

Dresden, d. 27.03.2009



Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Abschlussbericht zu Nr. 3.2

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.	Förderkennzeichen: 03X3006E
Vorhabensbezeichnung: Verbundprojekt „ Leichtbau mit thermoplastischen Nanocomposites (LB-Nanos) - Werkstoffentwicklung und -charakterisierung ““	
Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2005 bis 31.05.2008 , verlängert bis 30.09.2008	
Berichtszeitraum: 01.06.2005 bis 30.09.2008	

I.1 AUFGABENSTELLUNG

Das Projekt „Leichtbau mit thermoplastischen Nanocomposites (LB-Nanos) - Werkstoffentwicklung und -charakterisierung“ beschäftigt sich damit, speziell für die Anwendung im Automobilbereich Werkstoffe für Karosserieanbauteile zu entwickeln. Das Forschungsprogramm sieht vor, kostengünstige Werkstoffe auf Basis von Polypropylen als Ersatz für derzeit eingesetzte Materialien für großflächige Teile (Kotflügel - Smart) sowie für hochwertige Anwendungen (Kotflügel Mercedes) bestehende Blendsysteme auf Basis von Polyamid zur inline-Lackierfähigkeit unter Verbesserung der Festigkeit und Reduzierung des Ausdehnungskoeffizienten entsprechend eines für den Automobilbau notwendigen Eigenschaftsniveaus fortzuentwickeln.

I.2 VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE

Kunststoffe werden schon seit längerem im Automobilbau vor allem zu Einsparung von Gewicht eingesetzt. Für großflächige Anwendungen, wie Kotflügel sind bisher nur wenige Ansätze genutzt worden, da Probleme hinsichtlich der Längenausdehnung, der Formstabilität der Oberflächenqualität sowie der Systemkosten existieren. Für Anwendungen im hochwertigen Bereich muss weiterhin eine in-line Lackierfähigkeit erzielt werden. Dies bedeutet während einer kurzfristigen Temperaturbelastung von rund 200 °C bei der kathodischen Tauchlackierung muss die Baugruppe formstabil bleiben sowie die Dimensionsstabilität in der Gebrauchsphase in unterschiedlichen klimatischen Regionen gewährleistet sein. Der Projektleiter Daimler hat große Erfahrungen mit während der Herstellung und Produktlebensdauer auftretenden Belastungen und hat entsprechende Mess- und Prüfverfahren sowie Anforderungskataloge entwickelt. Sabic Innovative Plastics ist Lieferant von technischen Thermoplasten für die Bereiche Automobil, Elektroindustrie und Konsumgüter. Das Produktportfolio umfaßt u.a. die Marken Lexan[®] Polycarbonat, Xenoy[®] Polycarbonat/Polyester Blends, Cycloy[®] PC/ABS Blends sowie die Noryl[®] GTX Polyamid/Polyphenylenether Blends. Alle diese Produkte werden erfolgreich in der Automobilindustrie angewandt. Die Süd-Chemie AG ist u.a. Produzent von unterschiedlichsten Materialien auf Basis von Bentoniten für Konsumgüter, für Katalysatoren, als Hilfsmittel und den Einsatz als Füllstoff in Kunststoffen. Das Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. ist ein öffentlich gefördertes Forschungsinstitut der Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz. Seine Forschung ist auf die Hauptgebiete von Polymersynthese und -modifizierung, Grenzflächenphänomene und

Polymermaterialien fokussiert und beinhaltet anwendungsorientierte Grundlagenforschung bis angewandte Forschungsprojekte. Als einziges deutsches Forschungsinstitut besitzt das IPF Arbeitsgruppen, die sich seit mehreren Jahren systematisch mit der Schmelzecompondierung sowohl von Schichtsilikaten als auch von Nanotubes und Nanofasern mit dem Ziel der Entwicklung neuer Werkstoffe befassen.

Das IFW Dresden ist ebenfalls ein Institut der Wissensgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz und ein international anerkanntes Institut der Materialforschung. Es verfügt u.a. auf dem Gebiet der konjugierten Kohlenstoffsysteme (Kohlenstoff-Nanostrukturen) ausgewiesene Kompetenz und hat in den letzten Jahren in zahlreichen EU- und nationalen Forschungsprojekten umfangreiche Erfahrungen und Erfolge erzielt.

In der Abteilung Chemical Vapor Deposition existieren umfangreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der chemischen Gasphasenabscheidung. Seit 1999 liegt ein Schwerpunkt der Arbeiten in der Synthese von Kohlenstoff- und kohlenstofffreien Nanostrukturen durch chemische Abscheidungsverfahren.

I.3 PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS

Zum Erreichen der Projektziele war von Anfang an eine koordinierte Vorgehensweise erforderlich. Die jeweiligen Expertisen der Partner nutzend, wurden in einem iterativen Prozess im Kleinstmaßstab Carbon Nanotubes bzw. modifizierte Schichtsilikate hergestellt und mittels entsprechender Technik durch Schmelzeverarbeitungsprozesse zu Nanocompositen verarbeitet. Die Ableitung von Erkenntnissen zur Wirkungsweise und Methodik ist hier oberstes Ziel. In einem nachfolgenden Schritt erfolgte eine erste Maßstabsübertragung unter Anwendung der gewonnenen Ergebnisse auf Laborextrusionstechnik. An den hieraus gewonnenen Proben wurden nach standardisierten Verfahren Kennwerte der neuen Composite ermittelt. Schließlich wurden aussichtsreiche Varianten zur weiteren Charakterisierung im Maßstab bis 100 kg erzeugt und entsprechend des definierten Anforderungsprofils charakterisiert. In abschließenden Großversuchen konnten Demonstratoren auf industriellen Anlagen hergestellt werden, die grundsätzlich das Anforderungsprofil erfüllen und somit geeignet sind, als vertikales Karosserieanbauteil eingesetzt zu werden.

I.4 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND, AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE

Forschungsarbeiten zur Entwicklung polymerer Nanocomposites unter Nutzung von Schichtsilikaten, die insbesondere nach den in der Mitte der 90er Jahre in Japan mit Polyamid 6 erzielten Ergebnissen intensiviert wurden [1-4], verfolgten von Anfang an vorrangig das Ziel, gerade im Bereich mechanischer Eigenschaften Änderungen und Kombinationen zu erzeugen, die mit konventionellen Füllstoffen nicht erreichbar sind (z.B. Festigkeits- und Steifigkeitserhöhung bei Erhalt von Zähigkeit und optischer Transparenz) [5]. Die Erzeugung dieser Eigenschaftskombinationen erfordert eine weitgehende Exfolierung der Schichtsilikate in der Polymermatrix, was relativ einfach in polaren Polymeren zu realisieren ist [6]. In unpolaren Polymeren wie Polypropylen ist ein ausreichender Exfolierungsgrad aufgrund der großen Grenzflächenspannung zwischen Polymermatrix und Schichtsilikat wesentlich schwieriger und nur durch gezielte Oberflächenmodifizierung der Schichtsilikate sowie die Verwendung geeigneter Compatibilizer erreichbar [7]. So wurde in [8-11] beobachtet, dass in organisch modifizierte Schichtsilikate keine Interkalation von PP in der Schmelze stattfindet, hingegen Interkalation erfolgt, wenn PP-Ketten mit Maleinsäureanhydrid oder Hydroxylgruppen modifiziert werden. Insbesondere die Kombination von organischer Modifizierung und geeignetem Compatibilizer ist nicht ausreichend beschrieben. Daher wird neben der Weiterentwicklung und Optimierung der Compoundier-Technologie weiter nach besseren Varianten der Oberflächenmodifizierung der Schichtsilikate und der Entwicklung angepasster Compatibilizer [12] gesucht, um die Grenzflächenspannung zwischen Schichtsilikat und Polymermatrix zu minimieren. In [13] wurde nachgewiesen, dass durch organische Modifizierungen des Schichtsilikates dessen Oberflächenspannung an die der Matrix angenähert werden kann. Die Zusammenhänge in der Benetzbarkeit des Schichtsilikates durch Compatibilizer ist daher ebenfalls Gegenstand des Forschungsvorhabens.

