsverläufe bei zunehmendem Abstand vom Teilchen

6.4. Ergebnisse

6.4.1. Morphologie und Deformationsprozesse in elektrogesponnenen Polymernanokomposit-Nanofasern (ESPNKF)

6.4.1.1. ESPNKNF auf Basis von 1-D Nanofüllstoffen

Die Phasenmorphologie der PC/MWCNT-Nanokomposite wird in der Abbildung III.-10 aus TEM-Untersuchungen gezeigt. Klar zu erkennen ist, dass die MWCNTs derart verschlungen in der Matrix vorliegen, dass von einer spaghetti-ähnlichen Struktur gesprochen werden kann. Obwohl PC im Allgemeinen durch Scherfließen deformiert, tritt eine fibrillierte Craze-Bildung auf. Das bedeutet, dass die PC/MWNT-Nanokomposite ein spröderes Verformungsverhalten als reines PC besitzen.

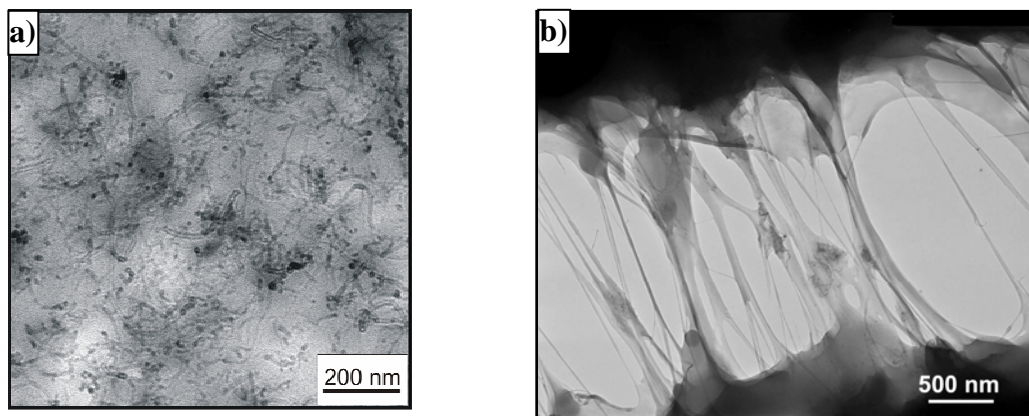


Abbildung III.-10: a) Typische Phasenmorphologie und b) Deformationsstruktur von PC/MWCNT-PNK

Die elektrogesponnenen Fasern aus PC/MWCNT-Nanokompositen weisen eine relativ gleichförmige Struktur und nur selten Beads auf (Abbildung III.-11a). Wie die TEM-Untersuchungen zeigen, sind die MWCNTs in der Polymermatrix gut dispergiert und parallel zur Faserrichtung angeordnet. Eine derartige Anordnung der MWCNTs ist durch die während des ESVs auftretenden sehr hohen Scherkräfte bzw. Dehnraten bedingt, die zu einer Entschlaufung und Streckung der MWCNTs führen. Die Elektrospinnfasern sind rund mit einem Durchmesser von durchschnittlich ca. 350 nm und weisen eine gut ausgebildete Nanoporenstruktur an der Faseroberfläche auf. Die elliptisch geformten Poren, deren Längsachse in Faserrichtung orientiert ist, liegen in der Größenordnung von 100 nm in der Breite und von 250 nm in der Länge, was durch die uniaxiale Verstreckung des „Jets“ im elektrischen Feld verursacht wird. Die Entstehung der beobachteten porösen Struktur an der

Faseroberfläche kann durch eine schnelle Phasenseparation während des ESVs erklärt werden (siehe Kapitel III.-3) [23, 45, 58, 92, 108].

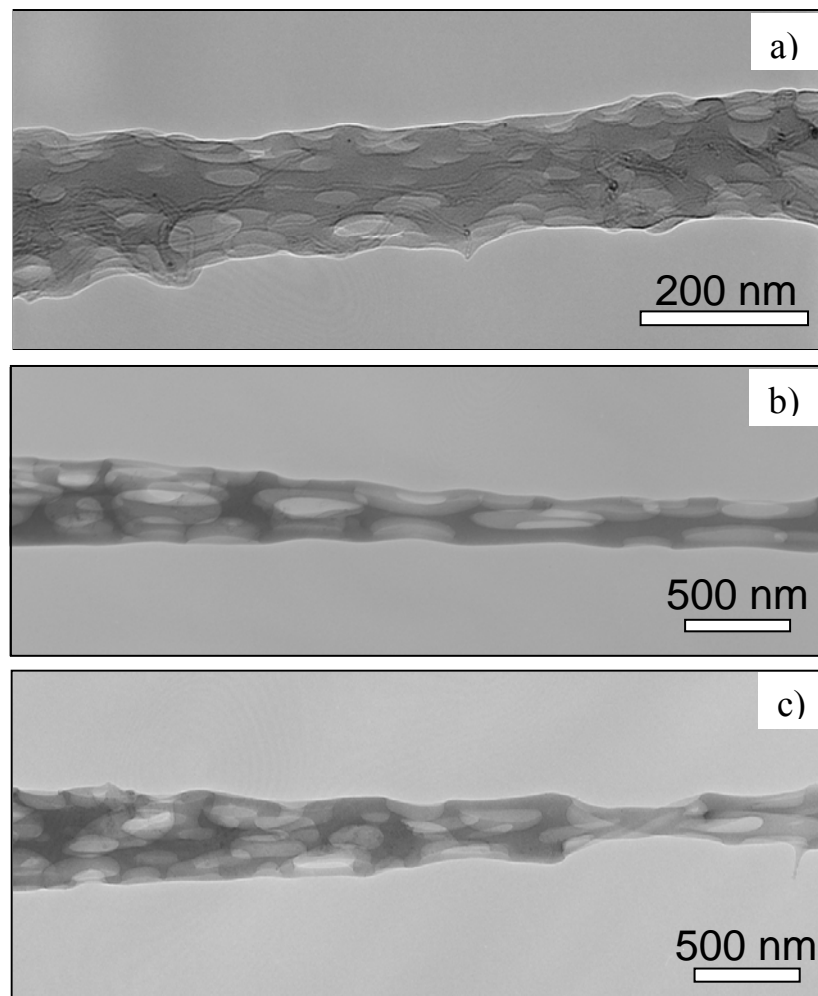


Abbildung III.-11: TEM-Aufnahmen des Deformationsprozesses einer nanoporösen elektrogewebenen Faser aus PC/MWCNT-PNK: a) vor der Deformation, Deformationszustände unterhalb b) und oberhalb c) einer kritischen Dehnung (uniaxiale Zugbeanspruchung)

Abbildung III.-11 zeigt eine deformierte Faser nach Zugbeanspruchung im TEM. Oberhalb einer bestimmten kritischen Dehnung schnürt sich die Faser ein. Eine detaillierte Untersuchung des Einschnürungsbereiches zeigt, dass die Nanoeinschnürung eindeutig am Ende eines in der Faser eingebetteten MWCNTs auftritt, wo die Spannungsfelder der einzelnen MWCNTs und der Nanoporen stark miteinander wechselwirken. Wenn die Spannung einen bestimmten Wert erreicht, beginnen die MWCNTs in Zugrichtung abzugleiten. Hierbei muss jedoch betont werden, dass keinerlei Hinweise zum Herausziehen (pull out) der MWCNTs aus der PC-Matrix beobachtet werden konnten. Dies kann bedeuten, dass zwischen den einzelnen MWCNTs und der polymeren Matrix nicht allein von der Waals-

Wechselwirkungen sondern auch andere Prozesse, die eine Haftung bewirken, auftreten. Daraus folgt, dass sich um die einzelnen MWCNTs eine Adsorptions- bzw. Grenzschicht befindet, die einen gewissen Volumenanteil der Matrix bindet.

Durch die Scherorientierung während des ESVs werden die MWCNTs in Faserrichtung ausgerichtet und aufgrund der quasi eindimensionalen Form der Fasern relativ dicht gepackt. Diese dicht gepackten MWCNTs in Verbindung mit der guten Anbindung an die Polymermatrix tragen aufgrund der effektiven Spannungsübertragung zur Verstärkung der polymeren Matrix und damit der Fasern bei. Wegen der dicht zusammen liegenden MWCNTs in der Umgebung der Nanoporen und des größeren Aspekt-Verhältnisses können die MWCNTs die an den Nanoporen initiierten Spannungskonzentrationen unter Zugbeanspruchung leicht kompensieren. Als Folge davon kann die plastische Verformung in Form von Matrixscherfließen zwischen den MWCNTs in Verbindung mit dem Gleiten einzelner MWCNTs erfolgen. Dieser Gleitvorgang führt zur Reduzierung lokaler Spannungskonzentrationen. Bei Fortschreiten der Dehnung kommt es Ausbildung einer Einschnürung der Fasern [98]. Dieses Verhalten spielt bei der Erhöhung der Zähigkeit eine wichtige Rolle. Der Abgleitvorgang der einzelnen MWCNTs aus der sie umgebenden Matrix ist ein wesentlicher Mechanismus zur Erhöhung der Duktilität dieser steifen Fasern.

6.4.1.2. ESPNKNF auf Basis von 2-D Nanofüllstoffen

Wie in der Abbildung III.-12a gezeigt ist, weisen die hier untersuchten PMMA/Na-MMT-Nanokomposite eine gemischte Nanomorphologie, bestehend aus interkalierten Taktoiden und wenigen exfoliierten Schichtsilikaten, auf. Die hier gefundene Morphologie ist die häufigste für Nanokomposite mit Schichtsilikaten. Die kompakten PMMA/Na-MMT-Nanokomposite neigen zur Bildung von Crazes an den größten interkalierten Taktoiden während der *in situ*-Zugversuche im TEM. Diese Craze-Bildung führt zu einem frühzeitigen Versagen der Nanokomposite infolge schnellen Risswachstums aufgrund des Zusammenbruches der Crazefibrillen (Abbildung III.-12b) [95].

Die Elektrospinnfasern haben einen Durchmesser im Bereich von ca. 250-540 nm (Abbildung III.-13a). Besonders hervorzuheben ist, dass aufgrund des vorher genannten Phaseseparationsvorganges die Fasern eine nanoporöse Morphologie an der Faseroberfläche aufweisen, obwohl das gleiche Lösungsmittel (Chloroform) wie bei den PMMA/SiO₂-Nanokompositen verwendet wurde.

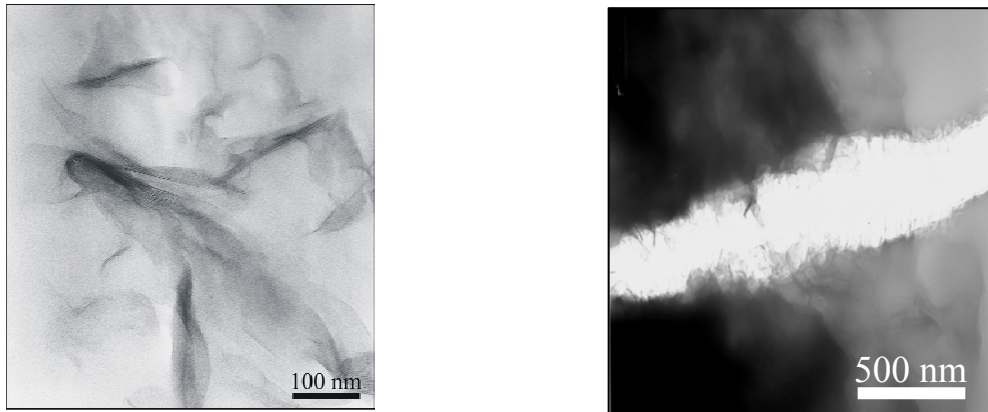


Abbildung III.-12: a) Typische Phasenmorphologie und b) Deformationsstruktur von PMMA/Schichtsilikat-PNK

Ein Grund dafür könnte sein, dass unterschiedliche oberflächenaktive Stoffe verwendet worden sind. Die Poren haben eine Größe von 70-140 nm quer zur Faser und von 170-250 nm in Faserrichtung. Da sich die Schichtsilikate nicht direkt in den TEM-Aufnahmen der elektrogenesponnen Fasern beobachten lassen, wurden die Fasern in Epoxydharz eingebettet und quer geschnitten.

