

**Optimierung von Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften  
nanoskaliger Polyamid 6-Verbundwerkstoffe  
durch Analyse von Struktur/Eigenschafts-Korrelationen**

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Simon Geier  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer (i. R.)  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder

Tag der mündlichen Prüfung:  
31.01.2011

Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart  
2011



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststofftechnik (ehemals Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Eyerer, der meine Arbeit während seiner aktiven Zeit als Institutsleiter wie auch darüber hinaus mit Freiräumen in der eigenen Ideenumsetzung ermöglicht hat.

Weiter gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Schmauder für die bereitwillige und freundliche Übernahme des Mitberichts sowie seine wertvollen Hinweise im Verlauf meiner Arbeit.

Besonderer Dank gilt Sigrid Osterloh, Ulrich Fritz und Ulf Müller für die Durchführung von Experimenten.

Ich danke allen Kollegen und Studenten, die mich unterstützt haben, besonders Dr. habil. Ulrich Göschel<sup>†</sup> und Dr.-Ing. Fabian Beilharz für die angeregten Diskussionen.

Besonders herzlich danke ich Dr.-Ing. Klaus Titzschkau und Ing. Ab van Geenen für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Bei der Firma BrüggemannChemicals und BASF bedanke ich mich für die freundliche Bereitstellung des Probenmaterials sowie der Materialdaten.

Zum Schluss möchte ich noch ganz besonders meinen Eltern danken, die mich immer auf meinem beruflichen Werdegang unterstützt haben.





---

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Theorie und Methoden.....</b>	<b>17</b>
2.1	Beschreibung der Materialsysteme .....	17
2.1.1	Polyamid 6 .....	17
2.1.1.1	Synthese.....	17
2.1.1.2	Molekulare Struktur.....	20
2.1.1.3	Kristalline Struktur.....	21
2.1.2	Schichtsilikat .....	27
2.1.2.1	Klassifizierung.....	28
2.1.2.2	Struktur .....	29
2.1.2.3	Organische Modifizierung .....	31
2.1.2.4	Schichtsilikateinarbeitung mittels Schmelzcompoundierung.....	32
2.1.3	Weichphase (Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer).....	33
2.1.3.1	Synthese.....	35
2.1.3.2	Struktur .....	37
2.2	Verarbeitungstechnik.....	38
2.2.1	Extrusion .....	38
2.2.2	Spritzgießen.....	40
2.3	Charakterisierungsmethoden und Messbedingungen .....	40
2.3.1	Mechanische und thermische Untersuchungen .....	40
2.3.2	Mikroskopische Untersuchungen .....	43
2.3.3	Scherrheologische Untersuchungen .....	45
2.3.4	Röntgenweitwinkelbeugung (WAXD) .....	45
2.4	Simulationsmodelle für Faserverbundwerkstoffe.....	49
2.4.1	Das Halpin-Tsai-Modell.....	49
2.4.2	Das Tandon-Weng-Modell .....	51
<b>3</b>	<b>Eingesetzte Materialien.....</b>	<b>53</b>
3.1	Polyamid 6 .....	53
3.2	Schichtsilikat .....	53
3.3	Weichphase .....	54
<b>4</b>	<b>Entwicklung der 2-Stoffsysteme.....</b>	<b>55</b>
4.1	Polyamid 6 und Schichtsilikat.....	55

4.1.1	Experimentelle Arbeiten .....	55
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion .....	57
4.1.2.1	Optimierung des Herstellungsprozesses .....	57
4.1.2.2	Struktur/Eigenschafts-Beziehungen .....	65
4.1.2.3	Anwendung konventioneller Simulationsmodelle für die Vorhersage mechanischer Eigenschaften schichtsilikatverstärkter Verbundwerkstoffe .....	79
4.1.3	Zusammenfassung .....	86
4.2	Polyamid 6 und Weichphase .....	88
4.2.1	Experimentelle Arbeiten .....	89
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion .....	89
4.2.2.1	Analyse und Auswahl der Weichphase in Bezug auf den Herstellungs-prozess .....	89
4.2.2.2	Struktur/Eigenschafts-Beziehungen .....	92
4.2.3	Zusammenfassung .....	102
<b>5</b>	<b>Entwicklung des 3-Stoffsystems .....</b>	<b>103</b>
5.1	Experimentelle Arbeiten .....	103
5.2	Ergebnisse und Diskussion .....	104
5.2.1	Einfluss des Masterbatchprozesses .....	104
5.2.2	Struktur/Eigenschafts-Beziehungen .....	107
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>112</b>
6.1	Zusammenfassung .....	112
6.2	Ausblick .....	113
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>120</b>
8.1	Übersicht Schlagzähmodifikatoren .....	120
8.2	Das Tandon-Weng-Modell .....	120
8.3	Schneckenkonzepte .....	126
8.4	Struktur/Eigenschafts-Beziehungen der Verbundwerkstoffe .....	129
8.5	Anwendung konventioneller Simulationsmodelle für die Vorhersage mechanischer Eigenschaften nanoskaliger Verbundwerkstoffe .....	130
8.6	Entwicklung des 3-Stoffsystems .....	132

## Abstract

With respect to the development of new polymers, a high level of stiff and simultaneously tough material behaviour is of great importance. The fabrication of ternary systems, incorporating stiff as well as tough filler materials in a polymeric matrix, can enhance the stiffness/toughness-properties significantly. Along with filler properties and contents, good adhesion and dispersion characteristics of the fillers in the polymeric matrix are critical for the resulting material behaviour. The dispersion and adhesion characteristics strongly depend on the processability and compatibility of fillers with the respective matrix.

In this study, the stiffness/toughness-properties of polyamide 6 (PA 6) were optimised. By means of melt extrusion, nano-structured fillers were incorporated in Ultramid<sup>®</sup> B27 and B40 from BASF. Already at low filler contents, nano-structured materials promise new possibilities in terms of morphology development and therefore the use of new composite properties. For stiffness enhancement of PA 6, two different modified organoclay materials from Rockwood Clay Additives were used. To compensate for the toughness properties, a nano-structured polyamide 6/polyether block copolymer (Nyrin<sup>®</sup>) from BrüggemannChemicals was applied. Following an analysis and optimisation of the binary material systems, the knowledge was transferred to develop a ternary material system.

In case of the binary material system PA 6 and organoclay, a high degree of exfoliation was obtained subsequently to an optimisation of the extrusion process by use of the clay material Cloisite<sup>®</sup> 93A. At a filler content of 11 mass-% of Cloisite<sup>®</sup> 93A Young's modulus and tensile strength of PA 6 could be increased by 85 % and 35 %, respectively. Furthermore, morphological analyses show the influence of the polar filler surfaces on the structure formation of PA 6. With increasing filler content, the development of the less densely packed  $\gamma$ -modification as well as the decrease of the crystallization rate was observed.

With regard to the toughness properties of PA 6, the incorporation of Nyrin<sup>®</sup> 3000 soft phase particles proved to be most effective. The polyether content within this block copolymer amounts for 30 % by mass. Already at a particle content of 16.7 mass-% of Nyrin<sup>®</sup> 3000, the impact behaviour of PA 6 was increased by 450 %. Additionally, due to a high affinity of Nyrin<sup>®</sup> 3000 and PA 6, a good filler/matrix-bonding as well as a fine dispersion with Nyrin<sup>®</sup> 3000 soft domains smaller than 100 nm was noticed.

Regarding the development of the ternary material system, a strong interaction between the soft phase and the organoclay was observed, leading to a lower degree of exfolia-

tion. This negative interaction was suppressed by means of organoclay pre-conditioning in a PA 6-masterbatch.

Based on the filler contents, the stiffness/toughness-behaviour of the ternary material systems could be adjusted individually. Concerning a balanced relation between stiff and tough properties, the ternary material system with 8 mass-% of Cloisite<sup>®</sup> 93A and 16.7 mass-% of Nyrin<sup>®</sup> 3000 turned out to yield the best performance. In this case, the Young's modulus was increased by 40 %, the tensile strength by 5 % and the impact strength by 317 %. Moreover, the material behaviour in the stress-strain-diagram was improved considerably in comparison with PA 6.

## Nomenklatur

### Formelzeichen:

$\dot{m}$	Gesamtdurchsatz	kg/h
$\Delta H_m^c$	Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem PA 6	J/g
$\phi$	Massenanteil des Füllstoffes	%
$t_{\text{Partikel}}$	Partikeldicke	nm
$\phi_{\text{Silikat}}$	Volumenanteil des Silikates	%
$\phi_{\text{Partikel}}$	Volumenanteil des Partikels	%
$W_{\text{Partikel}}$	Masse des Schichtsilikatpartikels	g
$\rho_{\text{Partikel}}$	Dichte des Schichtsilikatpartikels	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_m$	Dichte des Matrixmaterials	g/cm <sup>3</sup>
$W_{\text{Silikat}}$	Masse des Silikates	g
$\rho_{\text{Silikat}}$	Dichte des Silikates	g/cm <sup>3</sup>
$M_0$	Molmasse des Silikates	g/mol
$A_0$	Oberfläche des Silikates	nm <sup>2</sup>
$E_{\text{ZS}}$	E-Modul der Zwischenschicht	GPa
$\nu_{\text{ZS}}$	Poissonzahl der Zwischenschicht	
$\nu_{\text{Partikle}}$	Poissonzahl des Partikels	
$\nu_{\text{Silikat}}$	Poissonzahl des Silikates	
$\bar{E}$	E-Modul des Verbundwerkstoffes	GPa
$\phi_f$	Volumenanteil des Verstärkungsmaterials	%
$\zeta$	semi-empirischer Geometriefaktor der Halpin-Tsai Gleichung	
$E_{\parallel}$	E-Modul in Vorzugsrichtung	GPa
$E_{\perp}$	E-Modul quer zur Vorzugsrichtung	GPa
$\nu_m$	Poissonzahl des Matrixmaterials	
$\nu_f$	Poissonzahl des Verstärkungsmaterials	
$C_{ij}$	Steifigkeitstensor	
$\varepsilon$	Dehnung	%
$\sigma$	Spannung	MPa
$I_{ij}$	Einheitstensor 4. Ordnung	
$A_{ij}$	Tensor 4. Ordnung	
$E_{ij}$	Eshelby-Tensor	
$\mu, \lambda$	Lamé-Konstanten	N/m <sup>2</sup>
$A_i$	Konstanten der Tandon-Weng Gleichung	
$d_{001}$	Schichtabstand zweier Silikatplättchen	nm

---

$d_{hkl}$	Abstand zweier Gitterebenen im reziproken Raum	nm
$d_s$	Schichtdicke eines Silikatplättchens	nm
$E_f$	Modul der Faser	GPa
$E_m$	Modul des Matrixmaterials	GPa
$E_{\text{Partikel},11}$	E-Modul des Partikels in Vorzugsrichtung	GPa
$E_{\text{Partikel},22}$	E-Modul des Partikels quer zur Vorzugsrichtung	GPa
$E_{\text{Silikat}}$	E-Modul eines Silikatplättchens	GPa
$E_{xy}$	E-Modul in X-Y-Richtung	GPa
$F$	Kraft	N
$G'$	Speicherschubmodul	GPa
$G''$	Verlustschubmodul	GPa
$L$	Partikeldurchmesser	nm
$l_0$	Ausgangsmesslänge eines Probekörpers	mm
$l_a$	Dicke der amorphen Phase	nm
$l_{Br}$	Länge bei Bruch	mm
$l_c$	Dicke des Lamellenkristalls	nm
$M_D$	Drehmoment an der Schneckenwelle	Nm
$n$	Schneckendrehzahl	1/min
$n$	Beugungsordnung	
$n$	Anzahl an Schichten pro Silikatstapel	
$P_s$	spezifischer mechanischer Energieeintrag	J/kg
$r$	Abstand benachbarter Atome	nm
$S_{ij}$	Nachgiebigkeitstensor	
$\tan\delta$	mechanischer Verlustfaktor	
$T_{oc}$	Kristallisations-Onsettemperatur	°C
$T_{onset}$	Reflex-Onsettemperatur	°C
$T_{pc}$	Kristallisations-Peaktemperatur	°C
$T_{pm}$	Schmelztemperatur	°C
$T_{pm\text{-Modifizier}}$	Schmelztemperatur des Schichtsilikatmodifiziers	°C
$T_{pm-\alpha}$	Schmelztemperatur der $\alpha$ -Modifikation	°C
$T_{pm-\gamma}$	Schmelztemperatur der $\gamma$ -Modifikation	°C
$V$	Volumeneinheit	m <sup>3</sup>
$V_{\text{Partikel}}$	Volumen des Schichtsilikatpartikels	cm <sup>3</sup>
$V_{\text{Silikat}}$	Volumen des Silikates	cm <sup>3</sup>
$Z$	Zähigkeit	J/mm <sup>2</sup>
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie	J/g

$\alpha$	Aspektverhältnis	
$\chi_{\text{DSC}}$	Kristallinitätsgrad	%
$\eta$	Koeffizienten in der Halpin-Tsai Gleichung	
$\varphi$	Azimuthalwinkel	°
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\theta$	Winkel zwischen Primärstrahl und Gitterebene	°

**Abkürzungen:**

2SS	2-Stoffsystem
3SS	3-Stoffsystem
3SS-X-Y	3-Stoffsystem gefüllt mit X M.-% Cloisite und Y M.-% N3000
a.u.	willkürliche Einheit
AFM	Rasterkraftmikroskop
B27	Ultramid® B27
B40	Ultramid® B40
C	Kohlenstoff
CH <sub>2</sub> -Gruppe	Methylengruppe
Cloisite	Cloisite® 93A
CO-Gruppe	Carbonylgruppe
CONH-Gruppe	Carbonamidgruppe
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EN	Elektronegativität
H	Wasserstoff
H-Bindung	Wasserstoffbrückenbindung
KB (X/Y/Z)	Knetblock (X-Scheibenversatz; Y-Scheibenanzahl; Z-Knetblocklänge)
L	Langperiode
LM	Lichtmikroskop
M.-%	Massen-%
MA	Maleinsäureanhydrid
MB	Masterbatch
MD-Simulation	Molekulardynamik-Simulation
min	Minute
MMT	Montmorillonit
N	Stickstoff
N1000	Nyrim® 1000

N2000	Nyrim <sup>®</sup> 2000
N3000	Nyrim <sup>®</sup> 3000
N4000	Nyrim <sup>®</sup> 4000
Nanofil	Nanofil <sup>®</sup> SE3010
NH-Gruppe	Iminogruppe
O	Sauerstoff
P1.30	Nyrim <sup>®</sup> Prepolymer
PA 6	Polyamid 6
PA 6/N3000-Blend	Polyamid 6/ Nyrim <sup>®</sup> 3000-Blend
r. F.	relative Feuchte
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIM	Reaktionsspritzgießen
RT	Raumtemperatur
SS	Stoffsystem
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermisch gravimetrische Analyse
TME-Elemente	Zahnelemente
TO-Struktur	Tetraeder-/Oktaederschicht-Struktur
TOT-Struktur	Tetraeder-/Oktaeder-/Tetraederschicht-Struktur
WAXD	Röntgenweitwinkelbeugung
WP	Weichphase
ZS	Zwischenschicht des Schichtsilikates



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Polyamid 6 (PA 6) gehört zu der Gruppe der teilkristallinen Thermoplaste und nahm 2001 mit 59 % den größten Anteil der weltweiten Polyamidproduktion ein [33]. Neben einer guten Verarbeitbarkeit zeichnet sich PA 6 als technischer Werkstoff durch eine hohe Festigkeit und Steifigkeit mit einem E-Modul von etwa 3 GPa aus. Ferner weist es aufgrund seines polaren Charakters eine gute Chemikalienbeständigkeit gegenüber Ölen, Fetten und Benzin auf und kommt deshalb in sehr unterschiedlichen technischen Produkten zum Einsatz.

Durch die Einarbeitung von anisotropen und steifen Verstärkungsstoffen wie z.B. Glasfasern und zunehmend auch Kohlenstofffasern sowie Schichtsilikaten kann die Materialsteifigkeit von PA 6 weiter deutlich gesteigert werden. Hierbei beeinflussen relative Füllstofforientierungen bei vorgegebenem Füllstoffanteil als auch Füllstoff/Matrix-Kopplungen entscheidend die resultierende Verbundwerkstoff-Steifigkeit. Glasfasern (E-Modul = 70 GPa), Kohlenstofffasern (E-Modul = 275 bis 400 GPa) und Schichtsilikate (E-Modul  $\approx$  200 GPa) weisen im Vergleich zum PA 6 sehr viele höhere Steifigkeiten auf, die natürlich nur in Belastungsrichtung optimal wirksam sein können. In Belastungsrichtung quer zur Hauptachse der Verstärkungsstoffe kommt die Deformation des Matrix-Materials sowie die Kopplung zwischen Matrix und Verstärkungsstoff zum tragen.

Demgegenüber nimmt hinsichtlich der energieabsorbierenden Eigenschaften durch den Einsatz der Verstärkungsstoffe die Zähigkeit von PA 6 deutlich ab. Bedingt durch die mit ca. 53 °C oberhalb von der Raumtemperatur liegende Glasübergangstemperatur von PA 6 wird die Abnahme der duktilen Eigenschaften mit Verringerung der Temperatur noch weiter reduziert und erreicht im Tieftemperaturbereich (ca. -30 °C) nur noch moderate Werte.

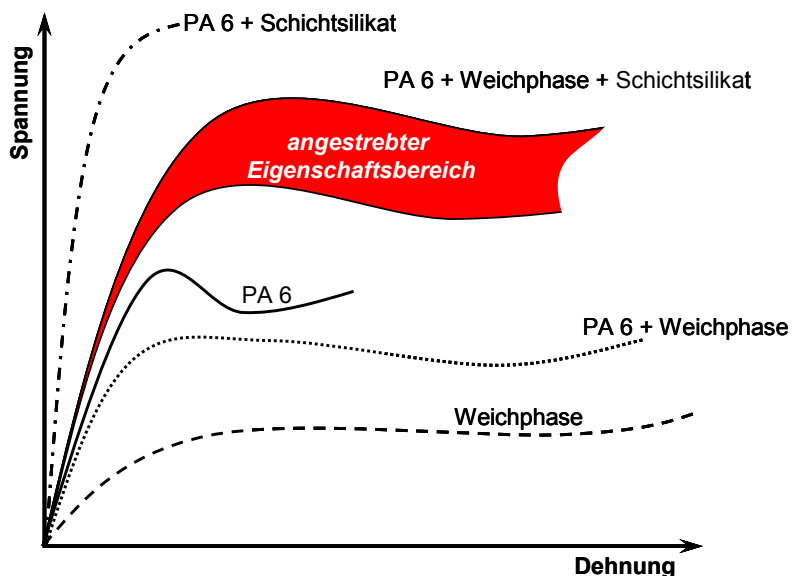
Für viele technische Anwendungen ist jedoch eine hohe Materialsteifigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit von besonderer Bedeutung. Diese Anforderung schränkt mögliche technische Anwendungen solcher Verbundwerkstoffe stark ein.

Eine Kompensation des Zähigkeitsverlustes wird im Allgemeinen durch die Einbringung von Weichmachern oder einer zusätzlichen Weichphase (WP) als Schlagzähmodifikator erreicht. Hierbei werden die durch mechanische Belastungen hervorgerufenen inneren Spannungen, die zu Spannungsspitzen, Rissbildung und -wachstum führen können, durch entsprechende rissstoppende weiche Domänen reduziert [36]. Ohne eine ausreichende Verträglichkeit der Weichphase sowohl mit der Matrix (PA 6) als auch mit dem verwendeten Verstärkungsstoff können sich die jeweiligen Eigenschaften nicht

ergänzen. Es gilt somit komplexe 3-Stoffsysteme (3SS) zu entwickeln, wobei eine bestmögliche Interaktion der Einzelkomponenten stattfinden soll.

Als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts hat die Nanotechnologie ein breites Anwendungsgebiet unter Verwendung polymerer Materialien gefunden. Der Einsatz nanoskalig strukturierter Füllstoffe verspricht hierbei neue Möglichkeiten in der Morphologieausbildung bei der Herstellung und somit die Nutzung neuer Eigenschaftsfelder der Verbundwerkstoffe. Zur Optimierung der Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften von PA 6 finden in dieser Arbeit folgende nanoskalig strukturierte Füllstoffe ihre Anwendung:

- 1) Zur Steigerung der Materialsteifigkeit von Polyamid 6 kommt ein nanoskaliges Schichtsilikat (Montmorillonit, MMT) zum Einsatz. Schichtsilikate liefern schon bei Füllstoffanteilen kleiner 10 Masse-% (M.-%) eine deutliche Steigerung mehrerer Eigenschaften wie Verstärkungswirkung, Flammhemmung, Barriereigenschaften gegenüber Gasen oder Wärmeformbeständigkeit [13].
- 2) Für die Kompensation der Zähigkeit soll in einem neuartigen Ansatz ein mehrphasiges Polyamid 6/Polyether-Blockcopolymer mit einer nanoskalig dispergierten Polyetherweichphase Verwendung finden. Aufgrund einer hohen Affinität zu PA 6 ergeben sich hierbei neue Möglichkeiten bei der Einarbeitung und Interaktion mit der PA 6-Matrix.



**Abbildung 1:** Angestrebter Eigenschaftsbereich des Verbundwerkstoffes

Zielstellung dieser Arbeit ist es, durch eine optimale Balance zwischen Steifigkeit und Zähigkeit das Eigenschaftsniveau eines PA 6-Verbundwerkstoffes zu erhöhen (siehe Abbildung 1). Unter dem Gesichtspunkt einer industriellen Anwendung ist hierfür die

Einarbeitung der nanoskaligen Füllstoffe unter Verwendung eines herkömmlichen Zweischneckenextruders essentiell. Der Einarbeitungsprozess soll für jeden Füllstoff angepasst und optimiert werden. Darüber hinaus wird ein Verzicht auf weitere Verarbeitungshilfsmittel oder Verträglichkeitsmacher angestrebt.