Schon bald nach ihrer Entdeckung wurden CNTs als nanoskalige Füllstoffe für andere Materialklassen interessant und untersucht. Verbunde von CNTs mit Polymeren besitzen ein enormes innovatives Potential [14-16]. Aufgrund der extremen mechanischen CNT-Eigenschaften (Moduli 200-1000 GPa, Festigkeiten 200-900 MPa) ist es mit ihnen prinzipiell möglich, bereits bei geringen Zusatzmengen eine mechanische Verstärkung der Polymere zu erreichen [15], ohne die typischen Polymereigenschaften wie einfache Formgebung, Verarbeitung, Oberflächenglanz usw. zu verlieren. Bei bisherigen Forschungs- und Anwendungsarbeiten stand vor allem der Leitfähigkeitsaspekt im Vordergrund [14], nachdem

sich schnell gezeigt hatte, dass für einen mechanischen Verstärkungseffekt neben dem Verteilungsaspekt der Tubes in der Matrix die kritische Frage in der Grenzflächenadhäsion zwischen Nanotube und Polymermatrix besteht [16,17]. Für grundlegende Untersuchungen zum Potential von CNT wurde die Einarbeitung in Polymere überwiegend über Filmgießen von Suspensionen von CNTs in gelösten Polymeren oder Polymerisation von CNT/Polymermonomer-Mischungen (in-situ Polymerisation) in Kleinstmengen durchgeführt [18,19 u.a.]. Eine Schmelzverarbeitung sollte aufgrund der wirkenden Scherkräfte gut geeignet sein, Bündel von einwandigen Nanotubes (single walled CNT = SWNT) und Aggregate mehrwandiger Nanotubes (multi walled CNT = MWNT) zu dispergieren [20,21]. Zu dieser Methode gibt es bisher jedoch ausgesprochen wenige Arbeiten, und der Einfluss von Schmelzverarbeitungsbedingungen ist bisher nur in Ansätzen untersucht.

Für die Synthese der Kohlenstoff-Nanoröhren haben sich drei verschiedene Methoden herauskristallisiert. Das sind die Laserablation [22] für SWNTs, die Bogenentladungsverfahren [23] und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [24] für SWNTs und MWNTs. Die Darstellungsverfahren erfordern immer einen Katalysator (vorzugsweise Fe, Co, Ni), der im Anschluss an die Synthese durch geeignete Verfahren entfernt werden muß, die die Eigenschaften der CNT's beeinflussen können. Die Möglichkeiten durch gezielte Nachbehandlungen die Oberflächeneigenschaften der CNT's zu verändern soll systematisch untersucht werden. Hierbei ist der große Vorteil der CVD-Verfahren von Nutzen, hohe Ausbeuten an MWNTs zu erzielen. Eine Aufskalierung dieser Laborverfahren ist für MWNTs und SWNTs relativ leicht realisierbar (Hyperion- bzw. HiPCO-Verfahren).

Literatur:

- [1] A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.) 28 (1987), 447.
- [2] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 8 (1993), 1179.
- [3] A. Okada, A. Usuki, T. Kurauchi, O. Kamigaito, ACS Symp. Ser. 585 (1995), 55.
- [4] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995), 119.
- [5] C. Zilg, P. Reichert, F. Dietsche, T. Engelhard, R. Mülhaupt, Kunststoffe 88 (1998), 1812-1820.
- [6] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mat. Res. 8 (1993), 1185.
- [7] P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Mülhaupt, Macromol. Mater. Eng. 275 (2000), 8-17.
- [8] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997), 137.
- [9] M. Kato, A. Usuki, A. Okada, J. Appl. Polym. Sci. 66 (1997), 1781.
- [10] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Macromolecules 30 (1997), 6333.
- [11] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, J. Appl. Polym. Sci. 67 (1998), 87.
- [12] M. Erdmann, H.-G. Fritz, Proceedings 18. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 2003.
- [13] A. Leuteritz, D. Pospiech, B. Kretschmar, D. Jehnichen, U. Jentzsch, K. Grundke, A. Janke, Second World Congress Nanocomposites 2002, San Diego.
- [14] S. Subramoney, Adv Mat 10 (1998) 1157.
- [15] B. Lahr, J. Sandler, Kunststoffe, 90 (2000) 94.
- [16] Ergebnisse des Expertenworkshops: Einsatz von Kohlenstoff-Nanofasern in Verbundmaterialien, Expertenworkshop 24.10.2000, VDI Technologiezentrum Physikalische Methoden, VDI Düsseldorf 2001.
- [17] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H.D. Wagner, Comp. Sci. Techn. 62 (2002) 1105.
- [18] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Appl. Phys. Lett. 76(2000) 2868.
- [19] L. Jin, C. Bower, O. Zhou, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1197.
- [20] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, Chem. Phys. Lett. 330 (2000) 219.
- [21] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, Polymer 43 (2002) 3247.
- [22] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, X. Chuhui, L.Y. Hee, K.S. Gon, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Science 273 (1996) 483.
- [23] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan : Nature 358 (1992) 220.
- [24] M. Endo, K.Takuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, J.Phys.Chem.Solid 54 (1993) 184.

I.5 ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN

Zur erfolgreichen Bearbeitung des Projektes war es notwendig, Projektpartner bereits in der Antragsphase in einem Konsortium bestehend aus dem Leibniz-Institut für Polymerforschung, dem Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, der Süd-Chemie AG, der Daimler AG und Sabic Innovative Plastics GmbH zu bündeln und mögliche Detailfragestellungen durch die Kompetenz eines Projektpartners darstellbar zu gestalten, da sehr tief in Verfahren und Technologien einzugreifen ist. Zum Schutz des bei den jeweiligen Partnern bereits existierenden Wissens und der Kenntnisse wurde unter allen Partnern eine Geheimhaltungsvereinbarung getroffen, die eine Beteiligung anderer weitgehend ausschließt. Dieses Konzept hat sich während der Bearbeitung des Projektes bewährt und ermöglichte zudem nicht verwertungsschädliche Veröffentlichung von Ergebnissen auf Tagungen und in Fachzeitschriften.

II. EINGEHENDE DARSTELLUNG DES ERZIELTEN ERGEBNISSES

II.1 Nanocomposite auf Basis von Polypropylen

Für die Herstellung von Polypropylen/Schichtsilikat-Nanocomposites wurden eine Reihe von Schichtsilikaten zusätzlich zum Kationenaustausch mit DSQ mit Alkyl-, Alkenyl- und Fluoralkylsilanen modifiziert mit dem Ziel, die aus eigenen Vorarbeiten bekannte Lücke in der Benetzbarkeit durch ein Polyolefin deutlich zu verringern. Hauptaugenmerk bestand hierbei auf der Entwicklung einer einfachen, leicht umsetzbaren Technologie. Neben der Modifizierung in wässriger Suspension wurden hierzu über Schnellmischer entsprechende Mengen an Ethoxysilanen in bereits kationenausgetauschte Montmorillonite eingearbeitet.

Durch die Anwendung eines Sprühtrockenprozesses nach der organischen Modifizierung der Schichtsilikate gegenüber dem bisherigen Ablauf Filtrieren, Trocknen und Mahlen gelang es, die durchschnittliche Partikelgröße von ca. 70 ... 80 µm auf etwa 8...10 µm zu senken, was eine deutlich bessere Ausgangssituation für den nachfolgenden Schmelzecompoundierprozeß bieten sollte. Der Einfluß auf die Exfolierung zeigte sich indirekt an einem besseren mechanischen Niveau der mit diesen Produkten hergestellten Nanocomposites. Auch die zusätzliche Verwendung von Silanen wirkte sich, wenn auch zunächst nur gering, positiv auf die mechanischen Kennwerte der Nanocomposites aus. In einer detaillierteren Untersuchung konnte eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit des eingesetzten Silanes ermittelt werden. Für eine erfolgreiche bessere Dispergierung sind jedoch relativ große Mengen an Alkoxysilanen notwendig, die den Füllstoff „modifiziertes Schichtsilikat“ insgesamt deutlich

verteuern, gleichzeitig jedoch trotz besserer Dispergierung nur geringfügige Veränderungen gegenüber unsilanisierten Produkten ergeben.

In einem weiteren Ansatz wurden eine Reihe von bei der Süd-Chemie modifizierten Schichtsilikaten, die als Koagens PP-g-MA Wachse aus wässrigen Dispersionen enthielten, in Polypropylen eingearbeitet. Die Analyse der mechanischen Kennwerte der ersten Serie zeigte für solche Varianten ein Potential auf. Die Besonderheit dieser Systeme besteht darin, dass auf einen Verfahrensschritt unter Umständen verzichtet werden kann (Herstellung eines PP-g-MA/Schichtsilikat-Konzentrates) und zum anderen alle konventionellen Techniken der Modifizierung von Schichtsilikaten genutzt werden können (wässrige Modifizierung, Sprühtrocknung, (halb-)trockene Intercalation, etc). Ergebnisse deuteten an, dass möglicherweise auch eine Reduzierung des Anteils an PP-g-MA im Compound realisierbar ist, so dass hier mit einer Reduzierung an Kosten gerechnet werden kann.