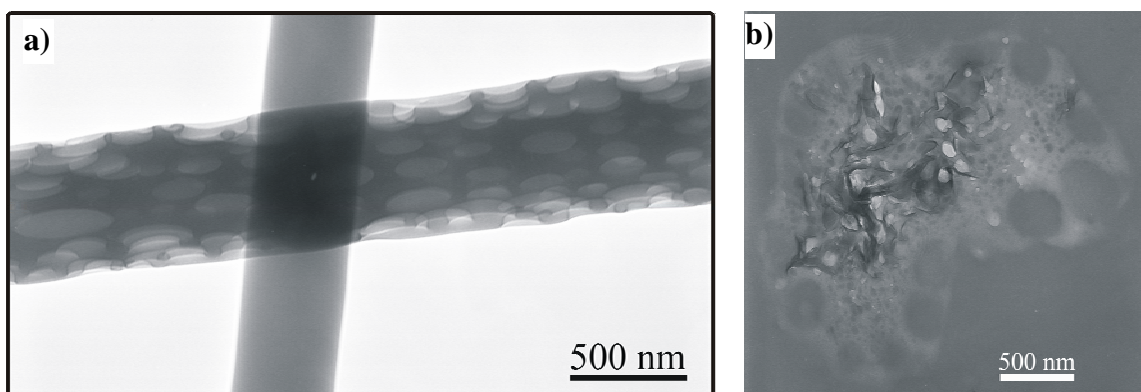


Abbildung III.-13: TEM-Aufnahmen einer elektrogenesponnenen PMMA/Schichtsilikat-PNK-Faser: a) nanoporöse Struktur, b) Querschnitt

Abbildung III.-13b zeigt eine solche TEM-Aufnahme eines Faserquerschnitts. Die Nanoporen liegen deutlich erkennbar am Rand der Faser vor und die Schichtsilikate befinden sich in der Mitte der Faser. Trotz der während des Elektrosinnvorganges auftretenden hohen Scherkräfte sind die Schichtsilikate nicht völlig exfoliiert, sondern teilweise immer noch interkaliert wie in kompakten Nanokompositen. Die Scherkräfte reichen jedoch zu einer Orientierung der Schichtsilikate in Faserrichtung aus.

Die Untersuchungen der Deformationsprozesse der elektrogenesponnenen Polymernanokomposit-Nanofasern (ESPNKNF) erfolgten *in situ* durch Dehnung einzelner Fasern im TEM. Abbildung III.-14 zeigt den Ablauf eines solchen mechanischen Deformationsprozesses für ESPNKNF aus PMMA/Na-MMT-Nanokomposit. Durch die von außen angelegte, einachsige Spannung werden zuerst die Hohlräume an der Oberfläche der ESPNKNF aufgrund der Spannungskonzentration um sie leicht in Richtung der Zugbeanspruchung verformt. Gleichzeitig wird die gesamte ESPNKNF axial gedehnt, wodurch eine leichte Reduzierung ihres Querschnitts hervorgerufen wird (Abbildung III.-14b). Wenn die Spannung dann einen kritischen Wert erreicht, deformiert die Faser durch Scherfließen mit Ausbildung einer Einschnürung (Abbildung III.-14c). Während kompakte Nanokomposite bei Deformation spröde versagen, wird die Craze-Bildung in elektrogenesponnenen Fasern aufgrund der Spannungskonzentration durch die zahlreichen Nanoporen an der Faseroberfläche und der in der Faserrichtung während des Elektrospleinnvorganges hoch orientierten Polymereleküle erheblich unterdrückt. Deshalb tritt mit Einschnürung der Fasern verbundenes Scherfließen und kein Crazeing auf. Einmal entstanden setzt sich Einschnürung entlang der Faser bis zum Faserbruch fort. Daraus folgt, dass die Bruchdehnung der ESPNKNF wesentlich größer als die kompakter Nanokomposite selbst ist.

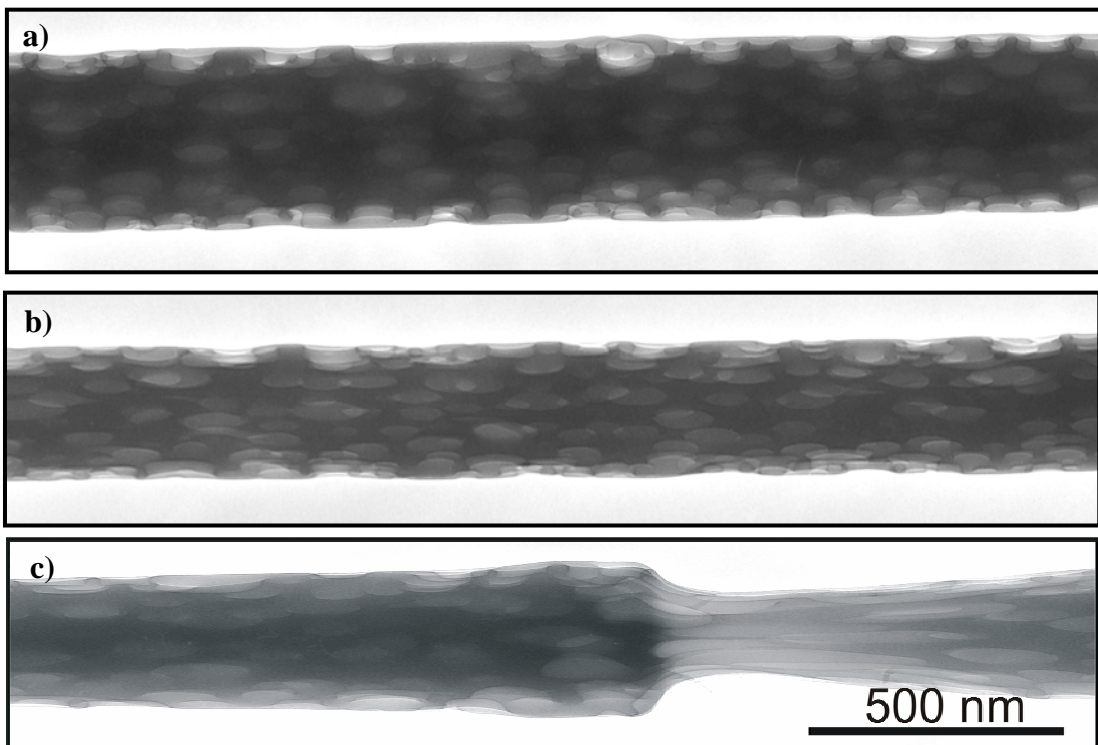


Abbildung III.-14: TEM-Aufnahmen des Deformationsprozesses einer nanoporösen elektrogenesponnenen Faser aus PMMA/Schichtsilikat-PNK: a) vor der Deformation, Deformationszustände unterhalb b) und oberhalb c) einer kritischen Dehnung (uniaxiale Zugbeanspruchung)

6.4.1.3. ESPNKNF auf Basis von 3-D Nanofüllstoffen

Abbildung III.-15a zeigt die Phasenmorphologie von PMMA/SiO₂-Nanokompositen. Die Größe der Nanopartikel wurde aus TEM-Aufnahmen mit Hilfe einer digitalen Bildanalyse quantifiziert. Die Partikel weisen im Mittel einen Durchmesser von 26 nm auf, wobei die Partikelgrößenverteilung einer Gauß-Verteilung entspricht (Abbildung III.-15b). Die Nanopartikel liegen gut dispergiert in der PMMA-Matrix vor ohne irgendeinen Hinweis auf Aggregate und Agglomerate. Als Folge davon zeigen diese Komposite hervorragende optische Eigenschaften, so dass die Lichttransmission bis zu 20 Gew.-% SiO₂-Nanopartikel nicht beeinträchtigt ist (Abbildung III.-15c). Abbildung III.-15d zeigt deutlich, dass plastische Deformation in Form von fibrillierten Crazes in der PMMA-Matrix auftritt. Bedingt durch die starke Überlagerung der Spannungsfelder infolge des geringen Interpartikelabstandes und durch die gute Phasenhaftung des SiO₂ an der PMMA-Matrix ist eine Phasenablösung (Debonding) nicht zu erwarten. Dagegen verhält sich das Nanokomposit mit 20 Gew.-% SiO₂ unter Zugbelastung wieder spröde ohne Erreichen einer Streckgrenze.

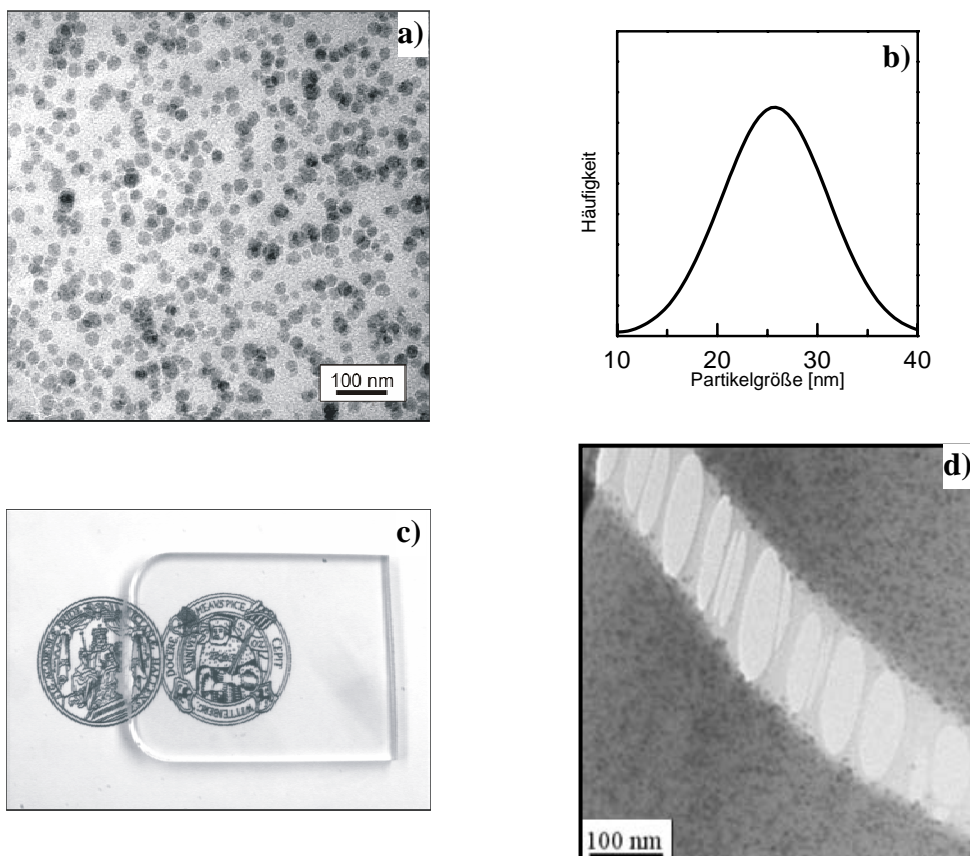


Abbildung III.-15: a) Morphologie (TEM-Aufnahme) von PMMA-PNK mit 10 Gew.-% SiO₂, b) Partikelgrößenverteilung, c) Demonstration der Transparenz von PMMA-PNK mit 20 Gew.-% SiO₂ und d) Deformationsstruktur (TEM-Aufnahme) von PMMA-PNK mit 10 Gew.-% SiO₂ unter Zugbeanspruchung

Abbildung III.-16 zeigt eine typische TEM-Aufnahme einer elektrogewonnenen Faser aus einem PMMA/SiO₂-Nanokomposit. Diese Faser wurde unter optimalen Prozessbedingungen, einem Arbeitsabstand von 5 cm und einem elektrischen Potential von 10 kV, erzeugt. Eindeutig zu erkennen ist, dass die Nanopartikel relativ gleichmäßig innerhalb der Faser verteilt sind. Die resultierenden Faserdurchmesser liegen im Mittel bei 300 nm und entlang der Fasern treten nur wenige Beads auf. In Abbildung III.-16b wird die Deformationsstruktur einer einzelnen Faser bei einer *in situ*-Untersuchung mittels TEM gezeigt. In einem frühen Stadium der Deformation wirken die SiO₂-Nanopartikel als Spannungskonzentratoren. Mit zunehmender Dehnung werden die ESPNKNF leicht in Spannungsrichtung gedehnt. Überschreitet die Dehnung bzw. Spannung einen kritischen Wert, so wird Scherfließen in den ESPNKNF infolge der Spannungskonzentration durch die eingebetteten Nanopartikel und die hochorientierten Moleküle aktiviert. Im Gegensatz zu einem Bulk-Nanokomposit zeigt die elektrogewonnene Faser eine außergewöhnlich hohe Duktilität unter Zugbeanspruchung. Dieses Deformationsverhalten wird im nachfolgenden Kapitel (6.4.3) ausführlich diskutiert.