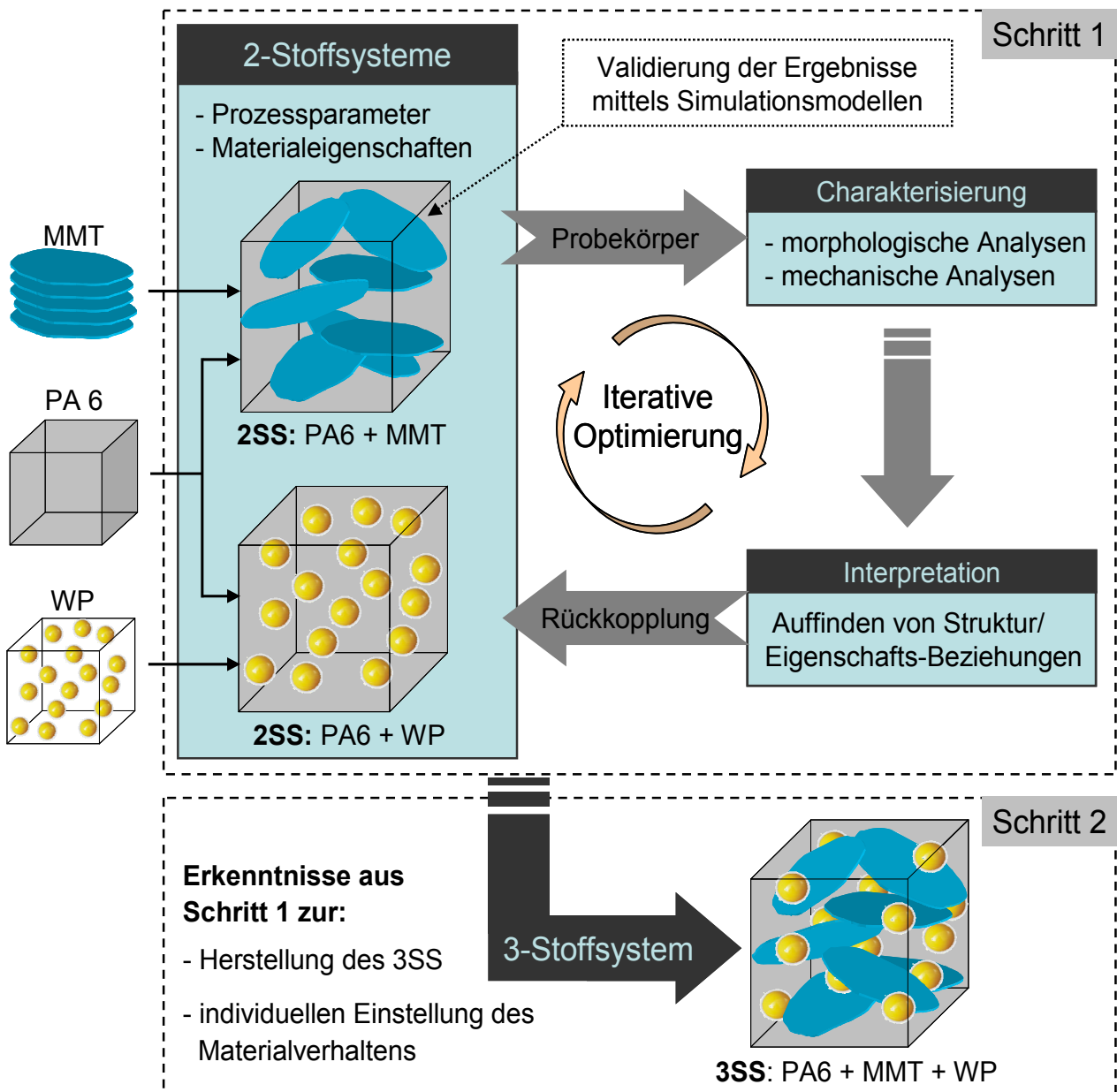
Aufgrund der Komplexität bei der Strukturierung eines 3-Stoffsystems bestehend aus Verstärkungsstoff und Weichphase ohne Kenntnisstand des Einflusses der Einzelkomponenten auf die PA 6-Matrix gliedert sich das Vorgehen der vorliegenden Arbeit in zwei Schritte (vgl. Abbildung 2).

In Schritt 1 sollen auf Basis experimenteller Untersuchungen die Einflüsse von Schichtsilikat und Weichphase auf die PA6-Matrix zunächst getrennt betrachtet werden. Wie in Abbildung 2 ersichtlich, werden in iterativen Versuchsreihen sowohl Prozessparameter als auch Füllstoffeigenschaften und -anteile zuerst für die 2-Stoffsysteme (2SS) Matrix und Verstärkungsstoff (2SS: PA 6 + MMT) bzw. Matrix und Weichphase (2SS: PA 6 + WP) angepasst. Die Rückkopplung der Ergebnisse aus der Materialcharakterisierung mit relevanten Parametern des Herstellungsprozesses (Extrusion, Spritzgießen) stellt einen effektiven Weg zur Erreichung der angestrebten mechanischen Eigenschaften dar.

In einer detaillierten Analyse der Morphologie wie z.B. Phasengröße, -anteil, -orientierung, Füllstoff/Matrix-Kopplung, Grenzflächenmorphologien sowie Kristallisationsverhalten sollen Beziehungen zu den resultierenden mechanischen Eigenschaften der 2SS erklärt werden.

Zur Analyse der Schichtsilikatstruktur soll der Vergleich von experimentell bestimmten Untersuchungsergebnissen mit berechneten Werten aus analytischen Verbundwerkstoff-Modellen dienen. Von Bedeutung ist eine Identifizierung der für die Modelle notwendigen Strukturparameter als auch eine Beurteilung deren Effekte auf die Simulationsergebnisse. Durch gezielte Variation der einflussgebenden Inputparametern und unter Betrachtung der experimentell bestimmten Ergebnisse sollen Rückschlüsse auf Füllstoffeigenschaften wie Steifigkeit, Geometrie, Orientierungseffekte und Exfolierungsgrad im Verbundwerkstoff gezogen werden.

Die Weichphaseneigenschaften können hingegen mittels mechanischer und morphologischer Analysen charakterisiert werden.



**Abbildung 2:** Vorgehensweise

Sind sowohl Herstellungsbedingungen optimiert als auch Korrelationen zwischen Struktur und Eigenschaften der 2-Stoffsysteme generiert, werden die Erkenntnisse anschließend in Schritt 2 zur Herstellung des 3-Stoffsystems bestehend aus Matrix, Verstärkungsstoff und Weichphase (3SS: PA 6 + MMT + WP) adaptiert. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen aus Schritt 1 soll das 3-Stoffsystem hinsichtlich seines zähen bzw. steifen Materialverhaltens individuell einstellbar sein.

## 2 Theorie und Methoden

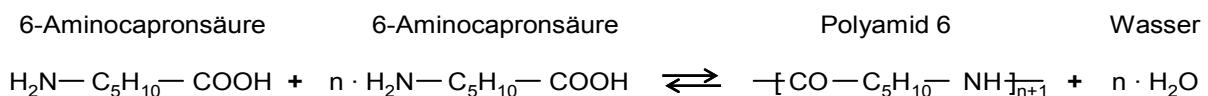
### 2.1 Beschreibung der Materialsysteme

Das Deformationsverhalten thermoplastischer Werkstoffe lässt sich durch das Einbringen einer zusätzlichen Phase in weiten Grenzen variieren. So führen in thermoplastischen Verbundwerkstoffen anisotrope und gegenüber der Matrix steifere Füllstoffe (wie z.B. Glas- und Kohlenstofffasern) zu einer Zunahme des Elastizitätsmoduls. Demgegenüber bewirkt eine Weichphase, bestehend entweder als partikulärer Füllstoff in einem Blend oder als Komponente in einem Copolymer, eine Verbesserung der Zähigkeit.

#### 2.1.1 Polyamid 6

##### 2.1.1.1 Synthese

Homopolyamide (PA X) entstehen durch Polymerisation von Monomeren deren Moleküle sowohl eine Amin- als auch eine Säurefunktion haben (Aminosäure). Bezüglich Polyamid 6 handelt es sich um die 6-Aminocapronsäure (vgl. Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Polykondensation von Aminocapronsäure zu Polyamid 6

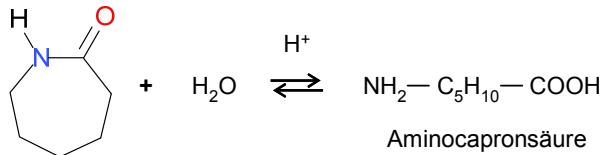
Bei dem Syntheseverfahren von PA 6 wird grundlegend zwischen der hydrolytischen und der anionischen Polymerisation unterschieden [59]. Durch die hydrolytische Polymerisation entsteht in einem kontinuierlichen Herstellungsprozess Polyamid 6-Granulat. Im Gegensatz dazu findet in einem diskontinuierlichen Verfahren (Reaktionsspritzgießen, RIM) die anionische Polymerisation direkt während des Herstellungsprozesses eines Halbzeuges oder Bauteils statt [8].

#### Hydrolytische Polymerisation

Die hydrolytische Kondensation des ringförmigen  $\epsilon$ -Caprolactam erfolgt in der Schmelze bei 240 °C - 300 °C unter Zugabe von Wasser oder wasserabspaltenden Verbindungen. Diese Synthese kann durch folgende drei Gleichgewichtsreaktionen beschrieben werden.

Bei der ringöffnenden Reaktion von  $\epsilon$ -Caprolactam, handelt es sich um eine Hydrolyse der Säureamidbindung des Caprolactams unter saurer Katalyse (Abbildung 4). Da das Gleichgewicht dieser Ringöffnungsreaktion stark auf der Seite von Caprolactam liegt,

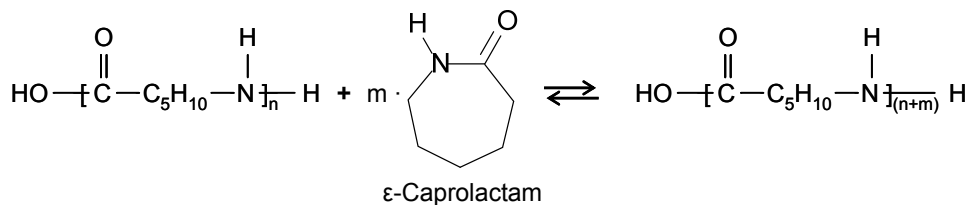
entsteht nur wenig Aminocapronsäure. Erst mit steigendem Wassergehalt nimmt deren Konzentration zu. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht hingegen auf die Seite des Caprolactams.



ringförmiges Säureamid  $\triangleq$   $\epsilon$ -Caprolactam

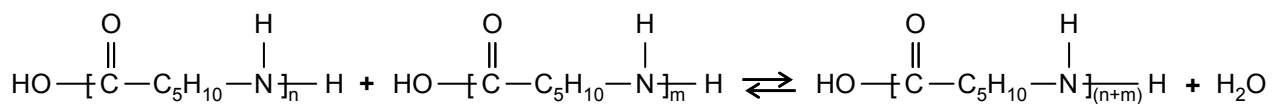
**Abbildung 4:** Ringöffnende Reaktion von  $\epsilon$ -Caprolactam

Ausgehend von dieser „Startreaktion“ finden die Reaktionen nach Abbildung 5 und Abbildung 6 statt. Über die Polyaddition wird das Caprolactam bis zum Gleichgewichtszustand verbraucht und schrittweise in Polyamid 6 umgesetzt (Abbildung 5). In einem ersten Schritt entsteht ein lineares Dimer aus welchem dann ein lineares Trimer entsteht. Die Fortsetzung dieser Reaktion spiegelt im Allgemeinen den Übergang von einem Monomer zu einem Polymer wider. Der Aufbau der Ketten geht so lange weiter bis ein Gleichgewichtszustand zwischen linearen Polymerketten und Caprolactam erreicht ist.



**Abbildung 5:** Polyaddition eines Capronsäuremoleküls mit  $\epsilon$ -Caprolactam

Ein weiterer wichtiger Reaktionsprozess für die Herstellung von Polyamid 6 ist die Polykondensation (Abbildung 6). Durch Regulierung des Wasseranteils kann bei dieser Gleichgewichtsreaktion die Molmasse von Polyamid 6 eingestellt werden.



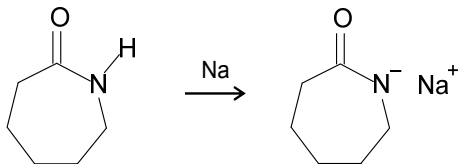
**Abbildung 6:** Polykondensation zweier Polyamid 6-Moleküle

### Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation ist eine katalysatorunterstützte Reaktion von Caprolactam bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen 130 und 170 °C. Mit Polymerisationszeiten von bis zu 30 Minuten ist die anionische Polymerisation besonders für massive,

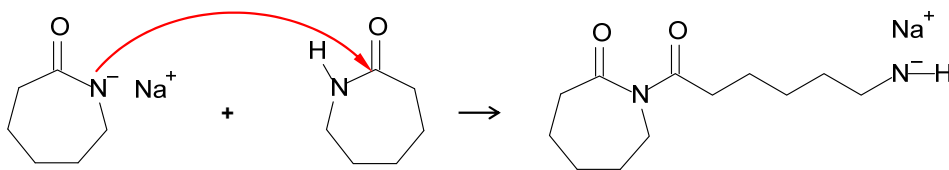
dickwandige Bauteile wie z.B. Seilrollen interessant. Bei reaktiven Gießverfahren (RIM) finden hierbei Polymerisation und Formfüllung in einem Verfahrensschritt statt.

Der wesentliche Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation wird im Folgenden dargestellt. Zur Initiierung der Polymerisation wird das katalytisch wirkende Lactamanion (Initiator) generiert. Hierbei wird  $\epsilon$ -Caprolactam mit Natrium unter Abspaltung von Wasserstoff zu Natriumlactamat umgesetzt (Abbildung 7).



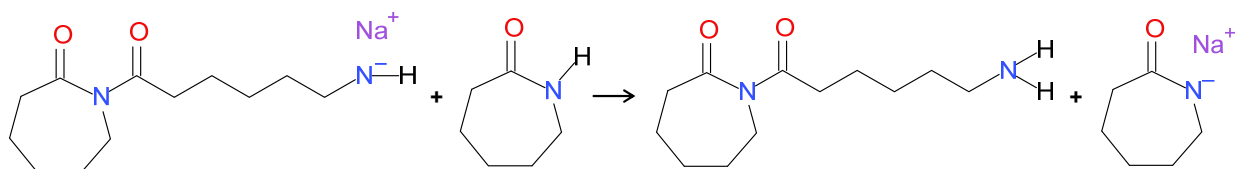
**Abbildung 7:** Generierung des Lactamanions

Im ersten Schritt der anionischen Polymerisation greift das nucleophile Lactamanion ein Caprolactammolekül an und öffnet dessen Ring zwischen der Carbonylgruppe und dem sekundären Stickstoff. In Abbildung 8 ist die ringöffnende Startreaktion dargestellt. Der Lactamring ist geöffnet und das erste Oligomer ist gebildet.



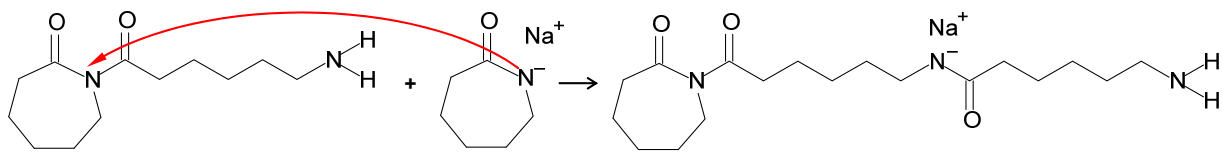
**Abbildung 8:** Ringöffnung des  $\epsilon$ -Caprolactams als Startreaktion

Das Stickstoffanion des entstandenen Oligomers reagiert anschließend mit einem Proton der in großer Konzentration vorliegenden Caprolactammoleküle weiter, wobei das Lactamanion wieder regeneriert wird. Wie in Abbildung 9 dargestellt entsteht als weiteres Reaktionsprodukt das Acyllactam.



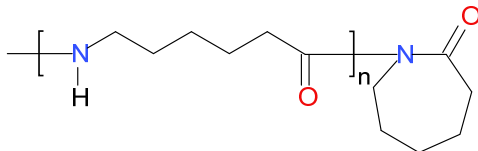
**Abbildung 9:** Weiterreaktion des Oligomers unter Regeneration des Acyllactam

Das Acyllactam wirkt nunmehr als ein Aktivator für eine schnelle anionische Polymerisation.



**Abbildung 10:** Anionische Polymerisation mit Acyllactam als Aktivator

In der folgenden Kettenreaktion nach Abbildung 9 und Abbildung 10 wird das Polyamid 6 anionisch polymerisiert (vgl. Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Strukturformel anionisches PA 6

Um die Synthese zu beschleunigen wird in der Praxis bei der so genannten aktivierten anionischen Polymerisation Acyllactam als Aktivator dem System hinzugefügt.

### 2.1.1.2 Molekulare Struktur

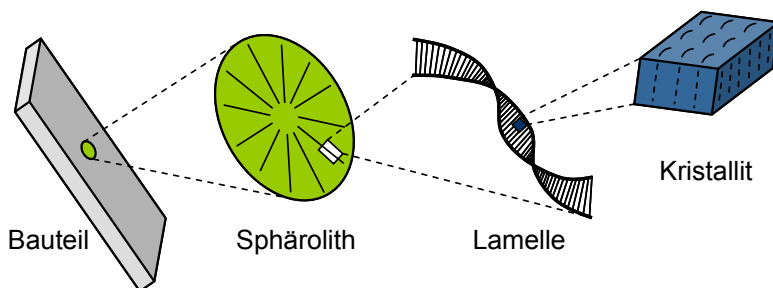
Die molekulare Struktur von PA 6 wird durch die Monomereinheit  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-(\text{C}=\text{O})]_n$  mit einer Molmasse von 112 g/mol beschrieben. Mit einem Polymerisationsgrad ( $n$ ) von 100 bis 500 weist PA 6 eine relativ geringe Molmasse im Bereich von 11.200 bis 56.000 g/mol auf und ist damit aufgrund der niedrigen Schmelzviskosität sehr gut verarbeitbar [8]. Die Monomereinheiten von PA 6 sind über die charakteristischen Carbonamidgruppen (CONH-Gruppen) verknüpft, welche im Wesentlichen die Eigenschaften von PA 6 bestimmen. Aufgrund der hohen Elektronegativität (EN) der Elemente Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) mit  $\text{EN} = 3,04$  bzw.  $3,44$  erzeugt PA 6 polare Dipole der Art  $-\text{CO}^{\delta-}$  und  $-\text{NH}^{\delta+}$ . Hierbei wirken die Carbonylgruppen (CO-Gruppen) als Protonenakzeptor und die Iminogruppen (NH-Gruppen) als Protonendonator und sind dafür verantwortlich, dass die CONH-Gruppen starke Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) zwischen benachbarten Molekülketten ausbilden können. Mit einer Bindungskraft von etwa 16 kJ/mol pro Einzelbindung ( $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ), welche mit dem Abstand ( $r$ ) benachbarter Atome in der Form  $1/r^3$  abnimmt, bestimmt die Ausbildung von H-Bindungen im wesentlichen die Kettenanordnung und somit die kristalline Struktur von PA 6. Im Gegensatz dazu weisen die van der Waals-Bindungen zwischen den Methylengruppen ( $\text{CH}_2$ -Gruppen) sehr viel geringere Bindungskräfte von etwa 0,5 bis 1 kJ/mol auf, die mit dem Abstand ( $r$ ) benachbarter Atome im Verhältnis  $1/r^6$  zudem viel schneller abnehmen [27].



Darüber hinaus ermöglicht der polare Charakter der CONH-Gruppen eine Einlagerung von Wassermolekülen in das Polymer, wodurch die Eigenschaften deutlich verändert werden. Neben einer Volumenzunahme und der damit verbundenen Formteiländerung verringert das reversible Einpermeieren des Wassers die sekundären Bindungskräfte zwischen den Molekülketten und ermöglicht somit eine höhere Kettenbeweglichkeit. Dieser auch als Weichmachung bezeichnete Effekt spiegelt sich in einer deutlichen Abnahme der Glasübergangstemperatur um 10 bis 30 K wider. Da sich die Wassermoleküle in der amorphen Phase des teilkristallinen Polymers anlagern, hängt die Wasseraufnahme vom Kristallinitätsgrad ab und beträgt bis zu 3 % im Normalklima (23 °C, 50 % relativer Feuchte (r. F.)) und bis zu 9 % in Wasserlagerung [8].

### 2.1.1.3 Kristalline Struktur

Die Kristallisation aus der Schmelze ist ein Phasentransformationsprozess und tritt bei der Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustand unterhalb einer kritischen Temperatur auf und führt unter regelmäßiger Anordnung von Kettensegmenten zu einem kettengefalteten Kristall. Es wird allgemein zwischen primärer und sekundärer Kristallisation unterschieden. Die primäre Kristallisation ist der entscheidende strukturbildende Prozess. Wie in Abbildung 12 zu sehen, geht aus einzelnen Kristalliten das Wachstum kristalliner Überstrukturen wie Lamellen oder Sphärolithe hervor.



**Abbildung 12:** Kristalline Überstrukturen

Hingegen beschreibt die sekundäre Kristallisation (Nachkristallisation) eine Perfektionierung kristalliner Strukturen z.B. in Form eines lamellaren Dickenwachstums bei nur geringer Kristallisationsrate.

Kristallines Wachstum setzt eine Keimbildung voraus, wobei grundlegend drei unterschiedliche Mechanismen ablaufen können. Wird die Kristallisation durch thermodynamisch bedingte Bildung materialeigener Keime initiiert, handelt es sich um eine homogene spontane Keimbildung. Kommt es bei der Polymerverarbeitung zusätzlich zu einer starken Ausrichtung der Molekülketten aufgrund von Scherfeldern wird von einer

orientierungs-induzierten Keimbildung gesprochen. Des Weiteren beschreibt die heterogene Keimbildung die Initiierung der Kristallisation an Oberflächen materialfremder Inhomogenitäten wie Verunreinigungen, Katalysatorreste, Abbauprodukte sowie speziell entwickelten Keimbildnern (Additiven). Insbesondere die heterogene Keimbildung auf Basis organischer und anorganischer Keime spielt in der industriellen Verarbeitung aufgrund hoher Kristallisationsraten und des großen Einflusses auf Morphologie und Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

### **Kristallit**

Kristallite werden aus parallel angeordneten Kettenabschnitten gebildet und weisen eine regelmäßige Geometrie auf. Sie sind über gestreckte lasttragende, gefaltete oder verschlaufte Kettenabschnitte der amorphen Phase miteinander verbunden.

Typische Abmessungen der Kristallite sind eine Kettenlänge von 5 bis 10 nm und einigen Nanometern in Breite und Dicke. Die Molekülketten durchlaufen zahlreiche Kristallite. Der Anteil der kristallinen Struktur am Gesamtvolumen bzw. -masse wird als Kristallinitätsgrad bezeichnet und kann röntgenographisch bzw. kalorimetrisch bestimmt werden.

Aufgrund von intensiver Kettenfaltung und zahlreichen Kettendefekten, welche u.a. durch Molmassenverteilung, Taktizität, Seitenkettenanzahl und -länge beschrieben werden, liegen die erreichbaren Kristallinitätsgrade häufig bei weniger als 50 %. Darüber hinaus wirken sich die Kristallisationsbedingungen bei der Verarbeitung wie Unterkühlung, Kristallisationszeit sowie Scherfelder, unter Berücksichtigung der aus der Konstitution vorgegebenen Kettensteifigkeit, auf den Kristallinitätsgrad und das Kristallgefüge aus.

