

Morphologie, Perkolations- und mechanisches Verhalten von schmelzegemischten isotaktischen Polypropylen-basierten/MWCNT-Kompositen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des
Zentrums für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Frau Dipl.-Ing. Katharina C. Menzer
geb. am 16.09.1983 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. R. B. Wehrspohn
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Heinrich

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Dr. J. Ulrich

Tag der Einreichung: 16.04.2013

Tag der Verteidigung: 10.09.2013

Abstract

In the presented work the effect of the structure and chemical surface properties of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) as well as the processing conditions during composite processing employing compression and injection moulding on the morphology, percolation and mechanical behaviour of isotactic polypropylene-based/MWCNT composites was investigated.

The composites were melt mixed by incorporating various contents (0-5 wt.%) of differently modified MWCNT materials into a maleic anhydride-modified isotactic polypropylene (iPP-MA). MWCNT modification was carried out by ball milling and reactive ball milling of the as-synthesised MWCNT material and thus yielded unmodified, ball milled and NH_2 -functionalised MWCNTs. Structure-property-relations were studied by means of spectroscopic and microscopic methods, X-ray scattering techniques, thermal analysis, tensile testing and modelling of the reinforcement effect of the MWCNT materials.

From the results it could be derived that due to different length and primary agglomerate structure of the MWCNT materials, their primary agglomerates exhibit different effective interaction radii which in turn lead to different percolation thresholds and reinforcement efficiency within the iPP-MA matrix. An influence caused by functional groups at the MWCNT surface induced by the reactive ball milling process was negligible with respect to better MWCNT dispersion or improved interactions between iPP-MA/MWCNT. Furthermore, it was found that the evolved crystalline morphology of the iPP-MA as a result of the presence of the MWCNTs and also due to the applied compression and injection moulding conditions had a significant impact on the isotropic as well as the anisotropic mechanical behaviour of the composites. In this regard the influence of the MWCNT structural characteristics and MWCNT content came second. The state of MWCNT macroscale dispersion mainly stemmed from the size of the primary agglomerates prior to the melt mixing process and determined the ductility of the composites, whereas the stiffness primarily resulted from the MWCNT structural characteristics. High MWCNT contents led to a decrease in the anisotropy of the mechanical behaviour.

In summary, it could be shown that the MWCNT structure as well as the conditions during composite processing significantly determine the structure-property-relations in semicrystalline thermoplastic/MWCNT composites.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
1 Einleitung	4
2 Zielstellung und Vorgehensweise	6
3 Grundlagen und Stand des Wissens	8
3.1 Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Füllstoffe für Polymere	8
3.1.1 Einfluss der Struktur einzelner CNTs auf deren Eigenschaften	8
3.1.2 Agglomeratstruktur von CNTs	9
3.1.3 Allgemeines zur Behandlung und Modifizierung von CNTs	11
3.1.4 Kugelmahlen als Verfahren zur gezielten Modifizierung von CNTs	11
3.1.5 Einsatz von CNTs als Füllstoff	13
3.2 Herstellung und Verarbeitung von Polymer/CNT-Kompositen	15
3.3 Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen: Charakterisierung und Beeinflussung	18
3.3.1 Morphologie: CNT-Dispergierzustand	18
3.3.2 Elektrisches und rheologisches Perkolationsverhalten	21
3.3.3 Mechanisches Verhalten	24
3.3.4 Modellierung der Verstärkungswirkung von CNTs	26
3.4 Isotaktisches Polypropylen (iPP) als semikristallines Matrixmaterial	28
3.4.1 Eigenschaften und Verwendung	28
3.4.2 Kristallisationsverhalten und kristalline Morphologie	30
3.4.3 iPP-MSA als Phasenvermittler in iPP-basierten/CNT-Kompositen	33
4 Experimentelles	35
4.1 Materialien	35
4.1.1 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs)	35
4.1.2 Semikristalliner Thermoplast: iPP-MSA	36
4.2 Kompositherstellung und -verarbeitung	36
4.2.1 Schmelzemischen der iPP-MSA/MWCNT-Komposite	36
4.2.2 Weiterverarbeitung der iPP-MSA/MWCNT-Komposite mittels Heißpressen und Spritzguss	37
4.3 Charakterisierung der MWCNT-Materialien und der Komposite	37
4.3.1 Spektroskopische Methoden	37
Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	37
Infrarot-Spektroskopie (IR)	38
Raman-Spektroskopie	38
4.3.2 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)	39

4.3.3	Thermische Analyse	40
	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	40
	Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)	41
4.3.4	Licht- und Elektronenmikroskopie	42
	Lichtmikroskopie (LiMi)	42
	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	43
	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	43
4.3.5	Elektrische Volumenleitfähigkeit	44
4.3.6	Schmelzerheologie	44
4.3.7	Untersuchungen zum mechanischen Verhalten	45
	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	45
	Uniaxialer Zugversuch	45
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Charakterisierung der MWCNT-Materialien	47
5.2	Überprüfung der kovalenten Bindung MSA-NH ₂	51
5.3	Morphologie der iPP-MSA/MWCNT-Komposite	52
	5.3.1 MWCNT-Dispergierzustand	52
	5.3.2 Kristalline Morphologie des iPP-MSAs	55
5.4	Perkolationsverhalten und Netzwerkbildung	61
	5.4.1 Rheologisches Perkolationsverhalten	61
	5.4.2 Elektrische Volumenleitfähigkeit	64
5.5	Isotropes mechanisches Verhalten	67
	5.5.1 Uniaxialer Zugversuch	67
	5.5.2 Verstärkungswirkung der MWCNT-Materialien	72
5.6	Richtungsabhängige Eigenschaften	75
	5.6.1 Kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix	76
	5.6.2 Morphologieorientierung	80
	5.6.3 Anisotropes mechanisches Verhalten	84
6	Zusammenfassung	92
7	Ausblick	96
	Literaturverzeichnis	97
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	cviii
	Anhang	cix
	Danksagung	cxiii
	Erklärung	cxiv
	Lebenslauf	cxv
	Veröffentlichungen	cxvii

1 Einleitung

Seit jeher nutzt der Mensch die Herstellung sogenannter Komposite, also die Vereinigung verschiedener Materialien zu einem neuen Werkstoff, mit dem Ziel die positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten im Gesamtsystem zu erhalten und darüber hinaus neue, nur dem Komposit eigene Eigenschaften zu etablieren. Insbesondere polymerbasierte Nanokomposite nehmen bei der Entwicklung multifunktionaler Werkstoffe für Hochleistungsanwendungen seit vielen Jahren eine Vorreiterrolle ein und bilden ein selbstständiges, kontinuierlich wachsendes Forschungsfeld, angetrieben durch neue technische Anforderungen, aber auch durch gesellschaftliche Belange. Gegenüber Makro- und Mikrokompositen, in denen die Dimensionen der sich ausbildenden Struktureinheiten und enthaltenen Füllpartikel im mm- bzw. μm -Bereich liegen, besitzen Nanokomposite strukturelle Abmessungen im nm-Bereich, was in sehr spezifischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen resultiert, welche in ihrer Art von Makro- und Mikrokompositen her nicht bekannt sind. Dies beruht zum einen auf der typischerweise sehr komplexen, sich über mehrere Längenskalen erstreckende Morphologie von Nanokompositen, welche die Geometrie und den Dispergierzustand der eingebrachten Nanopartikel, die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Matrixmaterial und Füllstoff, die Ausbildung einer Grenzflächenschicht mit von dem übrigen Matrixmaterial verschiedenen Eigenschaften und die Bildung von Überstrukturen beinhaltet. Zum anderen besitzen Nanopartikel ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis, wodurch die Oberflächeneigenschaften in ihrer Wirkung mehr und mehr dominieren.

Aufgrund ihres herausragenden Eigenschaftsprofils rangieren unter den Nanopartikeln die Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNTs) seit ihrer Synthetisierbarkeit in für ihren Einsatz relevanten Maßstäben [1] als multifunktionaler nanoskaliger Füllstoff für Polymerbasierte Komposite ganz vorne. CNTs zeichnen sich durch ein sehr großes Aspektverhältnis von bis zu >1000 sowie eine exzellente elektrische Leitfähigkeit von 10^2 - 10^6 S/cm aus [2], weswegen bereits für sehr geringe Füllgehalte elektrisch leitfähige Komposite erzielt werden [3]. Zudem eignen sich CNTs wegen ihrer geringen Dichte von $0,8$ - $1,8$ g/cm³ [2], extrem hoher Steifigkeit von bis zu 1 TPa und Zugfestigkeit von bis zu 10 - 500 GPa [4, 5] zur mechanischen Verstärkung von Polymeren. Polymer/CNT-Komposite finden bereits Anwendung z.B. in Sportartikeln, im Leichtbau, als Flammenschutz, für die antistatische Ausrüstung, die elektromagnetische Abschirmung sowie als Antifoulingmittel. Aus industrieller Sicht stehen die Verfügbarkeit von CNTs mit kontrollierbaren Eigenschaften als auch eine einfache Integration der Kompositherstellung und -verarbeitung in bestehende Prozessketten für die Anwendung von CNTs im Vordergrund.

Der erfolgreiche Einsatz von CNTs als Füllstoff und damit verbunden die gezielte Einstellung gewünschter Compositeigenschaften setzt ein umfassendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen den Faktoren, die zu einer bestimmten Kompositmorphologie beitragen, und den sich daraus ergebenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Komposit voraus. Daher wur-

de in den letzten Jahren intensiv das Dispergierverhalten von CNTs in Polymeren und damit verbunden die Ausbildung von CNT-Netzwerkstrukturen sowie die Verstärkungswirkung von CNTs in Polymer-basierten Matrixmaterialien untersucht. Aktuelle Arbeiten zum elektrischen Perkulationsverhalten von CNTs in Polymeren zeigen, dass zur Ausbildung eines elektrisch leitfähigen CNT-Netzwerkes nicht zwingend dispergierte CNTs erforderlich sind, sondern dass vielmehr geringe Anteile agglomerierter CNTs die elektrischen Eigenschaften der Komposite sogar verbessern [6]. Daneben beeinflusst das Aspektverhältnis der CNTs, also das Verhältnis aus CNT-Länge zu -Durchmesser, die elektrischen Compositeigenschaften maßgeblich [3, 6, 7]. Auch die Verstärkung einer Polymermatrix durch CNTs hängt wesentlich vom CNT-Dispergierzustand und dem Aspektverhältnis der CNTs ab [4, 8]. So verringert sich die zur Lastübertragung zwischen Polymer/CNT verfügbare Grenzfläche mit steigendem Anteil an agglomeriert vorliegenden CNTs; ebenso ist die Verstärkungswirkung von CNTs umso höher, je größer das CNT-Aspektverhältnis ist [9, 10].

Diese zeigt bereits, dass die Anforderungen an den CNT-Dispergierzustand bezogen auf elektrische Leitfähigkeit und Verstärkung von Polymer/CNT-Kompositen unterschiedlich sein können. Viele Arbeiten beschränken sich jedoch auf die Untersuchung von entweder der CNT-Netzwerkbildung oder der Verstärkungswirkung von CNTs bezogen auf den CNT-Dispergierzustand und der Stärke der Lastübertragung Polymer/CNT. Selten lassen sich zusammenhängende Betrachtungen angefangen bei den CNT-Charakteristika, über die Beschreibung der Kompositmorphologie bis hin zur Charakterisierung des Perkulations- und mechanischen Verhaltens der Komposite für industriell relevante Verarbeitungsbedingungen finden.

Eine besondere Stellung nehmen in diesem Zusammenhang semikristalline Polymere als Matrixmaterialien in CNT-basierten Kompositen ein. Es ist bekannt, dass die Gegenwart von CNTs in Änderungen des Kristallisationsverhaltens und der kristallinen Morphologie von semikristallinen Polymeren resultiert [11] und dass die kristalline Morphologie das mechanische Verhalten von semikristallinen Polymeren beeinflusst.

Vor diesem Hintergrund steht das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in semikristallinen Thermoplast/CNT-Kompositen, die unter technisch relevanten Bedingungen hergestellt und verarbeitet wurden, im Fokus der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit liefert zunächst Kapitel 2 eine Beschreibung der Zielstellung und experimentellen Vorgehensweise. In Kapitel 3 wird der derzeitige Stand der Forschung vorgestellt. Es wird auf die Struktur und Eigenschaften von CNTs hinsichtlich ihrer Verwendung als Füllstoffe in Polymer-basierten Kompositen eingegangen. Weiterhin wird ein Überblick zur Charakterisierung und Beeinflussung der Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen im Hinblick auf die Kompositherstellung und -verarbeitung, die Morphologie sowie das Perkulations- und mechanische Verhalten gegeben. Ferner werden die Eigenschaften und die Verwendung von isotaktischem Polypropylen (iPP) als ein wichtiger Vertreter für semikristalline Matrixmaterialien vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden in Kapitel 4. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zur Charakterisierung der eingesetzten MWCNTs sowie der Untersuchungen zur Morphologie, dem Perkulations- und mechanischen Verhalten von iPP-basierten/MWCNT-Kompositen beschrieben und diskutiert. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse zusammen und schließlich gibt Kapitel 7 einen Ausblick auf weiterführende Untersuchungen.

2 Zielstellung und Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit werden der Einfluss der Struktur und chemischen Oberflächeneigenschaften von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) sowie der Verarbeitungsbedingungen beim Heißpressen und Spritzgießen auf die Morphologie, das Perkulations- und mechanische Verhalten von schmelzegemischten semikristallinen Thermoplast/MWCNT-Kompositen untersucht.

Für die Kompositherstellung wurden verschiedene Füllgehalte unterschiedlich modifizierter MWCNT-Materialien mit einem Maleinsäureanhydrid-gepfropften isotaktischen Polypropylen (iPP-MSA) mittels Extrusion schmelzegemischt. Die unterschiedlichen Charakteristika der eingesetzten MWCNT-Materialien hinsichtlich ihrer Länge, der Struktur ihrer Primäraggregate sowie der Präsenz von funktionellen Gruppen an der MWCNT-Oberfläche resultierte aus der durch den Hersteller vorgenommenen Modifizierung des eingesetzten MWCNT-Ausgangsmaterials: unbehandelt, kugelmahlen sowie während des Kugelmahlprozesses NH_2 -funktionalisiert. Die Verarbeitung des reinen iPP-MSAs und der Komposite erfolgte mittels Heißpressen und Spritzguss, wobei jeweils mit zwei verschiedenen Temperaturen und im Falle des Spritzgießens zudem mit zwei Einspritzgeschwindigkeiten gearbeitet wurde.

Abb. 2.1 zeigt schematisch die unterschiedlichen MWCNT-Charakteristika und Verarbeitungsbedingungen, deren Einfluss auf die Morphologie sowie das Perkulations- und mechanische Verhalten der iPP-MSA/MWCNT-Komposite untersucht werden soll. Es wird nur ein iPP-MSA als Matrixmaterial eingesetzt, so dass die iPP-MSA-Matrix als konstant angesehen werden kann.

Somit ergeben sich folgende zu untersuchende Fragestellungen:

- Wie wirkt sich die Modifizierung der MWCNTs auf deren Charakteristika Länge, Primäragglomeratstruktur und chemische Oberflächeneigenschaften aus?
- Welchen Einfluss haben die zu erwartenden unterschiedlichen MWCNT-Charakteristika auf den MWCNT-Dispergierzustand in den Kompositen?
- Wie wird das Perkulationsverhalten der Komposite durch die MWCNT-Charakteristika und/oder den MWCNT-Dispergierzustand beeinflusst?
- Ändert sich die kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix aufgrund der unterschiedlichen MWCNT-Charakteristika?
- Wie groß ist der Einfluss welcher MWCNT-Charakteristika auf das mechanische Verhalten der Komposite?
- Wie wirken sich die unterschiedlichen Verarbeitungsmethoden und -bedingungen auf die kristalline Morphologie und die mechanischen Eigenschaften des reinen iPP-MSAs sowie der Komposite aus?

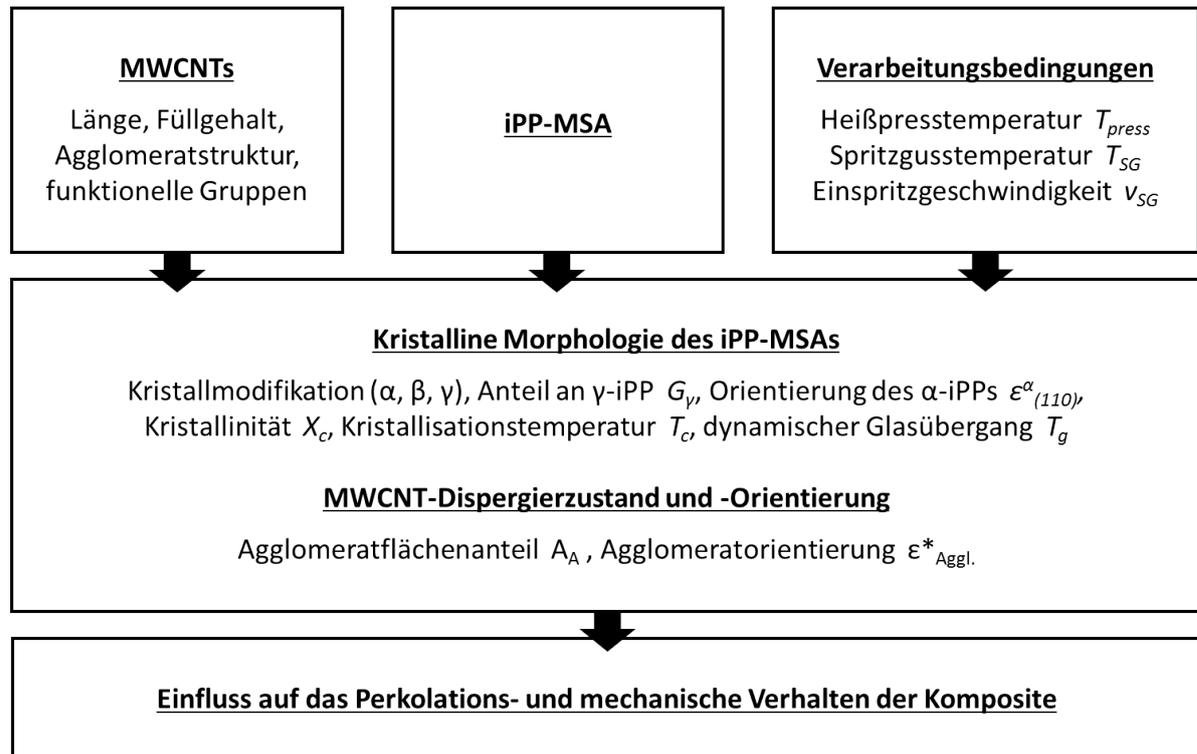


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der untersuchten Einflussfaktoren, die sich aus den Charakteristika der MWCNT-Materialien sowie den Bedingungen bei der Kompositverarbeitung ergeben, hinsichtlich der Morphologie als auch des Perkolations- und mechanischen Verhaltens der iPP-MSA/MWCNT-Komposite.

Die experimentelle Vorgehensweise umfasst eine ausführliche Charakterisierung der unterschiedlichen pulverförmigen MWCNT-Materialien mittels mikroskopischer und spektroskopischer Methoden sowie mittels Thermogravimetrischer Analyse. Die Kompositmorphologie wurde bezogen auf den MWCNT-Dispergierzustand mittels Mikroskopie auf verschiedenen Längenskalen untersucht; ferner erfolgte die Charakterisierung der kristallinen Morphologie des iPP-MSAs mittels Weitwinkelröntgenstreuung und Differenzial Scanning Kalorimetrie. Das Perkolationsverhalten wurde anhand von elektrischen Volumenwiderstands- und schmelzerheologischen Messungen analysiert. Uniaxiale Zugversuche dienten zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens.

Es sollen die MWCNT-Charakteristika und die Kompositmorphologie, wie sie sich aus der Zugabe der unterschiedlichen MWCNT-Materialien sowie der Verarbeitungsbedingungen ergibt, in Korrelation zum Perkolations- und mechanischen Verhalten der iPP-MSA/MWCNT-Komposite gesetzt werden, um auf diese Weise zum grundlegenden Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in semikristallinen Thermoplast/MWCNT-Komposite beizutragen.

3 Grundlagen und Stand des Wissens

3.1 Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Füllstoffe für Polymere

3.1.1 Einfluss der Struktur einzelner CNTs auf deren Eigenschaften

Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNTs) sind eindimensionale aus Kohlenstoff bestehende Partikel. Es existieren prinzipiell zwei unterschiedliche CNT-Typen: einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs), die, formal gesehen, aus einer zu einem nahtlosen Zylinder aufgerollten Graphenschicht bestehen und durch halbe Fullerenkappen abgeschlossen sind, sowie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs), die aus mehreren solcher konzentrisch angeordneten Graphenzylinder aufgebaut sind (siehe Abb. 3.1, links). Als spezielle Variante der MWCNTs können die sogenannten doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. doublewalled carbon nanotubes, DWCNTs) angesehen werden.

Je nach Anordnung der C-Atome entlang des CNT-Umfanges lassen sich drei CNT-Chiralitäten unterscheiden (siehe Abb. 3.1, rechts): sesselförmig (engl. armchair), zickzack (engl. zigzag) sowie chiral (engl. chiral) [12].

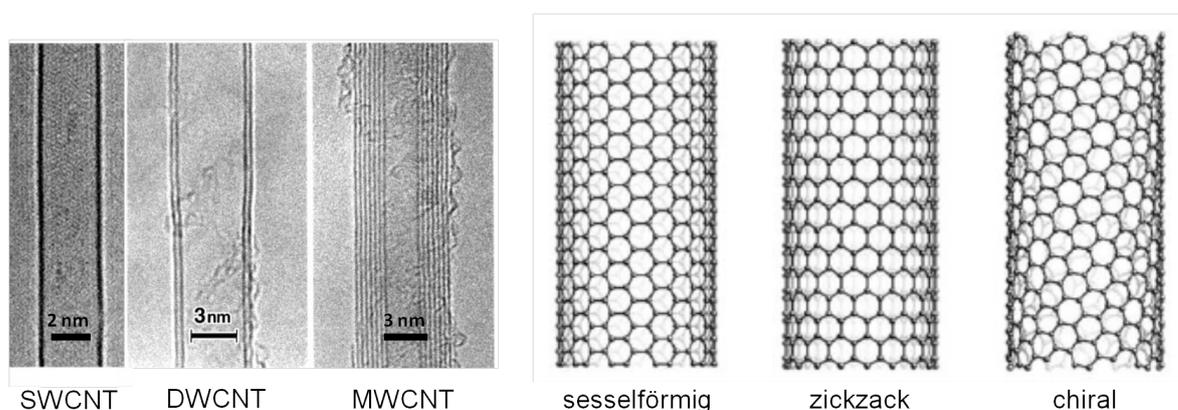


Abbildung 3.1: TEM-Aufnahmen von jeweils einer SWCNT, DWCNT und MWCNT (links, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier entnommen aus [13, 14]) sowie schematische Darstellung der möglichen Aufrollvarianten einer Graphenschicht zu einer CNT und die sich daraus ergebenden Chiralitäten (rechts, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier entnommen aus [14]).

Verglichen mit Graphit weisen CNTs eine um Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit auf. Ähnlich verhält es sich mit der Wärmeleitfähigkeit. Die Besonderheit der elektronischen Eigenschaften von CNTs gegenüber denen des Graphits liegt jedoch nicht nur in den höheren Leitfähigkeitswerten begründet, sondern vor allem in ihrem 1-dimensionalen Charakter. Ebenfalls bekannt ist, dass CNTs im Vergleich zu metallischen Werkstoffen einzigartige mechanische Eigenschaften bei sehr geringer Dichte aufweisen. CNTs besitzen eine große Flexibilität, eine

sehr hohe Zugfestigkeit (SWCNT: 150–180 GPa, MWCNT: 11–63 GPa) und Steifigkeiten von bis zu 1 TPa [15, 16]. Ferner sind Kohlenstoffnanoröhren gebogene und verschlaufte Gebilde mit im gestreckten Zustand Längen-Durchmesser-Verhältnissen (Aspektverhältnissen) l/D von typischerweise 300–1000 und Durchmessern von 0,4–3 nm für SWCNTs und 10-bis mehrere 100 nm für MWCNTs [15, 17]. Zudem sind CNTs im Vakuum thermisch stabil bis 2800 °C [18].

Die bemerkenswerten mechanischen und Transporteigenschaften von CNTs setzen eine defektfreie Struktur voraus. Die großen Diskrepanzen zwischen theoretisch vorhergesagten und tatsächlich gemessenen Eigenschaften führten allerdings zu der Schlussfolgerung, dass CNTs nicht die perfekten und absolut defektfreien Gebilde sind, als die sie zunächst angesehen wurden [19]. Vielmehr existiert eine große Anzahl an Defektstrukturen [20, 21], deren Präsenz das CNT-Gitter stören und sich damit insbesondere auf die elektronischen und mechanischen Eigenschaften der CNTs auswirken [19, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Defekte in CNTs bilden sich entweder schon während der Synthese, werden durch Spannungen in das C-Gitter oder durch Nachbehandlung bewusst oder ungewollt eingebracht. Typischerweise treten diese Defekte seltener entlang der Röhrenachse als vielmehr an ihren Endkappen auf [20, 21].

Ausschlaggebend für die Struktur und Eigenschaften von CNTs sind die bei ihrer Synthese gewählten Parameter. Als die drei Hauptverfahren zur CNT-Synthese sind die Bogenentladung (engl. arc discharge), die Laserverdampfung (engl. laser ablation) und die chemische Dampfphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) bekannt. So können mittels Bogenentladung große Mengen unreiner CNTs hergestellt werden, während die Laserverdampfung die Synthese hochreiner, ausgerichteter SWCNTs mit einer engen Durchmesser-Verteilung ermöglicht, da eine größere Kontrolle über die Wachstumsbedingungen der CNTs besteht [28]. Die CVD ist derzeit die am weitverbreitetste Methode, die vor allem industriell genutzt wird, denn sie besitzt ein vergleichsweise günstiges Verhältnis von Ausbeute/Herstellungskosten [17]. Zudem stellt die CVD ein relativ einfaches Verfahren zur CNT-Synthese dar; dem stehen allerdings eine höhere Defektdichte, ein höherer Grad an Verunreinigungen und eine größere Durchmesser-Verteilung im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren gegenüber [29].

3.1.2 Agglomeratstruktur von CNTs

Zur Herstellung von Polymer/CNT-Kompositen kommen für gewöhnlich größere Mengen an CNTs in Pulverform zum Einsatz. Im Pulver liegen die CNTs agglomeriert oder zumindest gebündelt vor. Folglich spielen neben den Eigenschaften einzelner CNTs ihre Agglomeratstruktur hinsichtlich der Kompositherstellung und -eigenschaften eine wesentliche Rolle. Zur Struktur von CNT-Agglomeraten zählen die Packungs-/Schüttdichte, die Agglomeratstärke sowie die generelle Erscheinung, welche die Geometrie der Agglomerate und die Form ihrer Randbereiche einschließt. Angaben zur Schüttdichte von Agglomeraten stammen meist von den CNT-Herstellern selbst, siehe Tab. 3.1), und liegt zwischen 28-170 kg/m³ für unbehandelte MWCNTs (zumindest sind keine weiteren Behandlungsschritte bekannt) [30]. Eine zusätzliche Behandlung oder Modifizierung von CNTs führt meist zu einer Erhöhung der Schüttdichte [31]. Experimentelle Abschätzungen der Agglomeratstärke anhand von AFM- und REM-Untersuchungen ergaben einen um ca. die Hälfte geringeren E-Modul für CNT-Agglomerate verglichen mit dem einzelner CNTs [32]. Anhand des Verdichtungsverhaltens von CNT-Agglomeraten konnte

Tabelle 3.1: Auswahl an kommerziell erhältlichen MWCNT-Produkten mit Angaben zu Reinheit, Synthese, Liefermengen und -preisen [30, 31, 33].

	Graphistrength [®] C100 ^(a)	Baytubes [®] C150P ^(b)	FutureCarbon CNT-MW-K ^(c)	Nanocyl TM NC7000 ^(d)
Synthese	CVD	CVD	—	CVD
Durchmesser [nm]	10-15	5-20	15	9,5
Länge [µm]	0,1-10	1-10	—	1,5
Reinheit [%]	> 90 %	> 95 %	> 90 %	> 90 %
Oberfläche [m ² /g]	—	—	250	250-300
Schüttdichte (EN DIN 60) [kg/m ³]	50-150	120-170	28	66
Agglomeratgröße [mm]	0,2-0,5	0,1-1	—	>0,6
Preis/Einheit (auf Anfrage 2010)	—	130 Euro/250 g	—	100 Euro/2 kg

^(a) Arkema, Colombes, France^(b) Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany^(c) FutureCarbon GmbH, Bayreuth, Germany^(d) Nanocyl S.A., Sambreville, Belgium

deren Stärke, angegeben durch ihre Bruchfestigkeit, mit ihrer Dichte korreliert werden [34]. Die Agglomeratstärke war umso höher, je dichter gepackt die CNTs waren. Dies ließ sich aufgrund stärkerer *van der Waals*-Kräfte zwischen den CNTs und den damit erforderlichen höheren Kräften zum Brechen der Agglomerate begründen. In diesem Zusammenhang wurde auch auf eine geringe Festigkeit zwischen den Agglomeraten untereinander im Vergleich zur internen Agglomeratstärke und damit auf das Abgleiten von Agglomeraten unter Belastung eingegangen. Die Form von CNT-Agglomeraten wurde mittels optischer Partikelanalyse als nahezu rund, oval oder viereckig, wenn die CNTs parallel zueinander angeordnet vorlagen, beschrieben, je nachdem um welches CNT-Produkt es sich handelte oder welche Syntheseparameter eingestellt wurden [35].

REM-Aufnahmen von industriell verfügbaren MWCNTs zeigten unterschiedliche Agglomeratstrukturen, welche als *"bird nest structure"* oder *"combed yarn structure"* beschrieben wurden [30]. Die erhöhte Schüttdichte von kugelmahlenden MWCNTs im Vergleich zu unbehandelten MWCNTs resultierte in ihrer schlechteren Dispergierbarkeit in sowohl einer wässrigen Natriumdodecylbenzolsulfonat-Lösung als auch in einer PC-Matrix schmelzegemischter PC/MWCNT-Komposite und damit in einer höheren elektrischen Perkolationsschwelle in diesen PC/MWCNT-Kompositen [31]. Gleiches ergab sich aus Untersuchungen zu CNTs, welche auf unterschiedliche Weise synthetisiert und mittels Schmelzemischen in ein PA 6.6 eingebracht wurden [35]. Allerdings variierten hier neben der Agglomeratdichte weitere CNT-Charakteristika u.a. Durchmesser, Verschlaufungen und Agglomeratform. Theoretische Überlegungen zum Einfluss von CNT-Dispergierzustand und *entanglement*-Dichte auf das elektrische Perkulationsverhalten von CNTs in einer Polymermatrix erlaubten ebenfalls den Schluss, dass dichter gepackte Agglomerate zu einer höheren Perkolationsschwelle führen [36].

Es ist demzufolge zu erwarten, dass die elektrischen und auch die mechanischen Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen neben den Eigenschaften einzelner CNTs auch von der Struktur der CNT-Agglomerate abhängen.

3.1.3 Allgemeines zur Behandlung und Modifizierung von CNTs

Insbesondere großtechnisch synthetisierte CNT-Materialien weisen Unreinheiten in Form von amorphem Kohlenstoff und Katalysatorrückständen auf [37]. Unreinheiten beeinflussen maßgeblich die CNT-Eigenschaften und können auch die Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen beeinträchtigen. Aus diesem Grund sind spezielle Reinigungsmethoden entwickelt worden, die jedoch häufig zur Schädigung der CNT-Struktur führen. Zur Entfernung von metallischen Verunreinigungen werden üblicherweise stark oxidierende Verfahren oder Säurebehandlung eingesetzt, welche Defekte im CNT-Gitter induzieren [38]. Amorpher C wird meistens durch Temperaturbehandlung entfernt. Dies bietet den Vorteil, dass bei hohen Temperaturen von $>1000\text{ °C}$ gleichzeitig Defekte im CNT-Gitter ausheilen können [17].

Das Modifizieren von CNTs dient häufig auch zur gezielten Veränderung der CNT-Eigenschaften. Hierzu zählen neben strukturellen Änderungen wie CNT-Kürzung, dem Öffnen der CNT-Endkappen sowie der Selektion hinsichtlich einer engeren Längen- und Durchmesser-Verteilung auch alle chemischen Behandlungen, welche zu nicht-kovalenter und kovalenter Funktionalisierung von CNTs führen.

Die Funktionalisierung von CNTs umfasst sowohl chemische als auch physikalische Verfahren. Zu den chemischen Methoden gehören das kovalente Anbinden funktioneller Gruppen sowie das Pfropfen ganzer Moleküle an CNTs. Dies geht meistens mit einer Beeinträchtigung der sp^2 -Elektronenstruktur der CNTs einher [39]. Dafür wurden durch chemische Funktionalisierung die Dispergierbarkeit von CNTs in Polymeren und auch die Effektivität der Lastübertragung von der Polymermatrix auf die CNTs erhöht [2, 40]. Physikalische Methoden sind nicht-kovalenter Natur und beruhen auf den Wechselwirkungen zwischen Polymer/CNT. Es werden Moleküle auf der CNT-Oberfläche adsorbiert oder es schlaufen sich genügend große Kettenmoleküle um die CNTs herum (engl. wrapping) [39, 41]. Der Vorteil liegt darin, dass die CNT-Gitterstruktur nicht zerstört wird und dadurch die elektronischen und mechanischen Eigenschaften der CNTs intakt bleiben.

3.1.4 Kugelmahlen als Verfahren zur gezielten Modifizierung von CNTs

Kugelmahlen stellt eine geeignete Methode zur Modifizierung von CNTs dar, weil es sowohl zur Kürzung als auch zur Funktionalisierung von CNTs oder gleichzeitig beidem eingesetzt werden kann. Es ist zudem relativ unkompliziert, schnell und auf Industriemaßstäbe übertragbar. Der Kugelmahlprozess ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. In einer rotierenden Trommel werden die CNTs mit Hilfe von z.B. Stahlkugeln gemahlen. In mehreren Untersuchungsreihen wurde gezeigt, dass die Mahlintensität, repräsentiert durch die Rotationsgeschwindigkeit der Trommel und die Mahldauer, den größten Einfluss auf Änderungen in der CNT-Struktur und der Erzeugung funktioneller Gruppen an der CNT-Oberfläche ausüben [42, 43, 44]. So nahm der Grad an strukturellen Veränderungen von nahezu intakten MWCNTs über offene Endkappen und vereinzelt Defekten bis zu stark geschädigten MWCNTs mit hohem Anteil an amorphem C mit steigender Mahlintensität zu [42]. Ferner wurden die CNTs umso stärker gekürzt, je länger das Mahlen andauerte [44]. Die strukturellen Änderungen, offene Endkappen und CNT-Kürzung, treten bevorzugt an Defekten im C-Gitter auf, da hier weniger Energie zum Aufbrechen der C-C-Bindungen erforderlich ist [45].

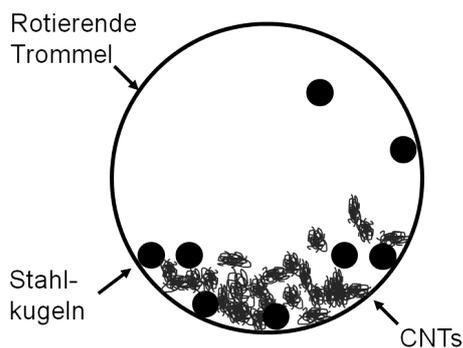


Abbildung 3.2: Prinzip des Kugelmahlens.

Weitere Prozessparameter, die die Eigenschaften der gemahlene CNTs beeinflussen, sind Kugelgröße und -gewicht, das Verhältnis von Kugelanzahl zur Menge des eingelegten CNT-Pulvers sowie die Atmosphäre (Luft, Ar, N₂, u.a.) unter der gearbeitet wird [42]. Ebenso zeigte sich, dass neben den gewählten Prozessparametern auch die Charakteristika der CNT-Ausgangsmaterialien, wie z.B. ihre *entanglement*-Dichte, zu unterschiedlich ausgeprägten strukturellen Änderungen, u.a. Anteil an amorphem Kohlenstoff, Defektdichte und Kürzung, führten [42, 44, 45, 46]. Neben dem Kürzen von CNTs führt Kugelmahlen auch zu

kleineren Primäragglomeraten und einer kompakteren Agglomeratstruktur, wie anhand von Messungen der Agglomeratgröße und der spezifischen Oberfläche belegt wurde [46]. Generell kann der Mahlmechanismus wie folgt beschrieben werden: Mit zunehmender Mahldauer verringert sich zunächst die mittlere Agglomeratgröße. Ab einer bestimmten Mahldauer stellt sich jedoch eine Balance zwischen Agglomeratzerteilung und Re-Agglomeration ein. Je länger gemahlen wird, desto stärker werden die Agglomerate kompaktiert, was sich in geringeren Werten ihrer spezifischen Oberfläche widerspiegelt. Überdies führte Trockenmahlen zu stärker kompaktierten Agglomeraten als Nassmahlen mit Wasser oder Ethanol als Medium [45]. Der Einsatz von Mahladditiven oder -medien kann einerseits die Mahlwirkung erhöhen und andererseits die Re-Agglomeration vermindern. Ebenso resultierte Nassmahlen in einer effektiveren CNT-Kürzung und in zahlreicheren geöffneten Endkappen als entsprechendes Trockenmahlen in Luft oder Ammoniakatmosphäre [45].

Die Funktionalisierung von CNTs während des Kugelmahlprozesses (engl. reactive milling, chemo-mechanical functionalisation) erfolgt entweder durch Zugabe der zu reagierenden Stoffe als Pulver oder durch Einleiten eines entsprechenden Gases als Reaktionspartner. Im Allgemeinen werden in einem ersten Schritt funktionelle Gruppen an der CNT-Oberfläche erzeugt, welche in nachfolgenden chemischen Reaktionen zum gewünschten *grafting*-Produkt umgesetzt werden. Die Anbindung funktioneller Gruppen an CNTs geschieht bevorzugt an Defekten im CNT-Gitter, da diese chemisch reaktiver sind als intakte C-6er-Ringe [20, 43, 47]. Hierbei findet die Reaktion vor allem an stark gekrümmten Bereichen, wie z.B. den CNT-Endkappen oder auch an schon vorhandenen Gitterdefekten statt, da beide eine höhere chemische Reaktivität besitzen [20, 21]. Weiterhin werden durch das Kugelmahlen zusätzliche Gitterdefekte induziert, die ebenfalls als Angriffspunkt dienen [43]. Unabhängig von der gezielten Erzeugung funktioneller Gruppen wurde beobachtet, dass sich während des Kugelmahlens stets O-haltige Gruppen an den CNTs bilden [44, 45, 46].

Einen besonderen Stellenwert nimmt das Funktionalisieren mit N-haltigen Verbindungen ein, da sich an die so gebildeten Derivate eine Vielzahl von Substanzen an CNTs binden lassen, deren Einsatzpotential zahlreiche unterschiedliche Anwendungen umfasst, u.a. bietet sich so eine Möglichkeit die Wechselwirkungen in Polymer/CNT-Kompositen zu steuern. So wurden durch in-situ Funktionalisierung in Gegenwart von Ammoniumbicarbonat (NH₄HCO₃) die elektrischen Eigenschaften von CNTs derart modifiziert, dass eine Wandlung vom p- zum n-Typ Halbleiter er-

reicht wurde, da N als Elektronendonator wirkt [43]. Gleichzeitig wurde eine stärkere Kürzung der CNTs durch die Zugabe des Ammoniumsalzes beobachtet, da dieses zusätzlich abrasiv wirkt. Durch Kugelmahlen von MWCNTs in Ammoniakatmosphäre (NH_3) wurden $-\text{NH}_2$ und $-\text{CONH}_2$ Gruppen an den MWCNTs erzeugt [47]. Neben der erhöhten Reaktivität von Defektstellen spielt die Temperatur, die durch den Energieeintrag beim Mahlen erzielt wird, eine entscheidende Rolle beim Funktionalisieren. Durch den Druck der auftreffenden Kugeln erfolgt lokal ein hoher Energieeintrag in die C-C-Bindungen der CNTs. Dies kann zur Entstehung von *hotspots* führen, in denen es zu lokalen Temperaturspitzen kommt und dadurch die erforderliche Aktivierungsenergie zur Bildung funktioneller Gruppen an den C-Atomen des CNT-Gitters verringert ist [20]. Im Falle sehr hoher Mahlintensitäten wird sogar unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, um ein spontanes Entzünden zu verhindern [42]. Es hat sich gezeigt, dass sich sowohl kürzere als auch funktionalisierte CNTs besser in einer Polymermatrix dispergieren lassen [39, 48]. Kugelmahlen bietet sich für beide Dispergierstrategien an: CNT-Längenkürzung und -Funktionalisierung.

3.1.5 Einsatz von CNTs als Füllstoff

In Abschnitt 3.1.1 wurde eine Vielzahl von außergewöhnlichen Eigenschaften vorgestellt, durch die sich CNTs auszeichnen. Für viele Anwendungen ist das Anforderungsprofil an die eingesetzten Composite schon lange nicht mehr nur eine eindimensionale Fragestellung. So lässt sich in den letzten Jahren ein gestiegenes Interesse an Füllstoffen erkennen, die gleichzeitig mehrere Compositeigenschaften positiv beeinflussen und somit die Herstellung multifunktionaler Composite ermöglichen. Darüber hinaus erfordert die Auswahl eines geeigneten Füllstoffes neben seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften aus industrieller Sicht auch die Erfüllung des Spannungsdreieckes zwischen Preis/Verfügbarkeit des Füllstoffes - Kompositherstellung/Verarbeitung - Erzielung der gewünschten Compositeigenschaften.

Tabelle 3.2 beinhaltet eine Gegenüberstellung ausgewählter Eigenschaften von CNTs und konventioneller C-haltiger Füllstoffe wie Graphit, Kohlenstofffasern (engl. carbon fibres, CF) und Kohlenstoffnanofasern (engl. carbon nanofibres, CNF).

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung ausgewählter C-haltiger Füllstoffe und ihrer Eigenschaften. Werte zusammengestellt entsprechend [2, 5, 30, 49, 50, 51].

Füllstoff	Graphit	CF	CNF	CNT
Geometrie	sphärisch	Faser	Faser	faserartig
typ. Durchmesser	10–300 nm	5–8 μm	125–150 nm	1–20 nm
typ. Längen	-	bis 200 μm	50–100 μm	0,1–10 μm
Dichte [g/cm^3]	1,9–2,3	2,25	1,4–1,6	0,8–1,8
Elektr. Leitfähigkeit [S/cm]	4000 ^(a)	—	—	10^2 – 10^6
E-Modul [GPa]	1000 ^(a)	—	—	270–1400 ^(b)

^(a) in plane, ^(b) experimentelle Werte

Aus Sicht des Leichtbaus sind die Dichte und der Füllgehalt, welcher benötigt wird, um eine bestimmte Verstärkungswirkung zu erreichen, wesentliche Kriterien. Geht es darum elektrisch leitfähige Composite herzustellen, so spielen die elektrischen Eigenschaften des Füllstoffes sowie sein Aspektverhältnis eine wichtige Rolle. In den meisten Fällen liegt der Haupteinsatz von CNTs in der Kombination von mechanischer Verstärkung und elektrischer Leitfähigkeit

begründet. Des Weiteren eignen sich CNTs wegen ihrer exzellenten thermischen Leitfähigkeit als Flammschutzmittel [52] sowie aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung als Antifoulingmittel [53]. Als nachteilig wird häufig der hohe Preis von CNTs, verglichen mit anderen Füllstoffen, genannt. Hier sollte jedoch bedacht werden, dass z.B. zur Erzielung elektrischer Leitfähigkeit aufgrund ihres sehr hohen Aspektverhältnisses sehr geringe CNT-Füllgehalte notwendig sind. Typisch sind hier 0,01-5 Gew.% CNTs verglichen mit üblicherweise 10-50 Gew.% an Graphit oder CFs, um elektrisch leitfähige Polymerkomposite zu erhalten [2, 3, 54].

Der Zusammenhang zwischen ihrem enormen Aspektverhältnis l/D von bis zu >1000 und dem kritischen Volumenanteil Φ_p , ab dem sich ein leitfähiges CNT-CNT-Netzwerk ausbilden kann, ist in Abb. 3.3.a im Vergleich zu Graphit, CFs sowie CNFs als Füllstoff veranschaulicht. Die Abschätzung basiert auf den in Tab. 3.2 genannten typischen Durchmessern und Längen unter Verwendung nachstehender Gleichung 3.1 entsprechend der Perkolationstheorie (engl. continuum percolation theory) und für zufällig orientierte und ideal dispergierte Fasern mit $l/D \gg 1$ gilt [55]:

$$\Phi_p = 1/(2 \cdot \frac{l}{D}) \quad (3.1)$$

Ein weiterer Vorteil, den CNTs aufgrund ihrer Geometrie bieten, ist ihre extrem große Oberfläche. In Abb. 3.3.b ist für eine konstante Länge von $10 \mu\text{m}$, welche sich sowohl für CFs, CNFs als auch CNTs finden lässt, das Verhältnis der Füllstoffoberfläche zum -volumen OF/V über die jeweils typischen Durchmesser eines jeden der Füllstoffe aufgetragen. Angenommen die drei Füllmaterialien liegen alle ideal dispergiert vor, so wird deutlich, dass die interne Oberfläche bzw. die Grenzfläche im Komposit, an welcher Polymer und CNTs miteinander wechselwirken können, im Falle der CNTs drastisch aufgrund ihrer geringen Durchmesser zunimmt. Eine große Grenzfläche ist ein wesentliches Kriterium für eine hohe Verstärkungswirkung eines Füllstoffes, da die aufgenommene Last über die Grenzfläche von der im Allgemeinen weicheren Polymermatrix auf die steiferen Füllstoffe übertragen wird. Demzufolge kann im Vergleich zu den anderen C-haltigen Füllstoffen mit geringeren CNT-Füllgehalten eine Verstärkung der Polymermatrix erzielt werden [56, 57].

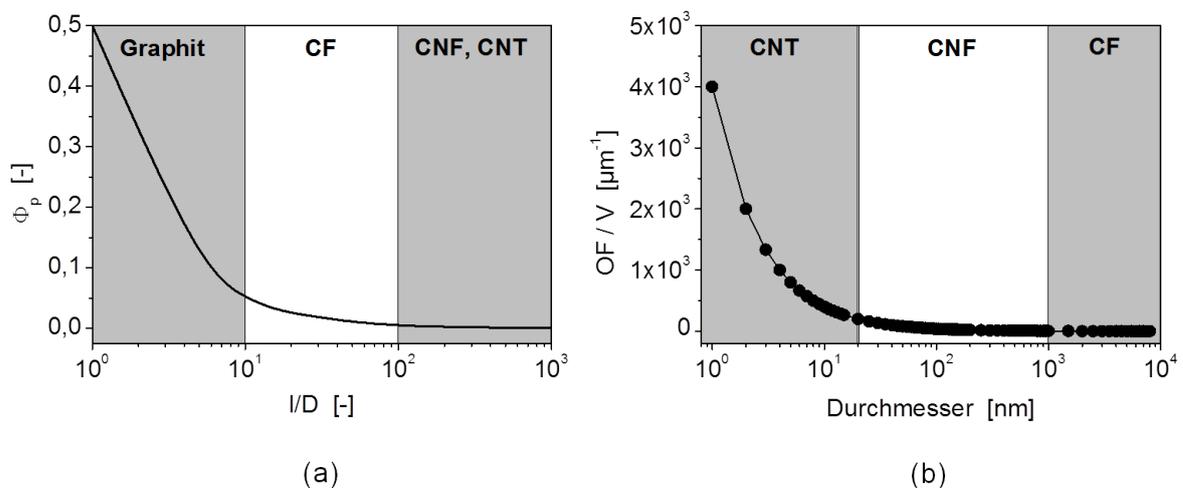


Abbildung 3.3: (a) Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis l/D und dem mittels Gl. 3.1 bestimmten theoretisch erforderlichen Volumenanteil zur elektrischen Perkolation Φ_p sowie (b) Oberflächen zu Volumenverhältnis OF/V für $l=10 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Durchmesser für verschiedene C-haltige Füllstoffe.

Darüber hinaus erhalten geringe Füllgehalte die Zähigkeit der Polymermatrix und sie sind zudem für die Verarbeitbarkeit der Kompositschmelze von Vorteil, welche durch hohe Füllgehalte aufgrund zunehmender Viskosität der Schmelze beeinträchtigt wird [57]. Aus alledem geht hervor, dass sich CNTs aufgrund ihres besonderen Eigenschaftsprofils zur Herstellung multifunktionaler Komposite sehr gut eignen.

3.2 Herstellung und Verarbeitung von Polymer/CNT-Kompositen

Für die Herstellung von Polymer/CNT-Kompositen gelten, wie auch bei Systemen mit konventionellen mikro- oder makroskopischen Füllstoffen, prinzipiell zwei Dinge: Zum einen bestimmt der CNT-Dispergierzustand die makroskopischen Kompositeigenschaften und zum anderen hängt die Lastübertragung von der Polymermatrix auf die CNTs von der Wechselwirkungsstärke an der Polymer/CNT-Grenzfläche ab. Daher zielen die meisten Herstellungsverfahren darauf ab, den CNT-Dispergierzustand zu verbessern, um damit gleichzeitig die interne Oberfläche für die Lastübertragung zu vergrößern und Fehlstellen, die zum frühzeitigen Versagen führen, zu minimieren. Generell kann das Einbringen von Nanopartikeln in eine Polymermatrix auf verschiedene Weise geschehen: Durch in-situ Erzeugung der Nanopartikel im Sol-Gel-Prozess, während der Polymersynthese sowie in den Poren polymerer Matrixmaterialien oder durch Zugabe der zuvor extern erzeugten Nanopartikel zur Polymermatrix [58]. Letztere Route trifft auf CNTs zu, da diese wegen der hohen zu ihrer Synthese erforderlichen Temperaturen zunächst separat erzeugt werden müssen, bevor sie mit Polymeren oder deren Monomerlösungen vermischt werden können.

Abbildung 3.4 fasst die vier Hauptstrategien zur Herstellung von Polymer/CNT-Kompositen zusammen: (I) in-situ Polymerisation, (II) Lösungsmischen, (III) Schmelzemischen und (IV) Pulvermischen. Es sind jeweils das Grundprinzip, die Strategien zur CNT-Dispergierung sowie die Vor- und Nachteile der jeweiligen Methode genannt. Nicht in der Grafik enthalten sind exotische Varianten zum Einbringen von CNTs in Polymere, welche aber anschließend im Text kurz vorgestellt werden. Sie stellen in der Literatur Einzelfälle dar und finden hier Erwähnung, weil die so hergestellten Komposite bemerkenswerte Eigenschaften aufweisen und teilweise Probleme der Methoden (I-IV) umgangen werden.

In-situ Polymerisation und **Lösungsmischen** gehen von einer CNT-Suspension aus. Es lassen sich im Allgemeinen sehr gute Ergebnisse hinsichtlich CNT-Dispergierzustand und Wechselwirkungen zwischen Polymer/CNT erzielen. Die in-situ Polymerisation eignet sich vor allem für Epoxide. Für die industrielle Herstellung und im Hinblick auf die Weiterverarbeitung der Komposite ist das **Schmelzemischen** der bevorzugte Weg zum Einbringen von CNTs in ein Polymer. Schmelzemischen eignet sich für *Upscaling*, umfasst wenige Arbeitsschritte und es lässt sich gut in bestehende Prozessketten integrieren. Allerdings handelt es sich hinsichtlich der CNT-Dispergierung verglichen mit (I) und (II) um eine weniger effektive Methode, welche zudem eine ausreichende Verarbeitbarkeit der Polymermatrix erfordert und dementsprechend vornehmlich zur Herstellung von Kompositen auf Basis thermoplastischer Polymere dient. Es existieren im Wesentlichen zwei Möglichkeiten durch Schmelzemischen Polymer/CNT-Komposite herzustellen (siehe Abb. 3.5):

(a) *Masterbatch-Verdünnung*: ein bereits vorgemischtes, hochgefülltes Komposit wird mit

	(I) In-situ Polymerisation	(II) Lösungsmischen	(III) Schmelzemischen	(IV) Pulvermischen
Prinzip	CNTs werden in flüssigem Monomer oder in Monomerlösung eingemischt und dispergiert; dem folgt die eigentliche Polymerisationsreaktion.	Mischen und Dispergieren der CNTs und des Polymers in geeignetem Lösungsmittel; Kompositfilm durch kontrolliertes Abdampfen des Lösungsmittels oder Komposit durch Ausfällen erhalten.	Bei hohen Temperaturen und hohen Scherkräften werden CNTs in Matrixschmelze eingemischt.	Pulverförmige CNTs und Matrixgranulat oder-pulver werden miteinander gemischt.
Dispergiestrategien	<ul style="list-style-type: none"> • kovalentes Anbinden an funktionalisierte CNTs • Ultraschall • Einsatz hoher Scherkräfte • Dispergierhilfsmittel u.a. 	<ul style="list-style-type: none"> • kovalentes Anbinden an funktionalisierte CNTs • Ultraschall • magnetisches Rühren • Dispergierhilfsmittel u.a. 	<ul style="list-style-type: none"> • funktionalisierte CNTs • polymer-ummantelte CNTs • Schneckenkonfiguration • Scherkräfte erhöhen • Prozessparameter t, T • Molekulargewicht des Polymers u.a. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mischen erfolgt parallel mit Mahlen • funktionalisierte CNTs • anschließendes Schmelzemischen u.a.
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • für Polymere, die unlöslich, thermisch instabil sind oder den Einsatz giftiger Lösungsmittel erfordern • für Thermosets und Epoxide geeignet • hohe Füllgrade möglich • direktes Anbinden von Polymerketten an funktionalisierte CNTs • im Falle von Thermosets Produkt gleich produzierbar 	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Mengen an Komposit herstellbar • effektive Methode • Rühren erleichtert Dispergierung und verhindert Re-Agglomerieren • gute Dispergierung erhalten 	<ul style="list-style-type: none"> • kompatibel mit industrieller Praxis • für Polymere, die sich nicht/schlecht Lösungsmischen lassen • große Mengen herstellbar • vor allem für Thermoplaste • direkte Weiterverarbeitung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • sehr geringe elektrische Perkolationschwelle erzielbar • mit Schmelzemischen kombinierbar; liefert bessere Dispergierung • keine Lösungsmittel • keine hohen Temperaturen
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • unvollständige Polymerisationsreaktion durch Viskositätsanstieg, Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe verbleiben im Komposit • Dispergierhilfsmittel müssen flüchtig sein, verbleiben sonst im Komposit • Ultraschall und starkes Rühren kürzt CNTs 	<ul style="list-style-type: none"> • nur geringe Füllgrade erzielbar • Re-Agglomeration bei zu langsamem Abdampfen des Lösungsmittels • oft organische Lösungsmittel benötigt; große Mengen nicht für kommerziellen Einsatz geeignet • Ultraschall und starkes Rühren kürzt CNTs 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispergierung nicht so effektiv wie z.B. bei Lösungsmischen • geringe Füllgrade wegen Viskositätsanstieg • vornehmlich Thermoplaste • SWCNTs schlechter dispergierbar als MWCNTs • Optimierung vieler Prozessparameter • jedes System neu optimieren, nur wenige generelle Aussagen 	<ul style="list-style-type: none"> • weiterer Schritt zur Kompositherstellung erforderlich • CNT-Kürzung und Beschädigung • große Mengen pulverförmiger CNTs werden verarbeitet

Abbildung 3.4: Übersicht über die vier Hauptrouten zur Herstellung von Polymer/CNT-Kompositen mit ihren Prinzipien, Strategien zur CNT-Dispergierung sowie Vor- und Nachteilen [4, 8, 15].

reinem Polymer verdünnt, bis der gewünschte CNT-Füllgrad erreicht ist,

- (b) die direkte Zugabe: des CNT-Pulvers zum reinen Polymer entweder indem eine Vormischung Granulat/CNT hergestellt wird oder indem Granulat und CNTs schichtweise eingelegt werden.

Darüber hinaus dient Schmelzemischen häufig als nachfolgender Verarbeitungsschritt und zusätzlicher Dispergierschritt nach z.B. Pulver- und Lösungsmischen. Beim **Pulvermischen** werden Polymergranulat und die pulverförmigen CNTs mechanisch miteinander gemischt. Oft beinhaltet der Mischvorgang das gleichzeitige Mahlen der Ausgangsstoffe, was mitunter den CNT-Dispergierzustand verbessert [59] und mögliche chemische Reaktionen zur Bildung kovalenter Bindungen zwischen Polymerketten und CNTs fördert [60]. Für die eigentliche Kompositherstellung ist jedoch meist ein weiterer Verarbeitungsschritt erforderlich. Dies kann Schmelzemischen, Heißpressen oder Spritzguss sein [59, 60, 61]. So wurde beispielsweise durch Heißpressen eines PVC/MWCNT-Pulvergemisches eine sehr niedrige elektrische Perkolationschwelle von 0,04 Gew.% erhalten, weil die MWCNTs zwischen den Polymerkörnern segregiert vorlagen [61]. Als nachteilig hat sich in kombinierten Mahl-Mischprozessen das Einkürzen der CNTs erwiesen [60].