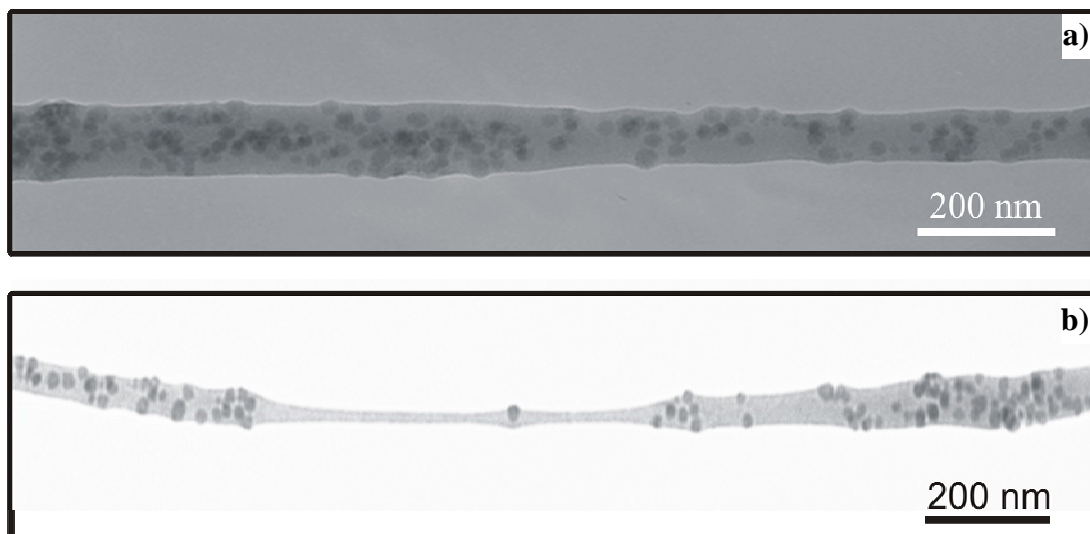


Abbildung III.-16: TEM-Aufnahmen des Deformationsprozesses elektrogewonnener Fasern aus PMMA/SiO₂-PNK: a) vor der Deformation, b) oberhalb einer kritischen Dehnung (uniaxiale Zugbeanspruchung)

6.4.2. Schematische Klassifizierung der ESPNKNF

Es können zwei Grundtypen von elektrogewonnenen Polymernanokompositfasern (ESPNKF) bezüglich der mechanischen Deformationsmechanismen klassifiziert werden; nämlich ein binäres und ein ternäres System, wobei die Fasern aus Matrix/Füllstoffteilchen bzw. Matrix/Füllstoffteilchen/Nanoporen bestehen (Abbildung III.-17). Wie durch die

Spannungsanalyse gezeigt wurde, besteht der Hauptunterschied zwischen Hohlräumen und verstärkenden Füllstoffteilchen in der Maximumlage der Spannungskonzentration: Für Hohlräume liegt das Maximum in ihrer Äquatorregion, während es sich für die Füllstoffteilchen in ihrer Polarregion befindet (siehe Abbildung III.-8).

Abbildung III.-17 zeigt schematisch den typischen Spannungszustand unter Zugbeanspruchung für binäre bzw. ternäre Systeme. In binären Systemen wird die Spannung innerhalb der Faser an der Polarregion der einzelnen Füllstoffteilchen konzentriert. Diese Spannungsfelder beeinflussen sich gegenseitig aufgrund des begrenzten Faserdurchmessers, so dass eine ausgeprägte Spannungsüberlagerungszone im Bereich der Faser auftritt, in welche die Nanopartikel besonders dicht gepackt sind.

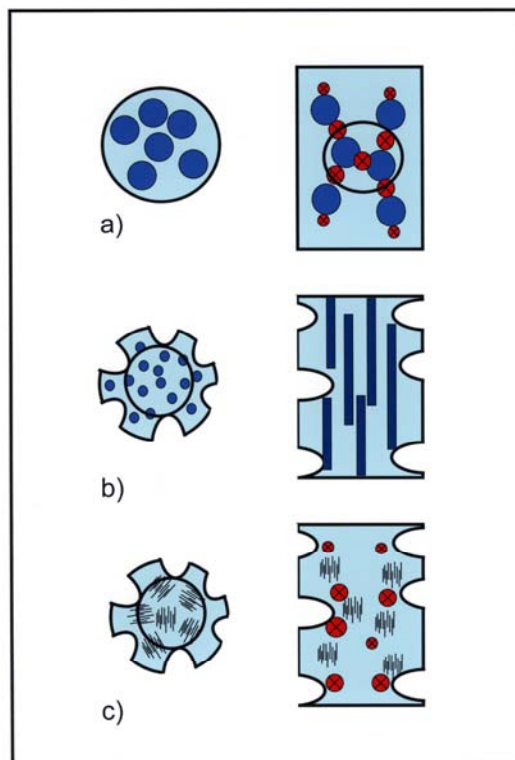


Abbildung III.-17: Schema zur Klassifizierung elektrogewebener Polymernanokompositfasern (innere Kreise bezeichnen Spannungsüberlagerungszonen): a) binäres System, b) und c) ternäre Systeme. Links: Querschnitt, rechts: Längsschnitt.

⊗ zeigt die Lage und Stärke der Spannungskonzentration (je größer dieses Zeichen ist, desto größer ist die Spannungskonzentration)

In den ternären Systemen sind die Nanoschichtsilikate in den PMMA/Na-MMT-Nanokompositen uniaxial in Faserrichtung, teilweise aber auch in Form von interkalierten Taktoids innerhalb der Fasern verteilt, während die MWCNTs relativ gleichmäßig parallel zur

Faserachse angeordnet vorliegen. Wenn diese Fasern einer Zugbeanspruchung ausgesetzt werden, tritt eine Spannungskonzentration an den Nanoporen sowie den einzelnen interkalierten Taktoiden bzw. den MWCNTs auf, wie in den binären Systemen. Da jedoch die Nanoporen wesentlich größer als Nanofüllstoffteilchen sind, dominieren Erstere bei der Ausbildung der Spannungskonzentration.

6.4.3. Modellierung der mechanischen Deformationsprozesse in ESPNKNFn

In diesem Kapitel wird ein Drei-Stufen-Mechanismus für die mechanischen Deformationsprozesse in ESPNKF, wie er bereits von Kim u.a. für schlagzäh- und Füllstoffteilchen-modifizierte teilkristalline Polymere vorgeschlagen wurde, in Abhängigkeit von der Faser-morphologie beschrieben. Trotz größerer Unterschiede zwischen kompakten Systemen und Fasern gibt es einige Gemeinsamkeiten im Ablauf der Deformation [107, 109, 110]. Nachfolgend werden allgemeingültige Mechanismen, die während der Deformation elektrogessponnener Polymernanokompositfasern ablaufen, schematisch beschrieben:

1. Stufe: Spannungskonzentration.

Die Nanofüllstoffteilchen in den Fasern sowie – falls vorhanden – die Nanoporen auf der Faseroberfläche sind Ausgangspunkte für Spannungskonzentrationen in den Fasern unter Zugbeanspruchung, d.h., sie fungieren als effektive Spannungskonzentratoren. Die entsprechende Wirkung von Teilchen und Poren beruht darauf, dass ihr Elastizitätsmodul sich deutlich von dem der Matrix unterscheidet ($E_{\text{Teilchen}} \gg E_{\text{Matrix}}, E_{\text{Pore}} = 0 \ll E_{\text{Matrix}}$).

2. Stufe: Spannungsinduziertes Scherfließen.

In den dünnen Matrixstegen zwischen den Nanofüllstoffteilchen bzw. Nanoporen bildet sich ein nahezu einachziger Spannungszustand ohne größere Anteile hydrostatischer Spannungen aus. Als Folge des wirkenden Spannungszustandes wird bei zunehmender Dehnung Scherfließen induziert.

3. Stufe: Einschnürung.

Bei Erreichen eines kritischen Wertes der Dehnung kommt es an einer bestimmten Stelle der Faser zu einer Einschnürung. Die an dieser Stelle vorhandene starke Überlagerung der Spannungsfelder führt zu einem

lokalen Erreichen der Fließspannung, wodurch der im Matrixmaterial ablaufende Scherfließprozess sich weiter verstärkt. Als Folge davon pflanzt sich die Einschnürung entlang der Faser weiter fort, bis die Faser vollständig versagt.

6.4.3.1. Binäre ESPNKNFn

Abbildung III.-18 zeigt modellhaft die experimentell auf der Basis von *in situ*-Zugversuchen mittels TEM gefundenen Deformationsprozesse. Wie bereits erwähnt (siehe Abbildung III.-16), sind die SiO₂-Nanopartikel relativ fein in der PMMA-Matrix dispergiert. In der ersten Stufe des Deformationsprozesses wird die Spannung an den Polregionen der Teilchen in Richtung der angelegten Spannung konzentriert. Dadurch kann in der zweiten die Faser mit den eingelagerten Nanoteilchen leicht in Spannungsrichtung deformiert werden. Gleichzeitig wird ein Scherfließen in den Matrixstegen zwischen den Nanoteilchen infolge der an den Nanoteilchen erzeugten Spannungskonzentrationen induziert. In der dritten Stufe tritt eine Einschnürung an der Stelle der Faser auf, an der die höchste Spannungskonzentration Erreichen eines kritischen äußeren Spannungswertes vorhanden ist, d.h. dort, wo die Nanoteilchen besonders dicht gepackt sind. Bei weiterer Dehnung pflanzt sich diese Einschnürung allmählich entlang der Faser fort, bis Versagen der Faser eintritt. Hierbei soll besonders darauf hingewiesen werden, dass die Nanopartikel während des gesamten plastischen Deformationsprozesses intakt bleiben und damit die Faser verstärken. Dies bedeutet, dass sich eine Verbesserung der Balance zwischen Steifigkeit und Zähigkeit erzielen lässt.

