

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20718 N

Thema

Herstellung von Graphen- und CNT- basierten Polyamid 6-Kompositen mittels reaktiver Extrusion

Berichtszeitraum

01.05.2019 bis 30.04.2021

Forschungsvereinigung

Kunststoffverarbeitung

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen e.V.
(gemeinnützig)

Seffenter Weg 201

D-52074 Aachen

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

KURZZUSAMMENFASSUNG

Viele Branchen fordern Kunststoffe mit sehr hohen Steifigkeiten sowie Festigkeiten bei geringer Dichte. Daher werden zunehmend Nanofüllstoffe, wie beispielsweise Graphen oder Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), genutzt, die wegen ihrer großen Füllstoff-Polymer-Interaktionsfläche selbst bei geringen Füllstoffanteilen deutliche Eigenschaftsverbesserungen ermöglichen. Im Labormaßstab führen bereits geringe Füllstoffanteile zu einer überproportionalen Steigerung der Festigkeiten des Compounds. Forschungsseitig hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Herstellung von Graphen- bzw. CNT-basierten Compounds im Industriemaßstab keine ausreichende Dispergierungsgüte der Nanofüllstoffe erzielt wird [HP12, HA17]. Daher konnten auch keine überproportionalen Steigerungen der Festigkeiten des Compounds erreicht werden.

Um die Güte der Dispergierung zu erhöhen, wurde in diesem Forschungsvorhaben eine Verfahrenstechnik zur Herstellung Graphen- und CNT-basierter Kunststoffcompounds mittels reaktiver Extrusion in Kombination mit einer vorgeschalteten Ultraschallbehandlung entwickelt. Bei der reaktiven Extrusion wird das Polymer ausgehend vom Monomer im Doppelschneckenextruder (DSE) synthetisiert, bevor es zum Compound weiterverarbeitet wird. Neben der Dispergierung der Nanofüllstoffe spielt die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des Materialverbundes ebenfalls eine wichtige Rolle. Zur Steigerung der Kompatibilität wurde Styrol-Maleinsäureanhydrid (SMA) als Haftvermittler eingesetzt.

Innerhalb des Forschungsvorhaben wurde gezeigt, dass auch durch die vorgeschaltete Ultraschallbehandlung die Dispergierung der eingesetzten Nanofüllstoffe im niedrig viskosen Monomer nicht signifikant verbessert werden kann. Allerdings kann durch den Einsatz von SMA eine erhöhte Anbindung der Kohlenstoff-basierten Füllstoffe an die Polyamid-Matrix erzielt werden, was zu einer Festigkeitssteigerung führt.

VORWORT UND DANK

Die nachfolgend beschriebenen und erläuterten Untersuchungen wurden im Rahmen des IGF-Vorhabens 20718 N der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der vorliegende Bericht ist der Schlussbericht des Forschungsvorhabens.

Ein wesentlicher Teil der Ergebnisse wurde von Tobias Horn, M.Sc., erarbeitet und teilweise von Studierenden der RWTH Aachen in Form von studentischen Arbeiten niedergelegt. Eine Kurzfassung von jeder dieser Arbeiten befindet sich im Anhang. Diese Arbeiten sind nicht zur Veröffentlichung vorgesehen, können aber in der Bibliothek des Instituts für Kunststoffverarbeitung eingesehen werden. Eine Gesamtdarstellung des Themenkreises, zu dem dieses Forschungsvorhaben gehört, wird in einem technisch-wissenschaftlichen Bericht des Instituts für Kunststoffverarbeitung nach Abschluss der Arbeiten erfolgen.

Dem Deutschen Bundestag, dem BMWi und der AiF-Mitgliedsvereinigung "Kunststoffverarbeitung" gilt unser Dank. Darüber hinaus gilt unser Dank allen Firmen, die durch Bereitstellung von Kunststoffen, Maschinen und sonstigen Sachmitteln dieses Forschungsvorhaben unterstützt haben.

Danken möchten wir auch den Mitarbeitern der Fachbeiratsgruppe „Extrusion“ sowie den Teilnehmern der projektbegleitenden Ausschüsse, die durch Rat und Tat die Untersuchungen unterstützt haben.

1	ABSTRACT	1
2	ZUSAMMENFASSUNG	2
3	EINLEITUNG	4
4	STAND DER FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG	6
4.1	Einsatz von Nanofüllstoffen in der Compoundierung.....	6
4.2	Reaktive Extrusion von PA6.....	8
4.3	Flüssigphasenexfolierung.....	10
4.4	Chemische Kopplung	12
5	ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSWEG	14
6	ANALYSE DER EINFLÜSSE DURCH DIE PROZESSPARAMETER INNERHALB DER REAKTIVEN EXTRUSION AUF DIE COMPOUNDEIGENSCHAFTEN	15
6.1	Versuchsaufbau	15
6.2	Versuchsplan.....	16
6.3	V Versuchsergebnisse	18
6.4	Zwischenfazit	20
7	UNTERSUCHUNGEN ZUR EXFOLIATION UND DISPERGIERUNG VON NANOFÜLLSTOFFEN MITTELS ULTRASCHALL	21
7.1	Versuchsplan.....	21
7.2	V Versuchsergebnisse	23
7.3	Zwischenfazit	24
8	UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON LÖSEMittel AUF DIE DISPERGIERUNG DER NANOFÜLLSTOFFE.....	25
8.1	Versuchsplan.....	25
8.2	Ergebnisse	26
8.3	Zwischenfazit	28
9	ANALYSE DER SYNERGIEEFFEKTE BEI DER KOMBINATION VON NANOFÜLLSTOFFEN UND CF	30
9.1	Versuchsplan.....	30
9.2	Ergebnisse	31
9.3	Zwischenfazit	33
10	UNTERSUCHUNG DER KOMPATIBILITÄT ZWISCHEN GRAPHEN UND PA6 DURCH SMA34	
10.1	Versuchsplan.....	34
10.2	Ergebnisse	35
10.3	Zwischenfazit	36
11	FAZIT UND AUSBLICK	37

12	EINSATZ VON GERÄTEN UND WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEM PERSONAL	39
13	WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR KMU.....	40
13.1	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	40
13.2	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende..	41
14	ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT	42
14.1	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	42
14.2	Nach der Laufzeit geplante Transfermaßnahmen.....	44
15	EINSCHÄTZUNG DER REALISIERBARKEIT DES VORGESCHLAGENEN UND AKTUALISIERTEN TRANSFERKONZEPTE.....	45
16	NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER DURCHGEFÜHRTEN ARBEITEN	46
17	ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, INDIZES.....	47
17.1	Abkürzungen	47
17.2	Formelzeichen.....	47
17.3	Indizes.....	47
18	LITERATUR.....	48
19	ANHANG.....	54
19.1	Kurzzusammenfassung der durchgeführten Masterarbeit (F. Bender).....	54
19.2	Kurzzusammenfassung der durchgeführten Bachelorarbeit (H. Schleef)	54

1 ABSTRACT

Nanofüllstoffe zeichnen sich durch außergewöhnliche mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften aus und können als funktionelle Füllstoffe in Kunststoffen eingesetzt werden. Allerdings kann bisher keine ausreichende Dispergierung der Nanofüllstoffe im industriellen Maßstab erreicht werden, wodurch der Transfer in technischen Anwendungen verhindert wird. Um die Dispergierung der Nanofüllstoffe zu verbessern, kam im Rahmen dieses Forschungsvorhaben die reaktive Extrusion von Polyamid 6 zum Einsatz. Die Nanofüllstoffe (Graphen, CNT) wurden mittels einer Ultraschallbehandlung zunächst im Monomer dispergiert, jedoch wird keine ausreichende Dispergierungshomogenität der Nanofüllstoffe im Compound erreicht. Durch die Zugabe von Styrol-Maleinsäureanhydrid (SMA) wird eine Anbindungsverbesserung von Graphenen und Carbonfasern (CF) an die Polyamid-Matrix erzielt, wodurch ein Compound mit verbesserten mechanischen Festigkeiten resultiert.

2 ZUSAMMENFASSUNG

Deskriptoren: Doppelschneckenextruder, Füllstoffe, Kohlenstofffaser, mechanische Eigenschaften, Polymerisation, Prozessanalyse, Schlagbiegeversuch, Zugversuch

Schlagworte: Dispergierung, Exfolierung, Funktionalisierung, Nanofüllstoffe, Reaktive Extrusion

Um den steigenden Materialanforderungen an die Kunststoffe im Bereich technischer Anwendungen (z.B. Automobilbranche) gerecht zu werden, kommen vermehrt funktionelle Füllstoffe zum Einsatz. Durch die Einarbeitung von verstärkenden Füllstoffen beispielsweise in ein Polyamid 6 (PA6) wird u.a. die Festigkeit des Compounds gesteigert. Neben den Grundeigenschaften des Füllstoffs sind auch die Dispergierung und Anbindung an den Kunststoff sowie die Interaktion mit anderen Füllstoffen für die resultierenden Eigenschaften relevant. Beispielsweise ist Graphen ein Material, das seit seiner Entdeckung 2004 aufgrund seiner herausragenden Steifigkeiten, Festigkeiten sowie elektrischen als auch thermischen Leitfähigkeit als Füllstoff untersucht wird [AAV+12]. Zur Ausnutzung dieses Potenzials als funktioneller Füllstoff in einer Kunststoffmatrix sollten die Nanopartikel möglichst einlagig und homogen verteilt vorliegen.

In den IGF-Forschungsvorhaben 16286 [HP12] und 141 EBG [HA17] wurde die Einarbeitung der funktionellen Füllstoffe Graphen bzw. CNT in eine thermoplastische Matrix mithilfe eines DSE im Technikumsmaßstab untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass auch bei optimierten Prozessparametern Nanofüllstoff-Agglomerate im Compound verbleiben [HP12].

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es daher, eine verbesserte Dispergierung bzw. eine Exfolierung der Nanofüllstoff-Agglomerate zu erreichen. Dafür wurde der Prozess der reaktiven Extrusion genutzt, wodurch die Einarbeitung der Nanofüllstoffe nicht in der hochviskosen Polymer- sondern in der niedrigviskosen Monomerphase erfolgte. Die Untersuchungen zeigen jedoch, dass keine signifikante Verbesserung der Dispergierung der Nanofüllstoffe auch bei Variation der Prozessparameter bei der Aufbereitung mittels DSE erzielt wird.

Daher wurde eine vorgeschaltete Ultraschallbehandlung der Nanofüllstoff-Monomer-Mischung eingesetzt. Unter anderem wurden in den Versuchen Variationen der Beschallungszeiten und der -intensitäten untersucht. Die resultierenden Unterschiede in der Dispergierung der Nanofüllstoffe sind jedoch im Vergleich zur konventionellen Zugabe reichen nicht aus, um die angestrebten Ziele des Forschungsvorhabens zu erreichen.

In einer weiteren Versuchsreihe kamen daher verschiedene Lösungsmittel (u.a. Nyrim Additiv 6 Plus) zur Verbesserung des Dispergierungseffektes durch die Ultraschallbehandlung

durch eine Anpassung der Oberflächenspannung zum Einsatz. Durch den Lösemittelzusatz wurde die Dispergierung der Nanofüllstoffe leicht verbessert, aber gleichzeitig wurde der Prozess der reaktiven Extrusion verändert, wodurch diese Compounds reduzierte Zugfestigkeiten aufweisen.

Als ein weiterer Ansatz zur Homogenisierung der Nanofüllstoffe in der Kunststoffmatrix wurden CF mit in das Compound eingearbeitet. Hierdurch sollte eine verbesserte Füllstoffverteilung der Graphene im gesamten Material durch eine Erhöhung der Scherenergieträge erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich die Dispergierungsgüte des Nanofüllstoffs durch die Kombination der beiden Füllstoffe nicht steigert.

Die reaktive Extrusion wurde in diesem Forschungsvorhaben ebenfalls verwendet, um die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix durch die in-situ Polymerisation zu steigern. Dafür wurde zusätzlich SMA eingesetzt, welches mit dem PA6 kovalente Bindungen eingehen kann. Weiterhin kann das SMA eine verbesserte Anbindung an die Graphene ermöglichen und dient demnach als Haftvermittler. Die Compounds mit SMA zeigen unter anderem eine verbesserte Bruchdehnung: Beispielsweise weist ein Compound aus PA6 und 3 Gew.-% Graphen (ohne SMA) eine Bruchdehnung von $3,5 \pm 0,1 \%$ auf. Durch den Zusatz von 2 Gew.-% SMA erhöht sich die Bruchdehnung auf $11,2 \pm 2,5 \%$. Ein Erklärungsansatz ist, dass eine Copolymerisation zwischen dem SMA und dem PA6 stattfindet, wodurch eine verbesserte Kompatibilität zwischen den Kohlenstoff basierten Füllstoffen und der PA6-Matrix vorliegt. Dieser Aspekt könnte zukünftig Möglichkeiten einer Füllstoffreduzierung bei gleichbleibenden mechanischen und antistatischen Eigenschaften in Compounds bieten.

3 EINLEITUNG

Polyamid 6 (PA6) sind wegen ihrer hohen Steifigkeit, Festigkeit, Zähigkeit sowie ihrer guten chemischen Beständigkeit wichtige Konstruktionswerkstoffe für verschiedenste Anwendungen. Für den Einsatz als Konstruktionswerkstoff werden Polyamide häufig mit makroskaligen Füllstoffen modifiziert und als technische Compounds eingesetzt. Eine Alternative zu Füllstoffen im Mikrometermaßstab sind Füllstoffe mit einer Dicke im Nanometermaßstab, sogenannte Nanofüllstoffe, die aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und der daraus resultierenden großen Füllstoff-Polymer-Interaktion zu besonderen physikalischen Eigenschaften führen können [RC14]. Graphen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) sind zwei wichtige Vertreter von Nanofüllstoffen mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften.

Zahlreiche Veröffentlichungen zeigen, dass Graphen und CNTs als funktionelle Füllstoffe in Kunststoffen eingesetzt werden können [AAV+12, APL+12, BSX+12, KJ10, SWT+09, SZT+13]. Die Einarbeitung von Graphen oder CNT in den Kunststoff führt u. a. zu einer mechanischen Eigenschaftsverbesserung sowie zu einer Steigerung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. So zeigen *Achaby et al.*, dass die Zugabe von 3 Gew.-% Graphen den Elastizitätsmodul um 100 % und die Zugfestigkeit um 81 % im Vergleich zu ungefülltem Polypropylen erhöht [AAV+12]. Bei *Goa et al.* führt die Zugabe von 0,5 Gew.-% CNT zu einem Elastizitätsmodulanstieg von 440 auf 575 MPa und einer Festigkeitssteigerung um 68,9 % auf 69,1 MPa [GZI+06].

Der Großteil der bisherigen Untersuchungen wurde im Labormaßstab durchgeführt. Dabei können sehr hohe Energieeinträge erreicht werden, die eine gute Dispergierung ermöglichen. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht auf Schmelzemischprozesse im Technikums- oder Industriemaßstab übertragbar. Dies liegt vor allem an den veränderten geometrischen Randbedingungen der verwendeten Verarbeitungstechnik [Koh16]. Deshalb wurde das Upscaling der Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse von Nanofüllstoff basierten Compounds auf DSE im Technikumsmaßstab untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Einarbeitung von Graphen bzw. CNT als funktionelle Füllstoffe in eine thermoplastische Matrix mithilfe eines DSE möglich ist. Jedoch verbleiben auch bei optimierten Prozessparametern Nanofüllstoff-Agglomerate, die eine überproportionale Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Compounds durch die Zugabe von Graphen bzw. CNT verhindern [HP12, HA17].

In einem neuen Lösungsansatz sollte daher eine Verbesserung der Dispergierung der Nanofüllstoffe erzielt werden. Mithilfe der reaktiven Extrusion von ϵ -Caprolactam zu PA6 kann die Einarbeitung der Nanofüllstoffe bereits in die niedrigviskose Monomerphase erfolgen.

Weiterhin ermöglicht dies eine vorgeschaltete Dispergierung der Nanofüllstoffe durch eine Beschallung mit Ultraschall vor der Verarbeitung auf dem DSE. Zudem sollte die reaktive Extrusion die Kompatibilität zwischen Nanofüllstoff und Matrix durch die in-situ Polymerisation sowie durch die zusätzliche Zugabe eines passenden Copolymers (SMA) steigern.

4 STAND DER FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG

4.1 Einsatz von Nanofüllstoffen in der Compoundierung

Im folgenden Kapitel erfolgt zunächst die Vorstellung der Eigenschaften von Graphenen und bisherige Untersuchungen zur Einarbeitung dieser in eine Kunststoffmatrix. Danach werden die CNT und dazugehörige Untersuchungen beim Einsatz als funktioneller Füllstoff in einem Thermoplast beschrieben.

Graphen

Graphen ist eine einzelne monatomare Schicht aus Graphit mit einer hexagonalen Wabenstruktur. Aufgrund seiner Abmessungen gehört Graphen zu den Nanopartikeln und hat eine spezifische Oberfläche von $2626 \text{ m}^2/\text{g}$ [KAM10]. Darüber hinaus ist Graphen in reiner Form das steifste und festeste bisher bekannte Material. Ideales, defektfreies Graphen hat einen E-Modul von 1 TPa [LWK+08] und eine Zugfestigkeit von 130 GPa [HB14]. Damit ist das Material deutlich steifer als Stahl (210 GPa) und hat eine vielfache höhere Zugfestigkeit als Stahl (310 bis 690 MPa) [Kuc14, LWK+08]. Darüber hinaus weist Graphen eine hohe elektrische Leitfähigkeit von 6.000 S/cm [DSBA08] und eine hohe thermische Leitfähigkeit von $3.000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ auf [Bal11]. Allerdings sind die Materialeigenschaften von Graphen abhängig vom Herstellungsprozess [NFC+12]. Graphen kann durch Exfoliation von Graphit [NGM+04], durch Wachstum auf einem Substrat oder Reduktion von Graphenoxiden hergestellt werden [LCA+09]. Die Exfoliation von Graphit ist die wichtigste Herstellungsmethode, da so eine großtechnische Produktion möglich ist. Bei diesem Verfahren wird Graphit in einem geeigneten Lösungsmittel einer Ultraschallbehandlung unterzogen, was zur Ablösung einzelner Graphenschichten führt. Der Nachteil ist jedoch, dass die Größe und Dicke der Schichten nicht eingestellt werden kann. Damit liegt das produzierte Graphen meist mehrlagig vor.

Die Einarbeitung der Nanofüllstoffe in Thermoplasten wurde bereits in zahlreichen Untersuchungen im Labormaßstab beschrieben. Signifikante Verbesserungen der elektrischen [BSX+12, ZZY10] und thermischen Leitfähigkeit [BSX+12, HLL+11, KJ10] als auch der mechanischen Eigenschaften [AAV+12, BSX+12, SZT+13] sind in der Literatur beschrieben.

Weiterführende Untersuchungen zeigen jedoch, dass aufgrund mangelnder geometrischer und thermodynamischer Ähnlichkeit diese im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse nicht auf den industriellen Maßstab übertragbar sind [Ada18]. Daher wurde am IKV im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens 141EBG die Herstellung und Verarbeitung von Graphen-basierten Compounds in einem DSE im Pilotmaßstab untersucht. Hierbei wurden u.a. verschiedene Graphen-Typen und CNT in eine Polypropylen (PP)-Matrix eingearbeitet [HA17].

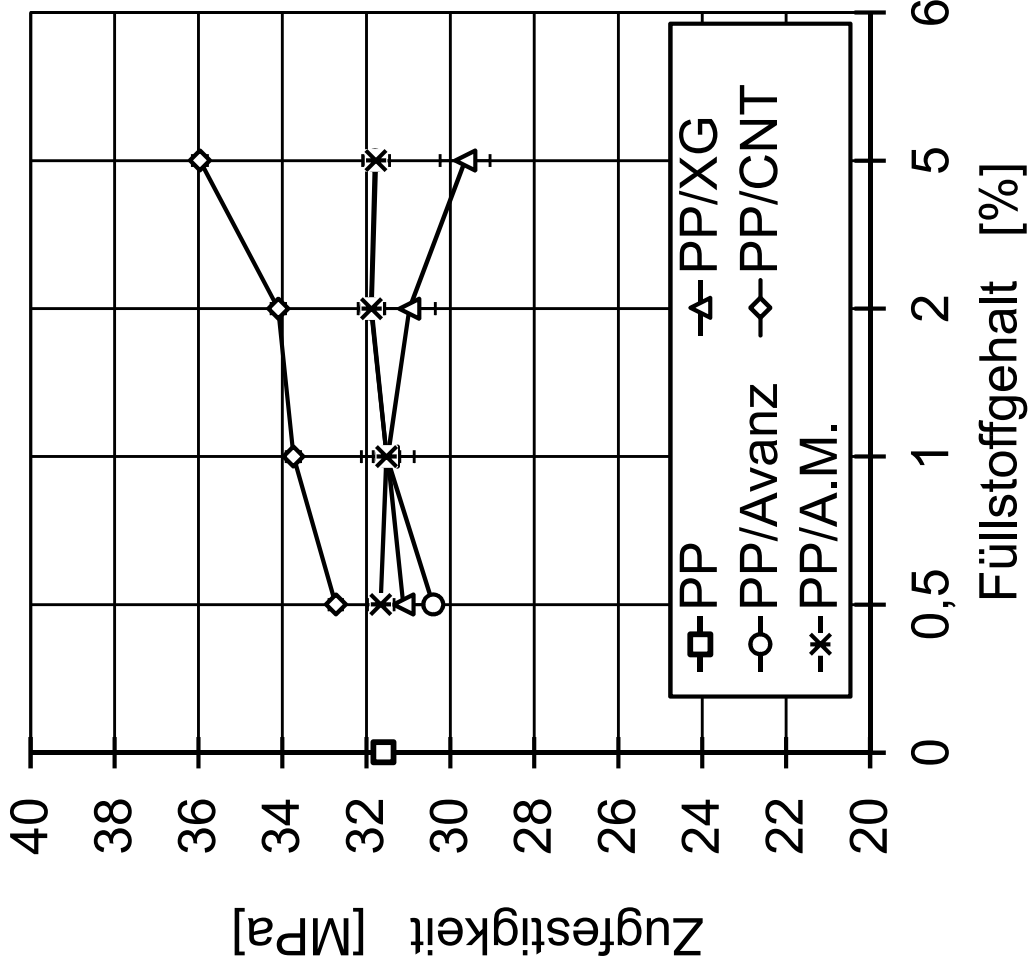
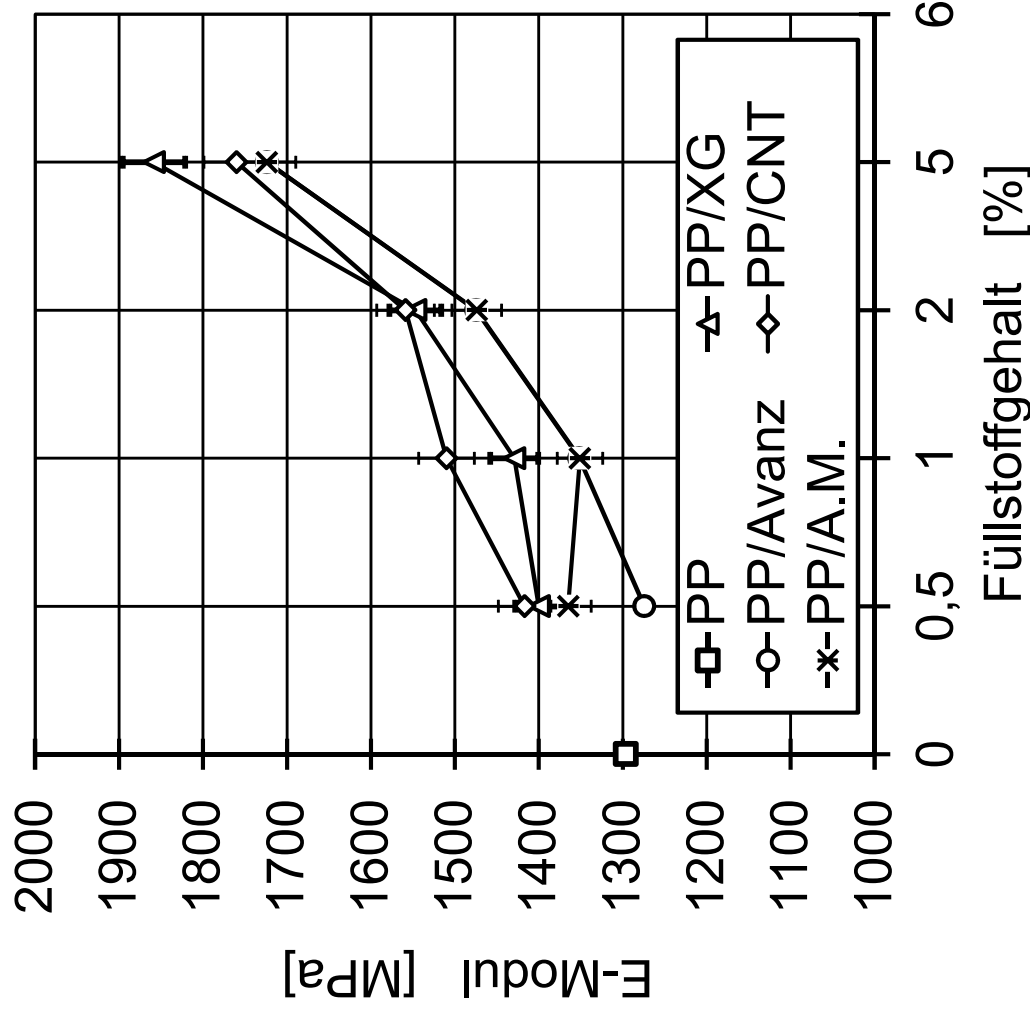
Der Einfluss der eingesetzten Nanofüllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften des PP ist in Bild 4.1 dargestellt. Der E-Modul steigt mit steigendem Nanofüllstoffanteil. Dies liegt an der Einarbeitung der steiferen Füllstoffe in die duktile Kunststoffmatrix. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% des Graphen XG der Firma XG Science, Lansing/USA, führt zu einer Steigerung von 43 % gegenüber dem ungefüllten PP. Die Zugfestigkeiten werden durch die Zugabe der Nanofüllstoffe im Vergleich zu den Ergebnissen im Labormaßstab jedoch nicht signifikant verbessert [HA17].

In Bild 4.1 wird deutlich, dass die erreichten Steigerungen der mechanischen Eigenschaften deutlich unter den Steigerungen aus Laborversuchen liegen. Die geringe Steigerung der mechanischen Eigenschaften durch die Zugabe von Graphen ist hauptsächlich auf drei Gründe zurückzuführen:

- 1.) Die verwendeten Graphen-Typen (A.M., XG, AVANZ) als auch die CNT wurden durch chemische Exfolierung von Graphit hergestellt, sodass das Material mehrlagig vorliegt (Bild 4.2). Somit führen die Zugbeanspruchungen zu einem Abgleiten der Graphenschichten und zu einem frühen Versagen des Bauteils.
- 2.) Auch bei Wahl optimaler Compoundierparameter verbleiben Füllstoffagglomerate in der PP-Matrix (Bild 4.3). Diese Agglomerate stellen Schwachstellen im Bauteil dar.
- 3.) Des Weiteren könnten die geringen Steigerungen der Materialkennwerte durch eine schlechte Anbindung zwischen Füllstoff und Matrix begründet werden. Die im AiF-Forschungsvorhaben 141EBG verfolgte Strategie zur Verbesserung der Kompatibilität durch die Modifikation der Graphenoberfläche war nicht zielführend, da für die Oberflächenmodifikation Anknüpfungspunkte durch funktionelle Hydroxylgruppen gegeben sein müssen. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn Graphenoxid als Füllstoff eingesetzt wird. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass Graphenoxid nur eine geringe thermische Stabilität bis ca. 120 °C aufweist. Somit besteht Forschungsbedarf zur Steigerung der Kompatibilität zwischen Graphen und der PA6-Matrix [HA17].

Um das Potenzial von Graphen als Füllstoff zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen voll auszuschöpfen, muss das Graphen möglichst einlagig in einer guten Dispergierungsgüte sowie hoher Kompatibilität zur Kunststoffmatrix vorliegen. Der Einsatz von hochwertigem und einlagigem Graphen ist aufgrund von Preisen bis zu 250.000 €/kg nicht zielführend. Zudem lässt sich momentan keine hohe Dispergierungsgüte im industriellen Maßstab erreichen.

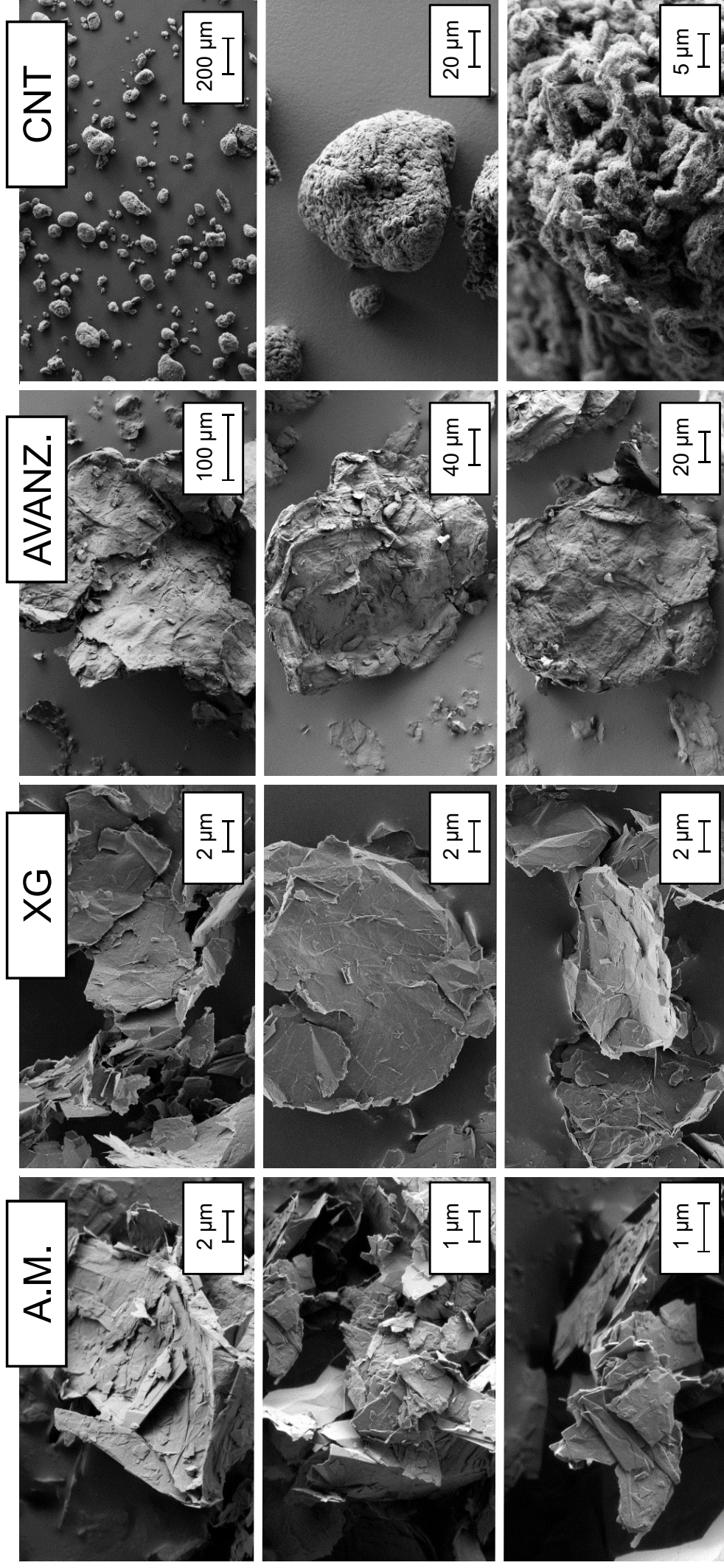
Einfluss von Füllstoffgehalt und Füllstofftyp auf die Zugfestigkeit von PA6-Compounds



[HA17]

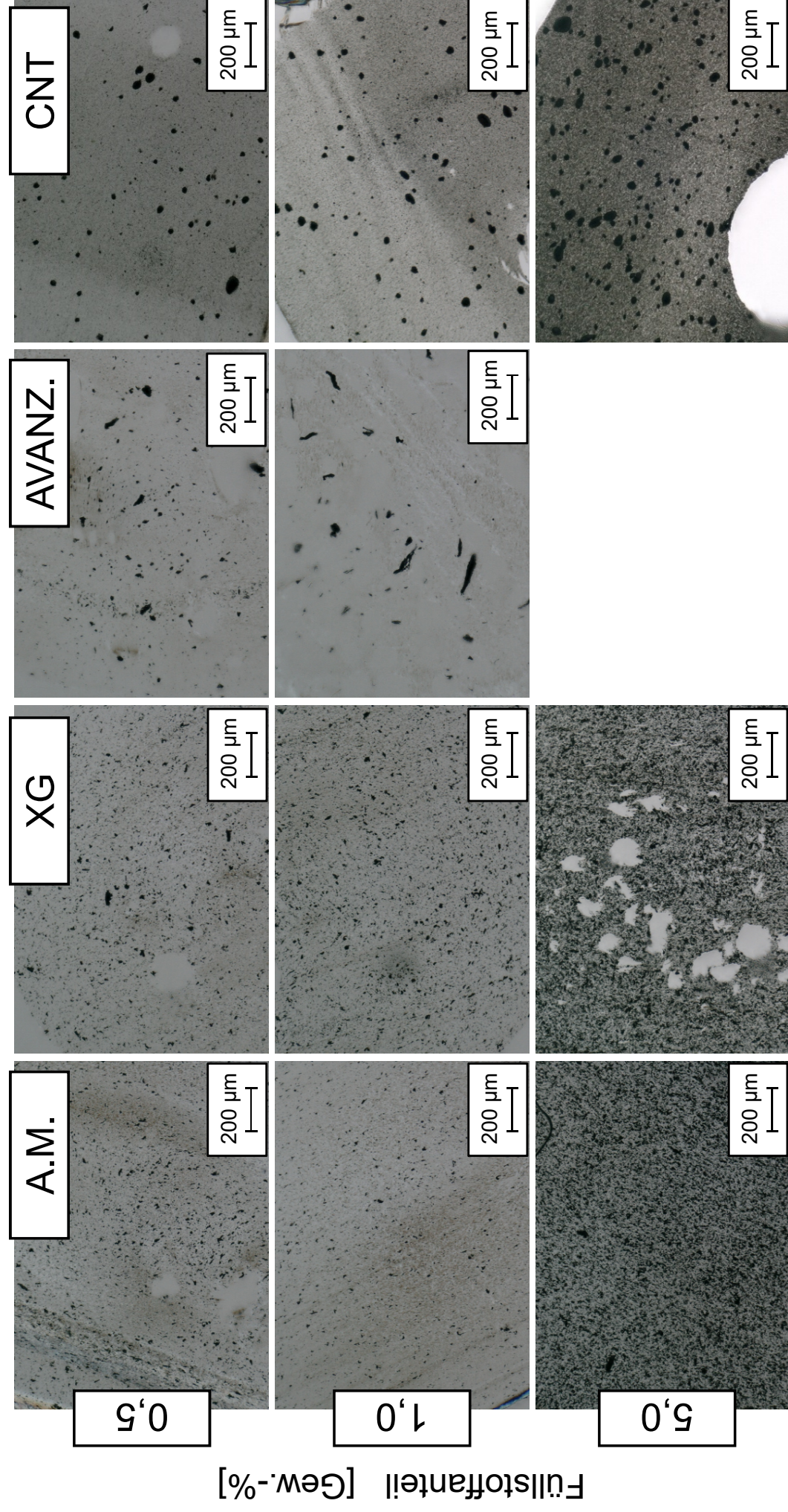


Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Nanofüllstoffe vor der Verarbeitung



[HA17]

Beurteilung der Nanofüllstoff-Dispergierung nach der Compoundierung mithilfe von Dünnschnitten in einer PP-Matrix



[HA17]

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)

CNT haben ähnlich wie Graphene hervorragende physikalische Eigenschaften. Bei CNT handelt es sich um natürliche Zylinder, die aus einer oder mehreren Schichten (Multiwall Carbon Nanotubes, MWCNT) von Graphen bestehen [Har09, Iij91]. Die Durchmesser von CNT und MWCNT liegen zwischen 5 und 20 nm [VTBH13]. Ideale CNT können ein E-Modul von 1 TPa und eine Festigkeit von 100 GPa erreichen [VTBH13]. Damit ist die Festigkeit zehnmal höher als die von technischen Verstärkungsfasern [VTBH13]. Bei der Einarbeitung von CNT in eine thermoplastische Matrix müssen die CNT einzeln und optimal verteilt in der Matrix vorhanden sein, um die außergewöhnlichen Eigenschaften der CNT als Füllstoff nutzen zu können. Die CNT sind jedoch ebenfalls aufgrund ihres Herstellungsprozesses stark agglomeriert. Die Agglomerate werden durch die Verschränkung der zylindrischen Partikel durch van der Waals-Kräfte sowie durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten [APL+12, YYW+12].