In einer systematischen Untersuchung wurden daher am Markt befindliche Polypropylen-g-MA Wachse emulsionen zur Co-Modifizierung von Schichtsilikaten verwendet. Hierzu war es zunächst notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, mit welchem der Anteil der Emulgatoren in den Emulsionen bei der Kationenaustauschreaktion in Gegenwart der Emulsionen und Dimethyldistearylammonium als organisches Kation berücksichtigt werden kann. Mit Hilfe von Zeta-Potential-Bestimmungen und Titration mit Oligomeren bekannter Ladungsdichte konnte über Rücktitration mit Schichtsilikat, quasi als anorganischem Analogon, der jeweils kationenaktive Emulgatoranteil verschiedener Wachs-Emulsionen bestimmt werden. Nach Eindampfen und Umfällen der unterschiedlichen Wachse emulsionen wurden die reinen PP-g-MA Komponenten gewonnen und über Säure-Base-Titration der Maleinsäuregehalt bestimmt. Hierbei wurden Werte zwischen 0,47 % und 1,87 % Maleinsäureanhydrid im Polymer gefunden. Mittels GPC-Analyse, kalibriert gegen PP-Standards, wurden Molmassen im Bereich von 20 bis 140 kDa gefunden. Unter Berücksichtigung des aktiven Emulgatorgehaltes wurden Schichtsilikate mit 30 bis 150 % Wachse emulsion und DSQ modifiziert und in einem Compoundierschritt zu Nanocompositen verarbeitet. Nach dieser Technologie wird ein Eigenschaftsniveau von ca. 80 % des optimierten Zweistufenverfahrens erreicht. Vorteilhafterweise werden diese Werte bei einem Relativgehalt von ca. 60 % PP-g-MA bezogen auf Montmorillonit erreicht, während im zweistufigen Prozess 150 % notwendig sind.

An Konzentrationsreihen zum Gehalt an PP-g-MA Wachsen in Schichtsilikat-Polypropylen Nanocompositen wurde mittels rheologischer Experimente und Ergebnisse aus Zugversuchen ermittelt, dass in dieser Art der Modifizierung die Zunahme an Compatibilizer zwar eine

deutliche Verbesserung der Exfolierung bewirkt, gleichzeitig jedoch eine Verringerung der Reißfestigkeit und des Moduls festgestellt wird. Dies ist auf die geringen mechanischen Eigenschaften des oligomeren PP-g-MA Wachses zurückzuführen.

Nach intensiven Diskussionen zwischen Süd-Chemie und IPF und in einem Meeting am 26.4.07 zwischen IPF, DC und einem Experten der Fa. Borealis wurde übereinstimmend festgestellt, dass alle derzeit bekannten Möglichkeiten ausgeschöpft wurden und es keine weiteren Ansätze gibt, mittels Einsatz von Schichtsilikaten eine weitere Materialoptimierung bei PP zu erzielen.

II.2 Nanocomposite auf Basis von Noryl GTX

Bei Noryl GTX handelt es sich um ein optimiertes Produkt zur Herstellung von Fahrzeuganbauteilen mit einer eingestellten Insel-Matrix-Struktur basierend auf einem Blend aus Polyamid 6 und Polyamid 6.6 sowie einem Polyphenylenether. Das bereits sehr hohe Kennwert-Niveau soll durch Einarbeiten nanoskaliger Füllstoffe weiter verbessert werden. Insbesondere wird eine Erhöhung des E-Moduls, der Festigkeit und der Wärmeformbeständigkeit sowie eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten angestrebt, ohne jedoch gleichzeitig die Schlagzähigkeiten signifikant zu verringern. Im Teilprojekt Schichtsilikat Nanocomposite wird daher das Konzept verfolgt, durch Einarbeiten von Schichtsilikaten in die kontinuierliche Phase sowohl den gewünschten Verstärkungseffekt als auch den Erhalt der Schlagzähigkeit zu erreichen. Während Polyamid 6 Nanocomposite auf Basis von organisch modifizierten Schichtsilikaten seit den Veröffentlichungen der Toyota Gruppe vielfach beschrieben sind, finden sich nur wenige Veröffentlichungen zu Nanocompositen auf Basis von Polyamid 6.6. Die Idee, in einem Blend-System die kontinuierliche Phase durch Einarbeiten nanoskaliger Füllstoffe zu verstärken, ist bisher noch nicht verfolgt worden.

In einer ersten Serie wurde am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden eine Reihe von kommerziell erhältlichen organisch modifizierten Schichtsilikaten direkt in ein bereits fertiges Noryl GTX eingearbeitet und mit dem Basismaterial verglichen. Als Schichtsilikate wurden eingesetzt:

- Nanofil®919: Stearylbenzoldimethylammonium modifizierter Montmorillonit
- EXM848: Stearylammonium
- EXM1485: Di(2-Hydroxyethyl)dodecylammonium

Als weitere Variation wurde die Compoundierung von Schichtsilikaten zunächst in Polyamid 6 bzw. Polyamid 6.6 und anschließende Weiterverarbeitung zu Noryl-Varianten untersucht. In

allen Fällen führte die Compoundierung mit durch Ammoniumionen ausgetauschten Schichtsilikaten zu einer starken Versprödung der Produkte. Mittels Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die gewünschte Insel-Matrixstruktur in Blends, die Schichtsilikat enthalten, sich nicht in der gewünschten Weise ausbildete bzw. zerstört wurde. Als Ursache für das veränderte Verhalten der Schichtsilikat gefüllten Blendsysteme wird die mögliche Zersetzung der Alkylammonium-Verbindungen zu freien Aminen entsprechend der Hofmann-Eliminierung unter thermischer Belastung diskutiert. Freie Amine stören die Bildung der gewünschten Morphologie, da sie eine Konkurrenzreaktion mit den aufeinander abgestimmten Anteilen an reaktivem Compatibilizer und endgruppen-eingestellten Polyamiden eingehen können.

Dies war Anlaß, das thermische Verhalten organisch modifizierter Schichtsilikate genauer zu beleuchten und nach Modifizierungsagentien zu suchen, die eine höhere thermische Stabilität aufweisen. Als geeignet erscheinen insbesondere Imidazolium-, Phosphonium- und Pyridinium-Salze. Abb. 1 zeigt ein typisches Thermogramm von Dimethyldistearylammonium – modifiziertem Montmorillonit im Bereich bis 800 °C sowie die dazugehörige DTG-Kurve. Anhand der DTG-Kurve lassen sich drei Zersetzungsstufen ermitteln mit den höchsten Zersetzungsgeschwindigkeiten bei 320 °C, 584 °C und 755 °C. Im Bereich bis 200 °C ist eine stetige Gewichtsabnahme zu erkennen, die einer Wasserabgabe zugeschrieben wird und inklusive der nicht aufgezeichneten Abgabe während einer 10 minütigen Temperung bei 30 °C 2,5 % beträgt. Die größte Stufe mit Maximum bei 320 °C konnte aufgrund der Größe dem Abbau der organischen Komponente zugeordnet werden. Aus der TGA-Kurve wurde ein Rückstand nach Glühen bei 800 °C von 67,7 % ermittelt, während der über Microwellenveraschung bei 550 °C bestimmte Rückstand 64,5 % betrug. In beiden Fällen trägt ein nicht bekannter Anteil an Wasser zum Masseverlust bei, welches an unterschiedlichen Positionen gebunden sein kann. Ein Vergleich der TGA Kurven von modifiziertem und unmodifiziertem Schichtsilikat (Abb. 2) legt folgende Interpretation nahe: im Bereich bis 100 °C (Peak bei 62 °C in Abb. 2) tritt Masseverlust durch nur sehr schwach gebundenes Wasser ein, hier 1 %. Ein weiteres Prozent Masseverlust ist möglicherweise auf koordinativ an das Zwischenschichtkation gebundenes Wasser zurückzuführen (Peak bei 475 °C, nur bei Montmorillonit in der Na-Form). Bis 800 °C trat ein weiterer Masseverlust von 4,5 % auf mit einem Maximum bei 666 °C. Dieser Peak trat auch bei allen organisch modifizierten Schichtsilikaten auf und kann als eine strukturelle Änderung des Schichtsilikates interpretiert werden. Die an Kanten und Fehlstellen unter Normalbedingungen vorhandenen Hydroxylgruppen sind befähigt, Wasser abzuspalten.