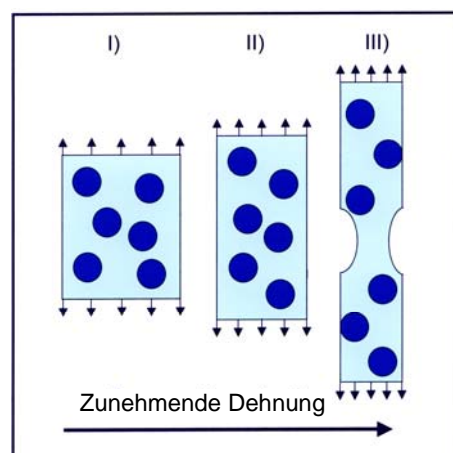


Abbildung III.-18: Schema der Deformationsprozesse eines binären Systems am Beispiel einer elektrogenesponnenen PMMA-PNK-Faser mit 10 Gew.-% SiO₂ unter uniaxialer Zugbeanspruchung

6.4.3.2 Ternäre ESPNKNFn

Abbildung III.-19a zeigt schematisch die in einer PC/MWCNT-Nanokompositnanofaser während uniaxialer Zugbeanspruchung ablaufenden Deformationsprozesse. Zunächst treten Spannungskonzentrationen an den Enden der MWCNTs aufgrund der Anordnung parallel zur Faserachse und ihres hohen Längen-Dicken-Verhältnisses auf. Diese Spannungskonzentrationen wechselwirken mit den gleichzeitig an den Nanoporen induzierten Spannungskonzentrationen. In der zweiten Stufe werden plastische Deformationen in Form von Scherfließen in den dünnen Matrixstegen zwischen den Nanoporen und den MWCNTs generiert. Mit zunehmender Dehnung tritt in der dritten Stufe eine Einschnürung an der Stelle auf, an der die Nanoporen und die Enden der MWCNTs in einer Ebene senkrecht zur Spannungsrichtung liegen. Die Einschnürung setzt sich durch die gesamte Faser fort. Auch hier kann also für die elektrogesponnenen Nanokompositfaser eine Balance zwischen der Zähigkeit und der Steifigkeit gefunden werden.

Die in Abbildung III.-14 gezeigte PMMA/Na-MMT-Nanokompositnanofaser besteht aus drei Phasen, nämlich aus der PMMA-Matrix, den Nanoschichtsilikaten und den Nanoporen. Die plastisch deformierte Faser beginnt sich an der Stelle einzuschnüren, an der die maximale Verstreckung der Nanoporen in Richtung der äußeren Beanspruchung nach Erreichen einer kritischen lokalen Dehnung auftritt. Der Deformationsprozess dieses Systems wird in der Abbildung III.-19b schematisch dargestellt. Die erste Stufe umfasst wie bei binären Systemen die Spannungskonzentrationen um die interkalierten Taktoide, jedoch tragen die Nanoporen wesentlich zur Spannungskonzentration bei [82]. In der zweiten Stufe wird die Faser parallel zur Faserachse durch Scherfließen in den Matrixstegen zwischen den Nanoporen und den interkalierten Taktoiden verstreckt. Nach Überschreiten eines kritischen Dehnungswertes schnürt sich in der dritten Stufe die plastisch deformierte Faser ein. Diese Einschnürung tritt dort auf, wo lokal besonders große Taktoide innerhalb der Faser vorhanden sind.

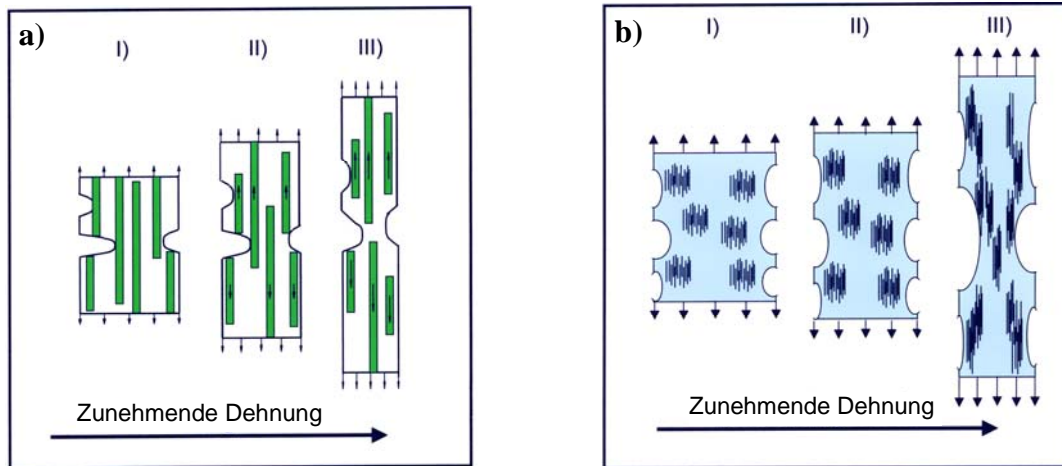


Abbildung III.-19: Schema der Deformationsprozesse ternärer Systeme: a) PC/MWCNT-PNK-Faser und b) PMMA/Schichtsilikat-Faser

6.5. Diskussion

In diesem Abschnitt wird der in elektrogesponnenen Nanokompositfasern beobachtete Spröd-Zäh-Übergang ausführlicher diskutiert. Das Deformationsvermögen von Polymeren auf molekularer Ebene unterscheidet sich wesentlich von dem makroskopischen Verhalten. Die experimentell anhand von Kompaktprüfkörpern ermittelte Dehnung bis zum Bruch ist oft viel kleiner als der theoretisch erwartete Wert der maximalen Kettenverstreckung λ_{max} , der mit folgender Gleichung III.-2 berechnet werden kann [111-113]:

$$\lambda_{max} = \frac{l_e}{d} \quad \text{Gl. III.-2}$$

Hierbei ist l_e die Kettenkonturlänge und d der Abstand zwischen den Verknüpfungsstellen (entanglements) des molekularen Netzwerkes. So beträgt z.B. die makroskopische Dehnung bei Bruch für Polystyrol (PS) nur 1-3% des molekular berechneten Wertes von 300% ($\lambda_{max}=4$), und Polycarbonat (PC) im Allgemeinen etwa 80%, was auch deutlich unterhalb der theoretisch erwarteten Dehnung von 150% ($\lambda_{max}=2,5$) liegt [114, 115].

Es wurde in der Literatur [116] erwartet, dass dieses von der Netzwerkdehnung abhängige maximale Verstreckungsverhältnis eine so genannte „ultimative Zähigkeit“ definiert. Während der letzten Jahrzehnte wurden zahlreiche Strategien zur Erhöhung der Zähigkeit von spröden Polymermaterialien verfolgt, wobei die Einarbeitung von Kautschukteilchen die am häufigsten verwendete ist. Stellvertretend sei hier Kautschuk modifiziertes PS (high impact

polystyrene HIPS) genant. Trotz der wesentlichen Erhöhung der Zähigkeit im Vergleich zu PS wird durch die Zugabe von Kautschuk der grundsätzliche Deformationsmechanismus nicht geändert, sondern es erfolgt statt einer Einzel-Craze-Bildung (PS) eine Mehrfach-Craze-Bildung (HIPS). [117]

Zur Erreichung einer ultimativen Zähigkeit ist es jedoch unbedingt nötig, solche Deformationsmechanismen zu aktivieren, die die Deformationsfähigkeit des polymeren Netzwerkes voll ausnutzen. Derartige Mechanismen sind z.B. das Scherfließen oder auch das Dünnschichtfließen, die von Mehrschichtsystemen [118] mit Schichtdicken im Nanometerbereich oder von Matrix-Teilchen-Systemen [119] mit einem hohen Anteil von schwach angebondenen Kern-Schale-Kautschukteilchen bekannt sind. Grundsätzlich wurde gefunden, dass die kritische Ligamentdicke eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der Zähigkeit spielt [120]. Als Erklärung hierfür wird oft genannt, dass die hydrostatischen Spannungen unterhalb eines kritischen Wertes der Ligamentdicke, d.h. der Dicke der Matrixstege zwischen den Teilchen oder der Schichtdicke in Schichtsystemen, verschwinden, was sich in einem Übergang von einem ebenen Dehnungszustand zu einem ebenen Spannungszustand und in einem Spröd-Zäh-Übergang äußert [120-122]. Ein Maß für die Ligamentdicke ist z.B. der mittlere Abstand der Oberflächen der Füllstoffteilchen (interpartikulärer Teilchenabstand, ID) [121]:

$$ID = D \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad \text{Gl. III.-3}$$

Abbildung III.-20 zeigt ID als Funktion des Partikelvolumenanteils ϕ in Abhängigkeit von der Partikelgröße D . Deutlich zu erkennen ist, dass der Teilchenabstand für nanometergroße Teilchen bereits bei sehr kleinem Teilchenvolumenanteil sehr klein ist. Nach Wu steht der kritische Teilchenabstand ID_c in Beziehung zum charakteristischen Kettenverhältnis der Matrix C_∞ [122]:

$$\log (ID_c) = 0.74 - 0.22 C_\infty, \quad ID_c \text{ in } \mu\text{m} \quad \text{Gl. III.-4}$$

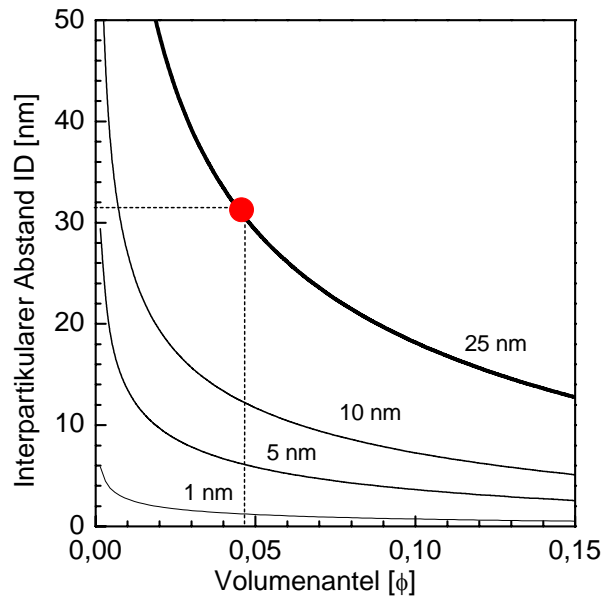


Abbildung III.-20: Interpartikelabstände ID als Funktion der Partikelgröße und des Volumenanteils ϕ der Partikel. Der Schnittpunkt zeigt den ID -Wert für PMMA-PNKs mit 10 Gew.-% SiO_2

Für PMMA wird mit $C_\infty = 7,9$ ein kritischer ID_c -Wert von 100 nm erhalten. Im Fall eines PMMA-Nanokomposits mit 10 Gew.-% (gleich 4,7 Vol.-%) ist ID gleich 32 nm, also deutlich unter dem mit Gleichung III.-3 ermittelten ID_c (siehe Abbildung III.-21).

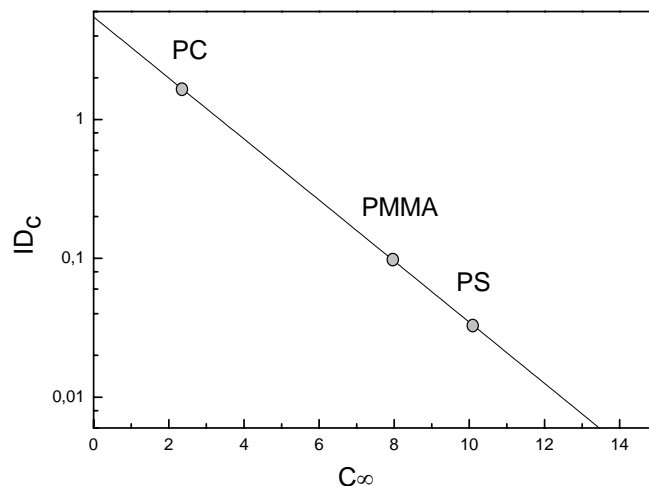


Abbildung III.-21: Kritischer Interpartikelabstand ID_c als Funktion des charakteristischen Kettenverhältnisses der Polymermatrix C_∞ [122]

Mit einer energetischen Betrachtung kann gezeigt werden, dass Crazes bei derart kleinen Ligamentdicken nicht auftreten können, da die Oberflächenenergiedichte zur Erzeugung eines (gedachten) Hohlraumes die Volumendehnungsenergiedichte im Material während des

Deformationsvorganges überschreitet. Somit kann ein Wert für die Dehnung bei Bruch erreicht werden, der dem theoretisch zu erwartenden maximalen Wert für die ultimative Zähigkeit nahe kommt.