Durch Brechen und Erosion der CNT-Agglomerate kann eine Trennung und Verteilung in einer Kunststoffmatrix erreicht werden [APL+12, Kas11]. Hierbei muss jedoch eine mechanische Degradation der Struktur während des Mischprozesses vermieden werden [APL+12]. Bei optimaler Dispergierung kann bereits durch einen geringen CNT-Anteil (< 1 Gew.-%) die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessert werden. Beispielsweise beschreiben *Chen et al.* eine Zunahme des E-Moduls und der Zugfestigkeit von PA6 mit zunehmendem CNT-Anteil bis zur Zugabe von 1 Gew.-% MWCNT um 87 bzw. 69 % im Vergleich zum ungefüllten PA6 [CKPY06]. Der Einsatz von 0,5 Gew.-% CNT in den Untersuchungen von *Gao et al.* führt zu einer Zunahme des E-Moduls von 440 auf 575 MPa, einer Zunahme der Zugfestigkeit um 28,2 auf 69,1 MPa sowie zu einer Abnahme der Bruchdehnung von 417 auf 250 % [GZI+06].

Jedoch haben vorangegangene Untersuchungen gezeigt, dass bei der Herstellung von CNT-basierten Compounds im Technikumsmaßstab mittels Schmelzemischen im DSE keine hohe Dispergierungsgüte erzielt werden kann und somit die signifikanten Verbesserungen der mechanischen Verbundeigenschaften ausbleiben [HA17].

4.2 Reaktive Extrusion von PA6

In diesem Forschungsvorhaben wird der Ansatz verfolgt, dass die Einarbeitung der Nanofüllstoffe bereits in der niedrigviskosen Monomerphase (ϵ -Caprolactam) stattfindet. Nach der Einarbeitung wird die reaktive Extrusion zu PA6 im DSE genutzt, um ein weiterverarbeitungsfähiges Compound herzustellen. Im Folgenden werden grundlegende Informationen zur reaktiven Extrusion dargestellt.

Für die reaktive Extrusion von PA6 kann ein DSE eingesetzt werden, der als chemischer Reaktor verwendet wird [Bar87, Gre96, Rot10]. Flüchtige Bestandteile, wie Restmonomere oder Reaktionsnebenprodukte, können mithilfe einer Entgasung abgeführt werden. Exotherme chemische Reaktionen werden zudem aufgrund des günstigen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses gut kontrolliert [CBF07, MB91]. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit kommt bei der reaktiven Extrusion von PA6 die anionische aktivierte Polymerisation zum Einsatz. Für die anionisch aktivierte Polymerisation werden üblicherweise neben dem Monomer Caprolactam ein anionischer Initiator sowie ein Aktivator verwendet. Das resultierende Molekulargewicht kann durch den Aktivatorgehalt gezielt eingestellt werden [BBBB98, Gre96]. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts stellt sich abhängig von der Temperatur während der Polymerisation ein Gleichgewichtszustand zwischen Produkt (PA6) und Edukt (Caprolactam) ein. Um eine hohe Produktqualität zu gewährleisten, muss das Restmonomer jedoch aus dem Produkt entfernt werden. Dies kann mithilfe einer integrierten Entgasung während der reaktiven Extrusion erfolgen. Ein Restmonomergehalt von mehr als 4 Gew.-% im Produkt führt aufgrund der weichmachenden Wirkung der niedermolekularen Bestandteile zu einer signifikanten Verschlechterung der Steifigkeiten sowie Festigkeiten des Compounds. Darüber hinaus kann es zu Blasenbildung durch ausgasendes Restmonomer während der Weiterverarbeitung kommen [BBBB98].

Beginnend im Jahr 1960 wurden vermehrt Untersuchungen zur kontinuierlichen, anionisch aktivierten Polymerisation in Schneckenmaschinen durchgeführt [NN60]. Ziel war es, das bislang im Monomergussverfahren verwendete Reaktionsschema der anionischen Polymerisation in einen kontinuierlichen Prozess auf Basis der reaktiven Extrusion zu überführen. Erste Untersuchungen führten *Wichterle et al.* in einem Einschneckenextruder durch. Innerhalb von 25 min konnte ein PA6 mit ca. 12 Gew.-% Restmonomer hergestellt werden [NN60]. *Illing* verwendete 1968 erstmals einen DSE zur reaktiven Extrusion von PA6 auf Basis der anionisch aktivierten Polymerisation [Ill68, Ill69]. Monomer, Caprolactam, sowie Aktivator oder Initiator wurden in zwei Extrudern getrennt aufgeschmolzen und letztlich einem einzelnen Reaktionsextruder zugeführt. Die Reaktion konnte innerhalb weniger Minuten erfolgreich durchgeführt werden.

Eine Prozessanalyse und Auslegung von DSE wurde zur reaktiven Extrusion am Beispiel von PA6 von *Michaeli et al.* durchgeführt [BBHC88, MBB90]. Ziel war es, aus einer Prozessanalyse heraus Erkenntnisse zu sammeln, um so das Verständnis für im DSE ablaufende reaktive Vorgänge und Mechanismen zu vertiefen. Ferner wurden einfache Modelle zur theoretischen Auslegung des Prozesses entwickelt. Erstmals wurden ein Schleppmittel (1 Gew.-% Schleppmittelkonzentration) zur Verbesserung der Entgasungsleistung bzw. Senkung des Restmonomergehalts sowie ein Initiatorinhibitor eingesetzt [MBB90]. Des Weiteren versuchte

Rothe durch Vorquellen von Schichtsilikaten im Monomersystem, eine Verbesserung der Dispergierung des Füllstoffs reaktiv extrudiertem PA6 zu erzielen [Rot10]. *Rothe* arbeitete mit einem in Zusammenarbeit mit der Firma Brüggemann Chemicals, Heilbronn, speziell auf die verfahrenstechnischen Gegebenheiten im DSE angepassten Reaktionssystem. Er nutzte eine schwer flüchtige Form von Acetylcaprolactam als Aktivator und Magnesiumbromid-Lactamat als Initiator, das einerseits nicht zu Verzweigungen und Vernetzungen führt. Andererseits kann der Aktivator dem zum Teil offenen Prozess im DSE bei hohen Temperaturen problemlos zugeführt werden, ohne dass es zum teilweisen Verdampfen von Aktivator. Die Ergebnisse zeigen, dass der E-Modul um 33 % und die Zugfestigkeit um 15 % bei einem Schichtsilikatanteil von 4 Gew.-% gegenüber dem ungefüllten PA6 gesteigert werden kann. Auf Basis des zuvor entwickelten Reaktionssystems wurde die Einarbeitung von Zellulosefasern in das niedrigviskose Monomer bei der anionischen Polymerisation von PA6 im DSE untersucht. Ziel war es, eine bessere Verteilung und Benetzung der Fasern im auspolymerisiertem PA6 zu erhalten [HK12]. Durch die Einarbeitung der Fasern in das niedrigviskose Monomer konnte eine Verbesserung der Steifigkeit des Materials von ca. 20 % im Vergleich zur Einarbeitung in die Schmelze erzielt werden. Des Weiteren wurde die flexible Herstellung von direkt weiterverarbeitungsfähigen Compounds aus PA6 mit einstellbarem Molekulargewicht und Glasfasern auf Basis der reaktiven Extrusion im DSE angestrebt [Klü15]. Erstmals wurde dazu eine mehrstufige Vakuumentgasung unter Verwendung eines Schleppmittels in das Verfahren implementiert. Im synthetisierten Polyamid wurde ein Restmonomergehalt von < 1 Gew. % erreicht, welcher es erlaubt, dass hergestellte Polyamid ohne eine weitere Restmonomerentfernung direkt weiterverarbeiten zu können. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die erzielten mechanischen Eigenschaften der direktcompoundierten Materialien mit kommerziell verfügbaren Compounds vergleichbar sind.

4.3 Flüssigphasenexfolierung

Der Stand der Technik zeigt insgesamt, dass Graphen und CNT basierte PA6 Compounds bei guter Dispergierung hervorragende mechanische Eigenschaften bei geringen Füllstoffanteilen aufweisen können. Allerdings ist bei der Compoundierung im DSE keine ausreichende Dispergierung zu erreichen. Daher wurde in diesem Forschungsvorhaben eine hochintensive Ultraschallbehandlung eingesetzt, welche zu einer Verbesserung der Dispergierung bzw. der Exfolierung der Nanofüllstoffe führen sollte.

Die Dispergierung und Exfolierung von Graphen in flüssigen Medien durch die Beschallung mit Ultraschall im Labormaßstab war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, allerdings nur zur Herstellung von Graphen und nicht zur Weiterverwendung bei der reaktiven

Extrusion oder in der Kunststofftechnik [EFC08, LMG+08, WZM08]. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Ultraschallbehandlung die Dispergierung deutlich verbessert wird.

Der Prozess der Flüssigphasenexfolierung besteht aus der Beschallung von gelöstem Graphit bzw. mehrlagigem Graphen mit Ultraschall [RC14]. Das Graphitpulver wird in einem flüssigen Medium verteilt und im Anschluss mit Ultraschall exfoliert. Die ersten Lösungsmittel für diese Methode untersuchten *Coleman et al.*. Sie nutzten organische Lösungsmittel, wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und *N*-Methylpyrrolidon (NMP) und erhielten einen einlagigen Graphenanteil von 28 % [Col09].

Die Oberflächenenergie bezeichnet die Energie pro Fläche, die benötigt wird, um die Van-der-Waals-Kräfte zweier Schichten zu überwinden [YS15]. Die benötigte Mischungsenthalpie sind dann besonders gering, wenn die Oberflächenenergien von Graphen und Lösungsmittel ähnliche Werte annehmen. In der Praxis haben sich Lösungsmittel mit einer Oberflächenenergie von $70 - 80 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ oder einer Oberflächenspannung von $40 - 50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ als besonders geeignet erwiesen [YS15]. Für die Oberflächenenergien ist zu beachten, dass diese eine Temperaturabhängigkeit besitzen. Verändert sich die Temperatur des Gemisches in Folge der Ultraschallbehandlung oder durch weiterverarbeitende Anlagen, wie beispielsweise einem Extruder, so kann es zu einer Veränderung der benötigten Energie kommen.

Die Ultraschallwellen treffen in dem Gemisch auf die Oberfläche der Graphitpartikel und werden reflektiert. Ist die Intensität des Schalls an einer Stelle hoch genug, wie es durch eine Überlagerung der eingehenden und reflektierten Welle der Fall ist (konstruktive Interferenz), so entstehen mikrometergroße Bläschen, welche aufgrund der geringen Stabilität kollabieren. Die dabei freiwerdende Energie in Kombination mit der Ultraschallenergie führt zu einem Ablösen der anliegenden Graphenschicht [CS14].

Für die Dispergierung mittels Flüssigphasenexfolierung, können verschiedene Lösungsmittel verwendet werden. Die ersten untersuchten Lösungsmittel mit einer Oberflächenspannung von $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, waren *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) [Col09], *N*-Dimethylacetamid (DMA) [HRL+09], γ -Butyrolaton (GBL) [SLSB10] und Dimethylformamid (DMF) [AGC+14]. Mit jedem dieser Lösungsmittel war die Exfolierung erfolgreich. Jedoch unterschieden sie sich in ihrer Ausbeute und der Dickenverteilung des entstehenden Graphens. Die genannten Lösungsmittel besitzen alle einen hohen Siedepunkt (Sdp.) (Sdp._{NMP} 203 °C, Sdp._{DMA} 165 °C, Sdp._{GBL} 204 °C, Sdp._{DMF} 153 °C), welcher die anschließende Trennung des Lösungsmittels vom Graphen erschwert. Einige der verwendeten Lösungsmittel sind, wie beispielsweise NMP oder DMF sind zudem hochgiftig und umweltgefährdend [SBKS95, SL87, NN16].

Zur Verbesserung der Trennbarkeit wurden weitere Lösungsmittel mit einem niedrigeren Sdp. getestet. *O'Neill et al.* untersuchten Lösungsmittel, wie Aceton, Isopropanol und Chloroform

[OKN+11]. Diese Lösungsmittel können zwar leichter abgetrennt werden, weisen dafür aber auch eine geringere Oberflächenspannung auf und sind brennbar. Aceton ist mit $25,2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ angegeben, während Isopropanol $23 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ und Chloroform eine Oberflächenspannung von $27 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ vorliegt.

Neben organischen Lösungsmitteln wurden auch in Wasser gemischte Tenside untersucht. Es wird unterschieden zwischen ionischen Tensiden und nicht-ionischen Tensiden. Nicht-ionische Wasser-Tensid-Gemische ermöglichen im Vergleich zu den ionischen Pendanten signifikant höhere Graphen-Ausbeuten [Ada18].

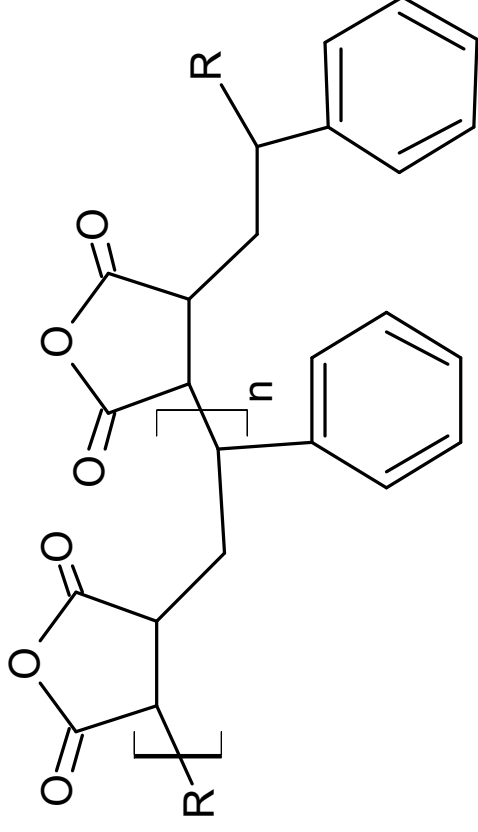
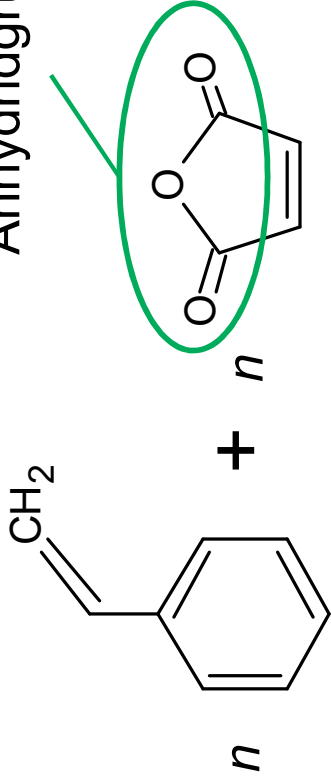
Neben der Auswahl des Lösungsmittels anhand der Oberflächenspannung hat die Beschallungsdauer einen entscheidenden Einfluss auf das Produkt. Je länger die Beschallungszeit, desto mehr Partikel befinden sich in der Lösung an denen der Schall reflektiert werden kann. Dies führt zur Erhöhung der Graphen-Konzentration [AGC+14], aber auch zu ungewollten steigenden Defektdichten [KOL+10]. Die Beschallung beeinflusst nach *Alaferdoc et al.* weiterhin die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung [AGC+14].

4.4 Chemische Kopplung

Neben der Dispergierung der Nanofüllstoffe spielt im Hinblick auf die Materialeigenschaften auch die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix eine wichtige Rolle. Je größer die Kompatibilität ist, desto besser können mechanische Kräfte von den Polymeren auf die Partikel übertragen werden und desto geringer ist die Reagglomeration der Partikel. Vergleichbare Effekte sind durch die Nutzung von Schichten in Zusammenhang mit faserverstärkten Kunststoffen bekannt [ZHL+10]. Die Kompatibilität der Kohlenstoff-basierten Füllstoffe mit der PA6-Matrix kann durch den Einsatz eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers (SMA) gesteigert werden [BBK+07, BP06]. Bei SMA handelt es sich um ein Co-Polymer bestehend aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. In Bild 4.4 ist die entsprechende Struktur dargestellt. Das SMA ist aufgrund der Anhydridgruppe in der Lage mit den Amidgruppen des Polyamids chemische Bindungen einzugehen. Es entstehen Imidgruppen (siehe Bild 4.5) deren R_1 -Molekül das Polyamidmolekül darstellt. Die Reaktion zwischen der Anhydridgruppe des SMA, der Oberfläche des SWCNT und der Aminogruppe des Polyamids kann durch Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden [BBK+07]. Die Verbindung zwischen dem SMA und den Kohlenstoffpartikeln entsteht aus den Van-der-Waals-Kräften der aromatischen Styrolgruppe und der Kohlenstoffstruktur [BP06]. Mittels der verbesserten Haftung zwischen der Kohlenstoffstruktur und dem Polyamid reduziert sich die Reagglomeration von gelösten Kohlenstoffpartikeln und aufgrund der daraus resultierenden Reduktion der Oberflächenspannung eine bessere Dispergierung des Füllstoffs ermöglichen. *Bhattacharyya et al.* haben dies anhand von Polyamid 12 gezeigt. Die Oberflächenenergie von MWCNT liegt im Bereich

Reaktionsgleichung zwischen Styrol und Maleinsäureanhydrid

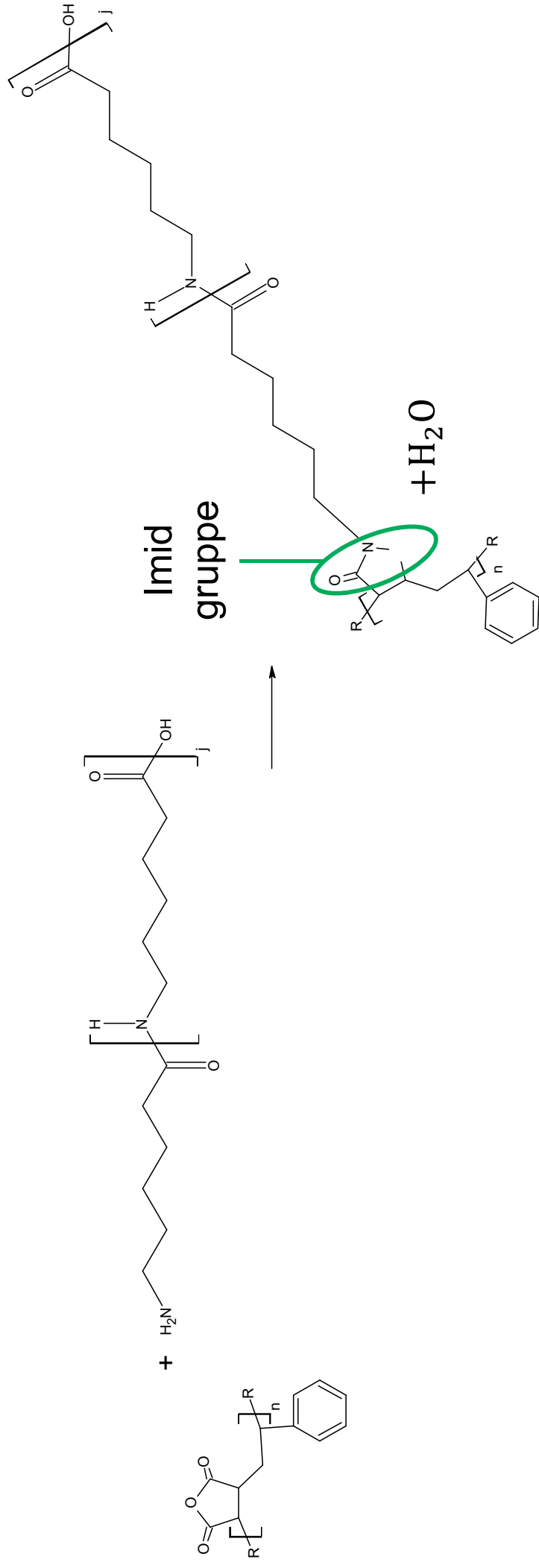
Anhydridgruppe



Styrol Maleinsäureanhydrid

(Poly-) Styrol-
maleinsäureanhydrid

Anbindungsreaktion zwischen SMA und PA6



(Poly-)Styrol-
Maleinsäureanhydrid

Polyamid 6

von 40 - 45 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ wohingegen die Oberflächenspannung bei Polyamid 12 mit 27 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ bei einer Temperatur von 220 °C wesentlich niedriger liegt. Reagiert das SMA mit den MWCNT, so wird die Interaktionsfläche zwischen den Partikeln und der Polyamid Schmelze durch das SMA beeinflusst. SMA hat, abhängig von der Kettenlänge, bei Temperaturen von 220 °C eine Oberflächenenergie von 27 - 29,5 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [BBK+07].

Da zu Beginn der anionischen Polymerisation von PA6 ausreichend Amid-Gruppen bereitstehen, ist eine Copolymerisation von SMA und ϵ -Caprolactam wahrscheinlich. Es entstehen Copolymere bestehend aus PA6 und SMA, die im finalen Compound eine gute Kompatibilität zwischen den Kohlenstoff-basierten Füllstoffen und der Matrix ermöglichen.

5 ZIELSETZUNG UND LÖSUNGSWEG

Das Ziel dieses Vorhabens war es, die Herstellung nanofüllstoff-basierter Kunststoffcompounds mit guten mechanischen Eigenschaften (Steigerung E-Modul um 75 % und Zugfestigkeit um 50 % im Vergleich zu ungefüllten PA6 bei einem Füllstoffgehalt von < 5 Gew.-%) zu ermöglichen. Hierzu sollte eine Verfahrenstechnik entwickelt werden, die auf der reaktiven Extrusion im Doppelschneckenextruder basiert. Graphene und CNT wurden bereits in die Monomerphase eingearbeitet. Durch den Einsatz von Rührwerken und einer Ultraschallbehandlung sollte eine ausreichende Dispergierung und zudem eine zusätzliche Exfolierung erreicht werden. Anschließend erfolgte die Polymerisation, sodass ein nanofüllstoffbasiertes Compound mit guter Dispergierung als Ergebnis vorliegen sollte. Darüber hinaus wurde die Verbesserung der Kompatibilität der Kohlenstoff-basierten Füllstoffe an die PA6-Matrix durch eine Copolymerisation mit Styrol-Maleinsäureanhydrid untersucht.

Zunächst wurden Graphen- bzw. CNT-basierten PA6-Compounds unter Variation des Molekulargewichtes und mit integrierter Restmonomerentgasung mittels reaktiver Extrusion hergestellt (Kapitel 6). Im zweiten Schritt wurde der Einfluss durch die Integration eines geeigneten Ultraschall-Dispergiersystems auf die Dispergierung der eingesetzten Füllstoffe analysiert (Kapitel 7). Darauf aufbauend wurden zusätzlich verschiedene Lösemittel eingesetzt, um den Einfluss durch das Ultraschallsystem auf die Dispergierung der Nanofüllstoffe zu verstärken (Kapitel 8). Darüber hinaus wurde analysiert, inwieweit durch Einsatz von CF Synergieeffekte durch erhöhte Scherkräfte entstehen (Kapitel 9). Anschließend erfolgte die Untersuchungen zur Copolymerisation mit Styrol-Maleinsäureanhydrid zur Steigerung der Kompatibilität zwischen den Kohlenstoff-basierten Füllstoffen und PA6 (Kapitel 10). Am Ende wurden die verschiedenen Forschungsaspekte zusammengeführt, um Nanofüllstoff-basierte Compounds unter bestmöglichen Bedingungen herzustellen. Neben der Prozessentwicklung und der Herstellung der Materialien stellte die Analyse der Materialeigenschaften und der Dispergierung in allen Untersuchungsaspekten eine wichtige Rolle im Forschungsvorhaben dar.

6 ANALYSE DER EINFLÜSSE DURCH DIE PROZESSPARAMETER INNERHALB DER REAKTIVEN EXTRUSION AUF DIE COMPOUNDEIGENSCHAFTEN

Zunächst erfolgte die Entwicklung und der Aufbau des Prozesses der reaktiven Extrusion. Die Verfahrenstechnik zur reaktiven Extrusion nanofüllstoffhaltiger PA6-Compounds wurde zunächst auf Basis einer früheren Arbeit am IKV erarbeitet [Klü15]. Weiterhin wurden innerhalb der Versuchsreihe unterschiedliche Prozessparameter, Nanofüllstoffanteile, Nanofüllstofftypen als auch Aktivatorgehalte betrachtet und deren Einflüsse auf die Compouneigenschaften analysiert.

6.1 Versuchsaufbau

Die reaktive Extrusion wurde auf einem DSE des Typs ZSK26Mc der Coperion GmbH, Stuttgart, durchgeführt. Der Schneckendurchmesser beträgt 26 mm und es wurde ein Längen-zu-Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 56 gewählt. Großem Stellenwert kommt der Restmonomerentgasung zu, da es sich bei anionischen Polymerisationsreaktion (siehe Kapitel 4.2), um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Ansonsten verbleibt ein hoher Anteil an Restmonomer in der Kunststoffschmelze, welches eine negative weichmachende Wirkung auf das Compound hat. Zusätzlich kann der aktive Katalysator nur durch Zugabe von Protonendonatoren, wie z. B. Wasser, deaktiviert werden. Wenn der Katalysator aktiv in der Schmelze verbleibt können Nebenreaktionen, wie beispielsweise „Branching“, Claisen-Kondensation oder Transamidierung, hervorgerufen werden [Klü15]. Diese ablaufenden Nebenreaktionen führen dazu, dass eine stabile Prozessführung nicht mehr möglich ist. Deshalb kommt neben der Vakuumentgasung auch der Schleppmitteleindosierung von Wasser eine große Bedeutung zu. Das Wasser deaktiviert den Katalysator und verhindert die zuvor beschriebenen Nebenreaktionen. Zusätzlich bewirkt die Zugabe eines niedrigsiedenden Schleppmittels ein Aufschäumen der Schmelze, was eine vergrößerte Phasengrenzfläche und somit eine verbesserte Entgasungsleistung zur Folge hat. Dieser Effekt ist umso stärker, je häufiger das Schleppmittel zugegeben wird, so dass eine mehrstufige Entgasung vorteilhaft ist. Daher kam in diesem Forschungsvorhaben eine dreistufige Vakuumentgasung in Kombination mit einer dreistufigen Schleppmitteleindosierung zum Einsatz.

Das Verfahrensteil ist aus 14 Modulen aufgebaut. Jedes Modul besitzt eine Länge von 4 D und kann separat temperiert werden. In allen Versuchen wurde eine Reaktionsschnecke eingesetzt, welche in eine Reaktionszone von 24 L/D, eine dreistufige Entgasungszone mit jeweils 6 L/D und eine Polymerzone unterteilt ist. Um eine abgegrenzte und vollständige Funktion der Entgasungszonen zu gewährleisten, sind die Reaktionszone und die Entgasungszonen

untereinander durch gegenfördernde und somit vollgefüllte Zahnradmischelemente getrennt. Am Ende der Schnecke befindet sich die Austragungszone (Bild 6.1).

Als Schleppmittel zur Verbesserung der Entgasungsleistung wurde dem Prozess jeweils zu Beginn der Entgasungszonen destilliertes Wasser mit einem Durchsatz von 0,6 kg/h zugegeben. Die Schmelze wurde durch ein Werkzeug zu Strängen ausgetragen, im Wasserbad abgekühlt und abschließend granuliert. Nach der reaktiven Extrusion im DSE stand ein weiterverarbeitbares Compound zur Verfügung.

In allen Versuchen wurde das Gehäusetemperaturprofil konstant gehalten, welches in Tabelle 6.1 dokumentiert ist. Der DSE wurde standardmäßig mit einer Drehzahl von 400 U·min⁻¹ und einem Durchsatz von 10 kg·h⁻¹ betrieben.