Exotische Methoden wie z.B. die Latex-Technologie bieten eine Alternative, um die üblicherweise kaum dispergierbaren SWCNTs dennoch annehmbar dispergiert in Polymere einzubringen. Prinzipiell ist das Verfahren für jedes Polymer, das sich als Emulsion verarbeiten lässt, geeignet. Diese Methode ist allerdings aufwendig, da sie mehrere Arbeitsschritte von Lösungsmischen

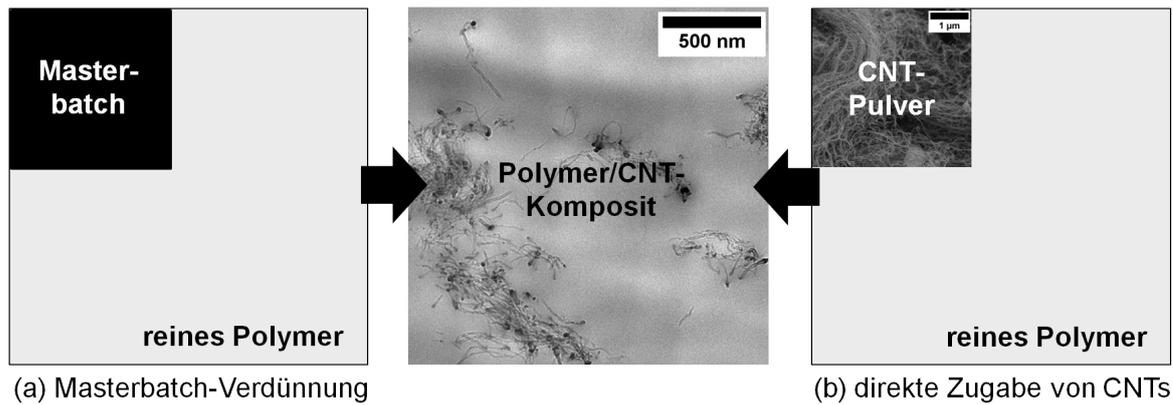


Abbildung 3.5: Die zwei Varianten des Schmelzemischens: (a) Masterbatch-Verdünnung und (b) direkte Zugabe der CNTs zum Polymergranulat.

über Trocknen bis zur Weiterverarbeitung umfasst und häufig auch den Einsatz von funktionalisierten CNTs und Ultraschallbehandlung erfordert, was die CNT-Struktur schädigt und somit ihre Eigenschaften beeinträchtigt [62, 63]. Üblicherweise gelten 15-20 Gew.% CNTs als Obergrenze was hohe Füllgehalte anbelangt. Unter Ausnutzung von elektrostatischen und *van der Waals*-Wechselwirkungen konnten Füllgrade von 50 Gew.% SWCNTs in Polyelektrolyt-basierten Kompositen durch schichtweises Aufbringen der Einzelkomponenten erzielt werden [64]. In vielen Fällen werden die vier vorgestellten Hauptmethoden miteinander kombiniert, um die Nachteile einzelner Verfahren zu kompensieren. So wurde beispielsweise die Dispergierung von SWCNTs in PMMA verbessert, ohne die Nanoröhren strukturell zu beeinträchtigen, indem der nach dem Lösungsmischen erhaltene Kompositfilm noch mehreren Heißpresszyklen unterzogen wurde [64]. All dies zeigt, dass stets eine Optimierung der Herstellungsmethode hinsichtlich spezifischer Compositeigenschaften erforderlich ist. Im Folgenden soll aufgrund seiner industriellen Bedeutung sowie seines Einsatzes zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Composite das Schmelzemischen detaillierter vorgestellt und auf die Möglichkeiten der Variation seiner Prozessparameter bezogen auf die Beeinflussung der Compositeigenschaften eingegangen werden.

Neben dem Einbringen von CNTs in eine Polymermatrix an sich besteht –wie bei den anderen Einmischmethoden auch– das Hauptziel beim **Schmelzemischen** darin, die CNTs möglichst homogen zu verteilen und kontrolliert zu dispergieren. In den meisten Fällen liegen die CNTs bei der Zugabe zur Polymerschmelze als Primäragglomerate vor und ihre Dispergierung findet demzufolge von Mikro- zu Nanopartikeln statt.

Daher umfassen die grundlegenden Vorgänge der CNT-Dispergierung beim Schmelzemischen: die Benetzung der Primäragglomerate durch die Schmelze, die Infiltration der Agglomerate durch Polymerketten, das Zerteilen von Agglomeraten, die Erosion einzelner CNTs von der Agglomeratoberfläche sowie die Diffusion von bereits dispergierten CNTs als auch deren Re-Agglomeration [65, 66]. Benetzung wird durch eine lose Agglomeratstruktur, geringe Grenzflächenspannung zwischen Polymer/CNT, geringe Polymerviskosität sowie durch eine lange Verweilzeit der Kompositschmelze im *Compounder* begünstigt. Die Infiltrationsgeschwindigkeit der Polymerketten in die Primäragglomerate ist umso höher je geringer die Agglomeratfestigkeit, je niedriger die Matrixviskosität und je besser die Benetzung sind. Des Weiteren können kürzere Polymerketten leichter infiltrieren als lange Ketten. Agglomeratzerkleinerung und CNT-

Erosion sind Mechanismen, welche vorrangig von der spezifischen Mischenergie, die sich aus Verweilzeit und Schereintrag ergibt, bestimmt werden [66]. Ein hoher Schereintrag kann beispielsweise durch eine hohe Schneckendrehzahl [67, 68], eine hohe Schmelzeviskosität [69] oder den Einsatz eines Schneckenprofils mit überwiegend Mischelementen erzielt werden [67]. In allen Fällen wurde ein verbesserter makroskopischer MWCNT-Dispergierzustand beobachtet. Auch der Re-Agglomeration kann mit genügend hohen Scherkräften entgegengewirkt werden. Es wurde allerdings gezeigt, dass ein zu hoher Schereintrag die Gefahr der Degradation der Polymerketten und der Kürzung der CNTs in sich birgt [69, 70]. Beides kann sich nachteilig auf die Compositeigenschaften auswirken. So wurde in DMA-Untersuchungen für PC/MWCNT-Komposite nachgewiesen, dass der Verstärkungseffekt der MWCNTs aufgrund einer verbesserten Dispergierung durch das verminderte Molekulargewicht der Matrix nahezu aufgehoben wurde [71]. Ebenso führte die Kürzung von MWCNTs bei hohem Schereintrag während des Schmelzemischprozesses zu einer höheren elektrischen Perkolationschwelle der Komposite [69, 70]. Hinsichtlich der *Masterbatch*-Verdünnung wurde festgestellt, dass der MWCNT-Dispergierzustand im *Masterbatch* selbst der dominierende Faktor für den sich einstellenden MWCNT-Dispergierzustand des späteren Komposites darstellt und die Wahl der Extrusionsbedingungen beim Verdünnen selbst eine untergeordnete Rolle spielt [67].

Dem Schmelzemischen bzw. der Kompositherstellung generell, schließt sich für gewöhnlich ein Formgebungsprozess, z.B. Heißpressen oder Spritzgießen, an. Dessen Prozessparameter beeinflussen die endgültige Morphologie von Polymer/CNT-Kompositen und damit auch die späteren Bauteileigenschaften. Die Variation der Prozessparameter Temperatur, Zeit und Pressgeschwindigkeit beim Heißpressen von PC gefüllt mit 1 Gew.% MWCNTs resultierte in Unterschieden im elektrischen Widerstand von über acht Größenordnungen [68]. Dabei übte die Temperatur den größten Einfluss aus, gefolgt von der Presszeit und -geschwindigkeit. Beim Spritzgießen haben sich die Einspritzgeschwindigkeit und die Spritzgusstemperatur als die relevantesten Parameter im Hinblick auf die Morphologieorientierung und elektrische Leitfähigkeit von PC/MWCNT-Kompositen herauskristallisiert [72]. So resultierte die höhere Spritzgussgeschwindigkeit in einer stärkeren Orientierung der MWCNTs, was wiederum eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit dieser Spritzgussplatten nach sich zog. Für die höhere Spritzgusstemperatur ließ sich eine höhere elektrische Leitfähigkeit beobachten, weil die Orientierungseffekte durch die längere Verweilzeit in der Schmelze aufgrund von Relaxationsprozessen der Polymerketten und der höheren Beweglichkeit der MWCNTs die MWCNT-Netzwerkbildung begünstigen. Hingegen wurde der Einfluss des Nachdruckes und der Werkzeugtemperatur als zweitrangig eingeschätzt.

3.3 Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen: Charakterisierung und Beeinflussung

3.3.1 Morphologie: CNT-Dispergierzustand

Die Morphologie von Polymer/CNT-Kompositen beeinflusst nahezu alle relevanten Compositeigenschaften. Zur Kompositmorphologie zählen der CNT-Dispergierzustand, die Form von CNT-Agglomeraten, die Orientierung von CNTs sowie die Ausbildung und Orientierung kris-

talliner Strukturen in semikristallinen Polymermatrizen. Eine ausführliche Beschreibung der kristallinen Morphologie von iPP in Abhängigkeit von der molekularen Struktur, den Verarbeitungsbedingungen und in Gegenwart von CNTs erfolgt in Abschnitt 3.4. Die Orientierung von CNTs und ihren Agglomeraten wird an entsprechender Stelle unter Experimentelles unter 4.3.4 und in der Ergebnisdiskussion unter 5.6.2 behandelt. Daher wird nachstehend die Kompositmorphologie auf den Füllstoff CNTs bezogen und der CNT-Dispergierzustand betrachtet, ein Überblick zu Charakterisierungsmethoden gegeben und weiter auf die Möglichkeiten zur Beeinflussung des CNT-Dispergierzustandes eingegangen.

Die Dispergierung von CNTs in einer Polymermatrix beschreibt streng genommen den Vorgang, bei dem CNTs von Bündeln oder Agglomeraten separiert bzw. vereinzelt werden [65]. Der Dispergierzustand beschreibt die Güte der erzielten CNT-Dispergierung. Ein idealer Dispergierzustand ist dann erreicht, wenn alle CNTs vereinzelt sind, also dispergiert vorliegen, hingegen bezeichnet Verteilung wie homogen die CNTs in der Polymermatrix in der Polymermatrix angeordnet sind. In Abb. 3.6 sind die Begriffe des Dispergierzustandes und der Verteilung von allgemein Füllpartikeln in einem Matrixmaterial sowie die qualitative Bewertung mittels "gut" oder "schlecht" schematisch dargestellt. Sichtbare Agglomerate zeugen nach obiger Definition immer von unzureichend dispergierten CNTs. Eine ausführliche Charakterisierung des CNT-Dispergierzustandes umfasst verschiedene Längenskalen, wobei meistens zwischen dem Dispergierzustand auf der Makroskala und der Sub-Mikroskala unterschieden wird [8, 36]. Die qualitative und quantitative Bewertung des CNT-Dispergierzustandes kann mittels direkter sowie indirekter Methoden erfolgen.

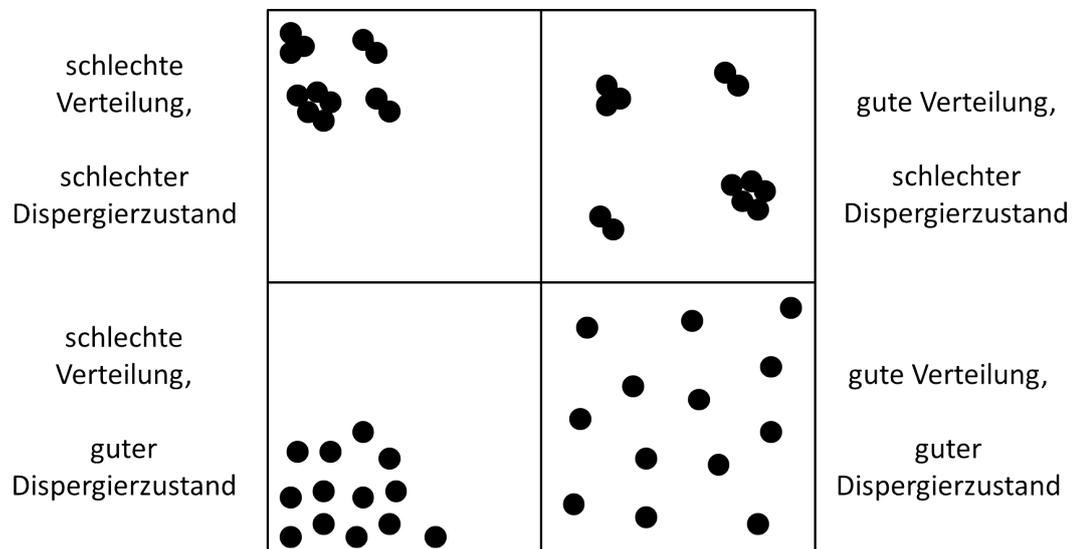


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer guten/schlechten Verteilung und eines guten/schlechten Dispergierzustandes von allgemein Füllpartikeln in einem Matrixmaterial (nach [73]).

Zur direkten Bewertung dienen vor allem mikroskopische Methoden: Lichtmikroskopie (LiMi), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Einfach in der Probenpräparation und Durchführung liefert LiMi schnell einen guten Überblick auf der Makroskala [66, 74, 75]. Dafür erlaubt sie keinen Zugang zur Sub-Mikroskala. Gleichsam eignen sich AFM [76, 77] und REM [36, 78, 79] zur Bewertung des makroskaligen Dispergierzustandes, obgleich sie etwas aufwendiger in der Probenvorbe-

reitung und Durchführung sind. Ihr Vorteil besteht allerdings darin, dass sie zudem auch einen generellen Eindruck von der sub-mikroskaligen Kompositmorphologie ermöglichen. Zur Bewertung des CNT-Dispergierzustandes auf der Sub-Mikroskala ist TEM [74, 77, 78] die Methode der Wahl. Als nachteilig erweist sich hier jedoch die aufwendige Probenpräparation mittels Ultra-Mikrotomie. Mikroskopische Methoden liefern standardmäßig zwar nur ein 2-dimensionales Bild des CNT-Dispergierzustandes und für eine umfassende Charakterisierung sind Untersuchungen auf mehreren Längenskalen erforderlich; ihr Vorteil liegt dafür in der direkten Visualisierbarkeit des CNT-Dispergierzustandes sowie in der Möglichkeit mittels quantitativer Bildauswertung vergleichbare Kenngrößen ermitteln zu können.

Zur quantitativen Charakterisierung des CNT-Dispergierzustandes haben sich die Ermittlung des sogenannten Agglomeratflächenanteils A_A als relatives Maß, sowie des Dispersionsgrades D als absolutes Maß etabliert [80]. Beide Kennwerte werden mittels Bildauswertung von Mikroskopieaufnahmen bestimmt. Hierbei gibt A_A das Verhältnis aus Agglomeratfläche zur insgesamt analysierten Kompositfläche in Prozent an [66]. Die Berechnung von D anhand von LiMi-Aufnahmen bezieht das Verhältnis der Agglomeratfläche zur insgesamt ausgewerteten Kompositfläche sowie das effektive Volumen eines Füllstoffes und das Volumen des Füllstoffes im Komposit ein [80, 81]. Die Ermittlung von D für die Sub-Mikroskala mittels TEM ist vergleichsweise mit viel mehr Aufwand an Probenpräparation, Bildaufnahme und komplexeren Auswertalgorithmen verbunden [80]. Für einen perfekten CNT-Dispergierzustand auf der Makroskala, d.h. es treten keine Agglomerate mit Dimensionen größer als einem definierten Schwellwert auf, ist $A_A=0$ und $D=100$ %. Ein sich verschlechternder Dispergierzustand ist demzufolge durch zunehmende A_A - und sinkende D -Werte gekennzeichnet. Neben A_A und D sind die Agglomeratgrößenverteilung, die mittlere Agglomeratgröße sowie die beobachtete Anzahl an Agglomeraten nützliche Parameter, um den CNT-Dispergierzustand zu beschreiben [81, 82]. TEM dient zur Bewertung des CNT-Dispergierzustandes auf der Sub-Mikroskala und ermöglicht darüber hinaus Aussagen zur CNT-Netzwerkbildung.

Indirekte Methoden nutzen eine Änderung der Compositeigenschaften, um Aussagen zur Güte der CNT-Dispergierung zu treffen. Zur Bewertung des CNT-Dispergierzustandes dient häufig die Bestimmung der rheologischen sowie elektrischen Perkolationschwelle mittels Schmelzerheologie und mittels elektrischer Widerstandsmessungen [81]. Beide Methoden eignen sich jedoch nur bedingt zur Bewertung des Dispergierzustandes und müssen durch weitere Methoden ergänzt werden. Dies trifft insbesondere auf den sub-mikroskaligen Dispergierzustand zu, da ein gewisser Anteil an agglomerierten CNTs die elektrische Leitfähigkeit erhöht [6, 74]. Weiterhin lassen sich zur qualitativen Einschätzung des CNT-Dispergierzustandes die Auswertung der Intensität der G-Bande von CNTs in Raman-Imaging-Messungen [83], die Weitwinkelröntgenstreuung [78] oder auch der Einsatz von Differenz Scanning Kalorimetrie-Messungen [67, 79, 84] vereinzelt in der Literatur finden. Auch hier ist für eine umfassende Beschreibung des CNT-Dispergierzustandes die Kombination mit mikroskopischen Methoden erforderlich.

Für verschiedene Zielstellungen können die Anforderungen an den CNT-Dispergierzustand allerdings variieren. Aus Sicht der elektrischen Leitfähigkeit können auf der Sub-Mikroskala agglomeriert vorliegende CNTs verglichen mit sehr gut dispergierten CNTs zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führen [6, 74]. Dies zeigt, dass sich vom makroskaligen CNT-Dispergierzustand nur bedingt auf einen Zusammenhang zwischen besser dispergierten CNTs und einer höheren

elektrischen Leitfähigkeit schließen lässt. So wurde gezeigt, dass der Kompositwiderstand für Agglomeratflächenanteile $A_A > 7\%$ generell dem des Matrixmaterials Polycarbonat entsprach und für $A_A < 4\%$ die Komposite elektrisch leitfähig waren; beides unabhängig von Größe und Anzahl der beobachteten CNT-Agglomerate [66]. In der dazwischen befindlichen Übergangsregion nahm der Widerstand um 14 Größenordnungen mit sinkendem Agglomeratflächenanteil ab. Der Anteil an dispergierten CNTs stieg zwar mit sinkendem Agglomeratflächenanteil und somit nahm die Leitfähigkeit zu, jedoch wirkte sich ein verbesserter makroskaliger Dispergierzustand ab Erreichen der elektrischen Perkolationsschwelle nur noch unwesentlich auf die Leitfähigkeit des Komposites aus. Im Hinblick auf die mechanischen Compositeigenschaften ist ein sehr guter CNT-Dispergierzustand erforderlich, damit eine ausreichend große Grenzfläche für die Lastübertragung Polymer/CNT zur Verfügung steht und die Anzahl und Größe von Fehlstellen reduziert sind. So können große CNT-Agglomerate aufgrund ihrer Wirkung als Spannungskonzentratoren als Fehlstellen angesehen werden, weil sie zum vorzeitigen Versagen von Kompositen führen [76, 77].

Strategien zur Verbesserung des CNT-Dispergierzustandes in Polymeren umfassen zum einen die Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix/CNT, durch beispielsweise den Einsatz geeigneter Matrixmaterialien, die Funktionalisierung von CNTs (Abschnitt 3.1.3.). Zum anderen lässt sich die Dispergierung von CNTs während der Kompositherstellung durch die Wahl der Methode zum Einbringen von CNTs in die Polymermatrix und der Prozessparameter beeinflussen (Abschnitt 3.2., Abb. 3.4). Insbesondere die Korrelation des Dispersionsgrades mit der spezifischen Mischenergie [81, 82] sowie des Agglomeratflächenanteils mit dem Schereintrag [66] lieferte wertvolle Erkenntnisse im Hinblick auf den Einfluss von Verarbeitungsparametern beim Schmelzemischen auf den CNT-Dispergierzustand.

3.3.2 Elektrisches und rheologisches Perkulationsverhalten

Da es sich bei Polymeren für gewöhnlich um schlechte elektrische Leiter handelt, ist zur Erzielung antistatischer Eigenschaften und elektrischer Leitfähigkeit von Polymer/CNT-Kompositen die Ausbildung eines CNT-Netzwerkes erforderlich. Auch das rheologische Verhalten der Komposite ist eng mit der CNT-Netzwerkbildung verknüpft.

In Polymer/CNT-Kompositen existieren drei Arten von Netzwerken, welche schematisch in Abb. 3.7.a dargestellt sind (in Anlehnung an [85]). Zum einen verschlaufen die Polymerketten bei genügend hohem Molekulargewicht untereinander und formen auf diese Weise ein (i) Polymer-Polymer-Netzwerk. Zum anderen existieren das (ii) kombinierte Polymer-CNT-Netzwerk, welches aus Polymerketten verschlaucht mit CNTs gebildet wird und das (iii) CNT-CNT-Netzwerk, welches aus sich berührenden CNTs besteht, weswegen es auch "geometrisches" Netzwerk genannt wird. Als perkoliert werden Netzwerke bezeichnet, sobald ihre Ausbildung zu einer sprunghaften Änderung einer physikalischen Eigenschaft in einem Material führt. Im Zusammenhang mit Polymer/CNT-Komposite sind die rheologische und elektrische Perkolation von Bedeutung. Rheologische Perkolation tritt für das kombinierte Polymer-CNT-Netzwerk auf, wenn das für Polymere typische Flüssigkeits-ähnliche (engl. liquid-like) viskoelastische Verhalten beim Erreichen der Perkolationsschwelle in das einem Festkörper-ähnliche (engl. solid-like) elastische Verhalten übergeht. Elektrische Perkolation beschreibt die sprunghafte Änderung beim Erreichen der Perkolationsschwelle vom elektrisch nicht-leitenden zum elektrisch leitenden

Zustand. Unter Perkolationschwelle wird derjenige CNT-Füllgehalt verstanden, ab dem das entsprechende perkolierte Netzwerk erstmals detektiert wird.

Da die Ursache für rheologische und elektrische Perkolationschwelle in Polymer/CNT-Kompositen in unterschiedlichen Netzwerktypen begründet liegt, ist der perkolierte CNT-Füllgehalt nicht zwangsläufig für beide derselbe (Abb. 3.7.b). Für die Ausbildung des Polymer-CNT-Netzwerkes genügt es, wenn der Abstand der CNTs untereinander weniger als zweimal der Gyrationradius der Polymerketten beträgt [85]. Da es sich bei diesem Netzwerktyp um ein mechanisch-aktives Netzwerk handelt, lässt es sich erst dann makroskopisch detektieren, wenn ausreichend viele Verschlaufungen zwischen CNTs und Polymerketten im gesamten Kompositvolumen vorliegen; das Netzwerk somit dicht genug ist. Im Gegensatz dazu ist der elektrisch leitende Zustand bereits dann erreicht, wenn streng genommen nur ein einziger elektrisch leitfähiger Pfad in der Probe existiert. Gebildet wird dieser Pfad von sich geometrisch berührenden CNTs sowie CNTs, deren Abstand mit <5 nm weniger als die *hopping distance* von Elektronen beträgt [83] oder deren Abstand geringer als die theoretisch ermittelte maximale Tunneldistanz von $<1,8$ nm ist [36]. Beide Mechanismen des Elektronentransportes spielen in Polymer/CNT-Kompositen eine Rolle, zudem wird argumentiert, dass sich dispergierte CNTs nicht direkt berühren, sondern dass sich stets einige Polymerketten zwischen den CNTs befinden und für den elektrischen Ladungstransport dieser Kontaktwiderstand überwunden werden muss [86].

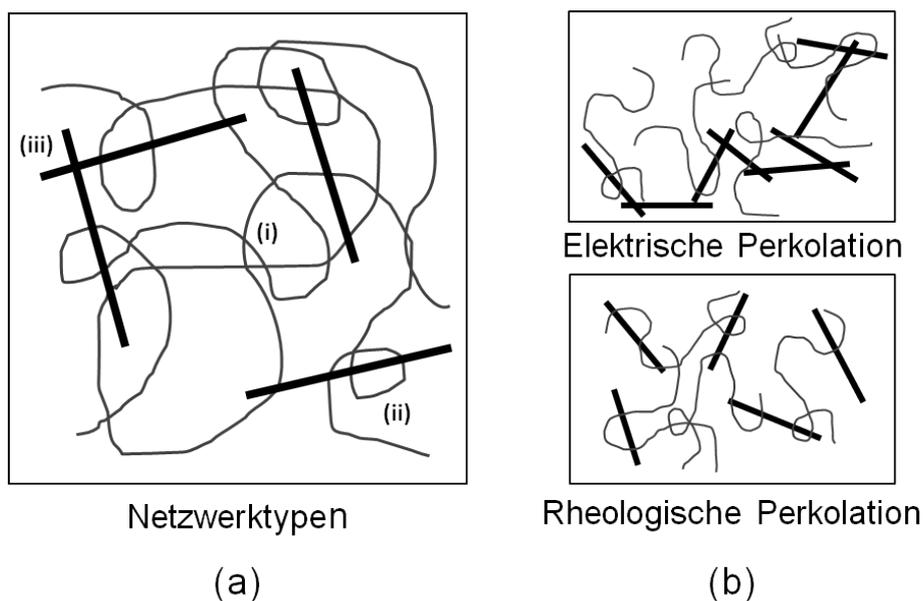


Abbildung 3.7: (a) Skizze zur Veranschaulichung der verschiedenen Netzwerktypen, welche in Polymer/CNT-Kompositen auftreten: (i) Polymer-Polymer-, (ii) Polymer-CNT- und (iii) CNT-CNT-Netzwerk (nach [85]) sowie (b) CNT-Netzwerkausbildung beim Erreichen der elektrischen und rheologischen Perkolationschwelle.

Aufgrund des unterschiedlichen Ursprungs der beiden Netzwerktypen werden für rheologische und elektrische Perkolationschwelle in ein und demselben Komposit mitunter verschiedene CNT-Füllgehalte als Perkolationschwelle beobachtet. Darüber hinaus wird das Perkolationsverhalten eines Füllstoffes in erster Linie von seiner Geometrie und von seinem Dispergierzustand sowie im Falle anisotroper Füllpartikel von deren Orientierung innerhalb eines Matrixmaterials bestimmt [15]. Demzufolge lassen sich in der Literatur beschriebene Perkolationschwelle kaum direkt miteinander vergleichen. So wurde beispielsweise in mit MWCNTs gefüllten PET-basierten

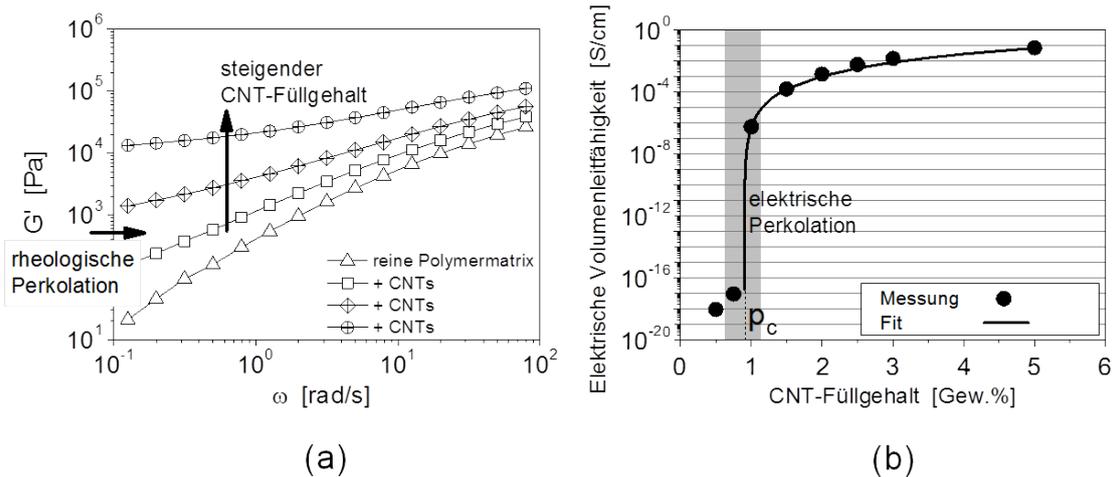


Abbildung 3.8: Typische Darstellung und Ermittlung der (a) rheologischen und (b) elektrischen Perkolationschwelle in Polymer/CNT-Kompositen.

Kompositen für 0,5 Gew.% MWCNTs rheologische Perkolationschwelle nachgewiesen, hingegen lag die elektrische Perkolationschwelle bei 0,9 Gew.% [87]. In einem PC/MWCNT-Komposit traten rheologische und elektrische Perkolationschwelle zwischen 1-2 Gew.% MWCNTs auf [88].

Hinsichtlich des CNT-Aspektverhältnisses wurde in einer PS-Matrix ein perkoliertes Netzwerk für MWCNTs mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von 150 bei ca. 2 Gew.% beobachtet, wohingegen MWCNTs mit einem Aspektverhältnis von 49 erst bei 4 Gew.% perkoliert vorlagen [52]. Untersuchungen zum gegenläufigen Einfluss kleinerer Primäragglomerate von gesiebten MWCNTs und der beim Sieben auftretenden MWCNT-Längen Kürzung zeigten, dass die längeren MWCNTs mit den größten und zahlreichsten Primäragglomeraten dennoch mit 0,5 Gew.% die geringste elektrische Perkolationschwelle in einem Epoxid-Komposit aufwiesen [89]. Die Verwendung funktionalisierter MWCNTs als auch im nächsten Schritt die Zugabe von Haftvermittlern verbesserte die MWCNT-Dispergierung in schmelzegemischten iPP-Kompositen und resultierte in elektrisch und rheologisch perkoliertem Zustand für nur 2 Gew.% MWCNTs im Vergleich zu unbehandelten MWCNTs [90]. In einer Serie PP/MWCNT-Masterbatches verdünnt mit PPs verschiedener MFIs (engl. melt flow index) wiesen die Komposite mit dem besseren MWCNT-Dispergierzustand die niedrigere rheologische und elektrische Perkolationschwelle auf [91]. Durch die gezielte Variation der Spritzgussbedingungen wurde für PC/MWCNT-Komposite gezeigt, dass mit Zunahme des MWCNT-Orientierungsgrades sowohl die rheologische als auch elektrische Perkolationschwelle anstieg bzw. kein ausgeprägtes Perkolationsverhalten mehr zu beobachten war [92]. Ferner wurde an PC/MWCNT-Kompositen gezeigt, dass das temperaturabhängige viskoelastische Verhalten der am perkolierten Polymer-CNT-Netzwerk beteiligten Polymerketten die rheologische Perkolationschwelle beeinflusst und somit der als perkoliert ermittelte MWCNT-Füllgehalt stark von der Messtemperatur abhängt [85]. Aus all dem geht hervor, dass auch das Perkolationsverhalten von CNTs in einer Polymermatrix angefangen von den Charakteristika der Ausgangskomponenten, über die Kompositherstellung bis zur Wahl der Parameter bei der Kompositverarbeitung beeinflussbar ist.

Experimentell wird das perkolierte Polymer-CNT-Netzwerk in schmelzerheologischen Messungen mittels Frequenz-Sweeps im Bereich von typischerweise 10^{-2} - 10^2 rad/s bei gegebener Temperatur und Dehnamplitude ermittelt. Als Indikator für das Erreichen der Perkolationschwel-

le dienen das frequenzunabhängige Verhalten des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' im niederfrequenten Bereich (Abb. 3.8.a). Häufig wird die Perkolationschwelle auch mit einem Plateau für niedrige Frequenzen in der Auftragung Tangens des Verlustwinkels $\tan\delta$ vs. Kreisfrequenz ω sowie mit geringen komplexen Moduli $|G^*|$ in der sogenannten van-Gurp-Palmen-Darstellung δ vs. $|G^*|$ in Verbindung gebracht [85, 93]. Zur Bestimmung der elektrischen Perkolationschwelle dienen meist elektrische Volumenwiderstandsmessungen kombiniert mit einem anschließenden Fitten der berechneten elektrischen Leitfähigkeit entsprechend der Perkolations-theorie [70]. In Abb. 3.8.b ist die elektrische Volumenleitfähigkeit über dem CNT-Füllgehalt aufgetragen. Die elektrische Perkolationschwelle ereignet sich im Bereich des starken Anstieges in der Leitfähigkeit.

3.3.3 Mechanisches Verhalten

Das mechanische und Deformationsverhalten von Polymer-basierten Materialien hängt ganz wesentlich von ihrer Morphologie ab, welche sich unmittelbar aus dem molekularen Aufbau der Polymerketten, dem Einsatz von Zusatzstoffen und den Verarbeitungsbedingungen ergibt. Allein Thermoplaste zeigen das ganze Spektrum an mechanischem Verhalten von spröde (z.B. PMMA, PS) über zäh und duktil (z.B. iPP) bis hin zu gummielastisch (z.B. Copolymere). In Abb. 3.9 ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines duktilen semikristallinen Thermoplasten mit den Bereichen der elastischen und viskoelastischen Verformung, der Streckgrenze sowie der plastischen Verformung gefolgt vom Bruch dargestellt. Die plastische Verformung ist durch Strecken von Polymerketten in den amorphen Bereichen (A), Ausrichten von kristallinen Bereichen und deren Auflösung in kleinere Segmente (B) sowie der Orientierung dieser Segmente als auch von Polymerketten in den amorphen Bereichen (C) gekennzeichnet [94].

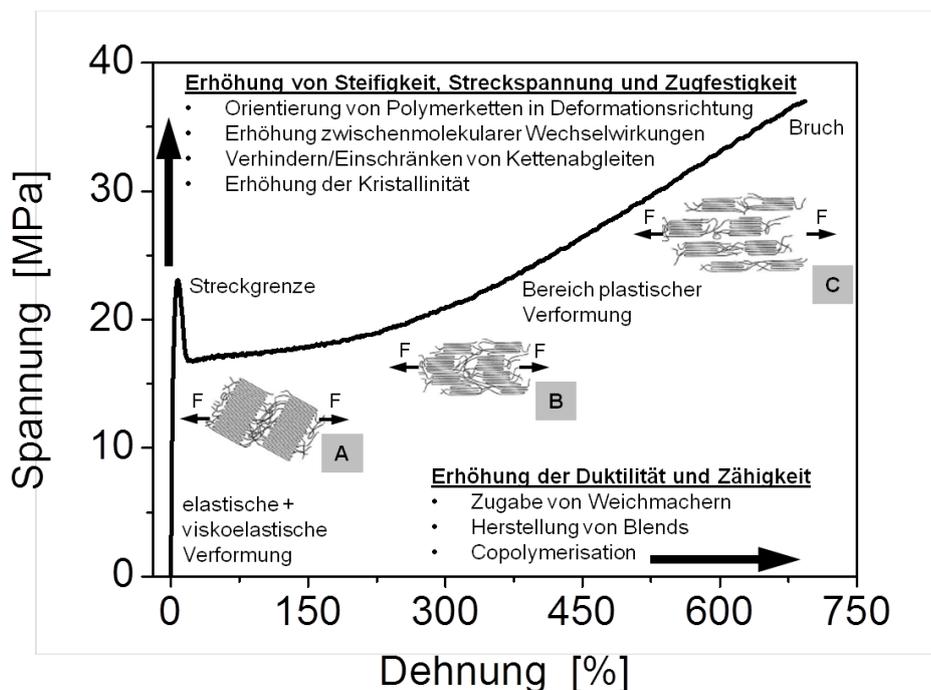


Abbildung 3.9: Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve eines duktilen semikristallinen Thermoplasten, Prozesse der Verformung auf der Mikroskala sowie Möglichkeiten zur Beeinflussung der Verstärkung und der Deformierbarkeit (nach [94]).

Viele Anwendungen erfordern eine kontrollierbare Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Dabei handelt es sich meistens um eine Verstärkung des betreffenden Polymers und/oder eine Erhöhung der Deformierbarkeit (Abb. 3.9). Die Verstärkung kann durch Änderungen im molekularen Aufbau der Polymerketten, durch die Erhöhung der Kristallinität, Verringerung der Kristallitgröße, Orientierung von Polymerketten und der Morphologie sowie durch Einbringen von Füllpartikeln erzielt werden [94]. Die wichtigsten Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit und Duktilität umfassen die Zugabe von Weichmachern, Copolymerisation und die Herstellung von Blends [94].

Neben der Herstellung elektrisch leitfähiger Polymer/CNT-Komposite werden CNTs aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften zur Verbesserung des mechanischen Verhaltens von Polymeren eingesetzt. Hierbei steht die Verstärkung der Polymermatrix bezogen auf die Erhöhung der Steifigkeit, Streckspannung und/oder Zugfestigkeit bei gleichzeitigem Erhalt oder sogar einer Zunahme der Zähigkeit und Duktilität im Vordergrund. Eine effektive mechanische Verstärkung erfordert ein großes Aspektverhältnis der CNTs, einen sehr guten CNT-Dispergierzustand und eine homogene Verteilung innerhalb der Polymermatrix sowie eine ausreichende Anbindung Polymer/CNT, um eine gute Lastübertragung zu gewährleisten [4, 108]. Darüber hinaus führt die Orientierung von CNTs in Belastungsrichtung zu einer Verstärkung. Lastübertragung bezeichnet das Vermögen, dass die auf ein Komposit einwirkende Belastung von dem Matrixmaterial auf den Füllstoff übertragen wird und der Füllstoff dahingehend verstärkend wirkt, dass er die eingebrachte Spannung aufnimmt. Ferner ist die Lastübertragung eng mit Wechselwirkungsmechanismen zwischen Polymerketten und Füllpartikeln verknüpft. In Polymer/CNT-Kompositen werden diesbezüglich drei grundsätzliche Mechanismen der Lastübertragung unterschieden [95]: die schwache *van der Waals*-Anbindung, physikalische Interaktionen und chemische Wechselwirkungen. Zu den physikalischen Wechselwirkungen zählen das *wrapping*, welches das Winden von Polymerketten um CNTs beschreibt [41, 77] und das mechanische *interlocking* von CNTs aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der CNTs und der sie umgebenden Polymermatrix [96]. Unter chemischen Wechselwirkungen werden die schwachen *van der Waals*-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, das π -*stacking* sowie die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Polymerketten und CNTs verstanden [28].

Das Auftreten von CNT-Bündeln und -Agglomeraten verringert die innere Grenzfläche und damit die Fläche, an der Lastübertragung stattfinden kann. Von vornherein schwache Wechselwirkungen zwischen Polymer/CNT führen ebenfalls zu einer reduzierten bis womöglich gar keiner Lastübertragung. Die drei Hauptversagensmechanismen in Polymer/CNT-Kompositen sind in Abb. 3.10 dargestellt. Das häufig beobachtete Brechen von eingebetteten CNTs ist ein Indikator für eine starke Grenzflächenadhesion zwischen Polymer/CNT und steht damit für eine sehr gute Lastübertragung [100]. Mittels TEM-Untersuchungen wurde gezeigt, dass bei ungenügender Anbindung Polymer/CNT die CNTs aus der Polymermatrix herausgezogen werden (engl. pull-out) [57]. Als dritter Versagensmechanismus zählen das Herausziehen der inneren CNTs einer MWCNT unter Zugbelastung (engl. sword-in-sheath), da nur schwache *van der Waals*-Kräfte zwischen den ineinander geschachtelten CNTs wirken, sowie im Falle agglomerierter CNTs das Abgleiten von CNTs aneinander und das Aufbrechen von Agglomeraten [97, 98, 99]. Letzteres gilt auch für SWCNTs, die in Bündeln vorliegen.

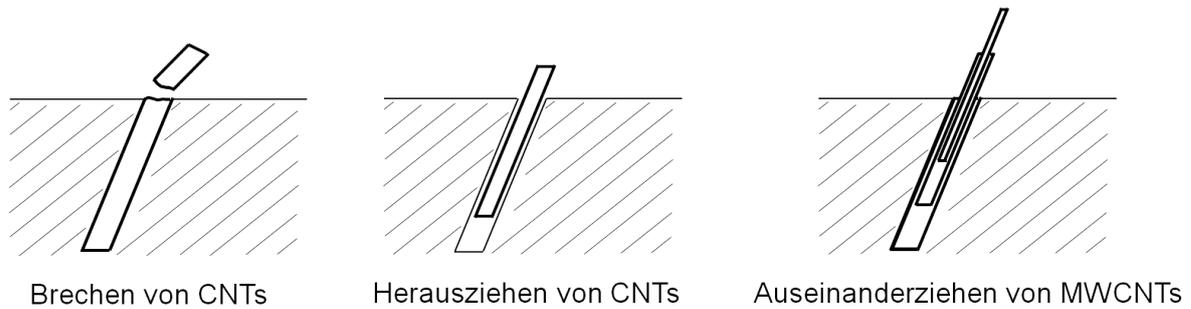


Abbildung 3.10: Versagensmechanismen in Polymer/CNT-Kompositen.

Neben ausreichend hohen Wechselwirkungen zwischen Polymer/CNT ist der CNT-Dispergierzustand, welcher die zur Lastübertragung verfügbare innere Grenzfläche bestimmt, von wesentlicher Bedeutung [4, 58]. Dies sind einige der Gründe, warum die meisten der erzielten Verstärkungen von Polymeren mit CNTs weit hinter den theoretisch zu erwartenden liegen [2, 4]. Zu den am weitesten verbreiteten Strategien zur Erhöhung der Lastübertragung zwischen Polymer/CNT zählen die Verbesserung des CNT-Dispergierzustandes, der Einsatz von Haftvermittlern und das kovalente Anbinden von Polymerketten an CNTs. Viele Arbeiten zeigen, dass die Zugabe von CNTs neben einer Erhöhung der Steifigkeit und der Zugfestigkeit der Komposite auch zu einer Zunahme der Duktilität und Zähigkeit führt [76, 100]. CNTs können Mikrorisse überbrücken sowie zur Rissumleitung beitragen; beides resultiert in einer Zähigkeitssteigerung und in einem erhöhten Widerstand gegenüber Rissausbreitung [76, 101].

3.3.4 Modellierung der Verstärkungswirkung von CNTs

Unter Verstärkungswirkung eines Füllstoffes in einer Polymermatrix wird allgemein die relative Zunahme des E-Moduls, der Streck- sowie Bruchspannung als Funktion des Füllstoffgehaltes gegenüber den jeweiligen Eigenschaften des reinen Matrixmaterials verstanden. Nachstehend wird die Verstärkung nur auf den E-Modul bezogen und vornehmlich anhand solcher Modelle detaillierter betrachtet, die sich für mit CNT-gefüllte Komposite etabliert haben. In den vorgestellten Modellen werden folgende generell auftretende Bezeichnungen verwendet; Größen, welche für das jeweilige Modell spezifisch sind, werden mit der entsprechenden Gleichung zusammen genannt:

E_f	...	E-Modul der Füllpartikel
E_m	...	E-Modul des Matrixmaterials
E_c	...	E-Modul des Komposites
ϕ_f	...	Volumenanteil der Füllpartikel
l	...	Länge der Füllpartikel
D	...	Durchmesser der Füllpartikel

Ausgehend von den einfachsten Modellen zur Vorhersage des E-Moduls zweiphasiger Komposite, nämlich der sogenannten Parallelanordnung (engl. parallel model) und der Mischungsregel (engl. rule of mixture, series model), gelten im Allgemeinen folgende Annahmen: Die Füllpartikel liegen gleichmäßig verteilt und dispergiert in dem Matrixmaterial vor, es herrscht ideale Anbindung des Matrixmaterials an die Füllpartikel, es existieren keine Fehlstellen im Matrixmaterial selbst und sowohl die Füllpartikel als auch das Matrixmaterial verhalten sich linear

elastisch [4]. Die Kerner-Gleichung ist eines der erfolgreichsten Modelle zur Beschreibung der Verstärkungswirkung sphärischer Füllpartikel über einen großen Füllgehaltsbereich hinweg [102]. Nach Kerner ergibt sich die Verstärkung E_c/E_m unter der Annahme, dass die Poisson Zahl des Matrixmaterials den Wert 0,5 besitzt, zu:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + \left(\frac{(E_f/E_m - 1)\phi_f}{1 + (E_f/E_m - 1)(1 - \phi_f)} \right) \quad (3.2)$$

Der besondere Vorzug von CNTs liegt, wie bereits erwähnt wurde, in ihrem enormen Aspektverhältnis. Aus diesem Grund eignen sich für die Modellierung der Verstärkungswirkung von CNTs solche Modelle, welche neben den E-Moduli der Einzelkomponenten die Geometrie von faserartigen Füllstoffen mit einbeziehen. Dem wird in der empirischen Halpin-Tsai-Gleichung durch die Einführung eines Geometriefaktors ζ Rechnung getragen. So nimmt für orientierte kurze Fasern die Halpin-Tsai-Gleichung die folgende Form an [102, 103]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \quad (3.3)$$

$$\eta = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + \zeta} \quad (3.4)$$

mit dem für geringe Volumenanteile gültigen Geometriefaktor

$$\zeta = 2 \frac{l}{D} \quad (3.5)$$

Weiterführend wird in dem von Thostenson et al. [103] vorgestellten Modell neben der CNT-Länge stärker die Struktur von MWCNTs, nämlich ihr mehrwandiger Aufbau, ihr Durchmesser sowie ihre Dichte, berücksichtigt. Insbesondere das einsetzende Abgleiten einzelner Röhren innerhalb einer MWCNT unter Zugbelastung wird als der schwächste Punkt hinsichtlich hoher Komposit-E-Moduli angesehen, da zwischen den einzelnen Röhren nur schwache *van der Waals*-Kräfte wirken, welche nur eine geringe Lastübertragung zwischen den einzelnen konzentrisch angeordneten Röhren ermöglichen. Somit ergibt sich nach der Einführung eines effektiven E-Moduls der CNTs die Verstärkung zu¹:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left(1 + \zeta \left(\frac{(E_f/E_m) - (D/4t)}{(E_f/E_m) + (l/2t)} \right) \phi_f \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{(E_f/E_m) - (D/4t)}{(E_f/E_m) + (l/2t)} \right) \phi_f \right)^{-1} \quad (3.6)$$

mit t als der Wandstärke einer CNT. Es ist anzumerken, dass Gl. 3.6 auf der Halpin-Tsai-Gleichung für orientierte kurze Fasern beruht und E_c den E-Modul in Richtung der Faserorientierung angibt. Weiterhin gilt sie nur für $l > D > 4t$ [103].

Die Eignung des Halpin-Tsai- und des Thostenson-Modells zur Beschreibung der Verstärkung von Polymer/CNT-Kompositen wurde anhand guter Übereinstimmung zu experimentell ermittelten E-Moduli belegt [57, 103, 104, 105]. Allerdings deuten sich auch für diese beiden Modelle Einschränkungen insbesondere hinsichtlich des vorausgesetzten idealen Dispergierzustandes

¹Gleichung 3.6 entspricht bis auf das Vorzeichen des Terms $(l/2t)$ der in Referenz [103] angegebenen Gleichung; durch Einsetzen der in Referenz [103] genannten Gleichungen (4), (6) und (8) in die dortige Gleichung (5) ergibt sich jedoch kein Minus, sondern ein Plus vor $(l/2t)$, weil nämlich in Referenz [103] in Gleichung (6) schon das ζ ein Plus tragen müsste [4, 102, 105].

der CNTs an, da die berechneten E_c die experimentell gemessenen E_c für gewöhnlich weit überschätzen. So werden weder Verschlaufungen der CNTs untereinander noch CNT-Agglomerate berücksichtigt. Beides reduziert jedoch die Verstärkungswirkung von CNTs, da diese laut den Gleichungen nur dann maximal zur Verstärkung beitragen, wenn sie ideal dispergiert und verteilt innerhalb des Matrixmaterials vorliegen. Auch sind CNTs für gewöhnlich nicht vollständig orientiert und selbst bei hoher Orientierung sind CNTs aufgrund ihrer welligen Natur keine starren gestreckten Gebilde, so dass auch in diesem Zusammenhang keine maximale Verstärkung experimentell zu erwarten ist. Daneben wird in den meisten, in der Literatur anzutreffenden Modellen das Phänomen der Perkolation nicht berücksichtigt, sondern es wird stets ein linearer Anstieg von E_c mit zunehmendem ϕ_f berechnet. Experimentelle Daten deuten jedoch auf ein signifikantes Abknicken der Verstärkungswirkung der CNTs ab dem Erreichen der rheologischen Perkolationsschwelle hin [9, 108]. Basierend auf diesen Beobachtungen wurden Modelle erstellt, die agglomerierte CNTs [104] und die im perkolierten Netzwerk involvierten CNTs [108] mit einem eigenständigen Volumenanteil und eigenständigem E-Modul erfassen. Zudem wurden die genannten Modelle für amorphe Matrizen mit Füllstoff entwickelt. Semikristalline Polymere können jedoch schon für sich als ein zweiphasiges System angesehen werden, mit unterschiedlichem mechanischen Verhalten der amorphen und kristallinen Phase. Zwar hat sich gezeigt, dass sich das Thostenson-Modell auf iPP/MWCNT-Komposite anwenden ließ [105], allerdings sind keine umfassenderen Untersuchungen dahin gehend bekannt, ob und wie die kristalline Struktur von semikristallinen Polymermatrizen in der Modellierung berücksichtigt werden muss.

Aufgrund der Vielzahl an Faktoren, die das mechanische Verhalten von Polymer/CNT-Kompositen beeinflussen und der Komplexität der CNT-Struktur, bleibt es letzten Endes gezielten systematischen Untersuchungen überlassen, festzustellen, welche Faktoren welchen und in welchem Maße Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Polymer/CNT-Kompositen und die Verstärkungswirkung von CNTs ausüben.

3.4 Isotaktisches Polypropylen (iPP) als semikristallines Matrixmaterial

3.4.1 Eigenschaften und Verwendung

Polypropylen (PP) wird durch Polymerisieren seines Monomers Propylen dargestellt. Die Strukturformel des PP's ist in Abb. 3.11.a gezeigt. PP gehört zur Gruppe der Polyolefine und ist ein unpolares Makromolekül, da es aufgrund seiner molekularen Struktur kein permanentes Dipolmoment besitzt. Ferner bewirkt sein asymmetrisches Monomer (mit Methyl-Seitengruppe), dass PP in drei verschiedenen Konfigurationen bzw. Taktizitäten vorliegen kann: isotaktisch, syndiotaktisch und ataktisch (siehe Abb. 3.11.b-d), je nachdem wie die Methyl-Gruppen räumlich angeordnet sind.

Die Taktizität übt Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des PP's aus, z.B. resultiert sie in unterschiedlichen Kristallinitäten und E-Moduli. So weist isotaktisches PP (iPP) mit 60-70 % die höchste Kristallinität auf, gefolgt von syndiotaktischem PP (sPP) mit 30-40 % und dem zum größten Anteil amorphen ataktischen PP (aPP) [106, 107, 108]. Die E-Moduli betragen

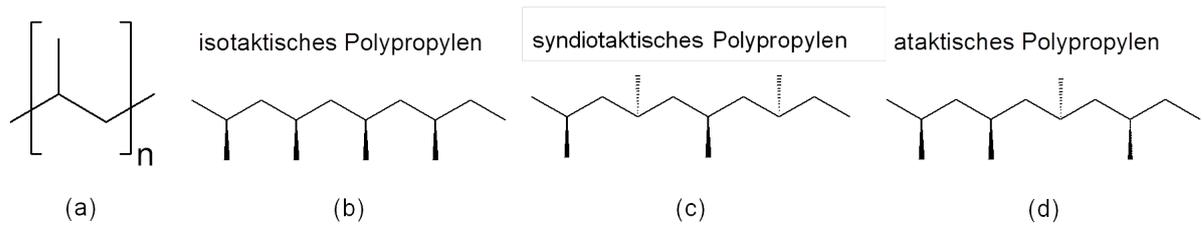


Abbildung 3.11: (a) Strukturformel des Polypropylens und (b-d) seine verschiedenen Taktizitäten.

ca. 1000-1700 MPa, 60 MPa und 5-10 MPa für iPP, sPP sowie aPP [106, 108]. Die Darstellung von iPP erfolgt üblicherweise durch den Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren oder auch Metallocenkatalysatoren [107]. Letztere ergeben eine engere Molmassenverteilung als die Verwendung von herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Das iPP tritt meistens in der 2*3/1-Helix-Konformation auf, da diese die geringste Energie besitzt [109]. Diese Eigenschaft begünstigt das sogenannte *wrapping* um CNTs und führt damit zu höheren Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und CNTs [110].

Mit einer Produktion von ca. 62 Mio. Tonnen/Jahr ist Polypropylen eines der weltweiten am meisten hergestellten Polymere [111]. Das iPP hat aus technischer Sicht die größte Bedeutung. Aufgrund seiner multiplen Modifizierbarkeit verfügt das iPP über ein hohes Innovationspotenzial und findet in vielen Bereichen Anwendung. Zu seinen wichtigsten Märkten zählen die Verpackungsindustrie, der Automobilbau, die Erzeugung von Fasern, Schäumen und Konsumprodukten für den Innen- und Außenbereich und es wird vielfältig in Elektrobauteilen sowie in medizinischen Produkten integriert [111, 112]. Vor allem wegen der ausgewogenen Balance zwischen Preis, Verarbeitbarkeit und seiner chemischen sowie physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen kommerziellen Thermoplasten zählt iPP zu den bedeutendsten Standardkunststoffen [108, 113]. So besitzt iPP beispielsweise eine hohe Formbeständigkeit bis dicht an den Schmelzpunkt, eine hohe Oberflächenhärte und Langzeitbeanspruchbarkeit sowie eine gute Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit [107, 112]. Des Weiteren ist iPP korrosionsbeständig, transparent, recyclebar und weist von allen kommerziellen Thermoplasten mit ca. $0,9 \text{ g/cm}^3$ die geringste Dichte auf [107, 114].

Im Hinblick auf die vergleichsweise geringe Steifigkeit und Festigkeit von iPP werden für spezielle Anforderungen die mechanischen Eigenschaften durch Mischen mit anderen Polymeren [108], Synthese von entsprechenden Copolymeren [108], Einflussnahme auf das Kristallisationsverhalten und die kristalline Morphologie [106] als auch durch die Zugabe von Füllpartikeln [115] angepasst. So nimmt iPP in der Erzeugung und Verarbeitung von Kompositen einen wichtigen Platz als Matrixmaterial ein. Hierbei zielt die Zugabe von z.B. Talk, Schichtsilikaten und Glasfasern auf eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie das Einmischen von Graphit und Kohlefasern auf eine Erhöhung der thermischen als auch elektrischen Eigenschaften ab [116, 117]. Insbesondere sind iPP/CNT-Komposite seit einigen Jahren Gegenstand der Forschung, um bestehende Anwendungsfelder des iPPs, wie z.B. im Automobilbau, zu erweitern und ferner neue Anwendungen, wie z.B. für antistatische Ausrüstung oder elektromagnetische Abschirmung, zu erschließen.

3.4.2 Kristallisationsverhalten und kristalline Morphologie

In semikristallinen Polymeren liegen kristalline und amorphe Phase nebeneinander vor. Die kristallinen Bereiche werden aus parallel zueinander angeordneten Kettensegmenten gebildet, derart dass die innere Energie zweier aufeinander wirkenden Polymerketten minimal wird [106]. Hierbei liegen die Polymerketten nicht vollständig gestreckt vor, sondern bilden segmentweise Lamellen (siehe Abb. 3.12). Demgegenüber treten die Kettensegmente in den amorphen Bereichen ungeordnet auf. So verbinden sie Kristallite oder laufen als Faltungsbögen in den selben Kristallit zurück oder liegen als freie Kettenenden zwischen den kristallinen Lamellen [106].

Zum einen bestimmt der molekulare Aufbau, ob sich die Ketten in Lamellen anordnen können, zum anderen spielen kinetische Faktoren wie Flexibilität und Beweglichkeit der Ketten in der Schmelze eine wesentliche Rolle [114]. Unverzweigte Polymerketten kristallisieren am besten; im Falle von Seitengruppen entlang der Kette sollten diese, wie z.B. im iPP, regelmäßig angeordnet sein [106]. Ebenso begünstigen Seitengruppen, die starke intermolekulare Wechselwirkungen hervorrufen, die Bildung von Kristalliten. Aus thermodynamischen und kinetischen Gründen findet der Kristallisationsvorgang im Temperaturbereich zwischen T_g und T_m statt.