### **Polymorphie**

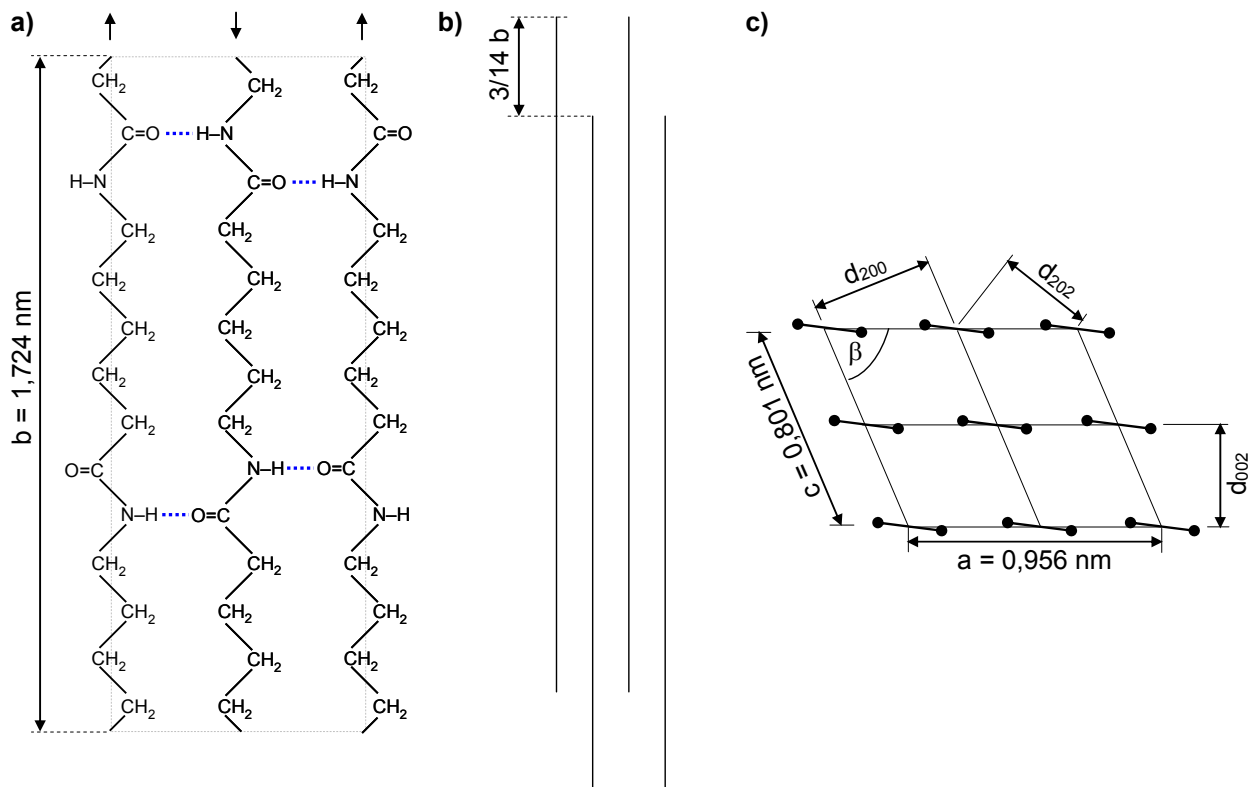
Bedingt durch eine Vielfalt von Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle (Kettensymmetrie und H-Bindungen) können unterschiedliche Kristallmodifikationen (Einheitszellen), auch Polymorphie genannt, auftreten. Für PA 6 sind die monokline  $\alpha$ -, bzw.  $\gamma$ - sowie die instabile hexagonale  $\beta$ -Modifikation bekannt.

Die stabile  $\alpha$ -Modifikation ist die dominierende Kristallmodifikation für PA 6 [8] und enthält vier Kettensegmente mit jeweils zwei Monomereinheiten in der Einheitszelle. Die Molekülachse verläuft mit jeweils zwei Wiederholungseinheiten in b-Richtung [52, 98].

Nach Holmes [52] ist die monokline Einheitszelle der  $\alpha$ -Modifikation gekennzeichnet durch  $a = 0,956 \text{ nm}$ ,  $b = 1,724 \text{ nm}$  (Kettenachse),  $c = 0,801 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 67,5^\circ$ , siehe Abbildung 13. Ferner sind darin die jeweiligen Abstände zweier Gitterebenen im reziproken Raum ( $d_{hkl}$ ) dargestellt.

Die aus den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CONH}$ -Gruppen hervorgehende Zickzack-Form der Molekülkette beschreibt eine Ebene, welche um  $7^\circ$  zur (b-a)-Ebene der Einheitszelle verdreht ist (vgl. Abbildung 13 c) [67]. Elias [32] führt die ebene Zickzack-Form auf die trans-Stellung der Kettenatome in der Mikrokonformation zurück. Im Gegensatz dazu würden Kettenatome, bei denen eine trans- und gauche-Stellung abwechselt, als Makrokonformation eine Spirale aufweisen (Helix, z.B.: Polypropylen).

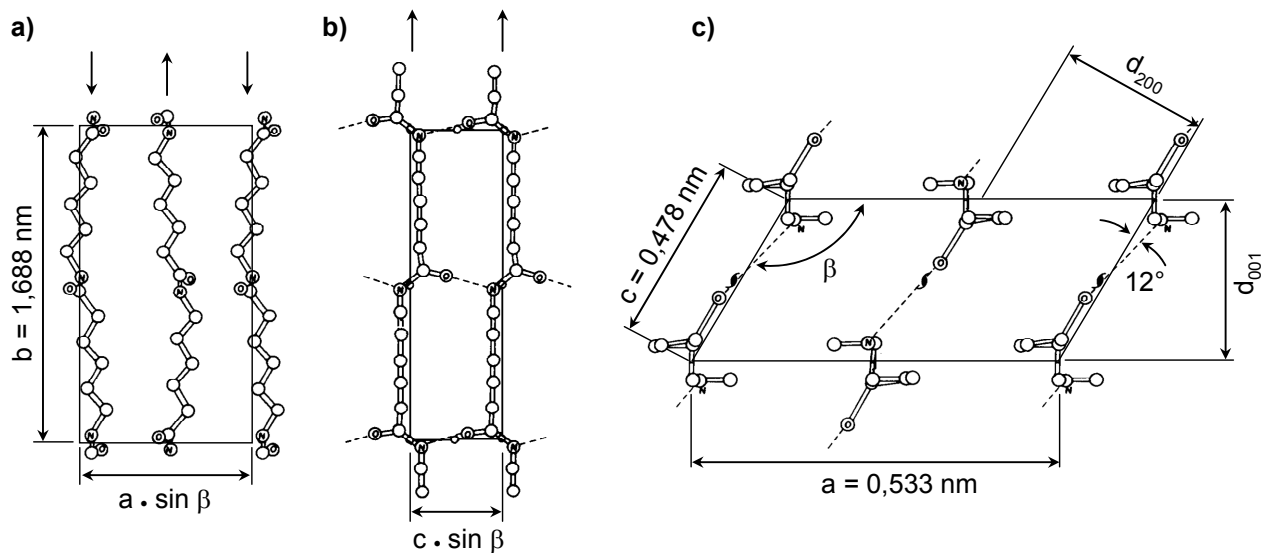
Die H-Bindungen zwischen den CO- und NH-Gruppen einzelner Molekülketten entstehen dabei in Richtung der a-Achse. Durch diese Bindungen entstehen stabile Molekülketten-ebenen parallel zur Ebene (001) [67]. Die auch als Rostebenen bezeichneten Molekülketten-ebenen sind über van der Waals-Bindungen zwischen den  $\text{CH}_2$ -Gruppen miteinander verbunden, wobei deren Abstand über die van der Waals-Radien der Wasserstoffatome gegeben ist.



**Abbildung 13:** Elementarzelle der monoklinen  $\alpha$ -Modifikation von PA 6 nach Weihe und Pietzsch [98]

Diese H-Bindungen können sich jedoch nur vollständig ausbilden wenn die betroffenen Molekülketten eine gegenläufige Laufrichtung in der Einheitszelle beschreiben [80]. Der auch als antiparalleler Richtungssinn bezeichnete Effekt hat zur Folge, dass die in den gegenüberliegenden Molekülketten enthaltenen Monomereinheiten alternierend um den Betrag ( $3/14 b$ ) versetzt sind (vgl. Abbildung 13 b).

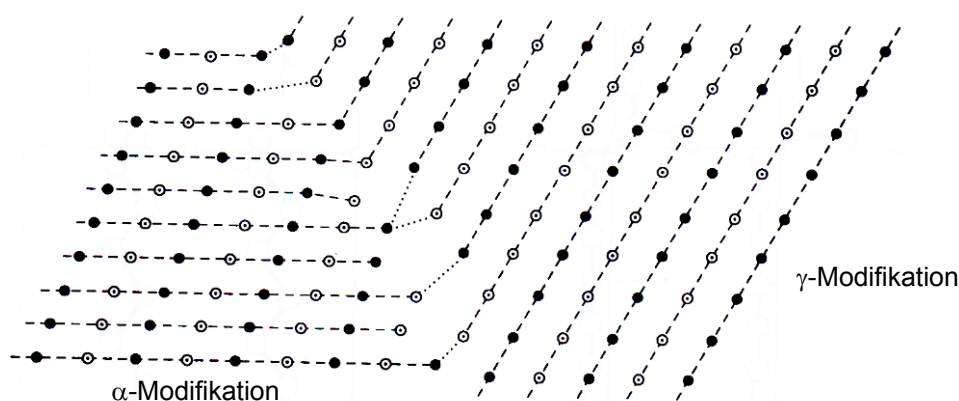
Die zweithäufigste Kristallform bei PA 6 ist die  $\gamma$ -Modifikation (vgl. Abbildung 14). Sie kann durch Veränderung der Gitterparameter aus der  $\alpha$ -Modifikation entstehen. Nach Arimoto [4] enthält die monokline Einheitszelle vier Monomereinheiten, welche zu zwei Polymerketten gehören und ist durch die Gitterkonstanten  $a = 0,933 \text{ nm}$ ,  $b = 1,688 \text{ nm}$  (Kettenachse),  $c = 0,478 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 121^\circ$  gekennzeichnet. Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Modifikation bilden sich hier die Wasserstoffbrücken zwischen Ketten mit gleichem Richtungssinn in Richtung der  $c$ -Achse aus (vgl. Abbildung 14 b und c) [3, 9]. Voraussetzung für deren Ausbildung ist ein Herausdrehen der Amidgruppen aus der Zickzack-Ebene der  $\text{CH}_2$ -Gruppen um einen Winkel von etwa  $60^\circ$  (siehe Abbildung 14 b) [58]. Im Vergleich zur  $\alpha$ -Form sind hierbei die H-Bindungen enthaltenen Ebenen nicht „glatt“ sondern „gefaltet“. Die Richtung der H-Bindungen ist fast kollinear zur den CO- bzw. NH-Bindungen und schließt mit der  $(b-c)$ -Ebene einen Winkel von  $12^\circ$  ein. Die H-Bindungen enthaltenen Ebenen (Rostebenen) laufen also parallel zur  $(b-c)$ -Ebene, wobei die Ketten zweier benachbarter Rostebenen einen antiparallelen Richtungssinn haben. Diese Anordnung ermöglicht es, dass durch Auflösen und Umorganisieren von H-Bindungen, ohne erforderliche Kettenumkehrung, eine Umwandlung von  $\alpha$ - zu  $\gamma$ -Modifikation stattfinden kann [56].



**Abbildung 14:** Elementarzelle der  $\gamma$ -Modifikation von PA 6 nach Arimoto [4]

Folglich kann sich je nach thermischer Vorgeschichte sowohl jede Phase einzeln als auch Mischformen ausbilden. In Abbildung 15 ist hierfür schematisch die idealisierte Kettenanordnung eines Strukturausschnittes von PA 6 nach Aharoni [1] dargestellt. Die Ansicht projiziert die  $(a-c)$ -Ebene, wobei die schwarzen Kreise Ketten abbilden, die aus der Zeichenebene heraus führen, hingegen die Ringe Ketten darstellen, welche in die

Zeichenebene hinein laufen. Dick gestrichelte Linien repräsentieren voll ausgebildete H-Bindungen. Auf der linken Seite bilden sich hierbei Ebenen aus, die antiparallel verlaufende Ketten der  $\alpha$ -Form enthalten. Demgegenüber schließen die H-Bindungen enthaltenen Ebenen der  $\gamma$ -Form nur gleich laufende Ketten ein (vgl. Abbildung 15, rechts). Nach Bunn [11] ist die Kettenrichtung benachbarter Rostebenen der  $\gamma$ -Modifikation nicht zwingend regelmäßig alternierend, sondern kann auch statistisch abwechseln. In den Grenzbereichen zwischen beiden Modifikationen liegen nur unvollkommen ausgebildete H-Bindungen (gepunktete Linien in Abbildung 15) vor, welche auch als ungeordnete Regionen betrachtet werden können.



**Abbildung 15:** Kettenanordnung bei einer Mischstruktur von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form in PA 6 nach Aharoni [1]

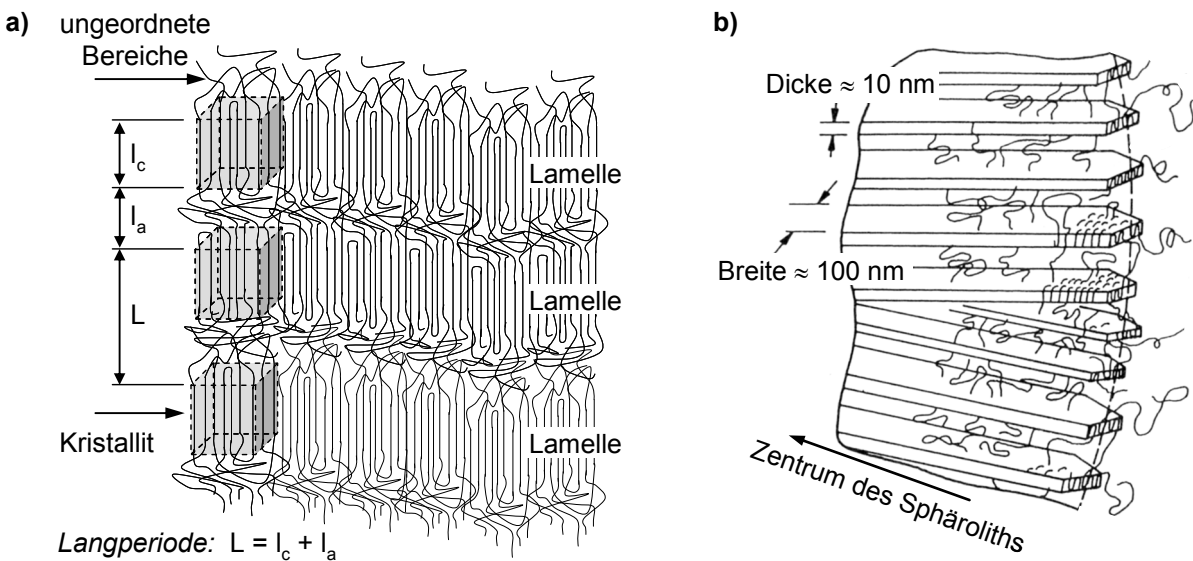
Die hexagonale und metastabile  $\beta$ -Modifikation mit  $\alpha = 60^\circ$  und  $\beta = \gamma = 90^\circ$  ist durch eine weniger perfekte Molekulanordnung gekennzeichnet [11, 102]. Ihre Bildung wird durch das Tempern bei hoher Temperatur unter Vakuumbedingungen und Abwesenheit von Feuchte begünstigt [6]. Die niedrige Dichte der  $\beta$ -Form liegt nahe der einer amorphen PA 6-Struktur.

Aufgrund der unterschiedlichen Ausbildung von H-Bindungen hat die  $\alpha$ -Modifikation eine höhere Packungsdichte als die  $\gamma$ -Form [1]. Dencheva et al. [15] untersuchten den Zusammenhang zwischen der kristallinen Struktur und den mechanischen Eigenschaften von PA 6. Hierbei führte das Tempern von orientiertem PA 6 zu einer Transformation der  $\gamma$ - in die  $\alpha$ -Form. Durch diese Strukturumwandlung konnte der E-Modul mehr als verdreifacht sowie die Streckspannung um etwa den Faktor 1,5 erhöht werden.

Ebenso konnten Shen et al. [84] mittels Nanoindenter-Messungen einen signifikanten Unterschied der beiden Kristallmodifikationen feststellen. In ihren Untersuchungen weist der E-Modul der  $\alpha$ -Form einen um den Faktor 2,36 höheren Wert auf als der E-Modul der  $\gamma$ -Form. PA 6 Morphologien, die beide Modifikationen enthalten, weisen hingegen Werte dazwischen auf.

## Kristalline Überstrukturen

Lamellen bilden sich durch Anlagerung größerer kristalliner Bereiche von geringer Dicke und großer lateraler Ausdehnung. Die einzelnen Lamellenstapel werden hierbei senkrecht von den Molekülketten durchlaufen [30]. Als Strukturelement wird die Langperiode ( $L$ ) als laterale Dimension benachbarter Kristallitschwerpunkte in Kettenrichtung verwendet. Die Lamellenkristalle von PA 6 weisen häufig eine Dicke ( $l_c$ ) kleiner 10 nm und eine Langperiode kleiner 20 nm auf [8] (vgl. Abbildung 16 a). Zwischen den Lamellenkristallen befindet sich ein amorpher Bereich mit der Dicke ( $l_a$ ).



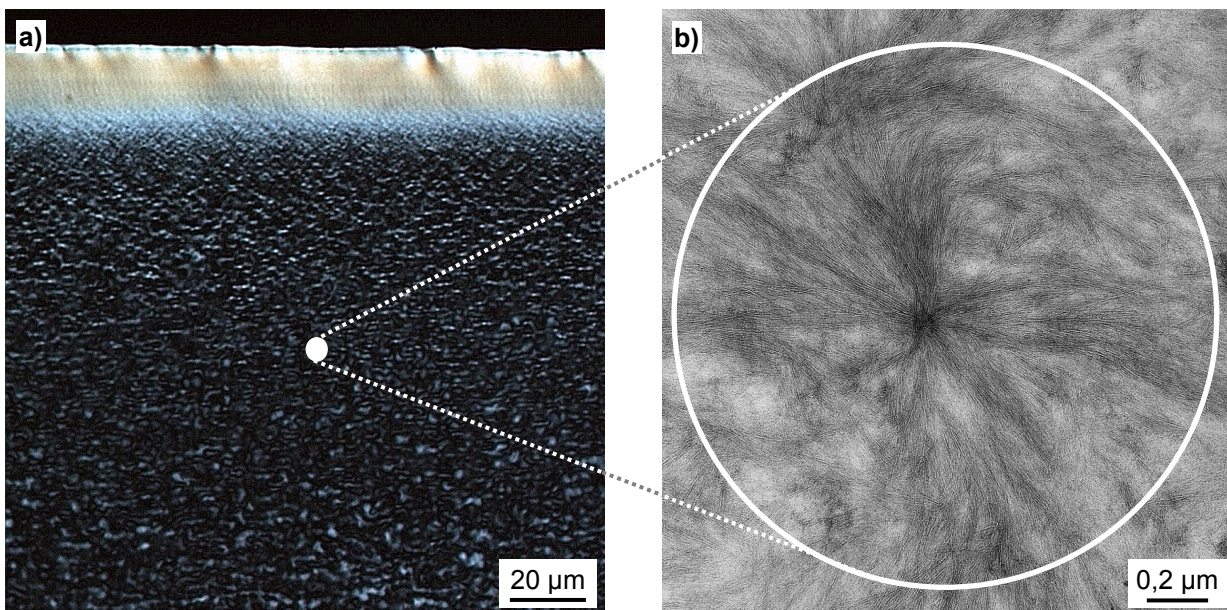
**Abbildung 16:** Schematische Darstellung eines a) Lamellenkristalls und b) eines Sphäroliths nach Schultz [82]

Ein Sphärolith besteht aus radial zum Kristallisationszentrum (Keim) angeordneten Lamellen. Voraussetzung für die Entstehung dieser kugelförmigen Sphärolithe ist das Auftreten keiner oder nur geringer mechanischer Deformationen sowie geringer Temperaturgradienten beim Abkühlen aus der Schmelze. PA 6 kann auch bei moderaten Schergradienten, wie sie bei Spritzgießen oder Extrudieren entstehen, noch sehr kleine Sphärolithe ausbilden. Die Sphärolithdurchmesser von PA 6 liegen im Bereich von 1 bis 20  $\mu\text{m}$  [8]. Die schematische Darstellung sphärolithisch wachsender ca. 10 nm dicken und bis zu 100 nm breiten, bandartigen Lamellenkristalle ist in Abbildung 16 b zu sehen [82].

Die einfachste Visualisierung der kristallinen Mikrostruktur erfolgt durch die Lichtmikroskopie (LM). Die Sphärolithe sind hierbei durch Hell-Dunkelfelder in Form von Malteserkreuzen an polarisationsmikroskopischen Aufnahmen eines Dünnschnittes aus PA 6 erkennbar (vgl. Abbildung 17 a). Im Vergleich dazu sind in Abbildung 17 b die sphäro-



lithisch angeordneten Lamellenkristalle einer transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahme zu sehen.



**Abbildung 17:** a) LM-Aufnahme und b) TEM-Aufnahme einer sphärolithischen PA 6-Struktur

Neben dem chemischen Aufbau werden die Eigenschaften von Polyamid 6 folglich maßgeblich durch die Ausbildung der kristallinen Überstrukturen beeinflusst. So ermittelte z.B. Starkweather [86] bei Formteilen mit vergleichbarem Kristallinitätsgrad und überwiegend kleinen Sphärolithen (ca. 1 µm) höhere Streckspannungen und kleinere Reißdehnungen als an Probekörpern mit großen Sphärolithen.

### 2.1.2 Schichtsilikat

Das Schichtsilikat gehört zur Klasse der nanoskaligen Füllstoffe [20]. Hierbei handelt es sich um Objekte mit einem, zwei oder drei Dimensionen im Größenbereich von 1 bis 100 nm. Innerhalb dieser Klassifikation zählen die vereinzelt Schichten dieses Verstärkungstoffes zu den Nanoplättchen, wobei nur eine charakteristische Dimension in ihrer Größenordnung unter 100 nm liegt.

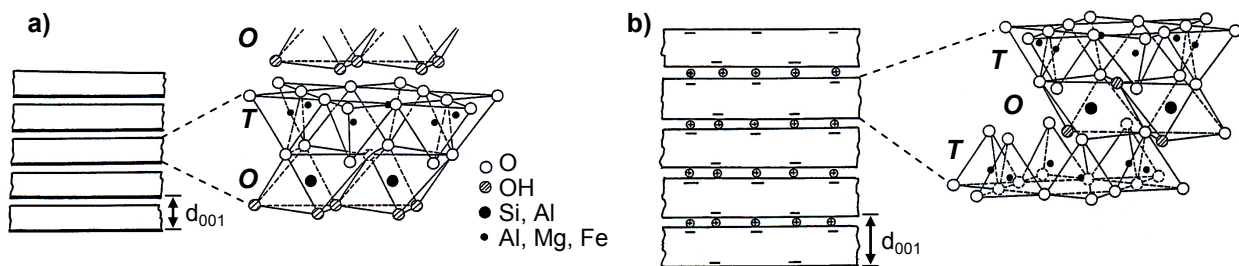
In den letzten Jahren entstand ein starkes Interesse an der Entwicklung schichtsilikat-verstärkter polymerer Verbundwerkstoffe. Hierbei führen bereits sehr geringe Füllstoffgehalte (3 - 10 M.-%) zu einer signifikanten Steigerung mehrerer Eigenschaften wie Verstärkungswirkung, Flammhemmung, Barriereigenschaften gegenüber Gasen oder thermischer Stabilität [12, 55]. Für die Herstellung nanoskaliger Verbundwerkstoffe sind mehrere Teilschritte wesentlich. Zum einen muss das Schichtsilikat für die Einarbeitung in das entsprechende Matrixmaterial durch eine organische Modifizierung kompatibel

gemacht werden. Zum anderen wird angestrebt die Stapelverbunde während der Verarbeitung in einzelne Silikatschichten aufzubrechen und fein in der Matrix zu dispergieren. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die oben genannten Eigenschaftsverbesserungen aufgrund des hohen Aspektverhältnisses sowie der spezifischen Oberfläche des Schichtsilikates wirksam werden.