Hinweise hierauf geben IR-Spektren, die eine strukturelle Änderung nach einer entsprechenden thermischen Behandlung der Proben durch das Verschwinden von charakteristischen Deformationsbanden im Bereich 750 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} sowie der Bande bei 3620 cm^{-1} , welche auf SiOH-Gruppen zurückgeführt werden können, anzeigen.

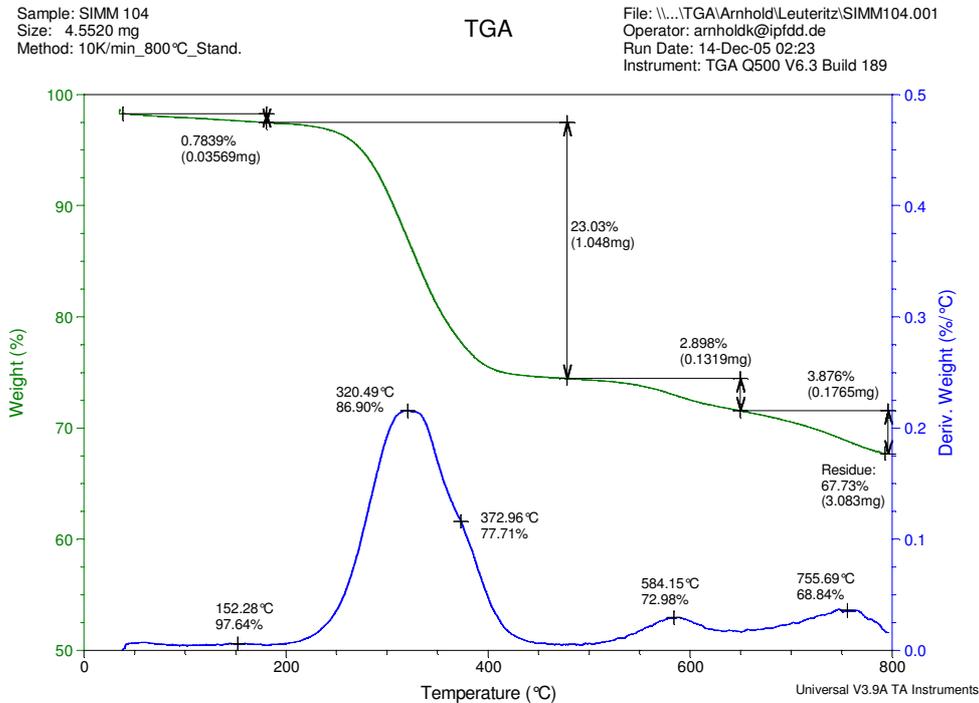


Abb. 1: Thermogravimetrische Analyse von mit Dimethylstearylammmonium modifiziertem Montmorillonit

Sample: Nanofil 757 (10/04)
Size: 8.4780 mg

TGA

File: D:\...Messungen TGA7\Nanofil 757.tai
Operator: a.
Run Date: 13-Jan-2006 12:29
Instrument: TGA 7

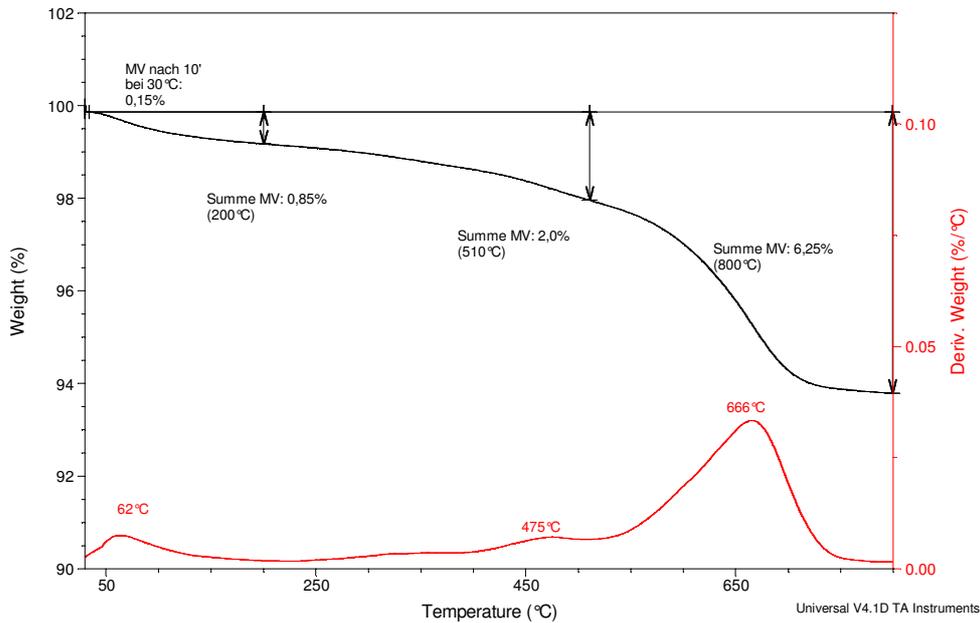


Abb. 2: Thermogravimetrische Analyse von Na-Montmorillonit

Mit Hilfe einer C,H,N-Analyse kann bei bekannter Molekülmasse und atomarer Zusammensetzung sowohl über den Kohlenstoffgehalt als auch über den Stickstoffgehalt die Stöchiometrie des Kationenaustauschs, sogar von zweikomponentigen Mischungen, bestimmt werden. Aufgrund des geringen Anteiles an Stickstoff von in der Größenordnung 1 % wirkt sich bei Mischungen ein Meßfehler viel stärker aus, so dass Mischungsverhältnisse nur der Größenordnung nach bestimmt werden können. Da der Anteil an Kohlenstoff in den Proben im Bereich 15...30 % liegt, ist die Effizienz des Kationenaustausches sehr genau bestimmbar. Aus der Elementaranalyse ergibt sich rechnerisch für die in Abb. 1 dargestellte Probe 104 ein Glührückstand von 70,5 %. Berücksichtigt man den Masseverlust durch strukturelle Änderung ergibt sich in guter Übereinstimmung mit der TGA-Messung ein Glührückstand von 67,5 %.

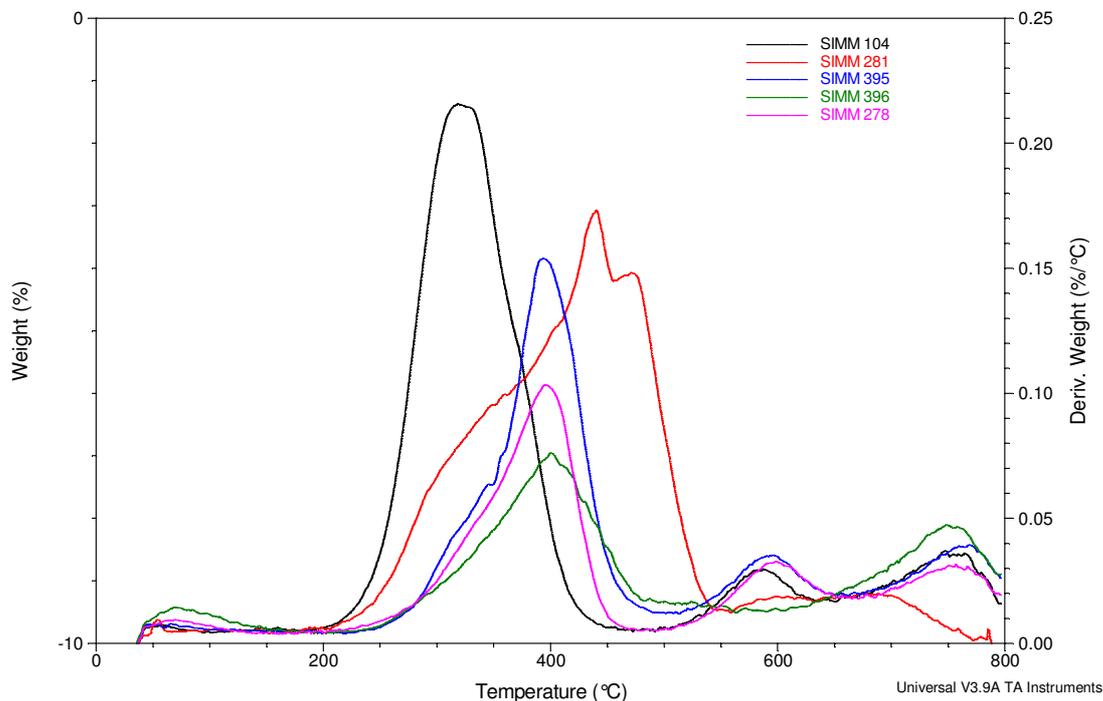


Abb. 3: DTG-Kurven von organisch modifiziertem Montmorillonit mit DSQ (104), Trihexyltetradecylphosphonium (281), Octadecyldimethylammonium (395), Perfluorooctyldimethylimidazolium (396) und Dodecylpyridinium (278)