Gehäusenummer [-]	2	3-7	8-14	Werkzeug
Temperatur [°C]	170	260	220	260

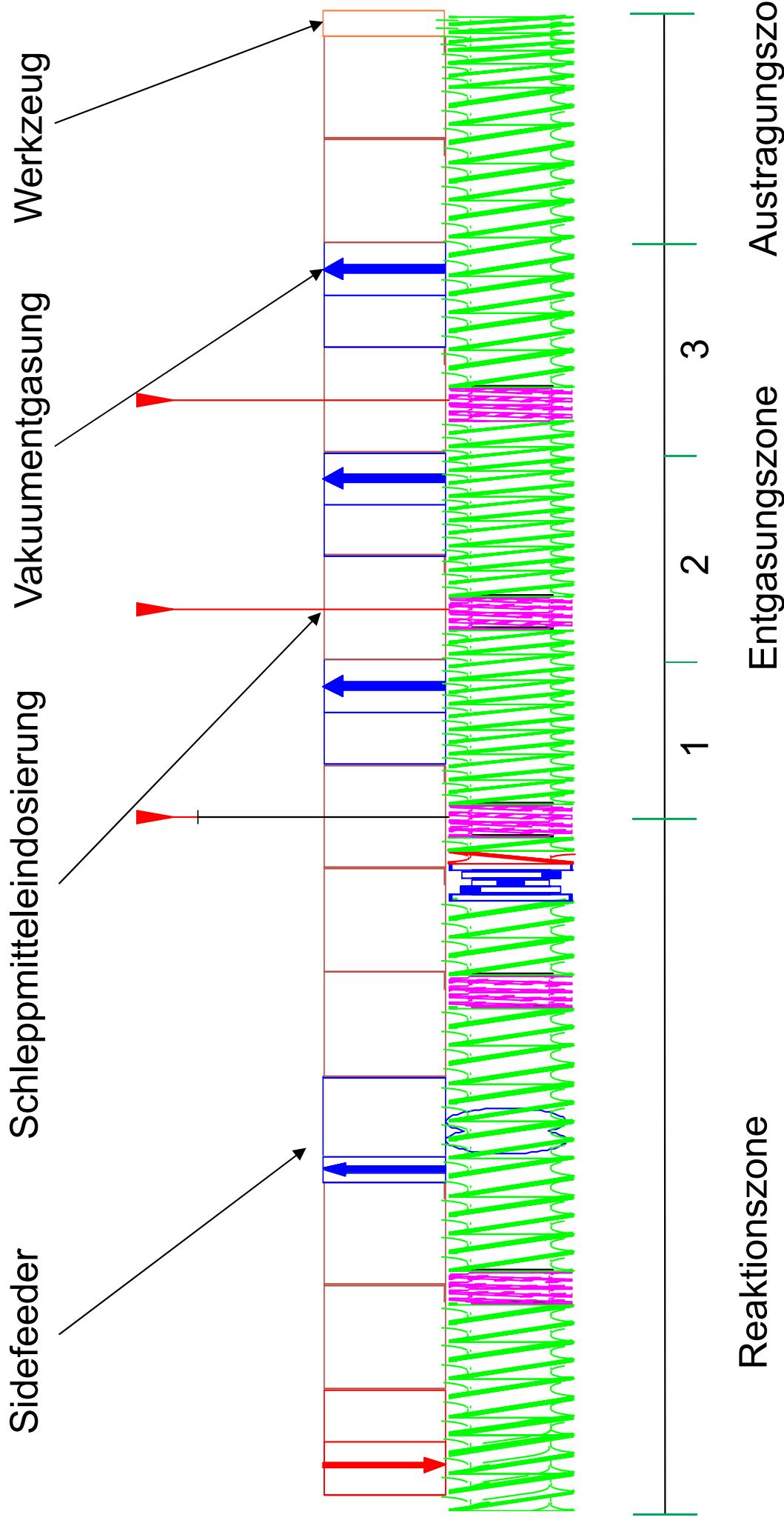
Tabelle 6.1: Eingestelltes Temperaturprofil am DSE

Der Versuchsaufbau zur reaktiven Extrusion nanofüllstoffhaltiger PA6-Compounds ist in Bild 6.2 dargestellt. Ausgangsmaterial für die Polymerisation von PA 6 im DSE war ein Caprolactam vom Typ AP-Nylon der Firma Brüggemann Chemical KG, Heilbronn. Im Reaktionssystem wurden zusätzlich C20P (Aktivator) und C10 (Katalysator) von der Firma Brüggemann Chemical eingesetzt [NN19a, NN19b, NN19c]. Das Monomer sowie der Aktivator (0,5 bzw. 2 Gew.-%) und Katalysator (3 Gew.-%) für die anionisch aktivierte Polymerisation von PA6 wurden in zwei beheizten Tanks aufgeschmolzen. Der Nanofüllstoff wurde in die geschmolzene Monomer-Aktivator-Lösung gegeben. Die beiden Monomer-Gemische wurden mithilfe von Zahnradpumpen der Firma Mahr Metering Systems GmbH, Göttingen, in den DSE eindosiert. Sämtliche Leitungen zwischen Vorlagekesseln und Extruder waren temperiert, um ein Abkühlen und Kristallisieren des Reaktionssystems zu verhindern. Im Extruder erfolgte die Durchmischung des Reaktionssystems.

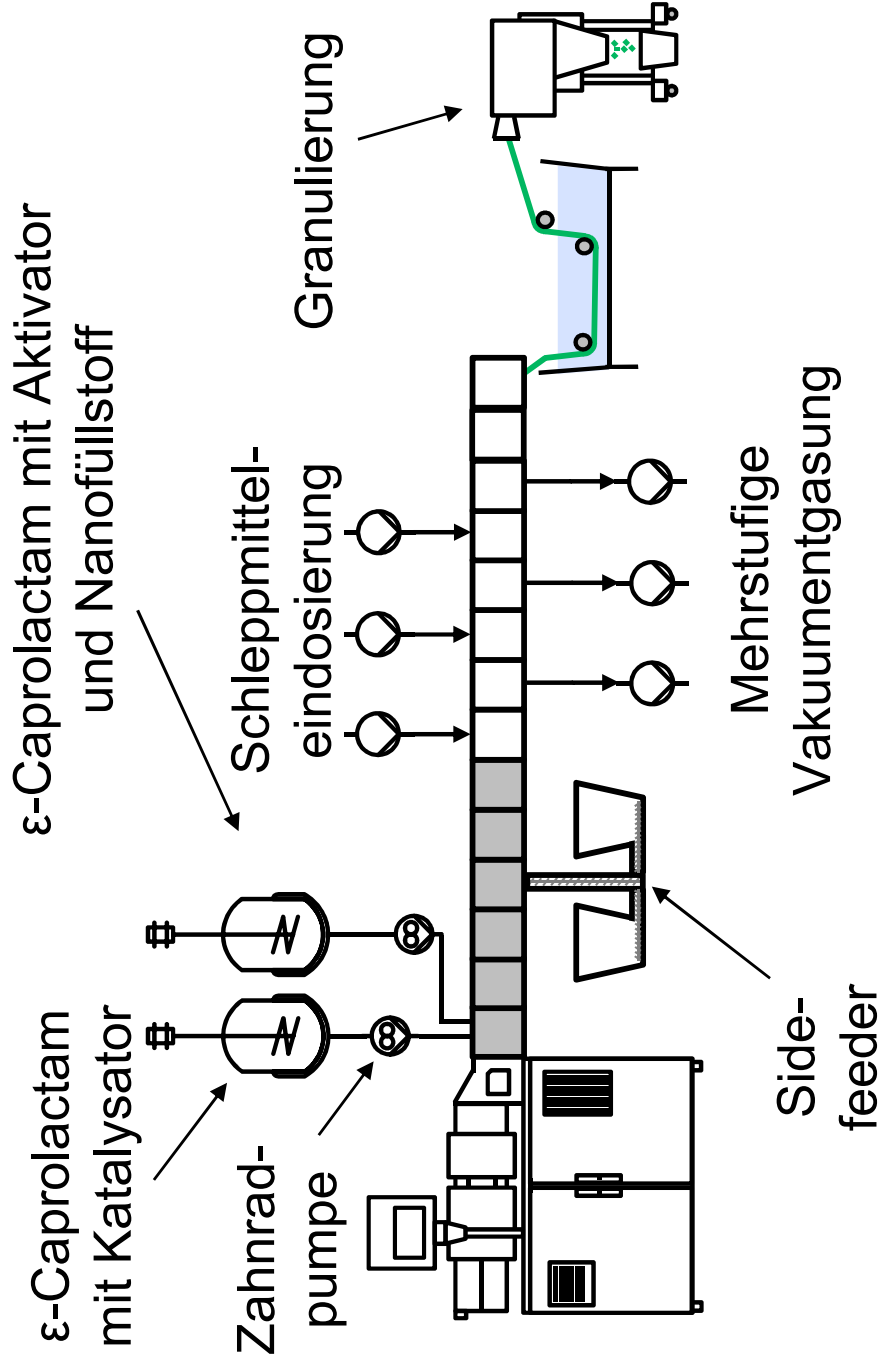
6.2 Versuchsplan

Innerhalb der Versuchsreihe wurde der Einfluss der Prozessparameter (Durchsatz, Schneckendrehzahl) des DSE als auch die Füllstoffanteile auf die Compouneigenschaften analysiert. Die Prozessparameter wurden in Anlehnung an die Versuche von *Adamy* festgelegt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen [Ada19]. Eine Variation des Temperaturprofils wurde in Absprache mit dem PbA nicht durchgeführt, da hierdurch kein Einfluss auf eine verbesserte Dispergierung der Nanofüllstoffe vorliegt. Zusätzlich wurde der Aktivatorgehalt variiert, um Einfluss auf das Molekulargewicht zu nehmen.

Verwendete Schneckenkonfiguration zur reaktiven Extrusion



Schematischer Versuchsaufbau zur reaktiven Extrusion von ϵ -Caprolactam zu PA6



Als Referenzmaterial diente in den Versuchen das PA6 Ultramid® B27 von der Firma BASF SE, Ludwigshafen. Das Polyamid hat einen angegebenen E-Modul von 1.000 MPa [NN19d]. Die Dichte beträgt $1.130 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [NN19d].

In den Versuchen wurden drei verschiedene Graphene verarbeitet. Das Graphen Nano Graphene Platelets N006-P (A.M.) der Firma Angstrom Materials Inc., Dayton, USA, wurde eingesetzt [NN19e]. Dieses weist nach Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ auf [NN19e]. Laut Hersteller besteht das Graphen aus Partikeln mit bis zu 20 Graphenschichten. Des Weiteren wurden xGnP Graphen-Nanoplatelets Grade M (XG) der Firma XG Science, Lansing, USA, verwendet. Laut Hersteller haben diese Graphene eine Dicke von 6-8 nm und eine spezifische Oberfläche von $120\text{-}150 \text{ m}^2/\text{g}$ [NN19f]. Zusätzlich wurden Graphene vom Typ Av-Plat-70 (Ava70) der Firma Avanzare, Navarrete, Spanien, mit einer Dicke von 10 nm und einer spezifischen Oberfläche von $28 \text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt [NN19g].

Die Materialeigenschaften der verwendeten Graphene (spezifische Oberfläche, Dicke) unterscheiden sich damit deutlich von der des idealen einatomlagigen Graphen ($2.626 \text{ m}^2/\text{g}$) [KAM10]. Dadurch resultiert eine geringere Interaktionsfläche zwischen der Kunststoffmatrix und den Graphen-Partikeln. Um das Potenzial der Nanofüllstoffe zu nutzen, ist demnach eine Exfolierung der einzelnen Schichten, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, während der Verarbeitung notwendig.

Neben den drei verwendeten Graphen-Typen wurde auch CNT des Typs NC7000 der Firma Nanocyl S.A., Sambreville, Belgien, mit einer Reinheit von 90 % eingesetzt. Der mittlere Durchmesser beträgt 9,5 nm bei einer Länge von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ sowie einer spezifischen Oberfläche von $250\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ [NN09].

Die reaktiv hergestellten nanofüllstoffhaltigen PA6-Compounds wurden hinsichtlich ihrer Steifigkeiten und Festigkeiten charakterisiert und sowohl mit dem ungefülltem PA6 als auch mit Graphen- bzw. CNT-basierten PA6-Compounds verglichen. Für letzteres wurden die gleichen Prozessparameter und der gleiche Anlagenaufbau wie bei der reaktiven Extrusion verwendet. Die Nanofüllstoffe und das PA 6 wurden hierbei mithilfe von gravimetrischen Dosiersystemen über den Haupteinzug in den Extruder gefördert. In der Tabelle 6.2 sind die durchgeführten Prozess- als auch Materialvariation gelistet.

Prozess- bzw. Materialvariationen	Einheit	-	0	+
Durchsatz	[kg/h]	5	10	20
Schneckengeschwindigkeit	[U/min]	200	400	600
Aktivatorgehalt	[Gew.-%]	0,5	2,0	-
Graphen – A.M.	[Gew.-%]	1	2	3
Graphen – Ava70	[Gew.-%]	0,1	0,2	0,3
Graphen – XG	[Gew.-%]	1	2	3
CNT	[Gew.-%]	1	2	3

Tabelle 6.2: Durchgeführte Variation für die Analyse der Einflüsse innerhalb der reaktiven Extrusion auf die Compouneigenschaften

Zur Analyse der Versuche wurden Zugversuche und die Bestimmung des Restmonomers durchgeführt.

Die Zugversuche werden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1 [NN12] durchgeführt. Die Probenkörperherstellung erfolgte dabei in einem Zwischenschritt unter konstanten Bedingungen auf einer Spritzgießmaschine des Typs IntElect 100-340 der Sumitomo Demag Plastics Machinery GmbH, Schwaig. Es wurden Vielzweckprüfkörpern des Typs 1A auf einer Prüfmaschine des Typs Z010 der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm analysiert. Bei der Untersuchung wurden der E-Modul, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bestimmt. Die Messung des E-Moduls wurde im Bereich von 0,05 mm bis 0,25 mm der Prüfung mit einer Geschwindigkeit von $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Danach wurde die Prüfgeschwindigkeit auf $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ erhöht. Pro Versuchspunkt wurden die Ergebnisse von fünf nach Norm gebrochenen Prüfkörper bewertet.

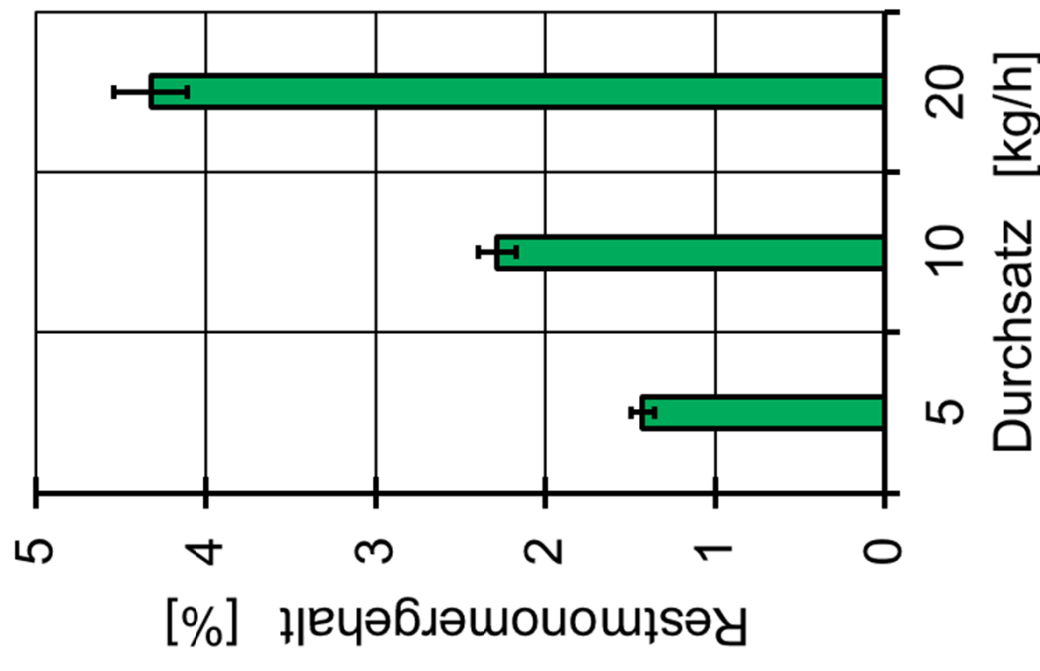
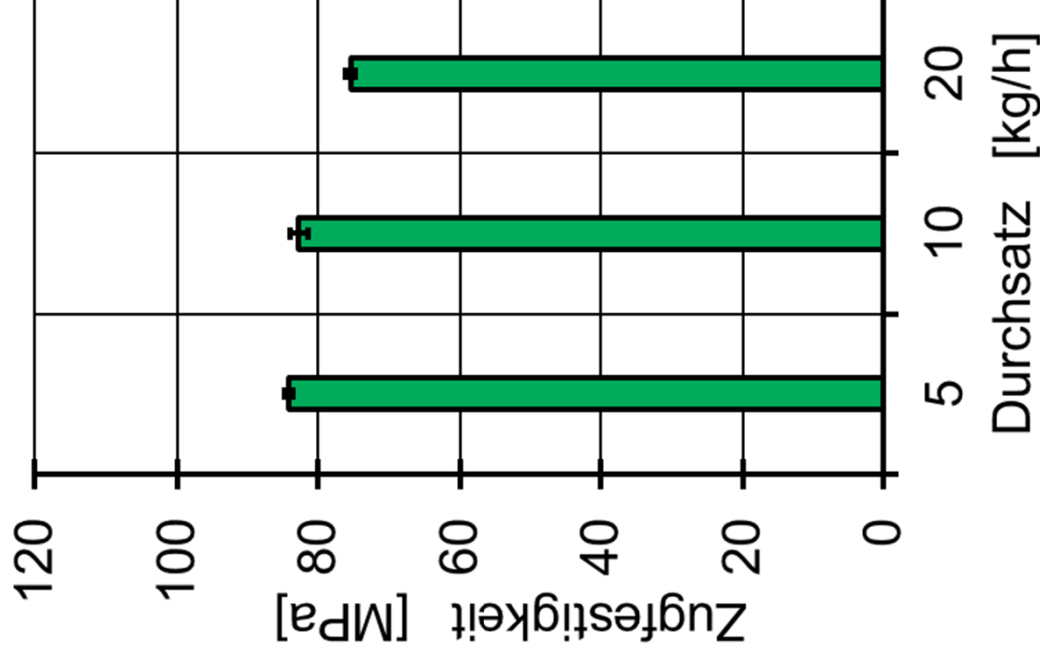
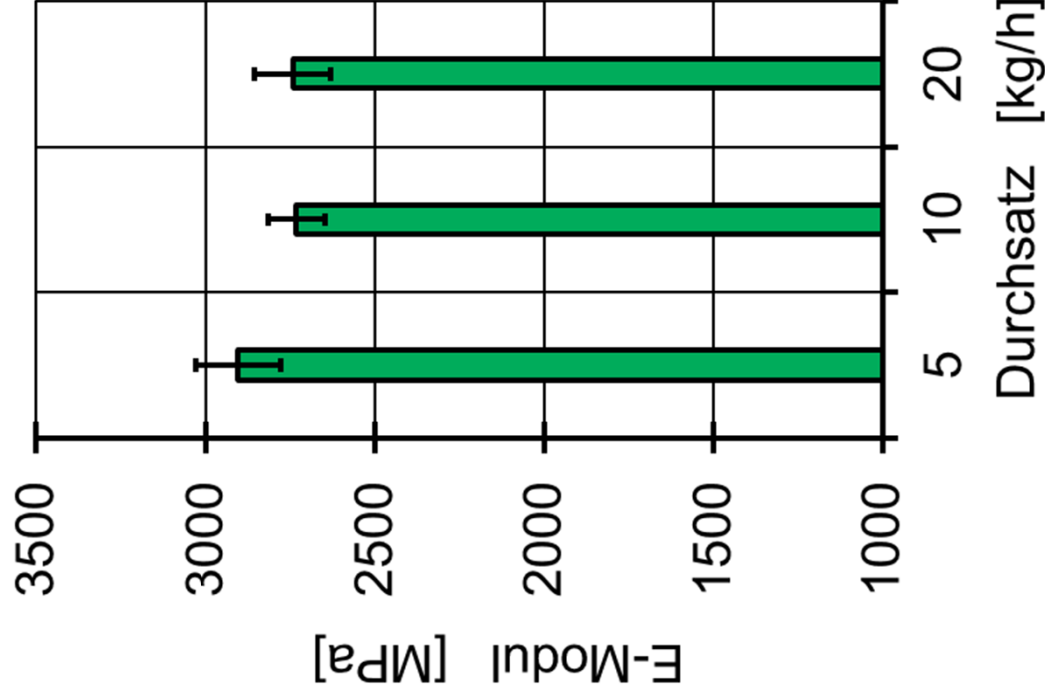
Der Restmonomergehalt wurde auf Basis einer Bestimmung des Gewichtsverlustes nach Extraktion mit heißem Wasser bestimmt, wobei die gute Wasserlöslichkeit des Caprolactam genutzt wird. Das zu untersuchende PA6-Granulat wird 3 h in kochendem Wasser eingelagert. Das Wasser wird regelmäßig ausgetauscht. Während dieser Zeit diffundiert Caprolactam sowie die ebenfalls wasserlöslichen Di- und Trimere aus dem PA6 heraus und lösen sich im Wasser. Im Anschluss wurde das Material im Trockner für 8 h bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Der Gewichtsverlust des PA6 bedingt durch das Einlagern in kochendem Wasser entspricht der Masse an niedermolekularen, extrahierbaren Bestandteilen im PA6.

6.3 Versuchsergebnisse

Im Bild 6.3 sind der E-Modul, die Zugfestigkeit und der Restmonomergehalt in Abhängigkeit des Durchsatzes bei einem Aktivatorgehalt von 2 % und einer Schneckendrehzahl von 400 U/min dargestellt. Ab einem Durchsatz von 20 kg/h erhöht sich der Restmonomergehalt im Compound. Dies führt zu einer Abnahme der Zugfestigkeit, welche durch die weichmachende Wirkung des Monomers begründet ist. Ein Vergleich der

E-Modul, Zugfestigkeit und Restmonomergehalt in Abhängigkeit des Durchsatzes bei einer dreifachen Restmonomerezentgasung

(Aktivatorgehalt: 2 Gew.-%; Schneckendrehzahl: 400 U/min)



mechanischen Ergebnisse mit industriell verfügbaren Ultramid B 27 lässt erkennen (Bild 6.4), dass vergleichbare Eigenschaften mechanische Eigenschaften mit der reaktiven Extrusion erzielbar sind. Die Ergebnisse bestätigen vergleichbare Arbeiten (z.B. Klünker), dass die anionische Polymerisation von PA6 kontinuierlich im DSE durchgeführt werden kann [Klü15]. Die Restmonomerentgasung wird durch eine zunehmende Anzahl an Entgasungsstellen, der Verwendung eines Schleppmittels, sinkendem Massedurchsatz, einer hohen Drehzahl und einer hohen Massetemperatur positiv beeinflusst. Die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Polyamids sind mit kommerziell verfügbarem Polyamid 6 vergleichbar. In den folgenden Versuchen wurde ein Aktivatorgehalt von 2 Gew.-% festgelegt, da bei den Versuchen eine erhöhte Prozessstabilität vorlag und leicht erhöhte mechanische Eigenschaften erzielt wurden.

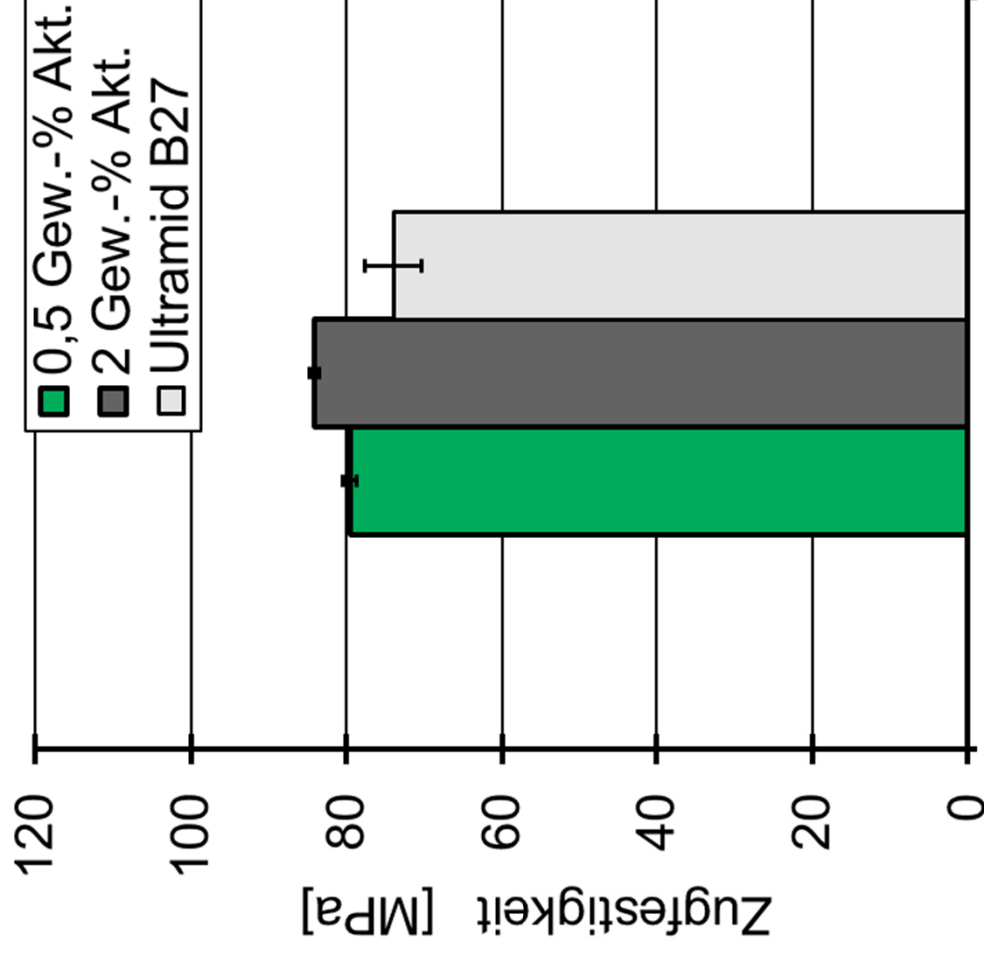
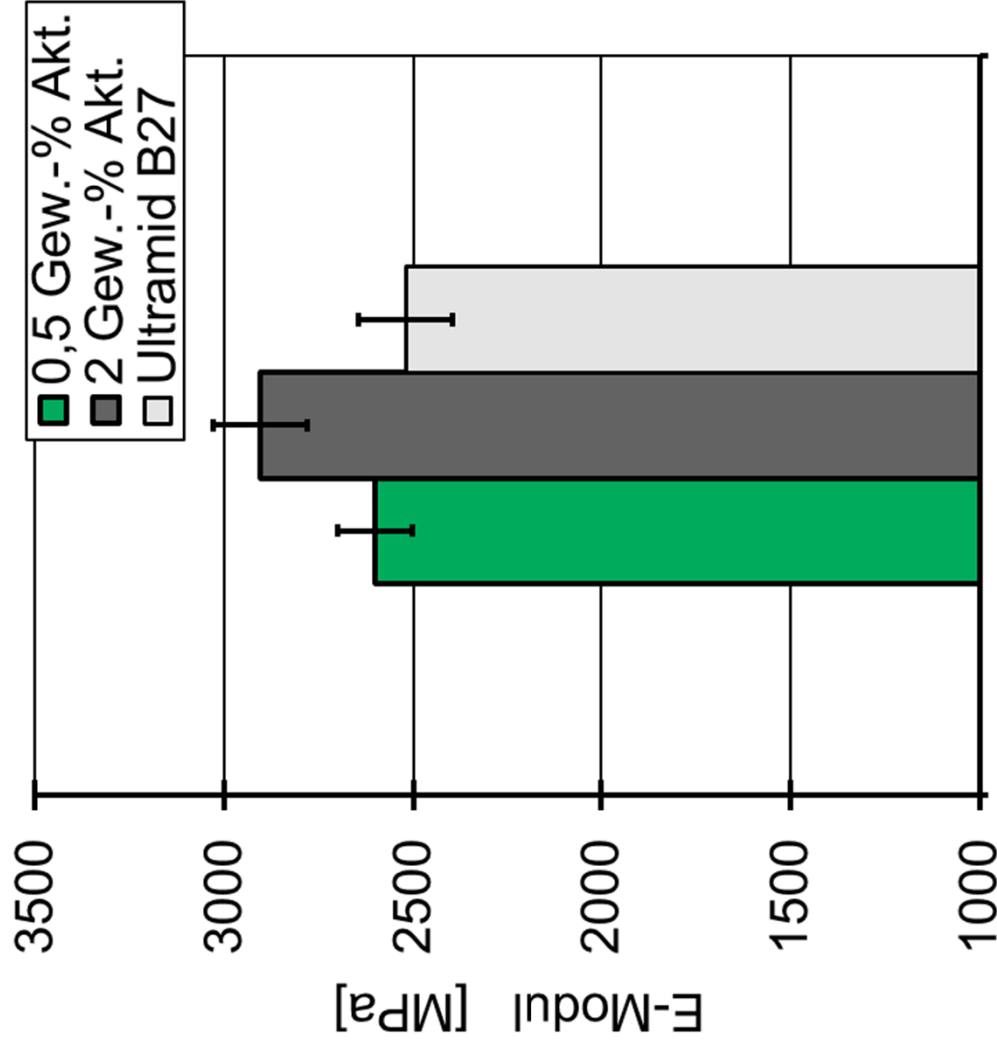
Da die anionische Polymerisation von PA6 eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann kein Umsatz von 100 % erzielt werden. Um die Wirtschaftlichkeit und Ressourceneffizienz des Verfahrens zu steigern, bestand das Ziel, das Restmonomer bei der Entgasung gezielt aufzufangen und dieses anschließend bei der anionischen Polymerisation einzusetzen. Die Ergebnisauswertung, aber auch eine Diskussion mit dem PbA haben ergeben, dass die Wiederverwendung des Restmonomers in der reaktiven Extrusion nicht möglich ist. Dies liegt daran, dass die reaktiven Gruppen des Caprolactams durch die Zugabe des Wassers als Schleppmittels als auch durch das Wasser im Abscheider vor der Vakuumpumpe eliminiert werden. Der wassergefüllte Abscheider wird benötigt, da das Restmonomer gasförmig aus dem Prozess durch eine Vakuumpumpe entfernt wird, aber bei Raumtemperatur wieder erstarrt. Ohne Abscheider würde das gasförmige Caprolactam bis zur Vakuumpumpe gelangen und dort erstarren. Das Schleppmittel wird zur Steigerung der Entgasungsleistung, jedoch benötigt.

Das nach der Abtrennung vom Wasser als auch bei Raumtemperatur fest vorliegende und getrocknete Restmonomer konnte nicht erneut bei der Polymerisation eingesetzt. Die ionische Polymerisationsreaktion fand im DSE nicht mehr statt.