### 2.1.2.1 Klassifizierung

Die charakteristischen Baueinheiten der Silikatschichten der Tonminerale sind  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sowie  $\text{MO}_6$ -Oktaeder (mit  $M = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}$ ). Die Tetraeder sind jeweils über ihre Basisfläche durch die drei Sauerstoffionen zu unendlichen Schichten der Zusammensetzung  $\text{Si}_2\text{O}_5$  verknüpft. Die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen zeigen in eine Richtung und gehören gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern an. Alle restlichen Sauerstoffionen der Oktaederschicht, welche nicht zu einem Tetraeder gehören, binden ein Proton und liegen als Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) in dem Oktaedergitter vor [5].

Je nach Schichttyp lassen sich Schichtsilikate in Zweischicht (1:1)- und Dreischichtminerale (2:1) klassifizieren, siehe Abbildung 18.



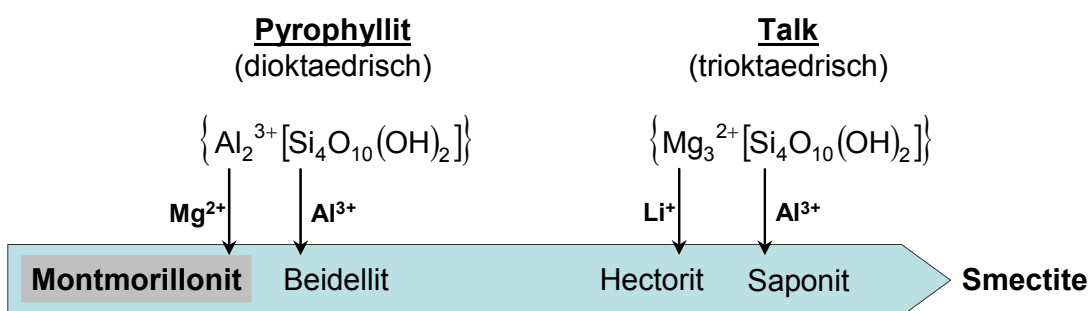
**Abbildung 18:** Räumliche Darstellung der Schichtstruktur von a) Zweischichtmineralen und b) Dreischichtmineralen [57]

Im Falle der unpolaren Zweischichtminerale (1:1) ist jeweils eine Tetraeder- mit einer Oktaederschicht verbunden (vgl. TO-Struktur, Abbildung 18 a). Die Schichten werden durch van der Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Zu den Zweischichtmineralen gehören die Serpentin- und Kaolinminerale. Kaolinit ist hierbei vor allem als Rohstoff in der Porzellanindustrie bekannt. Der Schichtabstand zweier benachbarter Schichten beträgt etwa  $d_{001} = 0,7 - 7,3 \text{ nm}$ .

Bei den Dreischichtmineralen (2:1) sind hingegen zwei Tetraederschichten spiegelbildlich über eine Schicht kantenverknüpfter Oktaeder miteinander verbunden (vgl. TOT-Struktur, Abbildung 18 b). An den Oberflächen entstehen somit jeweils hexagonale Netze aus den Sauerstoffatomen der Tetraederbasisflächen. Als ungeladene Vertreter



der Dreischichtminerale wird grundsätzlich zwischen dem Talk und dem Pyrophyllit unterschieden. Da beim Talk alle Sauerstoffoktaeder mit Magnesiumionen besetzt sind, wird das Mineral als trioktaedrisch bezeichnet. Hingegen sind beim Pyrophyllit statt drei Magnesiumionen zwei Aluminiumionen gebunden. Ein Drittel der Oktaederplätze bleibt somit leer; das Mineral ist dioktaedrisch [99]. In Zersetzungsprozessen werden die eingelagerten Kationen durch niederwertige substituiert. Die äußere Gestalt der so entstanden Smectiten bleibt hierbei erhalten, es entsteht jedoch eine negative Überschussladung. Abbildung 19 zeigt die idealisierten Stöchiometrien sowie die Umwandlungsprozesse von Pyrophyllit und Talk.



**Abbildung 19:** Klassifizierung von Smectiten [57]

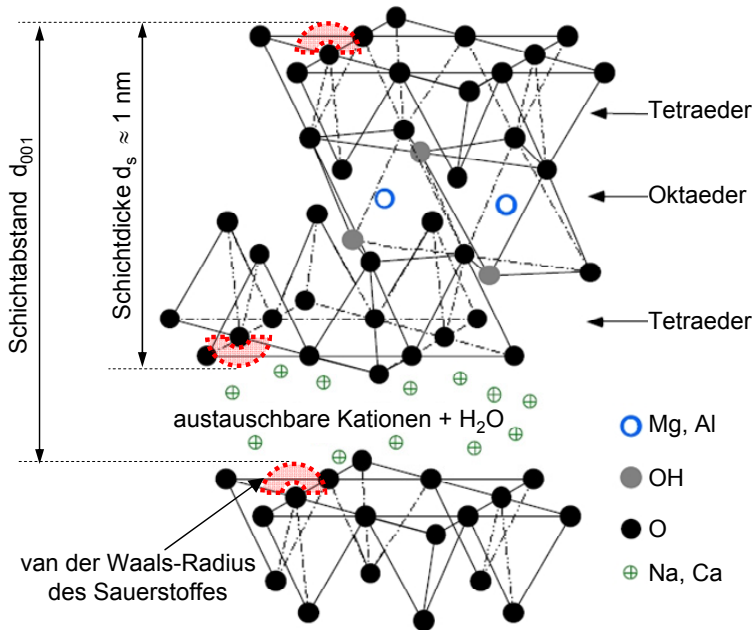
Beispielsweise werden beim Montmorillonit hierbei Al<sup>3+</sup>- durch Mg<sup>2+</sup>-Kationen ersetzt, hingegen beim Hectorit Mg<sup>2+</sup>- mit Li<sup>+</sup>-Kationen [2]. Die so entstandene negative Ladung der Schichten wird durch Anlagerung von Kationen in den Zwischenschichten ausgeglichen. Es können sich hierbei sowohl anorganische als auch organische Kationen und zusätzlich auch Wassermoleküle einlagern (interkalieren). Die Art der Interkalierung bestimmt letztendlich den Schichtabstand, wobei eine Aufweitung der Schichten bis zur Delamination des Stapelverbundes zu den einzelnen Plättchen führen kann.

### 2.1.2.2 Struktur

In der vorliegenden Arbeit wurde synthetisch modifiziertes Montmorillonit, benannt nach einer Tonlagerstätte bei Montmorillon in Südfrankreich, als Verstärkungstoff eingesetzt. Als Neubildung entsteht MMT vorwiegend bei der Verwitterung vulkanischer Tuffen und Aschen und kommt in Vulkangebieten unterschiedlichster Klimazonen vor. Als Umlagerungsprodukt ist MMT Bestandteil in vielen Tonen. Das Wichtigste für die MMT-Gewinnung ist hierbei das Tongestein Bentonit, welches zu 60 - 80 % aus MMT besteht.

Durch den Ionenaustauschprozess in der Oktaederschicht ( $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$ ) resultiert beim MMT eine negative Schichtladung, welche hauptsächlich durch natürlich vorkommende  $\text{Na}^+$ - sowie  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen in der Zwischenschicht kompensiert wird [57].

Wie in Abbildung 20 zu sehen, beträgt die Schichtdicke etwa 1 nm, hingegen der Schichtabstand je nach Wassergehalt bis zu 1,5 nm.



**Abbildung 20:** Struktur des Montmorillonit [43]

Hinsichtlich der verstärkenden Wirkung in nanoskaligen Verbundwerkstoffen ist eine Betrachtung der geometrischen und mechanischen Eigenschaften der Schichtsilikate notwendig. Generell liegen die Silikate im Stapelverbund vor und haben im Anlieferungszustand eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa  $10 \mu\text{m}$ . Erst wenn es durch den Verarbeitungsprozess gelingt die Stapelverbunde aufzubrechen und individuelle Schichten mit einem Aspektverhältnis von etwa 100 bis 200 (vergleichbar mit dem von Langfasern) vorliegen, kommt das hohe Verstärkungspotential zum tragen.

Da die Dicke eines Silikatplättchens experimentell nur auf etwa 1 nm abgeschätzt werden kann, wird der exakte Wert durch Betrachtung der chemischen Struktur bestimmt. Hierbei beträgt der Abstand der Mittelpunkte der äußeren Sauerstoffatome aus den Tetraederschichten etwa 0,66 nm [78]. Fornes et al. [37] addieren jeweils die van der Waals-Radien des Sauerstoffes ( $r = 0,14 \text{ nm}$ ) und berechnen somit die effektive Schichtdicke zu  $d_s = 0,94 \text{ nm}$  (vgl. Abbildung 20).

Hingegen bestimmen Manevitch et al. [68] in Molekulardynamik (MD) Simulationen den Abstand der äußeren Tetraederschichten zu  $d_s = 0,615 \text{ nm}$  sowie eine tatsächlich

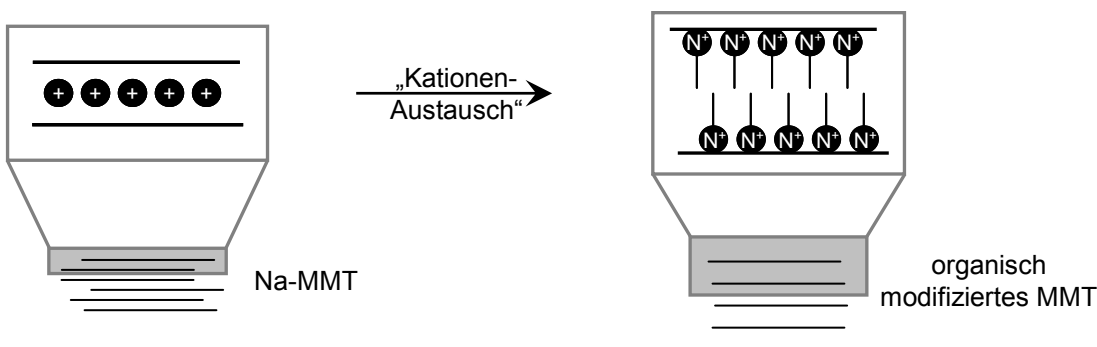
mechanisch wirkende Dicke zu  $d_s = 0,678$  nm. Darüber hinaus berechnen sie den E-Modul in der Plättchenebene zu  $E_{\text{Silikat}} \times d_s = 250 - 260$  N/m.

Suter et al. [88] verwendeten ebenfalls MD-Simulationen zur Bestimmung der mechanischen und geometrischen Eigenschaften des Silikates, jedoch deckten sie mit ihrer Methode („large-scale MD-Simulation“) einen größeren Atombereich ab. Im Vergleich zu Manevitch [68] umfasst der simulierte Bereich anstatt 288 mehr als 100.000 Atome. Eine Annäherung an die Dimension realer Silikatplättchen konnte somit verbessert werden. Hierin wird die effektive Schichtdicke mit  $d_s = 0,9$  nm und der Modul in Plättchenebene mit 230 GPa angegeben.

Im Gegensatz dazu lieferten die Kopplung von akustischer und optischer Streuungsexperimenten (Brillouin-Streuung) an Muskovit, einem MMT strukturell sehr ähnlichen Material, Modulwerte mit  $E_{\text{Silikat}} = 178$  GPa [37,69].

### 2.1.2.3 Organische Modifizierung

Im natürlich vorkommenden MMT sind die permanenten negativen Schichtladungen durch anorganische Erdalkalitionen abgesättigt. Dieser Zustand ist für die Einarbeitung in Polymere ungeeignet, da ein Eindringen der Molekülketten in die kompakte Silikatstapelverbunde schwer möglich ist. Als Abhilfe für diese chemische Unverträglichkeit werden für die kunststoffverarbeitende Industrie die Schichtsilikate organophil modifiziert. Als ein wesentliches Verfahren für diese organophile Modifizierung der Schichtsilikate hat der Kationenaustauschprozess Bedeutung erlangt. Der Kationenaustausch wird in der wässrigen Phase mit kationischen Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Tensiden durchgeführt. Als ein weiteres Verfahren ist auch die Säureaktivierung bekannt. Hierbei wird z. B. Salzsäure verwendet [79]. Wie in Abbildung 21 ersichtlich, hängen die Schichtladung und der Schichtabstand somit stark von der beim Kationenaustausch verwendeten Verbindung, deren Kettenlänge und Packungsdichte ab [96].



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung des Kationenaustauschprozesses bei der organischen Modifizierung von Na-MMT mit Alkylammoniumionen

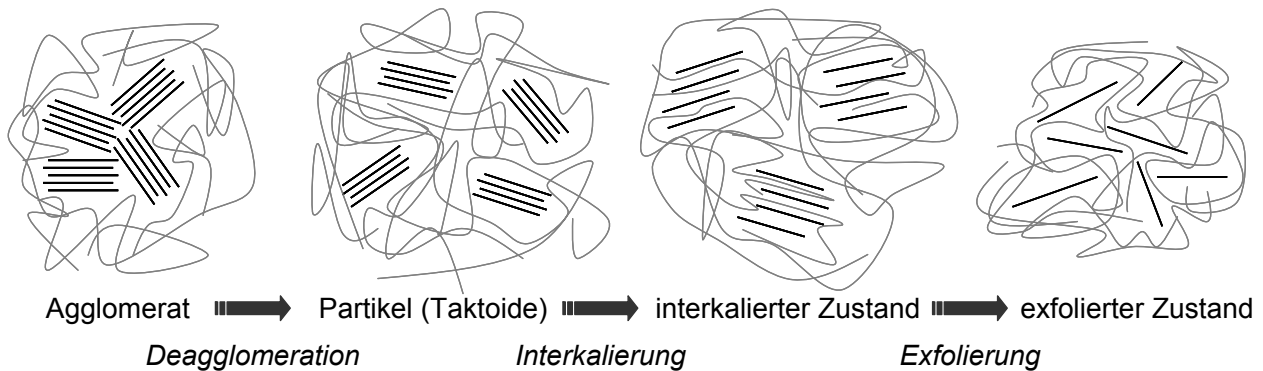
In der vorliegenden Arbeit wurden Schichtsilikate verwendet, bei denen ein Austausch der ursprünglichen anorganischen Na-Kationen mittels tertiären bzw. quartären Alkylammoniumionen erfolgte. Diese bestehen aus mindestens einer langen Alkylkette ( $C > 16$ ). Bei der Verwendung von quartären Ammoniumverbindungen wird Na-MMT in Wasser bei ca. 80 °C dispergiert und anschließend Ammoniumchlorid zugegeben.

Bei den tertiären Ammoniumverbindungen findet zuvor noch eine Protonierung durch Schwefelsäure statt. Anschließend wird das tertiäre Ammoniumhydrogensulfat ebenfalls dem im Wasser dispergierten Na-MMT zugegeben [38]. Erst nachdem die jeweiligen Reaktionsprodukte gefiltert, getrocknet sowie gemahlen wurden, können sie für eine weitere Einarbeitung im Kunststoff als organisch modifizierte Schichtsilikate verwendet werden.

#### **2.1.2.4 Schichtsilikateinarbeitung mittels Schmelzcompounding**

Aufgrund von bereits bestehender Produktionslinien ist die Einarbeitung von Schichtsilikaten in PA 6 unter Verwendung der Schmelzcompounding für die kunststoffverarbeitende Industrie von besonderem Interesse.

Schon Anfang der 90iger Jahre zeigten erste Untersuchungsergebnisse des Toyota Central Research Laboratory in Japan, dass bereits ein geringer Füllstoffanteil eines Schichtsilikates in Polyamid 6 zur erheblichen Verbesserung von mechanischen und thermischen Eigenschaften führt [93,94]. Hinsichtlich des hohen Aspektverhältnisses einzelner Silikatschichten ist die größte Herausforderung während des Compoundingprozesses die Schichtsilikatstapel aufzubrechen und möglichst homogen in der Polymermatrix zu verteilen. Die durch die Schichtsilikatmodifikation hervorgerufene Schichtaufweitung begleitend mit einer deutlichen Einflussnahme auf die Schichtladung gelten als wichtigste Faktoren für eine vollständige Delamination der Silikatstapel im Verbundwerkstoff. In Abbildung 22 ist der Vorgang während des Einarbeitungsprozesses vom Ausgangszustand des Schichtsilikates (Agglomerate) bis zum gewünschten exfolierten Endzustand im Verbundwerkstoff schematisch aufgezeigt.



**Abbildung 22:** Exfolierungsprozess des Schichtsilikates [79]

In einem ersten Schritt werden durch Scher- und Mischvorgänge im Extruder Füllstoffagglomerate zu Partikel (Taktoide) aufgebrochen und verteilt. In die organophilen Zwischenschichten diffundieren anschließend Polymerketten ein und schwächen die Anziehungskräfte der einzelnen Schichten. Unter anhaltender Schereinwirkung erfolgt die vollständige Delamination der Stapelverbunde. Die Qualität von Deagglomeration, Exfolierung sowie homogener Dispergierung des Füllstoffes im Matrixmaterial ist entscheidend für die spätere Eigenschaft des Verbundwerkstoffes.

### 2.1.3 Weichphase (Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer)

Im Allgemeinen wird die Zähigkeit ( $Z$ ) eines Werkstoffes als Arbeit, die pro Volumeneinheit ( $V$ ) zum Bruch aufgewandt werden muss, bezeichnet [28].

$$Z = \frac{1}{V} \int_{l_0}^{l_{Br}} F dl \quad (2.1)$$

( $l_{Br}$ : Länge bei Bruch,  $l_0$ : Anfangslänge)

Um die Zähigkeit von thermoplastischen Materialien zu verbessern, werden diese häufig mit elastomeren Komponenten als zweite Phase modifiziert. Durch Deformation der eingelagerten Weichphase und der resultierenden Abnahme der Spannungskonzentration erfolgt eine Unterbindung der Bruchausbreitung im Matrixmaterial. Dieser energieabsorbierende Mechanismus bewirkt eine deutliche Erhöhung der Zähigkeit, insbesondere auch bei niedrigen Temperaturen oder im unkonditionierten spritzfrischen Zustand [44,63].

Hauptinflussfaktoren für die Qualität der Zähigkeitseigenschaften eines schlagzähmodifizierten Polymerwerkstoffes sind in erster Linie die Eigenschaftsprofile von Matrixwerkstoff und weichmachender Komponente sowie deren chemischen Verträglichkeit [63]. Neben Konzentration und Geometrie wird die Zähigkeit weiterhin von der Kettenbeweg-

lichkeit der Weichphase bestimmt. Diese hängt sowohl von der chemischen und physikalischen Struktur als auch den Deformationsbedingungen (Deformationsart, Temperatur und Geschwindigkeit) [31] ab.

Für die Verbesserung der zähen Eigenschaften von Polyamiden gibt es im Wesentlichen drei Möglichkeiten [8]:

a) Blend: Polymerblends sind Polymerwerkstoffe, die aus einer polymeren Grundphase (Matrix) und einer eingelagerten, dispersen Zweitphase eines weiteren Polymers bestehen. Die Herstellung erfolgt mittels Schmelzcompoundierung wobei als zweite Phase häufig partikuläre elastomere Füllstoffe in Konzentrationen von 10 - 30 M.-% eingesetzt werden. Aufgrund dieser relativ einfachen industriellen Umsetzung gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Elastomere sowie Copolymerisate, die hierfür in Frage kommen. Tanrattanakul et al. [90] geben eine ausführliche Literaturübersicht der aktuellen Forschungstätigkeiten bezüglich dieser Materialien. Eine Übersicht der am Markt etablierten Systeme ist in Tabelle 21 im Anhang 8.1 zusammengestellt. Aufgrund verschiedenartiger Polaritäten von Füllstoff und PA 6-Matrix muss vor der Einarbeitung eine chemische Verträglichkeit der Einzelkomponenten generiert werden. Hierzu erfolgt die Aufpfropfung von Maleinsäureanhydrid (MA) auf die elastomere Weichphase. Die Reaktion der funktionellen Gruppen dieses Verträglichkeitsmachers mit den PA 6-Endgruppen ermöglicht sowohl eine feine Dispergierung als auch eine gute Füllstoff/Matrix-Haftung der Blends. Darüber hinaus sind Viskositätsverhältnis zwischen Matrix und Modifikator sowie die Prozessparameter während der Compoundierung ausschlaggebend für die Qualität des Polymerblends.

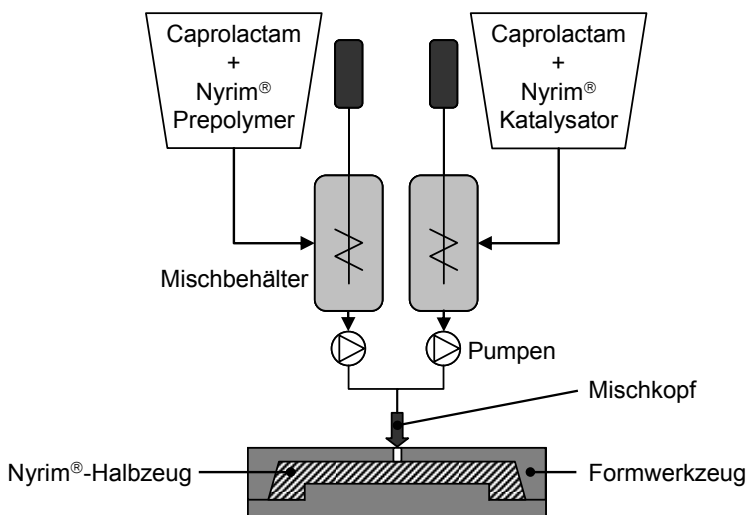
b) Heterogenes Copolymer: Während der Synthese des Polymers erfolgt der Einbau einer hochdeformierbaren, chemisch von der Hauptphase unterscheidbaren, Cophase. Das Deformationsverhalten dieser Copolymere wird nachhaltig durch die Deformationseigenschaften der Cophase bestimmt. Hierbei sind der Cophasenanteil, die Dispersion und Anlagerung in der Matrix, die Funktionalität der Cophase, mit der Fähigkeit zur Ausbildung linearer bis hin zu vernetzten Systemen, entscheidend.

c) Homogenes Copolymer: Hierbei handelt es sich um Copolymere, die durch Synthese aus verschiedenen Monomeren hervorgehen. Die Cophase ist von der chemischen Struktur baugleich zur Hauptphase und bewirkt eine Kettenverlängerung mit neuen Möglichkeiten für verringertes Kettengleiten, verstärktes Verhaken geknäulter Kettenabschnitte und verminderte Kristallisationsfähigkeit. Hierdurch wird die Dehnfähigkeit verbessert, jedoch nicht so entscheidend wie unter b).

In dieser Arbeit erfolgte die Zähigkeitsmodifizierung von PA 6 durch Einarbeitung einer zweiten polymeren Phase im Schmelzzustand (Blend nach a).