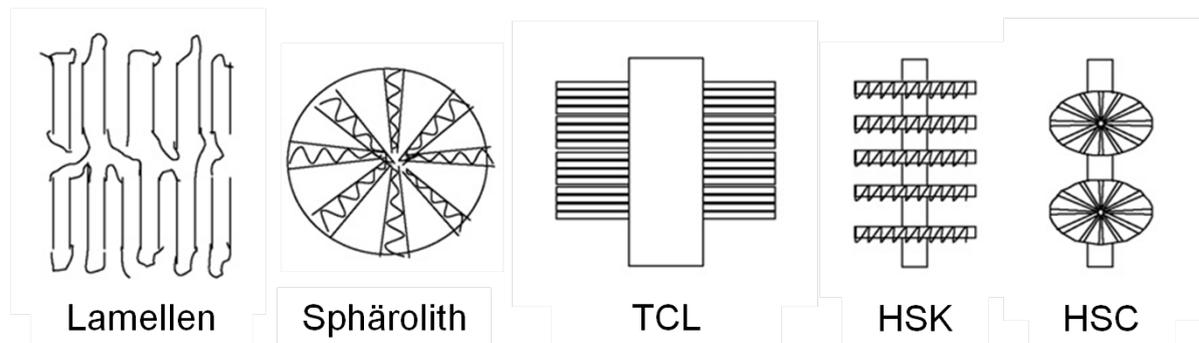


Abbildung 3.12: Kristalline Morphologie semikristalliner Polymere auf verschiedenen Längenskalen: Lamellenbildung, sphärolithische Überstruktur und weitere kristalline Überstrukturen in Gegenwart von faserartigen Füllstoffen: transkristalline Schicht (TCL), hybride Shish-Kebab-Struktur (HSK) und hybride Shish-Calabash-Struktur (HSC) (mit freundlicher Genehmigung von Elsevier entnommen aus [118]).

Oberhalb von T_m sind die Segmentbewegungen zu stark, als dass sich ausreichend stabile Nuklei bilden können. Nahe T_g wird die Polymerschmelze derart viskos, dass die Kettenbewegungen zu langsam für die Anordnung in Kristalliten verlaufen. Und unterhalb T_g befindet sich das Polymer im eingefrorenen Zustand. Zur Beschreibung des kristallinen Zustandes dienen vor allem die Schmelztemperatur T_m , welche angibt ab wann die kristallinen Bereiche aufschmelzen und das Polymer das viskose Verhalten einer Flüssigkeit zeigt, und die Kristallisationstemperatur T_c , welche die Temperatur kennzeichnet, ab welcher der Übergang flüssig/fest stattfindet, das Polymer also kristallisiert [114]. Die Kristallinität X_c bezeichnet den Anteil an kristallinen Strukturen im gesamten Volumen [114]. Hierbei beeinflussen eine Vielzahl an Faktoren u.a. Molekulargewicht, Taktizität, Abkühlrate sowie weitere prozessrelevante Parameter wie Scherung und Druck das Kristallisationsverhalten und die sich ausbildende kristalline Morphologie [106, 114].

Die kristalline Morphologie von iPP zeichnet sich durch einen ausgeprägten Polymorphismus aus. Es sind die monokline α , die hexagonale β und die orthorhombische γ Phase sowie die smektische Modifikation (intermediärer Zustand zwischen kristalliner und amorpher Phase) beobachtet

worden [119, 120, 121]. Unter moderaten Abkühlbedingungen (Atmosphärendruck, geringe Abkühlraten, Schmelzetemperaturen zwischen 190-240 °C u.a.) ist α -iPP die bevorzugt gebildete, da stabilste Phase [120, 122, 123, 124]. Die Schmelztemperatur liegt typischerweise bei 160-165 °C [106]. Die Bildung von β -Phase wird durch Zugabe geeigneter Nukleierungsmittel, wie z.B. organische Pigmente oder seltenen Erden, durch Kristallisation in Temperaturgradienten sowie unter Scherung der Schmelze erzielt [122, 123, 125]. Im Vergleich zum α -iPP zeigt die β -Phase eine höhere Zähigkeit, dafür fallen seine Streckspannung und Steifigkeit geringer aus [125]. Für Kristallisationsbedingungen, die zu starker Streckung und Belastung der Polymerketten führen (engl. chain-extended polymer), ist die γ -Phase des iPPs die thermodynamisch stabilere Form [120]. Des Weiteren begünstigen Irregularitäten im Kettenaufbau (Taktizität), wie sie z.B. in iPP-co-Polymeren vorkommen, langsames Abkühlen aus der Schmelze, geringes Molekulargewicht von 1000-3000 g/mol und erhöhter Druck während der Kristallisation die Bildung von γ -iPP [121, 123, 124, 126, 127, 128, 129]. Seine Schmelztemperatur beträgt ca. 125-150 °C [124].

Während der Bildung von γ -iPP spielt der herrschende Druck eine wesentliche Rolle. So steigt das Verhältnis von γ - zu α -Phase mit zunehmendem Druck an, da das γ -iPP unter Druck die favorisierte Modifikation ist [119, 124, 127]. Unter Atmosphärendruck kristallisiert bevorzugt die α -Phase, wohingegen für Drücke $>0,9$ kbar nahezu reine γ -Modifikation erhalten wurde [124, 127]. Für niedrige Molekulargewichte wurde sogar die Bildung von γ -iPP unter Atmosphärendruck beobachtet [124]. Weiterhin hat sich gezeigt, dass für eine hohe Stereoregularität des untersuchten iPPs die α -Phase dominiert und dass mit zunehmenden Irregularitäten im Kettenaufbau der Anteil an γ -iPP steigt [127]. Auf diese Weise wurde selbst unter moderaten Abkühlbedingungen γ -Phase in gering-stereoregularem iPP erhalten [127]. Die Bildung von γ -iPP ließ sich auch in spritzgegossenen Proben nachweisen [120, 123], was aus dem hohen Druck, der beim Spritzguss auf die Schmelze wirkt, resultiert [120, 123].

Neben der Kristallisation von Polymeren in bestimmte Modifikationen wird zudem die Ausbildung sogenannter Überstrukturen, welche auch aus amorpher und kristalliner Phase bestehen, beobachtet. Beispiele für solche Überstrukturen sind in Abb. 3.12 dargestellt. Die einfachste und am häufigsten vertretene Überstruktur stellen die Sphärolithe dar. Hierbei handelt es sich um radialsymmetrisch angeordnete, von einem Kristallisationskeim aus gewachsene kristalline Lamellen. In iPP können verschiedene sphärolithische Strukturen auftreten, was anhand unterschiedlicher doppelbrechender Eigenschaften nachgewiesen wurde [121, 122].

Für γ -iPP wurden in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur unter Druck drei verschiedene Sphärolithtypen beobachtet [121]. Im Falle der Koexistenz von α - und γ -Phase zeigte sich, dass die Bildung von Überstrukturen sehr komplex ist. So können γ -Lamellen radial auf bereits gebildeten α - oder γ -Lamellen aufwachsen. Darüber hinaus kann die γ -Phase epitaktisch auf bereits vorhandene γ -Lamellen aufwachsen, wodurch eine federartige sphärolithische Struktur entsteht [121, 124]. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass radial gewachsene γ -Lamellen eine niedrigere T_m als die federartigen γ -Lamellen besitzen. Ferner ähneln die Gitterparameter der α -Phase denen der γ -Einheitszelle, weswegen γ -Kristallite epitaktisch auf α -Kristalliten aufwachsen können [120, 121].

In realen Fertigungsprozessen kristallisiert die Polymerschmelze für gewöhnlich unter dem Einfluss von Fließvorgängen und Scherung. Die sich dabei ausbildenden Überstrukturen können die

endgültigen Bauteileigenschaften unter Umständen sogar dominieren [130]. In iPP beschleunigt Scherung die Keimbildung und in etwas geringerem Maße auch die Sphärolithwachstumsrate [123, 131]. Scherinduzierte Kristallisation tritt aufgrund von Kettenorientierung in der Schmelze ein und wird stark von den vorherrschenden Fließbedingungen beeinflusst [131]. Ferner resultieren Scherungs- und Dehnvorgänge bei der Verarbeitung in einer Orientierung der kristallinen Morphologie und es kommt häufig zur Bildung von hybriden Überstrukturen, wie z.B. der Shish-Kebab-Struktur [106]. Hierbei wachsen Kristallite periodisch entlang von parallel angeordneten Polymerketten auf. Für Fasern hat sich gezeigt, dass Shish-Kebab-Strukturen zu sehr hoher Steifigkeit und Bruchfestigkeit führen [130]. Ebenso wurde beobachtet, dass die Orientierung von Kristalliten in Gegenwart von Schichtsilikaten verstärkt auftrat [131]. Des Weiteren begünstigt die Zugabe anisotroper Füllstoffe die Orientierung kristalliner Strukturen [122].

CNTs besitzen eine ausgesprochene Nukleierungswirkung in iPP/CNT-Kompositen, welche sich in erhöhter Keimbildungsrate und beschleunigtem Kristallitwachstum äußert [77, 116, 132]. In diesem Zusammenhang wird mit steigendem CNT-Füllgehalt auch eine höhere Kristallisationstemperatur T_c für die Komposite genannt. Höhere Nukleierungsraten wiederum resultierten bereits für 0,25 Gew.% SWCNTs und für 0,5 Gew.% MWCNTs in kleineren Kristalliten bzw. einer signifikanten Reduzierung der Sphärolithgröße verglichen mit dem reinen iPP [77, 116, 132]. Der Kristallisationsvorgang beginnt bevorzugt an der CNT-Oberfläche, was auf einen heterogenen Keimbildungsmechanismus hindeutet, parallel dazu kristallisiert iPP auch im *bulk* [132].

Widersprüchliche Resultate lassen sich jedoch hinsichtlich der Kristallinität im Gesamtkomposit finden. So wurde mit steigendem CNT-Gehalt 0-2 Gew.% eine Zunahme von X_c von 55 auf 62 % beobachtet [40]. In einem anderen Fall konnte nur eine marginale Erhöhung von 2 % für 1,8 Gew.% SWCNTs festgestellt werden [133]. Darüber hinaus lassen mit steigendem CNT-Gehalt sinkende ΔH_m - sowie niedrigere T_m -Werte vermuten, dass die strukturelle Ordnung der Kristallite in Gegenwart von CNTs abnimmt [132]. WAXD-Untersuchungen dienen zudem zur Identifizierung der Kristallmodifikation des iPPs. Allgemein wird den CNTs eine α -nukleierende Wirkung zugeschrieben, denn es ließ sich in zahlreichen Untersuchungen ausschließlich α -iPP in CNT-basierten Kompositen nachweisen [77, 116]. Selbst im Fall von auftretender β -Modifikation in der reinen iPP-Matrix wurde im Komposit nur noch die α -Phase beobachtet [132].

In Gegenwart von Füllstoffen treten mitunter weitere Überstrukturen innerhalb der kristallinen Morphologie des iPPs auf. So wurde die Bildung einer transkristallinen Schicht (engl. transcrystalline layer, TCL) entlang von CNTs für alle Kristallmodifikationen des iPPs beobachtet, wobei auch hier wieder die Prozessbedingungen Druck und Abkühlrate neben der Oberflächenbeschaffenheit des Füllstoffes die ausschlaggebenden Faktoren dafür waren, aus welcher Kristallmodifikation die TCL bestand [134]. In vielen faserverstärkten Polymeren führte die TCL zu einer verbesserten Lastübertragung von dem im *bulk* kristallisierten Matrixmaterial auf die Füllstofffaser, mitunter änderte sich sogar der Deformationsmechanismus und es wurde eine Erhöhung der Zähigkeit festgestellt [134]. Des Weiteren wurde die Bildung von hybriden Shish-Kebab- (HSK) und Shish-Calabash- (HSC) Strukturen in z.B. CNT-gefülltem PE bzw. in CF-gefülltem iPP beobachtet [118]. Beide Arten resultierten in einer Erhöhung der Steifigkeit sowie der Zugfestigkeit. Für iPP konnte gezeigt werden, dass die Belastbarkeit unter Zug für Sphärolithe am geringsten und für eine sich um CNTs gebildete TCL am höchsten war [135].

Zudem bewirkt eine große interne Oberfläche, wie dies z.B. für nanoskalige und sehr gut dispergierte Füllstoffe der Fall ist, dass TCLs und andere kristalline Überstrukturen aufgrund ihres im Vergleich zum Gesamtvolumen hohen Anteils an der kristallinen Morphologie die finalen Compositeigenschaften stärker beeinflussen, als z.B. eine parallel dazu ebenfalls auftretende Nukleierungswirkung der Füllstoffe [122].

3.4.3 iPP-MSA als Phasenvermittler in iPP-basierten/CNT-Kompositen

Maleinsäureanhydrid (MSA) ist ein Derivat der Maleinsäure, einer ungesättigten Dicarbonsäure. Aufgrund seiner chemischen Struktur, welche eine reaktive Doppelbindung in einem Fünfring enthält, ist es sehr reaktionsfähig und kann vielseitig umgesetzt werden (siehe Abb. 3.13.a). Dadurch ist es in der chemischen Industrie Ausgangsmaterial für viele Reaktionen und findet zahlreiche Anwendungen [136].

Die Pfropfung des MSAs an eine PP-Kette geschieht einerseits durch Kettenspaltung und Anbindung des MSAs an das radikale Kettenende, andererseits kann MSA auch entlang der PP-Kette durch Substitution von Wasserstoffatomen anbinden [137]. Die Struktureinheit von iPP-MSA ist schematisch in Abb. 3.13.b gezeigt. Untersuchungen an acht kommerziellen PP-MSA-Typen belegen, dass MSA in vier verschiedenen Formen im Endprodukt auftritt: als freies MSA, als freies Poly-(MSA), als Bernsteinsäureanhydrid -entsprechend fehlt die Doppelbindung im Ring- an PP gepfropft und als Poly-(MSA) an PP gepfropft [137]. Bei den beiden gepfropften Formen bildete das Poly-(MSA) fast immer den Hauptanteil mit variierenden Verhältnissen von 1:1 bis 1:28. Weiterhin diskutieren die Autoren, dass nur das gepfropfte MSA phasenvermittelnd wirkt und sowohl die freien Spezies als auch das gepfropfte Poly-(MSA) die reaktive Wirkung des gepfropften MSAs abschwächen. Somit steht für die eigentliche Rolle als Phasenvermittler nur ein geringer Anteil des insgesamt in den kommerziellen PP-MSAs enthaltenen MSAs zur Verfügung.

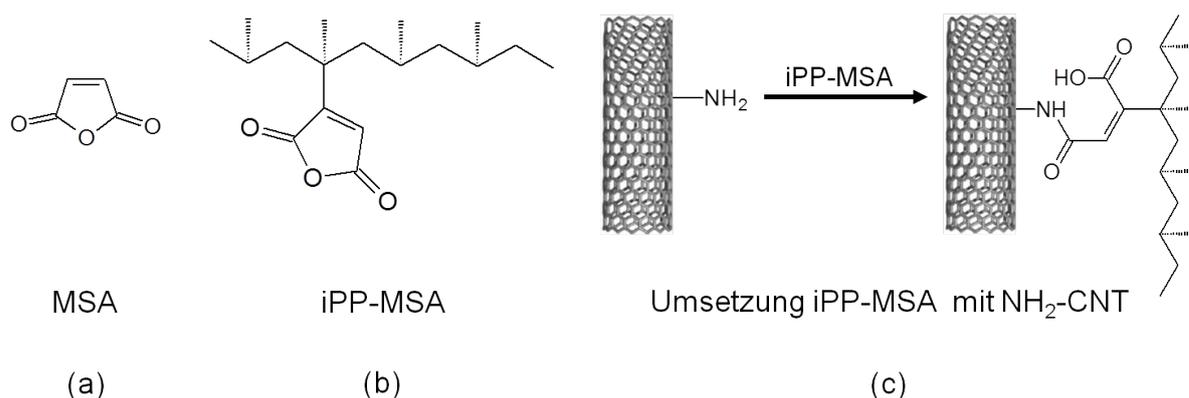


Abbildung 3.13: Struktureinheit des (a) Maleinsäureanhydrids (MSA) und des (b) MSA-gepfropften iPPs. In (c) ist schematisch die Anbindung von iPP-MSA an NH₂-funktionalisierte CNTs dargestellt.

Die Wirkung eines Phasenvermittlers beruht darin, dass seine Moleküle aufgrund ihres amphiphilen Charakters zwischen zwei zu einander nicht oder kaum affinen Phasen vermittelt. Zahlreiche Berichte zum Einsatz von MSA-gepfropften Molekülen als Phasenvermittler belegen die lange und vielseitige Verwendung des MSAs als solchen: verbesserte Adhäsion zwischen iPP und Aluminium [138], Erhöhung der Dispergierbarkeit und der Verstärkungswirkung von

organisch-modifizierten Schichtsilikaten [139, 140] sowie von CNTs [90, 115] in Polyolefin-basierten Kompositen. Bei Polyolefinen handelt es sich typischerweise um unpolare Moleküle, weswegen sich CNTs kaum in derartigen Matrixmaterialien dispergieren lassen [90, 115].

Die Verwendung von z.B. iPP-MSA als Phasenvermittler bietet den Vorteil, dass nicht alle Polymerketten der iPP-Matrix gepropft werden müssen, da dieser Vorgang aufgrund von Kettenkürzung mit einer Eigenschaftsverminderung des iPPs einhergeht. Vielmehr reichen bereits 2,5 Gew.% PP-MSA aus, um die gewünschte phasenvermittelnde Wirkung zu erzielen [140]. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass die Verstärkungswirkung der eingemischten Schichtsilikate mit zunehmendem Anteil an PP-MSA zunächst aufgrund verbesserter Dispergierung und erhöhter Lastübertragung stieg, dass sie aber für PP-MSA/MMT-Verhältnisse >1 wieder abnahm, weil die durch das PP-MSA verringerte Kristallinität des Gesamtkomposites der mechanischen Verstärkung entgegenwirkt [140].

Verbesserte Dispergierbarkeit und höhere Lastübertragung in iPP/CNT-Kompositen resultieren letzten Endes aus erhöhten Wechselwirkungen zwischen den iPP-Ketten und den CNTs. Die Erhöhung dieser Wechselwirkungen ist sowohl durch nicht-kovalente als auch durch kovalente Anbindung der iPP-Ketten an die CNTs möglich. Beim nicht-kovalenten Anbinden bildet das MSA mit an den CNTs gebundenen OH- und COOH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das mittels REM-Aufnahmen beobachtete *wrapping* oder auch als *polymer sheating* bezeichnete Phänomen gilt als Nachweis hierfür [141]. Beide Varianten, die nicht-kovalente und die kovalente Anbindung, führten zu besserer Dispergierbarkeit von MWCNTs in iPP [90, 141].

Insbesondere das reaktive Schmelzemischen von iPP-MSA mit NH_2 -funktionalisierten CNTs hat sich als eine praktikable und auch für *upscaling* geeignetes Verfahren erwiesen, um eine kovalente Anbindung der CNTs an iPP-Ketten zu erhalten [40, 142]. Die Umsetzung ist schematisch in Abb. 3.13.c dargestellt. Vorteilhaft hieran ist, dass die Kompositherstellung ohne Umstellung z.B. durch Schmelzemischen erfolgen kann, da das iPP-MSA direkt mit in den Extruder eingelegt werden kann [143]. Schmelzemischen von iPP-basierten-Kompositen unter direkter Zugabe des iPP-MSAs geschieht üblicherweise bei 170-220 °C [115, 139, 140]. Im Vergleich zu iPP-basierten Kompositen mit 1 Gew.% unmodifizierten MWCNTs gelang durch die Umsetzung von iPP-MSA mit NH_2 -MWCNTs eine Erhöhung des E-Moduls um 35 % und der Bruchdehnung um 76 % [40]. Bedacht werden muss allerdings, dass sich eine leichtere Dispergierbarkeit durch die Zugabe von iPP-MSA womöglich auch aus dessen geringerer Viskosität ergibt. In einer Serie PC/MWCNT-Komposite wurde systematisch die Viskosität der PC-Matrix variiert und gezeigt, dass die Infiltration von Polymerketten in MWCNT-Primäragglomerate besser im Falle höherer Prozesstemperaturen und niedrigerer PC-Molekulargewichte ist [65]. Neben seiner Wirkung als Phasenvermittler wurde gezeigt, dass PP-MSA aufgrund seiner Neigung zur heterogenen Keimbildung auch als Nukleierungsmittel für iPP in iPP/PP-MSA Blends agierte [40, 144]. Dies wird Wasserstoffbrückenbindungen zwischen hydrolisierten MSA-Gruppen zugeschrieben. Entsprechend führte die Zugabe von nur 0,2 Gew.% PP-MSA zu deutlich kleineren Sphärolithen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einsatz von iPP-MSA in den meisten der zitierten Literaturbeispiele die mechanischen Eigenschaften der Komposite positiv beeinflusste. Aufgrund zahlreicher Ursachen, wie bessere CNT-Dispergierung sowie erhöhte Lastübertragung und/oder eine veränderte kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix, bleibt es allerdings dem Experiment überlassen, den optimalen MSA-Anteil und die optimalsten Bedingungen für die Kompositherstellung zu ermitteln.

4 Experimentelles

Dieses Kapitel fasst die verwendeten Materialien, die Kompositherstellung und -verarbeitung, die genutzten Untersuchungsmethoden, die Probenpräparation sowie die zum Einsatz gekommenen Geräte und ihre eingestellten Parameter zusammen. Die nachstehende Tabelle 4.1 gibt einen Überblick darüber, welche Materialien mit welchen Untersuchungsmethoden analysiert wurden.

Tabelle 4.1: Übersicht zu den Untersuchungen, welche an den pulverförmigen MWCNTs sowie an den Granulaten, Press- und Spritzgussplatten der schmelzegemischten iPP-MSA/MWCNT-Komposite durchgeführt wurden.

Methode	MWCNTs	iPP-MSA/MWCNT-Komposite		
		Granulat	Pressplatten	Spritzgussplatten
XPS	+	—	—	—
IR-Spektroskopie	+	+	—	—
Raman-Spektroskopie	+	—	—	—
TGA	+	+	—	—
Lichtmikroskopie	—	+	+	+
TEM	+	+	—	—
REM	+	—	—	—
DSC	—	—	+	+
WAXD	—	—	+	+
Schmelzerheologie	—	+	—	—
Elektrischer Volumenwiderstand	—	—	+	—
DMA	—	—	—	+
Zugversuch	—	—	+	+

4.1 Materialien

4.1.1 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs)

Die eingesetzten MWCNT-Materialien wurden von Nanocyl S.A. (Sambreville, Belgien) dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden (IPF Dresden) für Forschungsarbeiten zur Verfügung gestellt. Als Referenz- und Ausgangsmaterial dienen MWCNTs der im Industriemaßstab erhältlichen NANOCYLTM **NC7000**. Hierbei handelt es sich um dünne MWCNTs, die mittels CCVD-Prozess (engl. catalytic carbon vapor deposition) hergestellt werden. Zur NH₂-Funktionalisierung verwendete Nanocyl S.A. die NC7000 und modifizierte sie in einer Kugelmühle (1,2 l Behälter, rostfreie Stahlkügelchen, 50 rpm, 5 h) in Ammoniakatmosphäre (NH₃) von 1,8 bar [145]. Da dieses Verfahren zur Herstellung von NH₂-funktionalisierten MWCNTs, im Weiteren **NC70NH2** genannt, die Variation von gleich zwei Prozessparametern, nämlich die Behandlung der NC7000 mittels Kugelmahlen und in NH₃-Atmosphäre, beinhaltet, wurden die

NC7000 bei Nanocyl S.A. nur dem Kugelmahlprozess ohne zusätzliche Einleitung von NH_3 unterzogen, um auf diese Weise kugelgemahlene, aber nicht NH_2 -funktionalisierte MWCNTs als Zwischenschritt zu erhalten. Diese werden nachstehend als **NC70km** bezeichnet. Die Parameter beim Kugelmahlen zur Herstellung der NC70km betragen 8 l, 50 rpm und 5 h [145]. Die unterschiedlichen Behältervolumina beim Kugelmahlen der NC70km und NC70NH2 können u.U. bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit zu verschiedenen Mahlintensitäten führen; es sind allerdings keine weiteren Angaben zur Behältergeometrie bekannt. In Tabelle 4.2 sind die Herstellerangaben zu den NC7000 angeführt [146]. Dazu kommt der Hinweis, dass sich pyrolytisch abgelagerter amorpher Kohlenstoff auf der MWCNT-Oberfläche mittels HRTEM nachweisen ließ.

Tabelle 4.2: Herstellerangaben zu den von Nanocyl S.A. kommerziell erhältlichen NC7000, welche im Rahmen dieser Arbeit als Referenzmaterial dienen [146].

Eigenschaft	NC7000	Analysemethode
Ø Durchmesser [nm]	9,5	TEM
Ø Länge [μm]	1,5	TEM
C-Reinheit [%]	90	TGA
Katalysatorrückstände [%]	10	TGA
NH_2 -Funktionalisierung [%]	—	XPS

4.1.2 Semikristalliner Thermoplast: iPP-MSA

Bei der verwendeten iPP-MSA-Matrix handelt es sich um ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes isotaktisches Polypropylen (iPP-MSA), das unter dem Namen OREVAC[®] 18732 (Arkema) kommerziell erhältlich ist. Der Anteil an MSA beträgt ca. 1 Gew.% [147]. Im Datenblatt werden die Schmelztemperatur mit 134 °C, die Dichte bei 23 °C zu 0,98 g/cm³ und der MFI mit 8 g/ 10 min (230 °C /2,16 kg) angegeben [148]. Zum Molekulargewicht war keine nähere Angabe verfügbar. Weitere typische Eigenschaften können dem Datenblatt des Herstellers entnommen werden [148].

4.2 Kompositherstellung und -verarbeitung

4.2.1 Schmelzemischen der iPP-MSA/MWCNT-Komposite

Kompositserien mit 0-5 Gew.% MWCNTs wurden mittels Schmelzemischen des iPP-MSA-Granulates mit einem jeden der MWCNT-Materialien NC7000, NC70km bzw. NC70NH2 in einem co-rotierenden Doppelschneckenextruder ZE 25 (Berstorff) am IPF Dresden hergestellt und von dort in Granulatform erhalten. Die Schneckendrehzahl betrug 500 min⁻¹, das Temperaturprofil reichte von 200-180 °C und der Durchsatz lag bei 10 kg·h⁻¹.

4.2.2 Weiterverarbeitung der iPP-MSA/MWCNT-Komposite mittels Heißpressen und Spritzguss

In nachstehender Tabelle 4.3 sind die Verarbeitungsparameter zusammengefasst und die jeweilige Probenbezeichnung angegeben. Sowohl die Press- als auch die Spritzgussplatten wurden am IPF Dresden hergestellt und für die hier durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Von den Granulaten wurden dünne Platten (0,5 mm Dicke, 60 mm Durchmesser) bei 220 und 260 °C unter Verwendung einer Presse Model PW 40 EH (Paul Otto Weber GmbH, Deutschland) heißgepresst.

Tabelle 4.3: Probenbezeichnung und variierte Verarbeitungsparameter der heißgepressten und spritzgegossenen iPP-MSA/MWCNT-Komposite.

Probenbezeichnung	Presstemperatur [°C]	Spritzgusstemperatur [°C]	Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]
p220	220	-	-
p260	260	-	-
N220	-	220	30
H220	-	220	60
N260	-	260	30
H260	-	260	60

Die Presszeit betrug 1 min bei einer Kraft von 100 kN. Dies entspricht auf die Plattenfläche bezogen einem Druck von ca. 35,4 MPa oder 354 bar. Das Abkühlen erfolgte unter Beibehaltung der Drucklast. Aus den extrudierten Granulaten wurden Spritzgussplatten (80x80x1 mm³) bei 220 und 260 °C mit zwei verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten, nämlich 30 und 60 mm/s, hergestellt. Die Fertigung erfolgte in einer Ergotech 100/420-310 Spritzgussmaschine (Demag). Die Temperatur des Formwerkzeuges lag bei 40 °C.

4.3 Charakterisierung der MWCNT-Materialien und der Komposite

4.3.1 Spektroskopische Methoden

Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) XPS wurde an den drei pulverförmigen MWCNT-Materialien unter Verwendung eines AXIS ULTRA (Kratos Analytical, England) Spektrometer durchgeführt und ausgewertet (IPF Dresden, Herr Dr. Simon). Als Röntgenquelle diente die Al K_{α1,2}-Linie. Die Aufnahmeleistung der Röntgenröhre betrug 300 W bei 20 mA. Der Analysator arbeitete mit einer Passenergie von 160 eV zur Aufnahme der Übersichtsspektren bzw. mit 20 eV für aufgelöste Spektren. Aus den Peakflächen C 1s, O 1s und N 1s der Übersichtsspektren wurden unter Berücksichtigung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren und der energieabhängigen Spektrometer-Transmissionsfunktion die Elementarverhältnisse [X]:[C] mit X für Sauerstoff bzw. Stickstoff basierend auf dem für graphitischen Kohlenstoff charakteristischen C 1s-Peak bestimmt [149]. Des Weiteren wurde unter der Annahme, dass der in den Übersichtsspektren gemessene Sauerstoff und Stickstoff in am Kohlenstoff gebundenen funktionellen Gruppen vorliegen muss, eine Spektrenzerlegung durchgeführt, um anhand von Komponentenpeaks Aussagen zum Bindungszustand des O und N treffen zu können.

Infrarot-Spektroskopie (IR) Die Aufnahme von IR-Spektren (IPF Dresden, Frau Adam) an den pulverförmigen MWCNTs erfolgte mittels eines FTIR-Spektrometers Vertex 80v (BRUKER), welches mit einem DTGS-Detektor ausgestattet war. Jede Messung umfasste 200 Scans im Bereich von $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Handhabbare Proben in Gestalt von Kaliumbromid-Presslingen wurden im Vorfeld aus ca. 0,2 mg MWCNTs und 400 mg KBr präpariert. Von den Spektren wurde das KBr-Spektrum subtrahiert sowie eine Basislinienkorrektur (nach der konkaven Gumbandmethode) durchgeführt [150]. Von den Pressplatten des reinen iPP-MSAs sowie ausgewählter iPP-MSA/MWCNT-Komposite wurden IR-Spektren unter Verwendung eines Equinox 55 (BRUKER) im ATR-Modus (engl. attenuated total reflection) im spektralen Fenster von $200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ am Fraunhofer IWM Halle aufgenommen. Hierfür wurden die Oberflächen der Pressplatten zuvor mit Ethanol gereinigt.

Raman-Spektroskopie Zur Bewertung der Defektdichte im MWCNT-Gitter wurden Raman-Spektren von den pulverförmigen MWCNTs mittels eines Labram 124 (Dilor) Raman-Spektrometers ausgestattet mit einem He-Ne-Laser (emittiert bei $632,8\text{ nm}$ mit einer Leistung von 15 mW) im Astronomie-Labor der Friedrich-Schiller-Universität Jena aufgenommen. Der Fokussdurchmesser betrug für das x100 Objektiv ca. $63\text{ }\mu\text{m}$. Die Raman-Verschiebung wurde über einen Spektralbereich von $1200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} detektiert. Für die Auswertung wurden alle Spektren am $518,5\text{ cm}^{-1}$ -Peak des verwendeten Silizium-Standards unter der Annahme, dass sich eine Verschiebung über den gesamten spektralen Bereich linear verhält, kalibriert. Anschließend erfolgten Normierung und Glättung (Methode des Gleitenden Durchschnitts) der Spektren sowie Fitten der D- und G-Bande mittels Lorentz-Funktion zur Bestimmung der Peaklagen. Die jeweils ermittelte Peaklage diente als Mittelpunkt für ein Intervall von ca. 10 cm^{-1} innerhalb dessen ein Intensitätsdurchschnitt aus jeweils 10 Messpunkten gebildet wurde, welcher seinerseits wieder zur Berechnung des I_D/I_G -Verhältnisses eines jeden der MWCNT-Materialien herangezogen wurde.

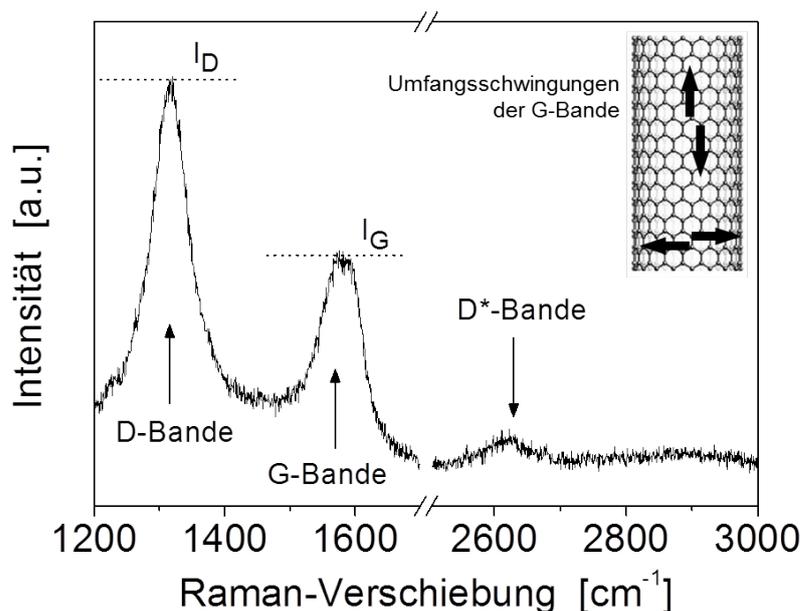


Abbildung 4.1: Charakteristische Raman-Banden von MWCNTs.

4.3.2 Weitwinkelröntgendiffraktometrie (WAXD)

Zur Charakterisierung der auftretenden Kristallmodifikationen und ihrer Anteile in der iPP-MSA-Matrix wurden von den heißgepressten sowie den spritzgegossenen Platten WAXD-Pattern mit einem EMPYREAN-Diffraktometer von PANalytical (im AK Polymerphysik, Prof. T. Thurn-Albrecht, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) in Reflektion zwischen $5\text{-}25^\circ 2\theta$ unter Verwendung von Ni-gelilterter $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung ($\lambda=0,154\text{ nm}$) bei Raumtemperatur aufgenommen.

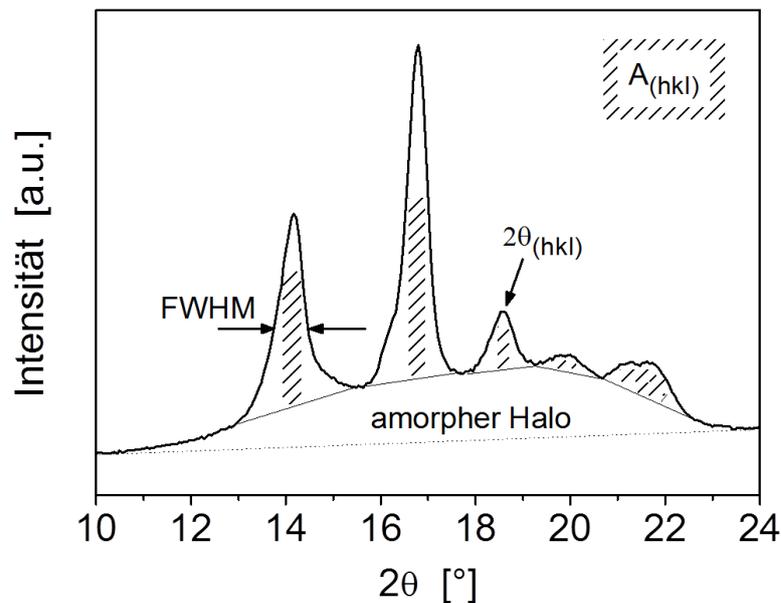


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der gemessenen WAXD-Pattern und die daraus ermittelten Größen zur Charakterisierung der kristallinen Morphologie am Beispiel des reinen iPP-MSAs.

Die Schrittweite betrug $0,1^\circ 2\theta$ und die Cu-Anode wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. Für die Messungen an den Plattenoberflächen wurden diese im Vorfeld mit Ethanol gereinigt. Für die Untersuchungen des Kernbereiches der Spritzgussplatten wurden ihre oberflächennahen Schichten mittels eines Rotationsmikrotomes HM 355 (MICROM) unter Verwendung eines Hartmetallmessers bei Raumtemperatur abgetragen. Die Einfallsrichtung des Röntgenstrahls lag parallel zur Spritzgussrichtung.

In semikristallinen Polymeren bestehen die kristalline und die amorphe Phase nebeneinander. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte beider Phasen wird die Röntgenstrahlung unterschiedlich stark gestreut, so dass für die kristalline Phase charakteristische Reflexe auftreten. Rückschlüsse auf die vorliegende(n) Kristallmodifikation(en) lassen sich mittels nachstehend angegebener BRAGG-Gleichung (Gl. 4.1) ziehen:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

mit n als der Beugungsordnung, λ als der Wellenlänge der Röntgenquelle, d dem Netzebenenabstand und θ dem Einfallswinkel. Anhand der beobachteten Reflexlagen können der Netzebenenabstand, die Miller'schen Indizes (hkl) und die betreffende Kristallmodifikation

bestimmt werden. Der relative Anteil der beobachteten γ -Modifikation G_γ des iPP-MSAs wurde basierend auf der von Turner-Jones [123, 151] beschriebenen Methodik vereinfacht mittels des Verhältnisses:

$$G_\gamma = \frac{A_{(117)}^\gamma}{A_{(117)}^\gamma + A_{(130)}^\alpha} \quad (4.2)$$

berechnet. Hierbei geben $A_{(117)}^\gamma$ die Peakfläche des (117)-Reflexes des γ -iPPs und $A_{(130)}^\alpha$ die Peakfläche des (130)-Reflexes des α -iPPs an. Die charakteristischen Peaks der α - und γ -Modifikation liegen sehr nahe beieinander und überlappen sich sogar teilweise, weswegen zur Bestimmung von G_γ die reinen Reflexe $(130)_\alpha$ und $(117)_\gamma$ ausgewählt wurden.

In Abb. 4.2 ist der für die Auswertung interessante Bereich der WAXD-Pattern dargestellt und es sind die anhand der Reflexe ermittelten Größen Peaklage 2θ , Halbwertbreite FWHM sowie die entsprechende Peakfläche $A_{(hkl)}$ angegeben. Der im Untergrund liegende amorphe Halo wurde nicht abgezogen, da keine Referenz einer vollständig amorphen Probe verfügbar war. Deswegen erfolgte die Peakanalyse auf die in Abb. 4.2 angedeutete und in Gl. 4.2 angegebene vereinfachte Weise.

Die Vorzugsorientierung der α -Phase $\epsilon_{(110)}^\alpha$ wurde mittels des Verhältnisses der Peakintensitäten $A_{(110)}^\alpha$ und $A_{(111+041)}^\alpha$, wie in nachstehender Gleichung angegeben, bestimmt (nach [152, 153]):

$$\epsilon_{(110)}^\alpha = \frac{A_{(110)}^\alpha}{A_{(110)}^\alpha + A_{(111+041)}^\alpha} \quad (4.3)$$

Eine Abschätzung der mittleren Kristallitgröße d_α und d_γ der α - bzw. der γ -Phase erfolgte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 4.4) nach [154]:

$$d_{\alpha,\gamma} = \frac{K\lambda}{FWHM_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)}} \quad (4.4)$$

wobei K der sogenannte Formfaktor, welcher typischerweise den Wert 0,9 annimmt, ist, λ die Wellenlänge, FWHM die Halbwertbreite und θ der Reflektionswinkel des entsprechenden (hkl)-Peaks sind. Vernachlässigt werden Effekte der instrumentell bedingten Reflexverbreiterung, welche jedoch für alle Proben als gleich angenommen wird. Gleichung 4.4 gilt nur für Kristallite größer 1 nm und kleiner 1000 nm [154].

4.3.3 Thermische Analyse

Thermogravimetrische Analyse (TGA) TGA-Messungen zum Nachweis von Verunreinigungen und von an den MWCNTs gebundener funktioneller Gruppen erfolgten an ca. 1,5 mg der pulverförmigen MWCNTs mit einem TGA Q5000 (TA-Instruments, USA) am IPF Dresden (Frau Häußler). Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet und der Messzyklus bestand aus 10 min isothermischem Halten gefolgt von einer Aufheizrampe von Raumtemperatur bis 800 °C mit 10 K/min. Die Temperatur T_{onset} , welche den Beginn des Abbaus markiert, wurde für die hier durchgeführten Messungen nach einem Masseverlust von 1 % bestimmt (siehe Abb. 4.3.a). Der Masseverlust ergibt sich aus der Differenz von Einwaage zu Rückstand. Auf die selbe Weise diente der Rückstand in der TGA, welcher an Granulat der iPP-MSA/MWCNT-Komposite gemessen wurde, als Maß für den MWCNT-Füllgehalt.

Differential Scanning Kalorimetrie (DSC) Die DSC ermöglicht die Charakterisierung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens semikristalliner Polymere sowie die Ermittlung der Glasübergangstemperatur von Polymeren im Allgemeinen. DSC-Messungen an den Spritzgussplatten wurden mittels einer DSC Q 1000 (TA Instruments) am IPF Dresden (Frau Häußler) durchgeführt. Der Messzyklus umfasste 1. Heizen, Abkühlen und 2. Heizen in einem Temperaturbereich von -80 bis 180 °C. Die Scanrate betrug 10 K/min. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Aus den Pressplatten entnommene Proben wurden an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in einer PYRIS Diamond DSC (PerkinElmer) demselben Messprogramm unterzogen.

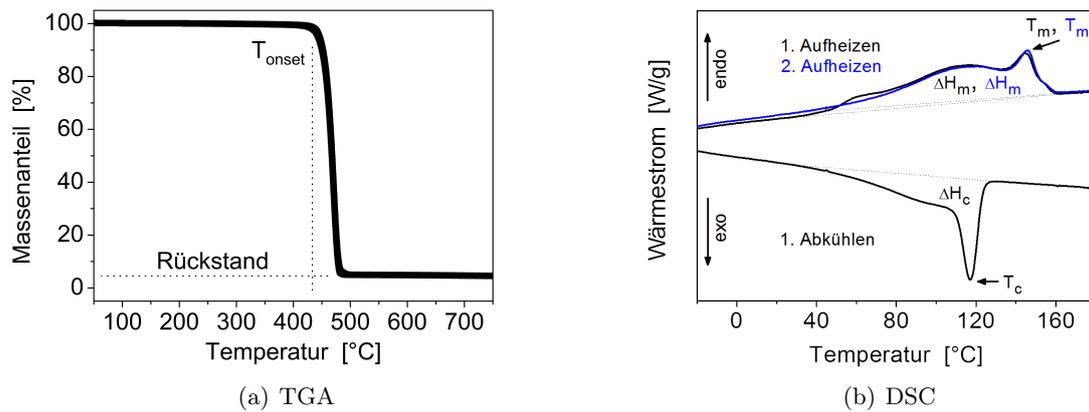


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der erhaltenen Messwerte und die daraus ermittelten Größen aus (a) TGA-Messungen sowie (b) Aufheizkurven und Kristallisationsverlauf im DSC.

Die Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur(en) T_m bzw. T_c sowie der Schmelzenthalpie(n) ΔH_m der Proben erfolgte anhand der Aufheizkurven und des Kristallisationsverlaufes, siehe Abb. 4.3.b. Hierbei beziehen sich T_m und T_c auf die jeweilige Peaktemperatur. Mittels Gl. 4.5 und 4.6 wurden die Kristallinitätsgrade X_c der α - bzw. γ -Phase des iPP-MSAs unter Berücksichtigung des MWCNT-Füllgehaltes p im Falle der Komposite und der aus den WAXD-Pattern ermittelten Anteile der γ -Phase G_γ berechnet:

$$X_{c,\alpha} = 100 \times \frac{(1 - G_\gamma)\Delta H_m}{p\Delta H_{m,\alpha}^\circ} \quad (4.5)$$

und

$$X_{c,\gamma} = 100 \times \frac{G_\gamma\Delta H_m}{p\Delta H_{m,\gamma}^\circ} \quad (4.6)$$

mit ΔH_m der aus den DSC-Kurven ermittelten Schmelzenthalpie der Probe, G_γ dem aus den WAXD-Messungen bestimmten Anteil an γ -iPP und p dem MWCNT-Massenanteil, welcher für reines iPP-MSA den Wert 1 annimmt und für 0,5 Gew.% MWCNTs 0,995 und für 5 Gew.% MWCNTs 0,95 beträgt. Als Bezugswert für 100 % kristallines iPP wurde für die α -Modifikation ein ΔH_m° von 209 J/g und für die γ -Phase von 150 J/g zugrunde gelegt [124]. Die gesamte Kristallinität $X_{c,total}$ einer Probe ergibt sich aus der Summe der Kristallinitäten der α - und γ -Phase nach Gl. 4.7 zu:

$$X_{c,total} = X_{c,\alpha} + X_{c,\gamma} \quad (4.7)$$

4.3.4 Licht- und Elektronenmikroskopie

Lichtmikroskopie (LiMi) Die Analyse der Kompositmorphologie auf Makroskala erfolgte mittels Lichtmikroskopie in Transmission unter Verwendung eines Olympus BX51 (Olympus, Deutschland). Hierfür wurden Semidünnschnitte von 8 μm Stärke mittels eines Rotationsmikrotoms HM 355 (MICROM) ausgestattet mit einem Hartmetallmesser bei Raumtemperatur von den iPP-MSA/MWCNT-Granulaten, den -Pressplatten sowie den -Spritzgussplatten angefertigt. Hierbei wurden jeweils von mindestens zwei verschiedenen Proben sowie aus unterschiedlichen Tiefen einer jeden Probe Schnitte entnommen, um einen generellen Überblick über die Morphologie zu erhalten. Weiterhin wurden mindestens zehn Aufnahmen ausgewertet, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten. Im Falle der Granulate betrug die analysierte Fläche ca. 8,9 mm^2 und für die Pressplatten ca. 2,7 mm^2 . Für die Abschätzung der Agglomeratorientierung in den Spritzgussplatten wurde die Form von 100 Agglomeraten pro Probe der 0,5 und 5 Gew.% iPP-MSA/MWCNT-Komposite analysiert (siehe unten).

Zur Quantifizierung des makroskaligen MWCNT-Dispergierzustandes wurde der Agglomeratflächenanteil A_A der MWCNTs bestimmt. Hierbei beschreibt A_A das Verhältnis der Fläche, die von den Agglomeraten eingenommen wird, zur untersuchten Gesamtfläche, wie in Gl. 4.8 angegeben ist:

$$A_A = \frac{A_{\text{agglomeriert}}}{A_{\text{gesamt}}} \quad (4.8)$$

Die Ermittlung von A_A orientiert sich an der in den Referenzen [66, 68] vorgestellten Methodik. Zur Partikelanalyse bzw. Bestimmung des A_A wurde die Software ImageJ verwendet. Die Auswerteprozedur war für alle Bilder dieselbe (Abb. 4.4): In einem ersten Schritt wurde der Kontrast angepasst, um die Agglomerate hervorzuheben und das Bild anschließend in das 8-bit Format umgewandelt. Daraufhin erfolgte die Festlegung des Schwellwertes sowie der Ausschluss aller Partikel mit mindestens einer Dimension $<5 \mu\text{m}$, um die auszuwertenden Agglomerate besser abgrenzen zu können. Auf diese Weise werden jedoch nicht die Agglomeratvolumina berücksichtigt, sondern es werden nur die Schnittebenen betrachtet, deren Ausdehnung aber von der Schnittstärke abhängt. Für die weiteren Betrachtungen wird allerdings davon ausgegangen, dass der dabei gemachte Fehler vernachlässigbar ist und die hier diskutierten Unterschiede in A_A nicht überdeckt [66].

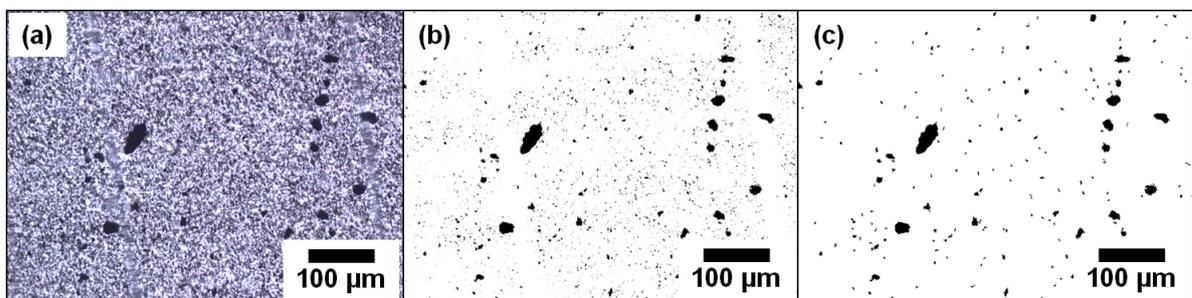


Abbildung 4.4: Veranschaulichung der Auswerteprozedur zur Ermittlung des Agglomeratflächenanteils A_A : (a) Originale lichtmikroskopische Aufnahme, (b) nach Kontrastanpassung und Umwandlung in ein 8-bit Bild sowie (c) Endbild nach Schwellwertfestlegung und Ausschluss aller Partikel mit mindestens einer Dimension $<5 \mu\text{m}$. (Die Analyse erfolgte ohne Maßbalken und Nummerierung.)

Zur Abschätzung der MWCNT-Orientierung in den spritzgegossenen Platten auf Makroskala wurde eine elliptische Form der Agglomerate angenommen. Angelehnt an die Definition der Exzentrizität einer Ellipse, welche die Länge ihrer kleinen und großen Halbachse b bzw. a berücksichtigt, wird hier die Agglomeratorientierung $\epsilon_{Aggl.}$ vereinfacht durch das Verhältnis der beiden Halbachsen b/a angegeben (Gl.4.9, Abb. 4.5):

$$\epsilon_{Aggl.} = \frac{b}{a} \quad (4.9)$$

Mittels Gauß-Fit wurde das Maximum $\epsilon_{Aggl.}^*$ der Häufigkeitsverteilung der ermittelten $\epsilon_{Aggl.}$ bestimmt, welches als Maß für den Grad der durchschnittlichen Agglomeratorientierung dient. Dabei entspricht $\epsilon_{Aggl.}^* \rightarrow 0$ einer vollständigen Orientierung in Spritzgussrichtung und für $\epsilon_{Aggl.}^* \rightarrow 1$ liegt keine Agglomeratorientierung vor.

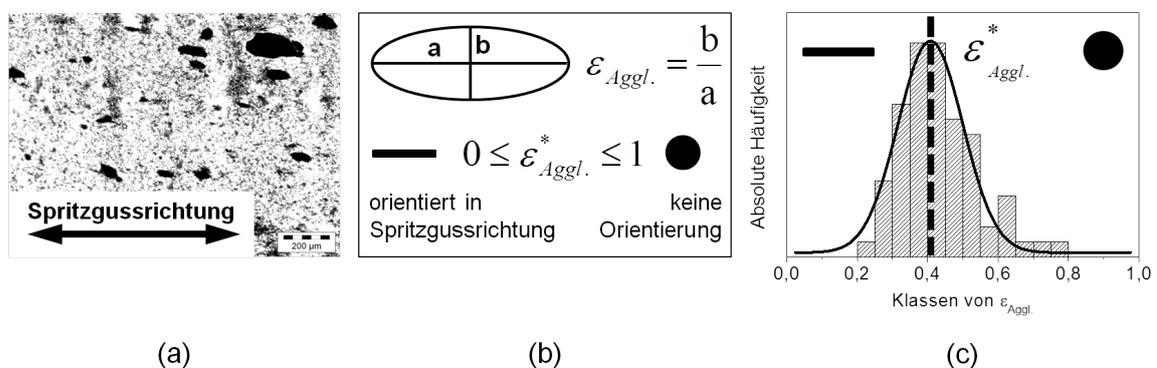


Abbildung 4.5: Ermittlung der Agglomeratorientierung in den spritzgegossenen Kompositplatten: (a) Original lichtmikroskopische Aufnahme, (b) Messen der beiden Halbachsen a und b einer Ellipse sowie Berechnung der Exzentrizität $\epsilon_{Aggl.}$ selbiger und (c) Häufigkeitsverteilung der bestimmten $\epsilon_{Aggl.}$ und Gauß-Fit zur Abschätzung von $\epsilon_{Aggl.}^*$, als Maß der durchschnittlichen Agglomeratorientierung.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) Für die REM-Aufnahmen zur qualitativen Analyse der Struktur der MWCNT-Primäragglomerate und der Bewertung der Bruchfläche von spritzgegossenen Proben kam ein JEOL JSM 7401F (Jeol) zum Einsatz (Fraunhofer IWM, Halle). Die pulverförmigen MWCNTs und die cryo-gebrochenen Kompositproben wurden im Vorfeld mit einer dünnen Schicht Platin bedampft. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV gearbeitet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Zur Bestimmung der MWCNT-Längenverteilung wurden stark verdünnte MWCNT/Chloroform-Dispersionen hergestellt und einige Tropfen davon auf mit Kohlenstoff beschichtete Cu-Netzchen gegeben und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. TEM-Aufnahmen wurden mit einem Libra120 (Carl Zeiss GmbH, Deutschland) bei 120 kV aufgenommen (IPF Dresden, Frau Boldt) und mittels quantitativer Bildanalyse die Längen von 214 der NC7000 und 357 der NC70km zur Ermittlung der charakteristischen Längenverteilungsparameter x_{10} , x_{50} und x_{90} nach der in [155] vorgestellten Methode ausgewertet (IPF Dresden, Frau Dr. Krause). Diese x-Werte bezeichnen, dass entsprechend 10 %, 50 % oder 90 % der analysierten Nanoröhren kürzer als die jeweils angegebene Länge sind. Mit demselben Gerät wurden TEM-Aufnahmen zur qualitativen Bewertung des sub-mikroskaligen

MWCNT-Dispergierzustandes der iPP-MSA/MWCNT-Komposite angefertigt. Die Probenpräparation beinhaltete das Anfertigen von Ultradünnschnitten (ca. 60 nm) von den Kompositgranulaten bei -100 °C mittels eines Leica UC7 Kryo-Ultramikrotoms ausgestattet mit einem Diamantmesser sowie das Transferieren dieser Schnitte auf Cu-Netzchen.

Die Bewertung der Struktur der MWCNT-Materialien selbst erfolgte unter Verwendung eines JEM-3010 (JEOL) unter Verwendung von 200-300 kV am Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie der FSU Jena. Hierfür wurden die MWCNTs kurz mittels Ultraschall in Chloroform dispergiert und anschließend ein Tropfen der Dispersion auf ein mit C-bedampftes Cu-Netzchen gegeben.

4.3.5 Elektrische Volumenleitfähigkeit

Der elektrische Volumenwiderstand der Pressplatten wurde an ausgeschnittenen Streifen (7x20 mm²) mit einer Messzelle für Vierpunktmessungen kombiniert mit einem Keithley Elektrometer Model DMM 2000 gemessen. Materialien, welche hohe Widerstände aufwiesen, wurden als ganze Pressplatten (Durchmesser 60 cm) mittels eines Keithley Elektrometers Model 6517 A kombiniert mit einer 8009 Widerstandsmesszelle gemessen. Durchschnittliche Widerstandswerte wurden aus zwei Messungen der hochohmigen Materialien und aus mindestens vier Messungen der niedrigohmigen Proben ermittelt. Alle Messungen und die unten beschriebene Auswertung wurden von Frau Dr. Krause am IPF Dresden durchgeführt. Aus den Volumenwiderstandswerten wurden die elektrischen Volumenleitfähigkeiten berechnet. Die Abschätzung der elektrischen Perkolationsschwelle p_c erfolgte unter Anwendung des Skalierungsgesetzes für die Kompositleitfähigkeit nahe dem elektrischen Perkulationspunkt mit $p > p_c$ mittels nachstehender Gleichung 4.10 [156]:

$$\sigma(p) = B(p - p_c)^t \quad (4.10)$$

mit $\sigma(p)$ als der experimentell ermittelten Leitfähigkeit für den jeweiligen MWCNT-Füllgehalt p , B als Proportionalitätskonstante, p_c als elektrische Perkolationsschwelle in Gew.% und t als kritischer Exponent.

4.3.6 Schmelzerheologie

Das schmelzerheologische Verhalten der iPP-MSA/MWCNT-Komposite sowie des reinen iPP-MSAs wurde unter Verwendung eines ARES-Rheometer LS2 (TA Instruments) am Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie in Jena an aufgeschmolzenen Granulaten charakterisiert. Die Messungen erfolgten bei 220 °C unter Stickstoffatmosphäre in paralleler Plattengeometrie (Durchmesser 25 mm, Spalt 2 mm) in Torsion und wurden in einem Frequenzbereich von 0,13 bis 80 rad/s durchgeführt. Die Dehnamplitude betrug generell 1 % und für die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite 0,2 %, um im linear viskoelastischen Bereich zu verbleiben. Des Weiteren wurden Frequenz-Sweeps für verschiedene Temperaturen von 160 bis 280 °C in 20 K Schritten aufgenommen, um das temperaturabhängige rheologische Perkulationsverhalten zu untersuchen. Die Temperaturerhöhung geschah jeweils graduell an ein und derselben Probe. Es wurde jedoch stichprobenartig neu eingelegtes Granulat aufgeschmolzen und getestet, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch mögliche sekundäre

Agglomeration auszuschließen. Es konnten keine Unterschiede zwischen den beiden Varianten festgestellt werden.