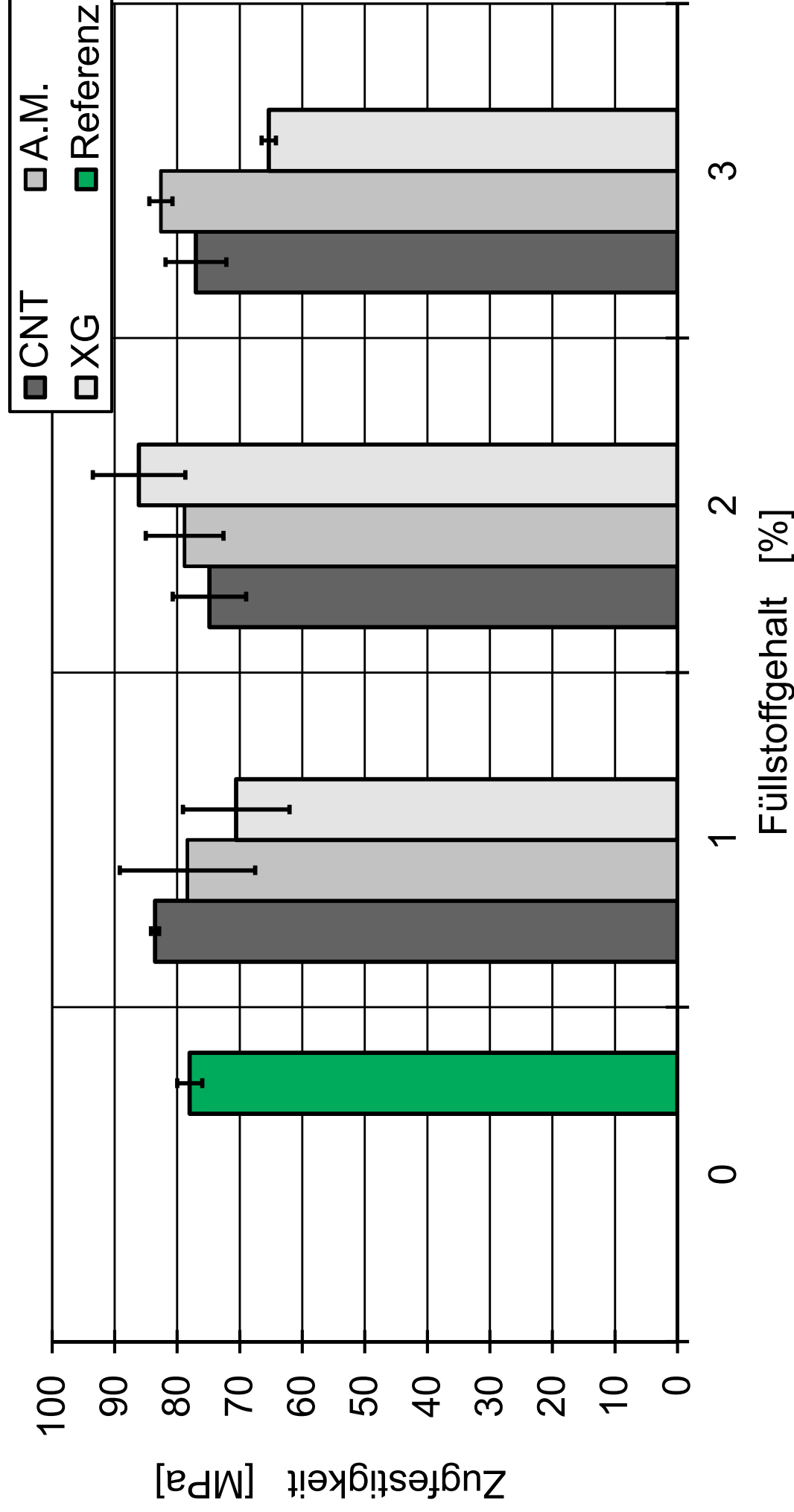
In den weiteren Untersuchungen wurden unterschiedliche Nanofüllstoffe eingesetzt. Diese wurden in den Tank der Caprolactam-Aktivator-Mischung gegeben, damit es zu keiner Neutralisierung des Katalysators kommt, wodurch die anionische Polymerisationsreaktion verhindert werden würde. Die Versuche bei der Verwendung des Graphens Ava70 konnten nicht durchgeführt werden, da eine Verteilung im Caprolactam mithilfe der Rührkessel nicht möglich war. Die Graphene bildeten eine separate Phase auf der Oberfläche des Monomers. Im Bild 6.5 ist die Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Nanofüllstoffe und deren Füllstoffgehalt dargestellt. Der Einsatz der Nanofüllstoffe bei der Verarbeitung in den betrachteten Prozesspunkten führt zu keinen übermäßigen Steigerungen der mechanischen Eigenschaften des PA6. Entsprechend kann somit das Potenzial der Nanofüllstoffe in diesem Fall nicht abgerufen werden. Dies liegt daran, dass die eingesetzten kommerziell erhältlichen

E-Modul und Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Aktivatorgehalts im Vergleich zum kommerziell erhältlichen PA 6

(Durchsatz: 5 kg/h; Schneckendrehzahl: 400 U/min)



Einfluss von Füllstoffgehalt und Füllstofftyp auf die Zugfestigkeit von PA6-Compounds



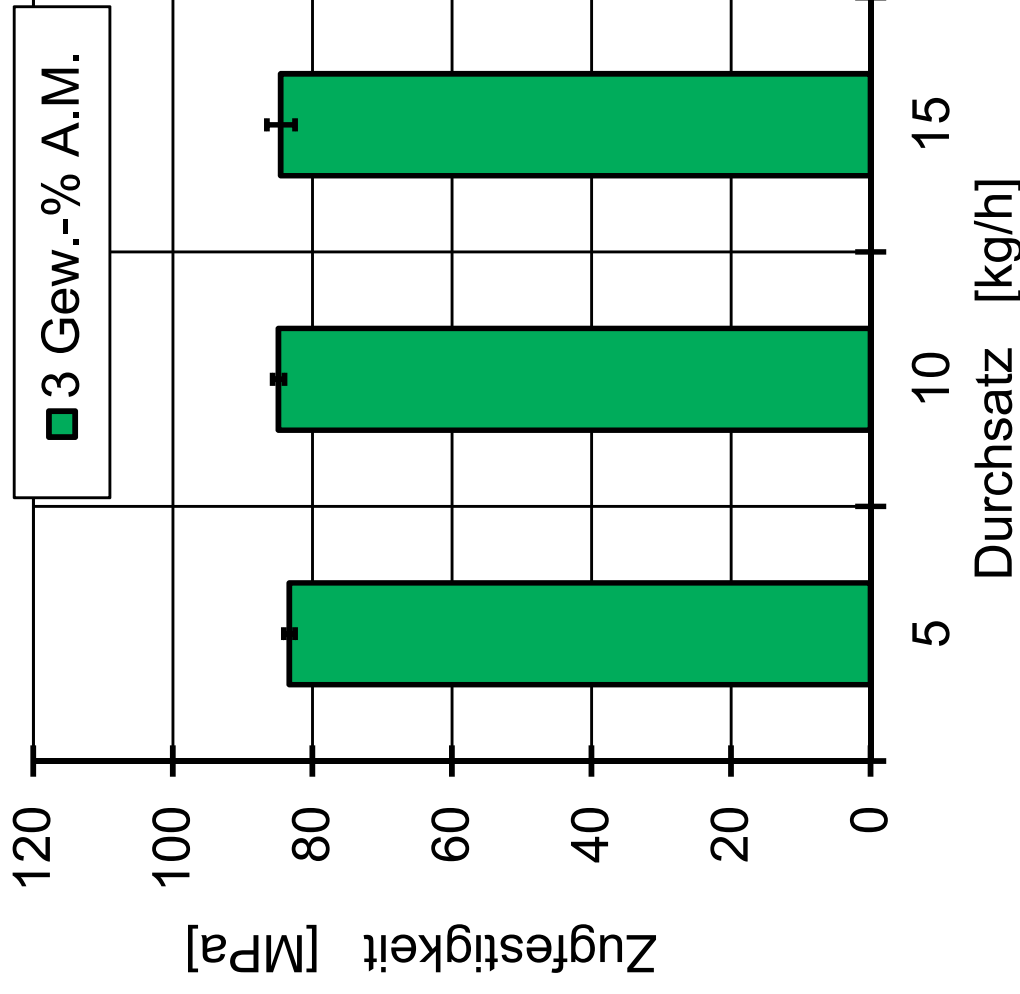
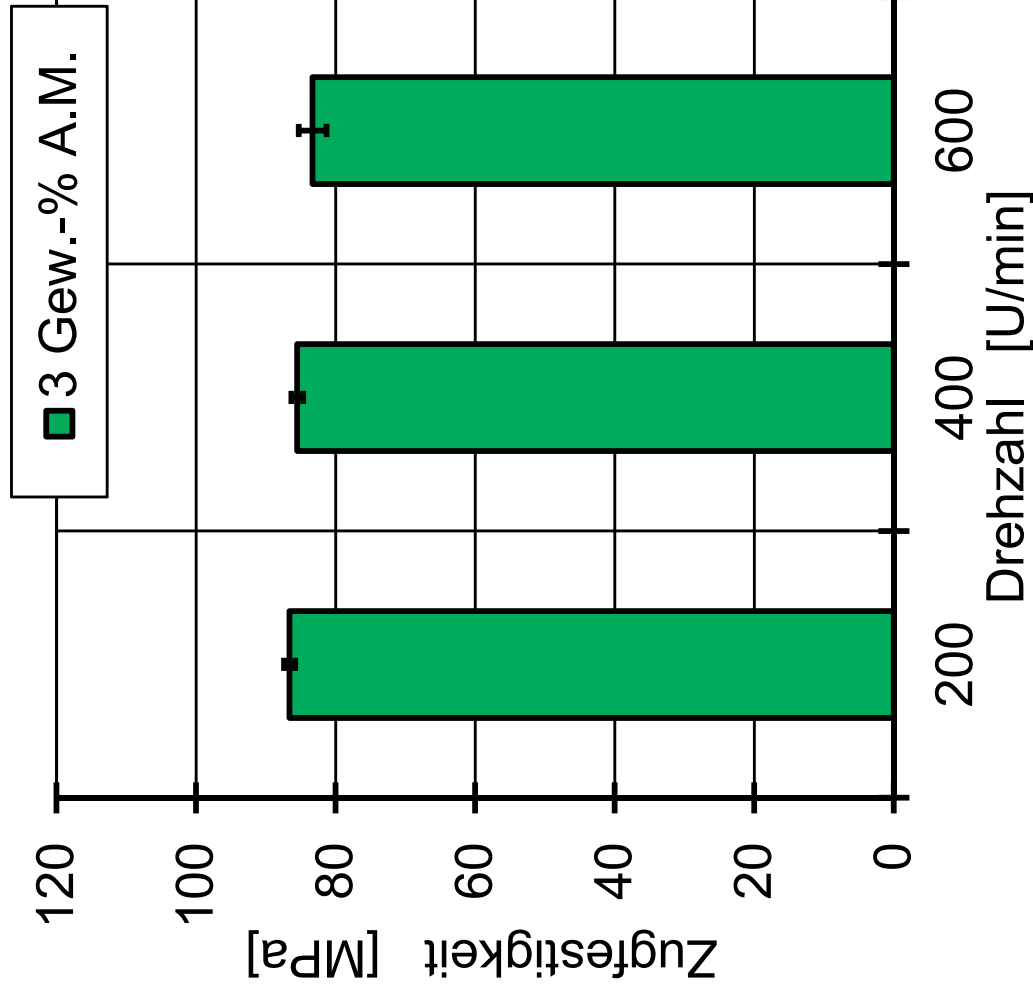
Nanofüllstoffe nicht einlagig sind. Daher ist auch keine eindeutige Aussage darüber möglich, welcher Nanofüllstoff die besten Eigenschaften im Compound liefert. Im Folgenden werden die Versuche mit dem Graphen A.M. als auch mit dem noch nicht verarbeiteten Graphen Ava70 durchgeführt.

Für überproportionale Eigenschaftsverbesserungen bei geringsten Füllstoffanteilen muss daher der Grad der Exfolierung und die Dispergierung der Nanofüllstoffe im Compound gesteigert werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde überprüft, ob die Prozessparameter innerhalb des DSE einen Einfluss auf die Exfolierung sowie eine verbesserte Dispergierung der Nanofüllstoffe haben. Dafür wurde zunächst in Anlehnung an die Arbeit von *Adamy* eine Variation der Prozessparameter im DSE durchgeführt [Ada19]. Exemplarisch ist im Bild 6.6 der Drehzahl- und Durchsatzeinfluss, welche mit der eingebrachten Scherenergie korreliert, auf die Zugfestigkeit des Materialverbundes bei der Verwendung von 3 Gew.-% A.M dargestellt [HHF20]. Die Ergebnisse lassen keine signifikanten Unterschiede der Messwerte in Abhängigkeit der Drehzahl und des Durchsatzes erkennen. Ein Erklärungsansatz ist, dass der Scherenergieeintrag nicht ausreicht, um die Graphenschichten voneinander zu trennen. Der mehrschichtige Aufbau der verwendeten Graphentypen ermöglicht ein leichtes Gleiten der Schichten bei geringen Spannungen, da nur geringe Bindungskräfte zwischen den einzelnen Schichten vorliegen. Demnach ist auch bei der Verwendung der reaktiven Extrusion keine wesentliche Steigerung der Dispergierung mit steigender Drehzahl und Durchsatz gegeben.

6.4 Zwischenfazit

Die Ergebnisse bestätigen, dass die anionische Polymerisation von PA6 kontinuierlich im DSE durchgeführt werden kann. Die Restmonomerentgasung wird durch eine zunehmende Anzahl an Entgasungsstellen, der Verwendung eines Schleppmittels, sinkendem Massedurchsatz, einer hohen Drehzahl und einer hohen Massetemperatur positiv beeinflusst. Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Polyamide sind mit kommerziell verfügbaren PA6 vergleichbar. Die Untersuchungen zum Einfluss der Verfahrensparameter Durchsatz, Drehzahl und Zugabeposition der Nanofüllstoffe auf die Eigenschaften der Compounds lassen erkennen, dass kein signifikanter Zusammenhang zwischen den Verfahrensparametern und der Nanofüllstoff-Dispergierung im Compound auch bei der Verwendung der reaktiven Extrusion vorliegt. Anhand der gezeigten Maßnahmen konnte daher keine signifikanten Verbesserungen der Festigkeiten und Steifigkeiten bei geringsten Füllstoffanteilen im Compound erzielt werden.

Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Prozessparameter Drehzahl und Durchsatz



7 UNTERSUCHUNGEN ZUR EXFOLIERUNG UND DISPERGIERUNG VON NANOFÜLLSTOFFEN MITTELS ULTRASCHALL

Um mithilfe einer weiteren Verfahrensanpassung eine verbesserte Dispergierung bzw. eine Exfolierung der Nanofüllstoffe zu erreichen, wurde eine Flüssigphasenexfolierung mittels Ultraschall eingesetzt. Die Ultraschallbehandlung der Graphen-Monomer-Aktivator-Mischung erfolgte in einem Ultraschall-Durchflussreaktor zwischen den Vorlagekesseln und der Eindosierung in den DSE. Hierbei konnte sowohl ein kontinuierlicher als auch ein diskontinuierlicher Prozess durch Schließen des Ventils betrachtet werden (siehe Bild 7.1). Die Vordispergierung der Nanofüllstoffe erfolgte innerhalb des Durchflussreaktors mithilfe eines Ultraschalldispergiersystems der SinapTec Ultrasonic Technology SAS, Lezennes, Frankreich.

7.1 Versuchsplan

Zur Untersuchung des Einflusses der Ultraschallbeschallung auf die Dispergierung, fand eine Variation der Beschallungsleistung sowie der Beschallungszeit statt. Die Beschallungsdauer der Monomerlösung in der kontinuierlichen Verfahrensweise durch Veränderung des Gesamtdurchsatzes als auch die diskontinuierliche Verfahrensweise durch eine definierte Beschallungszeit wurden untersucht. Sowohl bei der stationären Beschallung als auch im kontinuierlichen Betrieb wurde die Beschallungsleistung dreistufig variiert. Die Versuchsreihe beinhaltet die in Tabelle 7.1 dokumentierten Prozessvariationen.

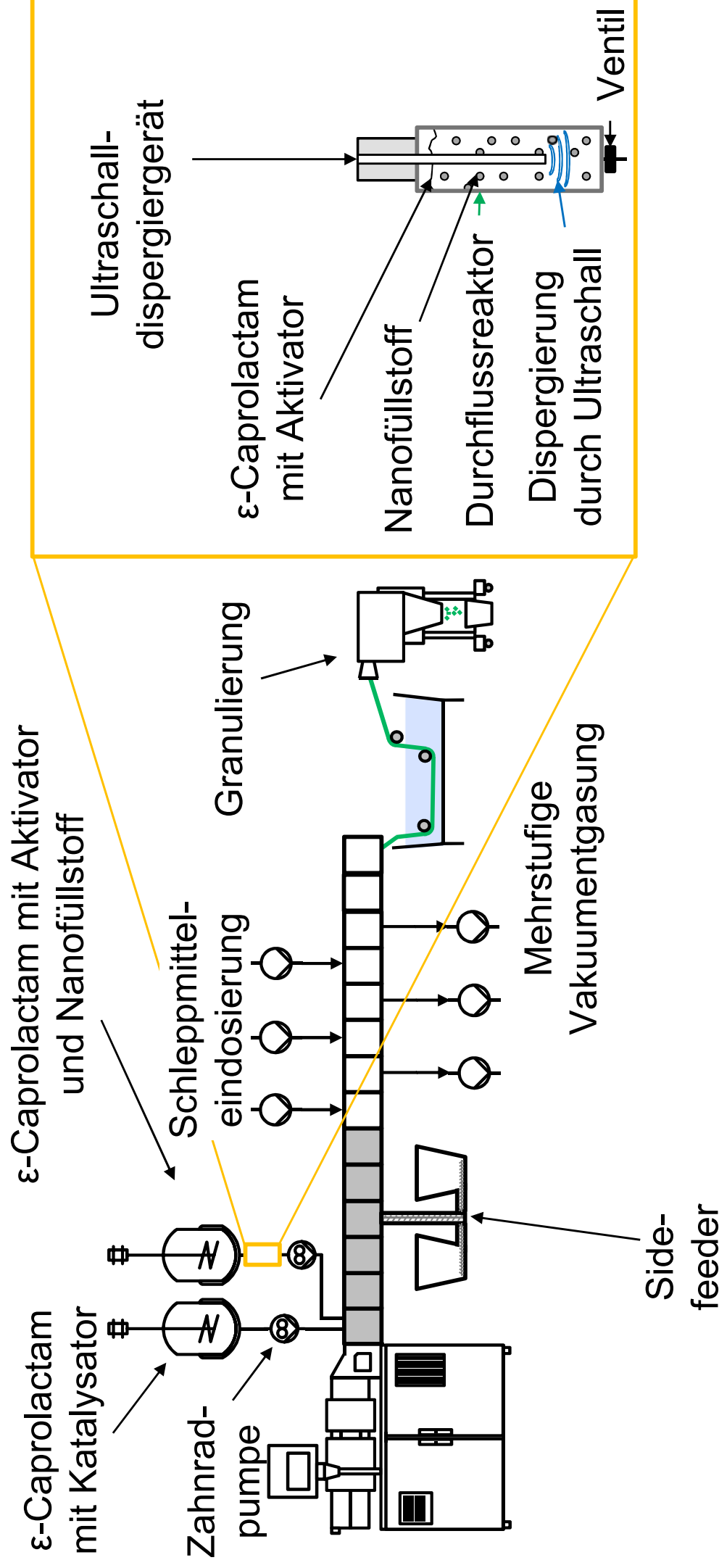
Prozessparameter	Einheit	-	0	+	++
Massendurchsatz	[kg/h]	3	5	10	15
Schneckendrehzahl	[U/min]	200	400	600	-
Maximale Beschallungsleistung	[%]	60	80	100	-
Beschallungszeit	[min]	0	30	60	-

Tabelle 7.1: Durchgeführte Variation für die Analyse des Einflusses der Ultraschallbehandlung auf die Dispergierung der Nanofüllstoffe

Neben den Nanofüllstoffen werden ebenfalls Graphite als kostengünstige Graphen-Alternative eingesetzt. Es wurde systematisch untersucht, ob die exfolierende Wirkung einer Ultraschallbehandlung in der Monomerphase ausreichend ist, um den teuren Füllstoff Graphen mit kostengünstigen Graphit zu substituieren (Tabelle 7.2). Daher wurden neben den beiden Graphen A.M. und Ava70 je ein synthetischer und ein expandierter Graphit eingesetzt.

Als Vertreter für synthetische Graphite wurde der TIMREX KS 300 – 1250 mit einer Partikelgröße zwischen 300 und 1250 µm der Firma Imerys Grafite & Carbon Switzerland Ltd., Bodio, Schweiz eingesetzt [NN19h]. Weiterhin wurde ein expandierter Graphit Sigratherm GFG 600 von der Firma SGL-Group, Wiesbaden, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 600 µm verwendet [NN19i].

Schematischer Versuchsaufbau zur reaktiven Extrusion in Kombination mit einer Ultraschallbehandlung



[HHF21]

Materialien	Einheit	-	0	+
A.M.	[Gew.-%]	1	2	3
Ava70	[Gew.-%]	0,1	0,2	0,3
KS 300-1250	[Gew.-%]	1	2	3
GFG 600	[Gew.-%]	1	2	3

Tabelle 7.2: Verwendete Nanofüllstoffe sowie Graphite und deren Gewichtsanteile im Compound

Neben der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Zugversuche und der Bestimmung des Restmonomergehalts nach den Beschreibungen in Kapitel 6.2 wurden die Versuchsproben zusätzlich mikroskopisch analysiert.

Die Dispergierung der Nanofüllstoffe im Compound wurde mittels Durchlichtmikroskopie betrachtet. Hierfür wurden Dünnschnitte an einem Mikrotom der Firma Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, hergestellt. Diese wurden per Durchlichtmikroskopie mit einem Lichtmikroskop Typ VHX 5000 der Firma Keyence, Osaka, Japan, untersucht. Pro Versuchspunkt wurden jeweils drei Bilder bei 200-facher und 700-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Agglomeration der Nanofüllstoffe wurden innerhalb der verschiedenen Prozessschritte (vor und nach der Ultraschallbehandlung, nach der Compoundierung im DSE sowie nach der Herstellung von Zugprüfkörper im Spritzgießverfahren) untersucht. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden mit der Open Source Bildverarbeitungssoftware Image J ausgewertet. Mittels dieser Software wurden die Füllstoffpartikel vermessen und die Fläche jedes Partikels ausgewertet. Aus diesen Daten wird die kumulierte Agglomerathäufigkeit, die Häufigkeitsverteilung und die kumulierte Agglomeratfläche über die Agglomeratgröße aufgetragen. Es wird die Annahme getroffen, dass eine Zunahme der Partikelanzahl und eine Verschiebung zu kleineren Partikel mit einer Verbesserung der Dispergierung gleichzusetzen ist. Allerdings kann mit dieser Methode nicht untersucht werden, ob wirklich eine Exfolierung der Graphenagglomerate stattfindet, da diese Dimensionen mit den gewählten Auflösungen nicht mehr erfasst werden. Zudem ist die Lage der Graphenpartikel in der untersuchten Probe entscheidend, denn ein senkrecht zur Schnittebene vorliegender einlagiger Graphen Partikel hat nach den Angaben der Hersteller eine Fläche von $0,075 \mu\text{m}^2$ (A.M.). Die Auflösung des Mikroskops reicht in diesem Fall nicht aus, um den Graphenpartikel darzustellen. Daher liegt die wahre Partikelanzahl über dem gemessenen Werten. Zusätzlich ist die Agglomerathäufigkeitsverteilung ohne diese Partikel hin zu größeren Agglomeratgrößen verschoben. Um mit den zu Verfügung stehenden Mitteln dennoch eine Aussage abzuleiten, wird die Annahme getroffen, dass sich mit steigender Partikelanzahl die Dispergierung verbessert. Dies ist zulässig, da für eine gute Dispergierung vor allem große Agglomerate vermieden werden müssen. Große Agglomerat bilden Defektstellen/Schwachstellen im

Materialverbund und haben einen hohen Einfluss auf die mechanischen Compouneigenschaften.

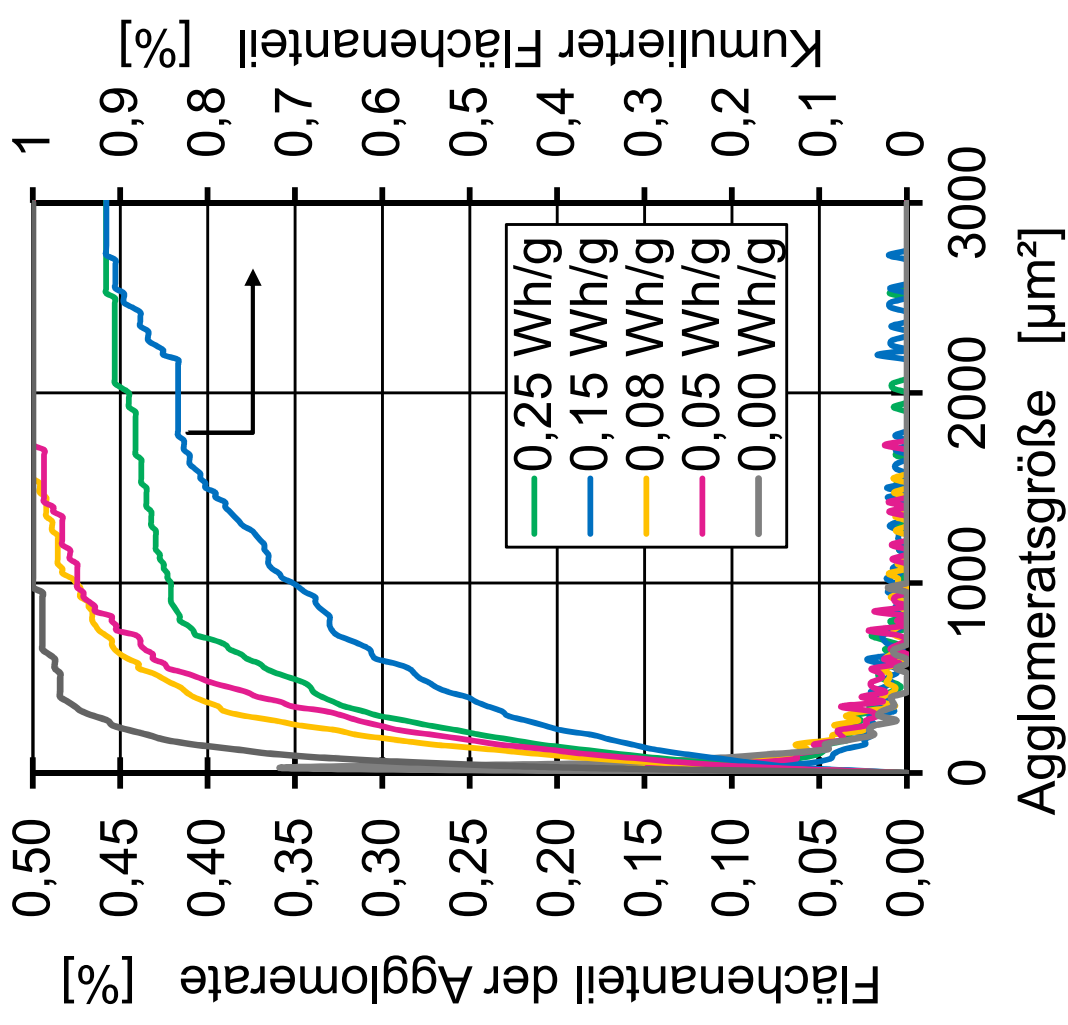
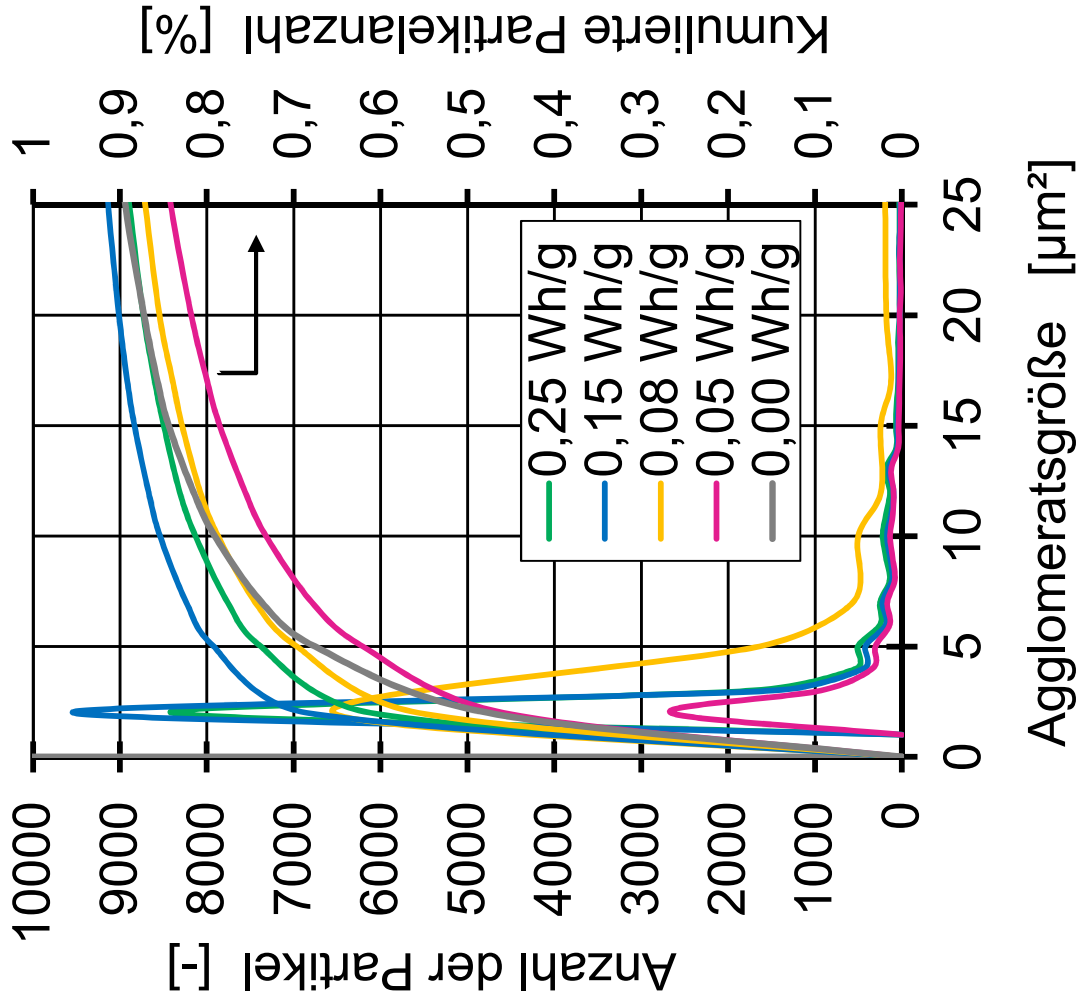
An ausgewählten Versuchspunkten wurden weiterhin bildgebende Analysen der Füllstoffverteilung bei höheren Auflösungen durch ein Feldemissionsraster-Elektronenmikroskop des Typs Zeiss Sigma VP der Firma Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH, Oberkochen, durchgeführt.

7.2 Versuchsergebnisse

Mithilfe einer Ultraschallbehandlung sollte im Kunststoffverbund die Dispergierung der Nanofüllstoffe und damit eine Steigerung der Festigkeiten und Steifigkeiten erreicht werden. Dafür wurde der Einfluss einer Ultraschallbehandlung auf die Dispergierung der Nanofüllstoffe bei Variation der Beschallungszeit, der Beschallungsintensität sowie bei der Verwendung unterschiedlicher Nanofüllstoffe und deren Anteile untersucht.

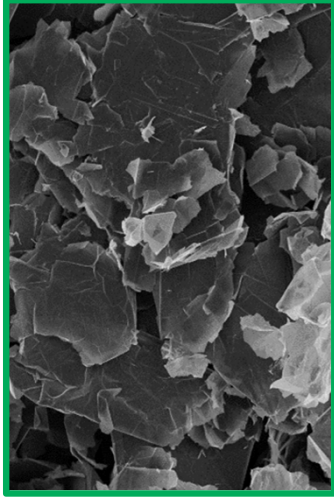
Im Bild 7.2 ist auf der linken Seite exemplarisch der Einfluss der Ultraschallbehandlung in Abhängigkeit der Partikelanzahl für 3 Gew.-% A.M. zu sehen [HHF21]. Die Vordispergierung erfolgte in einem Durchflussreaktor bei einer konstanten eingebrachten Leistung von ca. 750 W, einer Frequenz von ca. 19,8 kHz sowie bei einer Variation des Durchsatzes (3, 5, 10, 15 kg/h), wodurch die Energieaufnahme im Bereich von 0,03 bis 0,25 Wh/g lag. Zu erkennen ist, dass sich die Anzahl der Partikel mit steigendem Energieeintrag erhöht. Dies lässt auf eine feinere Graphen-Dispergierung in der Kunststoffmatrix und damit einer verringerten Anzahl an großen Agglomeraten schließen. Auf der rechten Seite in Bild 7.2 sind die Ergebnisse der Variation der Energieeinwirkung zusätzlich bezogen auf die Partikelflächen dargestellt. Durch diese Betrachtung ist es möglich zu erkennen, ob auch große Agglomerate durch die Ultraschalldispergierung aufgelöst werden können. Dies ist von Bedeutung, da Agglomerate bereits mit einer Größe von 100 μm^2 Schwachstellen im Compound darstellen. Bei einer Energieaufnahme von sowohl 0,15 Wh/g als auch 0,25 Wh/g liegen noch größere Agglomerate von über 2.000 μm^2 vor. Bei der Referenzprobe hingegen sind Agglomerate in dieser Größenordnung nicht vorhanden. Dies lässt darauf schließen, dass die Dispergiertüte nicht von der Beschallungsenergiemenge abhängt. Abschließend kann dies nicht beantwortet werden, ob eine verbesserte Exfolierung durch die Ultraschallbehandlung vorliegt, da mithilfe der Auswertung der Morphologie nur makroskalige Füllstoffpartikel vermessen werden. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen jedoch, dass keine maßgeblichen Unterschiede in der Struktur des Graphens durch die Vordispergierung mit Ultraschall erkennbar sind (Bild 7.3). Der mehrlagige und plättchenförmige Aufbau der Graphen-Partikel bleibt auch nach der Vordispergierung durch die Beschallung mit Ultraschall und der anschließenden Verarbeitung im DSE erhalten. Zudem zeigen die

Anzahl der Partikel und deren kumulierter prozentualer Anteil in Abhängigkeit der Ultraschallbestrahlung (3 Gew.-% A.M.)

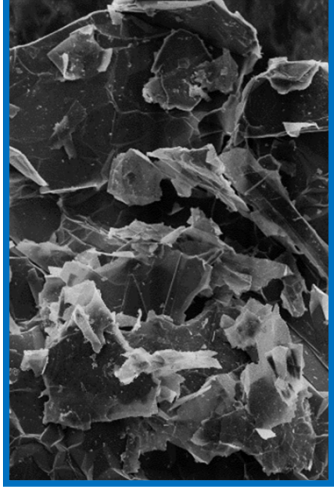


Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen in Abhängigkeit der Ultraschallbestrahlung (3 Gew.-% A.M.)