6.6. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Elektrosponnen eine hervorragende Technik zur Herstellung von Polymernanofasern mit unterschiedlicher Nanofüllstoffteilchen ist. Die ablaufenden Deformationsprozesse und die daraus resultierenden Deformationsstrukturen von ESPNKNF werden maßgeblich durch ihre Phasenmorphologie und die durch den geringen Faserdurchmesser bedingten geometrischen Begrenzungen (Confinements) beeinflusst. Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse zur Phasenmorphologie der ESPNKNF wurden zwei Standardtypen klassifiziert: ein binäres System (Polymermatrix/Nanofüllstoffteilchen) und ein ternäres System (Polymermatrix/Nanofüllstoffteilchen/Nanoporen). Während des Deformationsprozesses wirken die Nanofüllstoffteilchen als auch die Nanoporen als Spannungskonzentratoren. Durch diese Spannungskonzentratoren in Kombination sowohl mit dem Faser-Confinement als auch mit hoch orientierten Molekülen innerhalb der Nanofasern wird unter Zugbeanspruchung Scherfließen in den ESPNKNF induziert. Somit stellen die Morphologieveränderungen mittels ESVs einen alternativen Weg zur Zähigkeitserhöhung spröder Polymermaterialien dar, ohne andere attraktive Eigenschaften zu beeinträchtigen. Das besondere Eigenschaftsprofil elektrogesponnener Fasern macht sie als Verstärkungskomponente in neuartigen Kompositen für anspruchsvolle strukturelle Anwendungen interessant.

7. Literaturverzeichnis

1. <http://www.foresight.org>
2. Prospects in Nanotechnology: Toward Molecular Manufacturing (Eds.: M. Krummenacker, J. Lewis), John Wiley & Sons, New York (1995)
3. Nanotechnology: Research and Perspectives (Eds.: B. C. Crandall, J. Lewis), The MIT Press (1992)
4. Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites (Ed.: H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, California, USA (2003)
5. Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles (Ed. Marie-Isabelle Baraton), American Scientific Publishers, California, USA (2003)
6. Springer Handbook of Nanotechnology (Ed.: B. Bhushan), Springer-Verlag, New York, USA (2004)
7. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 32, 435 (1999)
8. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* 15, 353 (2003)
9. D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* 16, 1151 (2004)
10. J. R. Dees, J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 1053 (1974)
11. P. J. Barham, A. Keller, *J. Mater. Sci.* 20, 2281 (1985)
12. J. R. Dees, J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 1053 (1974)
13. A. Formhals, US Patent 1,975,504 (1934)
14. L. Larrondo, R. S. Manley, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 19, 909 (1981)
15. L. Larrondo, R. S. Manley, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 19, 921 (1981)
16. L. Larrondo, R. S. Manley, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 19, 933 (1981)
17. J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostatics* 35, 151 (1995)
18. D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* 7, 216 (1996)
19. R. Jaeger, M. M. Brrgshoef, C. M. Batlle, H. Schönher, G. J. Vancos, *Macromol. Symp.* 127 (1997)
20. H. Fong, D.H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37, 3488 (1999)
21. M. Bognitzki, T. Frese, J. H. Wendorff, A. Greiner. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 82, 115 (2000)
22. M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff. *Polymer Eng. Sci.* 41, 982 (2001)
23. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff. *Adv. Mater.* 13, 70 (2001)

24. R. Dersch; T. Liu; A. Schaper; J. H. Wendorff, *Polym. Sci. Polym. Chem.* 41, 543 (2003)
25. T. Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar, *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 557 (2005)
26. *The Nonwovens Industry meets the filtration Business* (Ed.: M. Jacobson), Nonwovens Industry, May (1991)
27. P. W. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, D. Rivin, *AIChEJ.* 45, 190 (1999)
28. G. I. Taylor, *Proc Roy Soc London*, 280, 383 (1964)
29. M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics* 22,139 (1989)
30. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1149 (2001)
31. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* 42, 9955 (2001)
32. J. Doshi, D. H. Reneker, *J Electrostatics* 35, 151 (1995)
33. S. B. Warner, A. Buer, M. Grimler, S. C. Ugbohue, G. C. Rutledge, M. Y. Shin, *National Textile Center Annu Report November*, 83 (1998)
34. D. H. Renecker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* 87, 4531 (2000)
35. A. L. Yarin, S. S. Koombhongse, D. H. Renecker, *J. Appl. Phys.* 90, 4836 (2001)
36. M. Moses, M. M. Hohman, Y. M. Shin, G. C. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* 13, 2201 (2001)
37. M. Moses, M. M. Hohman, Y. M. Shin, G. C. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* 13, 2221 (2001)
38. J. J. Feng, *Phys. Fluids* 14, 3912 (2002)
39. A. L. Yarin, S. S. Koombhongse and D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* 89, 3018 (2001)
40. H. Fong, D. H. Reneker, *Polymer* 40, 4585 (1999)
41. M. S. Khil, H. Y. Kim, M. S. Kim, S. Y. Park, D. R. Lee, *Polymer* 45, 295 (2004)
42. K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung, S. G. Lee, *Polymer* 44, 4029 (2003)
43. V. M. Entov, L. E. Shmaryan, *Fluid Dynam.* 32 (5), 696 (1997)
44. S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* 45, 2017, 2005
45. P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van de Berg, J. Feijen, *J. Membr. Sci.* 117, 1 (1996)
46. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, *Polymer* 42, 261 (2001)
47. J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, N. C. Beck Tan, *Polymer* 42, 8163 (2001)

48. X. H. Zong, K. Kim, D. F. Fang, S. F. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* 43, 4403 (2002)
49. C. J. Buchko, L.C. Chen, Y. Shen, D.C. Martin. *Polymer* 40, 7397 (1999)
50. M. Cloupeau, B. Prunet-Foch. *J. Electrostatics* 25, 165 (1990)
51. J. M. Grace, J. C. M. Marijnissen. *J. Aerosol Sci.* 25, 1005 (1994)
52. D. R. Chen, D. Y. H. Pui, S. L. Kaufman. *J. Aerosol Sci.* 26, 963 (1995)
53. G. Srinivasen, D. H. Reneker. *Polym. International* 36, 195 (1995)
54. P. K. Baumgarten. *J. Colloid & Interface Sci.* 36, 71 (1971)
55. S. Zhao, X. Wu, L. Wang, Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 242 (2004)
56. A. L. Yarin, *Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology*, Longman, Harlow, Wiley, New York (1993)
57. S. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge *Phys. Rev. Lett.* 90, 1445021, (2003)
58. S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* 35, 8456 (2002)
59. K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. MLa, D. R. Lee, N. H. Sung, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40, 2259 (2002)
60. C. J. Buchko, L. C. Chen, S. Yu, D. C. Martin, *Polymer* 40, 7397 (1999)
61. H. Münstedt, D. Auhl, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 128, 62 (2005)
62. T. Hentschel, H. Münstedt, *Polymer* 42, 3195 (2001)
63. S. Kurzbeck, F. Oster, H. Münstedt, T.Q. Nguyen, R. Gensler, *J. Rheol.* 43, 359 (1999)
64. J. S. Lee, K. Ha. Choi, H. D. Ghim, S. S. Kim, D. H. Chun, H. Y. Kim, W. S. Lyoo, *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1638 (2004)
65. P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, G. L. Wilkes, *Polymer* 46, 4799 (2005)
66. S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek, *Polymer* 46, 3372 (2005)
67. X. Zong, D. Fang, J.S. Kim, J. Kim, S. Cruz , B.S. Hsiao, *Polymer* 43, 4403 (2002)
68. X. Wang, I. C. Um, D. Fang, A. Okamoto, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* 13, 4853 (2005)
69. M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* 292, 79 (2001)
70. A. A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 221, 163, (1920)
71. W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* 60, 613 (2002)

72. W.-J. Li, K. G. Danielson, P. G. Alexander, R. S. Tuan, *J. Biomed. Mater. Res.* 67, 1105 (2003)
73. S. A. Riboldi, M. Sampaesi, P. Neuenschwander, G. Cossu, S. Mantero, *Biomater.* 26, 4606 (2005)
74. Z. Ma, M. Kotaki, T. yong, W. He, S. Ramakrishna, *Biomater.* 26, 2527 (2005)
75. F. J. O'Brien, B. A. Harley, I. V. Yannas, L. J. Gibson, *Biomater.* 26, 433 (2005)
76. R. Langer, *Nature* 392, 30, 1998.5
77. M. Bognitzki, H. hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 12, 637 (2000)
78. Y. Fukushima, S. Inagaki, *J. Inclusion Phenom.* 5, 473 (1987)
79. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* 8, 298 (1996)
80. C. Zilg, P. Reichert, F. Dietsche, T. Engelhardt, R. Mülhaupt, *Kunststoffe* 88, 10 (1998)
81. T. J. Pinnavaia, G. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley & Sons, New York (2001)
82. G.-M. Kim, D. H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stöppelmann, *Polymer* 42, 1095 (2001)
83. T. S. Creasy, Y. S. Kang, *J. Thermoplas. Compos. Mater.* 17, 205 (2004)
84. J. Jancar, J. Kucera, *Polym. Eng. Sci.* 30, 707 (1990)
85. G.-M. Kim, H. Qin, X. Fang, F. C. Sun, P. T. Mather, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* 41, 3299 (2003)
86. Y. S. Thio, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg, *Polymer* 43, 3661 (2002)
87. E. T. Thostenson, R. Zhifeng, W. Chou-Tsu, *Compos. Sci. Technol.* 61, 1899 (2001)
88. R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, *Macromol. Mater. Eng.* 287, 395 (2002)
89. F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, K. Schulte, *Chem. Phys. Lett.* 370, 820 (2003)
90. W. Hohenberg *Plastics Additives Handbook*, Ed H. Zweifel, Hanser, München (2001)
91. D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* 16, 1151 (2004)
92. Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 15, 1929 (2003)
93. K. H. Lee, H. Y. Kim, M. S. Khil, D. R. Lee, *Polymer* 44, 1287 (2003)
94. H. Fong, W. Liu, C. S. Wang, R. A. Vaia, *Polymer* 43, 775 (2002)

95. G.-M. Kim, R. Lach, G. H. Michler, Y. W. Chang, *Macromol. Rapid Commun.* 26, 728 (2005)
96. Y. Dror, W. Salalha, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* 19, 7012 (2003)
97. W. Salalha, Y. Dror, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* 20, 9852 (2004)
98. G.-M. Kim, G. H. Michler, P. Pötschke, *Polymer* 46, 7346 (2005)
99. H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S. Z. Cheng, *Chem. Mater.* 17, 967 (2005)
100. M. Wang, H. Singh, T. A. Hatton, G. C. Rutledge, *Polymer* 45 5505 (2004)
101. G.-M. Kim, A. Wutzler, H.-J. Radusch, G. H. Michler, P. Simon, R. A. Sperling, *W. J. Parak Chem. Mater.* 17, 4949 (2005)
102. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyy, A. Janke, *Euro. Polym. J* 40, 137 (2004)
103. G. Carotenuto, L. Nicolais, X. Kunang, Z. Zhu, *Appl. Comp. Mater.* 2, 385 (1995)
104. J. N. Goodier, *Trans. ASME* 55, 39 (1933)
105. C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science, London (1977)
106. G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser, München (1992)
107. G.-M. Kim, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1996)
108. C. L. Casper, J. S. Stepens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* 37, 573 (2004)
109. G.-M. Kim, G. H. Michler, *Polymer* 39, 5689 (1998)
110. G.-M. Kim, G. H. Michler, *Polymer* 39, 5699 (1998)
111. E. J. Kramer, *Advances in Polymer Science* vol 52/53, Ed. H. H. Kausch, Springer-Verlag, Berlin (1983)
112. C. S. Henkee, E. J. Kramer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 22, 721 (1984)
113. G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin (1996)
114. E. J. Kramer, L. L. Berger, *Advances. In Polymer Science* vol. 91/92, (Ed. H. H. Kausch), Springer-Verlag, Berlin (1990)
115. R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, H. E. H. Meijer *J. Mater. Sci.* 35, 2855 (2000)
116. B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, P. J. Lemstra, *Macromolecules* 34 3998 (2001)
117. C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London (1977)