4.3.7 Untersuchungen zum mechanischen Verhalten

Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) Mit Hilfe der DMA wurde das viskoelastische Verhalten, angegeben durch den Speichermodul G' , den Verlustmodul G'' und den Verlustfaktor $\tan\delta$, in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und der dynamische Glasübergang (α -Relaxation) sowie die β -Relaxationstemperatur ermittelt (Abb. 4.6(a)). Hierfür wurden aus den Spritzgussplatten rechteckige ($30 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$) Prüfkörper mit ihrer längsten Abmessung parallel zur Spritzgussrichtung ausgestanzt und in einem ARES-Rheometer LS2 (TA Instruments) am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie in Jena untersucht. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von -100 bis 100 °C im Torsionsmodus bei einer Frequenz von 1 rad/s und einer Heizrate von 3 K/min . Die aufgebrachte Dehnamplitude betrug $0,1 \text{ %}$ und garantierte damit den Verbleib im viskoelastischen Bereich.

Uniaxialer Zugversuch Zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens der iPP-MSA/MWCNT-Komposite wurden uniaxiale Zugversuche bei Raumtemperatur in Anlehnung an DIN EN ISO 527 durchgeführt. Die Prüfung der Spritzgussplatten erfolgte an einer Universalprüfmaschine Z010 (Zwick/Roell) am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie in Jena und die der Pressplatten an einer Universalprüfmaschine Z010 (Zwick/Roell) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Zur Einspannung wurden jeweils hydraulische Klemmen verwendet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min und zur Bestimmung der technischen Dehnung wurde der verfahrenere Traversenweg verwendet. Die ausgestanzten Prüfkörper des Typs 5A besaßen die Abmessungen $20 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ (Spritzgussplatten) und $20 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (Pressplatten).

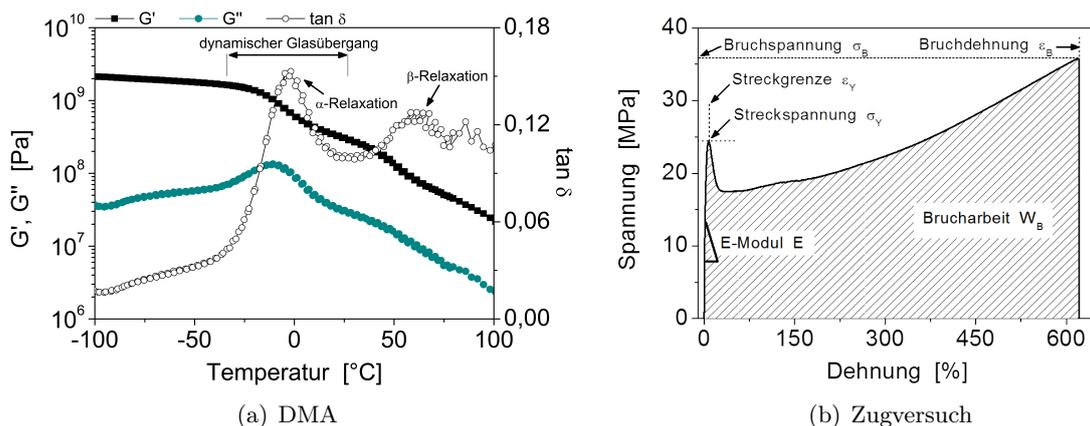


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der (a) DMA-Kurven und (b) des Spannungs-Dehnungs-Diagrammes aus dem Zugversuch.

Bezogen auf die Ausgangsdimensionen der Proben wurden mittels der aufgenommenen Kraft-Verlängerungs-Kurven die (technischen) Spannungs-Dehnungs-Kurven angegeben und aus selbigen die mechanischen Kennwerte E-Modul E , Streckspannung σ_Y , Streckgrenze ϵ_Y , Bruchspannung σ_B , Bruchdehnung ϵ_B und die Brucharbeit W_B bestimmt (Abb. 4.6(b)). Der E-Modul wurde als Sekantenmodul zwischen $0,05$ - $0,25 \text{ %}$ Dehnung ermittelt. Die Fläche unterhalb der

Zugkurven (Kraft F vs. Verlängerung s) ist die Arbeit, die bis zum Bruch aufgebracht werden muss und kann als Maß für die Zähigkeit eines Materials angesehen werden. Da $W_B = F \cdot s$ gilt, hängt die geleistete Brucharbeit vom Probenvolumen ab.

Die untersuchten Press- und Spritzgussplatten wiesen jedoch unterschiedliche Stärken auf. Deshalb wurde W_B auf die Probenfläche normiert, um die Zähigkeit von Press- und Spritzgussplatten miteinander vergleichen zu können. Im weiteren Verlauf wird dasselbe Symbol für die normierte Brucharbeit verwendet: normierte W_B , da nur dieser Kennwert in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert wird. Für die Modellierung der CNT-Verstärkungswirkung wurde der Füllgehalt von Gew.% in Vol.% unter Verwendung nachstehender Gleichung umgerechnet [157]:

$$V_{MWCNT} = 100 \times \left(1 + \left(\frac{\rho_{MWCNT}}{\rho_{iPP}} \right) \cdot \left(\frac{1 - m_{MWCNT}}{m_{MWCNT}} \right) \right)^{-1} \quad (4.11)$$

mit $\rho_{MWCNT} = 1,75 \text{ g/cm}^3$ als der Dichte der pulverförmigen MWCNTs [182], $\rho_{iPP} = 0,98 \text{ g/cm}^3$ als der Dichte der iPP-MSA-Matrix [148] und m_{MWCNT} als der Gewichtsanteil der MWCNTs im Komposit.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den iPP-MSA/MWCNT-Kompositen beschrieben und diskutiert. Entsprechend der schematischen Darstellung in Abb. 2.1 in Kapitel 2 werden die Morphologie, das Perkulations- und mechanische Verhalten der Komposite im Hinblick auf den Einfluss der MWCNT-Charakteristika und der Verarbeitungsbedingungen beim Heißpressen und Spritzgießen der Materialien miteinander korreliert.

5.1 Charakterisierung der MWCNT-Materialien

Die Charakterisierung der pulverförmigen MWCNT-Materialien erfolgte mittels spektroskopischer Methoden (IR, Raman, XPS) und Elektronenmikroskopie (TEM, REM), um Aufschluss über strukturelle Veränderungen zu gewinnen, welche aus dem Kugelmahlprozess resultieren.

Das Kugelmahlen nahm sowohl Einfluss auf die Länge der MWCNTs als auch auf die Struktur ihrer Primäragglomerate. In Abb. 5.1 sind die Längenverteilungen und charakteristischen Längenverteilungswerte x_{10} , x_{50} und x_{90} für die NC7000 und NC70km gezeigt. Die ausgemessenen NC7000 besaßen Längen zwischen 288 und 9843 nm, die NC70km zwischen 135 und 3564 nm. Es ist ersichtlich, dass die NC7000 eine breitere Längenverteilung als die NC70km aufweisen und dass Kugelmahlen, wie die x_{50} - und x_{90} -Werte zeigen, zu einer Kürzung der ursprünglich langen NC7000 um mehr als die Hälfte führte. Die Intensität des Kugelmahlens, welche durch die Dauer, die Rotationsgeschwindigkeit und das Behältervolumen bestimmt wird, kann für die NC70km und NC70NH2 als vergleichbar angesehen werden. Deswegen ist davon auszugehen, dass die NC70NH2 eine ähnliche Längenkürzung erfuhr wie die NC70km. Darum wurde an dieser Stelle auf die aufwendige Methodik der Längenausmessung für die NC70NH2 verzichtet. Vernachlässigt wird an dieser Stelle möglicherweise, dass chemische Funktionalisierung eine zusätzliche Kürzung der MWCNTs durch eine verstärkte Defektinduzierung bewirken kann [113, 158].

Die REM-Aufnahmen belegen, dass sich durch das Kugelmahlen die Struktur der Primäragglomerate von einer locker gepackten Erscheinung für die NC7000 hin zu kompakt für die NC70km gleichsam wie für die NC70NH2 verändert hat (Abb. 5.2.a-c). Die Verdopplung der Schüttdichte von 47 kg/m^3 für die NC7000 auf 108 kg/m^3 für die NC70km sowie eine abermalige Erhöhung auf 126 kg/m^3 im Falle der NC70NH2 bestätigen die genannten visuellen Beobachtungen [160]. Zur Einschätzung von Defekten im C-Gitter der MWCNTs wurden TEM und Raman-Spektroskopie an den pulverförmigen MWCNT-Materialien durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.2.d-f zeigen offene Endkappen im Falle der NC70km und NC70NH2. Dies entspricht den für kugelmahlene CNTs üblichen Beobachtungen [42, 45]. Ansonsten weisen weder die NC7000 noch die beiden kugelmahlenden MWCNT-Materialien auffällige oder vermehrte Schädigungen entlang der MWCNT-Seitenwände auf. Folglich hat der Kugelmahlprozess zu keiner starken Beeinträchtigung der MWCNT-Struktur geführt. Des Weiteren wurde das Verhältnis der Intensität

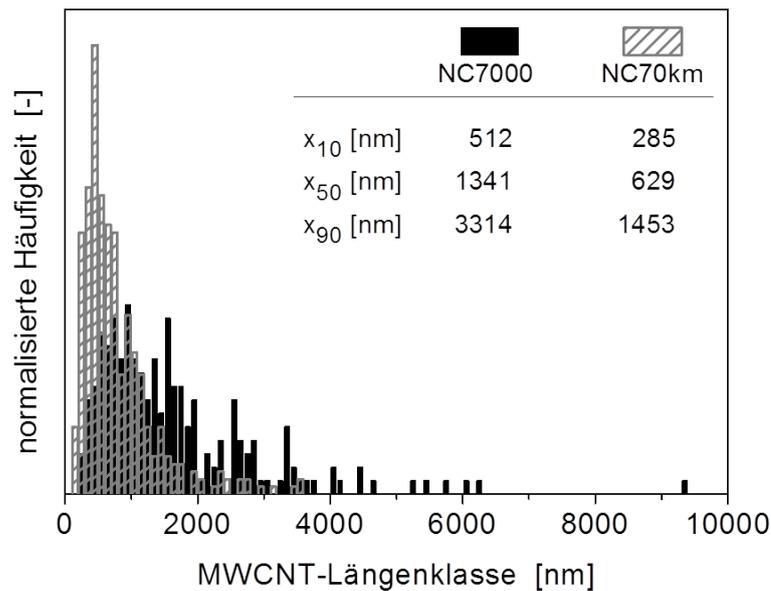


Abbildung 5.1: Längenverteilung und charakteristische Längenverteilungswerte x_{10} , x_{50} und x_{90} der NC7000 und NC70km wie sie anhand von TEM-Bildern bestimmt wurden [nach [159]].

der D- zu G-Bande I_D/I_G aus den Raman-Spektren der MWCNT-Materialien bestimmt, um Aufschluss über Defekte im CNT-Gitter zu erhalten, da die Intensität der D-Bande mit höherer Defektdichte zunimmt [44, 161]. Mit einem I_D/I_G von ca. 1,6 lassen sich bereits für die NC7000 Defekte nachweisen. Für ungereinigte MWCNTs handelt es sich hierbei um einen typischen Wert [162]; zudem bestätigt dies den in den XPS-Messungen gefundenen \underline{C} -O gebundenen Sauerstoff (siehe Tab. 5.1). Die NC70km weisen mit I_D/I_G von ca. 1,2 eine geringere Defektdichte als die NC7000 auf, was zunächst widersprüchlich scheint, da Kugelmahlen von CNTs bekanntermaßen Defekte induziert [43]. Hinsichtlich der beobachteten MWCNT-Kürzung kann davon ausgegangen werden, dass die MWCNTs vornehmlich an Gitterdefekten brechen und somit in den gekürzten MWCNTs diese Defekte nicht mehr als solche im Raman-Spektrum detektiert werden. Gleiches trifft, verglichen mit den NC7000, auf die NC70NH2 mit einem I_D/I_G von ca. 1,5 zu. Das um 0,3 geringfügig höhere I_D/I_G -Verhältnis der NC70NH2 gegenüber dem der NC70km wird dem reaktiven Kugelmahlprozess zugeschrieben und ist vergleichbar mit in der Literatur beschriebenen Unterschieden zwischen chemisch unmodifizierten und funktionalisierten CNTs von 0,1-0,18 [162, 163]. Somit werden beim reaktiven Kugelmahlprozess zwar mehr Defekte im hexagonalen sp^2 -C-Gitter erzeugt, aber die CNT-Gitterstruktur wurde abgesehen von der Längen Kürzung weder durch das Kugelmahlen noch durch die NH_2 -Funktionalisierung stark beeinträchtigt.

Der Nachweis funktioneller Gruppen an der MWCNT-Oberfläche erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie, XPS und TGA. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die NC7000 zeigen schwache IR-Banden, die für C=O, -COOH und -OH Gruppen charakteristisch sind. Das Vorhandensein dieser O-haltigen Carboxy-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen bestätigte sich durch das Auftreten intensiver Banden auch für die NC70km und NC70NH2. Des Weiteren ließen sich im Falle der NC70NH2 Absorptionsbanden bei 1399 und 1338 cm^{-1} sowie zwischen 3550 - 3400 cm^{-1} beobachten, welche C-N bzw. N-H Schwingungsbanden entsprechen

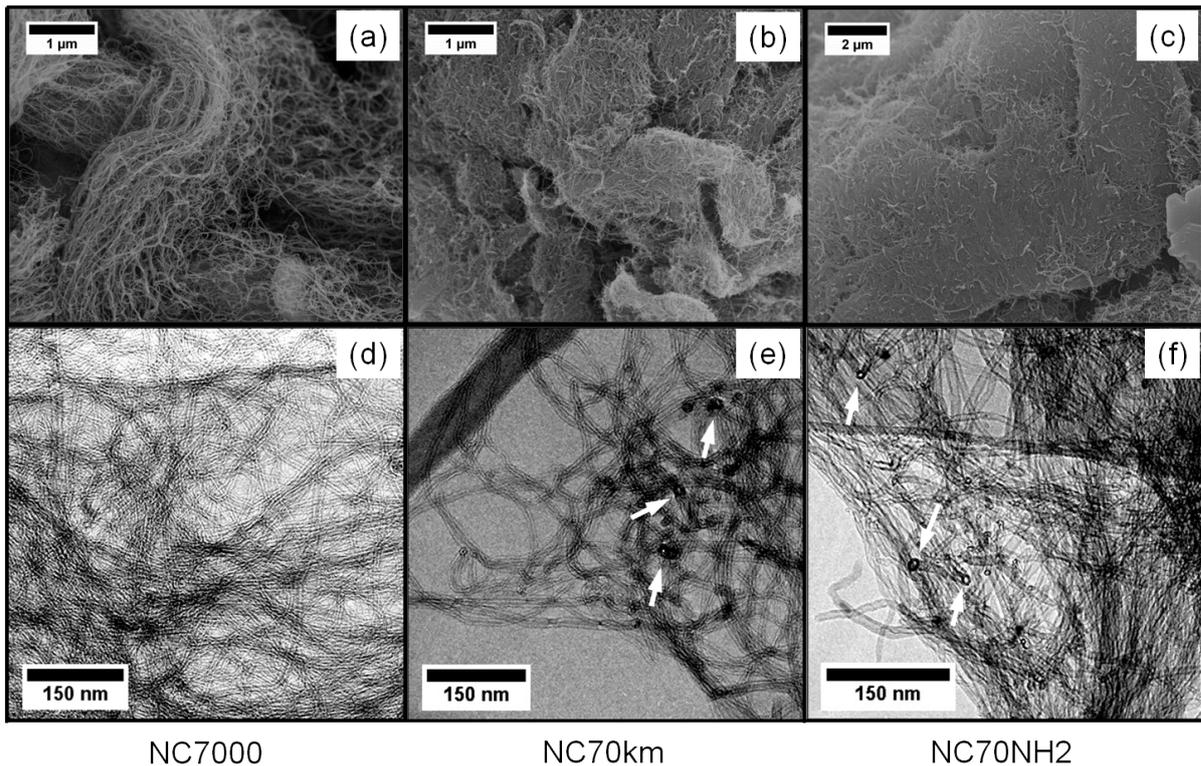


Abbildung 5.2: Struktur der MWCNT-Materialien: (a-c) REM-Aufnahmen der Morphologie der Primäräglomereate und (d-f) TEM-Bilder vor und nach dem Kugelmahlen bzw. NH_2 -Funktionalisieren (die Pfeile weisen auf offene Endkappen hin).

[150, 158, 163, 164].

Die Analyse der MWCNT-Oberflächen hinsichtlich des Auftretens von gebundenem Sauerstoff und Stickstoff, deren Anteile sowie ihrer chemischen Bindungszustände erfolgte mittels XPS. Für alle drei MWCNT-Materialien ließ sich organisch gebundener Sauerstoff nachweisen, wobei sein Anteil mit zunehmender Modifizierung der MWCNTs steigt. $\text{C}-\text{O}$ Bindungen, wie sie in alkoholischen oder phenolischen Gruppen vorkommen, fanden sich in den Spektren aller drei MWCNT-Materialien [150]. Im Falle von NC70NH₂ wurde zudem carbonyl-gebundener Sauerstoff nachgewiesen. Des Weiteren deuten die Spektren von NC70km und NC70NH₂ auf das Vorhandensein von C_xH_y Bindungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen hin. Geringe Stickstoffanteile wurden bereits für die nur kugelgemahlene MWCNTs gefunden. Für die NH_2 -funktionalisierten MWCNTs beträgt der N-Anteil allerdings nur wenig mehr als für die NC70km und ist im Vergleich zum O-Anteil verschwindend gering. Während der NH_2 -Funktionalisierung der CNTs können sich zwei verschiedene Typen von NH_2 -Gruppen bilden. Zum einen kann es zur Bildung von Amido-Gruppen kommen, die aus der Umsetzung von Carboxylgruppen mit NH_3 hervorgehen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sich an dem C-Atom, zu welchem der N eine kovalente Bindung eingegangen ist, gleichzeitig noch ein doppeltgebundener O befindet. Zum anderen kann NH_3 auch direkt an die C-Atome des CNT-Gitters anbinden und NH_2 -Gruppen bilden. Diese werden als Amino-Gruppen bezeichnet. Amido- und Amino-Gruppen unterscheiden sich in ihrer Reaktivität. So sind Amido-Gruppen reaktionsträger als Amino-Gruppen; ein Fakt, der bei der Umsetzung mit dem verwendeten iPP-MSA zu berücksichtigen ist. Anhand der XPS-Spektren konnte der auftretende Stickstoff $\text{C}-\text{N}$ Bindungen, wie sie in Aminen oder Amiden vorliegen, zugeordnet werden. Somit kann prinzipiell von einer erfolgreichen NH_2 -

Funktionalisierung im Hinblick auf kovalent direkt am C der MWCNTs gebundenen Stickstoffs gesprochen werden. Allerdings fällt die Menge an N sehr gering aus. Wird davon ausgegangen, dass der vorhandene N in verschiedenen Bindungstypen mit unterschiedlicher Reaktivität vorkommt, so stehen für Reaktionen mit dem iPP-MSA insgesamt sehr wenig Reaktionspartner zur Verfügung.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten MWCNT-Materialien NC7000, NC70km und NC70NH₂ ^(a) [149, 150, 158, 162, 163, 164, 165]).

MWCNT-Material	FTIR-Schwingungsbanden funktioneller Gruppen ^(a)	XPS		TGA	
		[O]:[C]	[N]:[C]	<i>T</i> _{max. Abbau} [°C]	Masseverlust [%]
NC7000	-COOH, -OH	0,007	—	ca. 635	2,9
NC70km	-COOH, -OH N-H, C-N	0,049	0,003	ca. 635	5,0
NC70NH ₂	-COOH, -OH N-H, C-N, C=O	0,038	0,006	ca. 630	7,6

TGA-Messungen wurden durchgeführt, um Rückschlüsse auf den Anteil der an die MWCNTs gebundenen funktionellen Gruppen ziehen zu können. Aus den aufgezeichneten Masseverlusten lassen sich Aussagen bezüglich Abspalten und Zersetzungsreaktionen der funktionellen Gruppen treffen. Auch in den TGA-Ergebnissen spiegelt sich eindeutig die Präsenz von an den MWCNTs gebundenen funktionellen Gruppen wider (siehe Tab. 5.1). Von Raumtemperatur bis ca. 250 °C sind keine nennenswerten Masseverluste in den thermogravimetrischen Kurven der MWCNT-Materialien zu verzeichnen. Der Gesamtmasseverlust bis 700 °C betrug für die NC7000 2,9 %, für die NC70km 5 % und für die NC70NH₂ 7,6 % und ist damit konsistent mit den zuvor beschriebenen Beobachtungen, dass durch den Kugelmahlprozess funktionelle Gruppen an der MWCNT-Oberfläche gebildet werden. Bedacht werden muss jedoch, dass der Gesamtmasseverlust nicht unbedingt nur von funktionellen Gruppen herrührt, sondern sich gleichfalls aus kleineren C-haltigen Struktureinheiten, die sich aus der Umgebung von Defekten im CNT-Gitter abspalten können, ergibt. Dies trifft insbesondere für die unbehandelten NC7000 zu, deren TGA-Masseverlust neben den nachgewiesenen O-haltigen Gruppen auch kleinen Struktureinheiten sowie Katalysatorrückständen und amorphem C zugeordnet werden kann. Gleiches gilt für die NC70NH₂, deren O- und N-Anteil (XPS) summiert zwar geringer ist als der der NC70km, dennoch ließ sich ein höherer Gesamtmasseverlust verzeichnen. Als Grund hierfür kommt ebenfalls die Abspaltung kleinerer Struktureinheiten in Betracht, da die NC70NH₂ eine höhere Defektdichte als die NC70km besitzen.

Somit kann festgehalten werden, dass durch den Kugelmahlprozess nur geringfügig Defekte im MWCNT-Gitter induziert, die MWCNTs um mehr als die Hälfte kürzt und die Agglomeratdichte signifikant erhöht wurden. Des Weiteren resultierte das Kugelmahlen in einem starken Anstieg des Anteils O-haltiger funktioneller Gruppen an der MWCNT-Oberfläche, hingegen ließ sich nur eine äußerst geringe NH₂-Funktionalisierung nachweisen.

5.2 Überprüfung der kovalenten Bindung MSA-NH₂

In IR-Spektren konnten weder die MSA-Gruppe im reinen iPP-MSA noch die Ausbildung einer kovalenten (Amid-, Imid-) Bindung zwischen den NC70NH₂ und dem MSA nachgewiesen werden (Spektren siehe Anhang). Als Ursache können die a priori geringen Anteile an NH₂-Gruppen an den MWCNTs (XPS-Ergebnisse, Tab. 5.1) und/oder die geringen MSA-Anteile im iPP-MSA (Herstellerangaben und IR-Spektroskopie an dem reinen iPP-MSA) angesehen werden. Ferner kommt hinzu, dass MSA in verschiedenen Formen auftritt, wovon nur eine tatsächlich als Reaktionspartner für die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen iPP-MSA-Kette und MWCNT wirkt [137]. Ein weiterer Gesichtspunkt ist, dass der an die MWCNTs gebundene N in Amino- und Amido-Gruppen vorliegen kann. Amido-Gruppen sind allerdings reaktionsträger als Amino-Gruppen. Folglich standen auf beiden Seiten nur wenig Reaktionspartner zur Verfügung und sollte die Bildung von Amid- und Imid-Bindungen stattgefunden haben, dann liegt ihr Anteil unterhalb der Nachweisgrenze der genutzten IR-Spektroskopie. Als weitere Methode käme XPS an den Kompositen in Betracht, was in der Literatur vereinzelt zum Nachweis von Amidbindungen zwischen Polymer/CNT zu finden ist [40], hier aber nicht durchgeführt wurde. Dafür erfolgten TGA-Messungen an den Kompositgranulaten, um mögliche kovalente Bindungen zwischen Polymermatrix und MWCNTs nachzuweisen. Tabelle 5.2 fasst neben den mittels TGA an den Granulaten der extrudierten iPP-MSA/MWCNT-Komposite bestimmten MWCNT-Füllgehalten die beobachteten Abbautemperaturen T_{onset} zusammen.

Tabelle 5.2: Nachweis der Anbindung iPP-MSA/MWCNT anhand der Temperaturstabilität der Komposite und Überprüfung der beim Schmelzemischen eingestellten MWCNT-Füllgehalte an Granulaten der extrudierten Stränge mittels TGA.

Füllgehalt [Gew.%]	iPP-MSA/NC7000		iPP-MSA/NC70km		iPP-MSA/NC70NH ₂	
	[Gew.%]	T_{onset} [°C]	[Gew.%]	T_{onset} [°C]	[Gew.%]	T_{onset} [°C]
0	0	359±1	0	359±1	0	359±1
0,5	0,4±0,1	382±1	0,4±0,1	393±1	0,6±0,1	395±1
1,5	1,4±0,1	401±1	1,5±0,1	410±1	1,4±0,1	407±1
3	3,2±0,1	414±1	2,9±0,1	418±1	2,9±0,1	416±1
5	4,0±0,2	418±1	4,3±0,1	425±1	4,9±0,2	423±1

Hierbei deuten gestiegene T_{onset} -Werte im Falle der Komposite mit funktionalisierten CNTs im Vergleich zu unfunktionalisierten CNTs auf stärkere Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und CNTs hin, was häufig als Nachweis einer kovalenten Bindung Polymer/CNT dient [166]. An den hier untersuchten Kompositen ließen sich zwar weder Amid- noch Imidbindungen mittels IR nachweisen, dennoch deuten die gestiegenen T_{onset} -Werte der NC70km- und NC70NH₂-Komposite auf erhöhte Wechselwirkungen zwischen sowohl O- als auch N-haltigen funktionellen Gruppen an den MWCNTs und dem MSA im Vergleich zu den NC7000 hin. Eine geringfügige Umsetzung von NH₂-Gruppen mit MSA ist also nicht auszuschließen, ebenso wenig wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den O- und N-haltigen Gruppen und dem MSA bzw. der Umsetzung mit O-haltigen Gruppen. Hinsichtlich kovalenter Anbindung der iPP-MSA-Ketten an die MWCNTs erlauben die nahezu identischen T_{onset} -Werte der beiden kugelmahlenden MWCNT-Materialien jedoch keine Rückschlüsse auf stärkere Wechselwirkungen zwischen MSA und den NC70NH₂ verglichen mit den NC70km.

5.3 Morphologie der iPP-MSA/MWCNT-Komposite

5.3.1 MWCNT-Dispergierezustand

In Abb. 5.3 sind stellvertretend für alle Füllgehalte der makroskopische MWCNT-Dispergierezustand für Komposite mit 5 Gew.% eines jeden der MWCNT-Materialien anhand von Lichtmikroskopaufnahmen gezeigt. Generell lassen sich für alle drei MWCNT-Materialien Primäragglomerate beobachten, die allerdings gleichmäßig verteilt sind. NC7000 zeigen dabei die zahlreichsten und größten Primäragglomerate mit Ausdehnungen $>50 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu sind die Anzahl und die Größe der Primäragglomerate der NC70km und NC70NH2 deutlich reduziert. Dies schlägt sich auch in den ermittelten Agglomeratflächenanteilen A_A , welche angeben wie viel Prozent der insgesamt ausgewerteten Kompositfläche von Primäragglomeraten eingenommen werden, nieder: $8,4 \%$ (NC7000) $> 3,4 \%$ (NC70NH2) $> 1,2 \%$ (NC70km). Der A_A ist demzufolge umso höher je häufiger und/oder größer die vorhandenen Primäragglomerate sind. Die Zunahme in A_A für die NH_2 -funktionalisierten MWCNTs kann dem leicht erhöhten Anteil an NH_2 -haltigen funktionellen Gruppen zugeschrieben werden (siehe XPS-Ergebnisse in Abschnitt 5.1). Letztere sind in der Lage verstärkt Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, welche die Festigkeit der Primäragglomerate erhöhen und somit das Infiltrieren der Primäragglomerate durch iPP-Ketten und folglich den Dispergiervorgang erschweren.

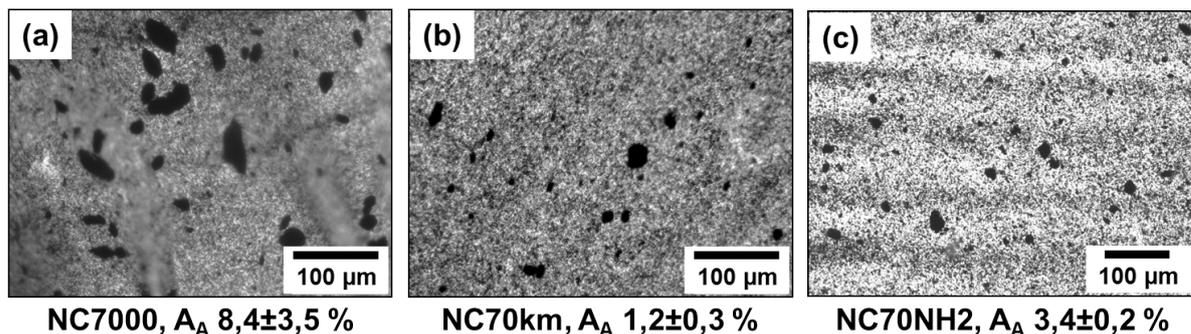


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopie an Granulat der Komposite mit 5 Gew.% (a) NC7000, (b) NC70km und (c) NC70NH2 sowie Charakterisierung ihres Dispergierezustandes auf Makroskala angegeben durch den jeweiligen Agglomeratflächenanteil A_A (nach [159]).

Die auf Makroskala beobachteten kleineren Primäragglomerate der NC70km und NC70NH2 rühren vom Kugelmahlprozess her, wobei zwei mögliche Erklärungen denkbar sind: zum einen eine leichtere Dispergierbarkeit von kürzeren Nanoröhren, zum anderen die Zugabe von a priori kleineren Primäragglomeraten, wie sie durch das Kugelmahlen erzeugt wurden. Trifft Ersteres zu, dann ist offensichtlich, dass lange Nanoröhren stärker miteinander verschlaufen können, was ihre Dispergierung durch Entschlafung während des Schmelzemischens erschwert. Für durch Säurebehandlung gekürzte MWCNTs ließen sich auf diese Weise eine bessere Dispergierbarkeit und ein dadurch verbesserter makroskaliger Dispergierezustand erzielen [113]. Auch für in H_2O_2 -modifizierte Nanoröhren wurde gezeigt, dass sie deutlich kürzer und demzufolge kaum noch miteinander verschlauft waren [167]. In den genannten Arbeiten handelt es sich allerdings um in der Lösung gekürzte MWCNTs und weiter durch Lösungsmischen hergestellte Komposite, weswegen von vergleichbarer Agglomeratstruktur der unterschiedlich langen Nanoröhren ausgegangen werden kann. Die hier untersuchten NC7000, NC70km und NC70NH2 wurden jedoch

als Pulver mit den bereits erwähnten signifikanten Unterschieden in ihrer Primäragglomeratstruktur der iPP-MSA-Schmelze zugegeben. Somit stellt sich die Frage, ob kürzere MWCNTs, welche aber kompaktere Agglomerate formen, tatsächlich leichter zu dispergieren sind, als locker gepackte Agglomerate langer MWCNTs. Im Falle von Rußagglomeraten [168] als auch für pulverförmige MWCNTs [70, 75] verschiedener Dichte wurde dies bereits diskutiert und erlaubt den Schluss, dass je kompakter die Agglomerate von vornherein sind, ihre Infiltration durch Polymerketten, schlussendlich also der Dispergiervorgang, umso mehr erschwert wird. Demzufolge verbleibt als Erklärung der verschiedenen Makrodispergierzustände nur, dass die beobachteten Primäragglomeratgrößen aus dem Kugelmahlprozess stammen. In der Tat ließ sich für 5 Stunden kugelmahlene MWCNTs nachweisen, dass ihre mittlere Agglomeratgröße von größer 675 µm auf 50 µm reduziert wurde [70].

Die qualitative Bewertung des sub-mikroskaligen MWCNT-Dispergierzustandes mittels TEM an Granulaten der mit 2 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite bestätigt die Diskussion von a priori kleineren Primäragglomeraten für kugelmahlene MWCNTs (siehe Abb. 5.4). Die drei MWCNT-Materialien sind gleichmäßig in der Matrix verteilt und liegen agglomeriert vor. Im Falle der NC7000 und NC70km lassen sich nur vereinzelt individuelle, sprich vollständig dispergierte, MWCNTs ausmachen; wohingegen für die NC70NH2 eine größere Anzahl dispergierter MWCNTs beobachtet werden konnte. Die zuvor angesprochene Struktur der Primäragglomerate ist auch nach dem Schmelzemischen im Komposit präsent, was in den Vergrößerungen Abb. 5.4.d-f zu erkennen ist.

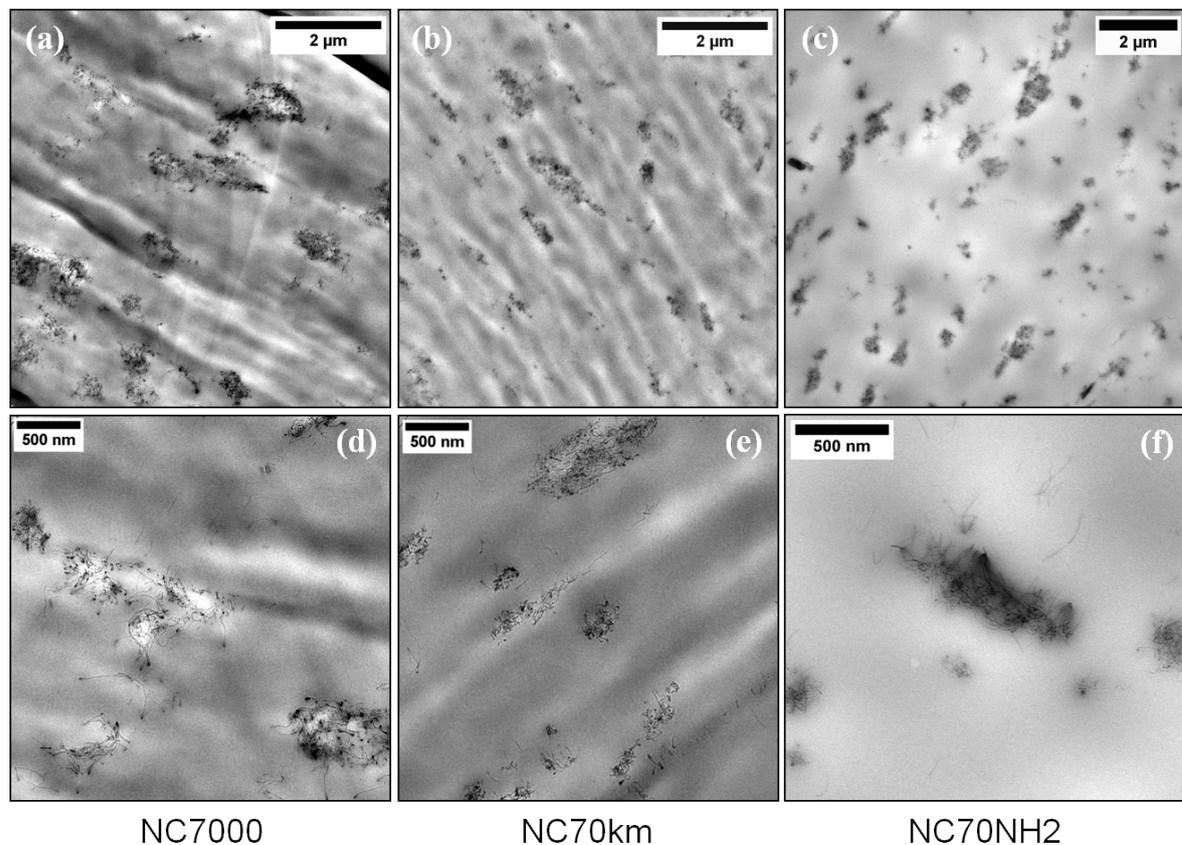


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahmen an Granulat der Komposite mit 2 Gew.% (a+d) NC7000, (b+e) NC70km und (c+f) NC70NH2 zur qualitativen Charakterisierung des MWCNT-Dispergierzustandes auf der Sub-Mikroskala.

Die kugelmahlenden MWCNTs erscheinen nach wie vor kompakt und weisen zudem eine glattere, regelmäßiger geformte Agglomeratkontur auf, als die locker gepackten NC7000, welche eher eine zerklüftete, irreguläre Kontur besitzen. Abgesehen von den unterschiedlichen Agglomeratstrukturen ähneln sich -qualitativ betrachtet- die Dispergierzustände aller drei MWCNT-Materialien. Daher kann nicht von einer besseren Dispergierbarkeit der NC70km oder der NC70NH2 bezogen auf die Makroskala gesprochen werden, vielmehr resultiert ihr feinerer makroskaliger Dispergierzustand tatsächlich aus der durch das Kugelmahlen a priori verringerten Primäragglomeratgröße.

Die TGA-Rückstände dienen als Maß für die MWCNT-Füllgehalte. Es zeigt sich, dass die MWCNT-Füllgehalte in den Kompositen gut mit den theoretisch gewünschten Füllgehalten übereinstimmen (siehe Tab. 5.2). Allerdings ist zu bedenken, dass es sich hier nur um zwei Messungen einzelner Granulatkörner handelt. Der Beginn des Abbaus T_{onset} ist mit steigendem MWCNT-Füllgehalt zu höheren Temperaturen verschoben; sprich die thermische Stabilität der Komposite ist gegenüber der des reinen iPP-MSAs deutlich erhöht (siehe Tab. 5.2). Dies lässt sich zum einen auf die Barrierewirkung der Nanoröhren zurückführen, denn je höher der Füllgehalt, desto näher befinden sich die MWCNTs beieinander und behindern die Diffusion von niedermolekularen Abbauprodukten an die Oberfläche [77, 166]. Zum anderen führt die sehr gute Wärmeleitfähigkeit der CNTs dazu, dass sich die Wärme gleichmäßiger im Komposit verteilt als im reinen iPP-MSA. Dadurch werden lokale Temperaturspitzen vermieden und der Abbau setzt insgesamt bei höheren Temperaturen ein. Dies zeigt sich an tendenziell höheren T_{onset} -Werten der Komposite mit NC70km sowie NC70NH2 im Vergleich zu den NC7000. Dieser Zusammenhang zwischen makroskopischem Dispergierzustand A_A und der Abbautemperatur T_{onset} sowie zwischen A_A und MWCNT-Füllgehalt ist in Abb. 5.5 verdeutlicht.

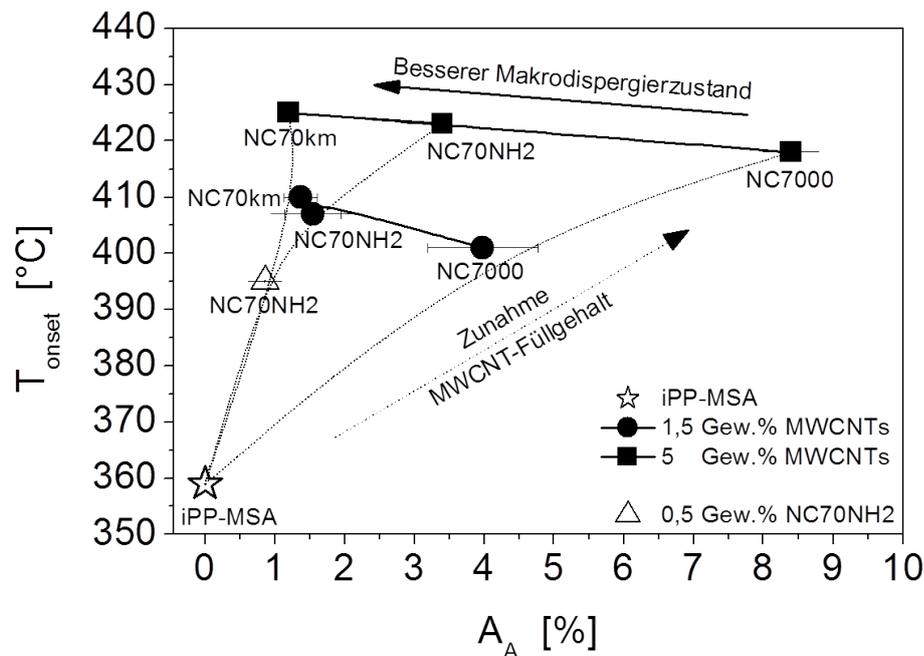


Abbildung 5.5: Korrelation der thermischen Stabilität T_{onset} abhängig vom makroskaligen Dispergierzustand angegeben durch den Agglomeratflächenanteil A_A und in Abhängigkeit vom MWCNT-Füllgehalt.

Der bessere makroskalige Dispergierzustand der NC70km und NC70NH2 begünstigt eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Volumen. Jedoch spielt nach Erreichen der rheologischen Perkolationsschwelle (siehe Abschnitt 5.4.1) der makroskopische Dispergierzustand nur noch eine untergeordnete Rolle, wie sich anhand der angeglichenen T_{onset} für Füllgehalte >1,5 Gew.% der drei MWCNT-Materialien feststellen lässt. Sobald sich ein MWCNT-Netzwerk ausgebildet hat, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Wärmeverteilung in allen drei Kompositserien ähnelt und dass die Diffusion von Zersetzungsprodukten gleichermaßen behindert wird.

5.3.2 Kristalline Morphologie des iPP-MSAs

In Kompositen mit einem semikristallinen Polymer als Matrixmaterial spielt neben dem Dispergierzustand und Füllgehalt eingebrachter Partikel sowie der Wechselwirkungsstärke Polymer/Partikel zusätzlich die kristalline Morphologie des Matrixmaterials eine entscheidende Rolle für die Compositeigenschaften, insbesondere hinsichtlich des mechanischen Verhaltens.

Industrietypen von iPP enthalten für gewöhnlich Additive zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und als Nukleierungsmittel. Dies kann zu Änderungen im Kristallisationsverhalten und in der sich ausbildenden kristallinen Morphologie des entsprechenden iPPs führen. Um auszuschließen, dass die nachfolgend beobachteten und diskutierten Effekte in der kristallinen Struktur der iPP-MSA/MWCNT-Komposite durch Additive verursacht wurden, werden eigene TGA- und DSC-Messungen zum Nachweis möglicher Nukleierungsmittel im iPP-MSA mit Literaturwerten verglichen. Der TGA-Rückstand des reinen iPP-MSAs betrug 0,1 %, was innerhalb der Messunsicherheit des Gerätes liegt und daher nicht als Indikator für Additive geeignet ist. Der Vergleich der TGA-Kurve des ebenfalls industriell eingesetzten iPPs Moplen HF500N (Basell Polyolefins), welches für mit dem iPP-MSA vergleichbaren Verarbeitungsbedingungen (Schmelzemischen und Spritzguss) nur in der α -Modifikation kristallisiert [77], und der des iPP-MSAs kann Abb. 5.6 entnommen werden. Die Rückstände beider iPP-Typen sind praktisch identisch. Dies legt den Schluss nahe, dass in der hier untersuchten iPP-MSA-Type OREVAC® 18732 nur sehr geringe Mengen Additive enthalten sein können, so dass keine signifikante Beeinflussung der kristallinen Struktur des iPP-MSAs aufgrund von Additiven zu erwarten ist.

Ein weiteres Indiz für Additive in iPP können Änderungen der Schmelztemperatur sein. Ein derartiger Vergleich zwischen dem Moplen und dem iPP-MSA ist allerdings nicht möglich. Das iPP-MSA besitzt einen Schmelzpunkt von 134 °C [148] und für das Moplen wird ein T_m von 164 °C angegeben [77]. Auch aus der Literatur bekannte T_m für iPP-MSA, welche zwischen 156–159 °C liegen eignen sich nicht zum Vergleich [40, 169, 170]. Mögliche Gründe für die niedrigere T_m der iPP-MSA-Type OREVAC® 18732 können eine starke Kettenkürzung durch die MSA-Pfropfung und Kristallite von geringerer Größe und struktureller Ordnung sein [128].

Die Charakterisierung der kristallinen Struktur der iPP-MSA-Matrix in Gegenwart der MWCNT-Materialien erfolgte an Pressplatten jeweils eines niedrig gefüllten (0,5 Gew.%) und eines hoch gefüllten (5 Gew.%) Komposites sowie des reinen iPP-MSAs mittels WAXD und DSC. Aus den WAXD-Pattern in Abb. 5.7 ist ersichtlich, dass in den Kompositen gleich wie im reinen iPP-MSA sowohl die α - als auch die γ -Modifikation des iPPs auftritt. In Tabelle 5.3 sind die Reflexlagen und ihre zugehörigen Miller'schen Indizes für die jeweilige beobachtete Kristallmodifikation zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass die benannten α -Peaks (110), (040) und (111)

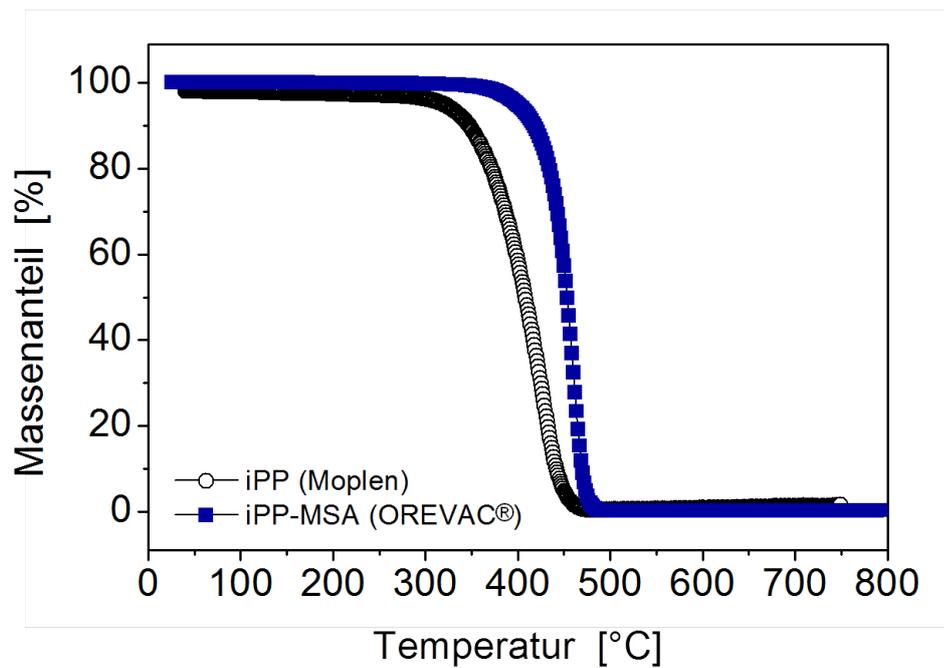


Abbildung 5.6: TGA-Kurven der iPP-Industrietypen Moplen HF500N [171] und OREVAC® 18732.

gleichzeitig von γ -Reflexen überlagert sein können, deren (hkl) bei den betreffenden 2θ (111), (008) bzw. (202) betragen [172].

Die WAXD-Pattern der Pressplatten sind typisch für unter Druck kristallisiertes iPP [127]. So ist die Intensität des $(117)_{\gamma}$ -Reflexes gegenüber dem $(130)_{\alpha}$ -Reflex deutlich erhöht. Das iPP-MSA und das mit 0,5 Gew.% NC7000 gefüllte Komposit, welche unter Atmosphärendruck kristallisierten, zeigen beide einen nur schwach ausgeprägten $(117)_{\gamma}$ -Reflex, dafür war der $(130)_{\alpha}$ -Reflex intensiver. Der Anteil an γ -iPP G_{γ} ist unabhängig vom MWCNT-Material, daher sind die angegebenen G_{γ} -Werte der Komposite in Tab. 5.4 über die drei MWCNT-Materialien gemittelt. Gleichfalls zeigt sich, dass G_{γ} sowohl für das reine iPP-MSA als auch für die Komposite nicht von den hier untersuchten Presstemperaturen beeinflusst wird. Ferner wird deutlich, dass G_{γ} mit zunehmendem MWCNT-Gehalt von durchschnittlich $0,63 \pm 0,02$ für das reine iPP-MSA auf $0,72 \pm 0,05$ (220°C) und $0,69 \pm 0,05$ (260°C) für 0,5 Gew.% MWCNTs und weiter auf $0,79 \pm 0,03$ (220°C) und $0,82 \pm 0,01$ (260°C) für 5 Gew.% MWCNTs steigt (siehe Tab. 5.4). Ein Grund hierfür ist die Hinderung der Kettenbewegungen durch die MWCNTs. Durch den Füllstoff wird das Falten der iPP-Ketten erschwert, was die Bildung der γ -Phase begünstigt. Die Beweglichkeit der iPP-MSA-Ketten wird umso mehr gehindert, je höher der MWCNT-Füllgehalt ist, was demzufolge zu höheren Anteilen an γ -iPP in den mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen führt. Selbiger Effekt wurde bereits für ein Graphit-gefülltes PP-PE-Copolymer beobachtet [126]. Darüber hinaus ist bekannt, dass die γ -Phase bevorzugt in niedrig molekularem iPP gebildet wird [123].

Tabelle 5.3: Identifikation der kristallinen Modifikationen des iPP-MSAs und ihrer charakteristischen Reflexe wie sie in den WAXD-Pattern der Press- und Spritzgussplatten beobachtet wurden.

Kristallmodifikation	$\alpha(+\gamma)$	γ	$\alpha(+\gamma)$	α	γ	$\alpha(+\gamma)$	$\alpha(+\gamma)$
Miller'sche Indizes (hkl)	110	113	040	130	117	111	041
2θ [°](#)	13,98	14,96	16,66	18,40	19,79	21,14	21,58

(#) Mittelwert über alle Press- und Spritzgussplatten

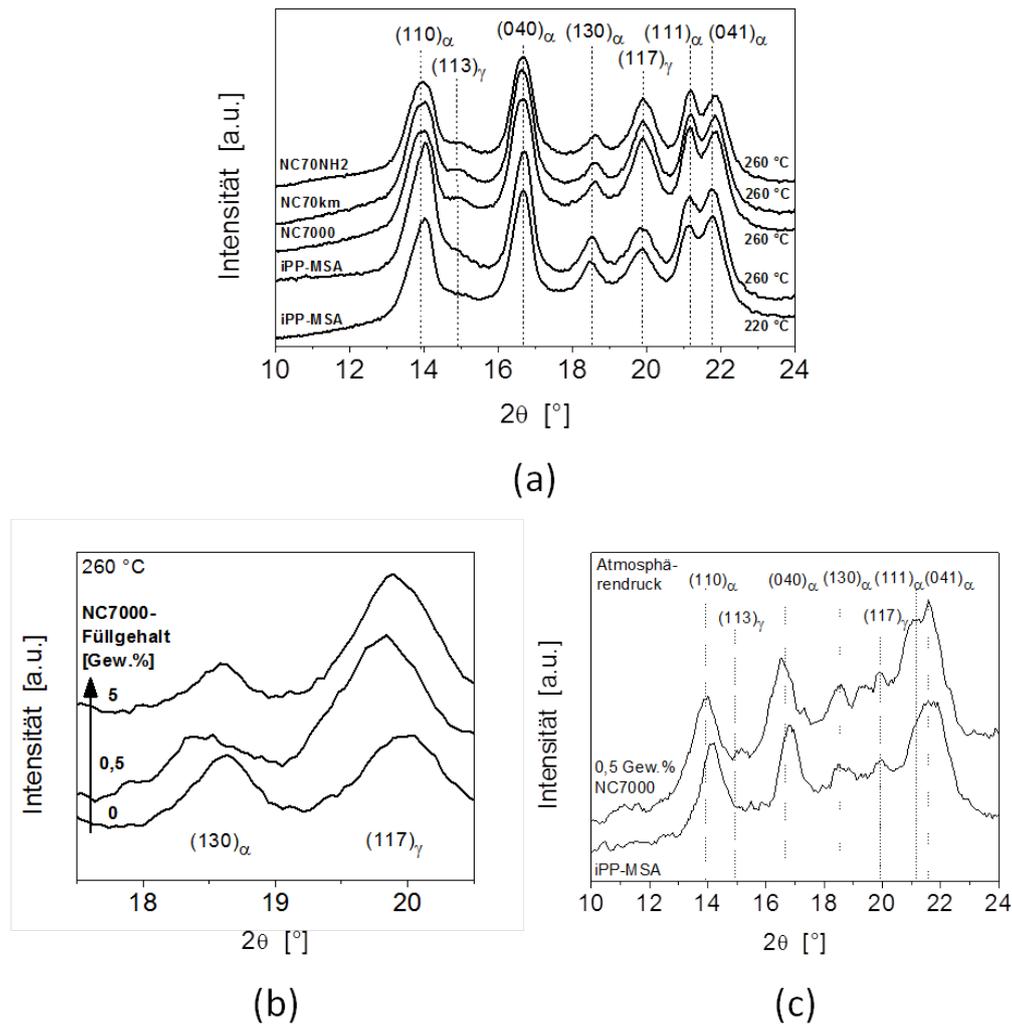


Abbildung 5.7: WAXD-Pattern (a) ausgewählter Pressplatten des reinen iPP-MSAs sowie der Komposite mit 5 Gew.% MWCNTs, (b) Ausschnitt aus den WAXD-Pattern von bei 260 °C heißgepressten Platten mit zunehmendem Füllgehalt an NC7000 und (c) WAXD-Pattern der unter Atmosphärendruck kristallisierten Proben. (Die Kurven sind zur besseren Ansicht vertikal verschoben.)

Das Einkürzen der Polymerketten und damit eine Verringerung des Molekulargewichtes des iPP-MSAs kann insbesondere beim Schmelzemischen mit hohen MWCNT-Gehalten auftreten, da hier die Schmelzeviskosität deutlich steigt, was einer Erhöhung der innerhalb der Kompositschmelze wirkenden Scherkräfte gleichkommt. So wurde beispielsweise für PC/MWCNT-Komposite gezeigt, dass das Molekulargewicht M_w der PC-Matrix um ca. 38 % für 5 Gew.% MWCNTs im Vergleich zum reinen Matrixmaterial beim Schmelzemischen reduziert wurde [173]. In Untersuchungen an iPPs mit verschiedenen M_w 's verhielt sich jedoch der Anteil an γ -Phase unabhängig vom Molekulargewicht [123]. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Analyse des M_w 's der iPP-MSA-Matrix nach dem Schmelzemischen durchgeführt wurde, kann durchaus auch ein geringeres M_w zu höheren G_γ beitragen. Zudem deutet der Vergleich der unter Atmosphärendruck kristallisierten Proben (reines iPP-MSA und 0,5 Gew.% NC7000) (siehe Abb. 5.7.c) mit den heißgepressten Proben daraufhin, dass hauptsächlich der Pressdruck zur γ -Bildung beiträgt und ein Füllgehalt von 0,5 Gew.% in der unter Atmosphärendruck kristallisierten Probe noch nicht ausreicht, um im WAXD-Diffraktogramm einen ausgeprägten γ -Reflex hervorzurufen.

Allerdings erlaubt die Existenz des γ -iPPs in dem unter Atmosphärendruck kristallisiertem reinen iPP-MSA den Schluss, dass die molekulare Struktur des iPP-MSAs, wie sie aus der Pfropfung der iPP-Ketten mit MSA resultiert, die Bildung der γ -Phase ebenfalls begünstigt, da von einer geringeren Stereoregularität durch die MSA-Seitengruppe ausgegangen werden kann. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss des MWCNT-Füllgehaltes auf die γ -Bildung erst beim Pressen selbst deutlich; hier ist G_γ der 0,5 Gew.% Komposite gegenüber des iPP-MSAs um ca. 10 % erhöht.

Generell wird davon ausgegangen, dass durch das Heißpressen keine oder nur eine marginale Vorzugsorientierung innerhalb der Morphologie erzeugt wird, weswegen Pressplatten üblicherweise als isotrop angesehen werden. Um auszuschließen, dass es sich bei den diskutierten G_γ -Werten alleinig um Orientierungseffekte handelt, wird nachfolgend kurz auf die Orientierung der α -Phase bezogen auf den Orientierungsindex $\epsilon_{(110)}^\alpha$ (siehe Gl. 4.3 im Abschnitt Experimentelles) eingegangen, da eine Abhängigkeit der Intensität des $(117)_\gamma$ -Reflexes im Zusammenhang mit Kristallitorientierung auftreten kann [131, 152]. Die Orientierung der γ -Kristallite selbst kann den WAXD-Pattern nicht entnommen werden, denn mit dem $(117)_\gamma$ -Reflex wurde nur ein charakteristischer Peak des γ -iPPs beobachtet. Demzufolge kann nur ein indirekter Nachweis einer möglichen γ -Orientierung anhand der Orientierung der α -Kristallite geführt werden, denn γ - und α -Lamellen wachsen bekanntermaßen epitaktisch aufeinander auf [120]. Im Falle der α -Phase dienen die Peakintensitäten der $(110)_\alpha$ - und $(111+041)_\alpha$ -Reflexe als Indikator für eine Vorzugsorientierung entlang der c-Achse der α -Kristallite in der Presseebene [152]. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei $\epsilon_{(110)}^\alpha$ um eine Abschätzung handelt, da die betrachteten α -Reflexe von benachbarten γ -Reflexen überlagert sein können (siehe Tab. 5.3). Somit deuten die nur äußerst geringen Abweichungen der $\epsilon_{(110)}^\alpha$ -Werte des reinen iPP-MSAs und der Komposite untereinander sowie bezogen auf den Pressvorgang an sich und die Presstemperaturen daraufhin, dass praktisch keine Vorzugsorientierung der kristallinen Morphologie in den Pressplatten auftritt und die ermittelten Unterschiede in G_γ nicht von Orientierungseffekten herrühren.