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Schlagzähmodifikatoren kam als neuartiger Ansatz ein segmentiertes Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer (heterogenes Copolymer nach b) zum Einsatz. Die Herstellung dieses Copolymers erfolgt mittels anionischer Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam mit einer endfunktionalisierten Polyether-Weichphasenkomponente. Derartige Copolymere weisen nach Tsui und Johnson [92] eine deutlich verbesserte Zähigkeit gegenüber reinem PA 6 auf und werden z. B. unter dem Handelsnamen Nyrin<sup>®</sup> [77] mit unterschiedlichen Polyetheranteilen von 10 bis 40 M.-% von der Fa. BrüggemannChemicals, Heilbronn angeboten.

Die Herstellung von Nyrin<sup>®</sup> erfolgt mittels eines RIM-Verfahrens, siehe Abbildung 23. Hierbei wird eine Lösung von einem anionischen Katalysator in Caprolactam und eine Lösung von einem dazu geeigneten Aktivator (endfunktionalisierte Weichphasenkomponente, Prepolymer) in Caprolactam bei 140 - 170 °C vermischt. Die Wahl des Katalysators und des Prepolymers bestimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit. Im Allgemeinen ist die Umsetzung vom Monomer zum Polymer im PA 6-Gussverfahren in 5 bis 20 Minuten zu > 98 % beendet. Für den Einsatz als Weichphase während der Compoundierung erfolgte die Zerkleinerung der Nyrin<sup>®</sup>-Platten in einer Mühle unter flüssigem Stickstoff.

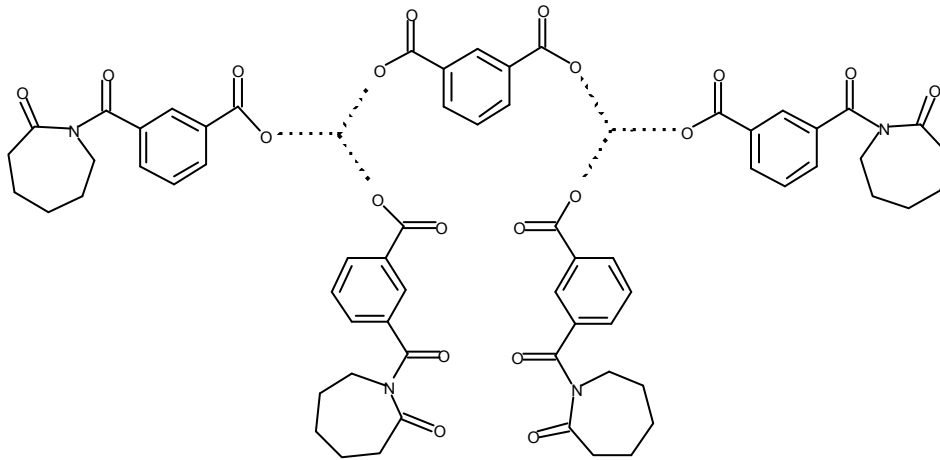


**Abbildung 23:** Herstellung von Nyrin<sup>®</sup> mittels RIM-Verfahren

### 2.1.3.1 Synthese

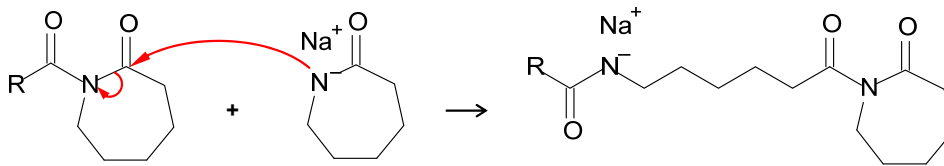
Nyrin<sup>®</sup> wird durch eine anionische Polymerisation des  $\epsilon$ -Caprolactams hergestellt (vgl. Kapitel 2.1.1.1). Hierbei stellt das elastomere Prepolymer P1.30 mit einer Molmasse von

etwa 10.000 g/mol die Weichphase dar. Bei diesem Prepolymer handelt es sich um ein Polyethertriol, dessen molekulare Struktur in Abbildung 24 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 24:** Molekulare Struktur des Prepolymers P1.30

Das Prepolymer übernimmt die Rolle als Aktivator in der anionischen Polymerisation des Caprolactams. Wie in Abbildung 25 zu sehen, greift das Lactamanion die Carbonylgruppe des Prepolymers an.



**Abbildung 25:** Prepolymer P1.30 als Aktivator bei der anionischen Polymerisation von Nyrin®

Durch anionische Polymerisation aus den Aktivatorgruppen des Prepolymers wird ein Polyamid 6/Polyether-Blockcopolymer entsprechend Abbildung 26 gebildet, dessen endfunktionalisierte Gruppen aus der Weichphasenkomponente bestehen [41, 62].



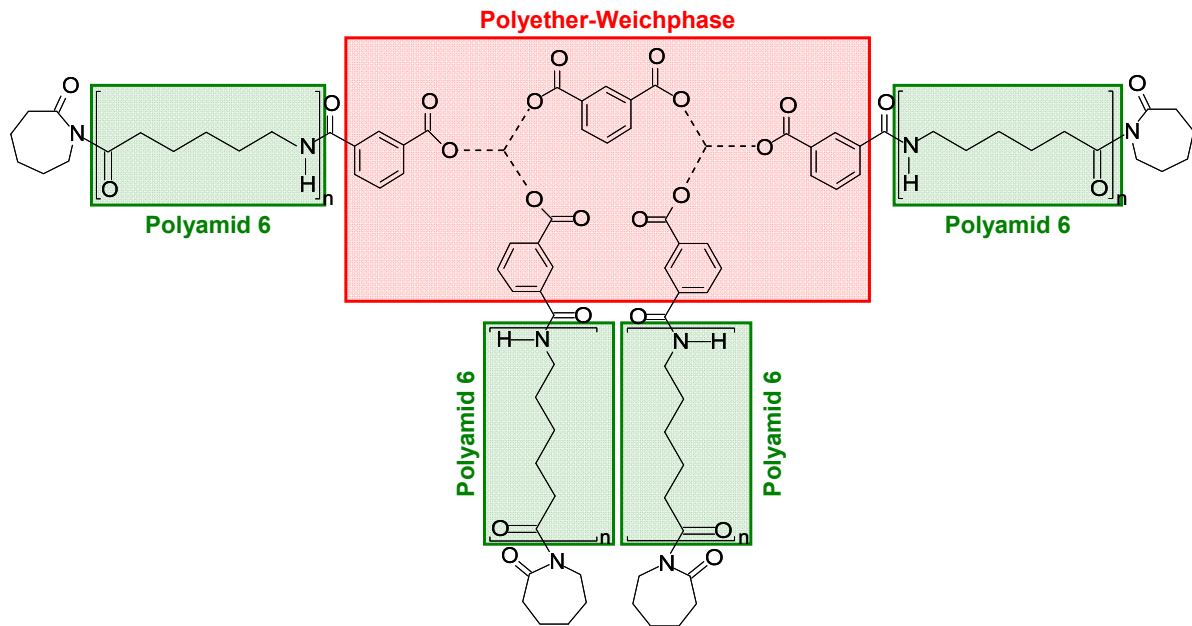


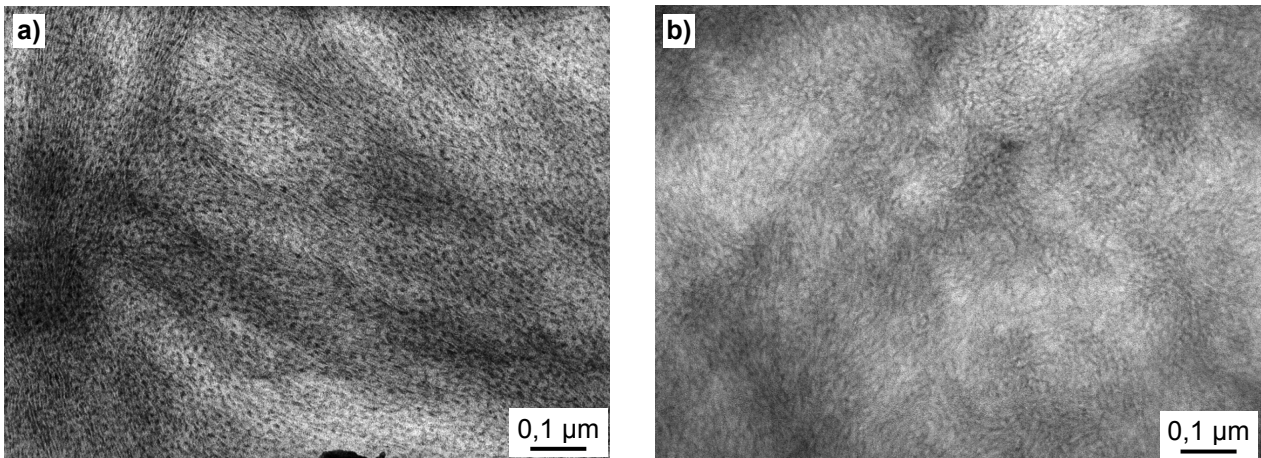
Abbildung 26: Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer (Nyrin<sup>®</sup>)

### 2.1.3.2 Struktur

Der strukturelle Aufbau der Polyamid 6/Polyether-Blockcopolymeren ist durch eine alternierende Anordnung der Polyamid 6- bzw. elastomeren Kettenabschnitte gekennzeichnet.

Die Verzweigung in der Polyether-Weichphase bestimmt die räumliche Anordnung der PA 6- bzw. Polyetherketten und resultiert in einer dispergierten nanoskaligen Weichphase innerhalb des Blockcopolymeren. Die Morphologie wird hierbei im Wesentlichen vom Prepolymer (Weichphase) und im geringeren Maße auch von den Herstellungsbedingungen definiert. Abhängig vom Polyether-Anteil bzw. des Verhältnisses zwischen Prepolymer und Caprolactam werden die Kettenlänge der Polyether-Phase, deren mittlere Funktionalität sowie die PA 6-Kettenlänge bestimmt [77]. Ferner beeinflusst die nicht kristallisierfähige Polyether-Weichphase die Kristallisation und molekulare Beweglichkeit der PA 6-Phase und trägt entscheidend zur Morphologieausbildung des PA 6/Polyether-Blockcopolymeren bei [42].

Bis zu einem Prepolymer-Anteil von etwa 20 M.-% liegt eine fein verteilte etwa 10 bis 20 nm große partikuläre Polyether-Phase innerhalb des Blockcopolymeren vor. Hingegen bildet sich bei höheren Anteilen, etwa ab 30 M.-%, die Polyether-Phase zu einer Netzwerkstruktur aus. Am Beispiel eines Nyrin<sup>®</sup> 1000 (10 M.-% Polyether) und eines Nyrin<sup>®</sup> 4000 (40 M.-% Polyether) sind in Abbildung 27 diese grundlegenden Unterschiede in der Strukturausbildung des Blockcopolymeren dargestellt.



**Abbildung 27:** TEM-Aufnahmen der Blockcopolymeren, a) 10 M.-%; b) 40 M.-% Polyether

Im Blockcopolymer bewirkt die Polyamid 6-Phase die große Festigkeit und Steifigkeit sowie den hohen Schmelzpunkt. Die Elastomerphase ist verantwortlich für die große Schlagzähigkeit und Flexibilität [92]. Durch Veränderung des Weichphaseanteils entstehen Werkstoffe von einem harten bis zu einem elastischen Materialverhalten.

## 2.2 Verarbeitungstechnik

Vor jedem Verarbeitungsschritt erfolgte die Trocknung der Materialien in einem Vakuumofen bei 80 °C für mindestens 24 h.

### 2.2.1 Extrusion

Die Compoundierung der Materialien erfolgte unter Verwendung eines gleichläufigen Zweischnellenextruders ZSK 26 der Firma Coperion. Die Schnecke hatte einen Durchmesser von  $D = 26$  mm und eine Prozesslänge von  $L = 1040$  mm ( $L/D = 40$ ). Der Gesamtdurchsatz betrug 10 kg/h bei einer maximalen Zylindertemperatur von 260 °C und einer Variation der Schneckendrehzahl zwischen 100 und 250 1/min. Die Dosierung der Materialien erfolgte mittels gravimetrischen Dosierern der Firma Scholz. Zur Entfernung jeglicher gasförmiger Reaktionsprodukte, welche aus dem Materialsystem freigesetzt werden, wurde eine Vakuumentgasung installiert. Der extrudierte Polymerstrang wurde in einem Wasserbad abgekühlt und anschließend granuliert.

Nachfolgend sind die wichtigsten Prozessparameter des Compoundierprozesses dargestellt.

### Dosierposition des Füllstoffes

Generell kann die Dosierung der Füllstoffe simultan mit dem noch nicht aufgeschmolzenen Matrixmaterial im Haupteinzug erfolgen. Im Gegenteil dazu ist die Dosierung über einen Seitenstromförderer im Bereich des 4. Zylinders möglich. Diese zum Extruder senkrecht stehende Fördereinrichtung besteht aus einer weiteren kleinen Doppelschnecke und ermöglicht die Einbringung des Füllstoffes in das bereits plastifizierte Polymer.

### Schneckendrehzahl

Je höher die Schneckendrehzahl, desto größer ist der spezifische mechanische Energieeintrag  $P_s$  [60] und somit die resultierende Temperaturbelastung der Polymer-schmelze.

$$P_s = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot M_D}{\dot{m}} \quad (2.2)$$

Darin ist  $n$  die Schneckendrehzahl,  $M_D$  das Drehmoment an der Schneckenwelle sowie  $\dot{m}$  der Gesamtdurchsatz.

Demgegenüber gibt der Polymerdurchsatz die minimale Schneckendrehzahl vor. Ist diese zu gering besteht die Gefahr, dass das zudosierte Polymer nicht mehr vollständig vom Extruder eingezogen wird. Mit steigender Schneckendrehzahl kann also auch ein höherer Durchsatz realisiert werden.

### Gesamtdurchsatz

Wie in Gleichung (2.2) ersichtlich, trägt auch der Durchsatz zum spezifischen Energieeintrag bei. Je geringer der Durchsatz, desto höher die Temperaturbelastung der Schmelze. Darüber hinaus bestimmt der Durchsatz die mittlere Verweilzeit des Polymers im Extruder. Hierbei nimmt die Verweilzeit mit der Erhöhung des Durchsatzes ab [81].

Die untere Grenze wird von der minimal möglichen Dosiermenge des Schichtsilikates (unterer Arbeitspunkt des Pulverdosierers) eingegrenzt. Die Festlegung der oberen Grenze erfolgte hingegen nicht aus prozesstechnischen Gründen, vielmehr war hier ein möglichst wirtschaftlicher Einsatz der Materialien ausschlaggebend.

### Schneckenengeometrie

Durch Variation der Schneckenelemente sowie deren unterschiedlichen Anordnung kann die Scher- sowie Mischwirkung der Schnecke eingestellt werden. Da eine quantitative Beurteilung der Schneckenengeometrie jedoch sehr schwer möglich ist, wurden die Schneckenkonzepte qualitativ bezüglich deren Scherwirkung in leichte, mittlere und

starke Scherwirkung eingeteilt. Starke Scherwirkung erfolgt durch den Einsatz von breiten Knetblöcken (KB X/5/24, KB X/5/36) sowie rückfördernden Elementen. Hingegen werden Zahnelemente (TME-Elemente) oder schmale Knetblöcke (KB X/5/12) zur Erzielung einer hohen Mischwirkung verwendet.

### **Zylindertemperatur**

Der Zylinder des Extruders ist in 11 Zonen mit individuell einstellbaren Heizpatronen aufgeteilt. Es ist somit möglich die Prozesszonen der Schnecke mit einem entsprechenden Temperaturverlauf zu unterstützen. In der Aufschmelzzone wird dem Prozess gezielt mehr Energie zugeführt. Hingegen kann im weiteren Verlauf bei einzelnen Zylinderzonen eine Kühlwirkung realisiert werden, um einem möglichen Polymerabbau entgegen zu wirken.

#### **2.2.2 Spritzgießen**

Unter Verwendung einer Spritzgießmaschine 220 M der Firma Arburg erfolgte die Herstellung von Probekörpern mit einer maximalen Zylindertemperatur von 265 °C, einer Werkzeugtemperatur von 80 °C und einem maximalen Spritzdruck von 1800 bar. Durch das verwendete Spritzgießwerkzeug konnte gleichzeitig ein Zugstab nach DIN EN ISO 527-2 (Typ 1B) [24] sowie ein Prüfkörper für Schlagzähigkeitsuntersuchungen nach DIN EN ISO 180 [21] hergestellt werden.

## **2.3 Charakterisierungsmethoden und Messbedingungen**

### **2.3.1 Mechanische und thermische Untersuchungen**

Alle mechanischen Prüfungen fanden im Normalklima bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit nach DIN EN ISO 291 statt [22]. Vor jeder Prüfung wurden die Probekörper im Vakuumofen bei 80 °C für 48 h getempert. Dies bewirkt sowohl den Abbau von inneren Spannungen im Probekörper als auch eine Homogenisierung der Kristallstruktur [70].

### **Zugversuch**

Der Zugversuch dient zur Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihres Steifigkeits- und Festigkeitsverhaltens. Ausgewertet wurden neben dem E-Modul die Streckspannung, die Bruchdehnung und die vom Probekörper aufgenommene Arbeit bis zum Bruch.

Die Bruchdehnung liegt bei zähen Polymeren oberhalb der im Einsatz zulässigen Verformungen. Unter Berücksichtigung der einwirkenden Last kann ihr Wert jedoch für die Bewertung zäher Materialeigenschaften eines Werkstoffes herangezogen werden. Bezüglich der Bruchdehnungswerte kommt es insbesondere durch Füllstoffeinschlüsse zu Inhomogenitäten im Probekörper. Tendenziell nehmen hierdurch statistisch verteilte Schwach- bzw. Fehlstellen im Probekörper zu, was zu einer höheren statistischen Streuung der Messwerte führt [70].

Die Ausführung der Versuche erfolgte mittels einer Zwick 1476 Universalprüfmaschine, ausgestattet mit einem automatischen Wegaufnehmer (Multisens) und einer 10 kN Kraftmessdose nach DIN EN ISO 527-1 [23].

Bei einer Ausgangsmesslänge der Probe von  $l_0 = 50$  mm betrug für die Bestimmung des E-Moduls im Bereich von 0,05 - 0,25 % Dehnung die Traversengeschwindigkeit 1 mm/min. Anschließend wurde für den restlichen Versuch die Geschwindigkeit auf 50 mm/min erhöht. Für jede Kennwertermittlung kamen 5 Probekörper zum Einsatz.

### **Schlagzähigkeitsprüfung nach Izod**

Im Gegensatz zum Zugversuch wird bei der Schlagzähigkeitsprüfung der entsprechende Probekörper schlagartig belastet. Dabei wird das Arbeitsaufnahmevermögen des Prüfkörpers ermittelt. Die Ausführung der Versuche erfolgte nach DIN EN ISO 180 [21] an spritzgegossenen Probekörpern. Abhängig von den schlagzähen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe, ist es gegebenenfalls notwendig die Probekörper mit einer definierten Schwachstelle zu versehen. Darüber hinaus wird der Energieeintrag durch das Gewicht des Schlaghammers gesteuert. Um einheitliche Messergebnisse zu erhalten, wurden alle Proben nach Form A gekerbt.

Die Durchführung der Schlagzähigkeitsprüfungen erfolgte durch ein Zwick Z5 Pendelschlagwerk. Je nach Zähigkeit der Proben kamen die Schlaghämmer mit 0,5 J, 1 J, 4 J sowie 7,5 J zum Einsatz. Die Belastung der Proben erfolgte schmalseitig. Die Anzahl der Probekörper betrug 5 Stück.

### **Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)**

Die DMA dient der Ermittlung von elastischem und viskosem Materialverhalten in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit sowie der Temperatur. Messbar sind hierbei die Eigenschaften des Polymers vom Tieftemperaturbereich bis kurz unterhalb der Schmelztemperatur.

In dieser Arbeit kam das Torsionspendelverfahren nach DIN EN ISO 6721-2 [25] an spritzgegossenen Probekörpern zum Einsatz.

Bei einer geringen Belastung im linear-elastischen Bereich wird eine Probe mit einer oszillierenden Schwingung beaufschlagt. Simultan erfolgt die Messung der zeitlichen Verzögerung des durch die Probe übertragenen Moments.

Ermittelt werden der Speicherschubmodul  $G'$  und Verlustschubmodul  $G''$  in Abhängigkeit von der Frequenz und der Temperatur. Weiterhin resultiert der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$  als Quotient der beiden Messwerte. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf das viskoelastische Materialverhalten und Übergangsbereiche.

Die Durchführung der DMA erfolgte an einem Torsions-Rheometer, Typ Rheometrics RDS-II, in einem Temperaturbereich von -100 bis 200 °C. Die Generierung der einzelnen Messpunkte erfolgte in 5 K Schritten, wobei nach jeder Temperaturerhöhung diese für eine Minute isotherm gehalten wurde. Als Proben dienten die parallelen Bereiche der Zugstäbe (vgl. Zugversuch) mit einer Länge von 50 mm. Die Messung erfolgte mit einer Torsions-Deformation von 0,15 % bei einer Frequenz von 1 Hz.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Die DSC gehört zu den Messverfahren der thermischen Analyse, mit deren Hilfe der aufgenommene bzw. abgegebene Wärmestrom (Enthalpieänderung) bei Aufheizung oder Abkühlung einer Probe gemessen wird. Daraus lassen sich Umwandlungstemperaturen, Kristallinitätsgrad sowie Wärmekapazität von Polymeren bestimmen. Hierzu werden zwei Probentiegel in einem Ofen einem gemeinsamen Temperaturprogramm unterworfen. Ein Tiegel ist mit Probenmaterial gefüllt, der Andere dient leer als Referenzprobe. Durch die Messung der Temperaturdifferenz beider Proben wird der Wärmestrom vom Ofen in die Probe bestimmt. Diese wird durch chemische oder physikalische Änderungen hervorgerufen [26, 29].

Der erste Aufheizzyklus dient der Analyse der thermischen Vorgeschichte des Materials. Nach definierter Abkühlung gibt der zweite Aufheizzyklus Auskunft über Materialkennwerte. Folgende Messwerte wurden nach DIN EN ISO 11357-1 [26] für die DSC Auswertung herangezogen:

Die Schmelztemperatur ( $T_{pm}$ ) wird anhand des Schmelzpeaks ausgewertet. Sie stellt die Temperatur dar, bei der die meisten Kristallite bereits aufgeschmolzen sind.

Die Kristallisations-Onsettemperatur ( $T_{oc}$ ) charakterisiert den Kristallisationsbeginn beim Abkühlen aus dem Schmelzzustand unter Berücksichtigung der Abkühlgeschwindigkeit.

Die Kristallisations-Peaktemperatur ( $T_{pc}$ ) wird anhand des Kristallisationspeaks ausgewertet. Bei dieser Temperatur ist die Kristallisationsgeschwindigkeit maximal.

Die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) gibt die für das Aufschmelzen der kristallinen Phase benötigte Wärmemenge wider. Aus ihr kann mit Hilfe eines Literaturwertes für 100 % kristallines Probenmaterial der massebezogene Kristallinitätsgrad der gemessenen Probe berechnet werden.