Abb. 3 zeigt DTG-Kurven unterschiedlich modifizierter Schichtsilikate, deren Maxima die Temperatur der höchsten Abbaugeschwindigkeit angeben. Neben der T_{\max} wird häufig eine Temperatur T_{onset} angegeben, bei der Abbaureaktionen einsetzen, üblicherweise willkürlich auf 5 % Masseverlust festgelegt. Das sehr häufig eingesetzte und kommerziell verfügbare System aus Dimethyldistearylammonium modifiziertem Montmorillonit, (104) in Abb. 3, zeigt einen Anstieg der DTG-Kurve bei etwa 210 °C und ein Maximum bei 320 °C. Erwartet wurde von einem mit Trihexyltetradecylphosphonium modifizierten Montmorillonit (281 in Abb. 3) eine höhere Zersetzungstemperatur. Das Maximum der ermittelten Kurve dieses Organomontmorillonites liegt bei einer höheren Temperatur, der Kurvenverlauf zeigt aber, dass die Zersetzung nur unwesentlich später einsetzt als beim entsprechenden DSQ-System (104). Eine deutliche Verschiebung zu höheren Zersetzungstemperaturen wurde schließlich bei Organomontmorilloniten modifiziert mit Alkylimidazoliumionen (395, 396 in Abb. 3) und Alkylpyridiniumionen (278 in Abb. 3) gefunden. In systematischer Weise wurden daher diese Systeme intensiv untersucht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 1: Maximum der größten Abbaustufe organisch modifizierter Montmorillonite

Stoffklasse	Alkylrest	Substitutionsmuster	T _{max} Abbau	Misch. DSQ	Substitutionsmuster	T _{max} Abbau	Misch. DSQ
Ammonium	Dioctadecyl	dimethyl	320				
Pyridinium	1-Butyl	4-Methyl	493	318			
Pyridinium	1-Dodecyl		395	328			
Pyridinium	1-Phenacyl		400				
Phosphonium	Tetradecyl	trihexyl	292	340			
Imidazolium	1-Hexyl	3-methyl	470	321	2,3-dimethyl	430	314
Imidazolium	1-Octyl	3-methyl	438				
Imidazolium	1-Hexadecyl	3-methyl	380	327	2,3-dimethyl	413	325
Imidazolium	1-Octadecyl	3-methyl	420		2,3-dimethyl	415	
Imidazolium (Varine O)	2- noroleyl	1- Hydroxyethyl-	421				
Imidazolium (Rewoquat W3690)	2,3-Bis-Oleyl	1-Methyl	365				

Hiernach zeigt die thermische Stabilität eine Abhängigkeit von der Ion-bildenden Struktur (Ammonium, Phosphonium, Pyridinium und Imidazolium), der Alkylkettenlänge, und bei Imidazolium auch vom Substitutionsmuster am Imidazolium-Ring. Von den untersuchten Verbindungen erwies sich Butylpyridinium-MMT mit einer $T_{\max} = 493 \text{ }^{\circ}\text{C}$ am temperaturstabilsten. Der Schichtabstand eines mit diesem Ion ausgetauschten Montmorillonits beträgt jedoch lediglich 1,38 nm. Selbst mit Dodecylpyridinium wird nur 1,43 nm erreicht. Die mit Imidazolium Ionen ausgetauschten Schichtsilikate zeigen zwar

tendenziell bei niedrigeren Temperaturen einen Gewichtsverlust aufgrund des Abbaus organischer Komponente, dennoch sind diese deutlich stabiler als die schon genannten Ammonium- und Phosphonium-Ionen. Für Imidazoliumionen mit der sehr langen Octadecylgruppe als Alkylrest konnte erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C ein Einsetzen der Abbaureaktion beobachtet werden. Die langkettigen Alkylsubstituenden am Imidazoliumion bewirken zudem eine Schichtaufweitung, die deutlich über der der eingesetzten Pyridiniumionen liegt. Da die Alkylsubstituierten Imidazoliumsysteme eine relativ neue Klasse an Verbindungen darstellen und hauptsächlich als ionische Flüssigkeiten für spezielle Reaktionen eingesetzt werden, ist auch ein kostengünstiges Derivat auf Basis von Talg zur Modifizierung von Schichtsilikaten mit nur geringfügiger Änderung des thermischen Verhaltens eingesetzt worden. Modifiziert man Schichtsilikat mit diesem unter der Bezeichnung Varine O erhältlichen Produkt der Evonik, ermittelt man eine thermische Stabilität nur geringfügig unter der des entsprechenden Octadecylimidazolium modifiziertem Schichtsilikats. Compoundierversuche mit diesen beiden Systemen wurden sowohl in PA6 als auch PA6.6 durchgeführt und mit dem am Markt für PA6 eingeführten System Cloisite 30B verglichen. Bei Cloisite 30 B handelt es sich um ein Schichtsilikat mit einer Austauschkapazität von 95 mmol/100 g, welches zur besseren Exfolierung mit Di(2-Hydroxyethyl)methyl –(hydriertes C14-C18-alkyl) – ammonium überbelegt ist. In Röntgenexperimenten ergibt sich für diese Systeme ein Schichtabstand von 1,8...2.2 nm. Die compoundingierten Proben zeigen kaum noch Röntgenreflexe. Aus rheologischen Untersuchungen geht hervor, dass die Systeme in PA6 gut exfoliert sind. Anhand von Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich keine Unterschiede der beiden Schichtsilikatsysteme erkennen.

In Fortführung der Versuche zur Verbesserung der Exfolierung von Schichtsilikaten wurden diese zum einen mit auf Imidazolium basierenden Verbindungen und zum anderen mit Verbindungen modifiziert, die in der Literatur zu guter Exfolierung führten. Die Schichtsilikate wurden in PA6 sowohl als Konzentrat als auch direkt in der Zielmenge von 5 M.-% eincompoundingiert. Nach Verdünnung der Konzentrate mit PA6.6 erfolgte die Verarbeitung zu Spritzgussprüfkörpern. Von allen am IPF hergestellten Varianten wurden außerdem entsprechende Produktmengen an Sabic Innovative Plastics geliefert, um diese dort in der Noryl GTX Compounding zu testen.

Erwartungsgemäß zeigten die rein auf PA6 basierenden Systeme eine Steigerung der mechanischen Kennwerte wie Modul von 2,9 GPa auf 4,6 GPa (160%) und Festigkeit von 78 MPa auf 93 MPa (120%). Gleichzeitig wird aber auch bei einem auf PA6 basierenden

Nanocomposite eine Abnahme der Kerbschlagzähigkeit von 5,9 auf 4,2 kJ/m² gefunden. Nach Verarbeitung zu Noryl-Varianten mußte ebenfalls eine Abnahme der Zähigkeitseigenschaften festgestellt werden. Eine Ausnahme bildete hier das auf reinem PA6 basierende System, bei dem ein größerer Modul und höhere Festigkeit gefunden wurde, ohne dass sich dabei insbesondere die Zähigkeit stark veränderte. Die auf PA6 basierenden GTX-Systeme sind jedoch nicht mehr ausreichend leitfähig.

Parallel zu organisch modifizierten Schichtsilikaten wurden in Wasser vorgequollene Systeme in Vorversuchen direkt mit Polyamid 6 compounding und ebenfalls ein Noryl-Blend hergestellt. In diesen ersten Versuchen konnte der Extrusionsprozess nicht kontinuierlich durchgeführt werden, da aufgrund der zu verdampfenden Wassermenge der Extruder „einfro“. Dennoch zeigen die auf diese Weise erzeugten PA 6 / Schichtsilikat-Composites ein ausgewogeneres Eigenschaftsbild im Vergleich zu denen mit organisch modifizierten Schichtsilikaten, insbesondere eine bessere Schlagzähigkeit.