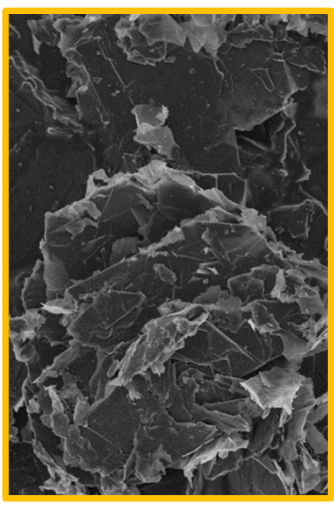
0,25 Wh/g



0,15 Wh/g



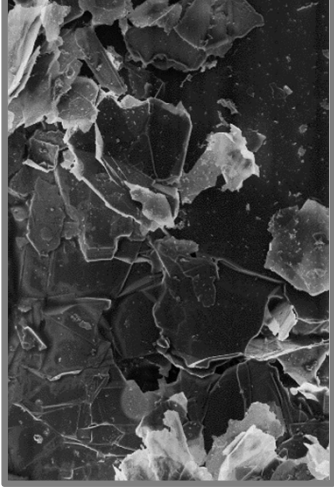
0,08 Wh/g



0,05 Wh/g



0,00 Wh/g



Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen keine erkennbaren Unterschiede bezüglich Größe und Struktur der Graphen-Partikel in Abhängigkeit des Energieeintrages, wobei die gezeigten Aufnahmen nur Stichproben der Füllstoffe repräsentieren.

Da die Ergebnisse im kontinuierlichen Verfahrensvariante nicht zielführend waren, wurden zusätzlich Versuche diskontinuierlich durchgeführt. In dieser Variante wurde das Ventil unterhalb des Durchflussreaktors geschlossen und die Monomer-Graphen-Lösung unterschiedlichen Beschallungszeiten und Beschallungsintensitäten ausgesetzt. Im Bild 7.4 sind dafür beispielhaft die Ergebnisse bei einer Beschallungszeit von 30 min und einer variierenden Beschallungsleistung bei der Verwendung von 0,1 Gew.-% Ava70 dargestellt. Es wird deutlich, dass in allen Versuchspunkten Graphen-Agglomerate im Compound verbleiben. Auch durch eine erhöhte Beschallungsleistung konnte keine ausreichende Dispergierung der Graphenschichten erreicht werden. Die Höhe und auch die Zeit des Energieeintrages bei der Vordispergierung weist keinen maßgeblichen Einfluss auf den Dispergierungs- und Agglomerationsgrad bei den verschiedenen Füllstofftypen als auch Füllstoffanteilen auf.

7.3 Zwischenfazit

Die Ultraschallbehandlung konnte erfolgreich in den Prozess der reaktiven Extrusion integriert werden. Die Versuche zeigen jedoch, dass durch den Prozessschritt der Vordispergierung der Nanofüllstoffe mit anschließender Zugabe in den DSE keine signifikanten Verbesserungen der Dispergierung der Nanofüllstoffe erzielt werden. Die Ultraschallbehandlung der Füllstoff-Monomer-Aktivator-Lösung reicht demnach nicht aus, um die Schichten der Nanofüllstoffe voneinander zu trennen. Es verbleiben weiterhin Agglomerate im Compound, wodurch keine überproportionale Steigerung von sowohl Zugfestigkeit als auch E-Modul bei geringem Füllstoffgehalt, wie in der Literatur beschrieben, eintraten. Demnach konnte ebenfalls keine Exfolierung der Graphite zu Graphenen erzielt werden und eine weitere Steigerung der Vordispergierung muss erreicht werden. Eine weitere Erhöhung des Ultraschallenergieeintrages sowie die Anpassung der Oberflächenspannung sind hierfür mögliche Ansatzpunkte.

8 UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON LÖSEMittel AUF DIE DISPERGIERUNG DER NANOFÜLLSTOFFE

Zur Steigerung des Energieeintrags während Vordispersierung durch die Ultraschallbehandlung können nach den Beschreibungen in der Literatur (Kapitel 4.3) Lösemittel dem Monomer beigegeben werden. Das Lösungsmittel kann die Oberfläche sowie die Viskosität der Schmelze verändern, wodurch die Dispersierung der Nanofüllstoffe verbessert werden kann. Zusätzlich können Lösungsmittel in große Poren eindringen und die Haftung der Partikel reduzieren. Wird die Mischung aus Lösungsmittel und Graphen mit Ultraschall beaufschlagt, so kann es zu einer Flüssigphasenexfolierung des Graphens kommen. Die Wirkung ist abhängig von dem gewählten Lösungsmittel, Ultraschallintensität sowie der Ultraschalldauer. In dieser Versuchsreihe wurden daher verschiedene Lösemittel eingesetzt und deren Einfluss auf die Dispersierung der Nanofüllstoffe analysiert.

8.1 Versuchsplan

Da konventionelle Lösungsmittel aufgrund ihrer Toxizität, ihrer schlechten Trennbarkeit vom PA6, ungeeigneter Oberflächenspannungen oder nicht mit der reaktiven Extrusion kompatibel sind, kommen in Absprache mit dem PbA drei verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz. Jedes der Lösungsmittel hat einen unterschiedlichen Wirkmechanismus.

Das erste Lösungsmittel ist Nyrin Additiv 6 Plus. Es handelt sich um ein Additiv, welches bereits in der Industrie als Zusatz für die Herstellung von PA6 Compounds verwendet wird. Dieses ist bei Raumtemperatur flüssig und hat eine hohe Aufnahmekapazität von Graphen. Zusätzlich kann das Lösemittel in der Kunststoffschmelze verbleiben und muss nicht durch die Vakuumentgasung zusätzlich entfernt werden [NN20a].

Das zweite Lösungsmittel ist ein Co-Lösungsmittel. Hierbei handelt sich um ein Lösungsmittel aus der Gruppe der Organosiliciumverbindungen [NN20b]. Organosiliciumverbindungen haben einen katalytischen Effekt auf Ringöffnungspolymerisationen, wie die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu PA6. Das Co-Lösungsmittel soll die Exfolierung durch eine Anbindung zwischen Graphen und Caprolactam verbessern [NN20b].

Das letzte Lösungsmittel ist Nyrin P1-30 Prepolymer, welches ein hochmolekularer Aktivator für die reaktive Extrusion von PA6 ist. Ziel ist es, durch eine Reaktion zwischen Caprolactam und dem Nyrin P1-30 Prepolymer die Viskosität des Lösungsmittels zu erhöhen und somit das Einwirken des Ultraschalls auf die Graphenpartikel beeinflussen zu können [NN20c].

Die Zugabemenge der Mischungen aus Lösungsmittel und Graphen wurde so angepasst, dass für einen Gesamtmassedurchsatz von $10 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ immer eine Menge von 3 Gew.-% A.M. im Prozess verbleiben (siehe Tabelle 8.1).

	Gewichtsanteile [Gew.-%]			
Caprolactam	97	93	94	94
A.M.	3	3	3	3
NYRIM Additive 6 Plus	-	4	-	-
Co-Lösungsmittel	-	-	3	-
NYRIM P1-30	-	-	-	3

Tabelle 8.1: Verwendete Lösungsmittel und deren Gewichtsanteile im Compound

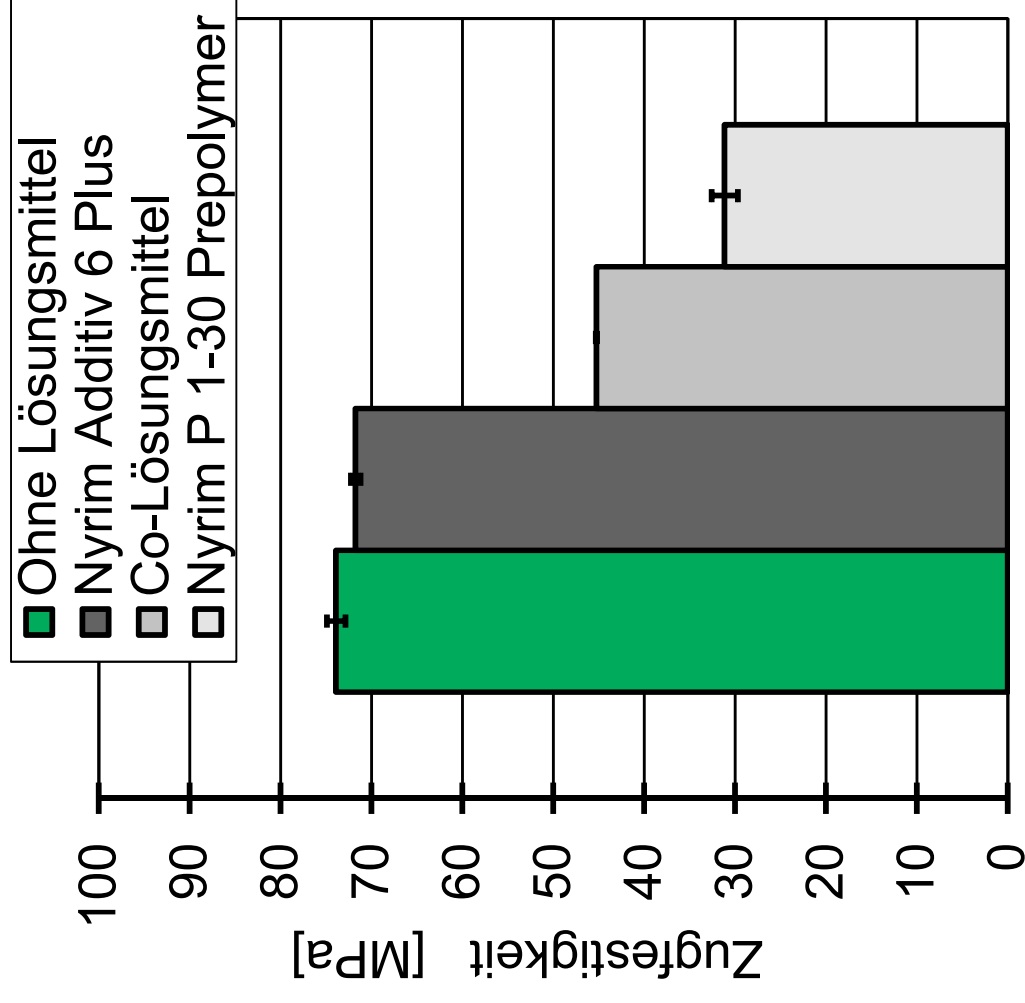
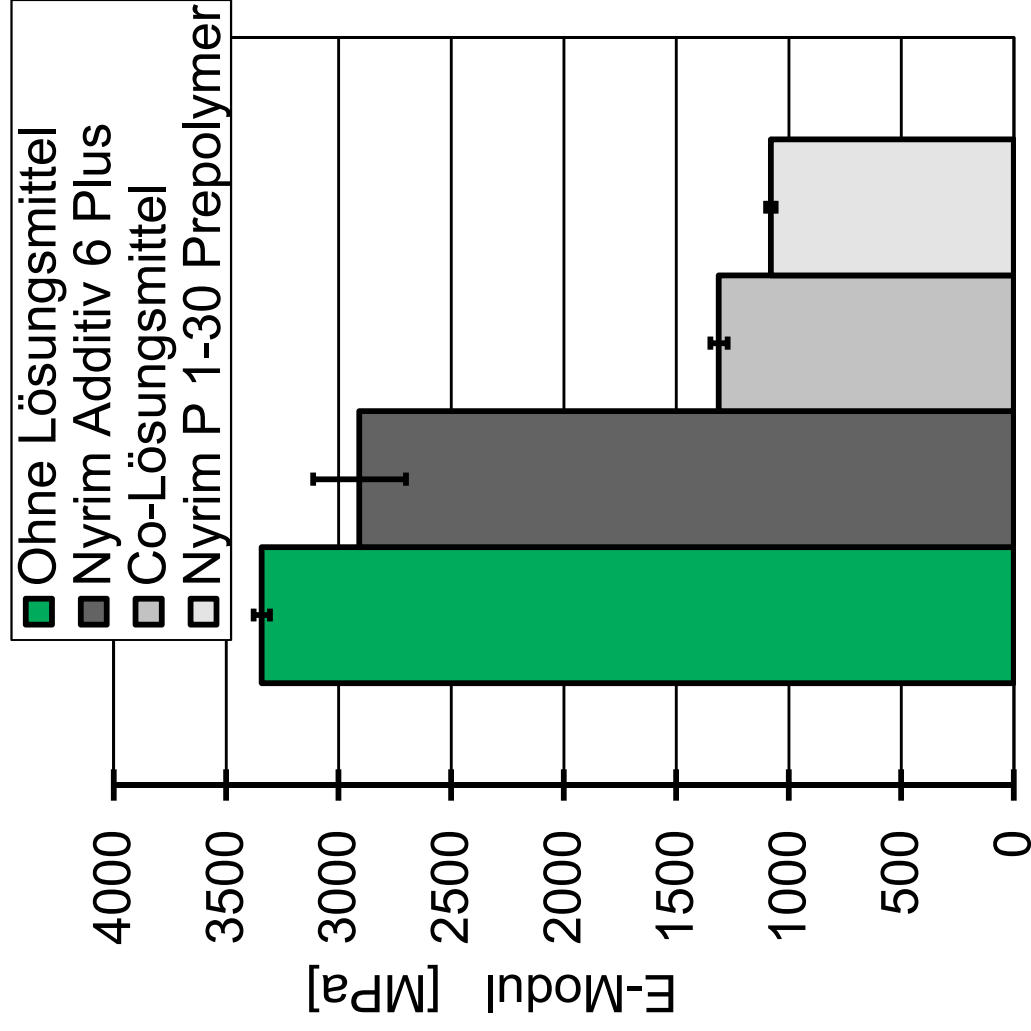
Die Versuche wurden nach den Beschreibungen in Kapitel 7.2 analysiert. Zusätzlich wurde die Kerbschlagzähigkeit durch Kerbschlagbiegeversuche nach Charpy ermittelt [NN10]. Dazu wurden die Kerbschlagbiegeprüfkörper des Typ 1 spanend in einer CNC-Fräse mit einer 2 mm tiefen Kerbe versehen. Die Kerbe für den Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy führt zu einem mehrachsigen Spannungszustand und einer Spannungsüberhöhung im Kerbgrund. Nach dem Kerben wurden sie in Anlehnung an DIN EN ISO 179 geprüft. Als Pendelschlagwerk wurde ein Typ 5102.100 der Firma Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, verwendet. Je nach Stabilität des Materials wird ein Pendelschlaghammer von 0,5 J oder 2 J verwendet. Für jeden Versuchspunkt wurden 10 Proben ausgewertet.

8.2 Ergebnisse

Zunächst wird überprüft, ob durch den Zusatz der Lösemittel sich der Prozess der reaktiven Extrusion verändert.

Daher erfolgt zunächst eine Betrachtung der mechanischen Analysen der Compouneigenschaften ohne die Verwendung einer Ultraschallbehandlung (Bild 8.1). Der gemessene E-Modul von PA6 mit 3 Gew.-% A.M. ist, wenn das Graphen ohne Lösungsmittel zugegeben wird, mit $3342 \pm 36,8 \text{ MPa}$ am höchsten. Jedes zugegebene Lösungsmittel reduziert die Steifigkeit des Materials. Wird Nyrim Aditiv 6 Plus zusätzlich verwendet resultiert ein E-Modul von $2928 \pm 264,8 \text{ MPa}$. Durch den Einsatz von Co-Lösungsmittel sinkt der E-Modul des Compounds auf $1310,6 \pm 23 \text{ MPa}$ und bei Nyrim P1-30 Prepolymer auf $1080,0 \pm 50,9 \text{ MPa}$. Bei der Analyse der Zugfestigkeiten liegt die gleiche Tendenz bei den Ergebnissen vor. Die Zugfestigkeit der Proben ohne Lösungsmittel liegen bei $73,9 \pm 1 \text{ MPa}$. Nyrim Additiv 6 Plus reduziert die Zugfestigkeit auf $70 \pm 0,8 \text{ MPa}$. Wie auch der E-Modul ist die Zugfestigkeit von Proben mit Nyrim P1-30-Prepolymer am geringsten. Es wird nur eine Zugfestigkeit von $34,8 \pm 1,8 \text{ MPa}$ gemessen. Die Ergebnisse der mechanischen Analysen zeigen, dass es für die Steifigkeit als auch Festigkeit des Materials nachteilig ist, wenn ein Lösungsmittel zum Einsatz

Einfluss des Lösungsmittels ohne Ultraschall auf den E-Modul und die Zugfestigkeit



kommt. Dies liegt vermutlich an den negativen Beeinflussungen der reaktiven Extrusion, wobei auch deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln entstehen. In Tabelle 8.2 sind die resultierenden Restmonomergehalte gelistet. Dabei verbleiben abhängig vom Lösungsmittel unterschiedliche Mengen im Compound. Zusätzlich ist zu beachten, dass neben den Restmonomer auch das Lösemittel noch nach der Verarbeitung im Granulat verbleiben kann. Bei der Verwendung des Additiv 6 Plus werden vergleichende niedrige Restmonomergehalte erzielt. Das Co-Lösungsmittel erhöht die Menge des Restmonomergehalt auf 12 Gew.-% und bei Verwendung des Nyrin P1-30 Prepolymer resultiert ein Restmonomergehalt von 14,8 Gew.-%.

Lösemittel	Ohne Lösungsmittel	Nyrin Aditiv 6 Plus	Co-Lösungsmittel	Nyrin P1-30 Prepolymer
Restmonomergehalt:	1,4 Gew.-%	1,8 Gew.-%	12 Gew.-%	14,8 Gew.-%

Tabelle 8.2: Restmonomergehalt der Compounds in Abhängigkeit der Lösungsmittel

Die hohen Restmonomergehalte haben einen ähnlichen Effekt wie Weichmacher. Weichmacher reduzieren die Festigkeit und den E-Modul und erhöhen die Bruchdehnung durch Auflockerung der Kettenmoleküle mittels kleiner beweglicher Moleküle, beispielsweise Monomere des Polymers. Die verbliebenen Restmittelgehalte ermöglichen der PA6 Ketten eine Bewegung, wodurch sie der Belastung bei konstantem Zug folgen können und die Proben sich immer weiter dehnen können.

Ein Einfluss durch eine bessere Dispergierung aufgrund des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen. Jedoch könnte der Effekt des Lösungsmittels als Weichmacher überlagert sein und somit nicht zum Tragen kommen. Alle mechanischen Kennwerte korrelieren mit dem Restmonomergehalten. Die Ergebnisse zeigen, dass sich in dieser Versuchsreihe nur das Nyrin Additiv 6 Plus eignet, da nur ein geringer Einfluss auf die reaktive Extrusion vorliegt.

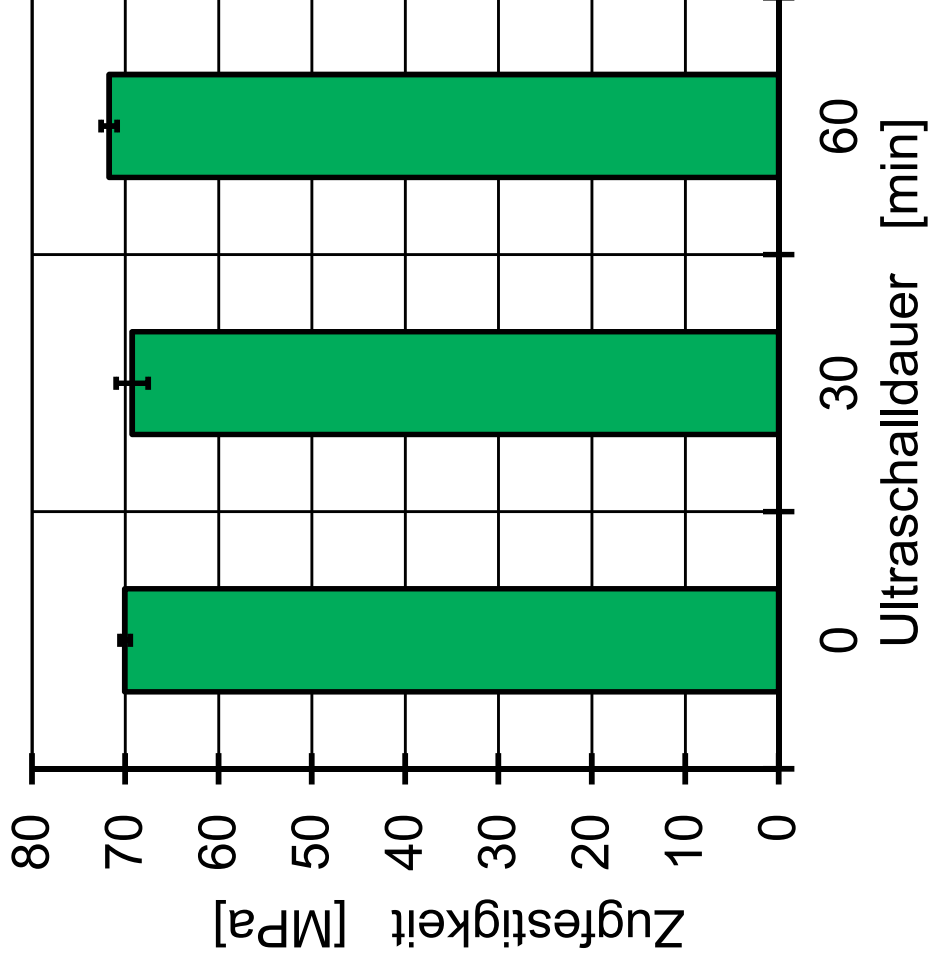
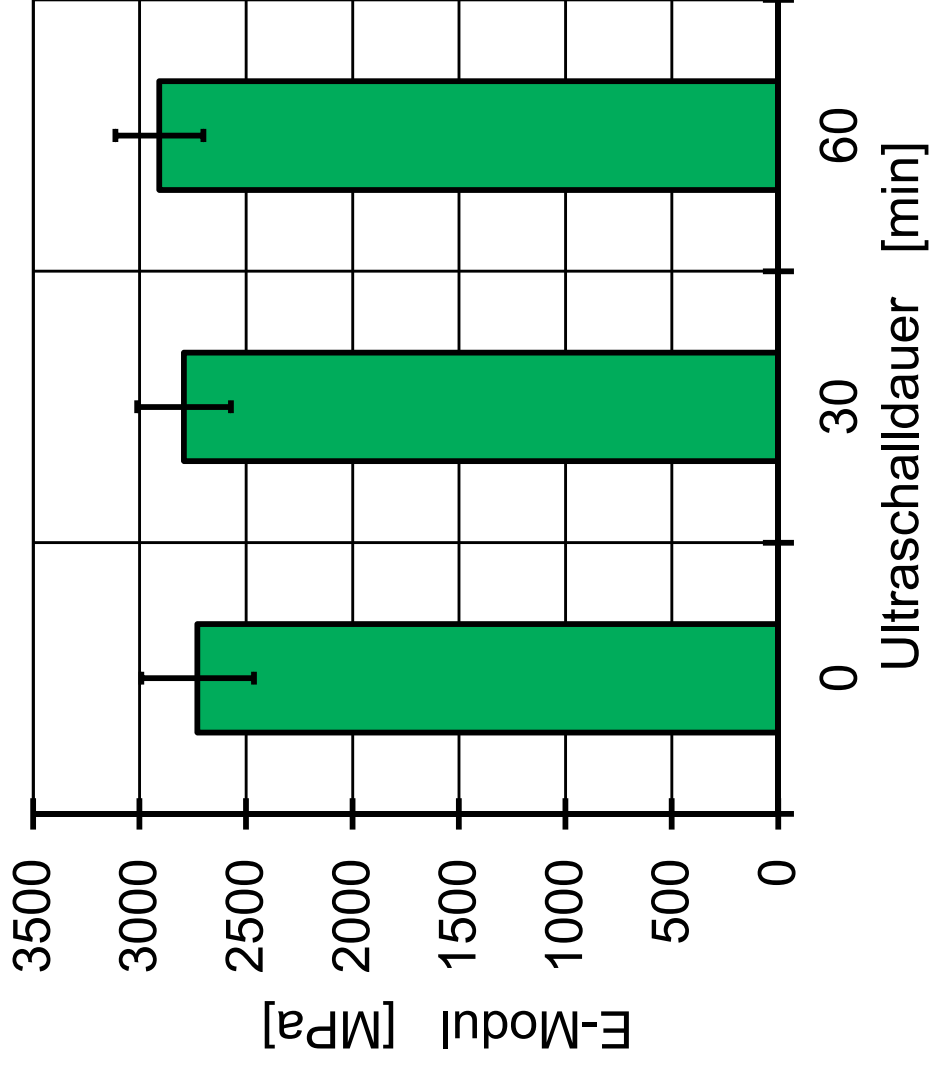
Im Folgenden wird die Wirkung des Ultraschalls mit unterschiedlichen Beschallungszeiten sowie Beschallungsintensitäten bei der Verwendung des Lösungsmittels Nyrin Aditiv 6 Plus auf die Graphendispergierung diskutiert. Zunächst werden die resultierenden mechanischen Eigenschaften vorgestellt.

Im Bild 8.2 ist der Einfluss des Nyrin Additiv 6 Plus mit unterschiedlichen Beschallungszeiten auf den E-Modul und die Zugfestigkeit zu sehen. Die Ultraschallbeschallung wirkt sich positiv auf die Wirkung von Nyrin Additiv 6 Plus und Graphen in PA6 bezüglich des E-Moduls aus. Ohne Ultraschall liegt der E-Modul bei 2728 ± 264 MPa. Eine Beschallungszeit von 30 min des gelösten Graphen in dem Lösungsmittel führt zu einem E-Modul von 2792 ± 219 MPa.

Einfluss des Nyrim Additiv 6 Plus mit unterschiedlicher Beschallungszeit auf den E-Modul und die Zugfestigkeit

[3 Gew.-% A.M.; Nyrim Additiv 6 Plus]

[Energieaufnahme: 820 W; Frequenz: 19,50 kHz]



Weitere 30 min Ultraschall erhöhen den E-Modul auf 2908 ± 207 MPa. Nyrin Additiv 6 Plus scheint, wenn auch nicht signifikant, ein geeignetes Lösungsmittel zur verbesserten Exfolierung von Graphen zu sein.

Die Ergebnisse der Zugfestigkeit (Bild 8.2) sind im Vergleich zu denen des E-Moduls weniger eindeutig. Ohne Ultraschall ergibt sich eine Zugfestigkeit von $70 \pm 0,5$ MPa. Die Zugfestigkeit der Proben mit 30 min Ultraschall sinkt auf $69,3 \pm 1,7$ MPa. Mit einer Gesamtultraschalldauer von 60 min steigt die Zugfestigkeit auf $71,7 \pm 0,8$ MPa an. Die Zugfestigkeiten liegen sehr nah beieinander. Die Ergebnisse der Proben ohne Ultraschall und nach 30 min Ultraschall sind im Rahmen der Standardabweichung nicht zu unterscheiden. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass zwischen 0 min und 30 min Ultraschall nur eine geringe Differenz zu erkennen ist und ein längeres Einwirken des Ultraschalls notwendig ist, um die Wirkung der Exfolierung zu ermöglichen. Eine weitere Erhöhung der Beschallungszeit ist jedoch für einen industriellen kontinuierlichen Prozess nicht zielführend.

Ultraschall mit einer Wirkdauer von 60 min wirkt sich auf die Proben mit Nyrin Additiv 6 Plus positiv auf den E-Modul und die Zugfestigkeit aus. Gleichzeitig sind keine eindeutigen Verringerungen der Bruchdehnung oder der Schlagzähigkeit zu erkennen. Beide Kennwerte liegen innerhalb der Standardabweichung mit den Proben nach 30 min oder ohne Ultraschall. Eine leicht verbesserte Dispergierung der Graphens kann für diesen Punkt vermutet werden.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der mechanischen Prüfungen wurden zusätzlich mikroskopische Aufnahmen durchgeführt und analysiert. Im Bild 8.3 ist die Anzahl der Partikel und deren kumulierter prozentualer Anteil in Abhängigkeit der Ultraschallbeschallungszeit dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die verwendete Ultraschallbehandlung in der Monomerlösung nicht genügt, um eine ausreichende Dispergierung der Graphene zu erreichen. Zwar liegt bei der Verwendung des Additiv Nyrin 6 eine leichte Verschiebung zu kleineren Agglomeraten vor, aber es verbleiben trotzdem größere Graphen-Agglomerate im Compound. Diese stellen Schwachstellen im Compound dar und erklären die ausbleibenden Steigerungen der mechanischen Eigenschaften durch den Einsatz der Nanofüllstoffe erklärt.

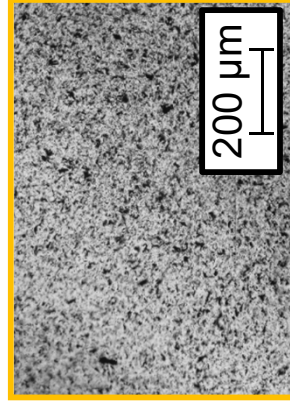
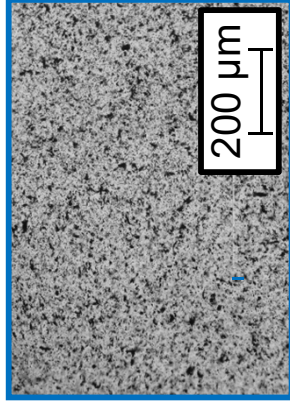
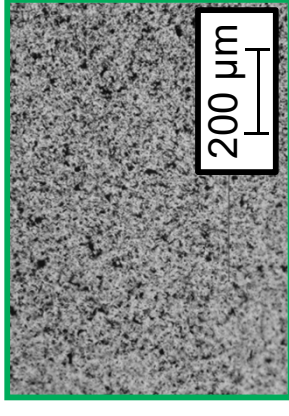
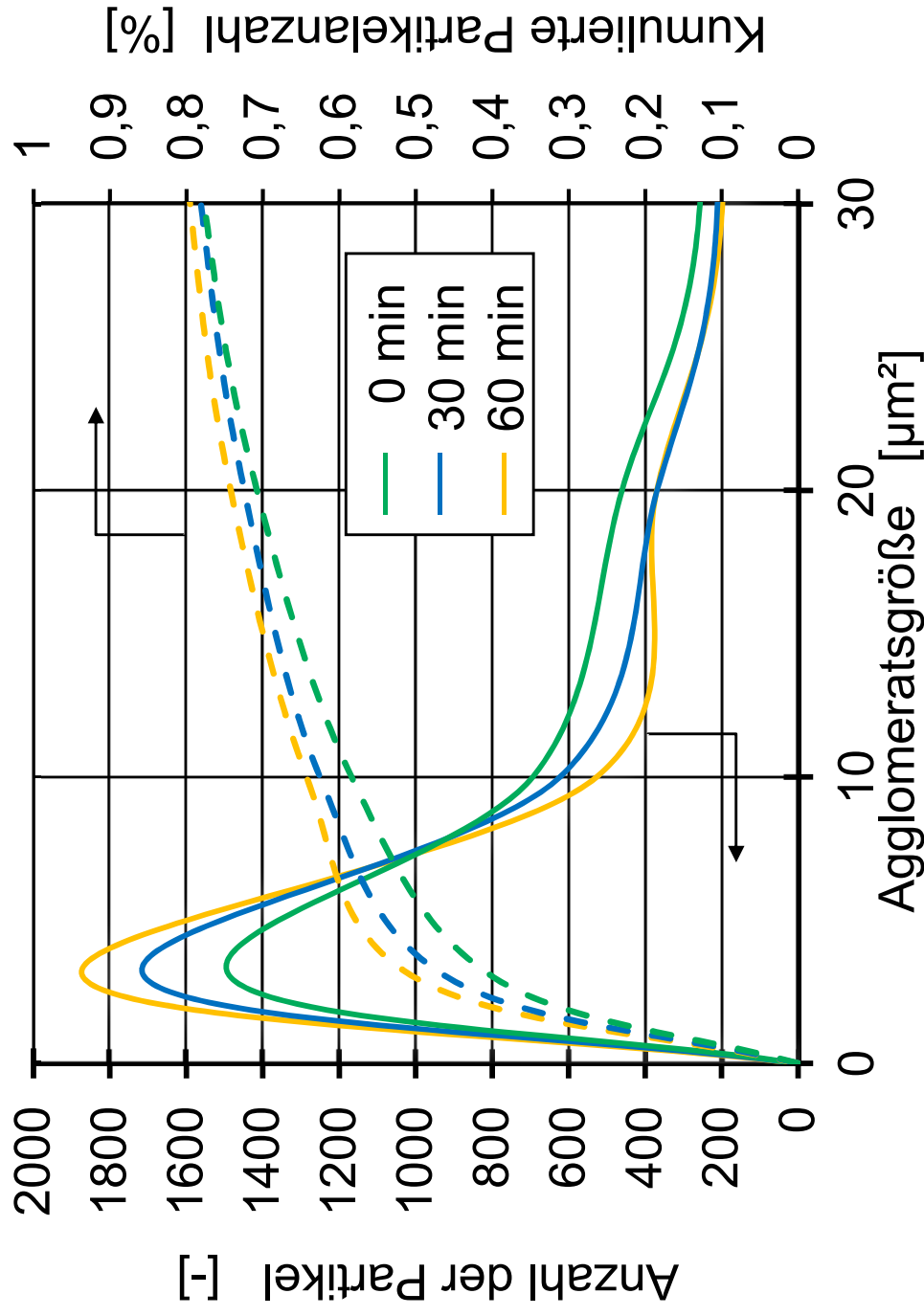
8.3 Zwischenfazit

Durch den Zusatz der Lösemittel wird der Prozess der reaktiven Extrusion verändert und es konnten keine vergleichbaren mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Dies liegt an den hohen Restlösungs- sowie Restmonomeranteile in den Proben. Die Lösungsmittelreste haben den gleichen Effekt wie Weichmacher. Die entsprechenden Veränderungen zeigen die Ergebnisse der Zugversuche aller Materialien deutlich. Von allen Lösungsmitteln resultieren für die Proben mit Nyrin Additiv 6 Plus als Lösungsmittel die höchsten E-Module und

Anzahl der Partikel und deren kumulierter prozentualer Anteil in Abhängigkeit der Ultraschallbestrahlungszeit

[3 Gew.-% A.M.; Nyrim Additiv 6 Plus]

[Energieaufnahme: 820 W; Frequenz: 19,50 kHz]



Zugfestigkeiten. Diese liegen allerdings immer noch unter den mechanischen Kennwerten der Proben ohne Lösungsmittel.