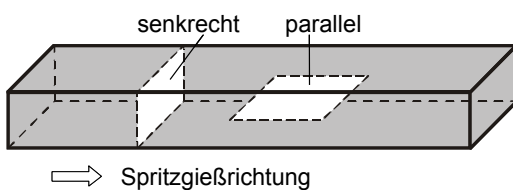
Die Ermittlung des Kristallinitätsgrades erfolgte unter Verwendung der Gleichung (2.3). Hierin ist  $\phi$  der massebezogene Anteil des Füllstoffes und  $\Delta H_m^c$  die Schmelzenthalpie von 100 % kristallinen PA 6 ( $\Delta H_m^c = 188,4 \text{ J/g [100]}$ ).

$$\chi_{\text{DSC}} = \frac{\Delta H_m}{(1 - \phi) \cdot \Delta H_m^c} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Für die Versuche wurde ein Mettler Toledo DSC 821 verwendet. Die Probenmassen betragen 6,4 mg bis 9,6 mg. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 10 K/min.

### 2.3.2 Mikroskopische Untersuchungen

Abbildung 28 zeigt die Probenentnahme für Strukturuntersuchungen aus dem Mittenbereich eines Zugstabes. Die Entnahme der Probekörper erfolgte sowohl parallel als auch senkrecht zur Fließrichtung der Polymerschmelze.



**Abbildung 28:** Probekörperentnahme aus dem Mittenbereich des Zugstabes

#### Lichtmikroskopie (LM)

Mit Hilfe der LM kann die Existenz und Verteilung von Schichtsilikatagglomeraten und -taktoiden der nanoskaligen Verbundwerkstoffe im mikroskaligen Bereich nachgewiesen werden. Die Morphologiebetrachtung erfolgte an Dünnschnitten im Durchlichtmodus.

Für die Versuche wurde ein Mikroskop der Firma Leica (DM RXP) mit einem CCD Digitalkameraaufsatz (Leica DC200) verwendet. Probekörper mit einer Dicke von etwa  $5 \mu\text{m}$  wurden mit einem Mikrotom (Polycut E, Reichert-Jung) parallel zur Spritzgießrichtung aus den Zugstäben hergestellt.

#### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit TEM-Untersuchungen können Strukturen im nanoskaligen Bereich sichtbar gemacht werden.

Zur Analyse der kristallinen Struktur erfolgte die Kontrastierung der Probekörper mit Ruthenium (IV)-oxid  $\text{RuO}_4$ , welches sich in die amorphen Bereiche der Probe einlagert. Durch diese lokale Dichteerhöhung wird ein den Probekörper durchdringender Elektronenstrahl gestreut. An kristallinen Bereichen mit niedriger Dichte ist die Streuung geringer. Sie erscheinen in der Aufnahme hell. An amorphen Bereichen mit hoher Dichte ist die Streuung groß, sie erscheinen dunkel.

Die Anfertigung von Ultradünnschnitten mit 80 bis 100 nm erfolgten mit einem Ultramikrotom Reichert-Jung, Ultracut E/FC4D, unter Kryobedingungen.

Die Versuche wurden mit einem Zeiss EM-10 unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt.

### **Kraftfeldmikroskopie (AFM)**

Mittels AFM können Oberflächeneigenschaften eines Probekörpers abgebildet werden. Hierzu wird eine scharfe Spitze an einem Biegebalken (Cantilever) in einem geringen Abstand mit einem definierten Raster über die Probenoberfläche geführt. Aufgrund unterschiedlicher Potentiale treten zwischen Probe und Spitze Wechselwirkungen auf, die eine Auslenkung des Cantilevers bewirken. Diese Verbiegung kann durch kapazitive oder optische Sensoren gemessen werden und ist ein Maß für die zwischen Probenoberfläche und Spitze wirkenden atomaren Kräfte.

Aus einer Serie von aneinander gereihten Scan-Linien lässt sich eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugen. Die Auflösung der gescannten Fläche beträgt etwa 50 nm. AFM-Aufnahmen erfolgten mit einem Explorer-System von TopoMetrix (ATOS). Im non-contact-Mode wurde der Cantilever in einem Abstand zwischen 10 und 100 nm über die Probenoberfläche geführt. Als Proben dienten die mit einem Ultramikrotom unter Kryobedingungen senkrecht zur Fließrichtung überschrittenen Oberflächen.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Mit Hilfe der REM können Oberflächen von Polymeren untersucht werden. Das maximale Auflösungsvermögen liegt etwa im Bereich von 5 bis 20 nm.

Die Untersuchungen fanden an Bruchflächen von Zugstäben sowie Schlagzähigkeitsproben statt. Die zu untersuchenden Oberflächen wurden mit Gold besputtert (EMSCOPE SC 500). Die Bilderzeugung erfolgte mittels eines Rasterelektronenmikroskops Jeol JSM 6300 F bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV unter einem Kippwinkel von  $30^\circ$  im Hochvakuum.



### 2.3.3 Scherrheologische Untersuchungen

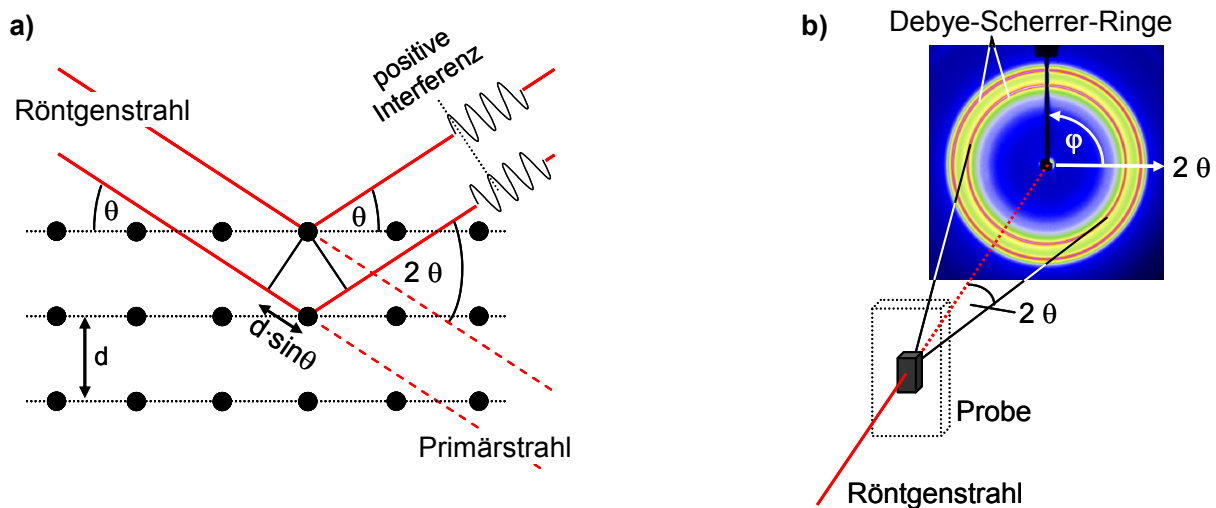
Kunststoffschmelzen weisen ein strukturviskoses Fließverhalten auf. Die Schmelzviskosität ist hierbei ein Maß für das Fließverhalten von Polymerschmelzen bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur in Abhängigkeit der Frequenz. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit oder Temperatur nimmt die Viskosität ab. Zur Messung der viskoelastischen Schmelzeigenschaften mit einem Rotationsrheometer befindet sich eine Polymerschmelze zwischen zwei parallelen Platten. Durch die Aufbringung einer schwingenden Torsionsbeanspruchung an einer Platte kann an der anderen Platte der zeitliche Verlauf des übertragenen Moments gemessen werden [18]. Die Messungen wurden an einem Dynamic Stress Rheometer (DSR-200) von Rheometrics Scientific bei einer Temperatur von 250 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Verwendet wurde ein Platte-Platte-Aufbau mit einem Scheibendurchmesser von 25 mm und einem Plattenabstand von 1 mm. Die Messung erfolgte unter Verwendung einer konstanten Schubspannungsamplitude von 1 kPa über einen Frequenzbereich von 0,1 bis 100 Hz.

### 2.3.4 Röntgenweitwinkelbeugung (WAXD)

Die Struktur kristallisationsfähiger Polymere kann anhand von WAXD-Experimenten untersucht werden. Die Beugung der Röntgenstrahlen an den regelmäßig angeordneten Atomen (Kristallebenen) eines Kristallgitters wird mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (2.4) beschrieben. Hierin ist  $\theta$  der Einfallswinkel,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand,  $n$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.4)$$

Bei der WAXD-Messung erfolgt die Visualisierung des entstehenden Beugungsmuster auf einem Detektor. Wie Abbildung 29 a zeigt, führt die Beugung der Röntgenstrahlung an zwei benachbarten Ebenen zu einem Gangunterschied von  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ . Wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ausmacht, kommt es zu einer positiven Interferenz. Diese wird in Form von Intensitätsmaxima (Reflexe) auf dem Detektor sichtbar.



**Abbildung 29:** a) Braggsche Beugung, b) Entstehung von Debye-Scherrer-Ringen

Bei Materialien mit isotropen Strukturen bilden sich kreisrunde Reflexe um den Primärstrahl aus, die sog. Debye-Scherrer-Ringe (Abbildung 29 b). Mit Hilfe der Braggschen Gleichung (2.4) können die Beugungswinkel  $2\theta$  unter Berücksichtigung der eingesetzten Wellenlänge  $\lambda$  den jeweiligen Netzebenenabständen zugeordnet werden.

Im Gegensatz dazu kommt es bei anisotropen Strukturen zu einer Verteilung der Beugungsintensitäten in so genannten Sichel. Aus der Sichelgröße können Rückschlüsse auf den Orientierungsgrad der entsprechenden Netzebenen erfolgen [101].

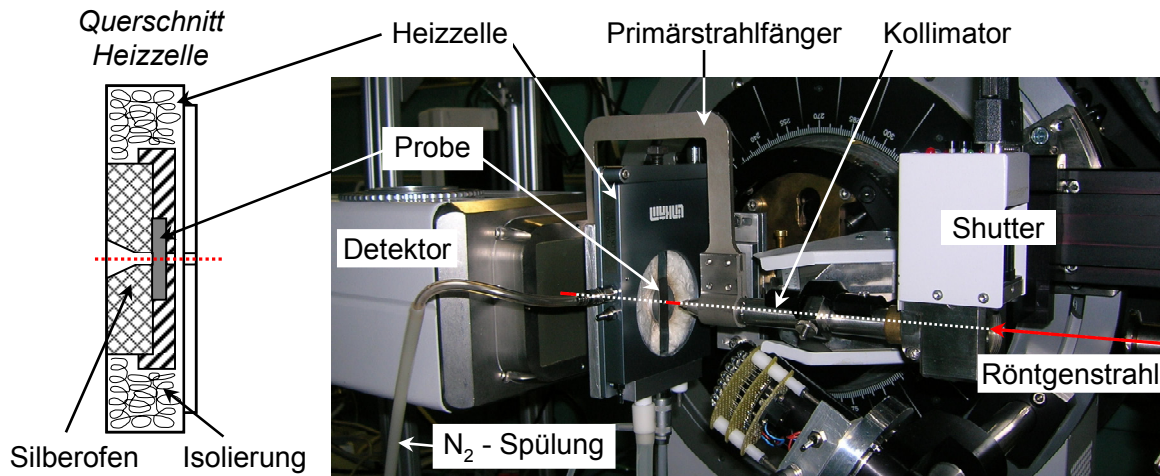
Die Analyse der Beugungsbilder erfolgte mit der Software FIT2D, Version 12.077 [46]. Für die Bestimmung der vorhandenen Kristallmodifikationen wurde die azimuthale Intensitätsverteilung über  $\varphi = 360^\circ$  integriert (Abbildung 29 b). Das Ergebnis ist die Intensitätsverteilung über den Winkel  $2\theta$ .

### Versuchsaufbau

WAXD-Messungen wurden an der SCD-Beamline der Synchrotron-Strahlungsquelle ANKA in Karlsruhe durchgeführt. Im Vergleich zu Labor-Röntgengeräten weisen Synchrotronstrahlungsquellen eine wesentlich höhere Intensität auf. Damit ist es möglich, bei Kristallisationsexperimenten mit sehr kurzen Messzeiten auch schwache Effekte noch eindeutig nachzuweisen. Ferner ergeben die kleine Quellgröße der Synchrotronstrahlung und ihre geringe Divergenz eine extrem hohe Brillanz. Die so mögliche Fokussierung der Strahlung, im Extremfall auf wenige Mikrometer, erlaubt die Untersuchung kleinster Proben oder Messungen mit höchster Ortsauflösung.

Die Experimente wurden mit einer Wellenlänge von 0,1 nm durchgeführt. Die Erzeugung eines gebündelten parallelen Strahlenverlaufes erfolgte durch einen Kollimator mit dem Querschnitt  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ . Für die Kristallisationsexperimente wurde ein modifizierter

Linkam Heizztisch an den Goniometer eines Bruker AXS D8 Diffraktometer montiert (vgl. Abbildung 30). Die Kalibrierung des Proben-Detektor-Abstandes erfolgte durch einen LaB<sub>6</sub> Standard zu 80,5 mm.



**Abbildung 30:** Versuchsaufbau ANKA

Durch Kombination der verwendeten Synchrotronstrahlungsquelle mit einer Heizzischapparatur konnten „in situ“-Analysen des Kristallisationsverhaltens aus der Schmelze durchgeführt werden. Die Kristallisationsexperimente erfolgten mit den Kühlraten 10 K/min und 100 K/min nach einer Haltezeit von 3 min bei 260 °C unter Stickstoffatmosphäre. Die Datenaufzeichnung erfolgte je nach Kühlrate alle 10 bzw. 2 Sekunden.

### Bestimmung der Kristallmodifikationen von PA 6 mittels WAXD

Wie in Abbildung 31 zu sehen, kann mittels WAXD-Experimenten die kristalline Struktur von PA 6 analysiert werden. Die  $\alpha$ -Modifikation ist gekennzeichnet durch die zwei charakteristischen Beugungsreflexe  $(200)_\alpha$  und  $(002/202)_\alpha$ . Der Reflex  $(200)_\alpha$  beschreibt hierbei die regelmäßige Struktur der durch Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülketten entlang der (b-a)-Ebene. Diese entstehen durch eine Parallelanordnung der Ketten beim Abkühlen aus der Schmelze (vgl. Kapitel 2.1.1.3). Bei Fortschritt der Unterkühlung stellt sich für diese Rostebenen über die schwächeren van der Waals-Bindungen ein regelmäßiger Abstand ein, der in der Reflexlage  $(002/202)_\alpha$  sichtbar ist.

Die  $\gamma$ -Modifikation von PA 6 wird anhand der kristallinen Beugungsreflexe  $(001)_\gamma$  und  $(020)_\gamma$  charakterisiert. Der Reflex  $(001)_\gamma$  stellt dabei wiederum die regelmäßige Anordnung der Molekülketten durch die H-Bindungen dar. Bei hoher Orientierung tritt zudem der Reflex  $(020)_\gamma$  auf. Der Reflex  $(001)_\gamma$  der  $\gamma$ -Form liegt genau zwischen den zwei Reflexen  $(200)_\alpha$  bzw.  $(002/202)_\alpha$  der  $\alpha$ -Modifikation [51, 98].

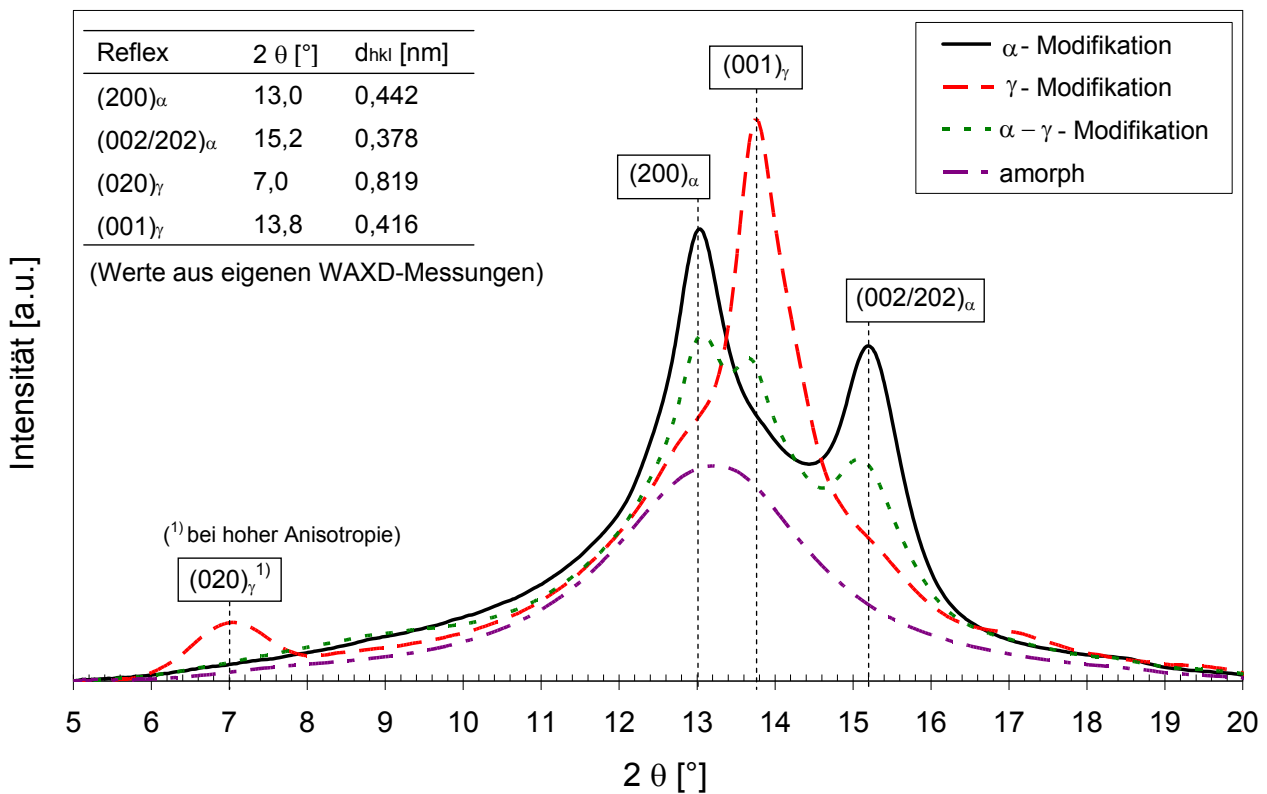


Abbildung 31: WAXD-Beugungsbilder kristalliner PA 6 Strukturen

### Strukturbestimmung des Schichtsilikates mittels WAXD

In Abbildung 32 sind die Beugungsmuster der Ausgangsmaterialien aus WAXD-Messungen dargestellt. Der durch den regelmäßig parallelen Schichtaufbau hervorgerufene (001)-Basalreflex lässt eine genaue Aussage zum Schichtabstand  $d_{001}$  der Ausgangsmaterialien zu. Durch zunehmende Interkalierung des MMT's in der Polymermatrix verschieben sich die Werte des Basalreflexes zu kleineren Winkeln wobei gleichzeitig deren Intensität abnimmt. Das vollständige Verschwinden des Reflexes dient somit als Nachweis einer vollständigen Exfolierung der Schichtsilikate. Hingegen wird die regelmäßige Struktur des TOT-Aufbaus in der Ebene („in-plane“) eines Silikatplättchens durch den Reflex  $(020/110)_{\text{MMT}}$  widerspiegelt [10]. Eine zweidimensionale Auflösung der Silikatorientierung ist somit gegeben.

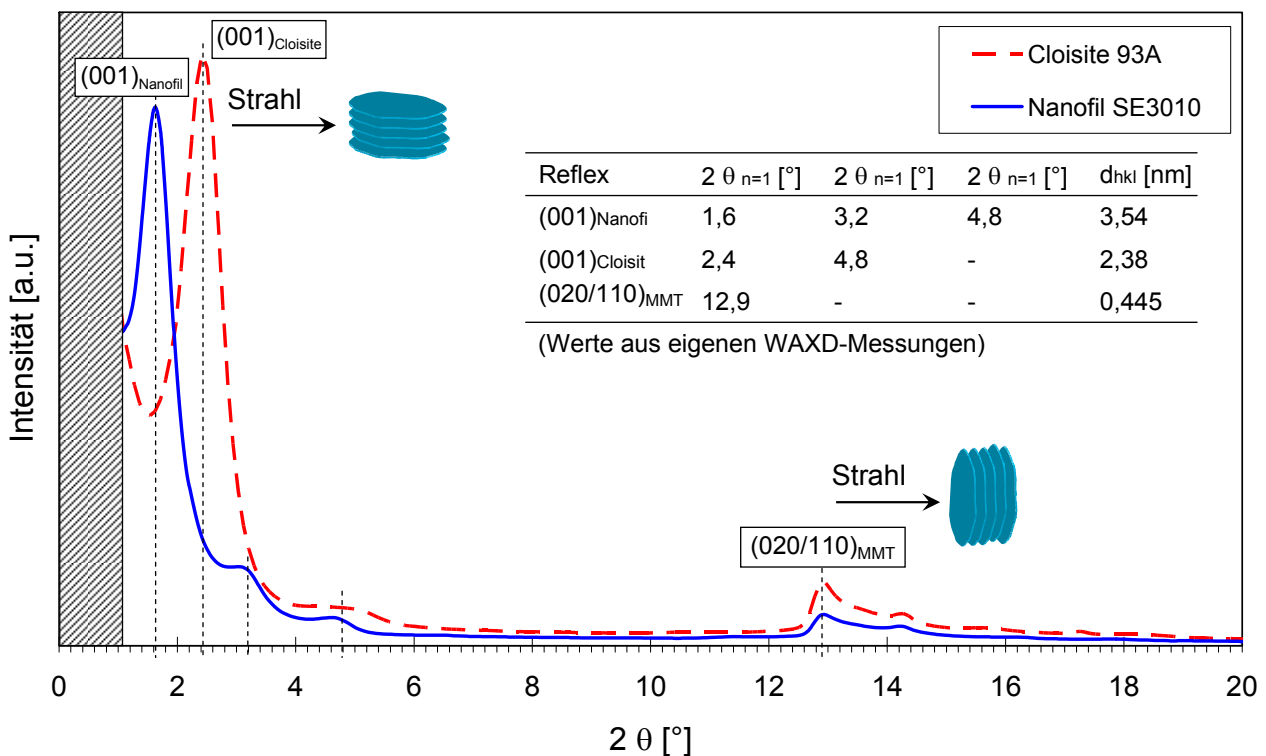


Abbildung 32: Grundcharakterisierung der Schichtsilikate mittels WAXD

## 2.4 Simulationsmodelle für Faserverbundwerkstoffe

Im folgenden Kapitel werden die in der Literatur etablierten und in der Anwendung am gebräuchlichsten analytischen Modelle zur Simulation der mechanischen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen nach Halpin-Tsai und Tandon-Weng näher beschrieben sowie deren analytischen Gleichungen zur Berechnung diskutiert.