118. v. d. M. C. M. Sanden, L. G. C. Buijs, de F. O. Bie, H. E. H. Meijer, *Polymer* 35 2783 (1994)
119. v. d. M. C. M. Sanden, H. E. H. Meijer, P. J. Lemstra, *Polymer* 34, 2148 (1993)
120. S. Wu, *Polymer* 26, 1855 (1985)
121. S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 549 (1988)
122. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* 30, 753 (1990)

IV. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht in der quantitativen Analyse der Polymorphologie abhängig von Typ, Form und Größe der Modifikatorteilchen. Ein anderes wesentliches Ziel umfasst die Aufklärung der Verstärkungs- und Deformationsmechanismen in Nano-, Mikro- und Makrodimensionen, wie sie in mikro- und nanostrukturierten Polymerwerkstoffen, in Polymerkompositen und in Polymernanokomposit-Nanofasern auftreten. Zur Erreichung dieser Ziele wurden als Probenmaterialien sowohl kommerzielle Produkte und Modellmaterialien verschiedener Firmen und Institute als auch mittels Elektrosinn-Verfahrens hergestellte Polymernanokomposit-Nanofasern herangezogen. Die Modifizierung der untersuchten Materialien erfolgte mit verschiedenartigen organischen und anorganischen Mikro- und Nano-Modifikatorteilchen.

Es wurde gezeigt, dass die mikromechanischen Deformationsprozesse und die resultierenden Deformationsstrukturen von „**schlagzähmodifizierten heterogenen Thermoplasten**“ entscheidend durch die Morphologie der eingebrachten Teilchen beeinflusst werden. Als Voraussetzung für jede Zähigkeitssteigerung bei klassischen Polymerwerkstoffen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- I) Hauptsächlich mikromechanischer, für die Initiierung plastischer Verformung der Matrix verantwortlicher Deformationsmechanismus ist die Mikrohohlraumbildung.
- II) Mikromechanische Deformationsprozesse können bezüglich ihres Typs folgendermaßen eingeteilt werden:
 - Eine ausreichende Phasenhaftung zwischen Teilchen und Matrix vorausgesetzt, kommt es zu einfacher Kavitation oder Kavitation mit Fibrillenbildung oder Mehrfach-Kavitation.
 - Besteht zwischen Teilchen und Matrix nur eine geringe Phasenhaftung, treten einfache Phasenablösung, Phasenablösung mit Fibrillenbildung sowie Mehrfach-Phasenablösung auf.
- III) Die Analogie der Deformationsprozesse in teilchengefüllten Polymeren und kautschukmodifizierten Systemen führt zu einem Kriterium für klassische Komposite, das es generell ermöglicht, sowohl die Steifigkeit als auch die Zähigkeit dieser Werkstoffe zu verbessern.

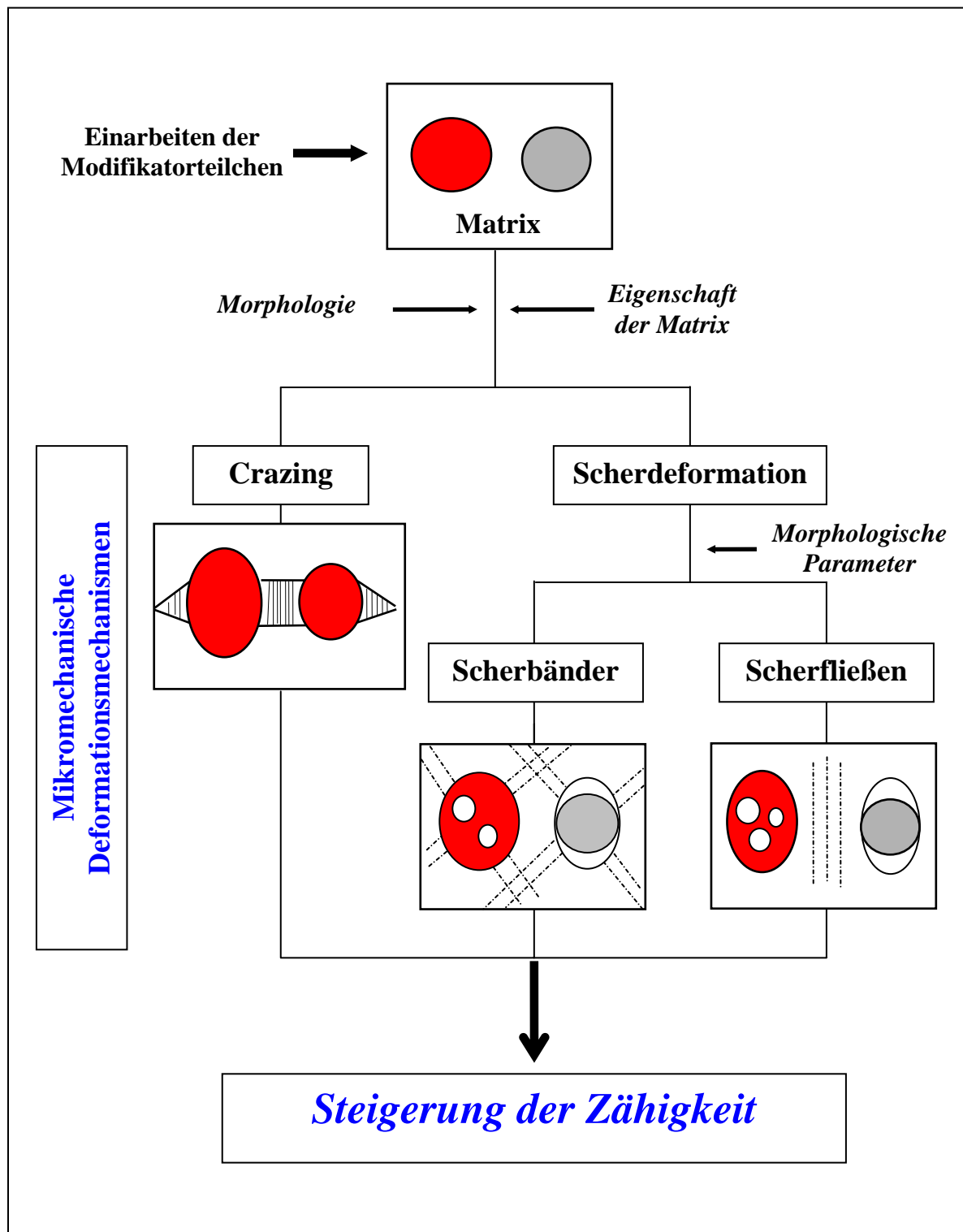


Abbildung IV.-1: Schematische Darstellung auftretender Mikromechanismen zur Zähigkeitssteigerung schlagzähmodifizierter Polymere

● Kautschukteilchen, ● Füllstoffteilchen

Abbildung IV.-1 illustriert dieses Kriterium mit den Grundmechanismen für die Steigerung der Zähigkeit. Im Ergebnis der Hohlräumbildungsprozesse und der resultierenden Spannungskonzentrationen in der Polymermatrix kommt es abhängig von den Matrixeigenschaften zu Crazeing oder Scherdeformation. Im letzteren Fall werden durch die Variation der morphologischen Parameter (z.B. Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenabstand usw.) in der Matrix Scherbänder gebildet oder Scherfließprozesse eingeleitet. Insbesondere wird in den klassischen Kompositen die gezielte Ablösung bzw. Hohlräumbildung durch die Modifizierung der Grenzschicht um die Füllstoffteilchen ermöglicht, wobei die Grenzschichtfestigkeit größer als die Matrixfestigkeit sein soll. Die dadurch entstehenden Löcher fungieren ähnlich den Kautschukteilchen als effektive Spannungskonzentratoren.

Als Schlussfolgerung ergibt sich eine Zähigkeitssteigerung und damit entsprechend der Wahl und Kombination der morphologischen Parameter die Möglichkeit des „Designs“ des mechanischen Verhaltens.

Auf der Basis der Ergebnisse aus Kapitel I wurde jedoch festgestellt, dass in klassischen modifizierten Polymerwerkstoffen ein generelles Problem auftrat: Durch Modifizierung mit Kautschukpartikeln wird die Zähigkeit eines Polymermaterials erhöht, aber gleichzeitig die Steifigkeit verringert. Dagegen führt die Modifizierung mit harten Füllstoffteilchen zu einer höheren Steifigkeit und Festigkeit sowie zu einer verbesserten Thermostabilität bei gleichzeitiger Reduzierung der Zähigkeit (siehe Abbildung IV.-2).

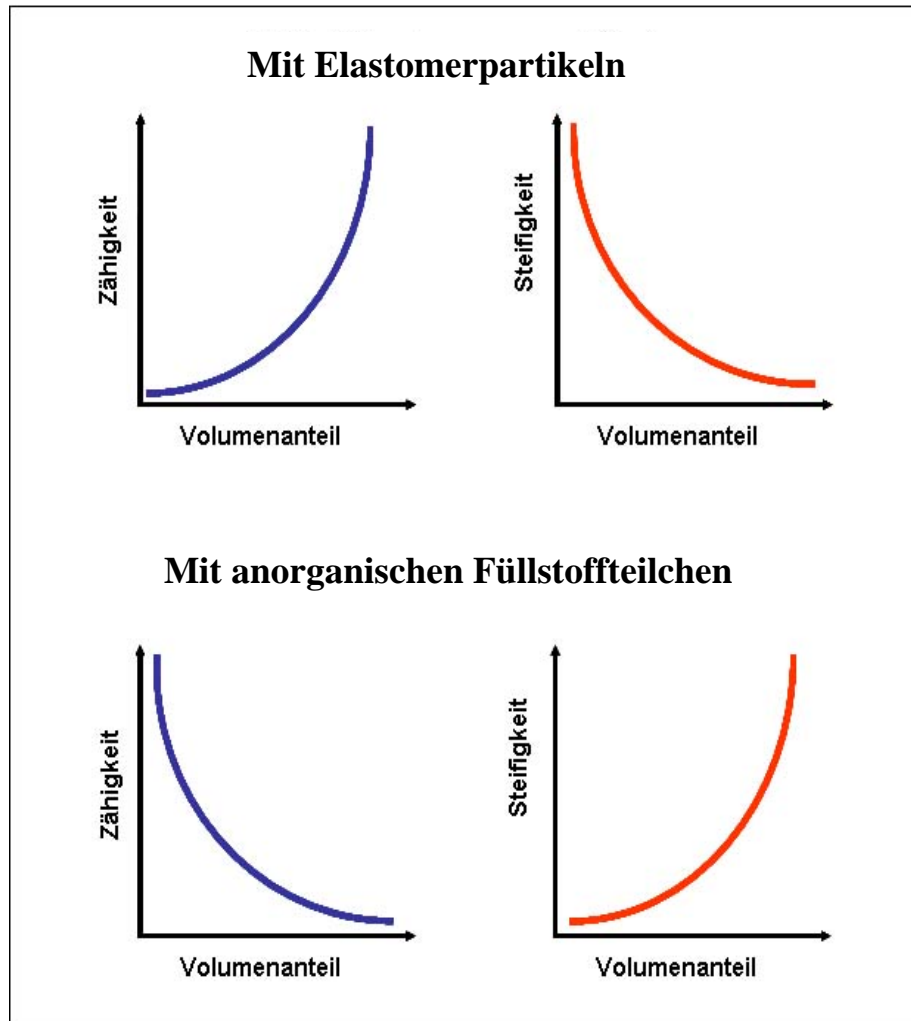


Abbildung IV.-2: Generelle Probleme in modifizierten Polymeren

Das eigentliche Ziel der Werkstoffoptimierung liegt also in der Balance mehrerer, das Einsatzverhalten bestimmenden Eigenschaften, wie z.B. Steifigkeit, Festigkeit und Bruchzähigkeit. Von allen Anforderungen für den breiten industriellen Einsatz von Polymerwerkstoffen ist die einer verbesserten Schlagzähigkeit verbunden mit einer möglichst hohen Steifigkeit von zentraler Bedeutung, aber besonders schwierig zu realisieren, da Schlagzähigkeit und Steifigkeit zueinander konträr sind. Die Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften durch die gezielte Nutzung von mikromechanischen Mechanismen und Prozessen ohne wesentliche Beeinträchtigung der Steifigkeit bzw. der Festigkeit ist deswegen eine aktuelle Zielstellung bei der Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe (Abbildung IV.-3).