Zusammenfassend kann das Verfahren der Ultraschallbehandlung auch unter industrienahen Bedingungen eingesetzt werden. Eine Verbesserung der Dispergierung wird jedoch nur bedingt erreicht, da im Gegensatz zur Graphen-Herstellung, wobei oftmals eine Separation unterschiedlicher Graphen-Agglomeratgrößen durch eine Zentrifugation stattfindet, grundsätzlich eine breite Partikelgrößenverteilung im Compound vorliegt. Verbleibende große Nanofüllstoffagglomerate stellen Schwachstellen dar und beeinflussen beispielsweise die mechanischen Eigenschaften maßgeblich. Des Weiteren stellt das Verfahren keine konstante Graphen-Konzentration im Compound während der Produktionsdauer sicher. Nach der Beschallung mit Ultraschall wird die vordispergierte Graphen-Lösung in den DSE dosiert. Trotz konstantem Volumendurchsatzes konnte nicht gewährleistet werden, dass kein zeitliches Konzentrationsgefälle im geförderten Volumen und somit im Compound vorliegt. Daher wird eine zeitlich abhängige Partikelgrößenverteilung der Nanofüllstoffe im geförderten Volumen entstehen, da kleinere Partikel tendenziell im Bodenbereich des Vorlagebehälters vorliegen und als erstes in den Extruder gefördert werden. Des Weiteren stellt die Vordispergierung des Graphens einen zusätzlichen Prozessschritt dar, der den Verfahrensablauf der reaktiven Extrusion zusätzlich komplexer gestaltet. Eine weitere Erhöhung der Ultraschalldauer wird als nicht wirtschaftlich angesehen.

9 ANALYSE DER SYNERGIEEFFEKTE BEI DER KOMBINATION VON NANOFÜLLSTOFFEN UND CF

Die Kombination aus Nanofüllstoffen wie Graphen und Mikrofüllstoffen kann aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen zu deutlichen Verbesserungen führen. Dies zeigte *WU et. al* in diskontinuierlichen Kleinstversuchen bei der Verarbeitung von Schichtsilikaten und Glas- bzw. CF mit PA6 [WWM+01]. Daher wurde in diesem Forschungsprojekt untersucht, inwieweit dieser Effekt auch für Graphen als Nanofüllstoff in Kombination mit CF als Mikrofüllstoff gilt.

9.1 Versuchsplan

Neben den verwendeten Fasern, dem Faseranteil wurde auch Extruderdrehzahl während der Compoundierung verändert, um zu untersuchen, inwieweit eine höhere Drehzahl zu einer besseren Verteilung von Fasern und Graphen führen. Als Vergleichswert, welche Verteilung des Graphens durch verschiedene Drehzahlen erreicht wird, wird je ein Referenzpunkt ohne CF durchgeführt. Der Vergleich wird ebenfalls dazu genutzt mögliche Schädigungen des PA6 aufgrund von höherer Friktion durch die Schneckendrehung aufzudecken. Der Graphenanteil beträgt in allen Versuchspunkten 3 Gew.-% A.M.. Eine zusammenfassende Aufstellung ist in der Tabelle 9.1 gegeben. Über einen Sidefeeder wurden CF und SMA dem Prozess zugeführt.

Versuchspunkt	Einheit	-	0	+
Schneckendrehzahl	[U/min]	200	400	600
CF – HT C493	[Gew.-%]	15	30	45
Graphen – A.M.	[Gew.-%]	-	3	-

Tabelle 7.6: Versuchsreihe zur Analyse des Einflusses durch Einsatz von CF

Bei den CF handelt es sich um Tenax®-J HT C493 von Teijin Carbon Europe GmbH, Heinsberg. Diese haben eine Länge von 6 mm und einem Schüttgewicht von 620 g·l⁻¹ [NN20d]. Die Fasern sind von einem thermoplastischen Präparationsauftrag umschlossen. Weiterhin wurden die CF Tenax®-A HT P303 (400 g·l⁻¹) sowie die CF Tenax®-A IM P303 (390 g·l⁻¹) verwendet, welche eine durchschnittliche Länge von 3 mm aufweisen [NN20e, NN20f]. Laut Herstellerangaben werden diese aufgrund ihrer einzigartigen Geometrie besser im Compound dispergiert.

Neben der Analyse mittels Zugversuche (Kapitel 6.2), der Schlagzähigkeit nach Charpy (Kapitel 8.1) wurden bei den verschiedenen Versuchsproben ebenfalls der Füllstoffgehalt ermittelt, eine Faserlängenbestimmung durchgeführt sowie eine mikroskopische Untersuchung durchgeführt.

Der Füllstoffgehalt wurde mittels Pyrolyse überprüft. Dazu wurden die Proben gewogen, bei 515 °C eine Stunde lang verascht und der Füllstoffgehalt gravimetrisch bestimmt.

Die Faserlängenbestimmung erfolgte mit dem Faserlängenmessgerät FASEP der Firma IDM Systems mit Sitz in Darmstadt, welches die Faserlängen automatisiert bestimmt. Es werden pro Versuchspunkt drei Messungen von jeweils ca. 3000 Fasern durchgeführt.

Die Compounds wurden mittels Auflichtmikroskopie betrachtet. Zunächst erfolgte eine Einbindung in eine Harzmatrix. Die eingebundenen Proben wurden mit einer Schleifpoliermaschine vom Typ RotoPol-21 der Firma Struers GmbH, Willich präpariert. Die präparierten Proben wurden per Auflichtmikroskopie mit einem Lichtmikroskop Typ VHX 5000 der Firma Keyence, Osaka, Japan, untersucht. Pro Versuchspunkt wurden jeweils drei Bilder bei 200-facher und 700-facher Vergrößerung aufgenommen.

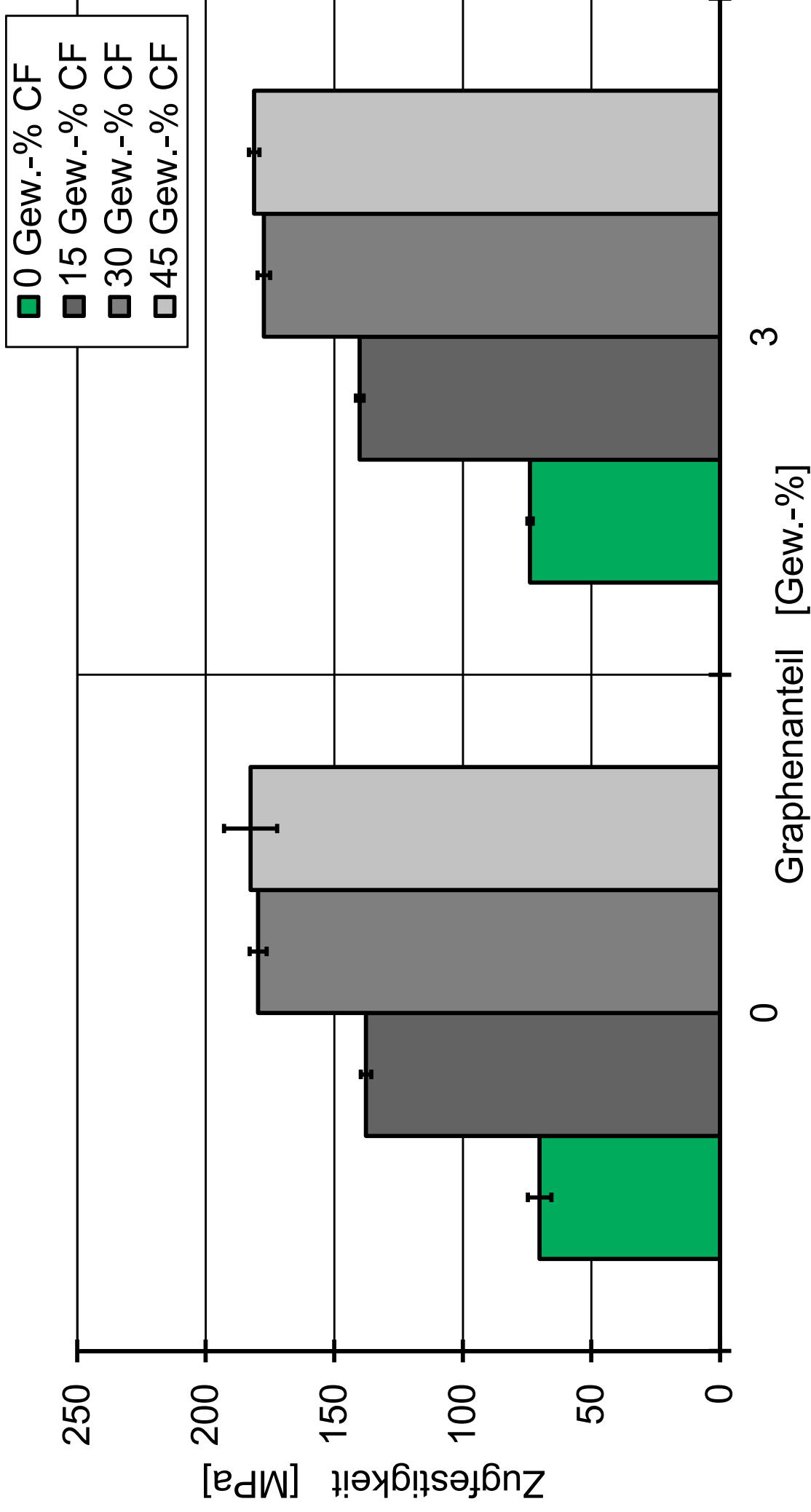
9.2 Ergebnisse

Die Kombination aus Fasern und Graphen kann dazu führen, dass die Graphenpartikel sich zwischen die Fasern legen und somit eine bessere Verteilung der Kraftaufnahme aus der Polymermatrix ermöglichen. Ein möglicher Gegeneffekt kann die Veränderung des Strömungsbildes der Schmelze innerhalb des DSE sein, welches durch die Fasern erzeugt wird. Wird das Strömungsbild durch die Kombination aus Fasern und Partikeln verändert, dass sich in der Schmelze vermehrt Graphenagglomerate anlagern, reduzieren sich die mechanischen Eigenschaften des Compounds.

Der Einfluss des CF- und Graphenanteils auf die Zugfestigkeit ist im Bild 9.1 zu sehen. Die Zugfestigkeit von PA6 ohne CF und Graphen beträgt bei 400 U·min⁻¹ $70 \pm 4,6$ MPa. Die Zugabe von 15 Gew.-% CF erhöht die Zugfestigkeit um 96 % auf $137,7 \pm 2$ MPa. Wird der Faseranteil auf 30 Gew.-% erhöht so steigt die Zugfestigkeit auf $179,6 \pm 3,3$ MPa und bei 45 Gew.-% auf $182,6 \pm 10,3$ MPa. Die Zunahme der Zugfestigkeit ist darauf zurückzuführen, dass die Kräfte, die durch die Prüfmaschine aufgebracht werden, von der Matrix auf die Fasern geleitet werden und diese höheren Kräfte standhalten können. Die verringerte Festigkeitserhöhung im Schritt von 30 Gew.-% auf 45 Gew.-% ist auf eine erhöhte Friktion der Fasern untereinander während der Compoundierung zurückzuführen. Friktionen, ausgelöst durch Seitenbelastung im Prozess, führen entsprechend zu Fasernbrüchen. Je kürzer die Fasern sind, desto geringer sind die von ihnen aufnehmbaren Kräfte des gesamten Compounds bei gleicher Orientierung der Fasern innerhalb des Bauteils.

Die Zugfestigkeit der Proben mit Graphen steigen ebenso mit dem Anteil des Faseranteils und weisen mit $140,1 \pm 1,5$ MPa (15 Gew.-% CF), $177,3 \pm 2,5$ MPa (30 Gew.-%) sowie $181,3 \pm 2,0$ MPa (45 Gew.-%) vergleichbare Werte zu den Compounds ohne Graphen auf

Einfluss des Carbonfaser- und Graphenanteils auf die Zugfestigkeit



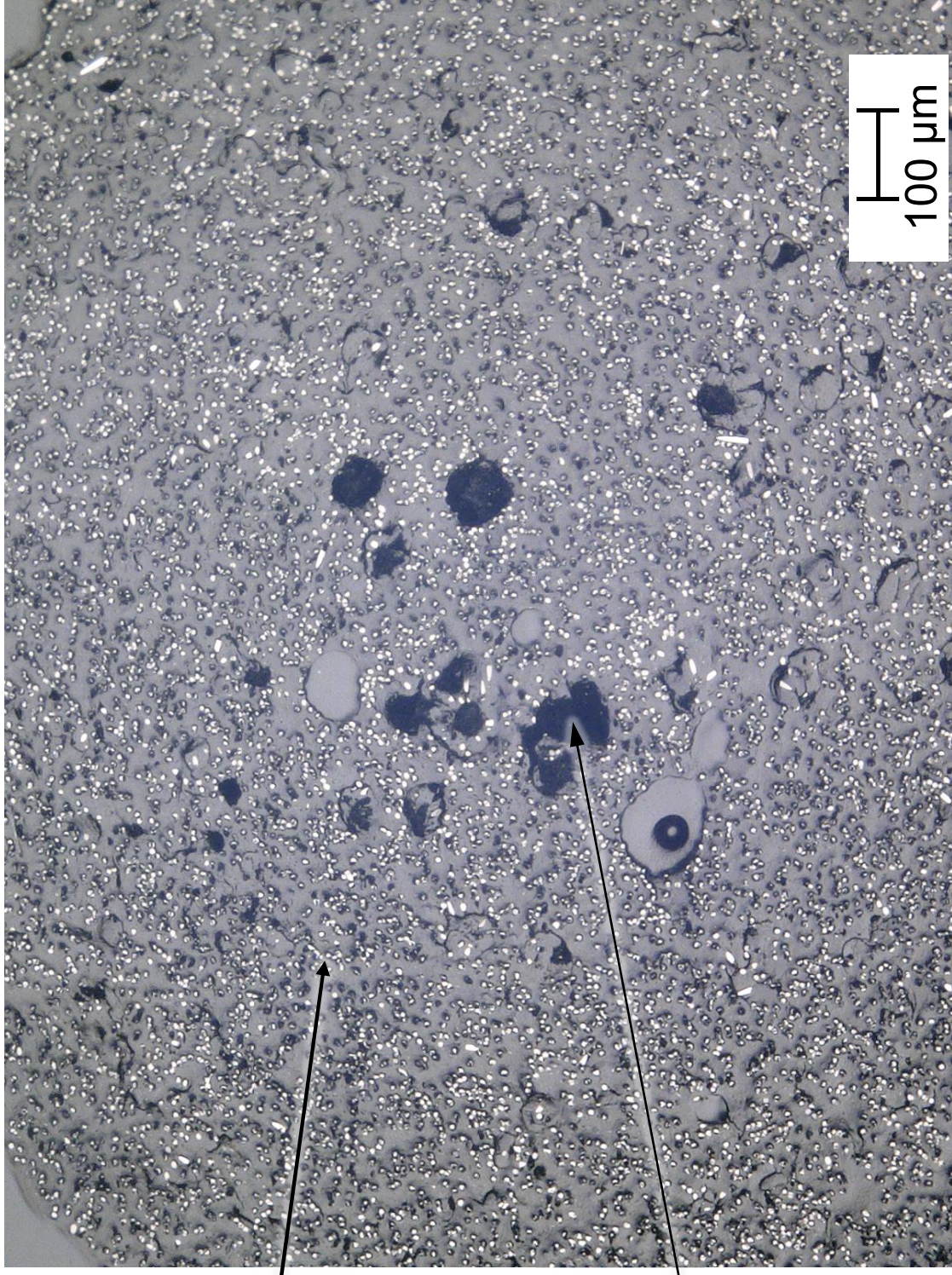
(siehe Bild 9.1). Wie auf den mikroskopischen Aufnahmen des Materials mit 30 Gew.-% CF in Bild 9.2 zu erkennen ist, sammelt sich das Graphen und bildet größere Agglomerate. Daher bewirkt die Zugabe der CF keine verbesserte Dispergierung der Graphene.

Die Ergebnisse Bruchdehnung in Abhängigkeit des CF- und Graphenanteils auf die Bruchdehnung sind in Bild 9.3 dargestellt. PA6 ohne Füllstoffe besitzt eine Bruchdehnung von 25 %. Der Zusatz von Graphen als auch CF reduziert die Bruchdehnung deutlich. Compounds mit einer Kombination aus Fasern und Graphen haben eine höhere Bruchdehnung. Zwischen den Versuchspunkten sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Die Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von *Sang et al.* [SWC+16]. Sowohl CF als auch Graphen reduzieren die Bruchdehnung von PA6 signifikant. Die Faser-Polymer-Verbindung reduziert die Beweglichkeit der Polymerketten und somit die mögliche Dehnung des Systems. Die Zugabe von Graphen erweitert die möglichen Rissausbreitungswege durch die Matrix, weshalb die Bruchdehnungen unter Zugabe von Graphen weiter sinken.

Die Kerbschlagzähigkeit gibt die Energieaufnahme der Probe bis zum Bruch an. In einer gekerbten Form wird eine Spannungsüberhöhung durch die Kerbe hervorgerufen. Die Energie kann durch Brechen und Verformung aufgenommen werden. Die Kerbschlagzähigkeit der Proben ist in Bild 9.4 aufgetragen. Die Erhöhung der Zähigkeit in den Schritten von 0 über 15 bis zu 30 Gew.-% entsteht durch die Energieaufnahme der Fasern, welche über die Polymermatrix übertragen wird. Die Energieaufnahme von Fasern hängt von der Faserlänge und der Anbindung zwischen Matrix und Polymer ab. Die Faserlänge ist das entscheidende Kriterium weshalb das Compound mit 45 Gew.-% keine höhere Zähigkeit vorweist, da die Fasern in einem Compoundierungsprozess mit einem so hohen Füllstoffanteil eher zum Versagen neigen. Eine geringere Faserlänge reduziert die Schlagzähigkeit des Materials, da die Schlagzähigkeit in erster Linie von der Faserlänge abhängt, wie ihn *Bennet et al.* bereits in ihren Untersuchungen anhand anderer Materialien darstellen konnten [BRW19]. Die geringere Kerbschlagzähigkeit der Proben aus Graphen und Fasern zu ihrem jeweiligen Pendant ohne Graphen entsteht aus agglomerierten Graphenpartikeln in der Polymermatrix. Diese stellen Schwachstellen im Compound dar, wodurch weniger Energie zum Versagen benötigt wird. Insbesondere während des Kerbschlagbiegeversuches kann die Kerbwirkung, welche Graphen in nicht dispergierter Form aufweist die Ergebnisse stark beeinflussen.

Die gewichtsgemittelte Faserlänge in Abhängigkeit des Faser- und Graphenanteils ist im Bild 9.5 zu sehen. Wie zu erwarten war, sinkt mit steigendem Gewichtsanteil der CF die gewichtsgemittelte Faserlänge. Dies ist darin begründet, dass bei höheren Fasergewichtsanteilen mehr Interaktion zwischen den CF vorliegt und die Viskosität im DSE ansteigt. Dadurch steigen die Belastungen der CF während der Verarbeitung und die Fasern

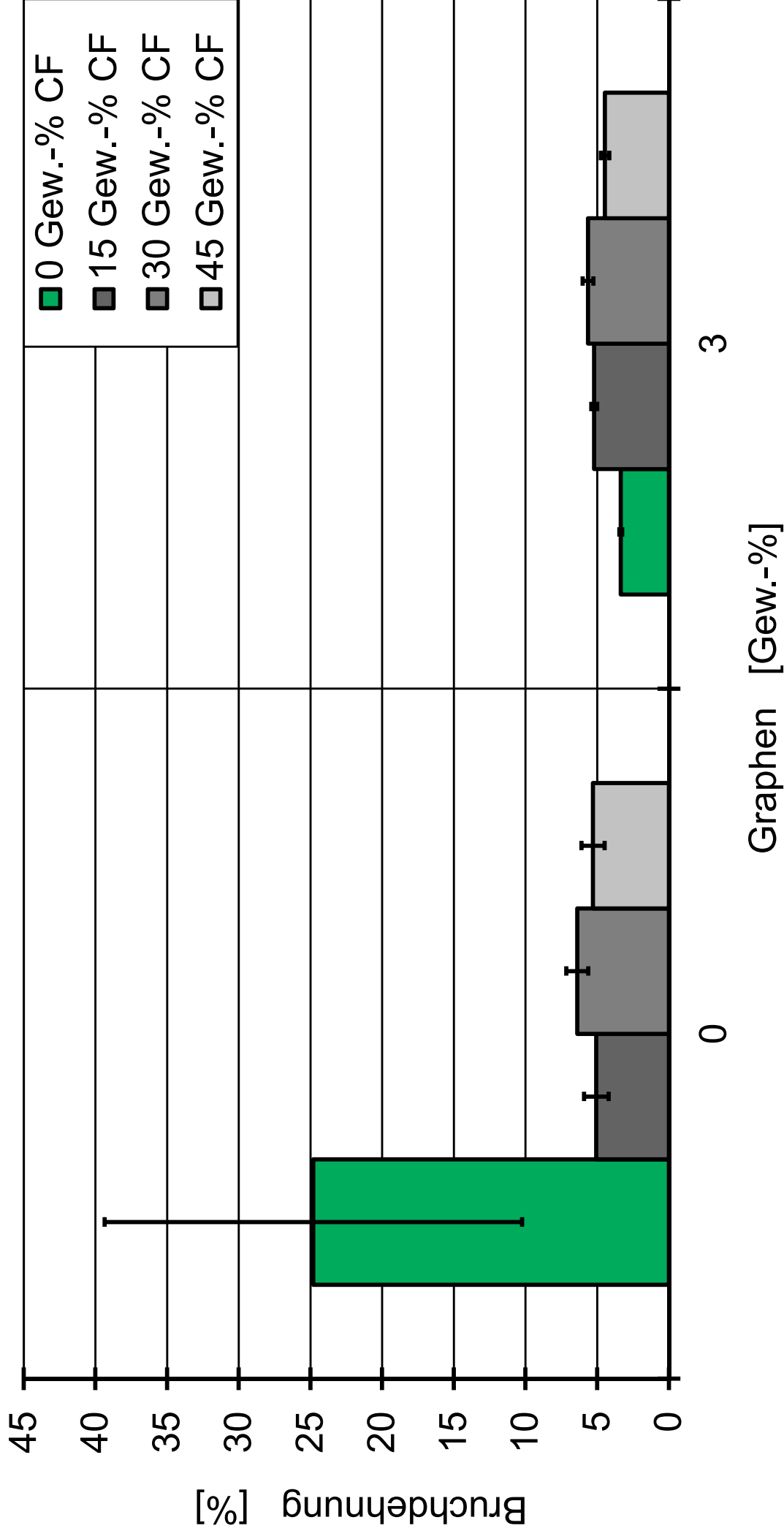
Mikroskopieaufnahme 400 U/min, 3% Graphen, 30% Carbonfaser



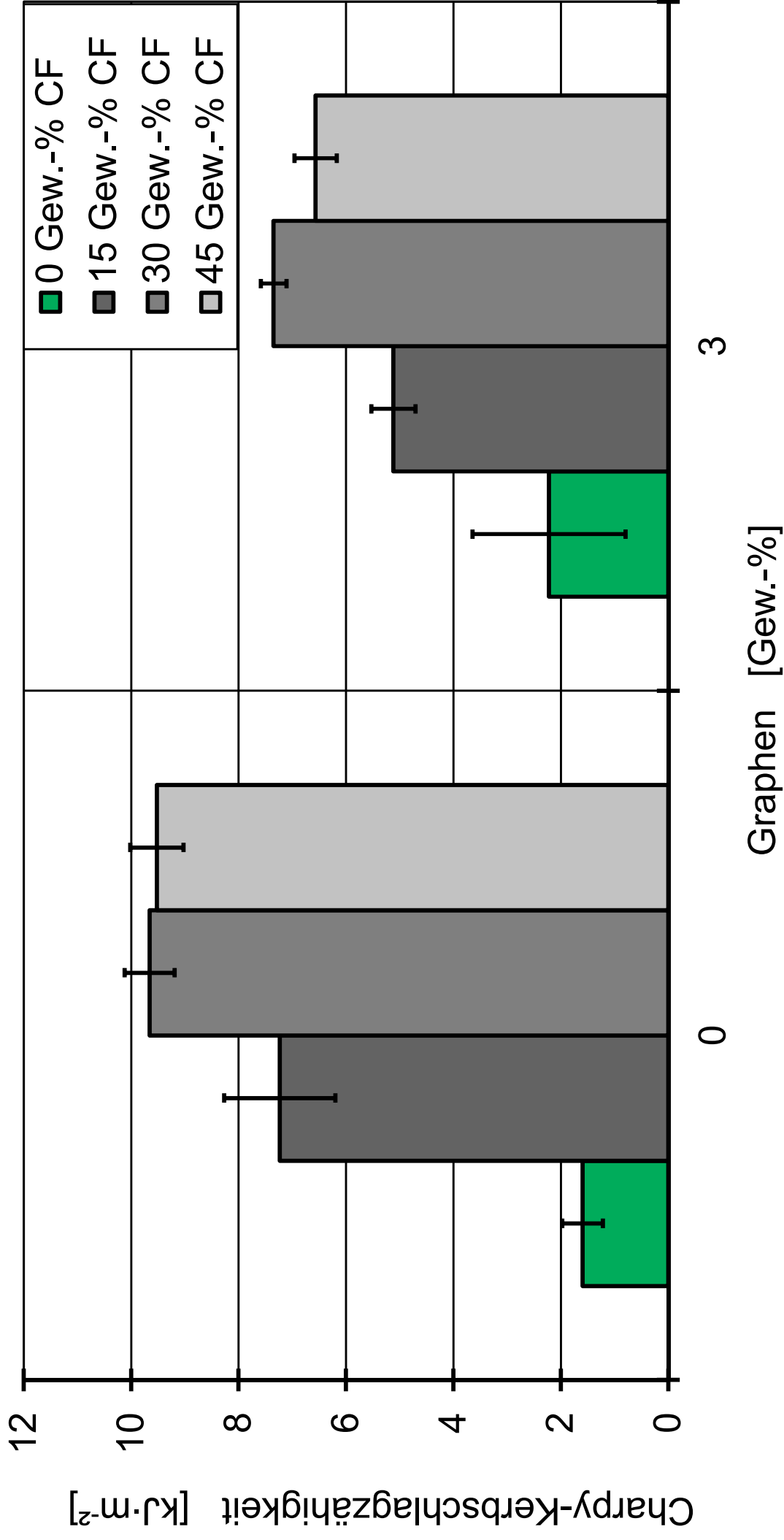
Carbonfaser

Graphen-
agglomerat

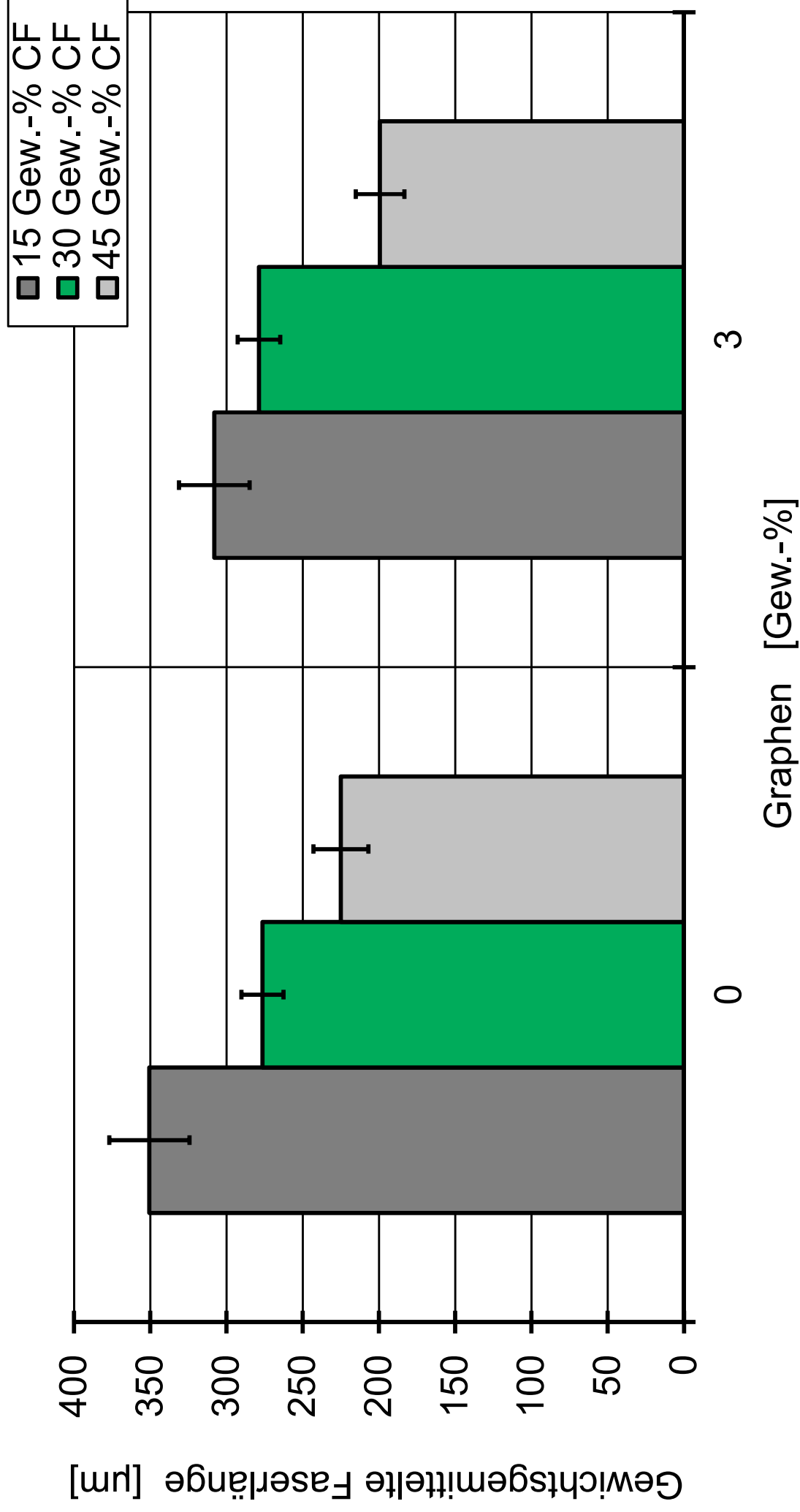
Einfluss des Carbonfaser- und Graphenanteils auf die Bruchdehnung



Einfluss des Carbonfaser- und Graphenanteils auf die Schlagzähigkeit gekerbter Proben



Gewichtsgemittelte Faserlänge in Abhängigkeit des Faser- und Graphenanteils



werden stärker gekürzt. Zwischen den Versuchspunkten mit und ohne Graphen liegen keine eindeutigen Tendenzen vor.