Durch Verstärkung der Heizleistung im Extruder war es auch möglich, in Wasser vorgequollene Schichtsilikate direkt in die Polymerschmelze im Extruder zu dosieren. Es gelang hier erstmals, über die gesamte Versuchsdauer einen kontinuierlichen Strangabzug durchzuführen und das „Einfrieren“ des Extruders infolge der hohen zu verdampfenden Wassermenge zu verhindern. Hierbei wurden drei unterschiedlich konzentrierte Schichtsilikat-Slurries mit 6 % bis 10 % Schichtsilikatgehalt dosiert. Auf diese Weise konnten Nanocomposite auf Basis von PA6 mit vollkommen unmodifiziertem Schichtsilikat mit einem Gehalt von 3 bis 5 % hergestellt werden. Rheologische Untersuchungen und SAXS Experimente belegen für diese Systeme eine weitgehende Exfolierung, ähnlich zu PA6-Nanocomposites, welche organisch modifizierte Schichtsilikate enthalten. Die Bewertung der Zugversuchsergebnisse zeigt hier ebenfalls ein im Vergleich zu organisch modifizierten Schichtsilikaten ähnliches Potential, ohne den nachteiligen Eintrag einer weiteren organischen, ionischen Komponente, die insbesondere das Blendsystem negativ beeinflussen kann.

Die so hergestellten Composite wurden sowohl rheologisch als auch durch Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert, wodurch eine gute Exfolierung der Schichtsilikate nachgewiesen wurde. Der erfolgreiche Ansatz der Pastendosierung unmodifizierten Schichtsilikates wurde im weiteren auf Polyamid 6.6 übertragen. Die hier um ca. 40 °C höheren Verarbeitungstemperaturen gegenüber PA 6 stellten insofern eine Schwierigkeit dar, dass in der Zone der Pastendosierung ebenfalls ein starker Temperaturabfall zu verzeichnen war, aber der Extruder bei einer Dosiergeschwindigkeit

resultierend in 5 % Schichtsilikatgehalt nicht einfror und eine kontinuierliche Prozessführung erlaubte. Durch zweifaches Extrudieren und Dosieren von Schichtsilikat-Pasten wurden Composite mit einem Füllgrad bis 10 % (Glührückstand) Schichtsilikat hergestellt. In einer weiteren Versuchsreihe mit dem Zweck der Verbesserung des Ausdehnungskoeffizienten sind Varianten mit zusätzlicher Einarbeitung einer alternativen mineralischen Komponente compounding und charakterisiert worden. Von allen Varianten wurden ausreichende Mengen zur Weiterverarbeitung im GTX-Prozess an den Projektpartner Sabic Innovative Plastics geliefert.

In einer detaillierten Studie zum Kristallisationsverhalten der Polyamid 6 / 6.6 Blends in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen sowie in Gegenwart und Abwesenheit von Schichtsilikat zeigte sich überraschenderweise, dass Schichtsilikate im untersuchten System nicht wie in der Literatur vielfach beschrieben als Nukleierungsmittel wirken. Unabhängig von der Zusammensetzung trat in DSC-Experimenten bei Gegenwart von Schichtsilikaten eine Verschiebung des Kristallisationspeaks zu niedrigeren Temperaturen auf. Sowohl Verarbeitungsbedingungen als auch Verarbeitungsreihenfolge zeigten einen Einfluß auf das Kristallisationsverhalten. Mittels Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, dass in Polyamid 6 die sich ausbildende Kristallmorphologie die α -Phase war, während erwartungsgemäß im Nanocomposite basierend auf reinem PA6 die γ -Phase gefunden wurde. Dieser Wechsel der Kristallmorphologie konnte nicht in PA 6.6 bzw. in den PA 6.6 reichen Mischungen gefunden werden. Die Untersuchungen zeigten auch, dass unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen der Composites zu Spritzgußkörpern, diese sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und mit Nachkristallisation zu rechnen ist. Dies könnte Auswirkungen auf die geometrische Maßhaltigkeit der spritzgegossenen Bauteile haben. In weiteren Arbeitsschritten wurde daher die Herstellung von PA 6 / 6.6 Nanocompositen sowie darauf basierende Noryl Compounds zur Weiterverarbeitung auf dem sog. Olympia-Tool durchgeführt, einem komplexen geometrischen Körper, der die Untersuchung o.g. Fragestellungen erlaubt. Diese Zwischenstufe war zur Vorbereitung der Fertigung der industriellen Demonstrator-Bauteile zwingend notwendig.

In einer weitere Versuchsreihe wurden Schichtsilikate des Typs Nanofil[®] SE 3010 in Polyamid eingearbeitet. Obwohl hier die rheologische Untersuchung auf ein sehr gutes Exfolierungsverhalten hindeutet, waren die mechanischen Kennwerte von PA 6.6 Nanocompositen nicht erfolgversprechend.

In Übereinstimmung mit den Projektpartnern wurden daher organisch modifizierte Schichtsilikate zur Herstellung von Nanocompositen für Noryl-Blendsysteme nicht

weiterverfolgt, da alle Varianten der organischen Modifizierung zu einer Störung der Noryl GTX Basismorphologie oder zu einer Versprödung des Werkstoffes führten.

Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich daher auf die Optimierung der Masterbatchfertigung auf Basis der Eincompoundierung von wässrigen Schichtsilikatpasten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, um geeignete Varianten für das up scaling auszuwählen. Dazu wurden mehrere PA66-Composites in unterschiedlicher Zusammensetzung sowie auch mit zusätzlicher Additivierung alternativer mineralischer Komponenten im IPF hergestellt, charakterisiert und dem Projektpartner Sabic Innovative Plastics zur Reaktivcompoundierung von Noryl zur Verfügung gestellt.

Nach umfangreicher Charakterisierung dieser Serie wurden zwei aussichtsreiche Masterbatchvarianten, eine nur mit Schichtsilikat (Nanofil 757) sowie eine mit einem Schichtsilikat/Mineral-Gemisch, ausgewählt und davon je 100 kg für ein erstes up scaling (Spritzgießen von Teilen mit dem „Olympia-Tool“, einem relativ großen Prüfkörper mit komplexer Spritzgussgeometrie) hergestellt. Die Auswertung des up scaling ergab erhöhten E-Modul bei kaum beeinflusster Schlagzähigkeit, eine Verringerung des CLTE um ca. 20 %, ausreichende elektrische Leitfähigkeit sowie gute Lackierbarkeit der „Nano-Noryl“-Varianten gegenüber dem ungefüllten Noryl GTX. Da die zusätzliche Additivierung einer weiteren mineralischen Komponente gegenüber dem nur Schichtsilikat enthaltenden Stoffsystem keine weitere Verbesserung der Performance des Materials erbrachte, wurde für das abschließende up scaling (Spritzgießen von Kotflügeln) festgelegt, ein PA66-Masterbatch mit 10,5 ... 11 M.-% Schichtsilikat (Cloisite Na⁺) mittels Pastendosiertechnik im IPF zu fertigen.

Dieser wichtige Meilenstein zur Herstellung eines PA6.6/Schichtsilikat-Masterbatches für die nachfolgende Reaktivcompoundierung eines Großansatzes (ca. 1,5 t modifiziertes Noryl GTX) zum Spritzgießen von Demonstratoren (Kotflügel S-Klasse) konnte nach Lösen von gerätespezifischen Schwierigkeiten Anfang 2008 erfüllt werden. Hierzu wurden ca. 70 kg Schichtsilikat zu einer wässrigen Paste verarbeitet und in zwei Stufen in jeweils 600 kg Polymer eincompoundiert, um den notwendigen Schichtsilikatanteil von 10,5 ... 11 M.-% im Masterbatch zu erreichen. Dem Projektpartner Sabic Innovative Plastics wurde dieses Masterbatch im Februar zur Durchführung des industriellen up scalings zur Verfügung gestellt.

In einem nachfolgenden Projekttreffen konnte schließlich die Herstellung des Spritzgussteiles (Kotflügel S-Klasse) beobachtet werden. Die vollständige Austestung dieses Materials beim Projektpartner Daimler ergab schließlich, dass die im Projekt entwickelten Nanocompositematerialien für den Einsatz als großflächige vertikale Karosserieanbauteile geeignet sind, da alle geforderten Kriterien erfüllt werden können.

II.3 Carbon Nanotube Nanocomposite

In orientierenden Untersuchungen wurden erste vom IFW synthetisierte MWNTs in PA6.6 eingearbeitet. Als PA6.6 wurde die vom Projektpartner Sabic Innovative Plastics bereitgestellte Spezialtype verwendet, die dieser bei der Compoundierung von Noryl GTX 979 einsetzt.