Detailliertere Untersuchungen zur Kristallitorientierung sind mittels 2D WAXD und Auswertung der entsprechenden Polfiguren möglich. So wurden die hier qualitativ angestellten Überlegungen z.B. für mit Schichtsilikaten-gefülltes iPP/iPP-MSA anhand von 2D WAXD-Messungen gezeigt

Tabelle 5.4: Anteile der γ -Phase G_γ , Orientierung der α -Kristallite angegeben durch $\epsilon_{(110)}^\alpha$ sowie die anhand der $(130)_\alpha$ - und $(117)_\gamma$ -Reflexes ermittelten Kristallitgrößen d_α bzw. d_γ .

	iPP-MSA	0,5 Gew.% MWCNTs	5 Gew.% MWCNTs
G_γ	0,65 ^(#) (220 °C)	0,72±0,05 ^(‡) (220 °C)	0,79±0,03 ^(‡) (220 °C)
	0,62 ^(#) (260 °C)	0,69±0,05 ^(‡) (260 °C)	0,82±0,01 ^(‡) (260 °C)
$\epsilon_{(110)}^\alpha$	0,40 ^(#) (RT, 1 bar)	0,43 ^(#) (RT, 1 bar)	—
	0,37 ^(#) (220 °C)	0,33 ^(#) (220 °C)	0,41±0,01 ^(‡) (220 °C)
	0,49 ^(#) (260 °C)	0,39±0,03 ^(‡) (260 °C)	0,44±0,01 ^(‡) (260 °C)
$d_{\alpha,(130)}$ [nm]	11,4 ^(#) (220 °C)	11,1 ^(#) (220 °C)	27,3±4,7 ^(‡) (220 °C)
	17,4 ^(#) (260 °C)	17,6±1,8 ^(‡) (260 °C)	20,7±1,2 ^(‡) (260 °C)
$d_{\gamma,(117)}$ [nm]	18,4 ^(#) (220 °C)	13,2 ^(#) (220 °C)	15,1±2,5 ^(‡) (220 °C)
	15,5 ^(#) (260 °C)	14,1±1,2 ^(‡) (260 °C)	13,5±0,6 ^(‡) (260 °C)

(#) Einzelmessung

(‡) Mittelwert über die drei MWCNT-Materialien

[131].

Unter Verwendung der Scherrer-Gleichung (Gl. 4.4) wurde die Ausdehnung der α - und γ -Kristallite d_α bzw. d_γ bezogen auf die jeweilige Netzebene bestimmt (siehe Tab. 5.4). Weder hinsichtlich der Presstemperatur noch bezogen auf den MWCNT-Füllgehalt lässt sich eine eindeutige Tendenz in den Kristallitgrößen erkennen. Entweder existieren hier keine Abhängigkeiten oder es sind mehr Messungen je Material erforderlich.

Der Einfluss des Heißpressens und der Presstemperatur auf die Schmelztemperatur T_m und den Kristallinitätsgrad X_c lässt sich anhand des Vergleiches der DSC-Kurven aus dem 1. und 2. Heizen bestimmen. Der 1. Heizzyklus enthält die gesamte thermische Vorgeschichte einer Probe, wohingegen sie im 2. Heizzyklus für alle Proben dieselbe ist. Geringfügige Schwankungen in den T_m - und X_c -Werten sind im Folgenden mit Unsicherheiten von 1 K bzw. 3 % zu betrachten, wie sich an stichprobenartigen Wiederholungsmessungen zeigte. In Abb. 5.8.a sind die Schmelztemperaturen der beiden Heizzyklen (1. Heizen: geschlossene Symbole, 2. Heizen: offene Symbole) für das reine iPP-MSA sowie der mit jeweils 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite dargestellt. Jedes der MWCNT-Materialien ist durch eine eigene Farbe und ein eigenes Symbol gekennzeichnet und die markierten Bereiche repräsentieren die sich abzeichnenden Tendenzen für alle T_m -Werte hinsichtlich des MWCNT-Füllgehaltes. Aus den nahezu identischen T_m -Werten eines Materials aus beiden Heizläufen ergibt sich, dass T_m weder durch die Presstemperatur noch durch den Pressvorgang selbst beeinflusst wird. Auch der Vergleich der MWCNT-Materialien liefert keine signifikanten Unterschiede in T_m bezogen auf den zweiten Heizzyklus. Somit beeinflusst alleinig der MWCNT-Füllgehalt T_m , denn für das iPP-MSA beträgt T_m gemittelt über beide Presstemperaturen ca. 138 °C und gemittelt über die drei MWCNT-Materialien und die beiden Presstemperaturen ergibt sich für 0,5 Gew.% MWCNTs ein T_m von ca. 143 °C sowie für 5 Gew.% MWCNTs von ca. 145 °C.

Verglichen mit der für unmodifiziertes iPP angegebenen T_m von typischerweise 160-165 °C [106] liegt T_m für das hier untersuchte iPP-MSA deutlich darunter. Als Gründe hierfür kommt die Präsenz von γ -Phase in Betracht, denn niedermolekulares γ -iPP besitzt T_m -Werte zwischen 125-150 °C und hochmolekulares γ -iPP schmilzt bei ca. 150 °C [124, 129]. Ferner schmelzen kleine Kristallite und/oder kristalline Strukturen von geringerer Ordnung bei niedrigeren Temperaturen auf [124]. Weiterhin können die mittels WAXD beobachteten größeren α -Kristallite in den 5 Gew.% Kompositen verglichen mit dem reinen iPP-MSA ein Grund für den Anstieg von T_m mit zunehmendem Füllgehalt sein [174]. Ferner bewirkt die hohe Wärmeleitfähigkeit der MWCNTs eine bessere Wärmeleitung innerhalb der Komposite, vor allem je höher der MWCNT-Füllgehalt ist. Somit kann sich die Wärme gleichmäßiger im Volumen verteilen und lokales Aufschmelzen bedingt durch Temperaturspitzen tritt seltener auf, so dass für die Komposite höhere T_m erwartet werden können [126].

Aus den Abb. 5.8.b-d sind die gesamte Kristallinität $X_{c,total}$ des 1. und 2. Heizens sowie die Kristallinitäten der α - und γ -Phase $X_{c,\alpha}$ bzw. $X_{c,\gamma}$ aus dem 1. Heizlauf entnehmbar. Bezogen auf die MWCNT-Materialien sowie auf die Presstemperaturen ähneln sich die Kristallinitäten, hingegen weisen die Pressplatten eine um mehr als 15 % höhere Kristallinität im Vergleich zum 2. Heizen auf, was die Folge der Bildung von γ -iPP unter Druck ist. $X_{c,\gamma}$ steigt entsprechend dem beobachteten Anstieg von G_γ mit zunehmendem MWCNT-Füllgehalt, während $X_{c,\alpha}$ abnimmt. Das unterstreicht die Nukleierungs- als auch die stabilisierende Wirkung der MWCNTs im Hinblick auf die Bildung von γ -Phase. Im 1. Heizlauf beträgt $X_{c,total}$ ca. 47-56 %, im 2. Heizlauf

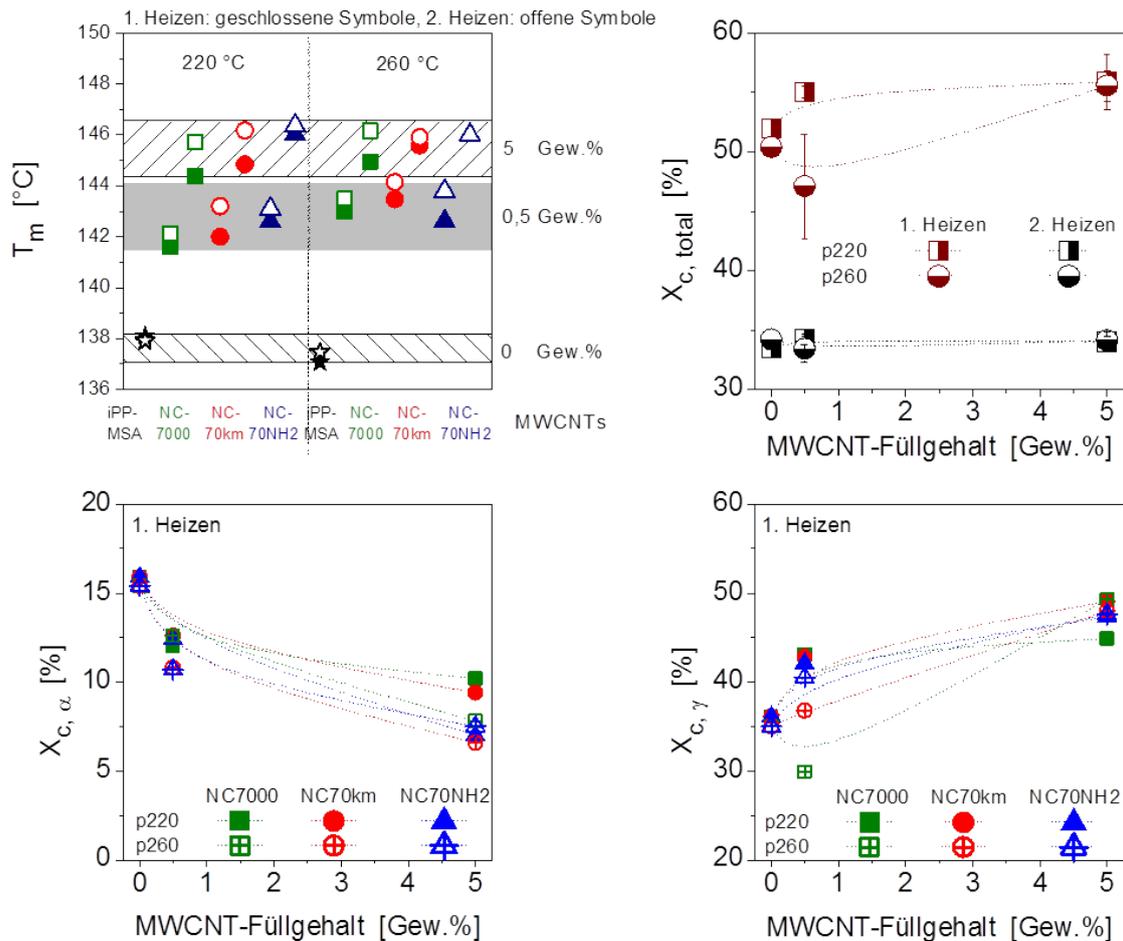


Abbildung 5.8: (a) Schmelztemperaturen T_m und (b) die Kristallinitäten insgesamt $X_{c, total}$ des reinen iPP-MSAs sowie der Komposite gefüllt mit jeweils 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs für die beiden Presstemperaturen 220 und 260 °C im 1. Heizzyklus sowie für den 2. Heizzyklus ($X_{c, total}$ ist für die jeweilige Presstemperatur aufgrund der Ähnlichkeit über die unterschiedlichen MWCNT-Materialien gemittelt.). In (c) und (d) sind die mittels der γ -Phasenanteile bestimmten Kristallinitäten der α - bzw. der γ -Phase der Materialien des 1. Heizens dargestellt.

liegt $X_{c, total}$ bei ca. 31-34 %. Ein geringer Einfluss des MWCNT-Füllgehaltes auf die gesamte Kristallinität wird üblicherweise für CNT-gefülltes iPP beobachtet [77]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass eine mögliche Transformation von γ - in α -Phase für $T > 140$ °C während des Aufschmelzens in der DSC und damit eine Überlagerung der ermittelten ΔH_m -Werte als unwahrscheinlich angesehen wird. Eine derartige Transformation wurde bisher nur für sehr geringe Aufheizraten beobachtet und trat nicht für Heizraten von 10 K/min auf, wie sie hier in der DSC Verwendung fanden [124]. Der Anstieg der Kristallisationstemperatur T_c mit zunehmendem MWCNT-Füllgehalt ist typisch für mit CNT-gefüllte semikristalline Polymere [11, 115]. Im hier untersuchten Materialsystem steigt T_c von ca. 102 °C für das reine iPP-MSA, auf ca. 112 °C für die mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite und weiter auf ca. 117 °C für die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite. Dies ist ein Anzeichen für den Nukleierungseffekt der MWCNTs. Hinsichtlich der Charakteristika der MWCNT-Materialien und weiter ihres makroskaligen Dispergierzustandes ließen sich keine Unterschiede in T_c feststellen.

5.4 Perkolationsverhalten und Netzwerkbildung

5.4.1 Rheologisches Perkolationsverhalten

Mittels schmelzerheologischer Messungen wurde die Netzwerkbildung und rheologische Perkolationsverhalten der drei MWCNT-Materialien in der iPP-MSA-Matrix untersucht. In Abb. 5.9 sind der Speichermodul G' und die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ stellvertretend für alle Füllgehalte der Serien von den mit 0,5 und 5 Gew.% gefüllten Kompositen sowie des iPP-MSAs über die Kreisfrequenz aufgetragen. Es wird das üblicherweise beschriebene Ansteigen von G' und $|\eta^*|$ mit zunehmendem CNT-Füllgehalt beobachtet [85, 93]. Für Kompositen gefüllt mit 0,5 Gew.% MWCNTs ähneln sich G' und $|\eta^*|$ sowohl untereinander als auch bezogen auf das reine iPP-MSA. Die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen weisen zum einen deutlich höhere G' - und $|\eta^*|$ -Werte auf als das reine Matrixmaterial und die mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen, zum anderen liegen G' und $|\eta^*|$ für das mit NC7000-gefüllte Komposit über denen der Kompositen gefüllt mit 5 Gew.% NC70km und NC70NH2. Die Unterschiede sind insbesondere im niederfrequenten Bereich wahrnehmbar. Bei niedrigen Frequenzen können die Polymerketten der Belastung folgen, während Füllpartikel als starre Körper wirken und sich ihre Gegenwart nur in Wechselwirkungen mit den Polymerketten als eine Art Verstärkung bemerkbar macht.

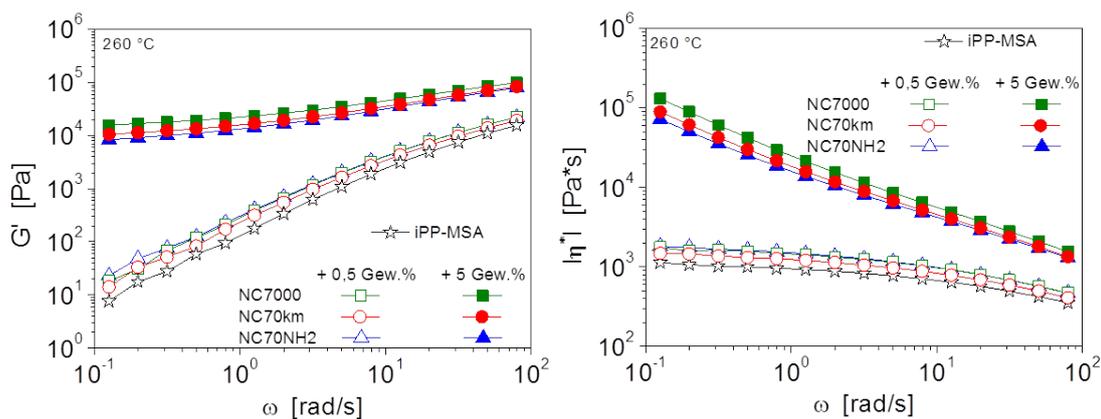


Abbildung 5.9: (a) Speichermodul G' und (b) Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ für Frequenz-Sweeps bei 260 °C an reinem iPP-MSA und Kompositen gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% NC7000, NC70km sowie NC70NH2.

Im Fall von G' bildet sich im niederfrequenten Bereich ein Plateau für die mit 5 Gew.% gefüllten Proben aus. Gleichzeitig wird sogenanntes strukturviskoses Verhalten (engl. shear thinning) für $|\eta^*|$ beobachtet. Ein derartiger Übergang im linear viskoelastischen Verhalten entspricht einem rheologisch perkolierten Netzwerk [85]. Zur eindeutigeren Bestimmung des Füllgehaltes, ab welchem rheologische Perkolationsverhalten in den Kompositserien auftritt, wurden die Auftragungen $\tan\delta(\omega)$ und $\delta(|G^*|)$ gewählt. Letztere ist in der Literatur als van-Gurp-Palmen-Darstellung bekannt [85, 93] und ist in Abb. 5.10 für die Kompositserien der drei MWCNT-Materialien dargestellt. Nach Erreichen der Perkolationschwelle ändert sich das rheologische Verhalten von Flüssigkeits-ähnlich zu Festkörper-ähnlich, was in frequenzunabhängigen $\tan\delta$ -Werten und einem Plateau in δ für geringe $|G^*|$ -Werte resultiert. Folglich ergibt sich für die NC7000 bei 260 °C eine rheologische Perkolationschwelle zwischen 1 und 1,5 Gew.%, wohingegen für die NC70km sowie NC70NH2 rheologische Perkolationsverhalten erst zwischen 1,5 und 2 Gew.% auftritt.

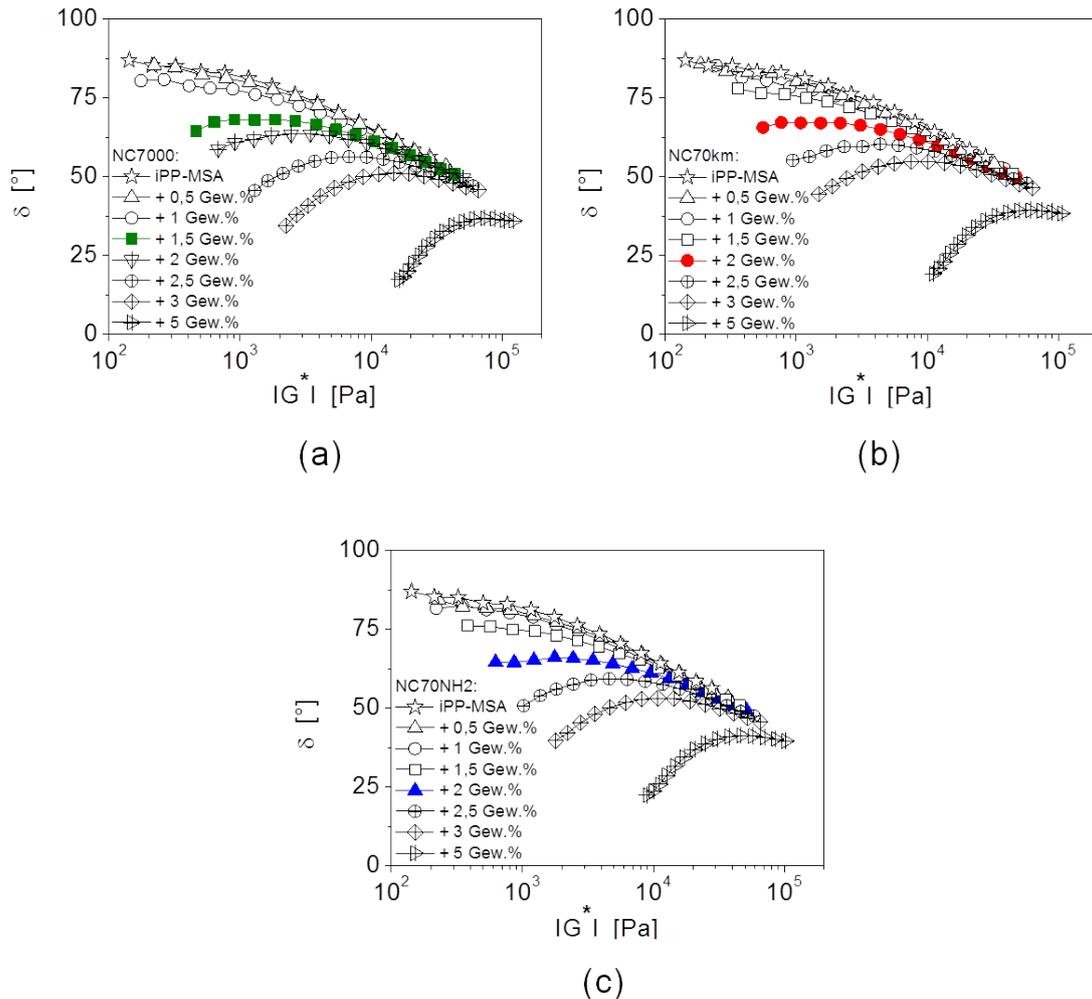


Abbildung 5.10: Van-Gurp-Palmen Auftrag der Komposite gefüllt mit 0-5 Gew.% (a) NC7000, (b) NC70km und (c) NC70NH2. Die farbigen gefüllten Symbole markieren jeweils den MWCNT-Füllgehalt, für welchen der perkolierte Zustand das erste Mal auftritt.

Die Fähigkeit eines Füllstoffes ein perkoliertes Netzwerk auszubilden hängt vor allem von seinem Dispergierzustand und seinem Aspektverhältnis ab (siehe S. 21ff).

Für die Diskussion des rheologischen Verhaltens ist vordergründig die Sub-Mikroskala interessant, da die Netzwerkausbildung zwischen Polymerketten und CNTs auf dieser Längenskala auftritt. Wie anhand der TEM-Bilder gezeigt wurde (Abb. 5.4), ähneln sich der Dispergierzustand der NC7000 und der beiden kugelmahlenden MWCNT-Materialien. Demzufolge können die Unterschiede im rheologischen Verhalten der drei Kompositerserien nur von den verschiedenen MWCNT-Längen und -Agglomeratstrukturen stammen. Locker gepackte Agglomerate nehmen mehr Volumen ein und bieten zudem mehr Kontaktstellen für Wechselwirkungen mit den iPP-MSA-Ketten, als dies für die kompakten Agglomerate der NC70km und NC70NH2 mit glatten und definierten Agglomeraträndern der Fall ist (Abb. 5.11.a-c). Es wird davon ausgegangen, dass die Agglomerate vor und nach dem Kugelmahlen aus einer vergleichbaren Anzahl an MWCNTs bestehen. Des Weiteren reichen lange MWCNTs weiter in die Matrix hinaus und können daher leichter Verschlaufungen mit den iPP-MSA Ketten bilden als die kurzen MWCNTs. Dies ist in Abb. 5.11.d-f skizziert.

Daraus ergibt sich, dass die langen und locker gepackten NC7000 einen größeren Interaktionsra-

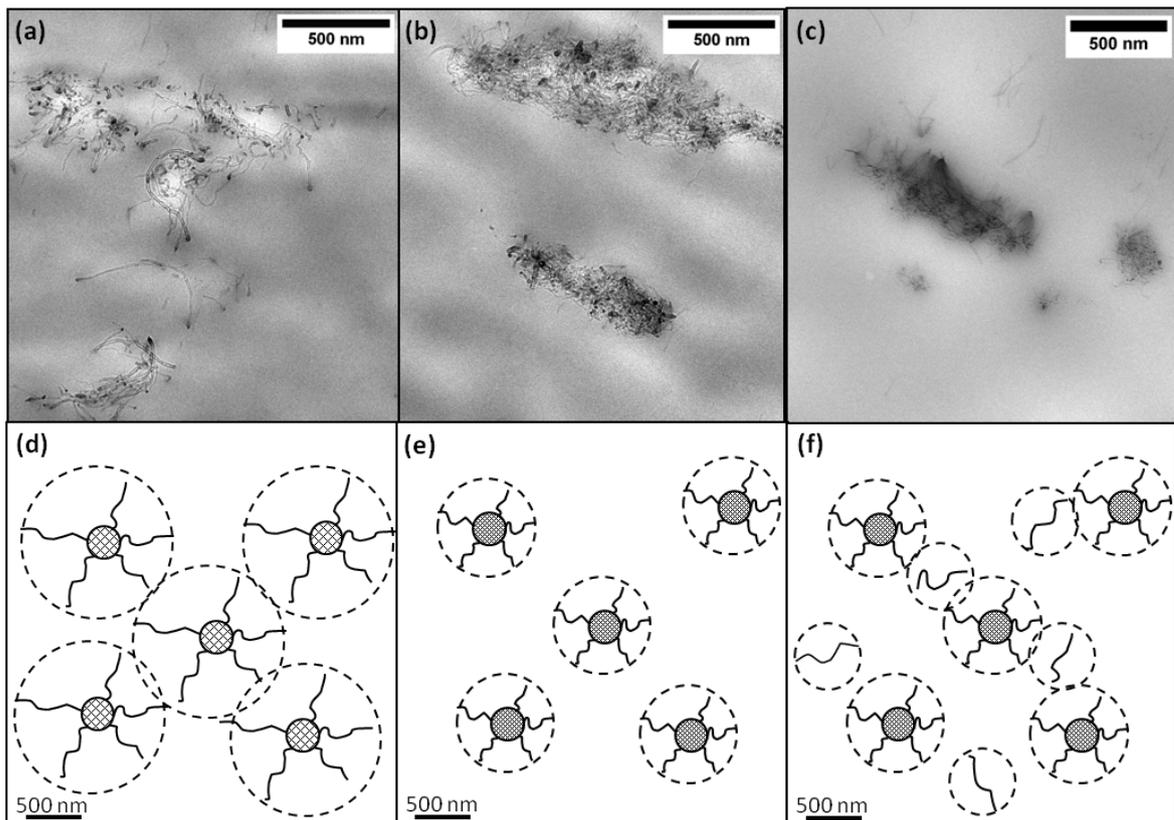


Abbildung 5.11: TEM-Aufnahmen der Primäragglomerate eingebettet in der iPP-MSA-Matrix: (a) NC7000, (b) NC70km und (c) NC70NH2. Schematische Darstellung des effektiven Interaktionsradius der (d) NC7000, (e) NC70km und (f) NC70NH2. (Der geringeren Schüttdichte der NC7000 ist durch die Schraffierung ihrer Agglomerate Rechnung getragen.)

dius besitzen, was eine effektivere Netzwerkausbildung bewirkt, als die durch das Kugelmahlen gekürzten und kompaktierten NC70km und NC70NH2. Die höheren G' - und $|\eta^*|$ -Werte aus Abb. 5.9 sind ebenfalls ein Anzeichen für effektivere Wechselwirkungen zwischen den iPP-MSA-Ketten und den NC7000. In der Skizze Abb. 5.11.f zum effektiven Interaktionsradius der NC70NH2 sind die in den TEM-Aufnahmen beobachteten dispergierten NC70NH2 berücksichtigt, jedoch ist ihr Anteil zu gering, um sich signifikant an der Ausbildung des mechanisch-aktiven Polymer-CNT-Netzwerkes zu beteiligen.

Ausgehend von der bisherigen Diskussion, dass die NC7000 effektiver ein rheologisches Netzwerk ausbilden, wurden Frequenz-Sweeps bei verschiedenen Temperaturen an Kompositen gefüllt mit 1,5 bis 3 Gew.% NC7000 und NC70km durchgeführt. Da sich die NC70km und NC70NH2 in ihrer rheologischen Perkolationschwelle gleichen, wurden diese Untersuchungen stellvertretend für die NC70NH2 nur an den mit NC70km-gefüllten Kompositen durchgeführt. Sollten die NC7000 tatsächlich effektiver in der Netzwerkausbildung sein, so wird erwartet, dass sich ihr Polymer-CNT-Netzwerk und damit ihre rheologische Perkolationschwelle empfindlicher von der Temperatur beeinflussen lassen als das der NC70km. Die Temperaturabhängigkeit der rheologischen Perkolationschwelle ist in Abb. 5.12 für die NC7000 und NC70km veranschaulicht.

Es wird deutlich, dass für einen gegebenen Füllgehalt die NC7000 bereits bei einer niedrigeren Temperatur einen rheologisch perkolierten Zustand zeigen als die NC70km. Dies belegt, dass die

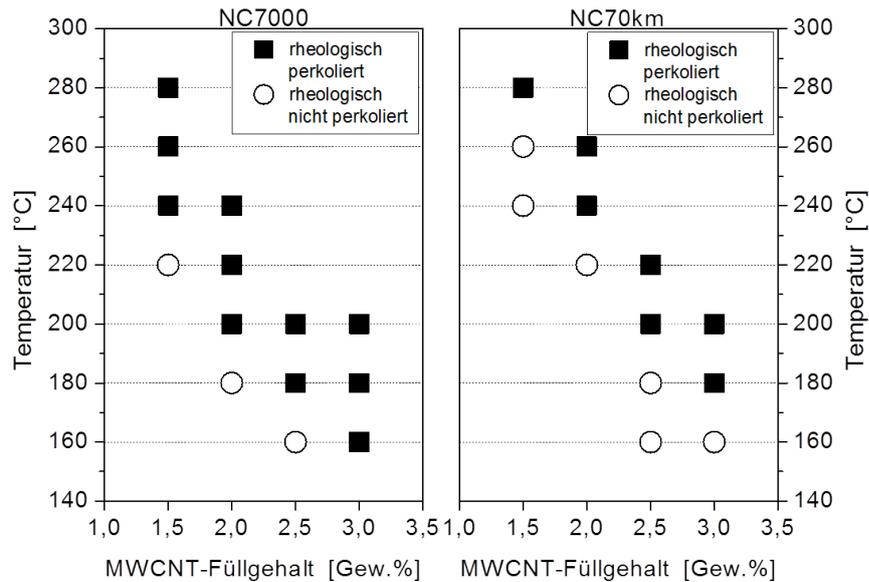


Abbildung 5.12: Temperaturabhängiges rheologisches Perkolationsverhalten der Komposite gefüllt mit 1,5-3 Gew.% (a) NC7000 und (b) NC70km.

NC7000 in Folge ihres größeren Agglomeratinteraktionsradius effektiver ein mechanisch-aktives Netzwerk ausbilden können.

5.4.2 Elektrische Volumenleitfähigkeit

Die elektrischen Widerstandsmessungen zur Beschreibung des elektrischen Perkolationsverhaltens erfolgten an Pressplatten der iPP-MSA/MWCNT-Komposite. Um Aussagen zu möglicher sekundärer Agglomeration auf Makroskala durch das Heißpressen treffen zu können, wurde der makroskalige MWCNT-Dispergierzustand für ausgewählte Komposite gefüllt mit 5 Gew.% noch einmal gesondert analysiert. In Tabelle 5.5 sind die Agglomeratflächenanteile A_A der Pressplatten denen der Granulate für 5 Gew.% MWCNTs gegenübergestellt. Von den NC7000- und NC70NH2-Kompositen wurden nur die bei 260 °C heißgepressten Platten untersucht, da hier wegen der geringeren Schmelzeviskosität im Vergleich zu 220 °C vermehrt sekundäre Agglomeration zu erwarten ist. Im Falle der NC70km wurde zusätzlich der A_A der 220 °C Pressplatte bestimmt, weil sich für diese Serie eine deutliche Verringerung der elektrischen Perkolationschwelle beobachten ließ (siehe weiter unten). Es ist ersichtlich, dass keine Änderung des makroskaligen MWCNT-Dispergierzustandes bezogen auf A_A auftritt, vielmehr ist sekundäre Agglomeration auf der Sub-Mikroskala durch Clusterbildung von dispergierten CNTs und kleinen Primäragglomeraten zu erwarten [6, 74].

Zur Bestimmung der elektrischen Perkolationschwelle p_c eines jeden der drei MWCNT-Materialien wurden aus den gemessenen elektrischen Volumenwiderständen der Pressplatten die elektrischen Volumenleitfähigkeitswerte berechnet und aus den dazugehörigen Fits die elektrische Perkolationschwelle p_c ermittelt (Abschnitt 4.3.5, Gl. 4.10). In Abb. 5.13 ist die elektrische Volumenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom MWCNT-Füllgehalt sowie die dazugehörigen Fitkurven für die drei MWCNT-Materialien dargestellt. Es ergibt sich, dass die NC7000 mit p_c von ca. 1 Gew.% (220 °C) und ca. 0,7 Gew.% (260 °C) eine niedrigere elektrische Perkolationschwelle

Tabelle 5.5: Vergleich der Agglomeratflächenanteile A_A der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Granulate und Pressplatten.

5 Gew.% MWCNTs	A_A Granulat [%]	A_A Pressplatte [%]
NC7000	8,4±3,5	6,9±3,6 (260 °C)
NC70km	1,2±0,3	1,3±0,2 (220 °C) 1,2±0,2 (260 °C)
NC70NH2	3,4±0,2	3,4±0,9 (260 °C)

besitzen als die NC70km, deren p_c bei ca. 1,5 Gew.% (220 °C) und ca. 0,9 Gew.% (260 °C) liegen. Die p_c -Werte der NC70NH2 mit ca. 1 Gew.% (220 °C) und ca. 0,7 Gew.% (260 °C) gleichen denen der NC7000. Die geringere Perkolationsschwelle der NC7000 resultiert, wie bereits anhand der rheologischen Perkolationsschwelle diskutiert wurde, aus dem größeren Interaktionsradius der NC7000-Primäragglomerate bedingt durch die niedrigere Agglomeratdichte und längeren MWCNTs. Dadurch kommt es zu einer effektiveren Netzwerkbildung, wobei mit Netzwerk im Falle der elektrischen Leitfähigkeit das geometrische CNT-CNT-Netzwerk gemeint ist. Die ermittelten elektrischen Perkolationsschwellen liegen unterhalb derer der rheologischen Perkolation, was in der unterschiedlichen Natur der beiden involvierten Netzwerktypen begründet liegt. Für das Erreichen des elektrisch perkolierten Zustandes ist im Idealfall nur ein leitfähiger Pfad entlang des CNT-CNT-Netzwerkes durch das Probenvolumen nötig, wohingegen rheologische Perkolation die Ausbildung eines mechanisch-aktiven Polymer-CNT-Netzwerkes im gesamten Volumen erfordert. Die niedrigeren p_c -Werte der NC70NH2 können auf ihren besseren sub-mikroskaligen Dispergierzustand (siehe TEM-Aufnahmen in Abb. 5.4) zurückgeführt werden. Eine Erhöhung der Presstemperatur auf 260 °C resultierte in gesunkenen p_c -Werten für alle drei MWCNT-Materialien. Als Ursache hierfür kann die in der Literatur ausführlich beschriebene sekundäre Agglomeration genannt werden, welche durch höhere Prozesstemperaturen begünstigt wird [6, 74]. In diesen Arbeiten handelt es sich allerdings um anfänglich dispergierte CNTs, welche dann zu locker gepackten Clustern agglomerieren, deren Präsenz die elektrische Leitfähigkeit erhöht und somit die elektrische Perkolationsschwelle reduziert. Die hier untersuchten MWCNT-Materialien liegen auf der Sub-Mikroskala alle agglomeriert vor und ihre Agglomeratgrößen von ca. 2 μm ähneln sich.

Darum werden nachstehend kinetische Aspekte der Agglomeration betrachtet, um die geringeren p_c -Werte der bei 260 °C heißgepressten Platten erklären zu können. Die Beweglichkeit von Partikeln in einer Polymerschmelze hängt von der Viskosität derselben ab. Je höher die Temperatur ist, desto niedriger ist die Viskosität, was wiederum die Diffusion beschleunigt und gleichzeitig die kinetische Energie der Partikel erhöht und damit insgesamt zu beweglicheren Partikeln führt [176]. Weiterhin nimmt die Partikelbeweglichkeit mit steigender Partikelgröße ab [177], weswegen sekundäre Agglomeration der vorhandenen Primäragglomerate zu größeren sekundären Agglomeraten als unwahrscheinlich angesehen wird. Allerdings ist die Existenz einzelner MWCNTs nicht ausgeschlossen, trotz dass in den TEM-Aufnahmen der Granulate für die NC7000 und NC70km keine und für die NC70NH2 nur vereinzelt dispergierte Nanoröhren beobachtet wurden, denn mittels TEM ist nur ein kleiner Ausschnitt der Kompositmorphologie visualisierbar. Darum kann eine Verringerung der elektrischen Perkolationsschwelle durch sekundäre Agglomeration dispergierter Nanoröhren nicht vollständig ausgeschlossen werden.

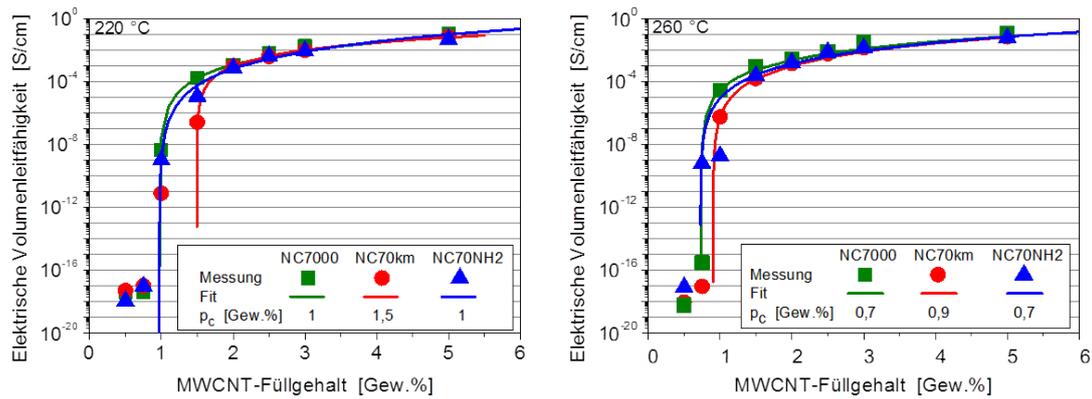


Abbildung 5.13: Elektrische Volumenleitfähigkeit der bei 220 °C sowie bei 260 °C heißgepressten Platten und die dazugehörigen Fitkurven zur Bestimmung der elektrischen Perkolationschwelle p_c der drei Kompositserien gefüllt mit 0,5-5 Gew.% NC7000, NC70km und NC70NH2.

Ein weiterer Gesichtspunkt bezogen auf eine niedrige Perkolationschwelle ist die Infiltration von Polymerketten in die vorhandenen Primäragglomerate. Die Infiltrationskinetik wird sowohl durch die Agglomeratdichte als auch die Schmelzeviskosität bestimmt. Die Agglomeratdichte verhält sich proportional zur Agglomeratfestigkeit, demzufolge erschweren dichter gepackte Agglomerate die Infiltration, hingegen wird sie durch höhere Temperaturen erleichtert [65]. Letzteres resultiert in einer besseren CNT-Dispergierung und im Aufweiten der Primäragglomerate, wodurch ihr Interaktionsradius zur Netzwerkausbildung vergrößert wird. Darüber hinaus ist im Falle der höheren Presstemperatur bei derselben Abkühlrate das Zeitintervall für die sekundäre Agglomeration und das Infiltrieren von Primäragglomeraten größer, da die Schmelze länger zum Einfrieren benötigt. Die deutliche Verringerung in p_c im Falle der NC70km bei 260 °C kann möglicherweise auch auf deren reduzierte Länge zurückgeführt werden, da kurze CNTs schneller diffundieren als lange CNTs [176]. Allerdings steht dem wiederum die dichteren Primäragglomerate entgegen, welche schwerer infiltrierbar sind. All dies zeigt, dass die Netzwerkausbildung ein dynamischer Prozess ist, der von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst wird. Somit ergibt sich, dass die MWCNT-Charakteristika, Länge und Agglomeratdichte, das elektrische Perkolationsverhalten vornehmlich bestimmen, indem sie die Netzwerkausbildung durch unterschiedliche Interaktionsradien und mögliche sekundäre Agglomeration beeinflussen.

5.5 Isotropes mechanisches Verhalten

5.5.1 Uniaxialer Zugversuch

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der heißgepressten Proben des reinen iPP-MSAs und der iPP-MSA/MWCNT-Komposite ist für ausgewählte Proben in Abb. 5.14 gezeigt. Für das reine iPP-MSA sowie die Komposite gefüllt mit 0,5-5 Gew.% NC70km und NC70NH2 wird unabhängig von der Presstemperatur stets duktiles Verhalten mit den Bereichen der elastischen Verformung, der Streckgrenze gefolgt vom Einschnüren, der plastischen Verformung, dem Kaltverstrecken und dem Bruch beobachtet. Ebenfalls duktil verhalten sich die mit geringen Gehalten an NC7000 gefüllten Komposite, hingegen zeigen die mit 5 Gew.% NC7000 gefüllten Komposite überwiegend semi-duktilen Verhalten.

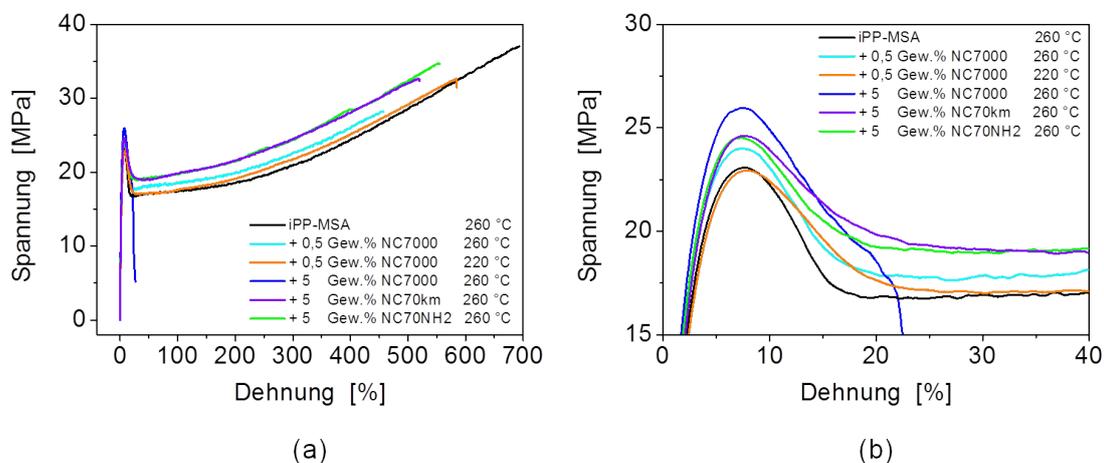


Abbildung 5.14: Spannungs-Dehnungs-Kurven ausgewählter Proben des reinen iPP-MSAs sowie der iPP-MSA/MWCNT-Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs für unterschiedliche Presstemperaturen und MWCNT-Materialien.

Das Einsetzen der plastischen Deformation, gekennzeichnet durch die Streckgrenze ϵ_Y in den Spannungs-Dehnungs-Kurven, setzt für alle untersuchten Materialien unabhängig von der Presstemperatur, dem MWCNT-Füllgehalt sowie dem MWCNT-Material für vergleichbare ϵ_Y -Werte ein und wird daher nicht näher betrachtet. Folglich tragen die beschriebenen Unterschiede in der Morphologie unwesentlich zum Widerstand gegenüber plastischer Verformung bei. Die Bruchspannung σ_B hängt wesentlich von der Homogenität der Morphologie eines Materials ab und reagiert zudem empfindlich auf Defekte. Beides kann Unterschiede hinsichtlich der Festigkeit, welche strukturelle Ursachen haben, überlagern. So führen beispielsweise die großen NC7000-Primäragglomerate zur Spannungsüberhöhung und damit zum zeitigeren Versagen der Komposite als die kleineren NC70km-Primäragglomerate. Dies erlaubt jedoch nicht den Schluss, dass die eingebrachten NC7000 aufgrund ihrer Charakteristika per se zu einer geringeren Verstärkung führen, denn die Lastübertragung an der Grenzfläche iPP-MSA/NC7000 kann aufgrund des zeitigeren Versagens nicht effektiv wirken. Darum wird σ_B in der Diskussion zur Verstärkungswirkung der MWCNT-Materialien nicht weiter berücksichtigt.

In Abb. 5.15 sind die aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven entnommenen mechanischen Kennwerte E-Modul E , Streckspannung σ_Y , Bruchdehnung ϵ_B sowie die auf den jeweiligen Probenquerschnitt normierte Brucharbeit W_B des iPP-MSAs und der Komposite gefüllt mit 0,5

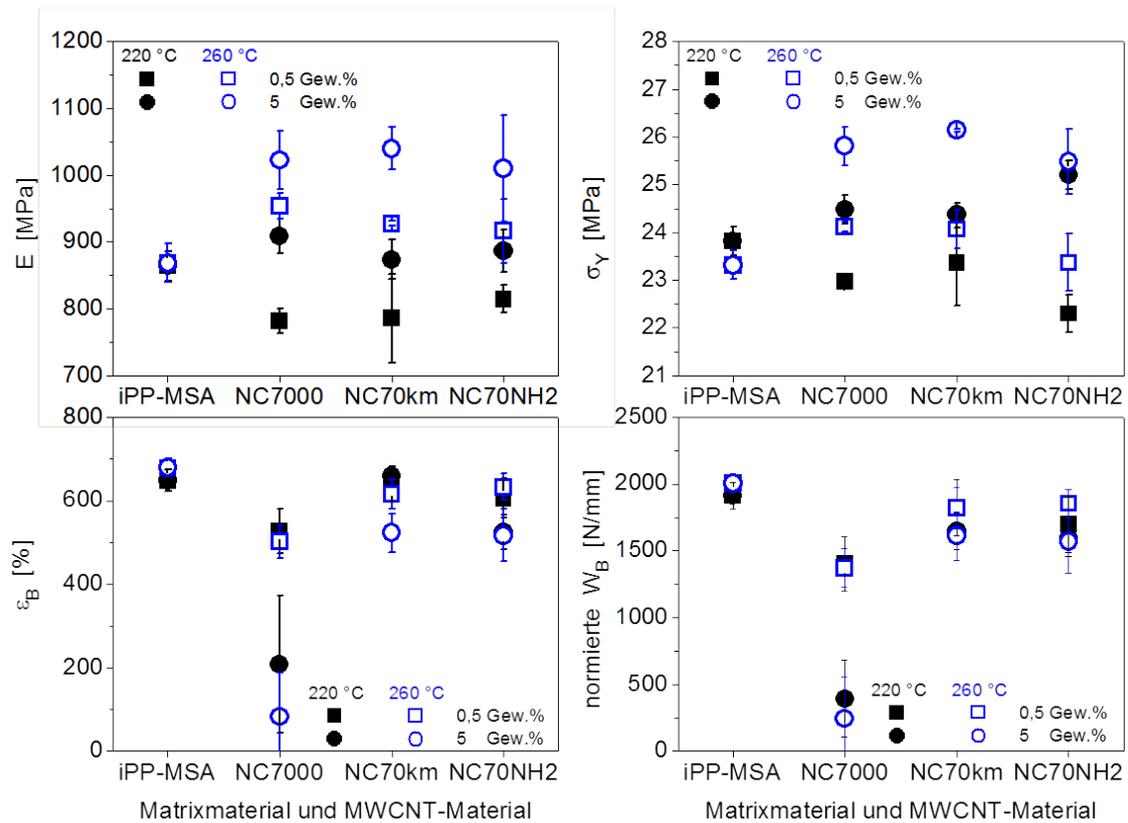


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Zugversuche der Pressplatten (gefüllte schwarze Symbole: 220 °C, offene blaue Symbole: 260 °C) des reinen iPP-MSAs und der Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs: (a) E-Modul E , (b) Streckspannung σ_Y , (c) Bruchdehnung ϵ_B und (d) normierte Brucharbeit W_B .

und 5 Gew.% eines jeden der MWCNT-Materialien dargestellt. Die beiden Kennwerte E und σ_Y weisen dieselben Tendenzen hinsichtlich Presstemperatur, MWCNT-Material und -Füllgehalt auf. Mit zunehmendem MWCNT-Füllgehalt höhere E - und σ_Y -Werte der Komposite verglichen mit dem reinen iPP-MSA deuten auf die für CNTs üblicherweise beobachtete Verstärkungswirkung hin. Nachstehend wird die Verstärkung nur auf die E-Moduli bezogen und durch das Verhältnis E_c/E_m angegeben. Hierbei steht E_m für den E-Modul des iPP-MSAs und E_c für den E-Modul der Komposite, beide jeweils für die entsprechende Presstemperatur. Die nahezu identischen E-Moduli des iPP-MSAs von 864 ± 22 MPa (220 °C) und 869 ± 29 MPa (260 °C) sowie die ebenfalls fast identischen Streckspannungen von $23,8 \pm 0,3$ MPa (220 °C) und $23,3 \pm 0,3$ MPa (260 °C) deuten daraufhin, dass die Presstemperatur das elastische mechanische Verhalten des iPP-MSAs nicht beeinflusst, was im Hinblick auf die vergleichbare kristalline Morphologie für beide Presstemperaturen zu erwarten war (siehe Abschnitt 5.3.2).

Die bei 220 °C heißgepressten mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite weisen im Vergleich zum reinen iPP-MSA eine Verringerung in E_c/E_m von -9,5 %, -9,1 % und -5,7 % für die NC7000, NC70km bzw. NC70NH2 auf. Die Zugabe von 5 Gew.% MWCNTs führt zwar zu einer Verstärkung, diese fällt jedoch mit 5,2 %, 1,2 % und 2,6 % für entsprechend NC7000, NC70km bzw. NC70NH2 äußerst gering aus. Da sich dies für alle drei MWCNT-Materialien beobachten ließ, kann davon ausgegangen werden, dass die Gegenwart der MWCNTs in Kombination mit 220 °C als Presstemperatur zu einer veränderten kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix geführt hat, die sich nachteilig auf die Steifigkeit als auch die Streckspannung auswirkt. Werden

die aus den WAXD- und DSC-Untersuchungen ermittelten Werte Anteil an γ -iPP, Kristallitgröße, Kristallinität und Schmelztemperatur zur Beschreibung der kristallinen Morphologie des iPP-MSAs und der Komposite herangezogen, so ergibt sich jedoch ein widersprüchliches Bild. Der Anteil an γ -iPP ist in den mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen im Vergleich zum reinen iPP-MSA gestiegen; jedoch wurden für Proben mit höheren γ -Phasenanteilen höhere E-Moduli berichtet [120]. Die Größe der α -Kristallite im iPP-MSA gleicht derjenigen der Komposite gefüllt mit 0,5 Gew.% MWCNTs, hingegen wiesen die Komposite kleinere γ -Kristallite als das iPP-MSA auf. Eine Verringerung der Kristallitgröße ist üblicherweise eine Strategie, wenn es um die Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit von semikristallinen Polymeren geht. Gleiches gilt für die Kristallinität; mit steigender Kristallinität sind verbesserte mechanische Eigenschaften in semikristallinen Polymeren verbunden [94]. Die mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite zeigten eine etwas höhere Kristallinität als das iPP-MSA. Aus all dem folgt, dass sich vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Abkühlzeiten, wie sie sich aus den Presstemperaturen und damit einem längeren Verweilen der Materialien in der Schmelze bei 260 °C ergeben, unterschiedliche kristalline Überstrukturen und/oder Kristallitgeometrien (engl. crystal habit) gebildet haben und deren mögliches unterschiedliches Deformationsverhalten als Erklärung für die auftretende Verringerung in E_c/E_m bei einer Presstemperatur von 220 °C in Betracht kommt. So wurde beispielsweise für eine lamellenartige Kristallitgeometrie (engl. lamella) in iPP-Filmen ein höherer E-Modul als für eine knollenartige Kristallitgeometrie (engl. nodule) beschrieben, weil die lamellenartigen Kristallite die Deformation von amorphen Bereichen stärker hindern als die runden *nodules* [178].

Neben dem höheren MWCNT-Füllgehalt in den mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen kann der höhere Anteil an γ -iPP und die höhere Kristallinität verglichen mit den Kompositen gefüllt mit 0,5 Gew.% MWCNTs als Grund für den Anstieg in E_c/E_m angesehen werden, da γ -iPP zu höheren E-Moduli führt [120]. Eine nennenswerte Verstärkung wird nur im Falle der bei 260 °C heißgepressten Komposite beobachtet. Die E_c/E_m betragen für die mit 0,5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite ca. 9,7 %, 6,8 % und 3,5 % für die NC7000, NC70km bzw. NC70NH2 und für die mit 5 Gew.% gefüllten Komposite ca. 15,4 %, 17,3 % bzw. 14,0 %. Damit liegen die E_c/E_m -Werte im unteren Bereich der für CNT-gefüllte Polymere typischen Verstärkungen [4]. Auch der Vergleich mit in der Literatur berichteten Werten für iPP/CNT-Komposite in Abb. 5.16 zeigt, dass die erzielten Verstärkungen in den hier untersuchten iPP-MSA/MWCNT-Kompositen sehr gering sind. Mögliche Ursachen sind, dass die MWCNT-Materialien fast ausschließlich agglomeriert vorliegen, die Wechselwirkungen zwischen den hier eingesetzten Ausgangsmaterialien, iPP-MSA und MWCNTs, gering sind und die kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix nicht mit derjenigen der in der Literatur genannten Matrixmaterialien vergleichbar ist bzw. hierzu kaum Untersuchungen existieren, die einen Vergleich erlauben.

Somit wird deutlich, dass zum einen die Gegenwart der MWCNTs die kristalline Morphologie des iPP-MSAs derart beeinflussen, dass die Verstärkungswirkung der MWCNTs in den bei 220 °C heißgepressten Kompositen durch Effekte, welche sich aus der kristallinen Morphologie ergeben, überlagert werden und dass zum anderen die Pressbedingungen optimierbar sind. Ferner liefert die NH₂-Funktionalisierung der NC70NH2 keinen messbaren Beitrag hinsichtlich einer besseren Lastübertragung und damit höheren Verstärkungswirkung. Als Ursache hierfür kommen die zuvor erwähnten geringen Anteile an MSA im iPP-MSA selbst sowie der NH₂-Gruppen an den MWCNTs in Betracht.

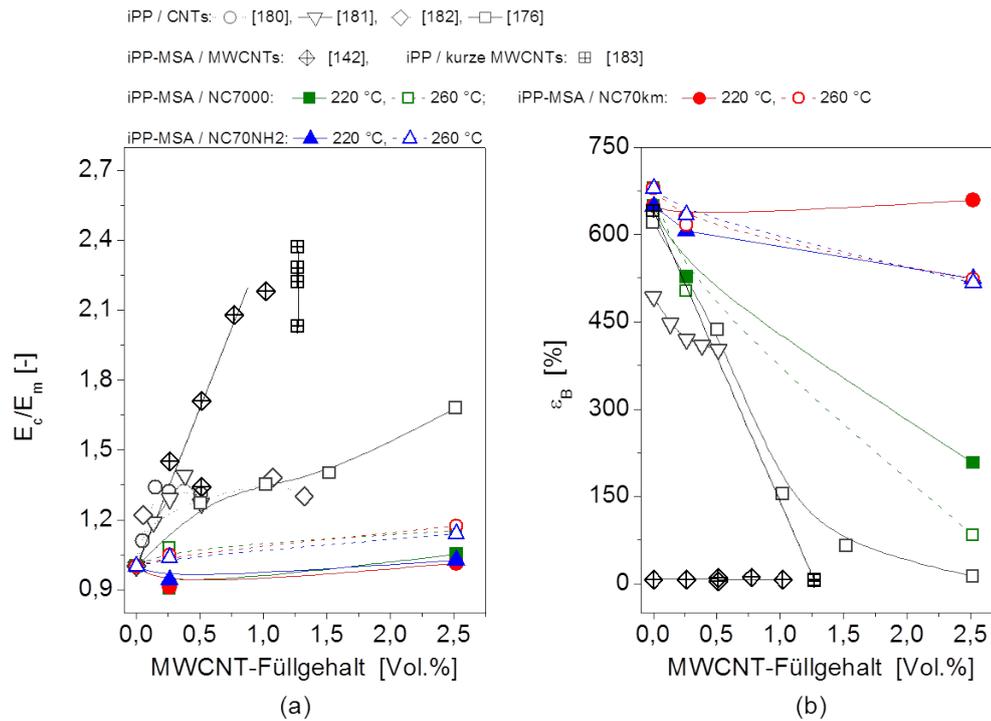


Abbildung 5.16: Einordnung der Verstärkung E_c/E_m und der Bruchdehnung ϵ_B der iPP-MSA/MWCNT-Komposite im Vergleich zu in der Literatur genannten experimentellen Werten von iPP-basierten mit CNTs gefüllten Kompositen.

Der Vergleich der Verstärkungswirkung der drei MWCNT-Materialien hinsichtlich ihrer Struktur untereinander zeigt, dass sowohl der makro- als auch der sub-mikroskalige Dispergierzustand eine untergeordnete Rolle spielen und dafür die MWCNT-Charakteristika Länge und Agglomeratstruktur wesentlich zur Verstärkung beitragen. Die Verstärkungswirkung der NC70NH2 und der NC70km ähneln sich, hingegen weisen die NC7000 tendenziell eine höhere Verstärkungswirkung auf, als die beiden mittels Kugelmahlen behandelten MWCNT-Materialien. Analog zu der in Abschnitt 5.4 geführten Diskussion einer effektiveren Netzwerkausbildung der NC7000 aufgrund ihrer Länge und Agglomeratstruktur kann dies auf die beobachteten Verstärkungswirkungen übertragen werden. Aufgrund ihrer größeren Länge und locker gepackten Agglomeratstruktur können die NC7000 effektiver mit den Polymerketten wechselwirken als die gekürzten und dicht gepackten NC70km und NC70NH2. Dies ließ sich bereits anhand der höheren G' - und $|\eta^*|$ -Werte (siehe Abschnitt 5.4.1) der NC7000 im Vergleich zu den NC70km und NC70NH2 belegen. Eine detailliertere Diskussion zum Einfluss der MWCNT-Charakteristika auf die Verstärkung der iPP-MSA-Matrix folgt weiter unten ab S. 72, im Zusammenhang mit Betrachtungen zur Modellierung der Verstärkungswirkung der MWCNT-Materialien.