9.3 Zwischenfazit

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit den CF zeigen, dass erwartungsgemäß eine Steigerung der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit des Faseranteils einhergeht. Insbesondere der E-Modul zeigt zudem einen Einfluss des Graphens. Ab einem Fasergewichtsanteil von 30 Gew.-% sind keine deutlichen Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften erkennbar. Dies liegt an der vermehrten Faser-Faser-Interaktion, wodurch die Faserlängen verkürzt werden. Der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Bruchdehnung ist insbesondere in Bild 9.3 deutlich zu erkennen. Die Auswirkungen der Extruderdrehzahlen und des Faseranteils zeigen, dass die Interaktion der Zusatzstoffe untereinander einen großen Einfluss vorweisen. In Anbetracht der Schlagzähigkeit, welche durch die Hinzugabe von Graphen sinkt, lässt sich schlussfolgern, dass die Interaktion zwischen den Zusatzstoffen durch weitere Hilfsmittel, wie SMA oder Lösungsmittel zur besseren Dispergierung einen positiven Einfluss auf die Synergie von Faser und Graphen als Zusätzen haben kann.

Durch die Kombination eines Nanofüllstoffes und eines Mikrofüllstoffes konnten keine verbesserten Eigenschaften bedingt durch Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen erzielt werden. Für deutliche Eigenschaftsverbesserungen ist wiederum eine hohe Dispergierungsgüte des Nanofüllstoffs entscheidend, welche durch den Einsatz der CF nicht erreicht werden konnte. Weiterhin liegen auch gegensätzliche Effekte beispielsweise bei der Analyse der Extruderdrehzahlvariation vor. Höhere Drehzahlen sorgen für gesteigerte Scherkräfte innerhalb des Extruders, welche für eine verbesserte Dispergierung sorgen kann, gleichzeitig führen die erhöhten Energieeintrag zu verstärkten Faserkürzungen. Um die Voraussetzungen für beide Materialien zu erfüllen, muss die Dispergierung der Nanofüllstoffe bereits vor dem Eintrag in den DSE erfolgen.

10 UNTERSUCHUNG DER KOMPATIBILITÄT ZWISCHEN GRAPHEN UND PA6 DURCH SMA

Neben dem Füllstoffgehalt und der Dispergierung ist auch die Kompatibilität des Füllstoffs mit der Kunststoffmatrix entscheidend für die Materialeigenschaften des Compounds. Zur Steigerung der Komptabilität der Kohlenstoff-basierten Füllstoffe mit der PA6-Matrix wurde ein Co-Polymer aus SMA während der anionischen Polymerisation hinzugegeben. In Kleinstmengenuntersuchungen konnte bereits gezeigt, dass eine verbesserte Anbindung zwischen Polyamiden und CNT durch SMA erreicht werden kann, was wiederum zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Compounds geführt hat [BBK+07, BP06]. In diesem Forschungsvorhaben wurde daher überprüft, ob diese Erkenntnisse auch für reaktiv hergestellte Compounds mit Graphen gültig sind.

10.1 Versuchsplan

Die Zugabe des SMA erfolgt aufgrund der Schmelztemperatur von ca. 150 °C nicht in die Monomerphase, da das Monomer bei einer Temperatur von 90 °C in den Vorlagekesseln bereitgestellt wird. Stattdessen wird das pulverförmige Copolymer mithilfe von gravimetrischen Dosiersystemen über den Sidefeeder zugegeben. Somit steht das Copolymer direkt bei der anionischen Polymerisation zur Verfügung.

Das verwendete SMA kommt von Sigma-Aldrich, St. Louis, USA. Es besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1900 g·mol⁻¹ mit einer Verteilung von 75 Gew.-% Styrol [NN20g].

Zunächst wurden Referenzproben mit unterschiedlichen SMA-Anteilen ohne Füllstoffe hergestellt, um den Einfluss des SMA auf das Polymerisationsverhalten und die resultierenden PA6 Eigenschaften zu untersuchen. Mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) im ATR Modus (abgeschwächte Totalreflexion) sollte überprüft werden, ob eine Copolymerisation, durch Detektierung von Imid-Bindungen und die damit verbundenen Carbonsäuren stattgefunden hat. Die Versuche wurden mithilfe eines FTIR-Spektrometers vom Typ Nexus 870 der Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA durchgeführt.

Im zweiten Schritten erfolgte die Herstellung von Graphen basierten Compounds mit variierenden SMA Anteilen. Der dazugehörige Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses der SMA ist in Tabelle 10.1 dargestellt.

Material	Einheit	Versuchspunkte							
A.M.	[Gew.-%]	0	0	0	0	3	3	3	3
SMA	[Gew.-%]	0	1	2	5	0	1	2	5

Tabelle 10.1: Versuchsplan zur Untersuchung der Kompatibilität durch SMA zwischen Graphen und PA6

10.2 Ergebnisse

Der Einsatz von SMA sollte die chemische Anbindung zwischen PA6 und Graphen verbessern und so die mechanischen Eigenschaften verändern. Die Untersuchungen des Compounds mittels FT-IR-Spektroskopie sollten die chemische Reaktion zeigen. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden die Zugversuche an den Proben diskutiert.

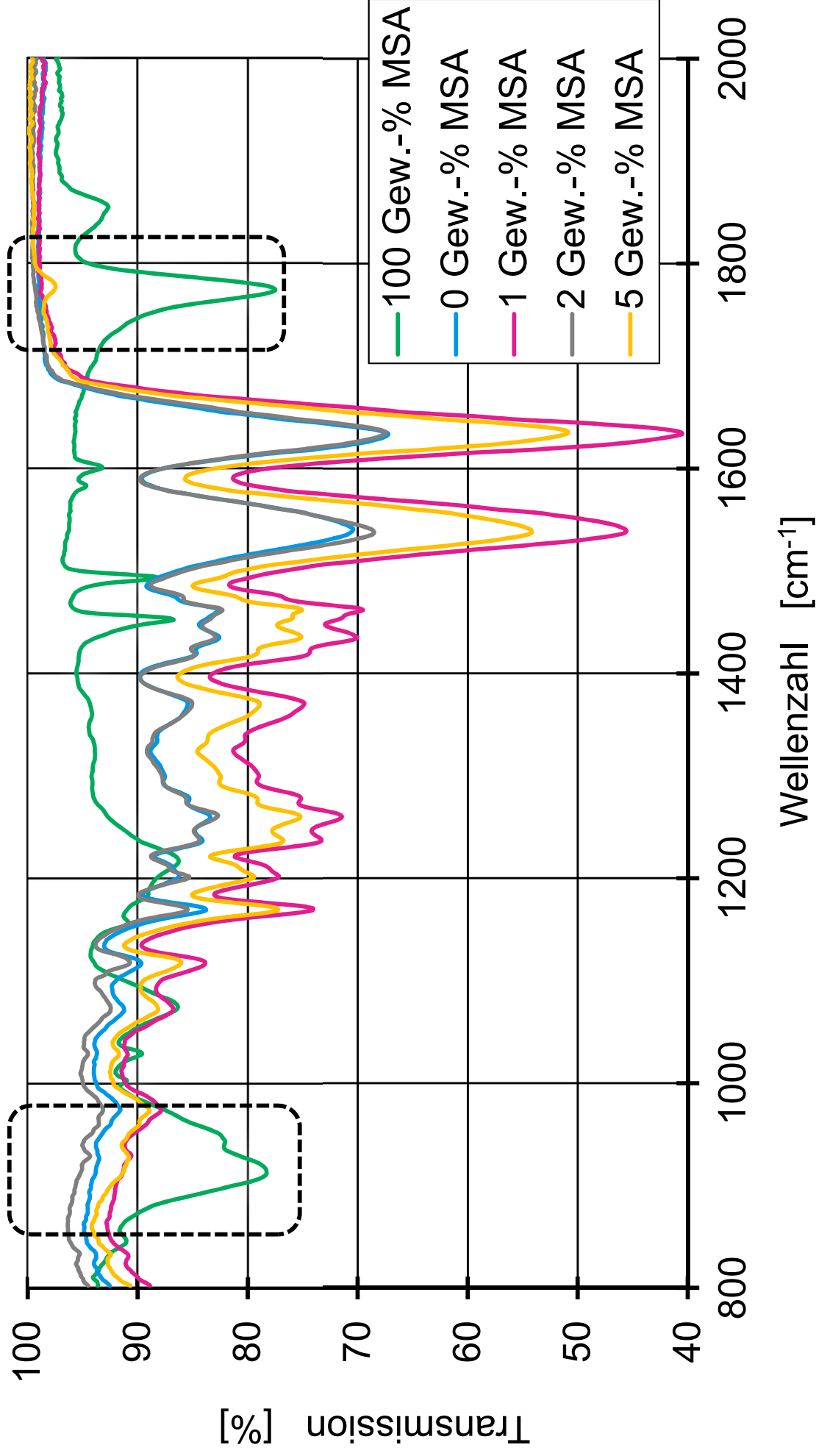
Die FT-IR Spektren in Bild 10.1 zeigen ein reproduzierbares Signal für PA6 mit 5 Gew.-% SMA. Das Signal der Transmission bei 1.700 cm^{-1} lässt sich eindeutig dem SMA zu ordnen. Bei einer Wellenzahl von 725 cm^{-1} lassen sich bei Mehrfachbestimmung unter Einbezug von Referenzen mit bekannten Konzentrationen Schultern mit unterschiedlicherer Ausprägung erkennen. Die Schultern korrelieren mit Konzentrationen von 1-2 Gew.-% SMA. Graphen als Additiv verschlechtert die Interpretierbarkeit der Spektroskopie. Grund ist die starke Absorption der infraroten Strahlung durch die schwarzen Graphenpartikel. Die Transmission sinkt aufgrund eines Graphenanteils von 3 Gew.-% von 98 % auf etwa 80 bis 85 % ab (siehe Bild 10.2). Ein Nachweis des SMA wird entsprechend uneindeutiger und es können keine gesicherten Aussagen getroffen werden. Zusammenfassend können durch FT-IR-Messungen keine Imid-Bindungen und die damit verbundenen Carbonsäuren nachgewiesen werden.

Die chemische Anbindung zwischen PA6 und SMA soll die mechanischen Eigenschaften des Compounds verbessern. Eine Steigerung des E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Schlagzähigkeit der Graphen-basierten-Compounds ist mit höherem SMA-Anteil zu erwarten.

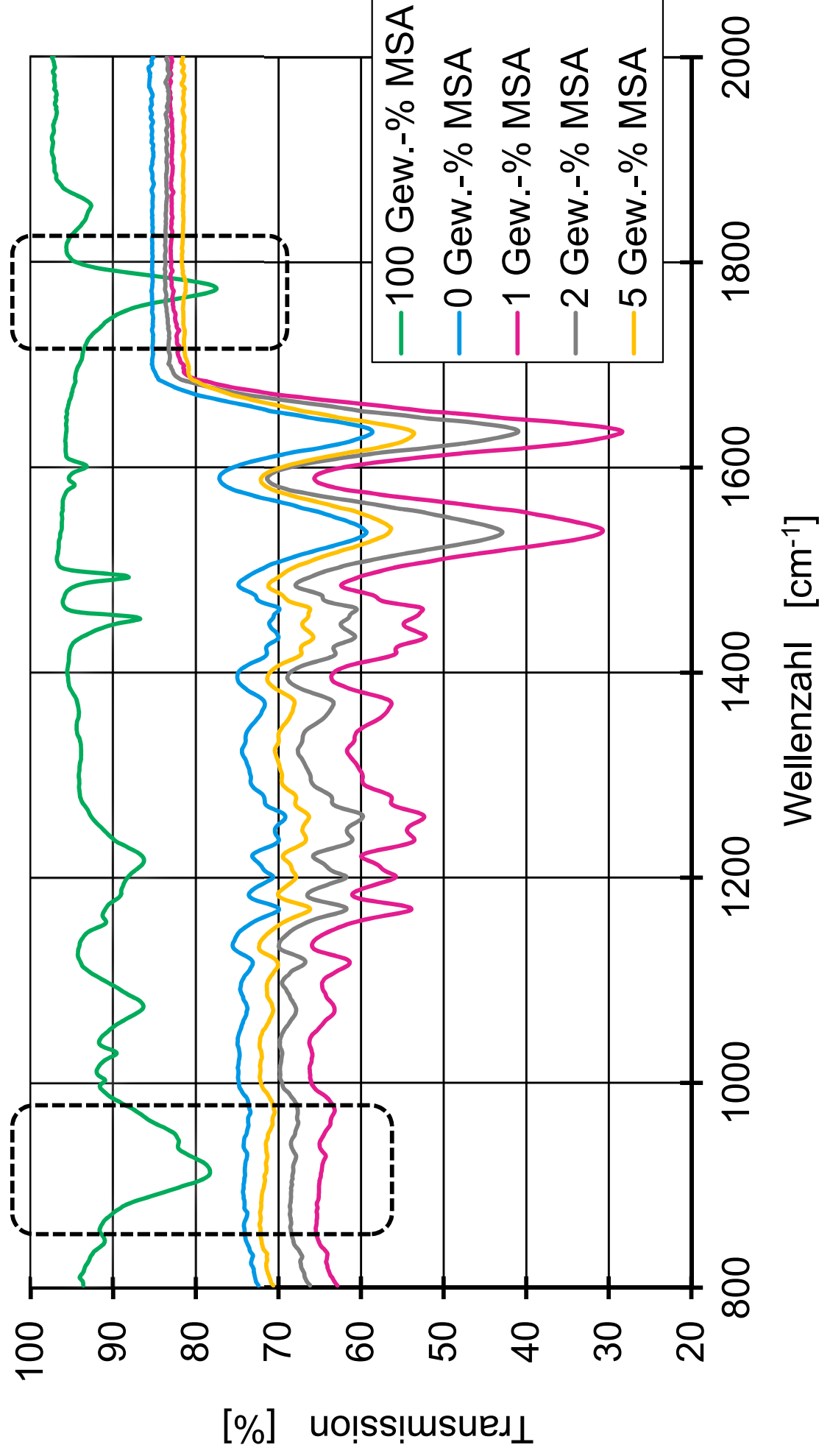
In Bild 10.3 sind die Ergebnisse der Messung des E-Moduls bei verschiedenen Anteilen von SMA mit und ohne Graphen aufgetragen. Die Ergebnisse der Compounds mit Graphen weisen einen höheren E-Modul auf. Zwischen Graphen- und nicht-Graphenproben beträgt der Unterschied des E-Moduls etwa 400 MPa. SMA hat mit 2 Gew.-% einen größeren Einfluss auf die Eigenschaften des PA6 als 5 Gew.-% SMA. Wird nur SMA hinzugegeben erhöht es den E-Modul auf 3.076 MPa. Werden SMA und Graphen gemeinsam hinzugefügt steigt der E-Modul auf 3.645 MPa. Eine weitere Erhöhung des SMA-Anteils hat ein niedrigeres E-Modul zur Folge. Eine Mischung mit einem Anteil von 2 Gew.-% SMA ist demnach diejenige, mit der höchsten Anbindung zwischen Graphen und PA6.

Die Zugfestigkeit der Compounds ist in Bild 10.4 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Zugabe von 1 Gew.-% SMA als auch 2 Gew.-% SMA die Zugfestigkeit der

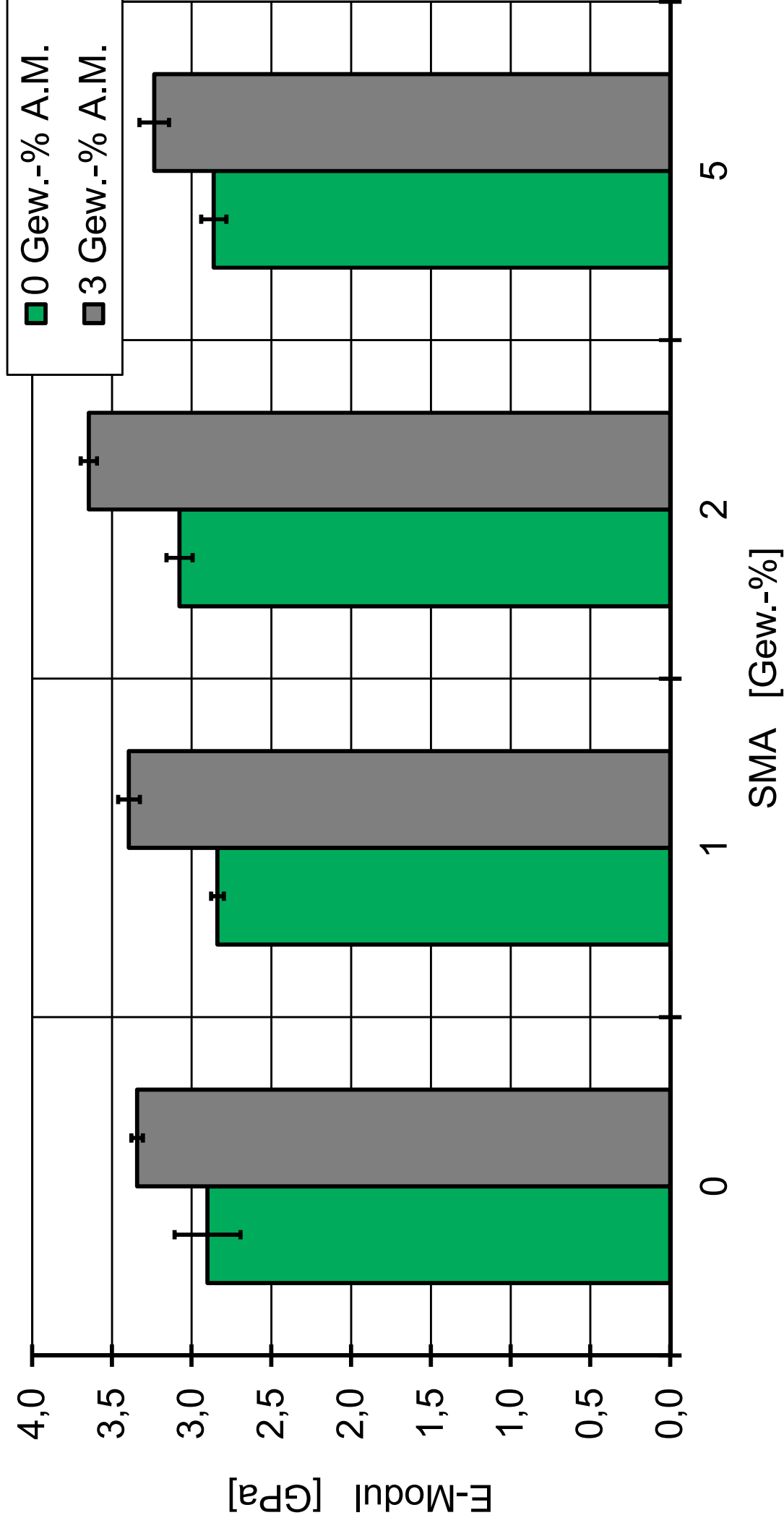
FT-IR-spektroskopischer Vergleich der Proben ohne Graphen



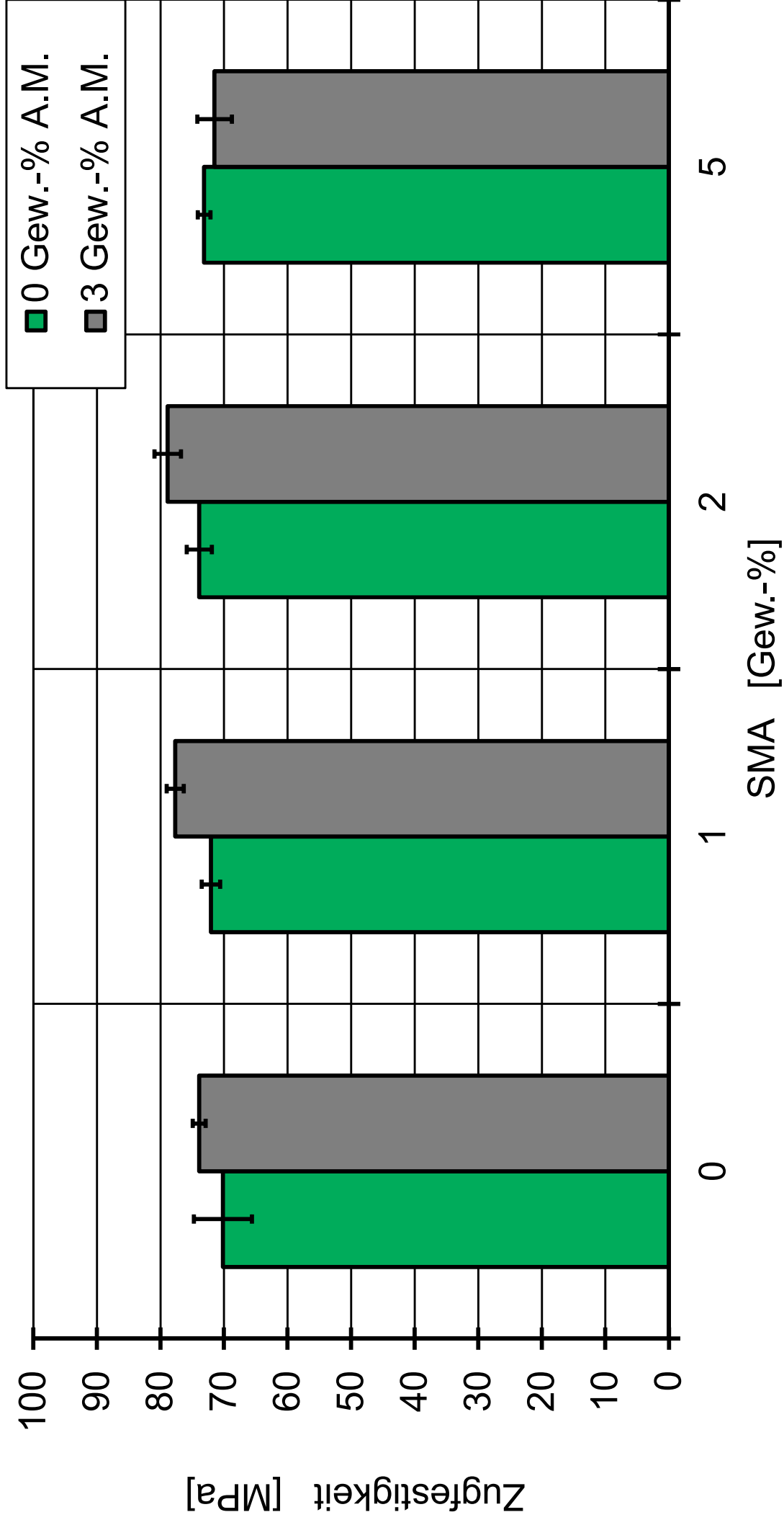
FT-IR-spektroskopischer Vergleich der Proben mit 3 Gew.-% A.M.



Einfluss des SMA-Anteils auf den E-Modul



Einfluss des SMA-Anteils auf die Zugfestigkeit



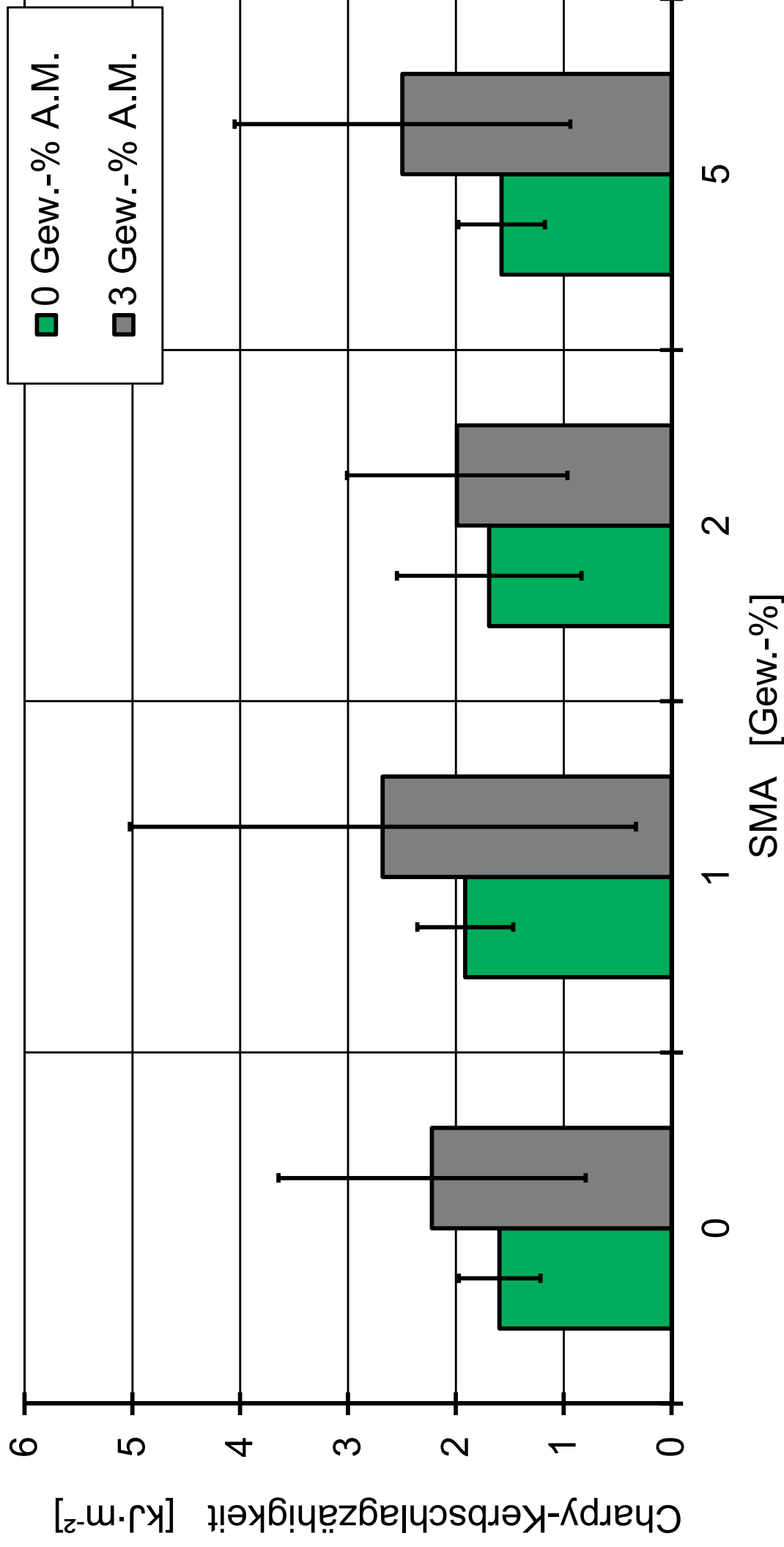
Compounds erhöht. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% sinkt die Zugfestigkeit von $78,9 \pm 2,1$ MPa (2 Gew.-% SMA) auf $71,5 \pm 2,7$ MPa bei jeweils 3 Gew.-% A.M. Demnach liegt hier ein Grenzbereich vor.

Die Kerbschlagzähigkeit der Proben ist im Mittel zwischen $2 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ und $3 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (siehe Bild 10.5). Die Streuung der Proben aus PA6 mit SMA liegt zwischen $0,6 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ und $0,75 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Proben mit Graphen weisen eine etwas höhere Streuung zwischen $1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ und $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ auf. Die höhere Streuung ist auf eine geringe Anbindung zwischen Graphen und PA6 zurückzuführen wodurch die Graphenpartikel als Fehlstellen in der Polymermatrix wirken und die Rissentstehung fördern. Die höchste Zähigkeit ergibt sich bei PA6 mit 2 Gew.-% SMA.

10.3 Zwischenfazit

In der Versuchsreihe konnte mittels FT-IR-Messungen keine Imid-Bindungen nachgewiesen werden, welche auf eine verbesserte Anbindung hinweisen würden. Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften liegt durch die Kombination aus Graphen und SMA eine leichte Tendenz zur Steigerung vor. Entgegenwirkend könnte die Tatsache sein, dass weiterhin Graphenagglomerate vorliegen, wodurch diese auch bei einer verbesserten Anbindung, weiterhin Schwachstellen im Compound darstellen. Nur wenn eine homogene Dispergierung der Nanofüllstoffe vorliegt, kann auch ein signifikanter Effekt durch die Einarbeitung des SMA erzielt werden.

Einfluss des SMA-Anteils auf die Kerbschlagbiegezeitigkeit



11 FAZIT UND AUSBLICK

In diesem Forschungsvorhaben wurde eine Verfahrenstechnik zur Herstellung von Graphen- und CNT-basierter Kunststoffcompounds mittels reaktiver Extrusion entwickelt. Bei der reaktiven Extrusion wird das Polymer ausgehend vom Monomer im DSE synthetisiert. Hierdurch fand die Einarbeitung der Nanofüllstoffe bereits im niedrigviskosen Monomer statt. Dies ermöglichte weiterhin eine Ultraschallbehandlung der Nanofüllstoff-Monomer-Mischung vor der reaktiven Extrusion im DSE.

Ziel dieses Vorhabens war die Herstellung Nanofüllstoff-basierter Kunststoffcompounds mit außergewöhnlich guten mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Im Vergleich zu ungefüllten PA6-Compounds wurde eine Steigerung des E-Modul um 75 % und der Zugfestigkeit um 50 % bei einem Füllstoffgehalt von < 5 Gew.-% angestrebt. Zur Erreichung dieser Ziele sollte eine Trennung der einzelnen Graphenschichten erreicht werden, da industriell verfügbare Graphentypen durch eine chemische Exfolierung von Graphit hergestellt werden und daher mehrlagig aufgebaut sind. Darüber hinaus sollte eine Verbesserung der Kompatibilität der Kohlenstoff-basierten Füllstoffe an die PA6-Matrix durch eine Copolymerisation mit SMA erzielt werden.

Die Untersuchungen der hergestellten Nanofüllstoff-basierten Compounds zeigen jedoch, dass in allen Versuchspunkten nach der Herstellung und Weiterverarbeitung im Compound noch makroskalige Agglomerate vorliegen. Die eingebrachten Scherkräfte im DSE als auch die Ultraschallbehandlung reichen nicht aus, um die mehrlagigen Schichten so zu separieren, dass die angestrebten überproportionalen Steigerungen des Eigenschaftsprofils bei geringen Füllstoffanteilen (< 5 Gew.-%) realisierbar sind. Auch die Flüssigphasenexfolierung unter Zuhilfenahme zusätzlicher Lösemittel führt zu keiner verbesserten Dispergierungshomogenisierung der Nanofüllstoffe. Weiterhin wurden die Wechselwirkungen und Synergieeffekte bei der Kombination von makro- und nanoskaligen Füllstoffen in der reaktiven Extrusion untersucht. Die Kombination von Graphen und CF führt zu Steigerungen der mechanischen Eigenschaften, welche nicht auf die vorhandenen CF zurückzuführen sind.

Zusätzlich wurde der Einfluss durch den Einsatz von SMA untersucht. Es zeigt sich, dass eine verbesserte Kompatibilität zwischen den Kohlenstoff-basierten Füllstoffen und der Matrix erreicht werden. Ein Erklärungsansatz ist, dass eine Copolymerisation zwischen dem SMA und dem PA6 stattfindet, wodurch eine verbesserte Kompatibilität zwischen den Kohlenstoff-basierten Füllstoffen und der PA6-Matrix vorliegt. Dieser Aspekt könnte zukünftig Möglichkeiten einer Füllstoffreduzierung bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften bieten.

Eine Vielzahl an Forschungsprojekten haben gezeigt, dass trotz verschiedener Ansätze keine signifikante Verbesserung der Dispergierung der Nanofüllstoffe erreicht wurde. Daher ist kritisch zu betrachten, ob weitere Forschungsprojekte mit beispielsweise anderen Lösungsmittel oder durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, in Anlehnung an *Bauhofer et al.*, zielführend sind [BK08].

12 EINSATZ VON GERÄTEN UND WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEM PERSONAL

Ziel des Forschungsprojektes war es, eine Exfolierung der Nanofüllstoffe zu erreichen. Hierfür wurden die eingesetzten Nanofüllstoffe in der Monomerlösung mittels Ultraschall beschallt. Zu diesem Zweck wurde ein Ultraschalldurchflussreaktor beschafft. Dieser erzeugt durch elektrische Anregung Ultraschallwellen, welche über Sonotroden in ein flüssiges Medium übertragen werden. Hierdurch sollte eine Exfolierung sowie eine verbesserte Dispergierung der Nanofüllstoffe erreicht werden. Somit spielte der Ultraschalldurchflussreaktor die Schlüsselrolle für eine erfolgreiche Bearbeitung des Forschungsvorhabens. Entsprechend war der Einsatz dieses Gerätes zwingend notwendig. Zwar konnte in den praktischen Versuchen nicht die angestrebte Verbesserung der Dispergierung der Nanofüllstoffe erzielt werden, dennoch konnten Erkenntnisse gewonnen werden, die kmU kostspielige Entwicklungsarbeiten ersparen.