Für die Versuche kam ein DACA Microcompounder zum Einsatz mit dem es möglich ist, derartige Untersuchungen mit sehr kleinen Materialmengen von ca. 4 g durchzuführen. In Vorversuchen wurden die geeigneten Mischbedingungen für das sehr niederviskose PA6.6 ermittelt. Nach dieser Optimierung wurde eine Perkolationsreihe unter Variation des MWNT-Gehaltes im Bereich 1 bis 5 M.-% erstellt und die erhaltenen Polymerstränge zu dünnen Platten verpreßt. An diesen wurden erste Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Dünnschnitte sowie Kryobrüche der extrudierten Stränge und gepreßten Platten lieferten nach licht- bzw. rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen Informationen über die MWNT-Verteilung und noch vorhandene Agglomerate und deren Größe.

Um die vom Projektpartner IFW neu synthetisierten MWNTs besser bewerten zu können, wurde zum Vergleich ein MWNT-Industrieprodukt der Firma Nanocyl S.A. (Sambreville, Belgien) in gleicher Weise in die Untersuchungen einbezogen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die MWNTs in PA6.6 stark zur Agglomeration neigen bzw. die im Ausgangszustand vorliegende Aggregation unter den verwendeten Bedingungen nicht genügend aufgebrochen werden kann. Das steht offensichtlich ursächlich mit der hohen Unverträglichkeit von PA6.6 und MWNT in Verbindung, die auch in der Literatur beschrieben ist. Daher ist es auch erklärlich, daß es zu diesem Stoffsystem in der Literatur so gut wie keine Ergebnisse gibt.

Nächster Untersuchungsschritt war daher eine Variation der Verarbeitungsbedingungen, um das Benetzungsverhalten zu verbessern (höhere Temperatur) und die Deagglomeration der MWNTs zu unterstützen (längere Mischzeiten, Variation Drehzahl, Vormahlen der PA6.6 Granulate).

Im Fortgang der Untersuchungen wurden vom IFW MWNT hergestellt, die nach der eigentlichen Synthese thermisch bzw. chemisch modifiziert und am IPF unter den gefundenen optimierten Bedingungen in PA6.6 eingearbeitet wurden.

Es zeigte sich jedoch, dass die zunächst gewählten Modifizierungsvarianten sich negativ auf die Dispergierbarkeit der MWNT auswirkten und kompakte Agglomerate entstanden. Daher

konnte die mit der bisher besten nicht nachbehandelten Charge IFW 2 erhaltene elektrische Leitfähigkeit des Composites nicht erreicht werden.

Zur Bewertung des Standes der Eigenentwicklung wurden weitere kommerziell angebotene Füllstoffe auf Kohlenstoffbasis zum Vergleich getestet. Bei Versuchen mit zerkleinerten C-Fasern und expandierten Graphiten (beides von SGL-Carbon) wurden Perkolationsschwellen ermittelt, die bei weit höheren Füllstoffanteilen als bei den CNT des IFW lagen. Außerdem versprödeten die damit hergestellten Composites sehr stark, was diese Füllstoffe für den angestrebten Einsatz unbrauchbar macht. Weiterhin wurden zwei Sorten MWNT von Bayer (Baytubes®) untersucht. Die Perkolationsschwelle des großtechnisch hergestellten Produkts BTS 182 lag etwas höher als bei den bereits untersuchten MWNT Nanocyl 7000. Das nasschemisch aufbereitete Produkt BTS 146 ließ sich nicht hinreichend dispergieren, so dass innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs (1 - 5 M.-%) keine elektrische Perkolation festgestellt werden konnte.

Da die Verarbeitung von CNT im industriellen Maßstab technologisch und hinsichtlich des Arbeitsschutzes (Feinstäube) nicht ganz unproblematisch ist, wird - auch bei der Noryl-Compoundierung - der Einsatz polymergebundener Konzentrate (Masterbatches) angestrebt. In technologischen Grundlagenuntersuchungen auf einem KoKnetter und einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder wurden PA 6.6/MWNT-Masterbatches mit 15 und 20 M.-% Nanocyl 7000 compoundiert. Die Bewertung dieser Batches nach Verdünnung im Microcompounder zeigte durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit Vorteile der Doppelschneckenextrudertechnologie. Daher wurde auf diese Weise ein weiteres Masterbatch mit 20 M.-% CNT des Typs IFW 2 hergestellt. Dieses und eine weitere Charge mit Nanocyl 7000 wurden beim Projektpartner Sabic Innovative Plastics in der Noryl-Compoundierung eingesetzt und bewertet.

Obwohl eigene Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Composites nach Verdünnung der Masterbatches auf dem Doppelschneckenextruder die bisher höchsten Werte ergaben, zeigten parallel dazu durchgeführte lichtmikroskopische Untersuchungen durchaus Reserven bei der Homogenisierung der MWNT aus dem Masterbatch. Die Optimierung dieser Stufe bildete daher einen Schwerpunkt der weiteren technologischen Arbeiten.

Mit expandiertem Graphit und C-Fasern wurde im niederen Prozentbereich keine Perkolation gefunden. Bei Carbon Nanotubes findet man Perkolationsschwellen bei 0,5 bis 1 M.-%, in günstigen Fällen auch 0,375 M.-%. Hier zeigen sich Vorteile der im IFW hergestellten Chargen mit gleichen Anteilen an single/double walled CNT's und dünnen multiwalled CNT's.

Weiterhin wurde die Möglichkeit untersucht, CNT's für auf PA6 basierendes Noryl zu nutzen. Mit ausgewählten Carbon Nanotubes wurden dafür Verarbeitungsbedingungen ermittelt. Festzuhalten ist hier, dass bei im Lichtmikroskop ähnlich erscheinenden Proben in PA6 gegenüber PA6.6 die Perkolationsschwelle bei deutlich höheren CNT-Gehalten gefunden wird.

Durch Säurebehandlung oberflächenfunktionalisierte CNT's zeigten ein deutlich schlechteres Dispergierverhalten in beiden Polymeren gegenüber unmodifizierten CNT-Materialien.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung struktureller Einflüsse von am IFW synthetisierten Carbon Nanotubes auf die elektrische Perkolation und Leitfähigkeit in PA6.6. Es konnte gezeigt werden, dass CNT mit einer Mischung aus SWNT/DWNT und MWNT geringere Perkolationsschwellen zeigen als CNT-Materialien, die überwiegend aus MWNT oder überwiegend aus SWNT/DWNT bestehen. Die bisher eingesetzten CNT waren nach der Festbett-Methode hergestellt worden und benötigten vor dem Einmischen in PA6.6. einen Säurereinigungsschritt zum Entfernen des Katalysatorträgers. Dieser Reinigungsschritt führte zu einer verschlechterten Verteilbarkeit der CNT-Materialien, woraus sich höhere elektrische Perkolationsschwellen in PA6.6 als bei Verwendung eines kommerziell verfügbaren Produktes der Fa. Nanocyl ergaben.

Im Projektverlauf entwickelte das IFW die Variante, CNT mittels der Aerosolmethode auf Basis von Acetonitril oder Cyclohexan zu synthetisieren, wobei für derartige CNT keine Reinigung mit Säure bzw. chemische Oberflächenbehandlung mehr erforderlich ist. Nach der Optimierung der Synthesebedingungen am IFW (insbesondere Temperatur) wurden dem IPF CNT übergeben, deren elektrische Perkolation und Leitfähigkeit in PA6.6-Compositen deutlich besser war als in vergleichbaren Composites mit nach der Festbett-Methode hergestellten bzw. kommerziell verfügbaren CNT-Materialien. Die elektrische Perkolationsschwelle in Compositen mit PA6.6 lag deutlich unter 0.5 M.-%. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die CNT und entsprechende Composite reproduzierbar hergestellt werden können.

Weiterhin wurde ein Hybridfüllstoff durch das Konsortium entwickelt, der aus Eisen ausgetauschtem Bentonit und darauf aufwachsenden CNT's nach der Festbettmethode synthetisiert, besteht. Hierbei dienen die Eisenionen als katalytisch aktive Zentren zur CNT-Synthese. Diese Hybridfüllstoffe wurden nach den bisher optimierten Verfahren in PA6.6 eingearbeitet. Da die PA6.6-Composites auch bei 5 M.-% modifiziertem Bentonit jedoch noch keine elektrische Perkolation zeigten, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Im Projektverlauf wurde im IPF ein Messplatz (Eigenbau) entwickelt, an dem die elektrische Leitfähigkeit von pulverförmigen Substanzen druckabhängig gemessen werden kann. Damit konnte die Eigenleitfähigkeit aller bisher im Projekt verwendeten CNT-Pulver ermittelt werden. Diese liegt bei verschiedenen CNT zwischen 8 S/cm und 45 S/cm (bei 30 MPa). Die elektrische Eigenleitfähigkeit korreliert jedoch nicht direkt mit der elektrischen Perkolationschwelle der CNT im Composit, da hier weitere Kriterien wie die Verteilbarkeit und Oberflächenbeschaffenheit der CNT-Materialien ebenfalls eine Rolle spielen.