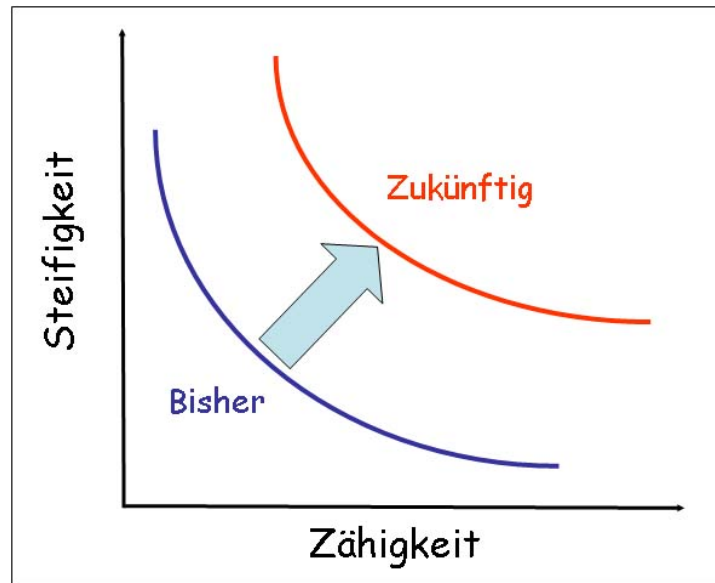


Abbildung IV.-3: Ziel der Optimierung des mechanischen Eigenschaftsprofils von Polymeren

Um also eine optimale Balance zwischen Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit durch Modifizierung von Polymerwerkstoffen zu erreichen, müssen die Modifikatorteilchen unter äußerer Beanspruchung durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet sein: Einerseits müssen sie „*hart*“ genug sein, um die Steifigkeit und Festigkeit des Komposits zu erhöhen, andererseits „*weich*“ genug, damit auch die Zähigkeit erhöht wird. Das heißt, die Modifikatorteilchen müssen während des Deformationsprozesses eine Doppelfunktion erfüllen. Dies kann nur durch Zugabe von grenschichtmodifizierten anorganischen Füllstoffteilchen erreicht werden, da die eingebetteten anorganischen Füllstoffteilchen selbst die polymere Matrix versteifen, und gleichzeitig die modifizierte Grenzschicht in ihrer Umgebung für plastische Verformungen der Polymermatrix verantwortlich ist.

Im Weiteren würde die Übertragbarkeit des in Abb. IV.-1 illustrierten Kriteriums in Verbindung mit der oben genannten Doppelfunktion der Modifikatorteilchen auf „**Polymernanokomposite**“ überprüft. Grundvoraussetzung ist aber auch hier, dass zumindest zwei morphologische Anforderungen erfüllt werden, um die den Nanoteilchen innewohnenden besonderen Eigenschaften zu aktivieren:

- I) Gute Dispergierung der Nanofüllstoffe in der Polymermatrix unter Vermeidung von Agglomeraten und damit hohen Spannungskonzentrationen bei Belastung,

- II) Optimale Einstellung der Anbindung der Nanofüllstoffpartikel an die sie umgebende polymere Phase. Damit wird eine effektive Spannungsübertragung an der Füllstoff-Matrix-Grenzfläche erreicht, was einerseits eine Erhöhung der Steifigkeit des Verbundes bewirkt, andererseits über neue Energiedissipationsmechanismen zu einer Verbesserung der Zähigkeit führt.

Die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen und der in situ-Deformationsexperimente an **Polymernanokompositen** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ***Polymernanokomposite auf Basis von Schichtsilikaten:***

Obwohl die Festigkeit und Steifigkeit deutlich erhöht wurden, wurde jedoch festgestellt, dass nur eine geringe bzw. gar keine Verbesserung der Zähigkeit auftrat, ein häufig bei Polymernanokompositen auf Schichtsilikatbasis zu beobachtendes Verhalten, was wie folgt erklärt werden kann: Eine völlig homogene Dispergierung der einzelnen Schichtsilikate in einer Polymermatrix, d.h. eine vollständige Exfolierung der Schichtsilikate, ist aufgrund ihres großen Aspekt-Verhältnisses unwahrscheinlich. TEM-Untersuchungen zeigen im Unterschied zu WAXS-Untersuchungen, aus denen sich vielfach eine vollständige Exfolierung erschließen lässt, dass vielmehr immer eine gemischte Phasenmorphologie, bestehend aus exfolierten und interkalierten Schichtsilikaten, vorliegt. Unter äußerer Zugbeanspruchung wird die plastische Deformation zunächst grundsätzlich innerhalb der interkalierten Schichtstapel initiiert, da die interkalierten Makromolekülketten mehr oder weniger oligomerartig sind, so dass eine Hohlrumbildung leicht induziert werden kann. Wenn ein Hohlraum innerhalb der interkalierten Schichtstapel auftritt, bricht die Verbindung zwischen den Schichten zusammen, wodurch die Bruchdehnung eines Polymernanokomposites erheblich reduziert wird. Außerdem wird die Lastübertragung reduziert, was sich im Verlust der Zähigkeit äußert.

- ***Polymernanokomposite auf Basis von POSS-Molekülen:***

Bei einem hoch-spröden Epoxydharz wurde eine deutliche Verbesserung der Zähigkeit durch Einmischen von POSS-Molekülen beobachtet. Es wurde gefunden, dass das POSS fein dispergiert in der Polymermatrix in Form von kleinen Aggregaten (8-15 nm) vorlag. Diese Aggregate rufen während des Deformationsvorganges eine lokalisierte Hohlrumbildung in einer den POSS-Aggregaten vergleichbaren Größenordnung hervor, was der dominierende Deformationsmechanismus für die Zähigkeitssteigerung ist. Solche

ungewöhnlichen Nanohohlräume begünstigen Scherfließen in den Matrixstegen zwischen den Nanohohlräumen und damit einhergehend einen effizienten energieabsorbierenden Fließprozess an der Rissspitze. Letztendlich werden die hohe Energiedissipation und – dadurch bedingt – die effektive Verbesserung der Zähigkeit durch die hohe Konzentration an Nanodeformationszonen, d.h. durch die zahlreichen Bereiche, in denen Hohlraumbildung kombiniert mit diffusem Scherfließen auftritt, hervorgerufen.

- ***Polymernanokomposite auf Basis von SiO₂-Nanoteilchen:***

Durch eine agglomeratfreie Einarbeitung von SiO₂-Nanoteilchen in PMMA wurden sowohl die Zähigkeit als auch die Steifigkeit (*E*-Modul) und die Härte deutlich verbessert. Während die Steifigkeit und die Härte durch die Konzentration der Nanopartikel relativ geringfügig beeinflusst wurden, zeigt die Zähigkeit drastische Änderungen. Eine signifikante Reduzierung der Zähigkeit, wobei das Zähigkeitsniveau jedoch weiterhin über dem des reines PMMA verblieb, wurde bei einer kritischen Teilchen-Konzentration, einer so genannte Perkolationsschwelle, gefunden. Bei der Perkolationsschwelle ist der Volumenanteil der gebundenen polymeren Phase so hoch, dass die Grenzschichten sich berühren und ein Übergang von einem Polymermatrixmaterial zu einem „Polymergrenzschichtmaterial“ erfolgt. Als Folge davon steht kein oder kaum Material zwischen den Nanopartikeln zur Initiierung lokaler plastischer Deformationen unter äußerer Beanspruchung zur Verfügung, was sich makroskopisch in einem sprödartigen Verformungsverhalten äußert.

In der Tabelle IV.-1 werden die Auswirkungen der dimensional unterschiedlichen Nanofüllstoffteilchen in Polymernanokompositen zusammengefasst. In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, dass der Füllstoffteilchentyp allein nicht ausreicht, um verallgemeinerungsfähige Aussagen zu den Auswirkungen hinsichtlich der Optimierung der Balance zwischen Steifigkeit, Festigkeit und Zähigkeit zu treffen. Vielmehr müssen die Nanofüllstoffteilchen entsprechend den anwendungsspezifischen Anforderungen ausgewählt werden, wobei die Dimensionalität der Teilchen eine besondere Rolle spielt: Zur Steigerung der Festigkeit bzw. Steifigkeit sind 1- oder 2-dimensionale Nanofüllstoffteilchen aufgrund der effektiven Spannungsübertragung bedingt durch erhöhtes Aspekt-Verhältnis besonders geeignet, während zur Verbesserung der Zähigkeit die 0- und 3-dimensionalen Nanofüllstoffteilchen aufgrund der Verteilung der Spannungskonzentration zweckmäßiger sind.

Tabelle IV.-1: Auswirkungen von Nanofüllstoffteilchen unterschiedlicher Dimensionalität in Polymeranokompositen (0-d: punktförmig, 2-d: plattenförmig und 3-d: sphärisch)

	POSS-Moleküle	Schichtsilikate	SiO ₂
Bezeichnung	0-d Nanofüllstoffteilchen	2-d Nanofüllstoffteilchen	3-d Nanofüllstoffteilchen
Physikalische Eigenschaften			
Größe	1-3 nm	Dicke; 1 nm Länge: 10-1000 nm	≥ 20 nm
Größenverteilung	mono- bzw. polydispers	polydispers	polydispers
Dichte	niedrig	mäßig	hoch
O ₂ -Permeabilität	hoch	niedrig	niedrig
Biokompatibilität	ja	nein	ja /nein
Recycling	ja	nein	beschränkt
Compoundierungs- und Copolymerisationsfähigkeit			
Einmischbarkeit	unbegrenzt	begrenzter Volumenanteil	begrenzter Volumenanteil
Grenzschichteigenschaft	beliebig einstellbar	beschränkt	beschränkt
Schmelzemischung	ja	beschränkt	beschränkt
Pfropfung	ja	nein	nein
Copolymerisation	ja	nein	nein
Eigenschaftsmodifizierung der Polymermatrix			
T_g	wesentlich erhöht	geringfügig verändert	geringfügig verändert
Viskosität	verringert	erhöht	erhöht
Härte	erhöht	variabel	variabel
E -Modul (< T_g)	erhöht	anisotrop verändert	erhöht
E -Modul (> T_g)	beibehalten	anisotrop verändert	beibehalten
HDT*	erhöht	erhöht	erhöht
Schlagzähigkeit	verbessert	anisotrop verändert (meistens verschlechtert)	verbessert
Beschichtungsmöglichkeit	ja	nein	nein

* HDT (Heat distortion temperature)

Die Nanofüllstoffteilchen wirken aufgrund ihrer zu den Makromolekülen der Polymermatrix (Gyrationsradius) vergleichbaren Größenordnung, ihrer sehr hohen spezifischen Oberflächen und ihrer dadurch bedingten stärkeren Wechselwirkung mit der Polymermatrix effektiv als heterogene Kristallisationskeime für Lamellen bzw. Sphärolithe innerhalb der teilkristallinen Polymermatrix. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass die kristallinen Lamellen oft senkrecht zur Oberfläche der Nanofüllstoffteilchen angeordnet sind (Abbildung IV.-4). Solche Strukturveränderungen durch Nanofüllstoffteilchen können zur effektiven Steuerung der Deformationsprozesse für die Verbesserung der spezifischen mechanischen Eigenschaften ausgenutzt werden. Eine noch zu klärende Frage ist, inwieweit eine modifizierte Matrixmorphologie eine Lochbildung an den Teilchen unterdrückt.