Bei der reaktiven Extrusion muss das niedrig viskose ϵ -Caprolactam aus den Vorlagekesseln in den DSE zur Polymerisation gefördert werden. Zur Monomerförderung wurden beheizte Zahnradpumpen beschafft und eingesetzt, die eine pulsationsarme Strömung ermöglichen. Die beheizten Zahnradpumpen waren für die Durchführung des Forschungsvorhabens daher zwingend notwendig.

Der Personaleinsatz umfasste 24 Mannmonate eines Mitarbeiters mit abgeschlossener wissenschaftlicher Ausbildung, 48 Mannmonate für studentische Mitarbeiter. Der wissenschaftliche Mitarbeiter war 24 Mannmonate erforderlich, um die wissenschaftliche Fragestellung zu erarbeiten, die Problemstellungen in Abstimmung mit Vertretern aus Wirtschaft und Industrie zu diskutieren. Für das Rüsten und Bedienen des DSE, die Durchführung zahlreicher Analysen und die Dokumentation der Versuchsergebnisse war die Unterstützung durch Hilfwissenschaftler notwendig.

13 WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR KMU

13.1 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Einarbeitung von Graphen bzw. CNT als funktionelle Füllstoffe in eine thermoplastische Matrix mithilfe eines DSE möglich ist. Jedoch verdeutlichen die Ergebnissen in diesem Forschungsvorhaben, dass unter industrienahen Bedingungen keine ausreichenden Exfolierung der Nanofüllstoffe erzielt werden kann. Auch eine Variation der Prozessparameter, unterschiedliche Beschallungsintensitäten, die Zugabe von Lösemittel als auch die Zugabe von CF führen zu keinen maßgeblichen Unterschieden in der Dispergierung und in den Eigenschaften der Nanofüllstoff-basierten Compounds.

Dieses Forschungsvorhaben bestätigt, dass das Potenzial bedingt durch die genannten Herausforderungen nicht in die industrielle Praxis übertragen werden kann. Wenn zukünftig ein skalierbares Verfahren zur Herstellung von Nanokompositen mit hervorragender Dispergierung entwickelt wird, dann können Nanofüllstoffe als funktionelle Füllstoffe in zahlreichen Einsatzgebieten Anwendung finden, um den Bedarf an Kompositen mit außergewöhnlichen Eigenschaften zu decken. Bis dahin stellt die Herstellung und Verarbeitung von Nanokompositen ein Forschungsfeld mit großen Herausforderungen aber auch mit einem riesigen Potenzial dar.

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die reaktive Extrusion die Kompatibilität zwischen Füllstoff und Matrix durch die in-situ Polymerisation eines passenden Copolymers steigern kann. Besonders eine immer größere Nachfrage nach qualitativ hochwertigen Produkten kann durch die erzielten Ergebnisse insbesondere durch den Einsatz von Kompatibilisatoren erreicht werden. Davon können auch Verarbeiter durch Materialeinsparungen profitieren, da der dominierende Produktionskostenfaktor „Materialkosten“ bei gleichbleibender Produktqualität gesenkt werden kann. Weiterhin wird durch die geringere Produktmasse auch der Energiebedarf bei der Weiterverarbeitung reduziert. Somit stellen die im Rahmen des Forschungsvorhabens erarbeiteten Erkenntnisse einen Beitrag zur Steigerung der Ressourceneffizienz dar.

13.2 Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende

Nach Abschluss des Forschungsvorhabens werden interessierte Unternehmen anhand des Abschlussberichts, Veröffentlichungen und Präsentationen über die erzielten Erkenntnisse detailliert informiert und können dieses Wissen bereits in ihre eigenen Entwicklungsprozesse einbeziehen.

Anhand der in diesem Forschungsvorhaben erzielten Eigenschaften können Unternehmen abschätzen, ob der Einsatz für die jeweiligen betrachteten Produkte sinnvoll ist. Dadurch können sich kmU kostspielige Entwicklungsarbeit sparen und ihre FuE-Arbeiten entsprechend ausrichten. Hierdurch kann die Ressourceneffizienz und Wettbewerbsfähigkeit von kmU gesteigert werden.

Für Unternehmen besteht weiterhin die Möglichkeit, Kompatibilisatoren analog den in diesem Forschungsvorhaben verwendeten SMA zu sichten, um damit Versuche an ihren Compounds durchzuführen. Dies ist vor allem für kleinere und mittlere Compoudeure interessant, die Compounds mit hohen Anforderungen an die Materialeigenschaften herstellen. Dieser Aspekt kann zukünftig Möglichkeiten einer Füllstoffreduktion bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften bieten und damit zur Kostenreduzierung dienen

14 ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT

Zahlreiche Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden bereits durchgeführt bzw. sind noch vorgesehen und sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

14.1 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während der Projektlaufzeit durchgeführte Transfermaßnahmen:

Projektbegleitender Ausschuss	1. PbA: 21.01.2020 2. PbA: 22.09.2020 3. PbA: 22.03.2021
Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein intensiver Dialog mit den Teilnehmern des Projektbegleitenden Ausschusses geführt. Um eine breite Umsetzung der Forschungsergebnisse zu erzielen, spiegelte der Ausschuss den potenziellen Nutzerkreis wider. In diesem waren sowohl Anlagenhersteller als auch kunststoffverarbeitende Unternehmen vertreten, die einen repräsentativen Querschnitt an Firmen darstellen, die sich aktiv mit der Compoundierung beschäftigen. Die erzielten Ergebnisse wurden dem PbA während der Projektlaufzeit vorgestellt. Dabei wurden die Vorgehensweise und die Ergebnisse mit den Firmen diskutiert. Auf Basis dieses intensiven Dialogs konnten die Firmen das erworbene Wissen mit in ihren Betrieb transferieren	
Fachbeiratsgruppe Extrusion	04 - 07.11.2019 07 - 09.11.2020
Das Forschungsvorhaben wurde in der Fachbeiratsgruppe Extrusion der Fördervereinigung des IKV vorgestellt und mit dem potentiellen Nutzerkreis diskutiert. Der Teilnehmerkreis der Fachbeiratsgruppen umfasst ca. 300 Mitgliedsfirmen, von denen der wesentliche Teil klein- und mittelständisch strukturiert ist. Somit wurde der potenzielle Nutzerkreis des Vorhabens direkt angesprochen. Des Weiteren konnten über die intensive Diskussion in diesem Forum neue Aspekte im Forschungsprojekt berücksichtigt und somit die industrielle Relevanz des Forschungsvorhabens weiter akzentuiert werden.	
Dialog mit Fachpersonal der Wirtschaft	Kontinuierlich während der Laufzeit
Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden mit verschiedenen Dienstleistern, Ingenieurbüros, Anlagenherstellern und Anwendern im Dialog diskutiert. Dabei wurden Unternehmen, die zum potentiellen Nutzerkreis dieses Vorhabens gehören, gezielt angesprochen. Das Forschungsvorhaben wurde beispielsweise im Jahr 2020 im Rahmen des 30. Internationalen Kolloquiums Kunststofftechnik digital diskutiert. Ebenfalls wurde es und	

auf der Kunststoffmesse K 2019 in Düsseldorf mit Fachpersonal aus der Wirtschaft und industriellen Partnern diskutiert.	
Hinweise in der Fachpresse	Kontinuierlich während der Laufzeit
Über die IKV-eigene Abteilung für Öffentlichkeitsarbeit wurde das Projekt in Form von Pressemitteilungen und Fachartikeln einer breiten Öffentlichkeit bekannt gemacht. Derzeit umfasst der Verteiler über 40 Fachzeitschriften im Bereich der Kunststofftechnik. Das Forschungsvorhaben wurde beispielsweise in der Mitgliedszeitschrift der Fördervereinigung IKV-Insight 54 (2019) 3, S. 25 vorgestellt.	
Akademische Lehre / Personaltransfer	Kontinuierlich während der Laufzeit
An der Bearbeitung der Aufgabenstellung waren Studenten als Hilfskräfte beteiligt. Das erarbeitete Wissen können die Studierenden später als junge Ingenieure in die betriebliche Praxis übernehmen. Die erarbeiteten Erkenntnisse flossen zusätzlich in Lehrveranstaltungen, wie beispielsweise die Vorlesung und Übung „Kunststoffverarbeitung I“, „Kunststoffverarbeitung II“, „Aufbereitung und Recycling, „Werkstoffkunde II“ ein und wurden auch auf diesem Wege Bestandteil der wissenschaftlichen Ausbildung junger Ingenieure. Zusätzlich wurden Bachelor- und Masterarbeiten zu dem Themenkomplex angeboten. Am 05.12.2020 wurde eine Masterarbeit, in der Teilaspekte des Forschungsvorhabens untersucht wurden, von Herrn F. Bender am IKV abgeschlossen. Am 16.08.2021 wurde eine Bachelorarbeit, in der Teilaspekte des Forschungsvorhabens untersucht wurden, von Herrn H. Schleef am IKV abgeschlossen.	
Wissenschaftliche Publikationen	
Eine Veröffentlichung zum Thema „Herstellung von Graphen basierten Polyamid 6-Kompositen mittels reaktiver Extrusion“ wurde in der 3. Ausgabe 2020 in der Zeitschrift Werkstoffe in der Fertigung publiziert. Zum Thema „Analyse der Graphendispergierung mittels reaktiver Extrusion“ ist eine weitere Veröffentlichung in der 4. Ausgabe 2021 der Zeitschrift EXTRUSION erschienen.	
Vorträge und Posterpräsentationen	Während der Laufzeit
Das Forschungsvorhaben wurde beispielsweise im Rahmen des Kunststofftechnischen Seminar am 15.05.2019 vorgestellt und diskutiert.	

14.2 Nach der Laufzeit geplante Transfermaßnahmen

Nach der Projektlaufzeit geplante Transfermaßnahmen:

Anschlussprojekte	Nach Abschluss des Forschungsvorhabens
Es wird geprüft, ob ein Anschlussprojekt über die verbesserte Anbindung von Füllstoffen durchgeführt werden kann.	
Beratung von Unternehmen	Nach Abschluss des Forschungsvorhabens
Das im Rahmen dieses Vorhabens erarbeitete Wissen fließt weiterhin in die Beratungstätigkeiten des IKV ein. Die im Rahmen des Projekts erarbeiteten Erkenntnisse zur Einarbeitung von Füllstoffen in Kombination mit der reaktiven Extrusion kann auf andere Füllstoffkombinationen übertragen und zur Beratung herangezogen werden. Ebenfalls können die neuen Erkenntnisse in die Beratung zur Prozessführung integriert werden.	
Akademische Lehre / Personaltransfer	Nach Abschluss des Forschungsvorhabens
Die erarbeiteten Erkenntnisse fließen weiterhin in Lehrveranstaltungen, wie beispielsweise die Vorlesung und Übung „Kunststoffverarbeitung I“, „Kunststoffverarbeitung II“, „Aufbereitung und Recycling, „Werkstoffkunde II“ ein und werden auch weiterhin auf diesem Wege Bestandteil der wissenschaftlichen Ausbildung junger Ingenieure.	
Forschungsbericht	1. Quartal nach Abschluss des Forschungsvorhabens
Die Ergebnisse des Forschungsprojekts werden in einem detaillierten und ausführlichen Forschungsbericht dokumentiert. Dieser Forschungsbericht wird interessierten Unternehmen zur Verfügung gestellt. Somit kann das erarbeitete Vorgehen und die gewonnenen Erkenntnisse von den Firmen in die betriebliche Praxis transferiert werden.	
Dissertation	Nach Abschluss des Forschungsvorhabens
Basierend auf den Ergebnissen ist in Zukunft eine Dissertation zum Thema Einarbeitung von Füllstoffen in Kombination mit der reaktiven Extrusion geplant.	

15 EINSCHÄTZUNG DER REALISIERBARKEIT DES VORGESCHLAGENEN UND AKTUALISIERTEN TRANSFERKONZEPTEs

Innerhalb der drei Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses, der Darstellung der Ergebnisse auf den IKV-Fachbeiratsgruppensitzungen sowie durch direkten Dialog mit Fachpersonal der Wirtschaft war es möglich, den Projektfortschritt und die Projektergebnisse kontinuierlich und direkt Vertretern interessierter Industrieunternehmen zu kommunizieren und zu diskutieren. Durch Hinweise in der Fachpresse, wissenschaftliche Publikationen in Form von Veröffentlichungen, den Forschungsbericht sowie durch Vorträge konnte zusätzlich ein breites Fachpublikum angesprochen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sind darüber hinaus in die Lehre eingeflossen, um angehenden Ingenieuren potenzielle Möglichkeiten der neuen Technologien und Verfahren vorzustellen. Durch Wissenstransfer in Lehrveranstaltungen konnten sich die Studierenden umfassend mit der Thematik vertraut machen und ihre ingenieurtechnischen Fähigkeiten vertiefen.

Dank des breit aufgestellten Konzepts zum Wissenstransfer in die Praxis konnte somit das Ziel erreicht werden, die erarbeiteten Erkenntnisse einem breiten industriellen Nutzerkreis vorzustellen und als Grundlage für Weiterentwicklungsarbeiten in der betrieblichen Praxis verfügbar zu machen. Durch die oben benannten weiteren Transfermaßnahmen wird sichergestellt, dass auch nach Beendigung des Forschungsvorhabens die neuen Erkenntnisse der Industrie und der Wissenschaft verfügbar gemacht werden.

16 NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER DURCHGEFÜHRTEN ARBEITEN

Ziel des Forschungsvorhabens war die Herstellung und Verarbeitung der Graphen- bzw. CNT-basierten PA6-Compound mittels reaktiver Extrusion. Die umfangreichen praktischen Versuche waren notwendig, um die Anwendbarkeit auf den industrierelevanten Prozess zu bewerten. Weiterhin wäre ohne die ausführlichen mikroskopischen, mechanischen und physikalischen Prüfungen der hergestellten Compounds eine Bewertung der Auswirkungen der Untersuchungsaspekte nicht möglich gewesen.

Da die Entwicklungsarbeit mit hohem Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist, können insbesondere KMU von den Erkenntnissen des Forschungsvorhabens direkt profitieren und ihre Konkurrenzfähigkeit steigern. Die Untersuchungen wurden entsprechend dem Arbeitsplan durchgeführt. Die Vielzahl der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die geleistete Arbeit und der Einsatz der Ressourcen angemessen und notwendig waren. Anpassungen in den Arbeitspaketen haben nicht zu einer Reduktion des Arbeitsumfangs geführt, sondern es wurden einzelne Lösungsansätze durch geeignetere Maßnahmen ersetzt, weshalb der Umfang der Forschungsarbeiten sich nicht verändert hat.

Der Umfang der Arbeit war angemessen und notwendig.

17 ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, INDIZES

17.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen/Carbon nanotubes
CF	Carbonfaser
DSE	Doppelschneckenextruder
E-Modul	Elastizitätsmodul
FT-IR-Spektroskopie	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
MSA	Maleinsäureanhydrid
PA	Polyamide
PA6	Polyamid 6
PA12	Polyamid 12
SMA	Styrol-Maleinsäureanhydrid
Sdp.	Siedepunkt

17.2 Formelzeichen

17.3 Indizes

18 LITERATUR

- [AAV+12] EL ACHABY, M.; ARRAKHIZ, F.; VAUDREUIL, S.; QAISS, A.; BOUSMINA, M.; FASSI-FEHRI, O.: Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer Composites* 33 (2012) 5, S. 733-744
- [Ada18] ADAMY, M.: *Einsatz von Graphen als funktioneller Füllstoff bei der Schmelzecomoundierung*, RWTH Aachen, Dissertation, 2018 – ISBN: 978-3-95886-256-2
- [AGC+14] ALAFERDOV, A.; GHOLAMIPOUR-SHIRAZI, A.; CANESQUI, M.; DANILOV, Y.; MOSHIKALEV, S.: Size-controlled synthesis of graphite nanoflakes and multi-layer graphene by liquid phase exfoliation of natural graphite. *Carbon* 69 (2014), S. 525-535
- [APL+12] ALIG, I.; PÖTSCHKE, P.; LELLINGER, D.; SKIPA, T.; PEGEL, S.; KASALI WAL, G.; VILLMOW, T.: Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer* 53 (2012) 1, S. 4-28
- [Bal11] BALANDIN, A.: Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials* 10 (2011) 8, S. 569-581
- [Bar87] BARTILLA, T.: *Polymerisation auf einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder am Beispiel des Polycaprolactams*. RWTH Aachen, Dissertation, 1987
- [BBBB98] BECKER, G.; BRAUN, D.; BOTTENBRUCH, L.; BINSACK, R.: *Polyamide Kunststoff-Handbuch 3/4 - Technische Thermoplaste*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1998
- [BBHC88] BERGHAUS, U.; BARTILLA, T.; HEIDEMEYER, P.; CROLLA, G.: Polymerisation von Caprolactam im Extruder. *Plastverarbeiter* 39 (1988) 9, S. 86-100
- [BBK+07] BHATTACHARYYA, A.; BOSE, S.; KULKARNI, A.; PÖTSCHKE, P.; HÄUBLER, L.; FISCHER, D.; JEHNICHEN, D.: Styrene maleic anhydride copolymer mediated dispersion of single wall carbon nanotubes in polyamide 12: crystallization behavior and morphology. *Journal of applied polymer science* 106 (2007) 1, S. 345-353
- [BK08] BAUHOFFER, W.; KOVACS, J.: A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* 69 (2009) S. 1486-1498
- [BP06] BHATTACHARYYA, A.; PÖTSCHKE, P.: Mechanical Properties and Morphology of Melt-mixed PA6/SWNT Composites: Effect of Reactive Coupling. In *Macromolecular symposia* 233 (2006) 1, S. 161-169
- [BRW19] BENNET, C.; RAJINI, N.; WINOWLIN JAPPES, J.: Influence of Fibre Parameters on Mechanical Properties of Sansevieria Cylindrica Polyester Composites. *International Journal of Recent Technology and Engineering* 8 (2019) S. 2277

- [BSX+12] BAO, C.; SONG, L.; XING, W.; YUAN, B.; WILKIE, C.; HUANG, J.; GUO, Y.; HU, Y.: Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 13, S. 6088-6096
- [CBF07] CASSAGNAU, P.; BOUNOR-LEGARE, V.; FENOUILLOT, F.: Reactive processing of thermoplastic polymers: A review of the fundamental aspects. *International Polymer Processing* 22 (2007) 3, S. 218-258
- [CKPY06] CHEN, G.; KIM, H.; PARK, B.; YOON, J.: Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites. *Polymer* 47 (2006) 13, S. 4760-4767
- [Co109] COLEMAN, J.: Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 23, S. 3680-3695
- [CS14] CIESLIELSKI, A.; SAMORÌ, P.: Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews* 43 (2014) S. 381-398
- [DSBA08] DU, X.; SKACHKO, I.; BARKER, A.; ANDREI, E.: Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology* 3 (2008) 8, S. 491-495
- [EFC08] EDA, G.; FANCHINI, G.; CHHOWALLA, M.: Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology* 3 (2008) 5, S. 270-274
- [Gre96] GREFENSTEIN, A.: *Reaktive Extrusion und Aufbereitung: Maschinentechnik und Verfahren*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1996
- [GZI+06] GAO, J.; ZHAO, B.; ITKIS, M.; BEKYAROVA, E.; HU, H.; KRANAK, V.; HADDON, R.: Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube-nylon 6 interface. *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 23, S. 7492-7496
- [HA17] HOPMANN, CH.; ADAMY, M.: *Graphene applications in polymers and polymer-based composites*, Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 141 EBG, 2017
- [Har09] HARRIS, P.: *Carbon Nanotubes Science – Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge University Press, 2009
- [HB14] HABERHAUER, H.; BODENSTEIN, F.: *Maschinenelemente – Gestaltung, Berechnung, Anwendung*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2014
- [HK12] HOPMANN, CH.; KLÜNKER, E.: Reaktive Extrusion: Naturfasern im Extruder imprägnieren. *Kunststoffe* 102 (2012) 8, S. 64-67
- [HLL+11] HSIAO, M.; LIAO, S.; LIN, Y.; WANG, C.; PU, N.; TSAI, H.; MA, C.: Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite. *Nanoscale* 3 (2011) 4, S. 1516-1522

- [HA17] HOPMANN, CH.; ADAMY, M.: *Graphene applications in polymers and polymer-based composites*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 141 EBG, 2017
- [HHF20] HOPMANN, CH.; HORN, T.; FACKLAM, M.: Herstellung von Graphen basierten Polyamid 6-Kompositen mittels reaktiver Extrusion. *Werkstoffe in der Fertigung* 3 (2020), S. 16-19
- [HHF21] HOPMANN, CH.; HORN, T.; FACKLAM, M.: Analyse der Graphendispersierung mittels reaktiver Extrusion. *Extrusion* 4 (2021), S. 42-46
- [HP12] HOPMANN, CH.; PUCH, F.: *Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Mikro/Nano-Compounds*. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 16286 N, 2012
- [HRL+09] HERNANDEZ, Y.; LOTYA, M.; RICKARD, D.; BERGIN, S.; COLEMAN, J.: Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. *Journal of the American Chemical Society* 26 (2010) 5, S.3208-3213
- [Iij91] IJIMA, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354 (1991) 6348, S. 56-58
- [Ill68] ILLING, G.: Herstellung von Fäden, Bändern, Folien aus Polyamiden durch alkalische Schnellpolymerisation von Lactamen im Extruder. *Kunststofftechnik* 7 (1968) 10, S. 351-356
- [Ill69] ILLING, G.: Direct Extrusion of Nylon Products from Lactam. *Modern Plastics* 46 (1969) 8, S. 70-76
- [KAM10] KIM, H.; ABDALA, A.; MACOSKO, C.: Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 43 (2010) 16, S. 6515-6530
- [Kas11] KASALI WAL, G.: *Analysis of multiwalled carbon nanotubes agglomerate dispersion in polymer melts*. Technische Universität Dresden, Dissertation 2011
- [KJ10] KIM I.; JEONG, Y.: Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 48 (2010) 8, S. 850-858
- [Klü15] KLÜNKER, E.: *Restmonomerentgasung und Direktcompoundierung bei der reaktiven Extrusion von Polyamid 6*, RWTH Aachen, Dissertation, 2015 – ISBN: 978-3-95886-031-5
- [Koh16] KOHLGRÜBER, K.: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. München: Carl Hanser Verlag, 2016
- [KOL+10] KHAN, U.; O'NEILL, A.; LOTYA, M.; DE, S.; COLEMAN, J.: High-Concentration solvent exfoliation of graphene. *Small* 6 (2010) 7, S. 864-871
- [Kuc14] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. München: Carl Hanser Verlag, 2010

- [LCA+09] LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; BANERJEE, S.: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 324 (2009) 5932, S. 1312-1314
- [LMG+08] LI, D.; MÜLLER, M.; GILJE, S.; KANER, R.; WALLACE, G.: Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology* 3 (2008) 2, S. 101-105
- [LWK+08] LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.; HONE, J.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321 (2008) 5887, S. 385-388
- [MB91] MICHAELI, W.; BERGHAUS, U.: *Kontinuierliche Herstellung von Polyamidprofilen. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 7362*, 1991
- [MBB90] MICHAELI, W.; BERGHAUS, U.; BARTILLA, T.: *Prozeßanalyse und Auslegung von Gleichdralldoppelschneckenextrudern zur Polymerisation. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH-Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben Nr. 7019*, 1990
- [NFC+12] NOVOSELOV, K.; FAL, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K.: A roadmap for graphene. *Nature* 490 (2012) 7419, S. 192-200
- [NGM+04] NOVOSELOV, K.; GEIM, A.; MOROZOV, S.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.; FIRSOV, A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (2004) 5696 S. 666-669
- [NN09] N.N.: *CNT NC7000*. Datenblatt, Nanocyl S.A., Sambreville, Belgien, 2009
- [NN10] N.N.: *DIN EN ISO 179-1: Kunststoffe –Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften –Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung*. Berlin: Beuth Verlag, 2010
- [NN12] N.N.: *DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. Berlin: Beuth Verlag, 2012
- [NN16] N.N.: *N-Methyl-2-pyrrolidone*. Datenblatt, Carl Roth GmbH und Co. KG., Karlsruhe, 2016
- [NN19a] N.N.: *AP-Nylon*. Datenblatt, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Heilbronn, 2019
- [NN19b] N.N.: *C20P*. Datenblatt, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Heilbronn, 2019
- [NN19c] N.N.: *C10*. Datenblatt, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Heilbronn, 2019
- [NN19d] N.N.: *Ultramid B27*. Datenblatt, BASF SE, Ludwigshafen, 2019
- [NN19e] N.N.: *Nano Graphen Platelets (A.M.)*. Datenblatt, Angstrom Materials Inc., Dayton, USA, 2019

- [NN19f] N.N.: *xGnP Graphen-Nanoplatelets Grade M (XG)*. Datenblatt, XG Science, Lansing, USA, 2019
- [NN19g] N.N.: *Graphen Av-Plat-70 (Ava70)* . Datenblatt, Avanzare, Navarrete, Spanien, 2019
- [NN19h] N.N.: *TIMREX KS 300-1250*. Datenblatt, Imerys Grafite & Carbon Switzerland ltd., Bodio, Schweiz, 2019
- [NN19i] N.N.: *SIGRATHERM GFG 600*. Datenblatt, SGL-Group, Wiesbaden, 2019
- [NN20a] N.N.: *Nyrim Additiv 6 Plus*. Datenblatt, Brüggemann Chemical KG, Heilbronn, 2020
- [NN20b] N.N.: *Co-Lösungsmittel*. Datenblatt, Brüggemann Chemical KG, Heilbronn, 2020
- [NN20c] N.N.: *Nyrim P1-30 Prepolymer*. Datenblatt, Brüggemann Chemical KG, Heilbronn, 2020
- [NN20d] N.N.: *Tenax®-J HT C493*. Datenblatt, Teijin Carbon Europe GmbH, Heinsberg, 2020
- [NN20e] N.N.: *Tenax®-J HT P303*. Datenblatt, Teijin Carbon Europe GmbH, Heinsberg, 2020
- [NN20f] N.N.: *Tenax®-J IM P303*. Datenblatt, Teijin Carbon Europe GmbH, Heinsberg, 2020
- [NN20g] N.N.: *Styrol-MSA*. Datenblatt Sigma-Aldrich, St. Louis, USA, 2020
- [NN60] N.N.: *FR 1 243 632: Procédé et installation pour la polymerisation continue rapide du 6-caprolactame et polymers analogues, couplée avec le moulage du polymers*. Patentschrift, Service de la propriété industrielle, 1960
- [OKN+11] O'NEILL, A.; KHAN, U.; NIRMALRAJ, P.; BOLAND, J.; COLEMAN, J.: Graphene dispersion and exfoliation in low boiling solvents. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 13, S. 5422-5428
- [RC14] REN, W.; CHENG, H.: The global growth of graphene *Nature Nanotechnology* 9 (2014) S. 723-730
- [Rot10] ROTHE, B.: *Herstellung von Polyamid 6-Nanocompounds mit Schichtsilikaten durch reaktive Extrusion von Caprolactam*. RWTH-Aachen, Dissertation, 2010
- [SBKS95] SOLOMON, H.; BURGEES, B.; KENNEDY, G.; STAMPLES, R.: 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP): reproductive and development toxicity study by inhalation in the rat. *Drug and chemical toxicology* 18 (1995) 4, S. 271-293

- [SL87] SCAILTEUR, V.; LAUWERYS, R.: Dimethylformamide (DMF) hepatotoxicity *Toxicology*, 43 (1987) S.231—238
- [SLSB10] SHIH, C.; LIN, S.; STRANO, M.; BLANKSCHTEIN, D.: Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation. *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 41, S. 14638-14648
- [SWC+16] SANG, L.; WANG, Y.; CHEN, G.; LIANGA, J.; WEI, Z.: A comparative study of the crystalline structure and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites enhanced with/without silane treatment. *RSC Adv* 6 (2016), S. 107739 107747
- [SWT+09] STEURER, P.; WISSERT, R.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.: Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009) 4-5, S. 316-327
- [SZT+13] SHEN, B.; ZHAI, W.; TAO, M.; LU, D.; ZHENG, W.: Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending. *Composites Science and Technology* 86 (2013), S. 109-116
- [VTBH13] DE VOLDER, M.; TAWFICK, S.; BAUGHMAN, R.; HART, A.: Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science* 339 (2013) 6119, S. 535-539
- [WWM+01] WU, S.; WANG, F.; MA, C.; CHANG, W.; KUO, C.; KUAN, H.; CHEN, W.: Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. *Materials Letters* 49 (2001) 6, S. 327-333
- [WZM08] WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K.: Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters* 8 (2008) 1, S. 323-327
- [YS15] YI, M.; SHEN, Z.: A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) S. 11700–11715
- [YYW+12] YANG, J.; YANG, C.; WANG, M.; CHEN, B.; MA, X.: Effect of functionalization on the interfacial binding energy of carbon nanotube/nylon 6 nanocomposites: a molecular dynamics study. *RSC Advances* 2 (2012) 7, S. 2836-2841
- [ZHL+10] ZHANG, R.; HUANG, Y.; LIU, L.; TANG, Y.; SU, D.; XU, L.: Effect of emulsifier content of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites. *Applied Surface Science* 257 (2011) 8, S. 3519-3523
- [ZZY+10] ZHANG, H.; ZHENG, W.; YAN, W.; YANG, Q.; WANG, J.; LU, Z.: Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer* 51 (2010) 5, S. 1191-1196

19 ANHANG

19.1 Kurzzusammenfassung der durchgeführten Masterarbeit (F. Bender)

Deskriptoren: Doppelschneckenextruder, Füllstoffe, Kohlenstoffaser; mechanische Eigenschaften, Mischen, Prozessanalyse; Schlagbiegeversuch; Zugversuche

Schlagworte: Dispergierung, Exfolierung, Graphen, Schmelzecompoundierung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung verschiedener Methoden zur Optimierung von Graphen als Füllstoff in Polyamid 6 (PA6). Eine der größten Herausforderungen von Graphen ist, dass es meist nicht einlagig vorliegt. Die Bindung zwischen den Schichten ist jedoch, da sie nur auf Van-der-Waals-Kräften beruht, im Vergleich zu den Bindungskräften entlang der Schicht, welche kovalent gebunden sind, relativ schwach.

Die erste Phase dieser Arbeit befasste sich daher mit der Exfolierung des Graphens, also die Schichten voneinander zu trennen. Es werden verschiedene Lösungsmittel in einer Flüssigphasenexfolierung untersucht. Die mechanischen Eigenschaften der Lösungsmittelproben sind nicht über die der Vergleichsprobe ohne Lösungsmittel gestiegen, was an einem Restanteil an Lösungsmittel in den Proben liegt. Als zweite Phase in dieser Arbeit wird der Einfluss von Styrol-Maleinsäureanhydrid (SMA) als Haftvermittler zwischen Graphen und PA6 untersucht. SMA reagiert mit dem PA6 und bildet eine kovalente Bindung. Auf der anderen Seite besitzt es durch das Styrol aromatische Ringe, die eine wesentlich bessere Anbindung an das Graphen ermöglichen als es die Kettenstruktur von PA6 kann. Das SMA als Haftvermittler ist sehr deutlich an der verbesserten Bruchdehnung erkennbar. Ein Compound aus PA6 und 3 % Graphen (ohne SMA) zeigt Bruchdehnungen um 3,5 %. Mit dem Zusatz von SMA zeigen alle Proben eine Bruchdehnung von über 11 % auf. In der dritten Phase wird der Synergieeffekt zwischen Mikro- und Makrofüllstoffen untersucht. Die Kombination aus Fasern und Graphen führt tendenziell zu einem Abbau der Fasern und somit zu schlechteren Materialeigenschaften, als es eine reine Zugabe von Fasern tun würde.

19.2 Kurzzusammenfassung der durchgeführten Bachelorarbeit (H. Schleef)

Deskriptoren: Doppelschneckenextruder, Füllstoffe, mechanische Eigenschaften, Ultraschall, Zugversuche

Schlagworte: Dispergierung, Exfolierung, Graphen, Ultraschall

Ziel dieser Arbeit, war es den Einfluss auf die Füllstoffdispergierung in Abhängigkeit einer Variation der Beschallungsdauer und -intensität zu analysieren. Der Füllstoffgehalt wurde ebenfalls dreistufig variiert. Durch die Variation der Prozessparameter konnten keine

Unterschiede in der Dispergierung bzw. der Exfolierung der Nanofüllstoffe nachgewiesen werden. In allen Versuchspunkten verbleiben Agglomerate im Compound.

Zusätzlich wurde die Agglomeration der Graphene innerhalb der verschiedenen Prozessschritte (vor und nach der Ultraschallbehandlung, nach der Compoundierung im DSE sowie nach der Herstellung von Zugprüfkörper im Spritzgießverfahren) genau untersucht. Hierdurch konnte aufgezeigt werden, dass keine Reagglomeration innerhalb der einzelnen Prozessschritte stattfindet.