Ein Ziel der Untersuchungen war die Herstellung von PA66-Composites mit möglichst geringer elektrischer Perkolationschwelle. Um die Qualität der Nanotubes zu verbessern, wurden am IFW hergestellte CNT zur Ausheilung struktureller Oberflächendefekte gegläht. Diese Nachbehandlung führte in den Composites zu einer Verkleinerung der CNT-Agglomerate und deutlich homogeneren Verteilungen als in Composites mit ungeglähten CNT derselben Charge. Allerdings verschob sich gleichzeitig die elektrische Perkolationschwelle zu deutlich höheren CNT-Gehalten. So wurde statt einer elektrischen Perkolationschwelle bei einem Gehalt $< 0,1$ M.-% CNT nach dem Glühvorgang eine elektrische Perkolationschwelle bei einem Gehalt zwischen 0,5 und 1 M.-% CNT erreicht. In Abhängigkeit von den Glühbedingungen (Temperatur, Atmosphäre) sank auch die Leitfähigkeit der reinen komprimierten CNT-Pulver ab. Beim Glühen in Argon reduzierte sich die Pulverleitfähigkeit von 37 S/cm auf 11 S/cm. Bei Glühen einer anderen CNT-Charge im Vakuum konnte eine geringere Reduzierung von 30 S/cm auf 26 S/cm beobachtet werden. Damit zeigte sich, daß die Methode des Glühens sich nicht zu einer Eigenschaftsverbesserung eignet.

Im Sinne der Zielstellung des Projektes, Ergebnisse aus Kleinstmengenversuchen auf den Extrudermaßstab zu übertragen, wurden Versuche am gleichlaufenden Doppelschneckenextruder ZE25 (Berstorff) durchgeführt. Auf Basis der im Microcompounder erzielten Ergebnisse wurde ein PA66-Composite mit 0,5 M.-% CNT des Projektpartners IFW compoundiert. Aus dem compoundierten Granulat wurden sowohl mittels Spritzgießen Zugstäbe hergestellt als auch Platten gepreßt. Bei den gepreßten Platten lag der spezifische Volumenwiderstand 2 Dekaden höher als für ein Composite vergleichbarer Zusammensetzung, das über die Kleinstmengenmischung im DACA-Microcompounder hergestellt worden war. An den spritzgegossenen Zugstäben konnte keine Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Eine Ursache dafür ist die vermutlich hohe CNT-Orientierung im Zugstab, insbesondere in den Randschichten. Diese Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit der Optimierung von Extrusions- sowie Spritzgießbedingungen an, um eine möglichst geringe Perkolationschwelle einzustellen. Die gespritzten Prüfkörper wurden außerdem mechanisch

charakterisiert. Die Zugprüfung (Spannungs-Dehnungskurve) ergab Verbesserungen im E-Modul und in der Streckspannung des Composites im Vergleich zum reinen PA66. Die Bruchdehnung des Composites lag dagegen deutlich niedriger als die des PA66. Ergänzende TEM-Untersuchungen zeigten eine homogene Verteilung der CNT im PA66 sowohl in den Extruder- als auch Microcompoundercomposites.

Nach Inbetriebnahme einer neuen vertikalen Anlage zur Herstellung von CNT mittels der Aerosol-Methode am IFW wurden beim Projektpartner unter Variation der Synthesebedingungen zwei unterschiedliche Chargen CNT mit dem Lösungsmittel Cyclohexan hergestellt und dem IPF zur Testung übergeben. Beide Chargen wurden am DACA-Microcompounder in PA6.6 eingearbeitet. Die Einarbeitung der ersten Charge CNT IFW 27 führte zu leitfähigen Composites. Es wurde eine elektrische Perkolationskonzentration von 0,25 ... 0,5 M.-% ermittelt. Der spezifische Volumenwiderstand lag bei einem Composite mit 0,5 M.-% CNT ca. 3 Dekaden höher als der entsprechende Composite, der die bisher besten CNT enthielt. Im Vergleich zu PA66-Composites, die mit dem kommerziell erhältlichen Nanocyl[®]7000 gefüllt sind, lagen die spezifischen Volumenwiderstände der PA66-IFW27-Composites 1-2 Dekaden höher. Composites, in die die Charge 28 eingearbeitet wurden, waren bis 2 M.-% nicht leitfähig.

Weiterhin wurde das Dispergierverhalten unterschiedlicher CNT in tensidhaltiger wässriger Lösung untersucht. In Abhängigkeit von der Dispergiertechnik (Zeit, Intensität) wurden diese Lösungen mittels optischer Bildanalyse charakterisiert. So konnten unterschiedlichste Formen, Aspektverhältnisse und Partikelverteilungen der CNT beobachtet werden. Außerdem wurde die Stabilität der CNT-Dispersionen unter Einwirkung von Zentrifugalkräften beobachtet. Hierbei wurden große Unterschiede festgestellt. Einerseits wurde die Bildung eines Sedimentes beobachtet und andererseits blieben einige CNT-Dispersionen unverändert dispergiert. Es konnte gezeigt werden, dass das Dispersionsverhalten der CNT in der tensidhaltigen wässrigen Lösung mit der elektrischen Perkolationschwelle korreliert. Carbon Nanotubes, die in der Lösung zur Sedimentbildung neigten, zeigten im Composite eine höhere Perkolationschwelle. Das heißt, dass CNT, die sich nur instabil in der Lösung verteilen lassen, im Composite ebenfalls eine schlechtere Verteilung zeigen, die wiederum zu einer höheren Perkolationskonzentration führt. Damit steht nun eine Methode zur Verfügung, mit der eine Abschätzung des Dispergierverhaltens von CNT vorgenommen werden kann, bevor eine zeitaufwändige Einarbeitung der CNT in ein Polymer erfolgt.

Die Untersuchungen von am Olympia-tool hergestellten Spritzgusskörpern von durch Sabic zu Noryl compoundingierten PA6/6.6-CNT ergaben schließlich einen Vorteil der am IFW

hergestellten CNT's gegenüber kommerziellen Varianten. Hier konnte der Gehalt an CNT's drastisch verringert werden.

II.4 Nutzung der Ergebnisse

Teilergebnisse aus dem Projekt zur Entwicklung von Messmethoden, Herstellung von CNT-Nanocompositen und Polypropylen – Montmorillonit Nanocompositen sind bereits veröffentlicht. Insbesondere Ergebnisse zur Veränderung des Eigenschaftsprofils komplexer Blendsysteme werden durch den Partner Sabic Innovative Plastics weiter genutzt werden. Eine Umsetzung der Ergebnisse im industriellen Maßstab wird erst erfolgen können, wenn konstruktive Probleme von Karosserieanbauteilen gelöst wurden.

II.5 Fortschritt an anderer Stelle

Nach unserem Wissen werden an keiner Stelle erfolgreich Kfz-Anbauteile auf Basis von Polyamid-Blend-Nanocompositen, die eine online-Lackierfähigkeit zulassen untersucht oder hergestellt. Polyamid 6.6 basierte Nanocomposite sind in widersprüchlicher Weise beschrieben. Die Nutzung von dispergierten Nanofüllstoffen ist Forschungsgegenstand eines weiteren Konsortiums.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen in Zusammenhang mit 03X3006

1. Kretzschmar, Bernd; Leuteritz, Andreas; Hagenaars, Arno; Bastiaens, Jos: Patent zur Verarbeitung in Vorbereitung.
2. Beate Krause, Gudrun Petzold, Sven Pegel, Petra Pötschke*, Carbon 47 (2009), 602 – 612.
3. Beate Krause, Petra Pötschke *, Liane Häußler, Compos Sci Technol (2008), doi:10.1016/j.compscitech.2008.07.007
4. A. Leuteritz*, B. Kretzschmar, „Use of Emulsions for Polypropylene Clay Nanocomposites“; 24. Annual Meeting Polymer Processing Society, Salerno, 15.- 19. Juni 2008.