### 2.4.1 Das Halpin-Tsai-Modell

Halpin und Tsai entwickelten ein einfaches Modell zur Beschreibung und Berechnung der mechanischen Eigenschaften von faserverstärkten Verbundwerkstoffen. Auf Grundlage der Arbeiten von Hill [49, 50] und Hermans [47] konnten analytische Gleichungen hergeleitet werden, die unabhängig der Faserform gültig sind und aufgrund ihres einfachen Aufbaus häufig in der Industrie Anwendung finden. Halpin und Kardos [45] fassten diese Erkenntnisse nochmals zusammen.

Das Modell geht von einem mit Matrix ummantelten Einschluss aus. Weiter wird angenommen, dass diese Einheit wiederum in eine makroskopisch nicht zu unterscheidende Verbundwerkstoffhülle eingelagert ist.

Für den E-Modul bei diskontinuierlicher, zylindrischer Faserverstärkung lautet die allgemeine explizite Form der Halpin-Tsai Gleichung:

$$\frac{\bar{E}}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.5)$$

mit dem Koeffizienten  $\eta$ :

$$\eta = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + \zeta} \quad (2.6)$$

Dabei ist:

- $\bar{E}$  der Modul des Verbundwerkstoffes,  $E_{11}$  oder  $E_{22}$
- $E_f$  der E-Modul der Faser
- $E_m$  der E-Modul des Matrixmaterials
- $\phi_f$  der Volumenanteil des Verstärkungsmaterials
- $\zeta$  ein semi-empirischer Geometriefaktor, der für Kurzfaserverbunde mit Hilfe des Aspektverhältnisses  $\alpha$  bestimmt wird:

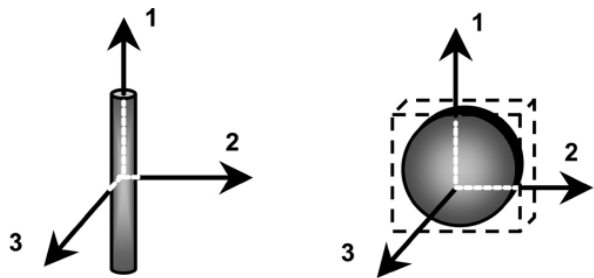
$$\zeta_{E_{11}} = 2 \cdot (\alpha) \quad (2.7)$$

$$\zeta_{E_{22}} = 2 \quad (2.8)$$

Die Gleichung von Halpin-Tsai hat damit folgende Eingabeparameter, welche es zu bestimmen gilt:

- E-Modul des Matrixmaterials  $E_m$
- E-Modul des Verstärkungsmaterials  $E_f$  (Fasern, Partikel...)
- Aspektverhältnis  $\alpha$  bzw. semi-empirischer Faktor des Verstärkungsmaterials  $\zeta$
- Volumenanteil des Verstärkungsmaterials  $\phi_f$

Das Halpin-Tsai-Modell unterscheidet jedoch nicht zwischen Partikelformen, sondern in die Berechnungen geht lediglich das Aspektverhältnis als Geometriefaktor für die Verstärkung ein. Die Gleichungen werden ganz allgemein für zylindrische Einschlüsse hergeleitet, können jedoch auch für andere Partikelformen eingesetzt werden. Daher erfolgt eine Betrachtung mit Hilfe der Koordinatenachsen und der Füllstoff-Form, um die berechneten Module der Richtung zuzuordnen. Abbildung 33 stellt die E-Module in Vorzugsrichtung  $E_{||}$  und quer zur Vorzugsrichtung  $E_{\perp}$  abhängig der Form dar.



Richtung	zylindrisch	scheibenförmig
1	$\bar{E}_{11} = E_{\parallel}$	$\bar{E}_{11} = E_{\parallel}$
2	$\bar{E}_{22} = E_{\perp}$	$\bar{E}_{22} = E_{\parallel}$
3	$\bar{E}_{33} = E_{\perp}$	$\bar{E}_{33} = E_{\perp}$

Abbildung 33: E-Module nach Halpin-Tsai mit Richtungsbezug aufgrund der Partikelform [37]

### 2.4.2 Das Tandon-Weng-Modell

Die Gleichungen wurden auf Grundlage des Modells von Eshelby [35] entwickelt. Eshelby nahm einen elliptischen Einschluss in einer unendlichen Matrix an und leitete Lösungen für Bereiche der elastischen Belastung in und um den Einschluss her. Mori und Tanaka [71] erweiterten das Modell auf mehrere identische Einschlüsse in der Matrix und damit höhere Füllgrade. Die resultierenden Gleichungen konnten dann von Tandon und Weng [89] auf eine analytische Form gebracht werden, welche eine explizite Berechnung der Steifigkeitseigenschaften von Verbunden ermöglichen.

Für das Verhältnis von E-Modul des Verbundes in Längsrichtung zum E-Modul der Matrix lautet die explizite Form:

$$\frac{\bar{E}_{11}}{E_m} = \frac{1}{1 + \phi_f \cdot (A_1 + 2\nu_m \cdot A_2) / A} \quad (2.9)$$

Quer zur Vorzugsrichtung lautet das Verhältnis von E-Modul des Verbundes zum E-Modul der Matrix:

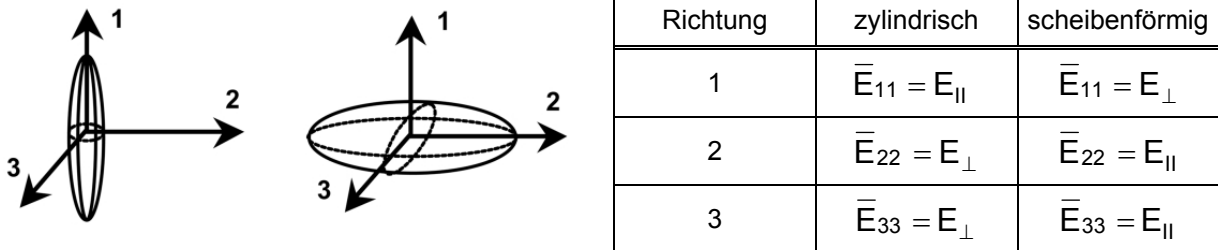
$$\frac{\bar{E}_{22}}{E_m} = \frac{1}{1 + \phi_f \cdot [-2\nu_m \cdot A_3 + (1 - \nu_m) \cdot A_4 + (1 + \nu_m) \cdot A_5 \cdot A] / 2 \cdot A} \quad (2.10)$$

Für die Berechnung der mechanischen Eigenschaften eines Verbundes nach Tandon und Weng werden somit folgende Eingabeparameter benötigt:

- E-Modul des Matrixmaterials  $E_m$
- E-Modul des Verstärkungsmaterials  $E_f$  (Fasern, Partikel...)
- Poissonzahl des Matrixmaterials  $\nu_m$
- Poissonzahl des Verstärkungsmaterials  $\nu_f$
- Angabe über Faserform (zylindrisch, scheibenförmig, kugelförmig)
- Aspektverhältnis des Verstärkungsmaterials  $\alpha$
- Volumenanteil des Verstärkungsmaterials  $\phi_f$
- Konstanten der Tandon-Weng Gleichung  $A_i$  (siehe Anhang 8.2)

Die Herleitung der Gleichungen (2.9) und (2.10) sowie die explizite Form der Konstanten werden im Anhang 8.2 detailliert ausgeführt.

Aufgrund der verschiedenen Partikelformen, die über den Eshelby-Tensor in die Gleichungen eingehen, ist es auch hier notwendig die definierte Ausrichtung des Füllstoffes in Bezug zur Koordinatenachse näher zu betrachten. Der Modul längs  $E_{||}$  und quer  $E_{\perp}$  zur Vorzugsrichtung in Bezug zur Partikelform ist in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34:** E-Module nach Tandon-Weng mit Richtungsbezug aufgrund der Partikelform [37]



### 3 Eingesetzte Materialien

#### 3.1 Polyamid 6

Als Matrixmaterial kamen zwei kommerziell verfügbare Polyamid 6-Typen mit unterschiedlichen Molmassen der Firma BASF zum Einsatz. Mit einer Molmasse von  $M_n = 18.000 \text{ g/mol}$  wird Ultramid<sup>®</sup> B27 hauptsächlich für Spritzgießanwendungen eingesetzt. Im Gegensatz dazu weist Ultramid<sup>®</sup> B40 aufgrund einer Molmasse von  $M_n = 33.000 \text{ g/mol}$  eine höhere Schmelzviskosität auf und findet demnach überwiegend in Extrusionsprozessen seine Anwendung. Die wichtigsten Materialkennwerte beider PA 6-Typen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Materialkennwerte Polyamid 6 (BASF) [76]

Kennwert	Ultramid <sup>®</sup> B27	Ultramid <sup>®</sup> B40	Norm
Mittlere Molmasse	18.000 g/mol	33.000 g/mol	-
Schmelztemperatur	220 °C	220 °C	ISO 3146
Schmelzindex (275 °C, 5 kg)	120 cm <sup>3</sup> /10 min	20 cm <sup>3</sup> /10 min	-
Scheinbare Viskosität $\eta$ , 250 °C, 100 s <sup>-1</sup>	450 Pa s	1.200 Pa s	-
Scheinbare Viskosität $\eta$ , 250 °C, 1.000 s <sup>-1</sup>	250 Pa s	450 Pa s	-
E-Modul <sup>1</sup>	2.850 MPa	2.750 MPa	DIN EN ISO 527
Streckspannung <sup>1</sup>	86,7 MPa	78,8 MPa	DIN EN ISO 527
Streckdehnung <sup>1</sup>	4,6 %	4,5 %	DIN EN ISO 527

<sup>1</sup> Werte ermittelt nach Compoundierung und anschließendem Spritzgießen

#### 3.2 Schichtsilikat

Organisch modifizierte Schichtsilikate wurden von der Firma Rockwood Clay Additives GmbH bezogen. Bei Cloisite<sup>®</sup> 93A (Cloisite) erfolgte eine Kationenaustauschreaktion eines natürlich vorkommenden Na-Montmorillonits mit einer tertiären Ammoniumverbindung (Di(hydriertes Talg)-methylammonium-hydrogensulfat). Das Material liegt als weißes feines Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 6  $\mu\text{m}$  vor. Nanofil<sup>®</sup> SE3010 (Nanofil) weist eine mittlere Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$  auf und wurde mittels Kationenaustauschreaktion eines Na-MMT mit einer quartären Ammoniumverbindung (Dimethyl-Di(hydriertes Talg)-ammonium-chlorid) hergestellt [14]. Die wichtigsten Kennwerte der beiden Schichtsilikate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

**Tabelle 2:** Materialkennwerte der verwendeten Schichtsilikate [74,75]

Kennwert	Cloisite® 93A	Nanofil® SE3010	Norm
Schüttdichte <sup>1)</sup>	290 kg/m <sup>3</sup>	450 kg/m <sup>3</sup>	-
Partikelgröße <sup>1)</sup>	< 6 µm	< 10 µm	-
Schichtabstand <sup>1)</sup>	2,36 nm	-	-
Schichtabstand gemessen <sup>2)</sup>	2,38 nm	3,54 nm	-
organischer Modifier <sup>1)</sup>	M2HT	2M2HT	-
Struktur Modifier <sup>1)</sup> (HT: Hydrierter Talg; <i>engl.: hydrogenated tallow</i> )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	-
Massenanteil Modifier <sup>3)</sup>	38 M.-%	43 M.-%	DIN EN ISO 11358
Massenanteil MMT bei 5 M.-% Füllstoff	3,1 M.-%	2,9 M.-%	-

<sup>1)</sup> Werte aus Datenblatt, <sup>2)</sup> Werte aus WAXD-Messung, <sup>3)</sup> Werte aus TGA-Messung

### 3.3 Weichphase

Als Weichphase kamen die PA 6/Polyethertriol-Blockcopolymeren Nyrin® 3000 und 4000 der Firma BrüggemannChemicals zum Einsatz. Die wichtigsten Materialkennwerte zeigt Tabelle 3.

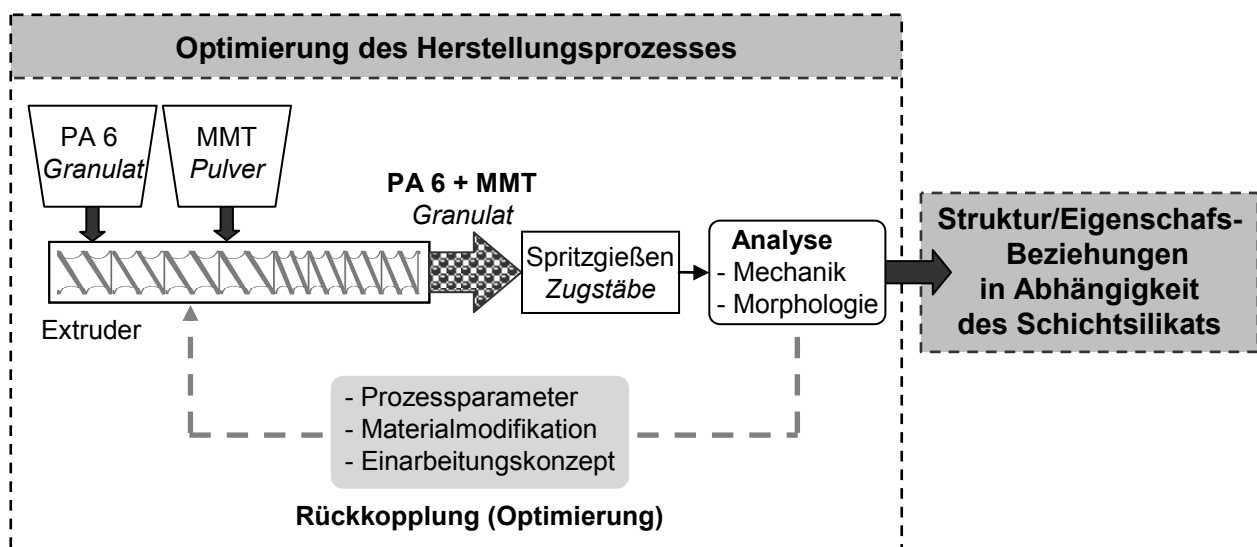
**Tabelle 3:** Materialkennwerte Nyrin® 3000 und 4000 [77]

Kennwert	Nyrin® 3000	Nyrin® 4000	Norm
Schmelztemperatur	213 °C	214 °C	ISO 3146
Kerbschlagzähigkeit Izod	62 kJ/m <sup>2</sup>	-	ISO 180-A
E-Modul	978 MPa	453 MPa	ISO 527
Bruchspannung	37 MPa	26 MPa	ISO 527
Bruchdehnung	250 %	420 %	ISO 527

## 4 Entwicklung der 2-Stoffsysteme

### 4.1 Polyamid 6 und Schichtsilikat

Unter Verwendung eines Zweischnellenextruders erfolgte die Einarbeitung organisch modifizierter Schichtsilikate in PA 6. Im Anschluss an die Optimierung des Herstellungsprozesses erfolgte eine detaillierte Analyse der Struktur/Eigenschafts-Beziehungen des Verbundwerkstoffes in Abhängigkeit des nanoskaligen Schichtsilikates (vgl. Abbildung 35).



**Abbildung 35:** Vorgehensweise zur Herstellung des 2-Stoffsystems PA 6 und Schichtsilikat

#### 4.1.1 Experimentelle Arbeiten

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Einflussfaktoren und deren Variationen in Bezug auf eine Optimierung des Verbundwerkstoff-Herstellungsprozesses zusammengestellt.

**Tabelle 4:** Variation der Einflussfaktoren des Herstellungsprozesses

Einflussfaktoren	Variation
<i>Prozessparameter:</i>	
Dosierposition des Füllstoffes	Haupteinzug und Nebeneinzug
Schneckendrehzahl	100 - 250 1/min
Gesamtdurchsatz	6 und 10 kg/h
Schneckenkonzept	leichte, mittlere, starke Scherwirkung
<i>Materialmodifikation:</i>	
Schichtsilikatmodifikation	quartäre und tertiäre Ammoniumverbindung (Nanofil bzw. Cloisite)
Molmasse des PA 6	18.000 g/mol (B27) und 33.000 g/mol (B40)
<i>Einarbeitungskonzept:</i>	
Dosierung des Füllstoffes	Direktverarbeitung und Masterbatchprozess

### Variation der Prozessparameter

Entscheidend für die Einarbeitung von Schichtsilikaten in PA 6 sowie den Eigenschaften des resultierenden Compounds sind zahlreiche Prozessparameter, deren Wirkung unter Verwendung des Polyamid 6-Typs Ultramid® B27 und dem Schichtsilikat Nanofil® SE3010 untersucht wurden. In iterativen Versuchsreihen erfolgte im ersten Teil der Arbeit eine Optimierung der Dosierposition des Füllstoffes, der Schneckendrehzahl, des Gesamtdurchsatzes sowie des Schneckenkonzeptes. Die Differenzierung der Scherwirkung der eingesetzten Schnecken ist in Tabelle 5 dargestellt. Die ausführlichen Schneckenkonzepte sind im Anhang 8.3 zu finden.

**Tabelle 5:** Vergleich der Schneckenelemente in den Verfahrenszonen der eingesetzten Schnecken

Bezeichnung	Anzahl an Schneckenelementen mit		
	starker Scherwirkung (KB X/5/24)	Mischwirkung (KB 45/5/12 und TME)	rückfördernder Wirkung
leicht	2	6	1
mittel	4	10	2
stark	9	5	3

Das eingestellte Temperaturprofil ist in Tabelle 6 dargestellt. Dieses ergab sich zum einen aus den Verarbeitungsrichtlinien des Polyamid 6-Rohstoffherstellers (BASF, [76]) und zum anderen erfolgte eine Anpassung an die restlichen Prozessparameter.

**Tabelle 6:** Eingesetztes Temperaturprofil

Zylinderzone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
Temperatur [°C]	-	190	260	245	230	230	235	240	250	230	230

### Variation der Materialmodifikation

Im Weiteren erfolgte die Analyse einer Modifikation der eingesetzten Materialien. Hinsichtlich des Polyamid 6 erfolgte die Untersuchung des Einflusses einer höheren Molmasse durch die Verwendung von Ultramid® B40. Ferner wurde durch den Einsatz von Cloisite® 93A die Auswirkung der organischen Modifizierung des Schichtsilikates auf den Exfolierungsgrad des Verbundwerkstoffes untersucht.

### Variation des Einarbeitungskonzeptes

Alternativ zur Direktcompoundierung erfolgte die Herstellung des nanoskaligen Verbundwerkstoffes unter Verwendung eines Masterbatchprozesses. Dabei wurde in einem ersten Compoundierschritt das Masterbatch, bestehend aus PA 6 und MMT, mit einem möglichst hohen Schichtsilikatanteil generiert. Anschließend erfolgte in dem eigentlichen Compoundierschritt die Einstellung des gewünschten Schichtsilikatanteils im Endcompound durch die entsprechende Dosierung des Masterbatches.

## 4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1.2.1 Optimierung des Herstellungsprozesses

Die Optimierung des Herstellungsprozesses erfolgte durch die Beurteilung der hergestellten Verbundwerkstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen sowie morphologischen Eigenschaften. In iterativen Verbesserungsschritten in der Compoundierung konnten somit diese Eigenschaften weiter gesteigert werden.

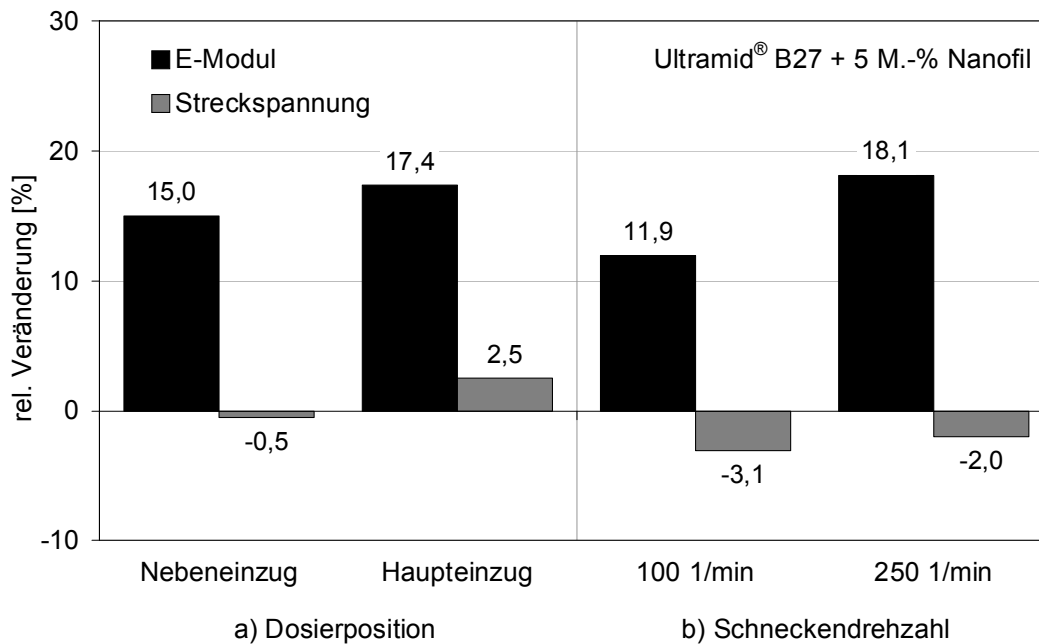
### Einfluss der Prozessparameter

#### *Dosierposition des Füllstoffes*

Analog zu Chavarria et al. [13] konnten keine Vorteile in der Verwendung eines Seitenstromförderers festgestellt werden.

Neben einer einfacheren Prozessführung ermöglicht die Einbringung des Schichtsilikates im Haupteinzug zudem die Möglichkeit einer besseren Durchmischung sowie einer längeren Verweilzeit im Extruder. Letzteres gibt dem Polymer mehr Zeit zwischen die einzelnen Schichten des Silikates zu gelangen, um somit eine bessere Delaminierung und Matrixanbindung zu erreichen. E-Modul und Streckspannung nehmen bei der

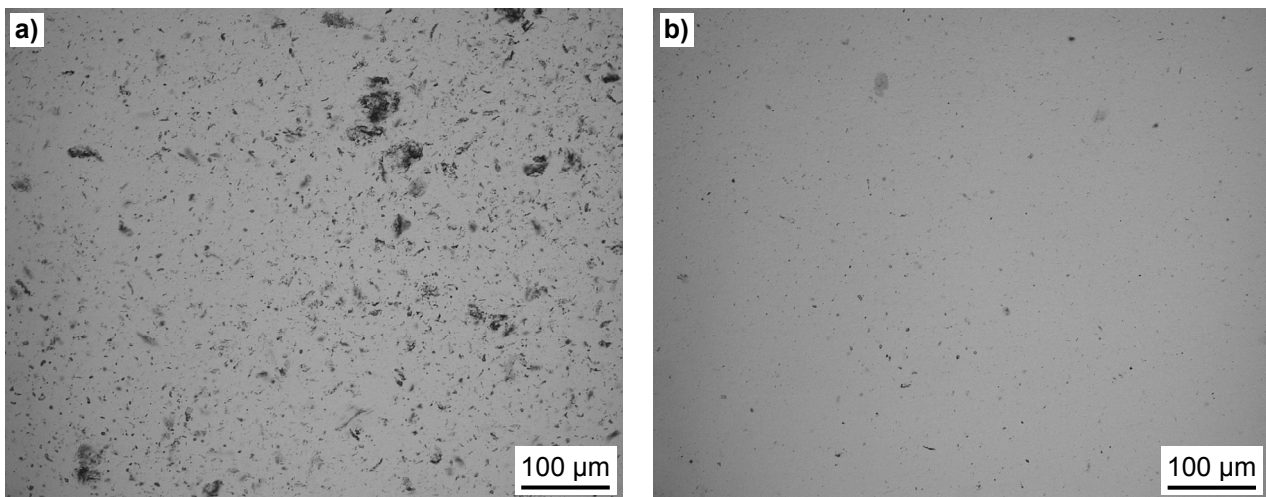
Dosierung des Füllstoffes im Haupteinzug stärker zu als bei einer Verwendung des Seitenstromförderers, siehe Abbildung 36 a. Bei allen weiteren Versuchen erfolgte die Dosierung des Schichtsilikates analog zum Polymer im Haupteinzug.