Die Duktilität und die Zähigkeit der Materialien lassen sich mit Hilfe der Bruchdehnung ϵ_B sowie der normierten Brucharbeit W_B abschätzen (Abb. 5.15), wobei W_B keine eindeutige Größe ist, sondern simultan von dem Vermögen die aufgebrachte Last aufzunehmen und der Dehnbarkeit des Materials abhängt. Demzufolge kann eine Probe mit höherer Streckspannung, aber verringerter Bruchdehnung denselben W_B -Wert aufweisen, wie eine Probe, die eine geringere Streckspannung, dafür aber eine höhere Bruchdehnung besitzt. Generell zeigt W_B dieselben Tendenzen, wie sie für ϵ_B beobachtet werden, nur dass die Unterschiede innerhalb der NC70km- und NC70NH2-Komposite aufgrund der oben genannten Abhängigkeiten für W_B

geringer ausfallen. Daher wird im Folgenden das duktile Verhalten ausschließlich anhand von ϵ_B beschrieben und diskutiert.

Die Bruchdehnung sinkt mit steigendem Füllgehalt für alle MWCNT-Materialien. Dies lässt sich auf die vorhandenen Primäragglomerate zurückführen, welche für höhere Füllgehalte im Allgemeinen größer sowie zahlreicher sind. Agglomerate wirken als Spannungskonzentratoren und führen dadurch zu zeitigerem Versagen der Probe. Aus Abschnitt 5.3.1 ist bekannt, dass alle MWCNT-Materialien Primäragglomerate aufweisen, und dass der Agglomeratflächenanteil A_A der 5 Gew.% Komposite in der Reihenfolge NC7000 > NC70NH2 > NC70km abnimmt. In der selben Reihenfolge nimmt die Duktilität dieser Komposite zu NC7000 < NC70NH2 < NC70km. Dieser Zusammenhang zwischen ϵ_B und A_A ist am Beispiel der Komposite gefüllt mit 5 Gew.% in Abb. 5.17 dargestellt. Die Reduzierung der Duktilität tritt am deutlichsten für die NC7000, welche die größten Agglomeratflächenanteile besitzen auf und ist am geringsten für die NC70km, welche die niedrigsten Agglomeratflächenanteile aufweisen. Dies unterstreicht, dass der makroskalige MWCNT-Dispergierzustand die Duktilität der Komposite dominiert.

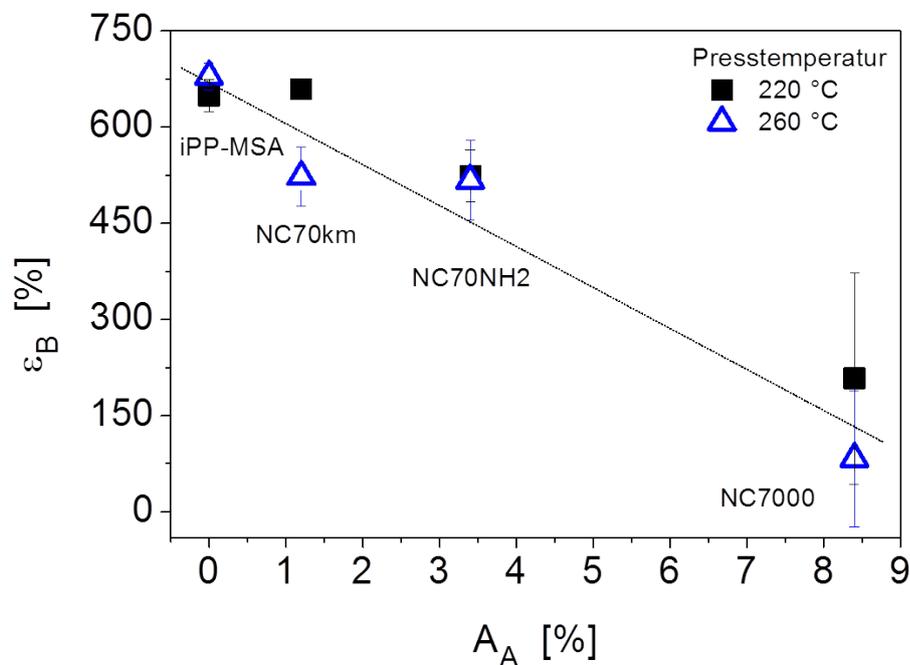


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Bruchdehnung ϵ_B vom makroskaligen MWCNT-Dispergierzustand angegeben durch A_A für die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite.

Für die 0,5 Gew.% Komposite gilt tendenziell dasselbe, nur sind die Unterschiede zwischen den MWCNT-Materialien nicht so ausgeprägt. Zum einen kann dies auf weniger Primäragglomerate an sich zurückgeführt werden, zum anderen liegt für einen Füllgehalt von 0,5 Gew.% MWCNTs noch kein vollständig ausgebildetes Polymer/CNT-Netzwerk vor, so dass sich die Polymermatrix besser zwischen den MWCNT-Primäragglomeraten deformieren kann und sich die Komposite somit duktiler verhalten. Der Vergleich zwischen NC70km und NC70NH2 ergibt, dass sich die ϵ_B -Werte beider MWCNT-Materialien bezogen auf einen Füllgehalt ähneln und auch der Unterschied zwischen den mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen insgesamt gering ausfällt. Die Presstemperatur beeinflusst die Duktilität kaum. Es werden tendenziell niedrigere ϵ_B -Werte für die bei 260 °C heißgepressten Proben beobachtet als bei 220 °C, was in Übereinstimmung mit der für die bei 260 °C heißgepressten Materialien beobachteten höheren

Steifigkeit ist.

Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen Erreichen sowohl der elektrischen als auch der rheologischen Perkolationsschwelle und der Duktilität und Zähigkeit eines Polymer/CNT-Komposites. Anhand bruchmechanischer Untersuchungen an PC/MWCNT-Kompositen wurde diskutiert, dass der bei 2 Gew.% MWCNTs beobachtete Übergang von duktilem zu sprödem Bruchverhalten mit der ebenfalls bei 2 Gew.% auftretenden elektrischen sowie rheologischen Perkolation korreliert werden kann [76]. Denn sowohl das Erreichen der elektrischen als auch der rheologischen Perkolationsschwelle steht in Verbindung mit der Ausbildung eines CNT-CNT- bzw. Polymer-CNT-Netzwerkes, wodurch die Deformation der Polymermatrix im Volumen behindert wird, so dass ihre ursprüngliche Duktilität und Zähigkeit sinkt. Eine geringere Perkolationsschwelle bei 260 °C wurde für alle drei MWCNT-Materialien beobachtet; hier zeigen die Komposite auch die geringere Bruchdehnung.

5.5.2 Verstärkungswirkung der MWCNT-Materialien

Zur Vorhersage der Verstärkungswirkung von CNTs E_c/E_m in Polymer-basierten Kompositen haben sich insbesondere das Halpin-Tsai-Modell Gl. 3.3 und dessen weiterentwickelte Version von Thostenson Gl. 3.6 bewährt. In Tabelle 5.6. sind die zur Modellierung von E_c/E_m verwendeten Parameter zusammengefasst. Hierbei wurde darauf geachtet, eigene experimentell ermittelte Werte zu verwenden, die die Eigenschaften der untersuchten Materialien widerspiegeln. Wo dies nicht möglich war, wurden Annahmen unter Verwendung von Literaturwerten getroffen. Da die Modellierung unter dem Gesichtspunkt durchgeführt wird, den Einfluss der MWCNT-Charakteristika Länge und Agglomeratstruktur auf E_c/E_m zu untersuchen, werden als MWCNT-Längen l_{NC7000} und l_{NC70km} die x_{50} -Werte der NC7000 bzw. NC70km aus den TEM-Untersuchungen zu Grunde gelegt. Die MWCNT-Durchmesser D sind den Datenblättern des Herstellers entnommen [146]. Für die Umrechnung von Gew.% auf Vol.% entsprechend Gl. 4.11 wird eine MWCNT-Dichte von 1,75 g/cm³ angenommen [182]. Die Dichte des iPP-MSAs mit 0,98 g/cm³ wurde dem Datenblatt des Herstellers entnommen [148]. Auf die unterschiedlichen Schüttdichten der MWCNT-Materialien wird später im Zusammenhang mit Abb. 5.19 eingegangen. Der E-Modul des reinen iPP-MSAs (260 °C) ergibt sich aus den Zugversuchen zu 869 MPa. Für die MWCNTs wird ein E-Modul E_f mit 500 GPa angenommen, welcher im mittleren Bereich von in der Literatur angegebenen experimentell bestimmten E-Moduli einzelner MWCNTs liegt [49].

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der zur Modellierung der Verstärkungswirkung verwendeten Parametern E-Modul der bei 260 °C heißgepressten iPP-MSA-Matrix E_m , E-Modul der MWCNTs E_f , Durchmesser der MWCNTs D , Abstand der in einer MWCNT ineinander geschachtelten SWCNTs voneinander t sowie die x_{50} -Werte der ermittelten MWCNT-Längen. Weiterhin ist angegeben ob die Werte aus eigenen experimentellen Messungen⁺, aus Herstellerangaben[‡] [146] oder aus der Literatur[#] [49, 103] stammen.

Modell	E_m [GPa]	E_f [GPa]	D [nm]	t [nm]	l_{NC7000} [nm]	l_{NC70km} [nm]
Halpin-Tsai	0,869 ⁺	500 [#]	10 [‡]	—	1341 ⁺	629 ⁺
Thostenson	0,869 ⁺	500 [#]	10 [‡]	0,34 [#]	1341 ⁺	629 ⁺
Kerner	0,869 ⁺	500 [#]	—	—	—	—

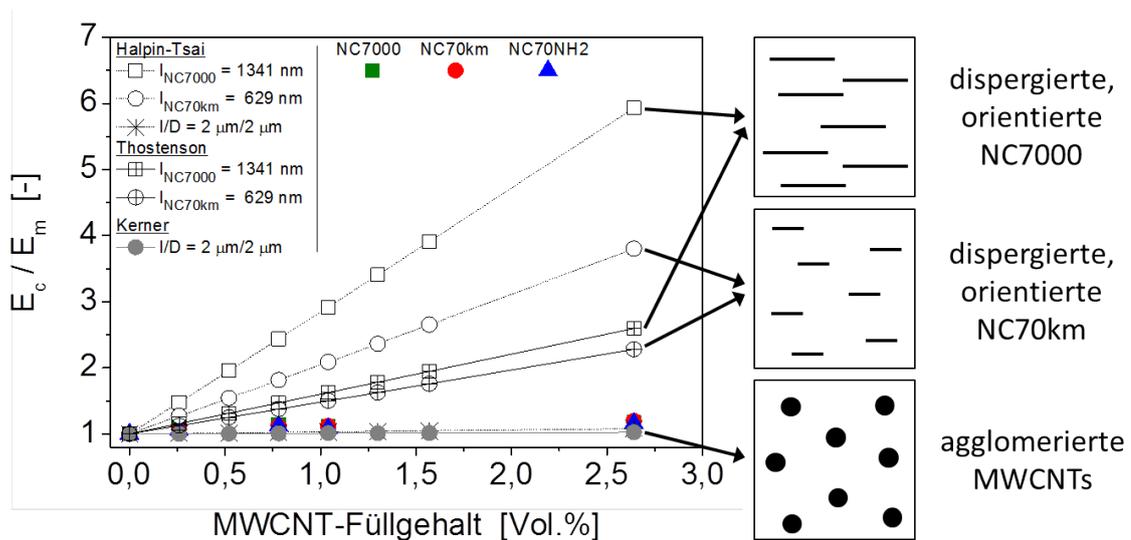
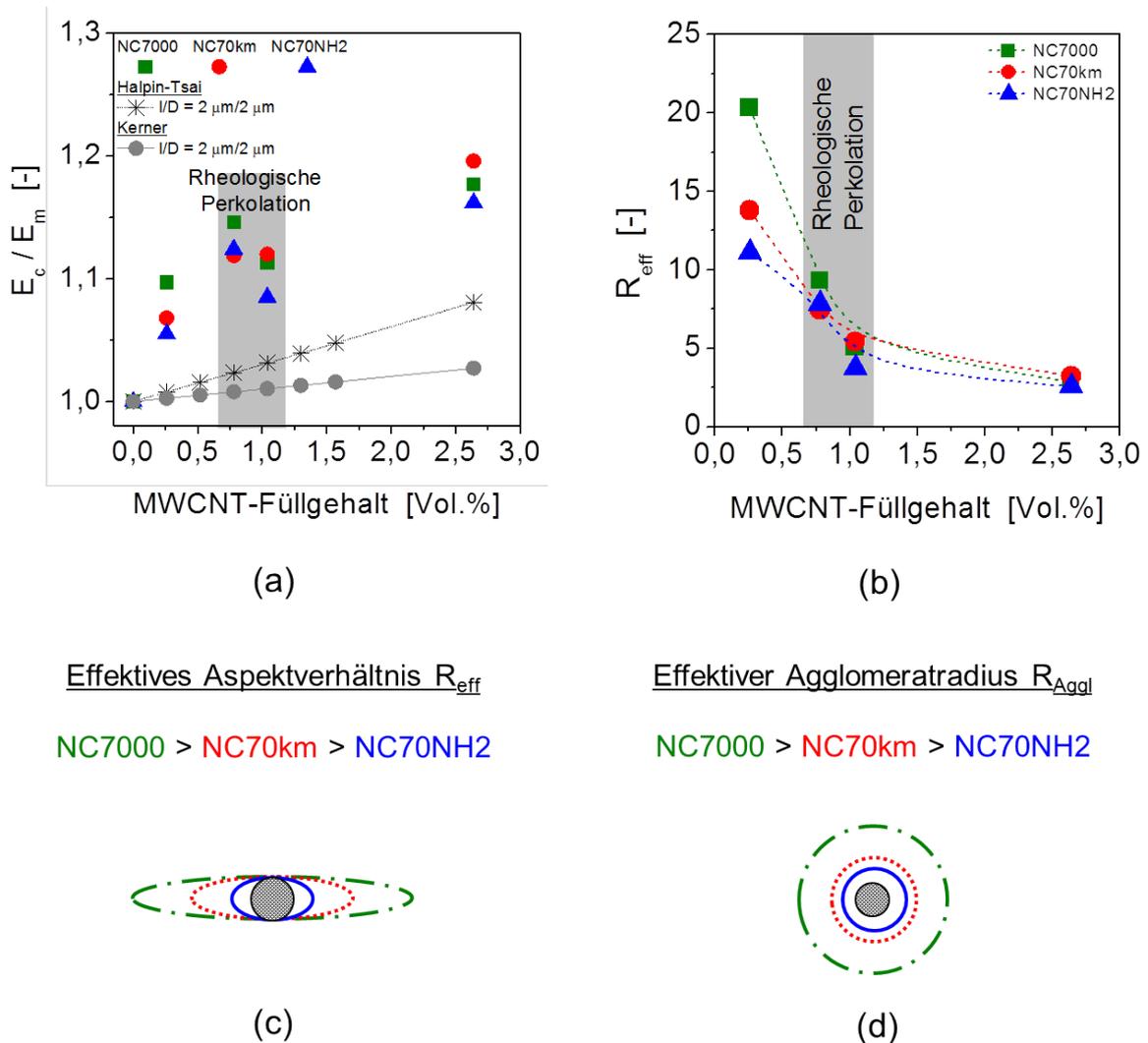


Abbildung 5.18: Modellierung der Verstärkungswirkung der MWCNTs mittels der Modelle von Halpin-Tsai und Thostenson sowie der Kerner-Gleichung unter Verwendung der experimentell bestimmten MWCNT-Längen. Zum Vergleich sind die experimentell ermittelten Verstärkungen der iPP-MSA/MWCNT-Komposite angegeben.

Unberücksichtigt bleiben die geringen Kristallinitätsunterschiede oder etwaige verschiedene kristalline Überstrukturen; es wird jedoch davon ausgegangen, dass für einen bestimmten MWCNT-Füllgehalt, für den die MWCNT-Materialien miteinander verglichen werden, keine signifikanten Unterschiede in der kristallinen Morphologie des iPP-MSAs auftreten.

In Abb. 5.18 sind die experimentell bestimmten E_c/E_m sowie die modellierten Verstärkungen als Funktion des MWCNT-Volumenanteils für die iPP-MSA/MWCNT-Komposite mit 0,5; 1,5; 2 und 5 Gew.% gezeigt. Die mittels Halpin-Tsai modellierten Werte, welche auf den MWCNT-Längen und damit auf den Aspektverhältnissen von 134 für die NC7000 und 63 für die NC70km basieren, überschätzen die experimentellen Verstärkungen um ein Vielfaches. Auch das Thostenson-Modell liefert insbesondere für hohe Füllgehalte zu hohe E_c/E_m . Beide Modelle gehen von ideal dispersierten und orientierten CNTs aus. Aus den Beobachtungen zum sub-mikroskaligen Dispersierzustand der hier verwendeten MWCNT-Materialien ist bekannt, dass alle drei MWCNT-Materialien hauptsächlich in Agglomeraten mit Abmessungen von ca. 2 µm vorliegen. Werden die Agglomerate als eigenständige Füllpartikel mit l und D von jeweils 2 µm behandelt, so ergibt sich für die MWCNTs ein hypothetisches Aspektverhältnis von 1 und damit für das Halpin-Tsai-Modell Verstärkungen von 1-8 % im Bereich von 0,26-2,6 Vol.%. Die so berechneten E_c/E_m beschreiben die experimentellen Werte realistischer. Zum Vergleich sind in Abb. 5.18 die mittels des einfacheren und für kompakte sphärische Füllpartikel entwickelten Kerner-Modells nach Gl. 3.2 berechneten Verstärkungen angegeben. Auch das Kerner-Modell beschreibt die experimentellen Werte treffender. Folglich bestimmt der sub-mikroskalige MWCNT-Dispersierzustand die Verstärkungswirkung der MWCNTs und die MWCNT-Primäragglomerate können angenähert als sphärische Füllpartikel angesehen werden.

In der Vergrößerung in Abb. 5.19.a ist ersichtlich, dass ein Aspektverhältnis von $l/D=1$ Verstärkungen liefert, die unterhalb der experimentellen Werte liegen, was auf einen Einfluss der Gestalt der MWCNT-Primäragglomerate hindeutet. Daher dienen im Folgenden die experimentell ermittelten E_c -Werte zur Abschätzung eines effektiven Aspektverhältnisses R_{eff} der MWCNT-



Effektives Aspektverhältnis R_{eff}

NC7000 > NC70km > NC70NH2

Effektiver Agglomeratradius R_{Aggl}

NC7000 > NC70km > NC70NH2

Abbildung 5.19: (a) Experimentell bestimmte und berechnete Verstärkungen für MWCNT-Agglomerate mit einem Aspektverhältnis von 1. (b) Mittels Halpin-Tsai-Gleichung berechnetes effektives Aspektverhältnis R_{eff} für jedes der MWCNT-Materialien bezogen auf den MWCNT-Füllgehalt. (c+d) Skizzen zum Vergleich von R_{eff} und des effektiven Interaktionsradius R_{Aggl} eines jeden der MWCNT-Materialien.

Materialien für einen konstanten Füllgehalt unter Verwendung der Halpin-Tsai-Gleichung (siehe Abb. 5.19.b). Es ergibt sich R_{eff} für 0,5 Gew.% MWCNTs zu ca. 20 für die NC7000, zu ca. 14 für die NC70km und zu ca. 11 für die NC70NH2. Wird die Ausdehnung der Primäragglomerate in eine Richtung für alle drei MWCNT-Materialien konstant gehalten (Abb. 5.19.c), so besitzen die NC7000-Primäragglomerate in der Tat eine größere Ausdehnung in die verbleibende Richtung, als die beiden anderen kugelmahlenden MWCNT-Materialien. Das bestätigt die Annahme aus Abschnitt 5.4 eines größeren effektiven Interaktionsradius der NC7000-Primäragglomerate verglichen mit denen der NC70km und NC70NH2. Die Abschätzung eines effektiven Agglomeratradius R_{Aggl} mittels der Schüttdichte für jedes der pulverförmigen MWCNT-Materialien [160] unter der Voraussetzung, dass die Masse der Agglomerate aller drei MWCNT-Materialien identisch ist, liefert dasselbe Resultat: Die NC7000 besitzen den größten Interaktionsradius und die NC70NH2 den kleinsten (Abb. 5.19.d). Da die Masse eines einzelnen Agglomerates unbekannt ist, erfolgte die Bestimmung des Verhältnisses der R_{Aggl} zweier verschiedener MWCNT-Materialien unter

Verwendung der Gleichung zur Berechnung der Dichte entsprechend:

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi R_{Aggl}^3} \quad (5.1)$$

$$\frac{R_{Aggl,x}}{R_{Aggl,y}} = \sqrt[3]{\frac{\rho_y}{\rho_x}} \quad (5.2)$$

mit der Masse $m=\text{const.}$, dem effektiven Agglomeratradius R_{Aggl} und den Indizes x und y für unterschiedliche MWCNT-Materialien.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Struktur der MWCNT-Primäragglomerate und die MWCNT-Länge den größten Einfluss auf die Verstärkungswirkung des eingebrachten MWCNT-Materials für Füllgehalte unterhalb der rheologischen Perkolationschwelle besitzen.

5.6 Richtungsabhängige Eigenschaften

Die bisherige Diskussion der Zusammenhänge zwischen der Morphologie und den mechanischen Eigenschaften der iPP-MSA/MWCNT-Komposite erfolgte an im Labormaßstab hergestellten Pressplatten, deren Struktur und Eigenschaften als isotrop angesehen werden können. Eines der wichtigsten industriell eingesetzten Verfahren zur Formgebung von thermoplastischen Polymeren ist das Spritzgießen. Die dabei auftretenden hohen Prozessgeschwindigkeiten und Scherkräfte resultieren in einer Orientierung der Morphologie, welche durch kurze Prozesszyklen und dem damit verbundenen schnellen Abkühlen der Schmelze eingefroren wird und somit in der Regel zu anisotropen Eigenschaften von spritzgegossenen Bauteilen führt.

Daher wird nachstehend der Einfluss des Spritzgussverfahrens hinsichtlich der beiden Parameter Einspritzgeschwindigkeit v_{SG} und Spritzgusstemperatur T_{SG} auf die Orientierung der kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix sowie der MWCNT-Primäragglomerate charakterisiert und darauf aufbauend die Anisotropie des mechanischen Verhaltens des reinen iPP-MSAs und der Komposite abhängig von den gewählten Spritzgussbedingungen diskutiert.

In REM-Aufnahmen von unter Zugbelastung gebrochenen Prüfkörpern wird die für spritzgegossene Proben typische Skin-Core-Struktur beobachtet (Abb. 5.20).

Die Dicke der Oberflächenschicht (engl. skin) beträgt ca. 10-15 μm und die des Kernbereiches (engl. core) ca. 985-990 μm . Das Auftreten mehrerer Schichten in Spritzgussproben liegt in unterschiedlichen Scher- und Abkühlraten direkt an der Wand der Spritzgussform im Vergleich zu wandfernen Bereichen begründet. Oberflächenschicht und Kernbereich zeichnen sich meist durch eine unterschiedliche kristalline Morphologie aus, die mitunter unterschiedliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Es kann zwar davon ausgegangen werden, dass die hier auftretende sehr dünne Oberflächenschicht nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Spritzgussplatten besitzt, dennoch wurden die entnommenen WAXD-Proben sowohl an ihrer Oberfläche als auch angetrimmt in ihrem Kernbereich untersucht, um Aussagen zu Kristallmodifikationen und deren Anteilen in beiden Bereichen hinsichtlich der Spritzgussbedingungen zu treffen.

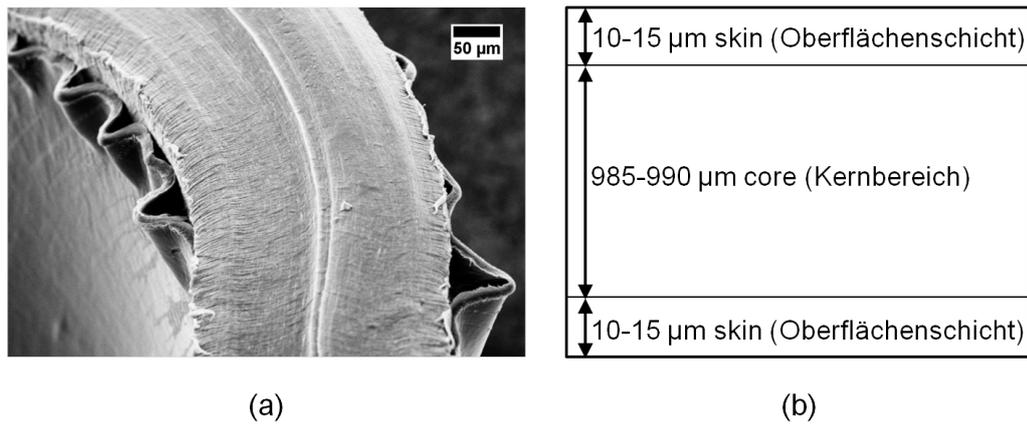


Abbildung 5.20: Skin-Core-Struktur der Spritzgussplatten: (a) REM-Aufnahme einer Bruchfläche eines iPP-MSA-Prüfkörpers und (b) schematische Darstellung mit Angabe der durchschnittlichen Schichtdicken, wie sie anhand der REM-Aufnahmen sowohl für das iPP-MSA als auch die MWCNT-Komposite beobachtet wurden.

5.6.1 Kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix

In allen untersuchten spritzgegossenen Proben co-existieren die α - und γ -Phase. In Abb. 5.21 ist G_γ sowohl für die Oberflächenschicht als auch für den Kernbereich des reinen iPP-MSAs und der Komposite mit 5 Gew.% MWCNTs in Abhängigkeit von den Spritzgussbedingungen dargestellt. Da es sich bei den hier durchgeführten Untersuchungen nur um 1D WAXD-Messungen handelt, müssen die angestellten Beobachtungen zu G_γ im Zusammenhang mit der Orientierung von Kristalliten betrachtet werden, denn aufgrund von Kristallitorientierung nehmen die Peakintensitäten der (hkl)-Reflexe ab oder zu, so dass sich G_γ auch durch Orientierungseffekte innerhalb der γ -Phase ändern kann. Es sei hier kurz vorweg genommen, dass eine starke Orientierung der α -Kristallite in den spritzgegossenen Proben auftritt und ein Anstieg in G_γ mit zunehmender Orientierung der α -Kristallite in Spritzgussrichtung festgestellt wurde (siehe Abb. 5.28). Bekanntermaßen können γ -Kristallite epitaktisch auf α -Kristalliten aufwachsen [121, 124], so dass

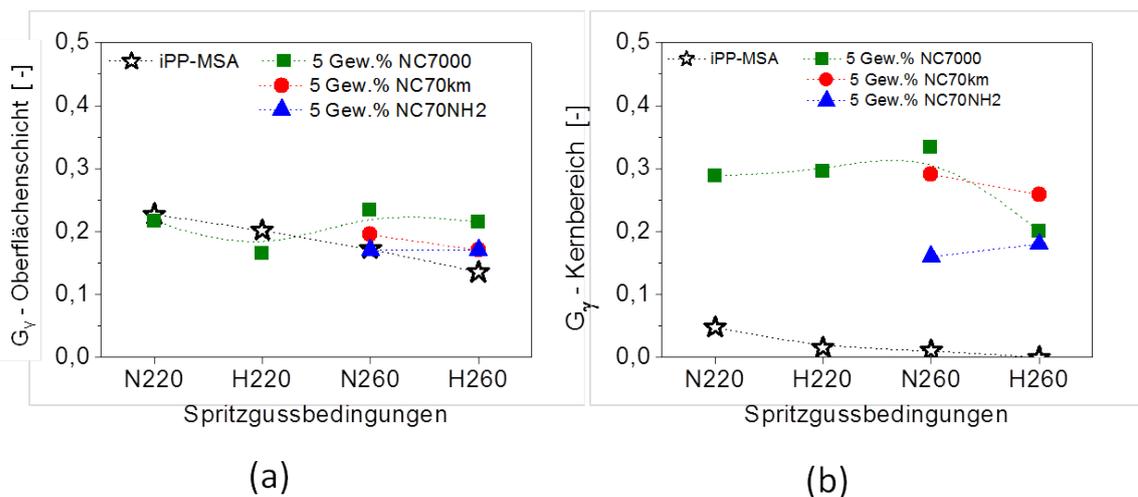


Abbildung 5.21: Anteil des γ -iPPs G_γ im reinen iPP-MSA und in Kompositen gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs für die verschiedenen Spritzgussbedingungen in den Oberflächenschichten und im Kernbereich der Spritzgussplatten (Verbindungslinien dienen nur zur Verdeutlichung von Tendenzen).

eine Orientierung der γ -Kristallite im Zusammenhang mit orientierten α -Kristalliten vermutet werden kann. Folglich können die geringeren G_γ der spritzgegossenen im Vergleich zu den heißgepressten Proben methodischer Ursache aufgrund von Kristallitorientierung sein. An dieser Stelle wären WAXD-Messungen entlang der beiden anderen Raumrichtungen sinnvoll, um Aussagen zum Anteil an γ -Phase unabhängig von Orientierungseffekten treffen zu können.

Da sich keine Abhängigkeit der Orientierung der α -Kristallite von den Spritzgussbedingungen erkennen lässt (Abb. 5.25), wird ebenfalls für den Anteil an γ -iPP angenommen, dass weder die Einspritzgeschwindigkeit noch die Spritzgusstemperatur G_γ signifikant beeinflussen. Während sich die G_γ -Werte der Oberflächenschichten des reinen iPP-MSAs und der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite nahezu gleichen, lässt sich im Kernbereich kaum noch γ -Phase im reinen iPP-MSA nachweisen, wohingegen in den Kompositen G_γ unabhängig vom MWCNT-Material zwischen 0,16–0,33 liegt. Die Abnahme von G_γ in Richtung Kern der Spritzgussplatten und die Unabhängigkeit von den Spritzgussbedingungen im Falle des reinen iPP-MSAs sind konsistent mit in der Literatur diskutierten Ergebnissen an spritzgegossenem iPP [123]. Im Hinblick auf die vergleichbare Orientierung der α -Kristallite des reinen iPP-MSAs und der Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs im Kernbereich (siehe Abb. 5.25) wird davon ausgegangen, dass der hier beobachtete Unterschied in G_γ zwischen dem reinen iPP-MSA und den Kompositen nicht alleinig ein Orientierungseffekt ist, sondern dass die Bildung der γ -Phase gleich in den heißgepressten Proben durch die Präsenz der MWCNTs begünstigt wird.

Die bei hoher Einspritzgeschwindigkeit hergestellten iPP-MSA-Proben zeigen in den Diffraktogrammen der Oberflächenschichten bei $16,05^\circ 2\theta$ eine Schulter am $(040)_\alpha$ -Peak, was auf das Vorhandensein geringer Anteile von β -Phase hindeutet (WAXD-Pattern in Abb. A4 im Anhang). Eine höhere Einspritzgeschwindigkeit geht mit einer stärkeren Scherung der Schmelze und damit einer stärkeren Orientierung der Polymerketten einher, wodurch die Bildung von β -iPP gefördert wird [123]. Der Anteil an β -Phase wird aufgrund der schwachen Ausprägung ihres Reflexes in den WAXD-Pattern (trotz etwaiger Orientierungseffekte) als sehr gering eingeschätzt, so dass ihr Einfluss auf die kristalline Morphologie und das mechanische Verhalten des spritzgegossenen iPP-MSAs im Weiteren als vernachlässigbar angesehen wird. Ebenfalls als vernachlässigbar wird der Einfluss der Oberflächenschicht angenommen, da ihr Anteil am gesamten Probenvolumen äußerst gering ist.

Ferner wurde die Abhängigkeit der kristallinen Morphologie von den Spritzgussbedingungen im reinen iPP-MSA und in den Kompositen gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs anhand der Schmelztemperatur T_m und der Kristallinität X_c untersucht. In (Abb. 5.22) sind die aus den DSC-Kurven ermittelten T_m - und X_c -Werte für das 1. und 2. Heizen gezeigt. Die geringen Unterschiede in T_m im 1. Heizzyklus deuten daraufhin, dass die kristalline Morphologie nur wenig von den Spritzgussbedingungen und dem MWCNT-Füllgehalt beeinflusst wird. Geringfügig höhere T_m für die bei höherer Einspritzgeschwindigkeit hergestellten iPP-MSA-Platten können beispielsweise von einem höheren Anteil an α -iPP, größeren Kristalliten oder Kristalliten von höherer struktureller Ordnung herrühren. Zudem ist die kristalline Morphologie offenbar in Gegenwart der MWCNTs homogener, was sich an den nahezu konstanten T_m -Werten für die unterschiedlichen Spritzgussbedingungen erkennen lässt.

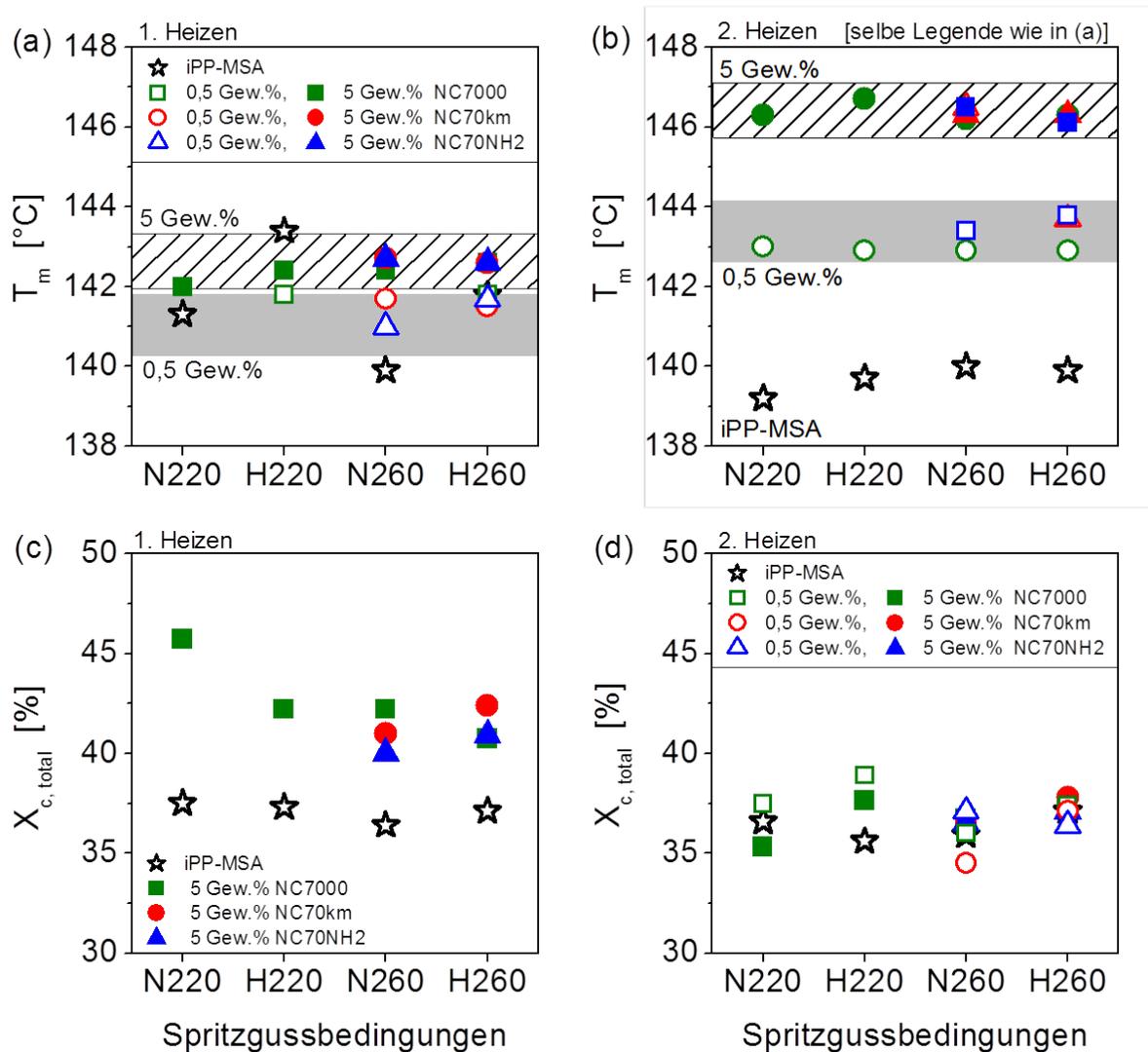


Abbildung 5.22: Schmelztemperatur T_m und die insgesamt Kristallinität $X_{c, total}$ des reinen iPP-MSAs sowie der Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% eines der MWCNT-Materialien für (a und c) den 1. Heizzyklus, welcher den Einfluss der unterschiedlichen Spritzgussbedingungen (220, 260, N, H) auf die kristalline Morphologie enthält sowie für (b+d) den 2. Heizzyklus, in welchem die thermische Vorgeschichte der Materialien eliminiert ist. (Die Angabe der Spritzgussbedingungen im Diagramm (d) des 2. Heizlaufes dienen lediglich zur besseren Zuordnung der Proben aus dem 1. Heizlauf.)

Die deutlichen Unterschiede in T_m abhängig vom MWCNT-Füllgehalt im 2. Heizzyklus deuten daraufhin, dass sich die nukleierende Wirkung der MWCNTs erst hier bei der Kristallisation unter moderaten Abkühlbedingungen bemerkbar macht, wohingegen im 1. Heizzyklus der Einfluss der kristallinen Morphologie, wie sie sich aus dem Spritzgießen ergibt, im Vordergrund steht und zu den geringen Unterschieden in T_m für verschiedene MWCNT-Füllgehalte führt.

Die ermittelte insgesamt Kristallinität $X_{c, total}$ des reinen iPP-MSAs und der Komposite mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs sind in Abb. 5.22.c für das 1. Heizen und in Abb. 5.22.d für das zweite Heizen dargestellt. Im Falle des 1. Heizens wurde zur Berechnung von $X_{c, total}$ der aus den WAXD-Pattern der Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs bestimmte G_γ einbezogen, daher sind in Abb. 5.22.c nur die Kristallinitäten der mit 5 Gew.% MWCNT-gefüllten Komposite angegeben. Es lässt sich kein signifikanter Einfluss der Spritzgussbedingungen auf die Kristallinität weder des reinen iPP-MSAs noch der Komposite feststellen. Dies wäre auch der Fall, wenn die

Kristallinität der spritzgegossenen Komposite aus dem 1. Heizlauf unter der Annahme, dass nur α -Phase vorliegt, angegeben worden wäre; es ergäben sich die selben Tendenzen hinsichtlich $X_{c,total}$ ($X_{c,total}$ berechnet mit nur α -iPP: 36,3-37,1 % für iPP-MSA, 37,3-41,1 % für 5 Gew.% NC7000, 36,8-38,5 % für 5 Gew.% NC70km und 37,6-38,2 % für 5 Gew.% NC70NH2). Die Schwankungen der hier ermittelten Einzelwerte sind für CNT-gefülltes iPP typisch [123]. Die Kristallinitäten des iPP-MSAs im 2. Heizlauf sind nahezu identisch mit denen des 1. Heizens und unterstreichen damit, dass die gewählten Spritzgussbedingungen die $X_{c,total}$ des reinen iPP-MSAs nicht beeinflussen. Auch für spritzgegossenes iPP wurde anhand von 1D WAXD-Pattern geschlussfolgert, dass die Kristallinität von den Spritzgussbedingungen unabhängig war [123]. Die $X_{c,total}$ -Werte der Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs aus dem 1. Heizlauf liegen ca. 10 % höher als die des 2. Heizens. In der Schmelze mit 5 Gew.% MWCNTs treten höhere Scherkräfte auf, so dass von einer scherinduzierten Kristallisation ausgegangen werden kann [106], welche im Fall des reinen iPP-MSAs und der Komposite gefüllt mit 0,5 Gew.% MWCNTs aufgrund der geringeren Schmelzeviskosität schwächer ausgeprägt ist.

Hinweise zum Einfluss der eingebrachten MWCNTs auf die amorphe Phase des iPP-MSAs liefert das Dämpfungsverhalten, welches mittels DMA-Messungen untersucht wurde. Aus den in Abb. 5.23 dargestellten $\tan\delta$ vs. T -Kurven ist ersichtlich, dass sich die Temperatur der β -Relaxation T_g im Bereich des dynamischen Glasüberganges und die Temperatur der α -Relaxation unabhängig vom MWCNT-Material und -Füllgehalt verhalten.

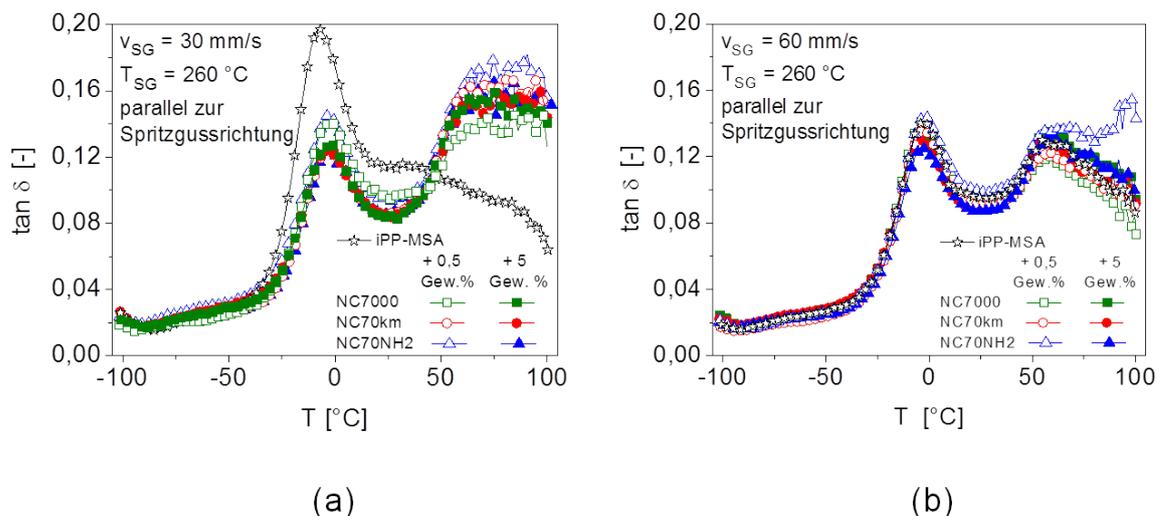


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit von $\tan\delta$ für das reine iPP-MSA sowie der Komposite gefüllt mit jeweils 0,5 und 5 Gew.% eines jeden der drei MWCNT-Materialien für die beiden Einspritzgeschwindigkeiten bei $T_{SG} = 260\text{ °C}$ parallel zur Spritzgussrichtung.

Die bei niedrigeren Temperaturen auftretende β -Relaxation entspricht einsetzenden Kettenbewegungen in den amorphen Bereichen zwischen kristallinen Überstrukturen und die α -Relaxation bei höheren Temperaturen steht für die Beweglichkeit von Kettensegmenten in der amorphen Phase, welche zusammen mit den kristallinen Bereichen die Überstrukturen bilden. In der Literatur werden zwei gegenläufige Wirkungen, welche Nanopartikel auf Polymerketten in den entsprechenden Kompositen besitzen, bezogen auf T_g diskutiert: Zum einen, dass T_g mit zunehmendem Füllgehalt steigt, weil die Beweglichkeit der Kettensegmente in Gegenwart der Nanopartikel eingeschränkt ist [76, 183], zum anderen, dass T_g mit zunehmendem Füllgehalt sinkt, weil sich um die Nanopartikel bevorzugt Kettenenden anordnen, die als eine separate

Phase mit einem größeren freien Volumen betrachtet werden kann und die dadurch im Vergleich zum *bulk*-Polymer eine niedrigere T_g aufweist [184]. Zudem wurden speziell im Zusammenhang mit CNT-gefüllten Polymerkompositen mit steigendem CNT-Füllgehalt sinkende T_g beobachtet, als Folge von Kettenkürzung während des Schmelzemischens der Komposite [77, 173]. Somit kann bezogen auf die DMA-Ergebnisse der iPP-MSA/MWCNT-Komposite nur geschlussfolgert werden, dass offenbar keine signifikante Beeinflussung der amorphen Phase weder durch die Präsenz der MWCNTs mit ihren unterschiedlichen Charakteristika noch durch die verschiedenen Spritzgussbedingungen bei der Kompositverarbeitung auftritt; ein mögliches Ausgleichen der beschriebenen gegenläufigen Einflüsse auf T_g kann jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden.

5.6.2 Morphologieorientierung

Rückschlüsse auf die Orientierung der MWCNT-Primäragglomerate in Abhängigkeit vom MWCNT-Material und den Spritzgussbedingungen lassen sich anhand der ermittelten Exzentrizitäten der Agglomerate $\epsilon_{Aggl.}$ ziehen (Details zur Auswertung siehe in Abschnitt 4.3.4). In Abb. 5.24.a sind schematisch die Blickrichtung und Bezeichnung der Agglomerathalbachsen a und b dargestellt. Des Weiteren ist beispielhaft die LiMi-Aufnahme eines mit 5 Gew.% NC7000 gefüllten Komposites für die Spritzgussbedingungen N260 sowie die dazugehörige Häufigkeitsverteilung der bestimmten $\epsilon_{Aggl.}$ und die sich daraus ergebende mittlere Agglomeratorientierung $\epsilon_{Aggl.}^*$ angegeben (Abb. 5.24.b). Die ermittelten $\epsilon_{Aggl.}^*$ der spritzgegossenen Proben mit jeweils 0,5 und 5 Gew.% NC7000, NC70km oder NC70NH2 sind in Abb. 5.24.c in Abhängigkeit von T_{SG} (220 °C, 260 °C) und v_{SG} (N, H) gezeigt. Hinsichtlich der Spritzgussbedingungen und MWCNT-Materialien bleibt $\epsilon_{Aggl.}^*$ nahezu unverändert. Aufgrund der locker gepackten Struktur der NC7000-Primäragglomerate wurde jedoch für selbige mit einer stärkeren Agglomeratorientierung gerechnet.

Offenbar reichte die mittels Lichtmikroskopie erzielbare Vergrößerung hier nicht aus, um Unterschiede im Orientierungsverhalten unterschiedlicher Agglomeratstrukturen abzubilden. Detaillierte TEM-Untersuchungen wären an dieser Stelle sinnvoll, wie sie beispielsweise zum Nachweis der Orientierung von MWCNTs auf der Sub-Mikroskala in spritzgegossenen PC-basierten Kompositen [72] sowie an spritzgegossenen PEN/Schichtsilikat-Kompositen [187] durchgeführt wurden. Die Stärke der Agglomeratorientierung in Spritzgussrichtung nimmt mit steigendem MWCNT-Füllgehalt zu (Abb. 5.24.c), wie sich anhand der $\epsilon_{Aggl.}^*$ -Werte von ca. 1 für nahezu unorientierte MWCNT-Agglomerate für Komposite gefüllt mit 0,5 Gew.% MWCNTs und $\epsilon_{Aggl.}^* < 1$ für Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs erkennen lässt. Der geringe MWCNT-Füllgehalt von 0,5 Gew.% bewirkt noch keinen signifikanten Anstieg der Schmelzeviskosität derart, dass die in der Kompositschmelze auftretenden Scherkräfte zu einer mittels LiMi nachweisbaren Agglomeratorientierung führen. Im Falle der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositschmelzen wurden deutlich höhere Schmelzeviskositäten als für 0,5 Gew.% MWCNTs beobachtet (siehe Abb. 5.9), was höheren Scherkräften während des Spritzgießens gleichkommt und damit in einer stärkeren Agglomeratorientierung resultiert.

Die Bewertung der Orientierung der kristallinen Morphologie des iPP-MSAs erfolgte anhand des Orientierungsindex $\epsilon_{(110)}^\alpha$, welcher das Verhältnis der Intensität des $(110)_\alpha$ -Reflexes zum $(111+041)_\alpha$ -Reflex angibt und die Orientierung der α -Kristallite bezogen auf ihre (110) -Netz-

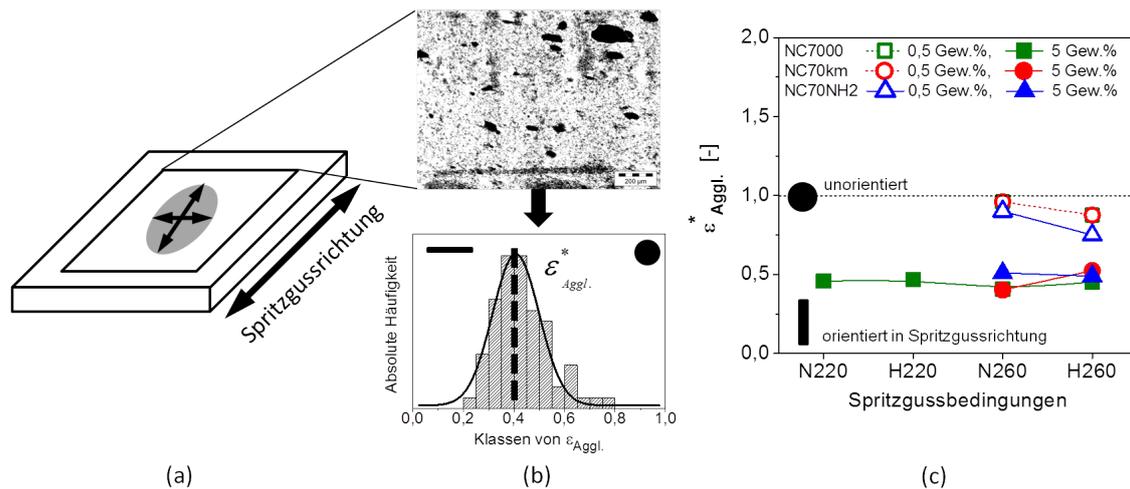


Abbildung 5.24: (a) Schema der Schnittansicht, Spritzgussrichtung sowie Bezeichnung der Agglomerathalbachsen a und b sowie (b) LiMi-Aufnahme des bei N260 spritzgegossenen mit 5 Gew.% NC7000 gefüllten Komposites, die dazugehörige Häufigkeitsverteilung der ermittelten Agglomeratorientierung $\epsilon_{Aggl.}$ und die sich daraus mittels Gauß-Fit bestimmte mittlere Agglomeratorientierung $\epsilon_{Aggl.}^*$. In (c) sind die $\epsilon_{Aggl.}^*$ -Werte der mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNT-gefüllten Komposite abhängig von den Spritzgussbedingungen dargestellt. (Anmerkung: Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen nur der Veranschaulichung von Tendenzen und stellen keine Kurven an sich dar.)

ebenenschar beschreibt (siehe Abschnitt 4.3.2, Gl. 4.3). In Abb. 5.25.a+b sind die ermittelten $\epsilon_{(110)}^\alpha$ -Werte für die Oberflächenschicht und den Kernbereich des reinen iPP-MSAs sowie der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite für die jeweiligen Spritzgussbedingungen dargestellt. Im Vergleich zu der isotropen kristallinen Morphologie der heißgepressten Materialien (siehe Tab. 5.4) deuten die höheren $\epsilon_{(110)}^\alpha$ -Werte der spritzgegossenen Proben auf eine stärkere Orientierung der α -Kristallite mit der (110)-Netzebenenschar parallel zur Spritzgussrichtung hin. Dies entspricht gleichzeitig einer Orientierung der α -Kristallite entlang ihrer c-Achse in Spritzgussrichtung [153].

Generell zeigt sich, dass die Orientierung des α -Kristallite sowohl für das reine iPP-MSA als auch für die untersuchten Komposite in den Oberflächenschichten stärker als in den Kernbereichen ist. Das ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Orientierung der α -Phase in ebenfalls spritzgegossenem iPP [185]. Der Kontakt der Polymerschmelze mit dem kühleren Formwerkzeug führt zum rascheren Abkühlen der Randbereiche der Schmelze, wodurch die orientierte Morphologie schneller einfriert, während sich im Kern die Polymerketten länger in der Schmelze befinden und somit stärker relaxieren können. Weiterhin zeigt sich, dass die Orientierung der α -Kristallite in den Oberflächenschichten des iPP-MSAs denen der Komposite ähnelt und zudem unabhängig vom MWCNT-Material als auch von den Spritzgussbedingungen ist. Hingegen tritt im Kernbereich eine stärkere Orientierung der α -Kristallite für die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite verglichen mit dem reinen iPP-MSA auf. Zum einen kann auch hier im Falle der Kompositschmelze von einer höheren Schmelzeviskosität aufgrund der MWCNTs ausgegangen werden, zum anderen ergibt sich eine erhöhte Scherwirkung zwischen zwei unterschiedlich schnell fließenden Füllpartikeln, in diesem Fall MWCNT-Agglomeraten [186]; beides resultiert in einer stärkeren Scherung der Schmelze und damit in einer stärkeren Orientierung der Polymerketten. Für mit Schichtsilikaten gefülltes iPP wurde beispielsweise kein Unterschied hinsichtlich

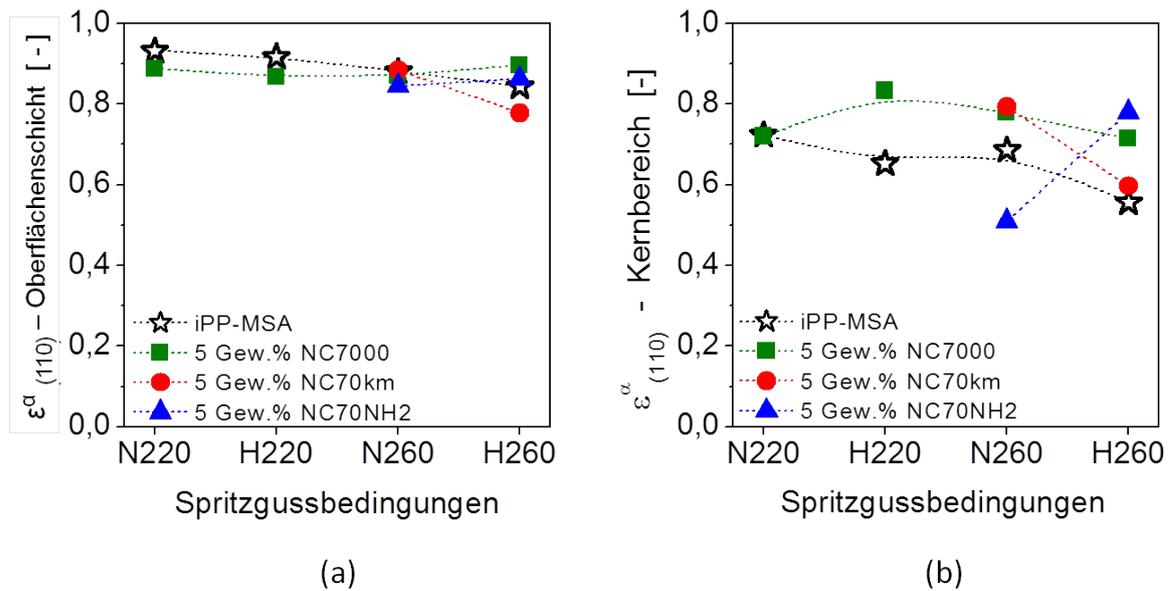


Abbildung 5.25: Orientierung der α -Kristallite angegeben durch den Orientierungsindex $\epsilon_{(110)}^\alpha$ für das reine iPP-MSA sowie die mit 5 Gew.% MWCNT-gefüllten Komposite für alle Spritzgussbedingungen. (Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen lediglich zur Veranschaulichung von Trends.)

der α -Orientierung in der Oberflächenschicht verglichen mit dem Kernbereich spritzgegossener Proben gefunden [185], hingegen ließ sich für Nylon 6/Schichtsilikat-Komposite eine starke α -Orientierung selbst im Kernbereich der Spritzgussplatten nachweisen, während das reine Nylon 6 eine α -Orientierung nur in der Oberflächenschicht zeigte [186]. In Abb. 5.26 ist daher die Abhängigkeit der Orientierung der α -Phase von der Agglomeratorientierung für die mit 5 Gew.% NC7000 und NC70km gefüllten Komposite für die verschiedenen Spritzgussbedingungen dargestellt.

Mit zunehmender Agglomeratorientierung steigt auch $\epsilon_{(110)}^\alpha$. Ferner hängt die Morphologieorientierung stärker von der Einspritzgeschwindigkeit als von der Spritzgusstemperatur ab und ist zudem für die niedrige Einspritzgeschwindigkeit bei 260 °C am ausgeprägtesten, was sich aus der vorherigen Abb. 5.25 nicht derart eindeutig ablesen lässt. Dies bestätigt zum einen, dass in Gegenwart der MWCNTs die α -Orientierung der iPP-MSA-Matrix aufgrund der höheren Scherkräfte zunimmt, zum anderen kann im Falle der niedrigen Einspritzgeschwindigkeit vermutet werden, dass die iPP-MSA-Ketten länger dem Fließprozess ausgesetzt sind und dadurch die Kristallite stärker orientiert werden.