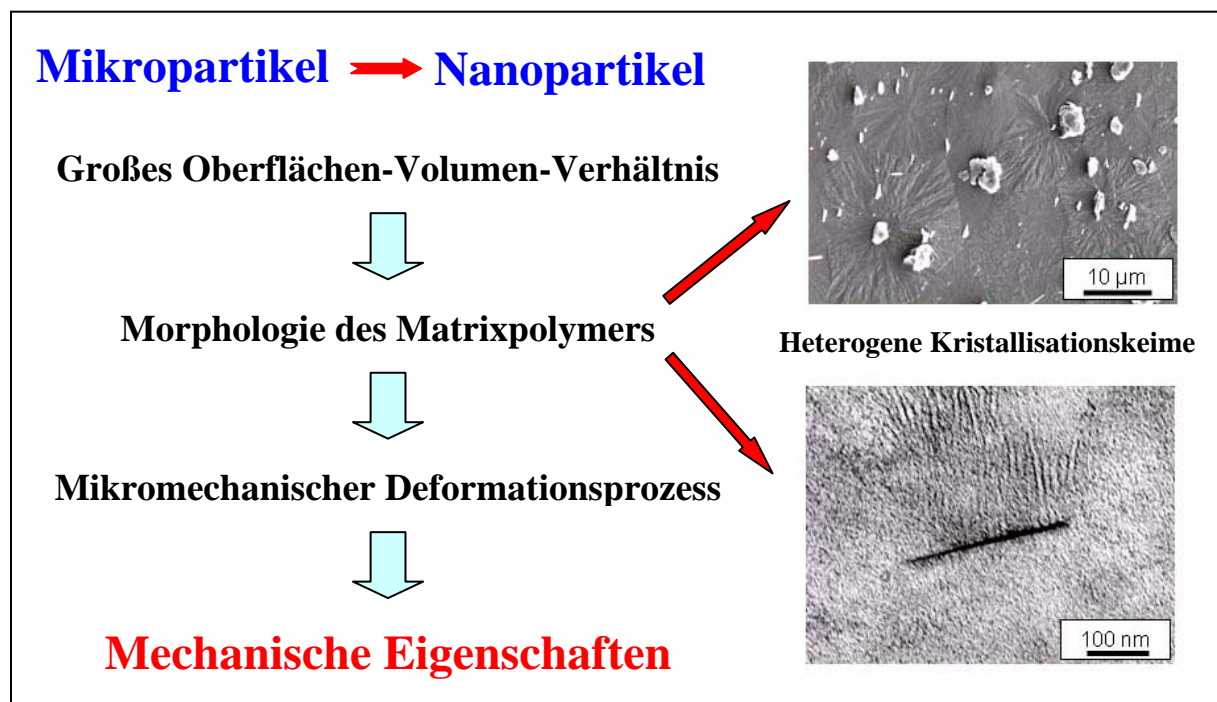


Abbildung IV.-4: Schema der Eigenschaftsmodifizierung durch Nanopartikel

Im dritten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob bzw. wie mit „**Nanokomposit-Nanofasern**“ die bei Nanokompositen auftretenden Probleme, insbesondere das der Agglomerationsneigung der Nanopartikel, überwunden werden können. Als eine besondere Klasse von Verstärkungselementen zur Erzeugung neuer Polymernanokomposite wurden dazu Polymernanokompositfasern mittels Elektrosplein-Verfahrens hergestellt. Diese Fasern sind aufgrund ihrer ungewöhnlichen Energieabsorptionsmechanismen, die durch den nanoskaligen Faserdurchmesser und die eingebetteten Nanofüllstoffteilchen bedingt sind, hervorragend für

anspruchsvolle strukturelle Anwendungen geeignet. Durch besonders hohe Scherkräfte während des Elektrospinnvorganges werden einerseits die eingearbeiteten Nanofüllstoffteilchen innerhalb der Polymerfasern – verglichen mit kompakten Polymernanokompositen – feiner dispergiert und gleichzeitig in Faserrichtung angeordnet. Andererseits werden auch die Makromoleküle der polymeren Matrix hoch orientiert. Außerdem wird eine durch die Prozessparameter beeinflussbare nanostrukturierte Morphologie, wie z.B. eine Nanoporenbildung, erzeugt. Die Nanopartikel und Nanoporen fungieren als effektive Spannungskonzentratoren während des Deformationsprozesses, wodurch in elektrogesponnenen Fasern im Gegensatz zu kompakten Polymernanokompositen ausgeprägtes Scherfließen verbunden mit einer Nanoeinschnürung und kein Crazing auftritt. Der Übergang vom Kompaktmaterial zu Nanofasern ist demnach mit einem Spröd-Zäh-Übergang verbunden. Dabei werden eine ausgeprägte Zunahme der Bruchdehnung und des Energieaufnahmevermögens beobachtet, wobei die eingebetteten Nanofüllstoffteilchen aufgrund der effektiven Spannungsübertragung erheblich zur Verstärkung der Fasern beitragen. Eine ausgezeichnete Balance zwischen Steifigkeit und Deformierbarkeit bzw. Zähigkeit der Fasern ist das Ergebnis. Dies bestätigt als ein Hauptergebnis der Arbeit, dass bei Erfüllung der oben genannten Kriterien die erwarteten Synergien möglich sind. Damit könnte mit neu entwickelten elektrogesponnenen Polymernanokompositfasern das Anwendungsspektrum von Polymeren deutlich erweitert werden.

Die durch Elektrospinn-Verfahren erzeugbaren völlig neuartigen Materialkombinationen mit maßgeschneiderten Leistungsmerkmalen sind mit herkömmlichen Verfahren nicht zu realisieren. Der perspektivische Einsatz derartiger Polymernanofasern ist beispielsweise in biomedizinischen Anwendungen als Trägermatrize für das Tissue-Engineering sowie der Transport und die gezielte Freisetzung von pharmazeutischen Präparaten, in Filterwerkstoffen, als Schutzkleidung, als Verpackungsmaterial bzw. im Erosionsschutz, in der Sensortechnik und auch in Nano- und Mikrogeräten denkbar. Die Realisierbarkeit dieser Materialeigenschaften und ihre materialwissenschaftlich fundierte Erklärung durch ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden mikro- und nanoskopischen Strukturbildungsprozesse und die für elektrogesponnene Fasern geeigneten Anwendungsbereiche sollen weiterhin intensiv untersucht werden.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Habilitationsschrift selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Halle (Saale), den 09. Januar 2007

Dr. Gyeong-Man Kim

Danksagung

Als Erstes möchte ich mich von ganzem Herzen unserem Gott für seine immerwährende Begleitung auf meinem Weg danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. G. H. Michler, für die Möglichkeit der Fortsetzung meiner Forschungstätigkeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, ohne die die vorliegende Habilitationsschrift nicht entstanden wäre. Weiterhin möchte ich mich bei ihm für die beständige Unterstützung meiner Arbeit durch anregende Diskussionen und die wohlwollende Gewährung von Freiräumen im Rahmen meiner Forschungsaktivitäten bedanken.

Mein Dank gilt auch all den vielen Mitarbeitern des Instituts für Polymerwerkstoffe an der Universität Halle, die mich beruflich und persönlich unterstützt haben.

Ferner bedanke ich mich ganz herzlich bei meinem Freund, Herrn Dr. R. Lach, sowohl für seine wissenschaftliche als auch mentale Unterstützung im wissenschaftlichen Alltag.

Den Leitern und Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik in Halle danke ich sowohl für die Durchführung der in situ-Untersuchungen als auch für die Bereitstellung des Hochspannungsnetzgerätes, wodurch erst die Etablierung des Elektrosplein-Verfahrens innerhalb der Arbeitsgruppe „Allgemeine Werkstoffwissenschaften“ des Fachbereiches Physik (Universität Halle) ermöglicht wurde.

Den Firmen Borealis Polyolefine GmbH (Linz, Österreich), BASF AG (Ludwigshafen), Degussa AG (Darmstadt) und Hüls AG (Marl), dem Institut für Chemische Physik der Russischen Akademie der Wissenschaften (Moskau, Russland), dem Institut für Makromolekulare Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, dem Laboratorium für Angewandte Physik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., dem Institute of Materials Science (University of Connecticut, USA) und dem Department of Chemical Engineering sowie dem Texas Materials Institute (beide University of Texas, Austin, USA) danke ich vielmals für die Bereitstellung der Probenmaterialien.

Das liebevolle Verständnis und die außerordentliche Geduld meiner Frau Og Yi Kim und unserer Kinder, Se Ung und Hyeon Ung, waren mir immer eine starke Motivation zur Fertigstellung meiner Arbeit.

Lebenslauf

Name, Vorname	Kim, Gyeong-Man
Geburtstag	09. 09. 1961
Geburtsort	Kyungnam-Do / Südkorea
Staatsangehörigkeit	koreanisch
Familie	verheiratet mit Og Yi Kim, zwei Söhne (Se Ung und Hyeon Ung)

Abschlüsse:

- 1986 Master of Science (Fachrichtung Physik) an der Universität Yonsei, Seoul / Südkorea,
Thema: „Herstellung und Charakterisierung eines zylindrischen elektrostatischen Energieanalysators“
- 1996 Promotion zum Dr. rer. nat. (Fachrichtung Physik) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Thema: „Analyse der Schlagzähigkeitsmechanismen in Abhängigkeit von der Morphologie von modifizierten teilkristallinen Polymeren“
Prädikat: „magna cum laude“ (sehr gut)

Berufstätigkeit

- 9/1987-2/1989 Dozent an der Universität Dong-A, Pusan und wissenschaftlicher Assistent an der Universität Yonsei, Seoul / Südkorea
- 8/1989-7/1990 Gastwissenschaftler am Institut für Strahlen- und Kernphysik der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms Universität Bonn
- 8/1990-12/1992 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der TU Clausthal
- 1/1993-12/1995 Doktorand im Graduiertenkolleg „Polymerwissenschaften“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU)
- 1/1996-9/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffwissenschaft der MLU
- 9/1998-4/2000 Senior Research Fellow
Dutch Polymer Institute, Department Mechanical Engineering,
Technical University Eindhoven / Niederlande
- 4/2000-11/2000 Brain Korea Professor (Associate Professor)
Kyungpook National University / Südkorea
- 11/2000-08/2002 Visiting Research Scientist
Institute of Materials Science, Polymer Program,
University of Connecticut / USA

Seit 09/2002

Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Habilitation)
Institut für Werkstoffwissenschaft, MLU

Stipendien und Auszeichnungen

1984-1986	Forschungs- und Lehrstipendium, Yonsei Universität / Südkorea
1993-1995	Stipendium im Graduiertenkolleg, DFG
1993-1996	Forschungsstipendium, Max-Buchner-Stiftung
1998	Habilitationsstipendium, Kultusministerium Sachsen-Anhalt
24. 10. 2006	Poster- Auszeichnung, Chemical Nanotechnology Talks VII, Status and Future of Nanofibers by Electrospinning and CNT- From Small to Smart