Mögliche orientierte kristalline Strukturen, wie sie in reinen semikristallinen Polymeren auftreten können, sind schematisch in Abb. 5.27.a dargestellt. Darüber hinaus sind als orientierte kristalline Strukturen in Gegenwart von orientierten dispergierten CNTs beispielsweise die Bildung einer transkristallinen Schicht oder die Shish-Kebab-Struktur beobachtet worden (Abb. 5.27.b), weil Keimbildung und Kristallitwachstum bevorzugt an der CNT-Oberfläche stattfinden [11]. Allerdings liegen hier die MWCNTs im iPP-MSA vornehmlich agglomeriert vor, so dass der Effekt, den mögliche orientierte dispergierte MWCNTs haben, bezogen auf das Probenvolumen sehr gering ausfallen dürfte. Es können jedoch auch die orientierten MWCNT-Agglomerate zu einer Vorzugsorientierung der Kristallite führen (siehe Abb. 5.27.c), da an der CNT-Oberfläche heterogene Keimbildung stattfindet [132]. Somit bleibt festzustellen, dass die MWCNTs in zwei-

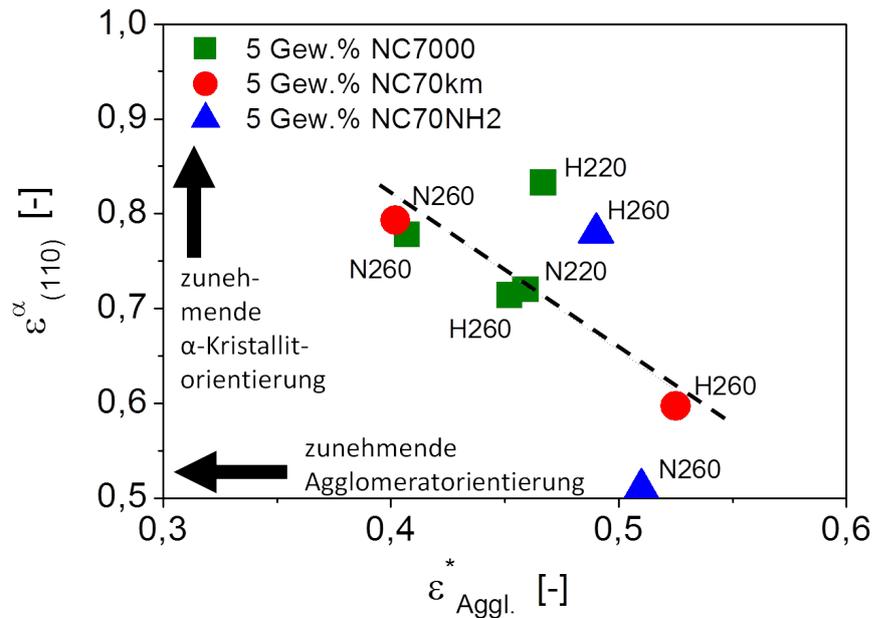


Abbildung 5.26: Abhängigkeit der α -Kristallitorientierung von der Agglomeratorientierung für die mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Composite.

erlei Hinsicht eine Orientierung der kristallinen Morphologie bewirken können: zum einen durch höhere Scherkräfte in der Schmelze und zum anderen aufgrund ihrer orientierten Agglomerate. Die zuvor angedeutete Diskussion hinsichtlich einer möglichen γ -Orientierung wird in Abb. 5.28 noch einmal aufgegriffen, indem G_γ gegen $\epsilon_{(110)}^\alpha$ und $\epsilon_{Aggl.}^*$ aufgetragen wurde. Es ist ein Anstieg des γ -Phasenanteils sowohl mit zunehmender α -Orientierung als auch mit zunehmender Agglomeratorientierung erkennbar. Dies weist zum einen auf eine Orientierung der γ -Kristallite in den Spritzgussplatten hin und zum anderen bestätigt sich die Annahme, dass der Anteil an γ -iPP von der α -Orientierung abhängt. Allerdings stellen die Zusammenhänge in Abb. 5.28 lediglich einen indirekten Nachweis für die Orientierung von γ -Kristalliten dar, denn es wurden nur 1D

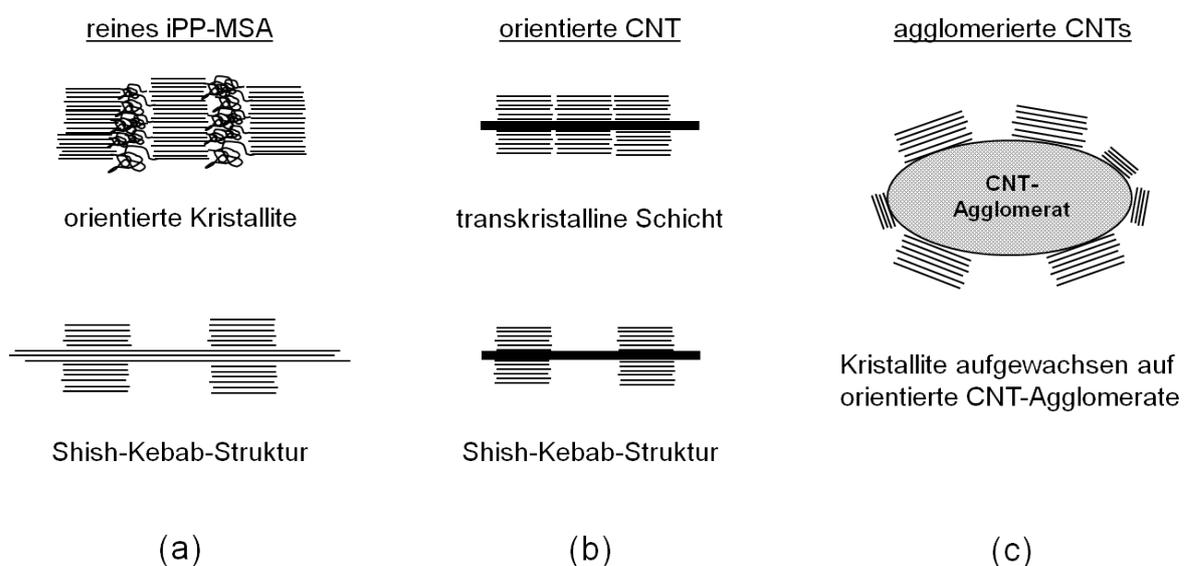


Abbildung 5.27: Schema der Orientierung möglicher kristalliner Strukturen (a) im reinen iPP-MSA sowie (b) in Gegenwart von orientierten einzelnen und (c) in Gegenwart von agglomerierten CNTs.

WAXD-Messungen durchgeführt und zudem nur ein spezifischer γ -Reflex in den Diffraktogrammen beobachtet.

Aus den Betrachtungen zur Morphologieorientierung ergibt sich, dass das Spritzgießen zu signifikanten Orientierungseffekten bezogen auf die MWCNT-Agglomerate und die α -Kristallite des iPP-MSAs führt, allerdings keine Abhängigkeit der Stärke der Morphologieorientierung von den Spritzgussbedingungen und den Charakteristika der MWCNT-Materialien besteht. Es wurde lediglich eine Abhängigkeit der Morphologieorientierung vom MWCNT-Füllgehalt beobachtet, was sich auf eine Zunahme der innerhalb Schmelze wirkenden Scherkräfte mit steigendem MWCNT-Füllgehalt zurückführen lässt.

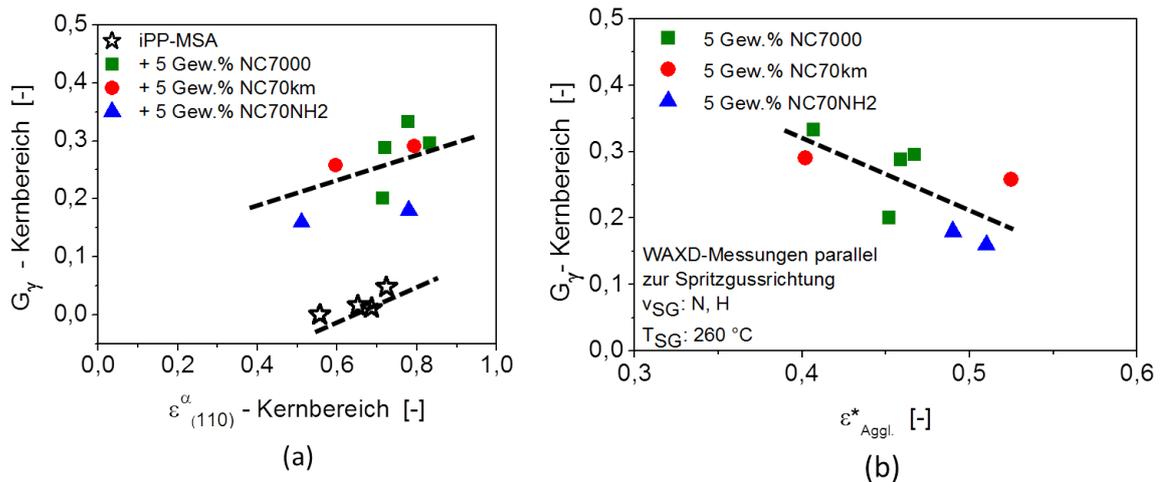


Abbildung 5.28: Abhängigkeit des in Spritzgussrichtung bestimmten Anteils an γ -iPP vom Grad der (a) Orientierung der α -Kristallite $\epsilon_{(110)}^\alpha$ und (b) von der Agglomeratorientierung $\epsilon_{Aggl.}^*$.

5.6.3 Anisotropes mechanisches Verhalten

Aufgrund der Morphologieorientierung kommt es zu anisotropem mechanischen Verhalten derart, dass die mechanischen Eigenschaften parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung verschieden sind. Dies ist in Abb. 5.29 beispielhaft für das reine iPP-MSA anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven für die spritzgegossenen Proben (220 °C, 260 °C, 30 mm/s, 60 mm/s) parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung sowie im Vergleich zu den heißgepressten Platten (220 °C, 260 °C) dargestellt. Die Anisotropie des mechanischen Verhaltens äußert sich beispielsweise in höheren Spannungswerten für Belastung parallel zur Spritzgussrichtung im Bereich der plastischen Verformung und in geringeren Bruchdehnungen dieser Proben im Vergleich zu den isotropen Pressplatten oder bei Belastung senkrecht zur Spritzgussrichtung.

Detaillierter zeigt Abb. 5.30.a+d die Anisotropie des E-Moduls E und der Bruchdehnung ϵ_B des reinen iPP-MSAs abhängig von den Spritzgussbedingungen sowie im Vergleich zu den heißgepressten Proben. Der E-Modul sinkt geringfügig für die höhere Einspritzgeschwindigkeit als auch für die höhere Spritzgusstemperatur. Dies tritt sowohl für Belastung parallel als auch senkrecht zur Spritzgussrichtung auf. Für die bei 220 °C und niedriger $v_{SG}=30$ mm/s (N220) spritzgegossene Probe wird bei Deformation parallel zur Spritzgussrichtung der höchste E-Modul und für die bei 260 °C und hoher $v_{SG}=60$ mm/s (H260) spritzgegossene Probe der geringste E-Modul beobachtet, was sich anhand der ausgeprägteren α -Kristallitorientierung im Falle der

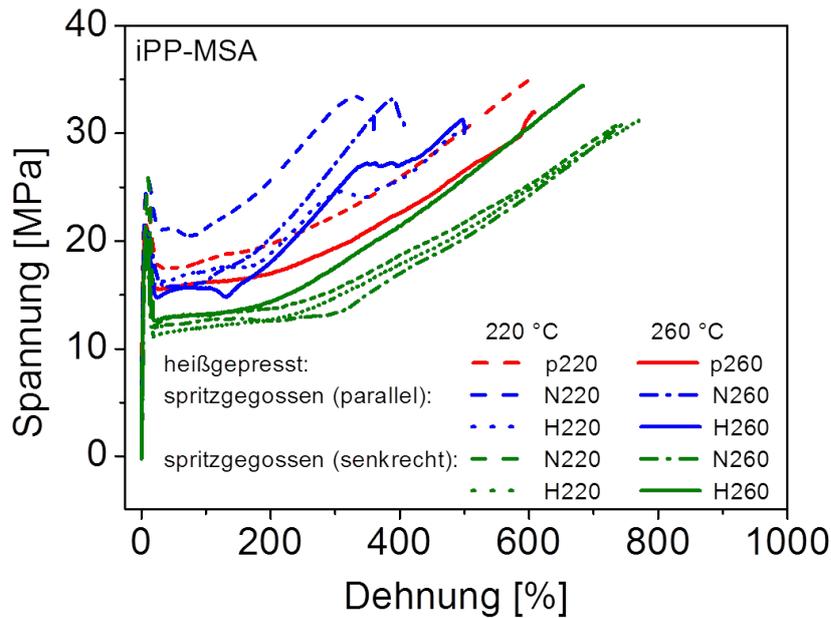


Abbildung 5.29: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens des reinen iPP-MSAs parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung sowie im Vergleich zu den isotropen heißgepressten Proben. Hierbei bedeuten p=heißgepresst, N=30 mm/s und H=60 mm/s jeweils die entsprechende Einspritzgeschwindigkeit sowie 220 und 260 die jeweilige Prozesstemperatur in [°C].

N220-Probe erklären lässt, da orientierte kristalline Bereiche verstärkend wirken. Analog dazu weisen die Proben mit einer geringeren α -Kristallitorientierung eine höhere Bruchdehnung auf, weil sich die kristallinen Bereiche stärker Ausrichten können. Bei Belastung senkrecht zur Spritzgussrichtung ähneln sich innerhalb der Fehlerbereiche die E-Moduli sowie die Bruchdehnungen der iPP-MSA-Proben aller Spritzgussbedingungen. Folglich spielen hier Unterschiede in der Orientierung der α -Kristallite eine untergeordnete Rolle. Unabhängig von der Belastung parallel oder senkrecht zur Spritzgussrichtung weisen die spritzgegossenen iPP-MSA-Proben geringere E-Moduli als die heißgepressten Proben auf. Als mögliche Ursache kommt hier die geringere Kristallinität der spritzgegossenen verglichen mit den heißgepressten Proben in Betracht. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Anteil an γ -iPP für die spritzgegossenen Proben aufgrund von Orientierungseffekten nicht eindeutig bestimmbar war und sich demzufolge die berechneten Kristallinitäten nur bedingt zum Vergleich mit denen der heißgepressten Proben eignen.

Generell weist auch die Bruchdehnung aufgrund der Orientierung der kristallinen Morphologie ein stark anisotropes Verhalten auf. So ist ϵ_B bei Belastung parallel zur Spritzgussrichtung im Vergleich zu senkrecht dazu belasteten Proben um ca. 200-300 % geringer. Hinsichtlich der Einspritzgeschwindigkeit und Spritzgusstemperatur lässt sich sowohl für die parallel als auch senkrecht zur Spritzgussrichtung deformierten Proben feststellen, dass die hohe $v_{SG}=60$ mm/s in höheren ϵ_B -Werten resultiert. Dies ist in Übereinstimmung mit dem für diese Proben geringeren E-Modul.

Folglich dominiert die Orientierung der kristallinen Morphologie abhängig von den Spritzgussbedingungen das mechanische Verhalten des reinen iPP-MSAs.

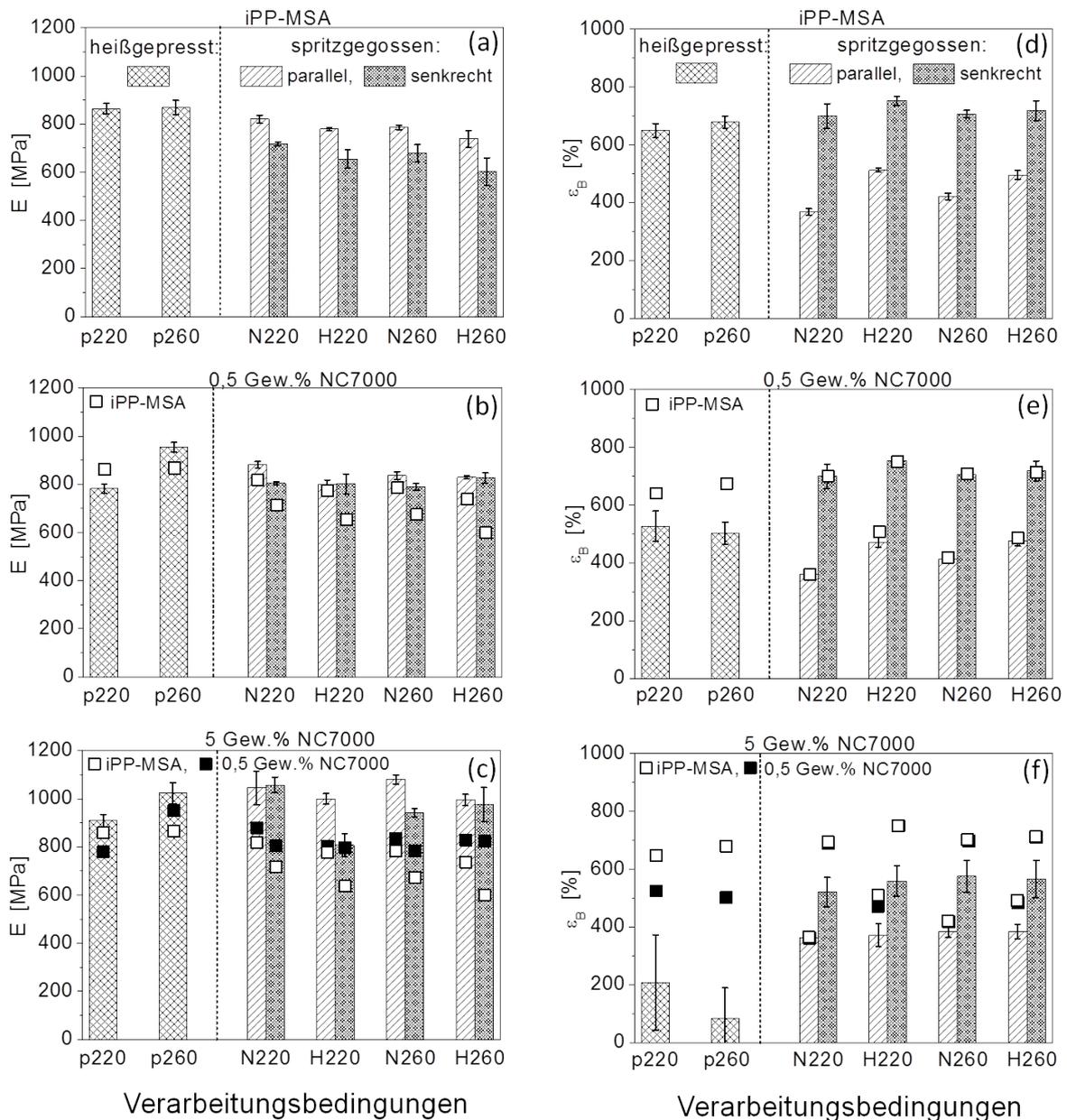


Abbildung 5.30: (a-c) E-Modul E und (d-f) Bruchdehnung ϵ_B des reinen iPP-MSAs sowie der Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% NC7000 wie sie sich aus den uniaxialen Zugversuchen mit Belastung parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung für alle Spritzgussbedingungen ergeben sowie im Vergleich zu den heißgepressten Proben.

Die Zugabe von 0,5 und 5 Gew.% NC7000 resultiert generell in einer Erhöhung des E-Moduls für alle Spritzgussbedingungen bei Belastung sowohl parallel als auch senkrecht zur Spritzgussrichtung (Abb. 5.30.b+c). Für die Komposite gefüllt mit 0,5 Gew.% NC7000 lassen sich dieselben Abhängigkeiten des E-Moduls bezogen auf die Deformationsrichtung und die Spritzgussbedingungen wie für das reine iPP-MSA beobachten. Somit bestimmt für geringe MWCNT-Füllgehalte die Morphologie der iPP-MSA-Matrix den E-Modul der Komposite. Die agglomerierten MWCNTs liegen noch nicht derart nah beieinander, als dass sie die Ausbildung der kristallinen iPP-MSA-Morphologie im Volumen wesentlich beeinflussen. Weiterhin wird deutlich, dass die Orientierung der α -Kristallite iPP-MSA-Matrix den E-Modul bei Deformation parallel zur Spritzgussrichtung dominiert, wohingegen die verstärkende Wirkung der MWCNTs für Belastung senkrecht zur

Spritzgussrichtung vermehrt zutage tritt. Letzteres resultiert in einer Abschwächung der Unterschiede zwischen den E-Moduli beider Belastungsrichtungen im Falle der Komposite gefüllt mit 0,5 Gew.% NC7000.

Für die mit 5 Gew.% NC7000 gefüllten Komposite ist die Verstärkungswirkung der MWCNTs bei Deformation parallel zur Spritzgussrichtung ausgeprägter als senkrecht dazu. Hier bewirkt die Orientierung der MWCNT-Primäraggregate eine zusätzliche Verstärkung, während senkrecht zur Orientierungsrichtung der Einfluss orientierter MWCNT-Primäraggregate geringer ist. Das verhält sich analog zur erhöhten Verstärkungswirkung orientierter dispergierter CNTs, wie dies insbesondere für Kompositfasern berichtet wurde [188, 189]. Die Tendenz, dass für $v_{SG}=30$ mm/s höhere E-Moduli beobachtet werden, bleibt für die Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% bestehen, hingegen verliert im Vergleich zum reinen iPP-MSA die T_{SG} an Einfluss auf den E-Modul. Sowohl für die mit 0,5 Gew.% als auch für die mit 5 Gew.% NC7000 gefüllten Komposite lässt sich tendenziell eine Abschwächung der Richtungsabhängigkeit des E-Moduls feststellen, allerdings wird dies durch die Agglomeratorientierung überlagert.

In Abb. 5.30.e+f ist die Bruchdehnung ϵ_B als Maß für die Duktilität der Komposite gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% NC7000 für alle Spritzgussbedingungen bei Belastung parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung sowie im Vergleich zu den heißgepressten Proben angegeben. Die Bruchdehnung der Komposite mit dem geringen MWCNT-Füllgehalt gleicht der des reinen iPP-MSAs sowohl hinsichtlich der starken Richtungsabhängigkeit als auch bezogen auf die absoluten ϵ_B -Werte. Demzufolge bestimmt die Morphologie der iPP-MSA-Matrix das duktile Verhalten der Komposite mit geringen MWCNT-Füllgehalten. Die Anisotropie der Bruchdehnung ist geringer für die Komposite gefüllt mit 5 Gew.%, was vornehmlich aus dem makroskaligen MWCNT-Dispergierzustand herrührt derart, dass die großen MWCNT-Primäraggregate zu einem zeitigeren Versagen der höher gefüllten Komposite führen. Dies ist insbesondere für die senkrecht zur Spritzgussrichtung deformierten Proben der Fall. Parallel zur Spritzgussrichtung bestimmt trotz der großen MWCNT-Primäraggregate vornehmlich die Morphologieorientierung des iPP-MSAs die Duktilität.

Der Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf den E-Modul der Komposite ist vernachlässigbar, hingegen nimmt die Bruchdehnung mit steigendem MWCNT-Füllgehalt für die spritzgegossenen Proben im Vergleich zu den heißgepressten zu. In den heißgepressten mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Kompositen können die MWCNTs ungestört netzwerkartige Strukturen ausbilden, welche die Beweglichkeit der Polymerketten einschränken und so in einer geringeren Bruchdehnung im Vergleich zum reinen iPP-MSA oder den gering gefüllten Kompositen resultiert. Im Falle der spritzgegossenen hochgefüllten Komposite geht die Ausbildung von MWCNT-Netzwerkstrukturen durch die Orientierung der MWCNT-Agglomerate verloren, so dass sich die Polymerketten vermehrt zwischen den MWCNTs deformieren können [190]. Für das reine iPP-MSA und den mit 0,5 Gew.% MWCNT-gefüllten Kompositen ist der Unterschied in der Bruchdehnung zwischen heißgepressten und spritzgegossenen Proben nicht so ausgeprägt, weil hier in den isotropen Proben kein MWCNT-Netzwerk vorliegt.

Der Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit bei 260 °C auf die Verstärkung angegeben durch E_c/E_m und $\sigma_{Y,c}/\sigma_{Y,m}$ sowie auf die Bruchdehnung ϵ_B und die normierte Brucharbeit W_B der Komposite gefüllt mit 0,5-5 Gew.% MWCNTs ist für die drei MWCNT-Materialien für Belastung in Spritzgussrichtung in Abb. 5.31 dargestellt. In allen Kompositen wirken die MWCNTs gegenüber

der reinen iPP-MSA-Matrix verstärkend, wie sich anhand der Erhöhungen des E-Moduls von bis zu 34 % und der Streckspannung von ca. 24 % in Abb. 5.31.a+b erkennen lässt. Als Berechnungsgrundlage für die Verstärkung diente stets das reine iPP-MSA bei der jeweiligen Einspritzgeschwindigkeit.

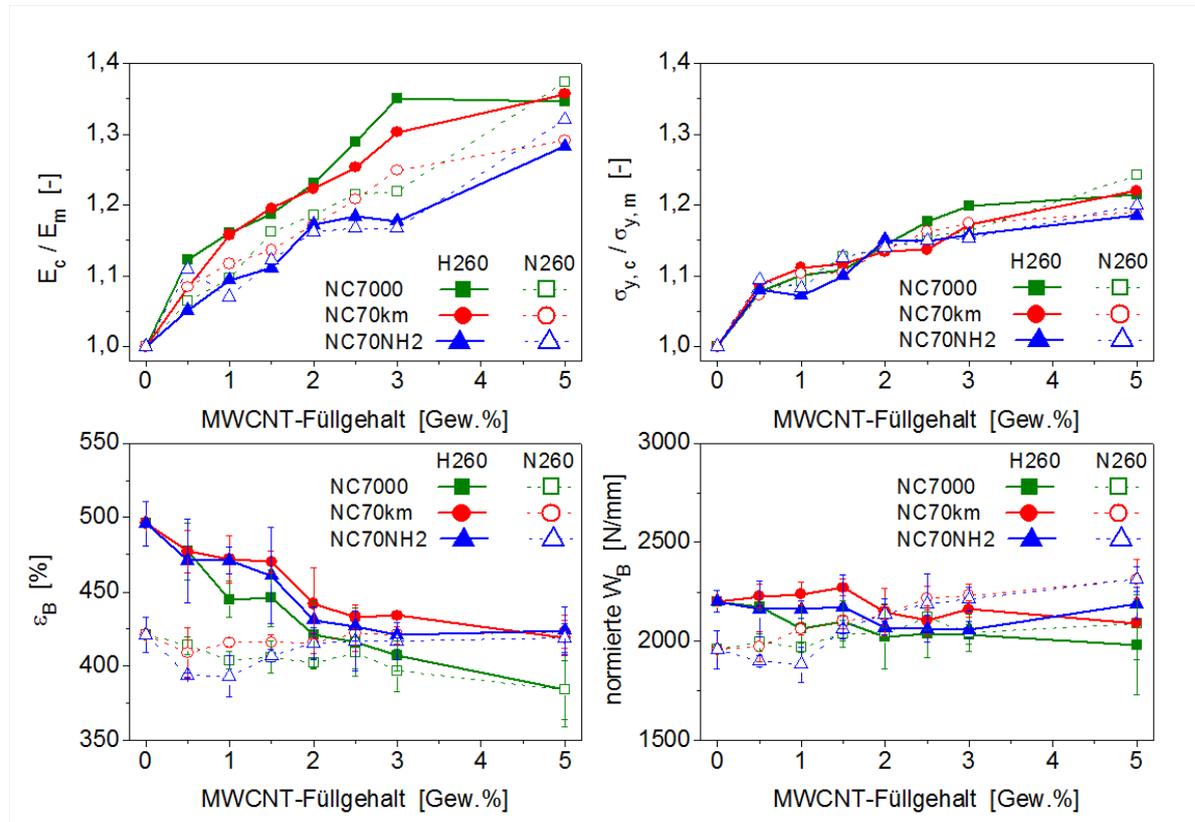


Abbildung 5.31: Verstärkungswirkung der unterschiedlichen MWCNT-Materialien für die zwei verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten N und H angegeben durch (a) E_c/E_m und (b) $\sigma_{Y,c}/\sigma_{Y,m}$. Einfluss der unterschiedlichen MWCNT-Materialien für die zwei verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten N und H auf (c) die Bruchdehnung ϵ_B und (d) die normierte Brucharbeit W_B der Komposite.

Tendenziell weisen die NC7000 sowie die NC70km für die hohe v_{SG} die höchsten Verstärkungen bezogen auf E_c/E_m innerhalb der Serien auf; gefolgt von ihnen bei niedrigerer v_{SG} spritzgegossenen Kompositen. Über alle Füllgehalte betrachtet, ist der Unterschied in der Verstärkungswirkung dieser beiden MWCNT-Materialien gering, was auf einen dominierenden Einfluss der kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix hindeutet. Die höhere Verstärkungswirkung der NC7000, wie sie für die isotropen, heißgepressten Proben auftrat, wird in den spritzgegossenen Proben nicht mehr beobachtet. Im Falle der bei niedriger v_{SG} spritzgegossenen Proben trat die stärkste Orientierung der α -Kristallite auf; hier wird die geringste Verstärkungswirkung der NC7000 und NC70km beobachtet. Dafür wirken diese beiden MWCNT-Materialien in den bei hoher v_{SG} spritzgegossenen Proben deutlich verstärkend; in diesen Spritzgussplatten wurde die geringere Orientierung der α -Kristallite beobachtet. Somit beeinflussen die kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix und Orientierungseffekte innerhalb der Morphologie beim Spritzguss den E-Modul der Komposite mehr, als die im Falle der isotropen Proben beobachteten verschiedenen Verstärkungswirkungen der MWCNT-Materialien aufgrund unterschiedlichen Primäragglomeratstruktur. Die NC70NH2-Komposite zeigen in ihrer Verstärkungswirkung keine Abhängigkeit von

v_{SG} . Darüber hinaus besitzen sie die geringste Verstärkung der drei MWCNT-Materialien. Beides kann auf eine geringere α -Kristallitorientierung im Vergleich zu den Kompositen gefüllt mit NC7000 und NC70km zurückgeführt werden. Die sich ähnelnden σ_Y -Werte bezogen auf die drei MWCNT-Materialien und v_{SG} zeigen, dass die einsetzende plastische Deformation von sowohl der Orientierungseffekten innerhalb Morphologie der Komposite als auch den unterschiedlichen MWCNT-Charakteristika unabhängig ist. Die Betrachtungen hinsichtlich der Verstärkungswirkung der MWCNT-Materialien führen zu dem Schluss, dass die kristalline Morphologie des iPP-MSAs den größten Einfluss auf den E-Modul der spritzgegossenen Proben besitzt, wohingegen die Charakteristika der MWCNT-Materialien eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Duktilität und Zähigkeit verhalten sich hinsichtlich der drei MWCNT-Materialien für geringe MWCNT-Füllgehalte für die jeweilige Einspritzgeschwindigkeit ähnlich (Abb. 5.31.c+d). Generell sinken ϵ_B und W_B mit steigendem MWCNT-Füllgehalt aufgrund der zunehmenden Anzahl an MWCNT-Primäragglomeraten, wobei die Abnahme stärker im Fall der hohen v_{SG} ist. Das bestätigt die zuvor angestellte Überlegung, dass im Falle der bei hoher v_{SG} spritzgegossenen Proben die MWCNTs das mechanische Verhalten bestimmen, während im Falle der bei niedriger v_{SG} spritzgegossenen Proben die kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix die Duktilität und die Zähigkeit der Komposite dominiert. Die sich angleichenden ϵ_B - und W_B -Werte in einem Füllgehaltsbereich von ca. 1,5–2,5 Gew.% MWCNTs zeigen, dass die Beweglichkeit der Polymerketten durch die dichter beieinander liegenden MWCNT-Primäragglomerate eingeschränkt ist und daher der Einfluss der kristallinen Morphologie in den Hintergrund rückt. Vor allem bestimmt der makroskalige MWCNT-Dispergierzustand für die höheren MWCNT-Füllgehalte die Duktilität und Zähigkeit der Komposite.

Weitere Zusammenhänge zwischen der Morphologieorientierung und dem mechanischen Verhalten der spritzgegossenen Proben sind in Abb. 5.32 für das reine iPP-MSA sowie für die Komposite gefüllt mit 5 Gew.% eines jeden der untersuchten MWCNT-Materialien bei Deformation parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung gezeigt. Es sind jeweils der E-Modul E und die Bruchdehnung ϵ_B bezogen auf den Anteil an γ -Phase G_γ , den Grad der Orientierung der α -Kristallite $\epsilon_{(110)}^\alpha$ und der MWCNT-Agglomeratorientierung ϵ_{Aggl}^* angegeben. Die Spritzgussbedingungen sind in den Grafiken nicht noch einmal gesondert spezifiziert, da in der vorangegangenen Diskussion bereits auf den Einfluss der Spritzgussbedingungen auf die kristalline Morphologie des iPP-MSAs sowie auf die mechanischen Eigenschaften der spritzgegossenen Materialien eingegangen worden ist.

Aufgrund der beobachteten Orientierung der Morphologie ist der E-Modul in Spritzgussrichtung stets höher als der senkrecht zur Spritzgussrichtung gemessene. Dies tritt sowohl für das reine iPP-MSA als auch für die Komposite unabhängig vom MWCNT-Material und den Spritzgussbedingungen auf. Ferner lassen sich die selben Tendenzen der E-Moduli parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung hinsichtlich G_γ , $\epsilon_{(110)}^\alpha$ und ϵ_{Aggl}^* beobachten. Der E-Modul des reinen iPP-MSAs nimmt mit höherem γ -Anteil und mit steigender α -Kristallitorientierung zu. Die Zunahme des E-Moduls für höhere G_γ bestätigt, dass ein Zusammenhang zwischen der α - und γ -Kristallitorientierung besteht. Zudem deutet dies daraufhin, dass der Grad der α -Orientierung den Haupteinfluss auf den E-Modul des reinen iPP-MSAs besitzt.

Im Falle der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Komposite besteht keine Abhängigkeit mehr des E-Moduls von der Orientierung der kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix sowie von der

Orientierung der MWCNT-Primäragglomerate; weder bei Belastung parallel noch senkrecht zur Spritzgussrichtung. Dies resultiert aus der bereits erwähnten Abschwächung des Orientierungsgrades der kristallinen Morphologie und auch von Polymerketten in Gegenwart von dicht beieinander liegenden MWCNT-Agglomeraten. Somit ergibt sich, dass die Präsenz der MWCNTs den Einfluss der Morphologieorientierung auf den E-Modul der Komposite deutlich verringert. Auch lässt sich für die Komposite keine Abhängigkeit des E-Moduls von der Morphologieorientierung bezogen auf die Charakteristika der MWCNT-Materialien feststellen.

Für das reine iPP-MSA nimmt die Bruchdehnung parallel zur Spritzgussrichtung mit steigender Orientierung der α -Phase ab. Grund hierfür ist die geringere Deformierbarkeit bereits ausgerichteter Strukturen in Orientierungsrichtung.

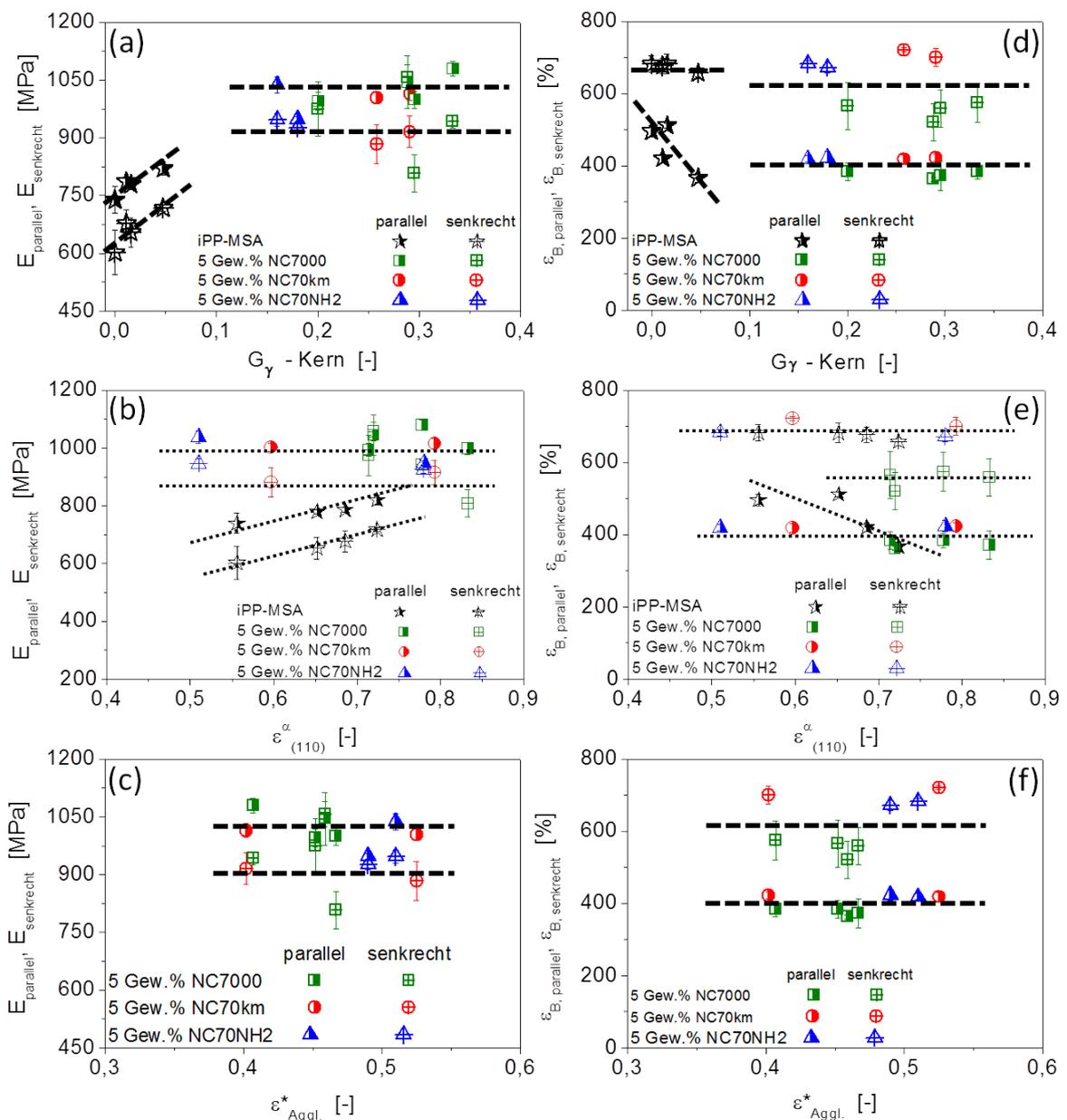


Abbildung 5.32: Abhängigkeit des E-Moduls E und der Bruchdehnung ϵ_B bei Belastung parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung für das reine iPP-MSA und die Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs von (a+d) dem Anteil an γ -iPP G_γ , (b+e) dem Grad der α -Kristallitorientierung $\epsilon_{(110)}^\alpha$ und (c+f) der Orientierung der MWCNT-Primäragglomerate $\epsilon_{Aggl.}^*$.

Senkrecht zur Spritzgussrichtung ist die Bruchdehnung merklich höher und darüber hinaus unabhängig vom Grad der α -Kristallitorientierung, weil sich kristalline Bereiche in Belastungsrichtung ausrichten können und so zu einer stärkeren Deformierbarkeit beitragen. Ähnlich den Beobachtungen bezüglich des E-Moduls bewirkt die Zugabe 5 Gew.% MWCNTs, dass die Bruchdehnung parallel zur Spritzgussrichtung unabhängig von der α -Kristallitorientierung ist. Bei Belastung senkrecht zur Spritzgussrichtung kann davon ausgegangen werden, dass vor allem die Ausrichtung der kristallinen Bereiche der iPP-MSA-Matrix zur Duktilität beiträgt, weswegen die Bruchdehnung der Komposite der des reinen iPP-MSAs gleicht. Die geringe Abnahme der Duktilität senkrecht zur Spritzgussrichtung, wie sie am deutlichsten im Falle der Komposite gefüllt mit den NC7000 auftritt, kann auf den bereits diskutierten Einfluss der Größe der MWCNT-Primäragglomerate zurückgeführt werden. Generell weisen die Komposite keine Abhängigkeit der E-Moduls oder der Bruchdehnung weder parallel noch senkrecht zur Spritzgussrichtung von der MWCNT-Agglomeratorientierung auf.

Die Betrachtungen zum anisotropen mechanischen Verhalten zeigen, dass die sich ausbildende kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix die mechanischen Eigenschaften der Komposite vordergründig bestimmt; hingegen ist der Einfluss der MWCNT-Agglomeratorientierung sowie der MWCNT-Charakteristika hinsichtlich der Verstärkung und der Duktilität der Komposite zweitrangig.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zusammenhänge zwischen Morphologie, dem Perkola-tions- und mechanischen Verhalten von schmelzegemischten iPP-MSA/MWCNT-Kompositen im Hinblick auf die Struktur und die chemischen Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) sowie die Verarbeitungsbedingungen beim Heißpressen und Spritzgießen der Komposite untersucht.

Die Komposite wurden mittels Schmelzemischen eines Maleinsäureanhydrid-gepfropften iso-taktischen Polypropylens (iPP-MSA) unter Zugabe verschiedener Füllgehalte (0-5 Gew.%) unterschiedlicher MWCNT-Materialien (unbehandelt, kugelmahlen, NH₂-funktionalisiert) her-gestellt. Zur Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dienten spektroskopische und mikroskopische Methoden, Weitwinkelröntgenstreuung, thermische Analysemethoden, uniaxiale Zugversuche und die Modellierung der Verstärkungswirkung der MWCNTs mittels aus der Literatur bekannter Ansätze.

Folgende Parameter wurden variiert:

- (1) die Struktur und chemischen Oberflächeneigenschaften eines MWCNT-Ausgangsmaterials durch Modifizierung mittels Kugelmahlen sowie Kugelmahlen in Ammoniakatmosphäre (beides vom Hersteller durchgeführt); als Referenz dienten die unbehandelten MWCNTs,
- (2) 0-5 Gew.% MWCNT-Füllgehalt,
- (3) Verarbeitungsbedingungen: Heißpress- und Spritzgusstemperatur (220 °C, 260 °C), Ein-spritzgeschwindigkeit (30 mm/s, 60 mm/s).

Die eingesetzten **MWCNT-Materialien** unterschieden sich aufgrund der vom Hersteller durch-geführten Modifizierung in ihrer Länge und der Struktur ihrer Primäragglomerate, sowie dem Anteil funktioneller Gruppen an der MWCNT-Oberfläche. Es konnte eine geringfügige Erhöhung der Defektdichte im CNT-Gitter für die NH₂-funktionalisierten MWCNTs festgestellt werden; generell wurde die C-Gitterstruktur der MWCNTs durch das Kugelmahlen jedoch nicht stark beeinträchtigt. Durch den Kugelmahlprozess wurden die MWCNTs um mehr als die Hälfte eingekürzt, die Dichte der Primäragglomerate nahm signifikant zu und der Anteil O-haltiger funktioneller Gruppen stieg stark an; eine NH₂-Funktionalisierung wurde kaum erzielt. Nach dem Einbringen der MWCNTs in das iPP-MSA mittels Schmelzemischen konnte keine kovalente Anbindung der NH₂-funktionalisierten MWCNTs an die MSA-gepfropften iPP-Ketten mittels FTIR und TGA nachgewiesen werden. Folglich hat entweder keine Umsetzung stattgefunden oder der Anteil der sich ausgebildeten kovalenten Bindungen lag unterhalb der Nachweisgrenze der eingesetzten Analysemethoden.

Der makroskalige **MWCNT-Dispergierzustand** in den Kompositen wurde von der Primäragglo-meratgröße der pulverförmigen MWCNT-Materialien, wie sie sich aus der Modifizierung mittels

Kugelmahlen ergab sowie von den unbehandelten MWCNTs herrührte, bestimmt. Auch auf der Sub-Mikroskala lagen die MWCNT-Materialien agglomeriert vor, wobei sich die Agglomeratgrößen ähnelten. Es ließ sich keine bessere Dispergierbarkeit der kurzen, nur kugelmahlenden oder der kurzen und NH_2 -funktionalisierten MWCNTs im Vergleich zu den unbehandelten MWCNTs feststellen. Sowohl die erhöhte Primäragglomeratdichte als auch die mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen an der MWCNT-Oberfläche führen zu einer stärkeren Agglomeratfestigkeit und wirken dem Dispergiervorgang entgegen.

Die **Struktur der MWCNT-Primäragglomerate** blieb nach dem Schmelzmischen in den Kompositen erhalten: locker gepackt mit unregelmäßigem Agglomeratrand im Falle der unbehandelten MWCNTs sowie kompakt mit einer glatten Agglomeratkontur im Falle der kugelmahlenden und NH_2 -funktionalisierten MWCNTs.

Die **thermische Stabilität der Komposite** nahm mit steigendem MWCNT-Füllgehalt und besserem makroskaligen MWCNT-Dispergierzustand zu. Durch die sehr gute Wärmeleitfähigkeit der MWCNTs werden Temperaturspitzen reduziert und gebildete Abbauprodukte an ihrer Diffusion gehindert.

Die **MWCNT-Netzwerkausbildung** und folglich das **Perkolationsverhalten** resultierten vordergründig aus der unterschiedlichen Struktur der MWCNT-Primäragglomerate, da der submikroskalige Dispergierzustand der verschiedenen MWCNT-Materialien untereinander vergleichbar war. So besaßen die unbehandelten MWCNTs von den eingesetzten MWCNT-Materialien die geringste rheologische sowie elektrische Perkolationschwelle. Es konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Primäragglomeratdichten im Zusammenhang mit den entsprechenden MWCNT-Längen zu unterschiedlichen Interaktionsradii der MWCNT-Primäragglomerate führte, derart dass locker gepackte und lange MWCNTs besser mit den Polymerketten wechselwirken können als dicht gepackte und kurze MWCNTs. Somit resultierte ein größerer Agglomeratinteraktionsradius in einer effektiveren MWCNT-Netzwerkausbildung. Dies trifft sowohl für die rheologische als auch die elektrische Perkolationschwelle zu, trotz dass die Ursache des jeweils beteiligten CNT-Netzwerkes eine andere ist. Anhand der stärkeren Temperaturabhängigkeit der rheologischen Perkolationschwelle der unbehandelten MWCNTs im Vergleich zu den kugelmahlenden MWCNTs konnte bestätigt werden, dass eine geringere Primäragglomeratdichte und größere MWCNT-Länge zu einer effektiveren MWCNT-Netzwerkausbildung führen.

Bezogen auf die **kristalline Morphologie des iPP-MSAs** wurde gezeigt, dass sowohl für das reine iPP-MSA als auch in den Kompositen gefüllt mit 0,5 und 5 Gew.% MWCNTs die α - und die γ -Modifikation des iPPs unabhängig von der Heißpresstemperatur co-existierten. Die Gegenwart der MWCNTs führte zu einer bevorzugten Bildung der γ -Phase. Hinsichtlich der unterschiedlichen MWCNT-Materialien traten keine Unterschiede in der untersuchten kristallinen Morphologie der Komposite auf; alleinig der MWCNT-Füllgehalt spielte eine Rolle. So stieg der Anteil an γ -iPP mit zunehmendem MWCNT-Füllgehalt. Ebenso wurde aufgrund der Nukleierungswirkung von CNTs mit steigendem MWCNT-Füllgehalt eine höhere Schmelztemperatur, eine höhere Kristallisationstemperatur sowie eine höhere Kristallinität beobachtet. Die kristalline Morphologie der heißgepressten Materialien erwies sich als isotrop, da weder in dem reinen iPP-MSA noch in den Kompositen eine Vorzugsorientierung der α -Kristallite in Plattenebene auftrat.

Das **isotrope mechanische Verhalten** des reinen iPP-MSAs bezogen auf den E-Modul und die Duktilität wurde nicht durch die Presstemperatur beeinflusst, was in Übereinstimmung mit der

sich gleichenden untersuchten kristallinen Morphologie für beide Heißpresstemperaturen ist. Der E-Modul der Komposite resultierte vordergründig aus der kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix. Es ließ sich keine Verstärkungswirkung der MWCNTs für die bei niedriger Temperatur heißgepressten Proben nachweisen, erst für die höhere Presstemperatur wurde der übliche Anstieg des E-Moduls und der Streckspannung mit steigendem MWCNT-Füllgehalt beobachtet. Tendenziell nahm die Verstärkungswirkung der MWCNTs mit steigendem MWCNT-Füllgehalt zu. Allerdings lagen die beobachteten Verstärkungen selbst im Falle der bei hoher Temperatur heißgepressten Komposite im unteren Bereich von aus der Literatur bekannten E-Modul-Erhöhungen in iPP-basierten/CNT-Kompositen. Somit erlauben die hier präsentierten Ergebnisse im Zusammenhang mit aus der Literatur berichteten E-Moduli für iPP-basierte/CNT-Komposite den Schluss, dass die kristalline Morphologie trotz verschiedener Maßnahmen zur besseren Dispergierbarkeit von CNTs und zur Erhöhung der Wechselwirkungen iPP/CNT das mechanische Verhalten abhängig von den Verarbeitungsbedingungen dominiert. Kein messbarer Beitrag einer Verstärkungswirkung ließ sich für die NH₂-funktionalisierten MWCNTs feststellen, vielmehr wiesen selbige die geringste Verstärkungswirkung der untersuchten MWCNT-Materialien auf. Der makroskalige MWCNT-Dispergierzustand spielte eine untergeordnete Rolle bezogen auf den E-Modul der Komposite; als entscheidend erwiesen sich hingegen die Struktur der MWCNT-Primäraggregate und die MWCNT-Länge. Dafür wurde die Duktilität der Komposite vornehmlich vom makroskaligen MWCNT-Dispergierzustand bestimmt, hingegen war hier der Einfluss der MWCNT-Struktur und der kristallinen Morphologie der iPP-MSA-Matrix gering.

Mittels aus der Literatur bekannter und für Polymer/CNT-Komposite geeigneter Ansätze zur **Modellierung der Verstärkungswirkung** von dispergierten und orientierten CNTs in einer Polymermatrix wurde der theoretisch zu erwartende E-Modul der Komposite berechnet. Die modellierten Verstärkungen überstiegen die experimentell ermittelten um ein Vielfaches. Realistischer ließ sich die Verstärkungswirkung der unterschiedlichen MWCNT-Materialien beschreiben, wenn die MWCNTs entsprechend ihres aggregierten Dispergierzustandes auf der Sub-Mikroskala als sphärische Füllpartikel behandelt wurden. Aufgrund der nach wie vor aufgetretenen Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Werten wurde für die MWCNTs ein effektiver Agglomeratinteraktionsradius eingeführt, der sich aus dem in den Modellansätzen verwendeten CNT-Aspektverhältnis ableitet. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass sich die Verstärkungswirkung der MWCNTs aus der Ausdehnung ihres effektiven Agglomeratinteraktionsradius ergibt, welcher durch die MWCNT-Länge und -Primäragglomeratstruktur bestimmt wird. Ferner wurde mittels des effektiven Agglomeratinteraktionsradius gezeigt, dass für MWCNT-Füllgehalte unterhalb der rheologischen Perkolationschwelle die MWCNT-Struktur den größten Einfluss auf die Verstärkung besitzt und für Füllgehalte oberhalb der rheologischen Perkolationschwelle der Einfluss der MWCNT-Struktur nur noch marginal ist.

Die Verarbeitung der Komposite mittels Spritzguss führte zur Orientierung der MWCNT-Primäraggregate und der α -Kristallite des iPP-MSAs. Der Grad der **Morphologieorientierung** hing dabei stärker von der Einspritzgeschwindigkeit als von der Spritzgusstemperatur ab. Weiterhin ließ sich feststellen, dass die unterschiedlichen MWCNT-Materialien die Morphologieorientierung nicht beeinflussten, wohingegen ein deutlicher Einfluss bezogen auf den MWCNT-Füllgehalt auftrat. Ein steigender MWCNT-Füllgehalt geht mit einer Erhöhung der Schmelzeviskosität und der innerhalb der Schmelze wirkenden Scherkräfte einher, was in einer deutlichen Zunahme der Morphologieorientierung im Falle der Komposite gefüllt mit 5 Gew.% MWCNTs resultierte.

So lagen mit zunehmender Orientierung der Primäragglomerate auch die α -Kristallite stärker orientiert vor. In diesem Zusammenhang konnte indirekt nachgewiesen werden, dass eine Abhängigkeit des Anteils der γ -Phase von der Orientierung der α -Kristallite besteht. Generell erwies sich die untersuchte kristalline Morphologie des iPP-MSAs bezogen auf den Anteil an γ -iPP, die Kristallinität sowie die Schmelztemperatur sowohl in den reinen iPP-MSA-Proben als auch in den Kompositen unabhängig von den gewählten Spritzgussbedingungen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die untersuchte kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix aufgrund des Spritzgussverfahrens einstellt und der Einfluss der MWCNTs nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aufgrund der Morphologieorientierung wiesen die spritzgegossenen Materialien **anisotropes mechanisches Verhalten** auf. Für das reine iPP-MSA ließ sich feststellen, dass in Spritzgussrichtung eine stärkere Orientierung der α -Kristallite in einem höheren E-Modul und einer geringeren Duktilität resultierte. Das anisotrope mechanische Verhalten des iPP-MSAs ist generell abhängig von der Orientierung der kristallinen Morphologie und damit auch von den Spritzgussbedingungen. Gleichfalls bestimmt im Falle der niedrig gefüllten Komposite (0,5 Gew.% MWCNTs) die kristalline Morphologie der iPP-MSA-Matrix das mechanische Verhalten hinsichtlich des E-Moduls und der Bruchdehnung, vor allem parallel zur Spritzgussrichtung. Die Verstärkungswirkung der MWCNTs tritt erst bei Belastung senkrecht zur Spritzgussrichtung deutlicher zutage. Der Einfluss der MWCNT-Charakteristika auf das anisotrope mechanische Verhalten der Komposite ist tendenziell zweitrangig. In den hoch gefüllten Kompositen (5 Gew.% MWCNTs) wird die Duktilität parallel zur Spritzgussrichtung ebenso von der kristallinen Morphologie des iPP-MSAs bestimmt, wohingegen sie senkrecht dazu durch die MWCNT-Primäragglomeratgröße beeinflusst wird. Mit zunehmendem MWCNT-Füllgehalt ließ sich eine Abschwächung der Richtungsabhängigkeit des mechanischen Verhaltens aufgrund dichter beieinander liegender MWCNT-Primäragglomerate feststellen.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen an den iPP-MSA/MWCNT-Kompositen wurde der Einfluss der Struktur und chemischen Oberflächeneigenschaften von MWCNTs, sowie der Bedingungen bei der Kompositverarbeitung auf die Morphologie sowie das Perkolations- und mechanische Verhalten der Komposite gezeigt. Damit kann auf die Bedeutung der Auswahl geeigneter Ausgangsmaterialien und der Variation von Parametern bei der industriellen Kompositverarbeitung hingewiesen werden. Folglich ergeben sich vielseitige Möglichkeiten das Eigenschaftsprofil von semikristallinen Thermoplast/MWCNT-Kompositen an anwendungsbezogene Erfordernisse anpassen zu können. Die vorliegende Arbeit leistet somit einen Beitrag zum besseren Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von semikristallinen Thermoplast/MWCNT-Kompositen. Die experimentelle Herangehensweise und Diskussion erlauben es, die grundlagenbasierten Forschungsergebnisse in den Kontext anwendungsrelevanter Fragestellungen zu integrieren.

7 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit sowie Literaturberichte zeigen, wie wichtig ein tiefgreifendes Verständnis des Zusammenspiels aller Faktoren, nämlich solcher die die CNT-Charakteristika, die molekulare Struktur der Polymermatrix als auch die Methode und die dazu gehörigen Parameter bei der Kompositherstellung und -verarbeitung, im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften in semikristallinen Polymer/CNT-Kompositen ist.

Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit von CNTs in iPP im Speziellen und in Polyolefinen im Allgemeinen sind weitere systematische Untersuchungen bezogen auf den Einfluss der Charakteristika der CNTs, der Polymermatrix sowie den Einsatz von Dispergierhilfsmitteln erforderlich. Weiterhin sollte der Einfluss der molekularen Struktur von Polymeren auf die Wechselwirkungsstärke Polymer/CNT und damit verbunden auf eine kontrollierbare Dispergierbarkeit von CNTs sowie eine optimierbare Lastübertragung an der Grenzfläche Polymer/CNT detaillierter untersucht werden.

Dies sind in erster Linie wissenschaftliche Fragestellungen, deren Ergebnisse sich zum einen auf die in letzter Zeit intensiviertere Forschung an dem den CNTs artverwandten Graphen übertragen lassen dürften und zum anderen auch im Rahmen der industriellen Anwendung von Polymer/CNT-Kompositen Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Compositeigenschaften eröffnen. Insbesondere ist die Übertragbarkeit der im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse auf industrielle Maßstäbe mittels *upscaling*-Versuchen zu überprüfen. Zudem ist ein umfassenderes Verständnis zum Einfluss der Verarbeitungsbedingungen insbesondere auf die kristalline Morphologie semikristalliner Polymermatrizen in Gegenwart von CNTs notwendig, um das Anwendungspotenzial, welches derartige Komposite bieten, auch wirklich gezielt und vielfältig ausschöpfen zu können. Darauf aufbauend sind zudem bruchmechanische Untersuchungen an semikristallinen Polymer/CNT-Kompositen, deren kristalline Morphologie sich über mehrere Längenskalen erstreckt, von Interesse.

Literaturverzeichnis

- [1] S Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354** (1991): 56-58.
- [2] P-C Ma, NA Siddiqui, G Marom, J-K Kim. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites A **41** (2010): 1345-1367.
- [3] W Bauhofer, JZ Kovacs. *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Comp Sci Tech **69** (2009): 1486-1498.
- [4] JN Coleman, U Khan, WJ Blau, YK Gun'ko. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon **44** (2006): 1624-1652.
- [5] X-L Xie, Y-W Mai, X-P Zhou. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. Mater Sci Eng R **49** (2005): 89-112.
- [6] I Alig, P Pötschke, D Lellinger, T Skipa, S Pegel, GR Kasaliwal, T Villmow. *Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts*. Polymer **53** (2012): 4-28.
- [7] J Li, PC Ma, WS Chow, CK To, BZ Tang, J-K Kim. *Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes*. Adv Funct Mater **17** (2007): 3207-3215.
- [8] BP Grady. *Recent Developments Concerning the Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers*. Macromol Rapid Commun **31** (2010): 247-257.
- [9] A Martone, G Faiella, V Antonucci, M Giordano, M Zarrelli. *The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix*. Comp Sci Tech **71** (2011): 1117-1123.
- [10] M Cadek, JN Coleman, KP Ryan, V Nicolosi, G Bister, A Fonseca, JB Nagy, K Szostak, F Béguin, WJ Blau. *Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area*. Nano Lett **4** (2004): 353-356.
- [11] BP Grady. *Effects of Carbon Nanotubes on Polymer Physics*. J Polym Sci B: Polym Phys **50** (2012): 591-623.
- [12] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, Ph Avouris (Eds.). *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2001, S. 3ff.
- [13] H Zhu, K Suenaga, A Hashimoto, K Urita, S Iijima. *Structural identification of single and double-walled carbon nanotubes by high-resolution transmission electron microscopy*. Chem Phys Lett **412** (2005): 116-120.
- [14] S Iijima. *Carbon nanotubes: past, present, and future*. Physica B **323** (2002): 1-5.
- [15] M Moniruzzaman, KI Winey. *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*. Macromolecules **39** (2006): 5194-5205.
- [16] M-F Yu, O Lourie, MJ Dyer, K Moloni, TF Kelly, RS Ruoff. *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*. Science **287** (2000): 637-640.
- [17] K Balasubramanian, M Burghard. *Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*. Small **1** (2005): 180-192.

- [18] ET Thostenson, Z Ren, T-W Chou. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. *Comp Sci Tech* **61** (2001): 1899-1912.
- [19] SL Mielke, D Troya, S Zhang, J-L Li, S Xiao, R Car, RS Ruoff, GC Schatz, T Belytschko. *The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes*. *Chem Phys Lett* **390** (2004): 413-420.
- [20] TW Ebbesen, T Takada. *Topological and sp^3 defect structures in nanotubes*. *Carbon* **33** (1995): 973-978.
- [21] AJ Stone, DJ Wales. *Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species*. *Chem Phys Lett* **128** (1986): 501-503.
- [22] H-F Hu, Y-B Li, H-B He. *Electronic properties of carbon nanotubes with pentagon-heptagon pair defects*. *Diamond and Related Materials* **10** (2001): 1818-1823.
- [23] MB Nardelli, J-L Fattbert, D Orlikowski, C Roland, Q Zhao, J Bernholc. *Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes*. *Carbon* **38** (2000): 1703-1711.
- [24] L-G Tien, C-H Tsai, F-Y Li, M-H Lee. *Influence of vacancy defect density on electrical properties of armchair single wall carbon nanotube*. *Diamond and Related Materials* **17** (2008): 563-566.
- [25] Y Umeno, T Kitamura, A Kushima. *Theoretical analysis on electronic properties of zigzag-type single-walled carbon nanotubes under radial deformation*. *Comp Mater Sci* **30** (2004): 283-287.
- [26] KI Tserpes, P Papanikos. *The effect of Stone-Wales defect on the tensile behavior and fracture of single-walled carbon nanotubes*. *Comp Struct* **79** (2007): 581-589.
- [27] C Wei, K Cho, D Srivastava. *Tensile yielding of multiwall carbon nanotubes*. *Appl Phys Lett* **82** (2003): 2512-2514. wei2003
- [28] A Krüger. *Neue Kohlenstoffmaterialien. Eine Einführung*. Teubner Verlag: Wiesbaden, 1. Aufl., 2007, S. 143ff und S. 253ff.
- [29] M Daenen, RD de Fouw, B Hamers, PGA Janssen, K Schouteden, MAJ Veld. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes, a review of current carbon nanotube technologies*. Eindhoven University of Technology, February 2003.
- [30] B Krause, M Mende, P Pötschke, G Petzold. *Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time*. *Carbon* **48** (2010): 2746-2754.
- [31] B Krause, T Villmow, R Boldt, M Mende, G Petzold, P Pötschke. *Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites*. *Comp Sci Tech* **71** (2011): 1145-1153.
- [32] MA Bhuiyan, RV Pucha, M Karevan, K Kalaitzidou. *Tensile modulus of carbon nanotube/polypropylene composites - A computational study based on experimental characterization*. *Com Mat Sci* **50** (2011): 2347-2353.
- [33] R Socher, B Krause, S Hermasch, R Wursche, P Pötschke. *Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black*. *Comp Sci Tech* **71** (2011): 1053-1059.
- [34] Y Liu, X Gao, W Qian, Y Wang, F Wei. *Architectural and mechanical performances of carbon nanotube agglomerates characterized by compaction response*. *Pow Tec* **211** (2011): 226-231.
- [35] B Krause, G Petzold, S Pegel, P Pötschke. *Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers*. *Carbon* **47** (2009): 602-612.

- [36] C Li, ET Thostenson, T-W Chou. *Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites*. Appl Phys Lett **91** (2007): 223114-1–223114-3.
- [37] TW Ebbesen. *Nanotubes, Nanoparticles, and Aspects of Fullerene Related Carbons*. J Phys Chem Solids **58** (1997): 1979-1982.
- [38] A Aqel, KMMA El-Nour, RAA Ammar, A Al-Warthan. *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation*. Arab J Chem **5** (2012): 1-23.
- [39] Z Spitalsky, D Tasis, K Papagelis, C Galiotis. *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Prog Polym Sci **35** (2010): 357-401.
- [40] B-X Yang, J-H Shi, KP Pramoda, SH Goh. *Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes*. Comp Sci Tech **68** (2008): 2490-2497.
- [41] M Mu, KI Winey. *Improved Load Transfer in Nanotube/Polymer Composites with Increased Polymer Molecular Weight*. J Phys Chem C **111** (2007): 17923-17927.
- [42] WM Tucho, H Mauroy, JC Walmsley, S Deledda, R Holmestad, BC Hauback. *The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes*. Scripta Materialia **63** (2010): 637-640.
- [43] PC Ma, BZ Tang, J-K Kim. *Conversion of semiconducting behavior of carbon nanotubes using ball milling*. Chem Phys Lett **458** (2008): 166-169.
- [44] YA Kim, T Hayashi, Y Fukai, M Endo, T Yanagisawa. *Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes*. Chem Phys Lett **355** (2002): 279-284.
- [45] J-H Ahn, H-S Shin, Y-J Kim, H Chung. *Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling*. J of Alloys and Compounds **434-435** (2007): 428-432.
- [46] C Zapata-Massot, N Le Bolay. *Effect of ball milling in a tumbling ball mill on the properties of multi-wall carbon nanotubes*. Chem Eng Proc **47** (2008): 1350-1356.
- [47] Z Kónya, I Vesselenyi, K Niesz, A Kukovecz, A Demortier, A Fonseca, J Delhalle, Z Mekhalif, JB Nagy, AA Koós, Z Osváth, A Kocsonya, LP Biró, I Kiricsi. *Large scale production of short functionalized carbon nanotubes*. Chem Phys Lett **360** (2002): 429-435.
- [48] S Wang, R Liang, B Wang, C Zhang. *Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites*. Carbon **47** (2009): 53-57.
- [49] J Hilding, EA Grulke, ZG Zhang, F Lockwood. *Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids*. J Dispersion Science and Technology **24** (2003): 1-41.
- [50] L-H Sun, Z Ounaies, X-L Gao, CA Whalen, Z-G Yang. *Preparation, Characterization, and Modeling of Carbon Nanofiber/Epoxy Nanocomposites*. J Nanomaterials (2011): 1-8.
- [51] Produktbeschreibung (Stand 14.04.2013):
<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html>
- [52] BH Cipriano, T Kashiwagi, SR Raghavan, Y Yang, EA Grulke, K Yamamoto, JR Shields, JF Douglas. *Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites*. Polymer **48** (2007): 6086-6096.
- [53] VKK Upadhyayula, V Gadhamshetty. *Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering: A review*. Biotech Adv **28** (2010): 802-816.

- [54] J Sandler, MSP Shaffer, T Prasse, W Bauhofer, K Schulte, AH Windle. *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*. Polymer **40** (1999): 5967-5971.
- [55] FY Castillo, R Socher, B Krause, R Headrick, BP Grady, R Prada-Silvy, P Pötschke. *Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes*. Polymer **52** (2011): 3835-3845.
- [56] AK Kota, BH Cipriano, MK Duesterberg, AL Gershon, D Powell, SR Raghavan, HA Bruck. *Electrical and Rheological Percolation in Polystyrene/MWCNT Nanocomposites*. Macromolecules **40** (2007): 7400-7406.
- [57] D Qian, EC Dickey. *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*. Appl Phys Lett **76** (2000): 2868-2870.
- [58] SC Tjong. *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*. Mater Sci Eng R **53** (2006): 73-197.
- [59] G Gorrasi, V Romeo, D Sannino, M Sarno, P Ciambelli, V Vittoria, B De Vivo, V Tucci. *Carbon nanotube induced structural and physical property transitions of syndiotactic polypropylene*. Nanotechnology **18** (2007): 275703.
- [60] W Shao, Q Wang, F Wang, Y Chen. *The cutting of multi-walled carbon nanotubes and their strong interfacial interaction with polyamide 6 in the solid state*. Carbon **44** (2006): 2708-2714.
- [61] Y Mamunya, A Boudenne, N Lebovka, L Ibos, Y Candau, M Lisunova. *Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites*. Comp Sci Tech **68** (2007): 1981-1988.
- [62] O Regev, PNB Elkati, J Loos, CE Koning. *Preparation of Conductive Nanotube-Polymer Composites Using Latex Technology*. Adv Mater **16** (2004): 248-251.
- [63] A Dufresne, M Paillet, JL Putaux, R Canet, F Carmona, P Delhaes, S Cui. *Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites*. J Mater Sci **37** (2002): 3915-3923.
- [64] AA Mamedov, NA Kotov, M Prato, DM Guldi, JP Wicksted, A Hirsch. *Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites*. Nature Materials **1** (2002): 190-194.
- [64] R Haggemueller, HH Gommans, AG Rinzler, JE Fischer, KI Winey. *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*. Chem Phys Lett **330** (2000): 219-225.
- [65] T McNally, P Pötschke, ed. *Polymer nanotube composites: preparation, properties and applications*. Woodhead Publishing Limited, 2011, chapter 4, p 92-132.
- [66] GR Kasaliwal, S Pegel, A Gödel, P Pötschke, G Heinrich. *Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate*. Polymer **51** (2010): 2708-2720.
- [67] T Villmow, P Pötschke, S Pegel, L Häussler, B Kretschmar. *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix*. Polymer **49** (2008): 3500-3509.
- [68] G Kasaliwal, A Gödel, P Pötschke. *Influence of Processing Conditions in Small-Scale Melt Mixing and Compression Molding on the Resistivity and Morphology of Polycarbonate-MWNT Composites*. J Appl Polym Sci **112** (2009): 3494-3509.
- [69] R Socher, B Krause, MT Müller, R Boldt, P Pötschke. *The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites*. Polymer **53** (2012): 495-504.

- [70] B Krause, T Villmow, R Boldt, M Mende, G Petzold, P Pötschke. *Influence of dry grinding in a ball mill on the length of multiwalled carbon nanotubes and their dispersion and percolation behaviour in melt mixed polycarbonate composites*. *Comp Sci Tech* **71** (2011): 1145-1153.
- [71] P Pötschke, AR Bhattacharyya, A Janke, H Goering. *Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites*. *Composites Interfaces* **10** (2003): 389-404.
- [72] T Villmow, S Pegel, P Pötschke, U Wagenknecht. *Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes*. *Comp Sci Tech* **68** (2008): 777-789.
- [73] ST Buschhorn, MHG Wichmann, J Sumfleth, K Schulte, S Pegel, GR Kasaliwal, T Villmow, B Krause, A Göldel, P Pötschke. *Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in Polymer-Nanokompositen*. *Chemie Ingenieur Technik* **83** (2011): 767-781.
- [74] S Pegel, P Pötschke, G Petzold, I Alig, SM Dudkin, D Lellinger. *Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts*. *Polymer* **49** (2008): 974-984.
- [75] B Krause, M Ritschel, C Täschner, S Oswald, W Gruner, A Leonhardt, P Pötschke. *Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6. composites*. *Comp Sci Tech* **70** (2010): 151-160.
- [76] BK Satapathy, R Weidisch, P Pötschke, A Janke. *Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites*. *Comp Sci Tech* **67** (2007): 867-879.
- [77] M Ganß, BK Satapathy, M Thunga, R Weidisch, P Pötschke, D Jehnichen. *Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites*. *Acta Materialia* **56** (2008): 2247-2261.
- [78] T McNally, P Pötschke, P Halley, M Murphy, D Martin, SEJ Bell, GP Brennan, D Bein, P Lemoine, JP Quinn. *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*. *Polymer* **46** (2005): 8222-8232.
- [79] S Pujari, T Ramanathan, K Kasimatis, J Masuda, R Andrews, JM Torkelson, LC Brinson, WR Burghardt. *Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube Dispersions in Polypropylene: Melt Mixing Versus Solid-State Shear Pulverization*. *J Polym Sci B: Polym Phys* **47** (2009): 1426-1436.
- [80] D Bhattacharyya, S Fakirov, ed. *Synthetic Polymer-Polymer Composites*. Hanser-Verlag, 2012, Chapter 5, p. 145ff.
- [81] G Kasaliwal, A Göldel, P Pötschke. *Influence of Processing Conditions in Small-Scale Melt Mixing and Compression Molding on the Resistivity and Morphology of Polycarbonate-MWNT Composites*. *J Appl Polym Sci* **112** (2009): 3494-3509.
- [82] B Krause, P Pötschke, L Häußler. *Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites*. *Comp Sci Tech* **69** (2009): 1505-1515.
- [83] F Du, RC Scogna, W Zhou, S Brand, JE Fischer, KI Winey. *Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity*. *Macromolecules* **37** (2004): 9048-9055.
- [84] J Masuda, JM Torkelson. *Dispersion and Major Property Enhancements in Polymer/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites via Solid-State Shear Pulverization Followed by Melt Mixing*. *Macromolecules* **41** (2008): 5974-5977.
- [85] P Pötschke, M Abdel-Goad, I Alig, S Dudkin, D Lellinger. *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. *Polymer* **45** (2004): 8863-8870.

- [86] I Alig, T Skipa, D Lellinger, P Pötschke. *Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy*. Polymer **49** (2008): 3524-3532.
- [87] G Hu, C Zhao, S Zhang, M Yang, Z Wang. *Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes*. Polymer **47** (2006): 480-488.
- [88] P Pötschke, TD Fornes, DR Paul. *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*. Polymer **43** (2002): 3247-3255.
- [89] JB Bai, A Allaoui. *Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites - experimental investigation*. Composites A **34** (2003): 689-694.
- [90] SH Lee, EN Cho, SH Jeon, JR Youn. *Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers*. Carbon **45** (2007): 2810-2822.
- [91] M Mičušík, M Omastová, I Krupa, J Prokeš, P Pissis, E Logakis, C Pandis, P Pötschke, J Pionteck. *A Comparative Study on the Electrical and Mechanical Behaviour of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites Prepared by Diluting a Masterbatch With Various Types of Polypropylenes*. J Appl Poly Sci **113** (2009): 2536-2551.
- [92] S Abbasi, PJ Carreau, A Derdouri. *Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties*. Polymer **51** (2010): 922-935.
- [93] O Meincke, D Kaempfer, H Weickmann, C Friedrich, M Vathauer, H Warth. *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene*. Polymer **45** (2004): 739-748.
- [94] J Rösler, H Harders, M Bäker. *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Vieweg+Teubner Wiesbaden, 2008, 3. Auflage, S. 257ff.
- [108] MR Loos, I Manas-Zloczower. *Reinforcement Efficiency of Carbon Nanotubes – Myth and Reality*. Macromol Theory Simul **21** (2012): 130-137.
- [95] J Karger-Kocsis, S Fakirov. *Nano- and Micro-Mechanics of Polymer Blends and Composites*. Carl Hanser Verlag, München, 2009, S. 343ff.
- [96] O Lourie, HD Wagner. *Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy*. J Mater Res **13** (1998): 2418-2422.
- [97] SL Ruan, P Gao, XG Yang, TX Yu. *Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes*. Polymer **44** (2003): 5643-5654.
- [98] LS Schadler, SC Giannaris, PM Ajayan. *Load transfer in carbon nanotube epoxy composites*. Appl Phys Lett **73** (1998): 3842-3844.
- [99] PM Ajayan, LS Schadler, C Giannaris, A Rubio. *Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness*. Adv Mater **12** (2000): 750-753.
- [100] L Liu, HD Wagner. *Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes*. Comp Sci Tech **65** (2005): 1861-1868.
- [101] JH Park, SC Jana. *The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites*. Polymer **44** (2003): 2091-2100.
- [102] TS Chow. *The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers*. J Mater Sci **15** (1980): 1873-1888.

- [103] ET Thostenson, T-W Chou. *On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization*. J Phys D: Appl Phys **36** (2003): 573-582.
- [104] R. Guzmán de Villoria, A. Miravete. *Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites*. Acta Mat **55** (2007): 3025-3031.
- [105] V Mittal, ed. *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties*. Wiley-VCH Verlag, 2010, chapter 7. DOI: 10.1002/9783527629275.ch7
- [106] GW Ehrenstein. *Polymer Werkstoff: Struktur, Eigenschaften, Anwendung*. Hanser Verlag, 1999, 2. Auflage, S. 59ff und S. 237.
- [107] Webpage (Stand 14.04.2013):
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/andere/polypropylen/polypropylen.vlu.html>
- [108] K Oberbach, E Baur, S Brinkmann, E Schmachtenberg. Saechtling Kunststoff Taschenbuch. 29. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München Wien, 2004, S. 422ff.
- [109] R Androsch, ML Di Lorenzo, C Schick, B Wunderlich. *Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)*. Polymer **51** (2010): 4639-4662.
- [110] M Ganß, BK Satapathy, M Thunga, R Weidisch, P Pötschke, A Janke. *Temperature Dependence of Creep Behavior of PP-MWNT Nanocomposites*. Macromol Rapid Commun **28** (2007): 1624-1633.
- [111] Webpage (Stand 14.04.2013):
www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene
- [112] Webpage (Stand 14.04.2013):
www.borealisgroup.com/industry-solutions/advanced-packaging/rigid-packaging/housewares
- [113] D Bikiaris, A Vassiliou, K Chrissafis, KM Paraskevopoulos, A Jannakoudakis, A Docoslis. *Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene*. Poly Deg Stab **93** (2008): 952-967.
- [114] JMG Cowie, V Arrighi. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, 3rd Edition, S. 20, S. 279ff.
- [115] D Bikiaris. *Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites*. Materials **3** (2010): 2884-2946.
- [116] AR Bhattacharyya, TV Sreekumar, T Liu, S Kumar, LM Ericson, RH Hauge, RE Smalley. *Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite*. Polymer **44** (2003): 2373-2377.
- [117] C Zhang, XS Yi, H Yui, S Asai, M Sumita. *Selective location and double percolation of short carbon fiber filled polymer blends: high-density polyethylene/isotactic polypropylene*. Mater Lett **36** (1998): 186-190.
- [118] N Ning, S Fu, W Zhang, F Chen, K Wang, H Deng, Q Zhang, Q Fu. *Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization*. Prog Polym Sci **37** (2012): 1425-1455.
- [119] D Paukszta, J Garbarczyk, T Sterzynski. *Structure of polypropylene/polycarbonate blends crystallized under pressure*. Polymer **36** (1995): 1309-1313.
- [120] G Kalay, Z Zhong, P Allan, MJ Bevis. *The occurrence of the γ -phase in injection moulded polypropylene in relation to the processing conditions*. Polymer **37** (1996): 2077-2085.
- [121] K Mezghani, PJ Phillips. *The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ -form crystallized at 200 MPa*. Polymer **38** (1997): 5725-5733.

- [122] B Pukánszky, K Belina, A Rockenbauer, FHJ Maurer. *Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites*. Composites **25** (1994): 205-214.
- [123] J-W Housmans, M Gahleitner, GWM Peters, HEH Meijer. *Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene*. Polymer **50** (2009): 2304-2319.
- [124] K Mezghani, PJ Phillips. *The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene: III. The equilibrium melting point and the phase diagram*. Polymer **39** (1998): 3735-3744.
- [125] S Zhang, ML Minus, L Zhu, C-P Wong, S Kumar. *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer **49** (2008): 1356-1364.
- [126] V Causin, C Marega, A Marigo, G Ferrara, A Ferraro. *Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites*. Europ Polym J **42** (2006): 3153-3161.
- [127] SV Meille, PJ Phillips, K Mezghani, S Brckner. *Disorder in Isotactic Polypropylene Crystallized under High Pressure*. Macromolecules **29** (1996): 795-797.
- [128] E Perez, D Zucchi, MC Sacchi, F Forlini, A Bello. *Obtaining the γ phase in isotactic polypropylene: effect of catalyst system and crystallization conditions*. Polymer **40** (1999): 675-681.
- [129] Q Yuan, C Deshmane, TC Pesacreta, RDK Misra. *Nanoparticle effects on spherulitic structure and phase formation in polypropylene crystallized at moderately elevated pressures: The influence on fracture resistance*. Mater Sci Eng A **480** (2008): 181-188.
- [130] Y Hayashi, G Matsuba, Y Zhao, K Nishida, T Kanaya. *Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow*. Polymer **50** (2009): 2095-2103.
- [131] A Rozanski, B Monasse, E Szkudlarek, A Pawlak, E Piorkowska, A Galeski, JM Haudin. *Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite*. Europ Polym J **45** (2009): 88-101.
- [132] W Leelapornpisit, M-T Ton-That, F Perrin-Sarazin, KC Cole, J Denault, B Simard. *Effect of Carbon Nanotubes on the Crystallization and Properties of Polypropylene*. J Polym Sci B: Polym Phys **43** (2005): 2445-2453.
- [133] BP Grady, F Pompeo, RL Shambaugh, DE Resasco. *Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes*. J Phys Chem B **106** (2002): 5852-5858.
- [134] H Quan, Z-M Li, M-B Yang, R Huang. *On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites*. Comp Sci Tech **65** (2005): 999-1021.
- [135] S Zhang, ML Minus, L Zhu, CP Wong, S Kumar. *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer **49** (2008): 1356-1364.
- [136] Webpage (Stand 14.04.2013):
http://www.basic.lanxess.de/bac/de/products/maleic_anhydride
- [137] M Sclavons, V Carlier, B De Roover, P Franquinet, J Devaux, R Legras. *The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration*. J Appl Polym Sci **62** (1996): 1205-1210.
- [138] J Schultz, L Lavielle, A Carre, P Comien. *Surface properties and adhesion mechanisms of graft polypropylenes*. J Mater Sci **24** (1989): 4363-4369.
- [139] W Xu, G Liang, H Zhai, S Tang, G Hang, W-P Pan. *Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite*. Europ Polym J **39** (2003): 1467-1474.
- [140] DH Kim, PD Fasulo, WR Rodgers, DR Paul. *Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio*. Polymer **48** (2007): 5308-5323.

- [141] K Prashantha, J Soulestin, MF Lacrampe, M Claes, G Dupin, P Krawczak. *Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition*. Express Polym Lett **2** (2008): 735-745.
- [142] SH Jin, CH Kang, KH Yoon, DS Bang, Y-B Park. *Effect of compatibilizer on morphology, thermal, and rheological properties of polypropylene/functionalized multi-walled carbon nanotubes composites*. J Appl Polym Sci **111** (2009): 1028-1033.
- [143] D Wu, Y Sun, M Zhang. *Kinetics study on melt compounding of carbon nanotube/polypropylene nanocomposites*. J Polym Sci B: Polym Phys **47** (2009): 608-618.
- [144] Y Seo, J Kim, KU Kim, YC Kim. *Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene*. Polymer **41** (2000): 2639-2646.
- [145] persönliche Notiz auf Anfrage von Nanocyl S.A. erhalten
- [146] Produktdatenblatt der NANOCYLTM NC7000 einsehbar unter (Stand; März 2009): www.nanocyl.com
- [147] persönliche Mitteilung von Arkema auf Anfrage
- [148] Produktdatenblatt einsehbar unter (Stand September 2010): www.orevac.com/pdf/EN/products/technical_polymers/orevac/tds_18732.pdf
- [149] XPS-Messprotokoll, wie es von Dr. Simon (IPF Dresden) erhalten wurde.
- [150] IR-Messprotokoll, wie es von Frau Adam (IPF Dresden) erhalten wurde.
- [151] A Turner-Jones. *Development of the γ -crystal form in random copolymers of propylene and their analysis by DSC and x-ray methods*. Polymer **12** (1971): 487-508.
- [152] P-W Zhu, G Edward. *Studies of Injection-Moulded Isotactic Poly(propylene) by Synchrotron WAXD/SAXS: Effects of Nucleating Agent on Morphological Distribution*. Macromol Mater Eng **288** (2003): 301-311.
- [153] JP Trotignon, JL Lebrun, J Verdu. *Crystalline polymorphism and orientation in injection-moulded polypropylene*. Plastics Rubber Process Appl **2** (1982): 247-251.
- [154] R Jenkins, RL Snyder. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc., 1996, S. 89ff.
- [155] B Krause, R Boldt, P Pötschke. *A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing*. Carbon **49** (2011): 1243-1247.
- [156] D Stauffer, A Aharony. *Introduction in percolation theory*. Taylor and Francis: London, 1994.
- [157] D Blond, V Barron, M Ruether, KP Ryan, V Nicolosi, WJ Blau, JN Coleman. *Enhancement of Modulus, Strength, and Toughness in Poly(methyl methacrylate)-Based Composites by the Incorporation of Poly(methyl methacrylate)-Functionalized Nanotubes*. Adv Funct Mater **16** (2006): 1608-1614.
- [158] S-M Yuen, C-C M Ma, Y-Y Lin, H-C Kuan. *Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite*. Comp Sci Tech **67** (2007): 2564-2573.
- [159] K Menzer, B Krause, R Boldt, B Kretzschmar, R Weidisch, P Pötschke. *Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites*. Comp Sci Tech **71** (2011): 1936-1943.
- [160] interne Notiz: Daten von Nanocyl auf Anfrage im Rahmen dieser Untersuchungen erhalten.

- [161] EF Antunes, AO Lobo, EJ Corat, VJ Trava-Airoldi, AA Martin, C Veríssimo. *Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation*. Carbon **44** (2006): 2202-2211.
- [162] W Zou, Z Du, Y Liu, X Yang, H Li, C Zhang. *Functionalization of MWNTs using polyacryloyl chloride and the properties of CNT-epoxy matrix nanocomposites*. Comp Sci Tech **68** (2008): 3259-3264.
- [163] W Chidawanyika, T Nyokong. *Characterization of amine-functionalized single-walled carbon nanotube-low symmetry phthalocyanine conjugates*. Carbon **48** (2010): 2831-2838.
- [164] B Schrader. *Raman / Infrared Atlas of Organic Compounds*. VCH-Verlag, 2. Edition, 1989.
- [165] T Sainsbury, D Fitzmaurice. *Templated Assembly of Semiconductor and Insulator Nanoparticles at the Surface of covalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes*. Chem Mater **16** (2004): 3780-3790.
- [166] J Shen, W Huang, L Wu, Y Hu, M Ye. *The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites*. Comp Sci Tech **67** (2007): 3041-3050.
- [167] YT Sung, MS Han, KH Song, JW Jung, HS Lee, CK Kum, J Joo, WN Kim. *Rheological and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites*. Polymer **47** (2006): 4434-4439.
- [168] H Yamada, I Manas-Zloczower, DL Feke. *Influence of matrix infiltration on the dispersion kinetics of carbon black agglomerates*. Powder Technol **92** (1997): 163-169.
- [169] Produktinformation (Stand 14.04.2013):
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427845?lang=de®ion=DE>
- [170] Produktinformation (Stand 14.04.2013):
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/426512?lang=de®ion=DE>
- [171] Die TGA-Daten wurden persönlich von Herrn Dr.-Ing. M. Ganß zur Verfügung gestellt.
- [172] A Boger, B Heise, C Troll, O Marti, B Rieger. *Orientation of the α - and γ -modification of elastic polypropylene at uniaxial stretching*. Europ Polym J **43** (2007): 3573-3586.
- [173] K Menzer. *Untersuchung der Grenzfläche zwischen Kohlenstoffnanoröhren und Polymeren*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2008; S. 32.
- [174] K Mezghani, PJ Phillips. *The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene: III. The equilibrium melting point and the phase diagram*. Polymer **39** (1998): 3735-3744.
- [175] K Prashantha, J Soulestin, MF Lacrampe, P Krawczak, G Dupin, M Claes. *Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties*. Comp Sci Tech **69** (2009): 1756-1763.
- [176] CA Martin, JKW Sandler, MSP Shaffer, M-K Schwarz, W Bauhofer, K Schulte, AH Windle. *Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites*. Comp Sci Tech **64** (2004): 2309-2316.
- [177] J Liu, D Cao, L Zhang. *Molecular Dynamics Study on Nanoparticle Diffusion in Polymer Melts: A Test of the Stokes-Einstein Law*. J Phys Chem C **112** (2008): 6653-6661.
- [178] Q Zia, D Tranchida, R Androsch. *Effect of crystal habit and superstructure on modulus of elasticity of isotactic polypropylene by AFM nanoindentation*. J Mater Sci **47** (2012): 3040-3045.
- [179] SP Bao, SC Tjong. *Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature*. Mater Sci Eng A **485** (2008): 508-516.

- [180] MA López Manchado, L Valentini, J Biagiotti, JM Kenny. *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*. Carbon **43** (2005): 1499-1505.
- [181] AA Koval'chuk, VG Shevchenko, AN Shchegolikhin, PM Nedorezova, AN Klyamkina, AM Aladyshev. *Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites*. Macromolecules **41** (2008): 7536-7542.
- [182] MSP Shaffer, AH Windle. *Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites*. Adv Mater **11** (1999): 937-941.
- [183] SN Goyanes, PG König, JD Marconi. *Dynamic Mechanical Analysis of Particulate-Filled Epoxy Resin*. J Appl Polym Sci **88** (2003): 883-892.
- [184] BJ Ash, RW Siegel, LS Schadler. *Glass-Transition Temperature Behavior of Alumina/PMMA Nanocomposites*. J Polym Sci B **42** (2004): 4371-4383.
- [185] A Costantino, V Pettarin, J Viana, A Pontes, A Pouzada, P Frontini. *Microstructure of PP/clay nanocomposites produced by shear induced injection moulding*. Proc Mater Sci **1** (2012): 34-43.
- [186] B Yalcin, D Valladares, M Cakmak. *Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites*. Polymer **44** (2003): 6913-6925.
- [187] YC Chua, L Chen, X Lu. *Oriented clay-induced anisotropic crystalline morphology in poly(ethylene naphthalate)/clay nanocomposites and its impact on mechanical properties*. Composites Part A **40** (2009): 423-430.
- [188] JKW Sandler, S Pegel, M Cadek, F Gojny, M van Es, J Lohmar, WJ Blau, K Schulte, AH Windle, MSP Shaffer. *A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres*. Polymer **45** (2004): 2001-2015.
- [189] R Andrews, D Jacques, M Minot, T Rantell. *Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing*. Macromol Mater Eng **287** (2002): 395-403.
- [190] P Pötschke, H Brünig, A Janke, D Fischer, D Jehnichen. *Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning*. Polymer **46** (2005): 10355-10363.

Verzeichnis der verwendeten Symbole und häufig auftretender Abkürzungen

A_A	Agglomeratflächenanteil
C	Kohlenstoff
CNT(s)	Kohlenstoffnanoröhre(n)
ΔH_m	Schmelzenthalpie
d_α	α -Kristallitgröße
d_γ	γ -Kristallitgröße
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Kalorimetrie
$\epsilon_{(110)}^\alpha$	Kristallitorientierung der α -Phase bezogen auf die (110)-Netzebenenschar
ϵ_B	Bruchdehnung
$\epsilon_{Aggl.}^*$	Orientierung der MWCNT-Agglomerate
ϵ_Y	Streckgrenze
E_c	E-Modul des Komposites
E_f	E-Modul des Füllstoffes
E_m	E-Modul des Matrixpolymers
G_γ	Anteil an γ -Phase
Gew. %	Gewichtsprozent
iPP	isotaktisches Polypropylen
MSA	Maleinsäureanhydrid
MWCNT(s)	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre(n)
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
p_c	Elektrische Perkolationsschwelle
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
σ_Y	Streckspannung
σ_B	Bruchspannung
SWCNT(s)	einwandige Kohlenstoffnanoröhre(n)
T_c	Kristallisationstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_m	Schmelztemperatur
T_{onset}	Degradationstemperatur
Vol. %	Volumenprozent
WAXD	Weitwinkelröntgendiffraktometrie
W_B	normierte Brucharbeit
X_c	Kristallinitätsgrad

Anhang

Betreffs Raman-Spektroskopie zur Ermittlung der Defektdichte der pulverförmigen MWCNT-Materialien:

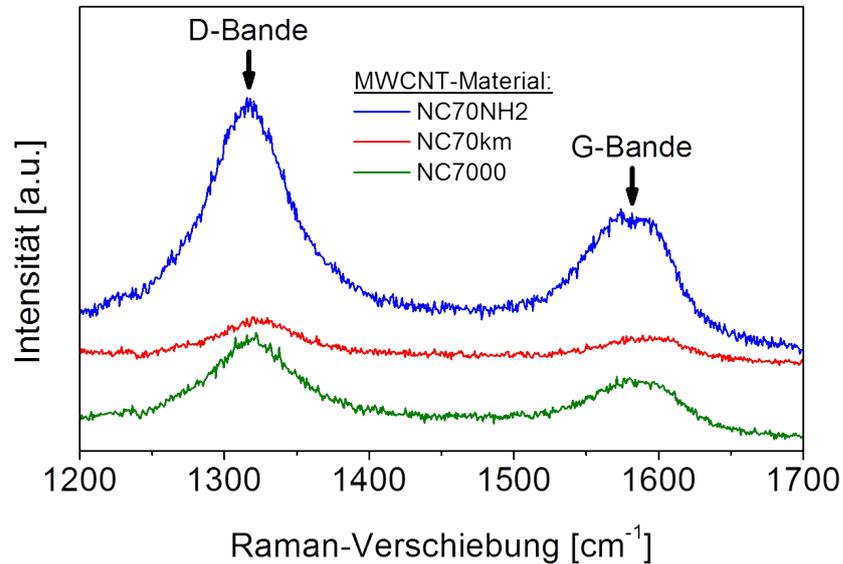


Abbildung A1: D- und G-Bande in den Raman-Spektren aufgenommen an den pulverförmigen MWCNT-Materialien.

Betreffs IR-Spektroskopie an den pulverförmigen MWCNT-Materialien zum Nachweis funktioneller Gruppen an der MWCNT-Oberfläche:

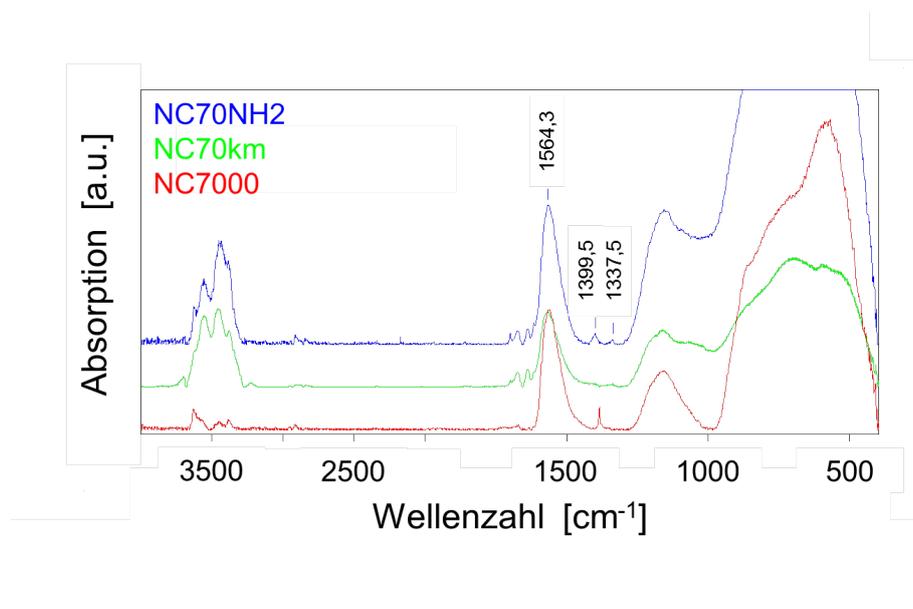


Abbildung A2: D- und G-Bande in den Raman-Spektren aufgenommen an den pulverförmigen MWCNT-Materialien.

Betreffs der FTIR-Spektren zur Überprüfung der kovalenten Anbindung von iPP-MSA-Ketten an NH₂-funktionalisierte MWCNTs:

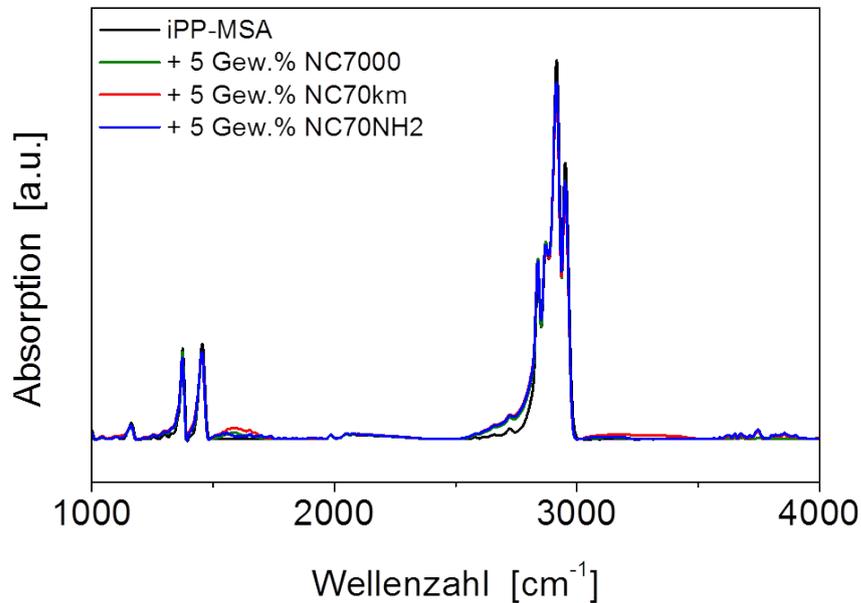


Abbildung A3: FTIR-Spektren gemessen an iPP-MSA/MWCNT-Kompositen gefüllt mit 5 Gew.% NC7000, NC70km oder NC70NH₂ zur Überprüfung der kovalenten Bindung zwischen MSA/NH₂.

Betreffs der aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven des heißgepressten iPP-MSAs und der heißgepressten iPP-MSA/MWCNT-Komposite ermittelten Streckgrenze und Bruchspannungen:

Tabelle A1: Streckgrenze und Bruchspannung der mittels uniaxialem Zugversuch untersuchten heißgepressten iPP-MSA/MWCNT-Komposite und des reinen iPP-MSAs für die beiden Heißpresstemperaturen 220 und 260 °C.

	Heißpresstemperatur [°C]	Streckgrenze ϵ_Y [%]	Bruchspannung σ_B [MPa]
iPP-MSA	220	7,56±0,23	35,90±1,04
	260	7,62±0,39	35,27±2,34
+ 0,5 Gew.% NC7000	220	7,68±0,08	29,01±2,14
	260	7,37±0,14	29,70±1,45
+ 5 Gew.% NC7000	220	7,34±0,05	15,82±9,56
	260	7,60±0,30	10,11±6,74
+ 0,5 Gew.% NC70km	220	7,74±0,09	34,77±2,18
	260	7,66±0,31	35,07±1,63
+ 5 Gew.% NC70km	220	7,44±0,13	33,40±1,40
	260	7,66±0,31	35,07±1,63
+ 0,5 Gew.% NC70NH ₂	220	7,45±0,17	33,03±2,53
	260	7,79±0,36	35,03±0,97
+ 5 Gew.% NC70NH ₂	220	7,60±0,19	33,43±1,27
	260	7,59±0,17	34,67±0,12

Betreffs der WAXD-Pattern der spritzgegossenen iPP-MSA/MWCNT-Komposite:

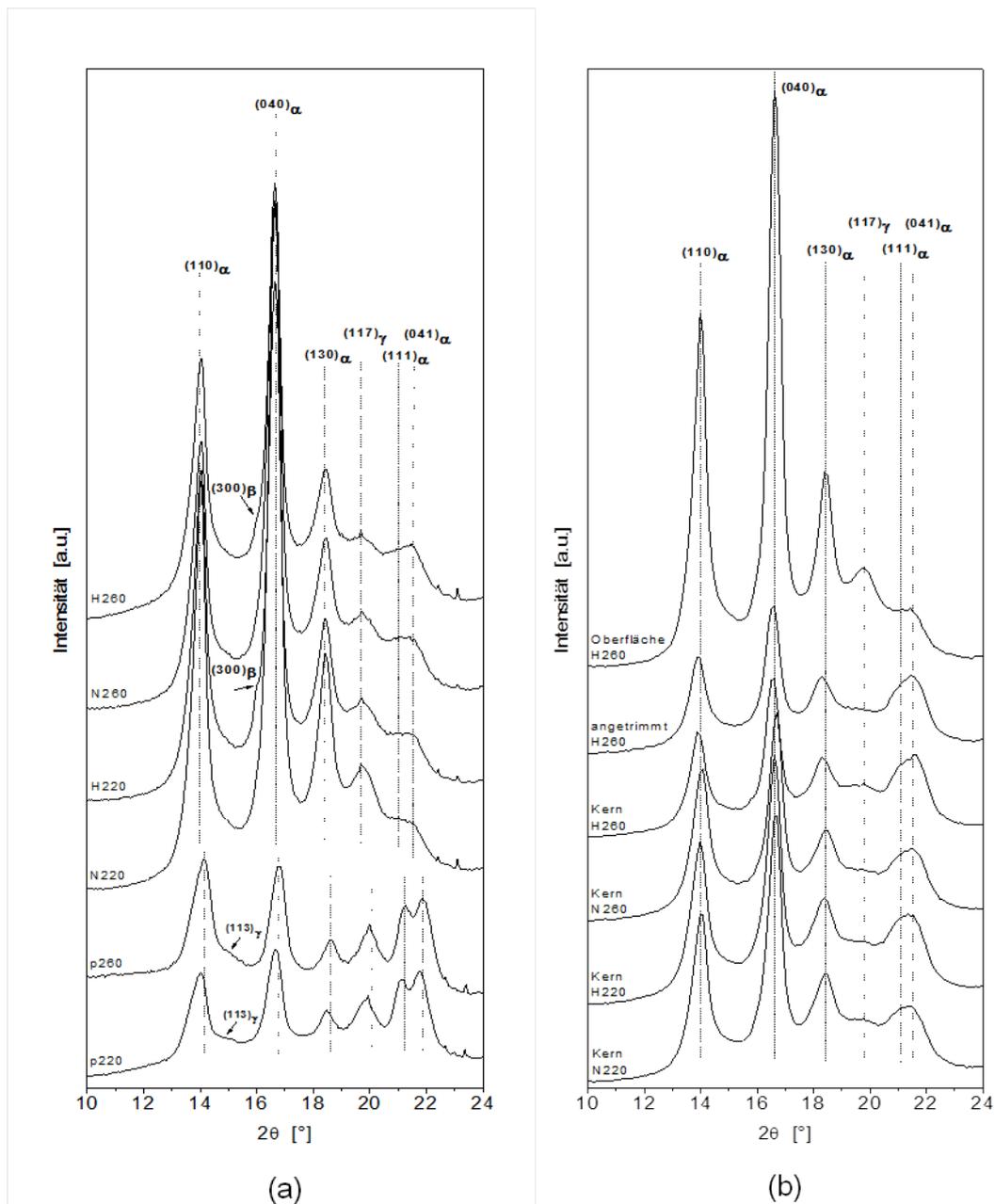


Abbildung A4: (a) WAXD-Pattern aufgenommen an der Oberfläche der heißgepressten sowie spritzgegossenen Proben des reinen iPP-MSAs und (b) im Kernbereich der spritzgegossenen reinen iPP-MSA-Proben. In (b) sind zum Vergleich noch die WAXD-Pattern der Oberflächenschicht und einer angetrimmten Probe spritzgegossen bei 260 °C und $v_{SG}=60$ mm/s dargestellt. Die WAXD-Messungen erfolgten stets in Spritzgussrichtung.

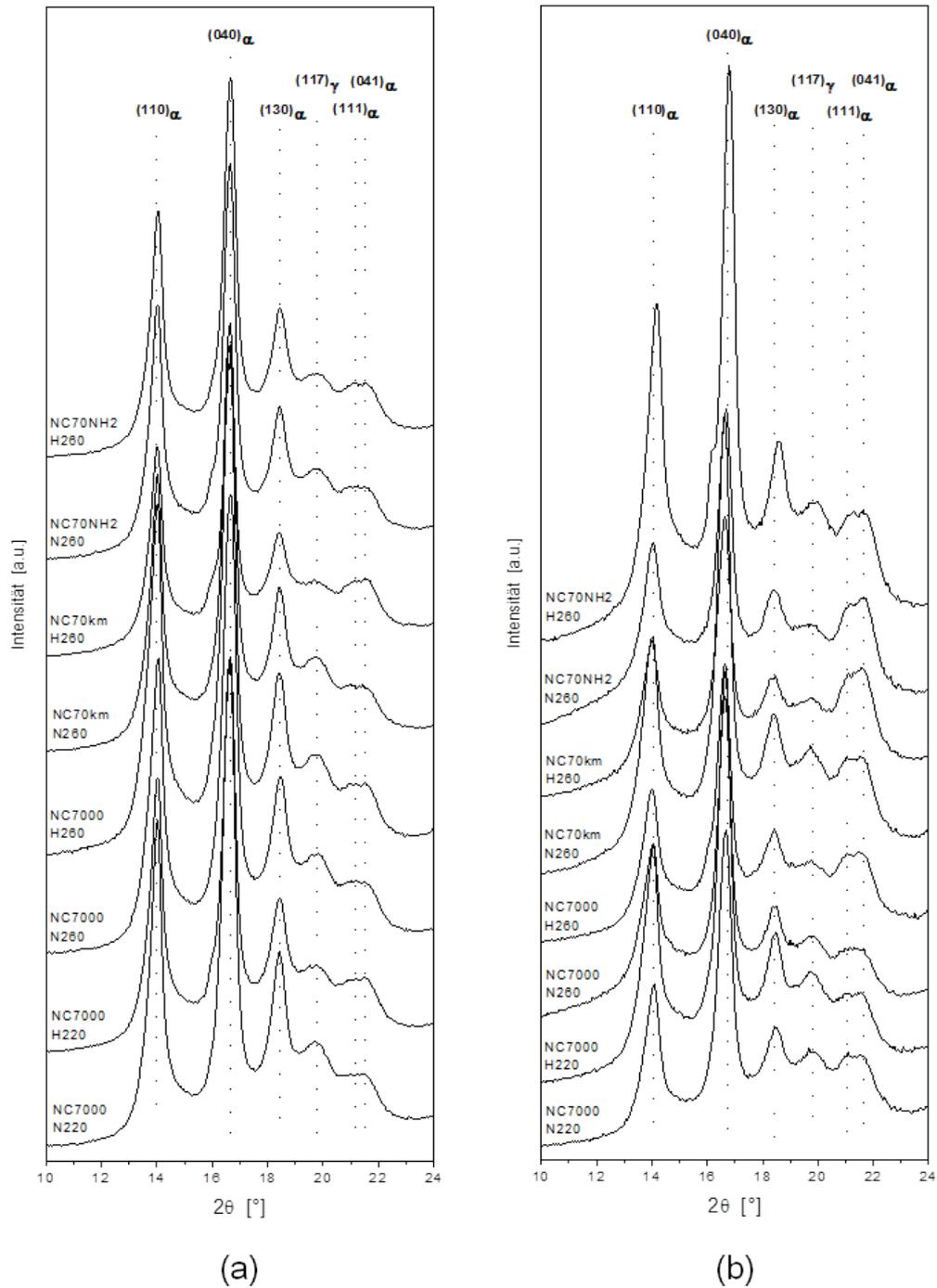


Abbildung A5: WAXD-Pattern der mit 5 Gew.% MWCNTs gefüllten Composite aufgenommen in Spritzgussrichtung für (a) die Oberfläche und (b) die Kernbereiche der Spritzgussplatten.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie an der FSU Jena sowie nach dem Umzug unserer Arbeitsgruppe nach Halle am Institut für Chemie an der MLU Halle-Wittenberg und am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM von Oktober 2008 bis März 2013.

Die Danksagung gilt all denjenigen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Insbesondere danke ich, an dieser Stelle leider posthum, meinem viel zu früh und unverhofft verstorbenem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Roland Weidisch, für die Freiheiten und das Vertrauen während der Durchführung der Arbeit als auch für seine fachlichen Ratschläge.

Für wertvolle Hinweise bei der Erstellung des Manuskriptes sowie die Übernahme der Betreuung der Arbeit und der Rolle als Gutachter danke ich dem Direktor des Fraunhofer-Institutes für Werkstoffmechanik IWM (IWM Halle) Herrn Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Mario Beiner (IWM Halle) für die gewährten Freiräume während der Fertigstellung der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Gert Heinrich vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF Dresden) danke ich für die Bereitschaft meine Arbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Petra Pötschke vom IPF Dresden.

Ihr persönliches Engagement bei der Betreuung und die vielen fachlichen Diskussionen im Verlauf der Arbeit waren meiner Entwicklung und Erziehung zum wissenschaftlichen Denken und Arbeiten unschätzbar förderlich. Ebenso möchte ich mich bei ihr für die herzliche Aufnahme in ihre Gruppe bedanken, die mir eine zweite Doktorandenheimat geworden ist.

Weiterhin danke ich allen Kollegen, die ich auf meinem bisherigen wissenschaftlichen Weg in Jena, Dresden und Halle kennen gelernt habe und von ihnen lernen durfte.

Hier seien insbesondere Frau Dr. Beate Krause, Frau Manuela Heber, Herr Michael Müller und Frau Marén Gültner genannt (AG von Frau Dr. Petra Pötschke, IPF Dresden).

Ebenfalls vom IPF Dresden sind Herr Dr. Frank Simon, Herr Bernd Kretzschmar, Frau Regine Boldt und Frau Liane Häußler, denen ich für viele Messungen, die Bereitstellung von Proben und Ergebnissen sowie für fachliche Ratschläge danke.

Bei Frau Gabriele Born und Herrn Dr. Harald Mutschke vom Lehrstuhl für Astrophysik der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der FSU Jena möchte ich mich herzlich für die Überlassung des Raman-Spektrometers sowie die frühmorgentlichen Teestunden und interessanten Gesprächsausflüge in die Welt der experimentellen Astrophysik bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank Mariell Buttke (IWM Halle) für ihre Hilfe bei der Literaturbeschaffung, was mir eine große Erleichterung war.

Für sein Interesse an meinen Untersuchungen und die Möglichkeit WAXD-Messungen durchzuführen möchte ich Jens Balko aus der AG von Herrn Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht an der MLU Halle-Wittenberg danken.

Bei Herrn Dr.-Ing. Martin Ganß möchte ich mich für all die zahlreichen fachlichen sowie philosophischen Gespräche mit und ohne Glas und mit und ohne Karten in der Hand bedanken. Seine stete Hilfsbereitschaft und sein Interesse an der Thematik auch über seine Zeit in unserer Gruppe hinaus, seine Anregungen zum Wechsel der Blickrichtung als auch das gemeinsame Ersinnen freigeistlicher Thesen und wissenschaftlicher Ideen sind mir vertraute gedankliche Begleiter gewesen.

Maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit hat auch meine Familie; ich danke euch für die Ermöglichung meines Studiums, eure unvoreingenommene Unterstützung, die vielen Unternehmungen und die Heimatkurzurlaube während der kreativen Schaffensphase. Danke.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Liebsten und engsten Freunden für ALLES vor, während und nach dieser Arbeit bedanken, was das Leben so facettenreich und interessant macht.

In diesem Sinn: "Arrange whatever pieces come your way" (Virginia Woolf).

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Katharina C. Menzer, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der im Literaturverzeichnis zitierten Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht und mich auch nicht mit einer anderen Arbeit erfolglos um den Doktorgrad beworben habe.

Halle (Saale), den 16.04.2013

Katharina C. Menzer

Lebenslauf**Persönliche Daten**

Name: Katharina C. Menzer
Staatsangehörigkeit: deutsch
Wohnhaft in: Halle (Saale)

Beruflicher Werdegang

seit 04/2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für
Werkstoffmechanik IWM Halle, GF Polymeranwendungen
06/2012 - 12/2012 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie,
AG Mikro- und Nanostrukturbasierte Polymerverbund-
werkstoffe bei Prof. Dr.-Ing. Roland Weidisch
10/2008 – 03/2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Friedrich-Schiller-
Universität Jena, Institut für Materialwissenschaft und
Werkstofftechnologie, AG Mechanik der funktionellen
Materialien bei Prof. Dr.-Ing. Roland Weidisch

Studium

10/2002 - 09/2008 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Physikalisch
Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität
Jena mit Abschluss Dipl.-Ing.
09/2005 - 09/2006 Studium an der Universitat Autònoma de Barcelona,
Catalunya, España

Schulausbildung

09/1994 - 06/2002 Abitur am Carl-Zeiss-Gymnasium in Jena
09/1990 - 08/1994 Grundschule in Jena

Veröffentlichungen

2013

K Menzer, B Krause, R Boldt, B Kretschmar, P Pötschke.

Effect of the structure of MWCNT primary agglomerates on the mechanical behaviour of isotactic polypropylene-based/MWCNT composites.

In Vorbereitung. **Fachartikel.**

K Menzer, B Krause, R Boldt, B Kretschmar, P Pötschke.

Morphological and mechanical investigations on isotactic polypropylene/MWCNT composites processed under different compression and injection molding conditions.

Vortrag, 29th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Nürnberg, Deutschland, 15.-19. Juli 2013.

2012

K Menzer, B Krause, R Boldt, B Kretschmar, R Weidisch, P Pötschke.

Rheological and electrical percolation behaviour of ball milled multiwalled carbon nanotubes in isotactic polypropylene.

Vortrag, Polymeric Materials 2012, Halle (Saale), Deutschland, 12.-14. September 2012.

2011

K Menzer, B Krause, R Boldt, B Kretschmar, R Weidisch, P Pötschke.

Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites.

Comp Sci Tech 71 (2011): 1936-1943. **Fachartikel.**

K Menzer, B Krause, R Boldt, P Pötschke, Q Zia, R Weidisch.

Mechanical behaviour and electrical conductivity of isotactic polypropylene-based composites melt-mixed with long, ball-milled and amino-functionalized MWCNT.

Poster, 5th Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers, Dresden, Deutschland, 29. Mai-1. Juni 2011.

2010

K Menzer, R Weidisch, B Kretschmar, B Krause, P Pötschke.

Morphology and fracture behaviour of polypropylene-based nanocomposites with multiwalled carbon nanotubes of different average lengths.

Poster, Polymeric Materials 2010, Halle (Saale), Deutschland, 15.-17. September 2010.

K Menzer, R Weidisch, B Kretschmar, P Pötschke.

Influence of mechanically milled multiwalled carbon nanotubes on the morphological, rheological and electrical properties of their polypropylene-based nanocomposites.

Poster, 454. Heraeus-Seminar, Bad Honnef, Deutschland, 28.-31. März 2010.