**Abbildung 36:** Relative Änderung der mechanischen Kennwerte von PA 6 mit 5 M.-% Nanofil in Abhängigkeit a) der Dosierposition und b) der Schneckendrehzahl

### Schneckendrehzahl

Über die Schneckendrehzahl ist eine Steuerung der Mischwirkung möglich. Grundsätzlich geht eine Erhöhung mit einer verbesserten Vermischung einher, steht jedoch in direktem Zusammenhang mit der dissipativen Energie, welche an die Schmelze abgegeben wird. Ist die Temperatur der Polymerschmelze zu hoch, besteht die Gefahr des oxidativen Abbaus sowie einer Reduzierung der Scherwirkung auf die Schmelze. Beides wirkt sich negativ auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aus. In Abbildung 37 zeigen LM-Aufnahmen, dass eine Erhöhung der Schneckendrehzahl von 100 1/min auf 250 1/min eine bessere Durchmischung bewirkt. Im Vergleich zur höheren Drehzahl sind bei 100 1/min noch deutliche Schichtsilikatagglomerate erkennbar. Ebenso spiegelt sich diese Gefügeverbesserungen in den mechanischen Kennwerten wider (vgl. Abbildung 36 b).



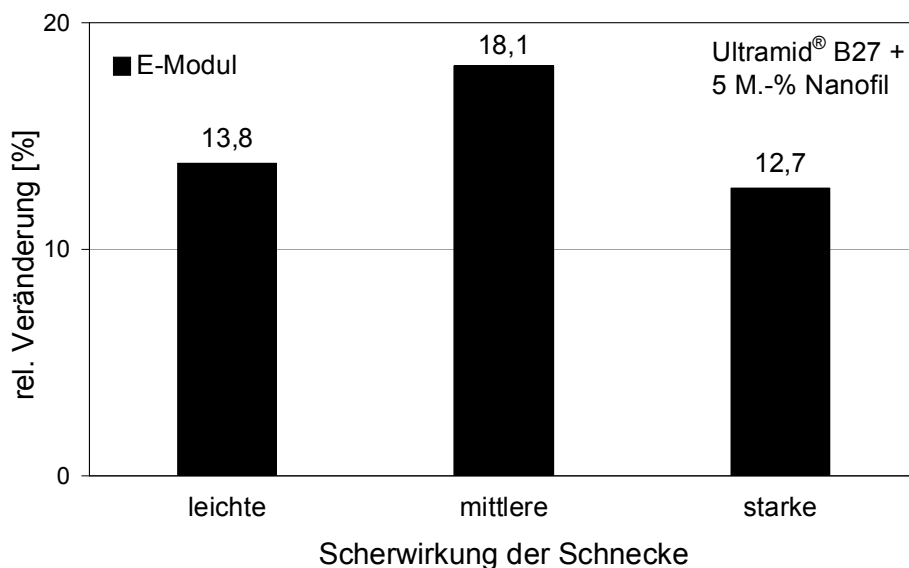
**Abbildung 37:** LM-Aufnahmen von Ultramid® B27 + 5 M.% Nanofil, a)  $n = 100$  1/min; b)  $n = 250$  1/min

### Gesamtdurchsatz

Der Gesamtdurchsatz wurde nach Vorversuchen bei 6 kg/h auf 10 kg/h festgelegt. Hierbei konnte auch eine konstante Dosierung von 5 M.-% des Schichtsilikates gewährleistet werden.

### Schneckenkonzept

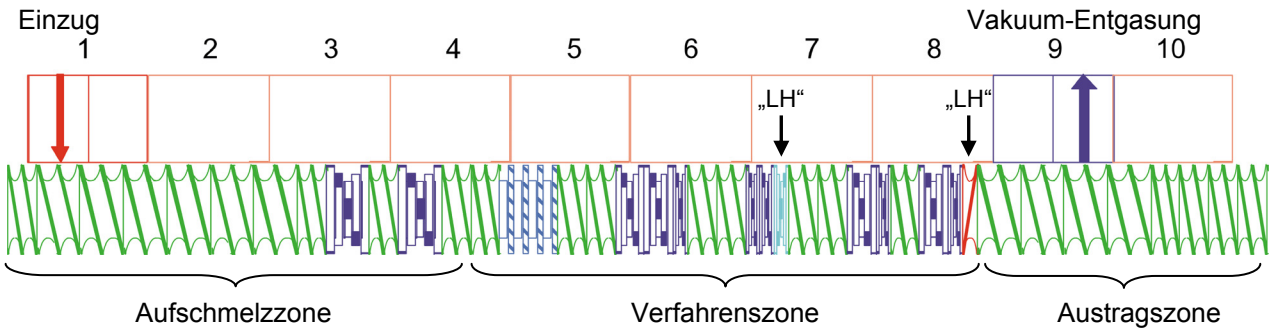
Als Schneckenkonzept hat sich wie auch bei Dennis et al. [16,17] eine Schnecke mittlerer Scherwirkung bewährt, siehe Abbildung 38.



**Abbildung 38:** Auswirkung der Schneckenschermwirkung auf die mechanischen Kennwerte

Hierbei erfolgte unter Kombination von unterschiedlichen Knetblöcken (KB) und Zahnelementen (TME) eine Optimierung der dispersiven und distributiven Wirkung der Schnecke. Abbildung 39 zeigt das optimierte Schneckenkonzept mit mittlerer Scherwirkung zur Einarbeitung des Füllstoffes. Breite Knetelemente (KB45/5/36) unterstützen das

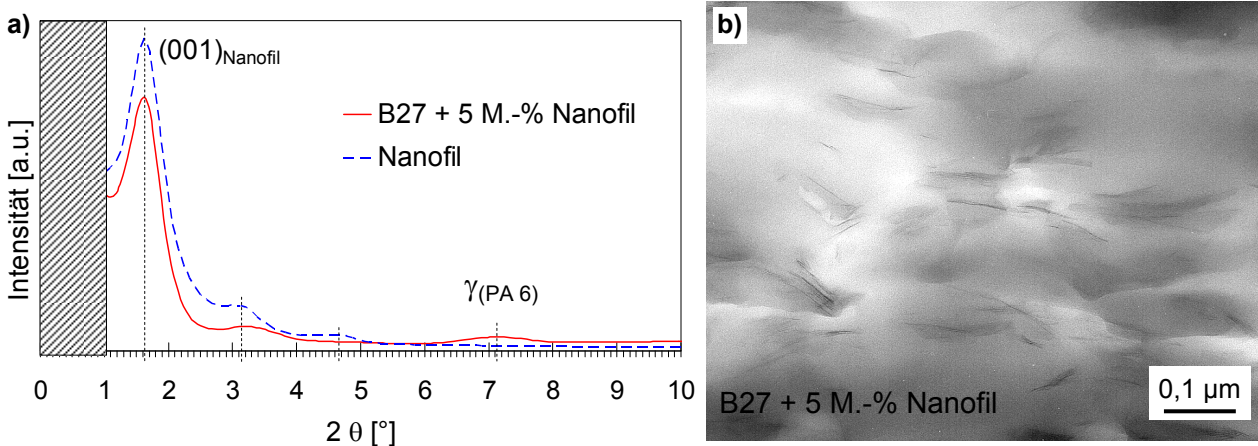
Aufschmelzen des Polymers, mittlere Knetblöcke (KB45/5/24) sowie TME-Elemente (TME 22.5/12) und dünne Knetblöcke (KB45/5/12) ermöglichen eine hohe Scherwirkung in Verbindung mit einer guten Durchmischung. Des Weiteren kann durch rückfördernde Elemente in den Bereichen zwischen Zylinder 6 und 7 bzw. 8 und 9 die Verweilzeit des Polymers im Extruder erhöht werden (KB45/5/12 LH bzw. 24/12 LH).



**Abbildung 39:** Optimiertes Schneckenkonzept mit mittlerer Scherwirkung

### Zusammenfassung

Trotz einer deutlichen Verbesserung des Gefüges im mikroskopischen Maßstab konnte keine Exfolierung der einzelnen Schichten des Nanofil® SE3010 erreicht werden. In Röntgenweitwinkeluntersuchungen wurde die Struktur parallel zur Spritzgießrichtung untersucht. Sind die Schichten des Füllstoffes noch in regelmäßiger Anordnung stapelförmig verbunden, wird der Röntgenstrahl an diesen gebeugt und führt zu dem charakteristischen Beugungsreflex  $(001)_{\text{Nanofil}}$ . Bei einer Delamination und somit statistischen Verteilung der Schichten sind diese Reflexe im exfolierten Zustand eines Verbundwerkstoffes deutlich abgeschwächt oder im Idealfall nicht mehr vorhanden [53,65].



**Abbildung 40:** Ultramid® B27 + 5 M.-% Nanofil ( $n = 250$  1/min); a) WAXD-Aufnahme, b) TEM-Aufnahme



In Abbildung 40 a sind die Reflexlagen des reinen Nanofil<sup>®</sup> im Bereich von  $2\theta = 1$  bis  $10^\circ$  dargestellt. Als Nachweis einer nicht vorhandenen Exfolierung sind beim Verbundwerkstoff diese Reflexe noch deutlich erkennbar. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen konnte die Morphologie des Füllstoffes sichtbar gemacht werden. Abbildung 40 b zeigt deutlich, dass nur teilweise einzelne Schichten aufgetrennt wurden und dass die Mehrzahl noch im Stapelverbund vorliegen.

Folglich konnte trotz einer Optimierung der einzelnen Prozessparameter keine deutliche Exfolierung des Schichtsilikattyps Nanofil<sup>®</sup> SE3010 in Ultramid<sup>®</sup> B27 erreicht werden.

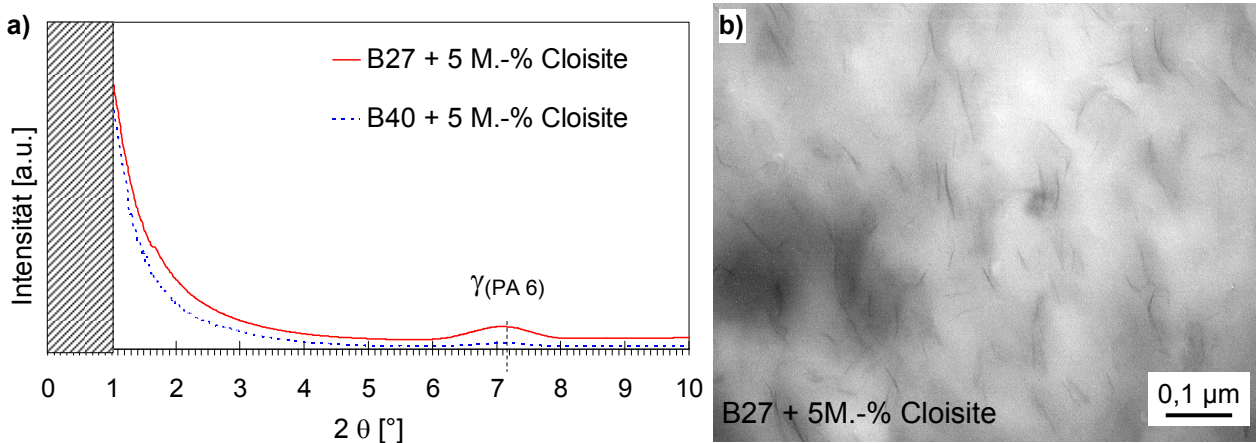
### **Einfluss der Materialmodifikation**

Unter Beibehaltung der zuvor optimierten Verarbeitungsparameter (vgl. Tabelle 7) erfolgte eine Untersuchung des Einflusses einer höheren Molmasse des Polyamid 6 sowie der Schichtsilikatmodifikation auf Struktur und mechanische Eigenschaften des nanoskaligen Verbundwerkstoffes.

**Tabelle 7:** Optimierte Prozessparameter

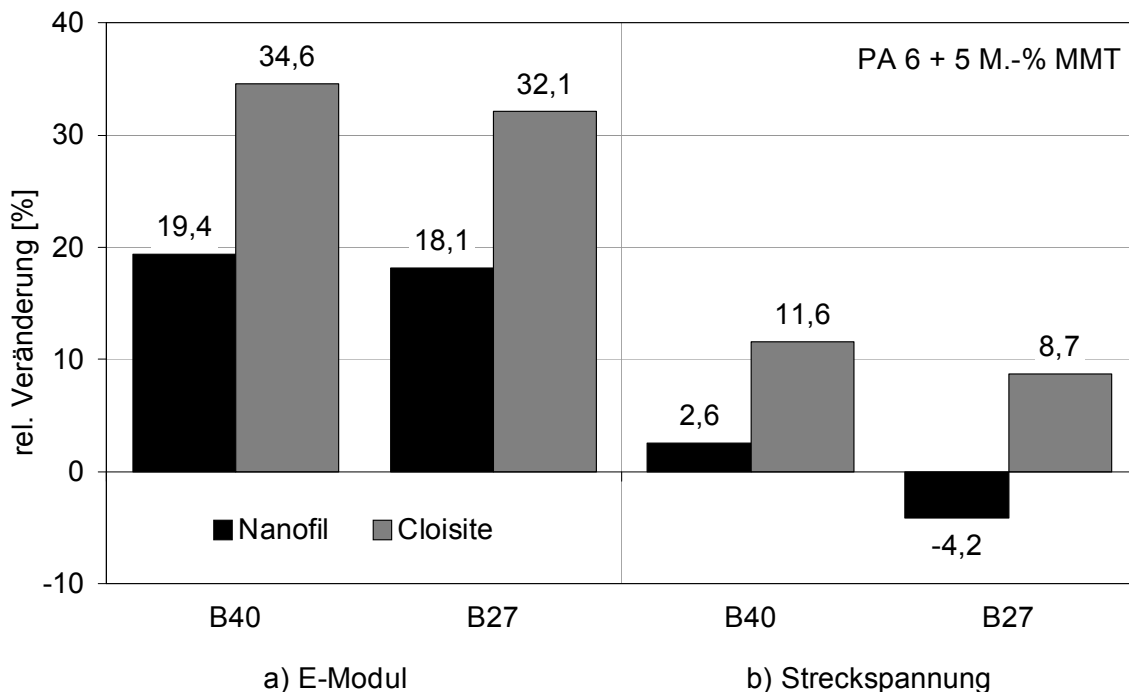
Prozessparameter	optimierte Einstellung
Dosierposition des Füllstoffes	Haupteinzug
Schneckendrehzahl	250 1/min
Gesamtdurchsatz	10 kg/h
Schneckenkonzept	mittlere Scherwirkung

Im Allgemeinen kann durch eine Erhöhung der PA 6-Molmasse die Scherwirkung auf das Schichtsilikat während der Einarbeitung verstärkt werden [39,40]. Der Schichtsilikatmodifizier hat einen direkten Einfluss sowohl auf den Schichtabstand als auch auf die Polarität der Schichten. Letzteres steuert den Interkalierungsprozess durch das Eindiffundieren der Polymerketten und somit die Möglichkeit einer vollständigen Delamination der einzelnen Schichten [5]. Im Vergleich zum Schichtsilikattyp Nanofil<sup>®</sup> SE 3010 konnte unter Verwendung von Cloisite<sup>®</sup> 93A sowohl bei Ultramid<sup>®</sup> B27 also auch B40 eine deutliche Exfolierung der einzelnen Schichten erreicht werden. Die WAXD-Analysen in Abbildung 41 a zeigen keine charakteristischen Beugungsreflexe des Schichtsilikates mehr auf. Das Fehlen der Schichtsilikat-Reflexe, hervorgerufen durch eine Exfolierung der Silikatschichten, wird darüber hinaus durch TEM-Analysen bestätigt. In Abbildung 41 b sind deutlich die einzelnen delaminierten Schichten des Füllstoffes nachweisbar. Ebenso ist die Ausrichtung der Schichten infolge von Orientierung während der Verarbeitung erkennbar.



**Abbildung 41:** Ultramid® B27 bzw. B40 + 5 M.-% Cloisite; a) WAXD-Aufnahme, b) TEM-Aufnahme

Neben den bis jetzt diskutierten Strukturparametern wurden die mechanischen Eigenschaften der nanoskaligen Verbundwerkstoffe untersucht. Hierbei muss bei der Verwendung unterschiedlich modifizierter Schichtsilikate jeweils der effektive Silikatanteil berücksichtigt werden. Aufgrund einer konstanten gravimetrischen Dosierung von 5 M.-% ist der effektive Silikatanteil bei dem Schichtsilikattyp Cloisite mit 3,1 M.-% geringfügig höher als bei Nanofil mit 2,9 M.-%. Abbildung 42 veranschaulicht E-Modul und Streckspannung für die hergestellten Materialsysteme.



**Abbildung 42:** Relative Änderung der mechanischen Kennwerte von Ultramid® B27 bzw. B40 + 5 M.-% Cloisite; a) E-Modul, b) Streckspannung

Bei Zugabe von 5 M.-% Nanofil® SE3010 steigt der E-Modul im Vergleich zum Ausgangsmaterial Ultramid® B40 um maximal 19 % an. Dieser Effekt kann bei gleichem Füllstoffgehalt an Cloisite® 93A auf 35 % nahezu verdoppelt werden. Unter Verwendung von Ultramid® B27 sind die gleichen Effekte erkennbar; die E-Modul Steigerung liegt jedoch geringfügig unter der des Ultramid® B40.

Bei der Streckspannung liegt die maximal erreichte Steigerung bei 12 % unter Verwendung von Ultramid® B40 und 5 M.-% Cloisite® 93A. Hingegen führt die Zugabe von Nanofil® SE3010 bei keinem der Verbundwerkstoffe zu einer deutlichen Zunahme der Streckspannung. Tendenziell konnten auch hier die Eigenschaften durch die Verwendung einer höheren Molmasse verbessert werden.

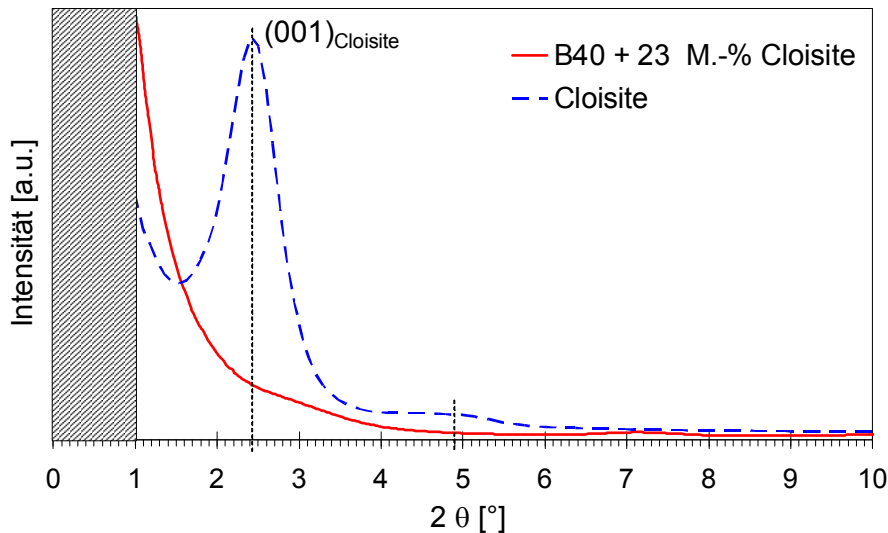
Für alle weiteren Versuche erfolgte die Einarbeitung von Cloisite® 93A in Ultramid® B40.

### **Einfluss des Einarbeitungskonzeptes**

Als weiteren Optimierungsschritt wurde die Applikation eines Masterbatchprozesses untersucht. Die Hauptvorteile liegen hier in der einfacheren Handhabung und Konstanz des Prozesses. Bei einem Polymerdurchsatz von 10 kg/h ist eine gleichmäßige Zuführung des Schichtsilikates in der Direktcompoundierung aufgrund der geringen Dosiermengen störanfällig. Unter Verwendung eines Füllstoffgehalts von 5 M.-% MMT liegt hier der Arbeitspunkt des Pulverdosiervers mit 0,5 kg/h an der minimal möglichen Dosiermenge. Hingegen kann im Masterbatchprozess aufgrund des hohen Schichtsilikatanteils im Masterbatch eine stabile Dosierung gewährleistet werden. Darüber hinaus kann in einem Verbundwerkstoff, hergestellt aus einem Masterbatch, die eigentliche Prozesszeit für die Vereinzelung der Silikatschichten verdoppelt werden. Demgegenüber steht jedoch eine erhöhte thermische Belastung der Matrix im Masterbatch [83].

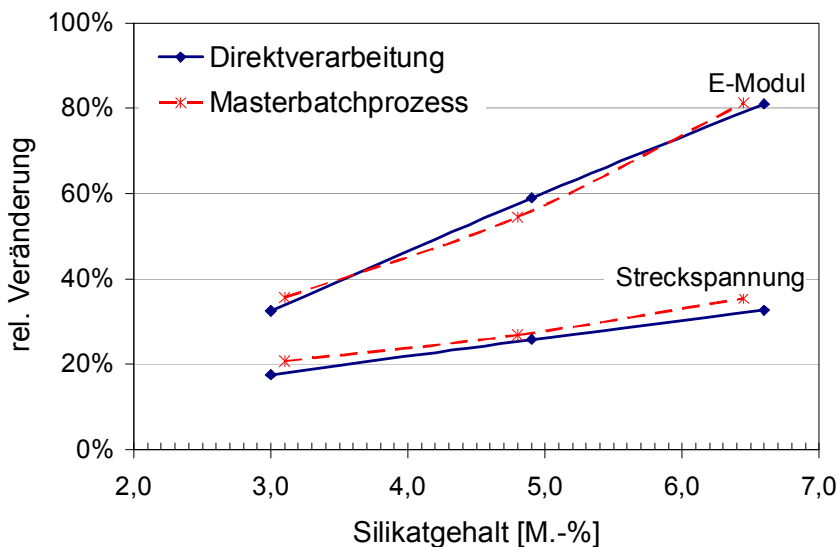
Um die Verstärkungswirkung im eigentlichen Verbundwerkstoff weiter zu optimieren, ist bereits im Masterbatch ein möglichst hoher Exfolierungsgrad anzustreben. Eine Eigenschaftsanalyse des Masterbatches erfolgte ebenfalls an spritzgegossen Zugstäben. Die Prozessparameter für die Compoundierung und das Spritzgießen des Masterbatches wurden von den zuvor optimierten nanoskaligen Verbundwerkstoffen adaptiert.

WAXD-Aufnahmen in Abbildung 43 belegen, dass bis zu einem Füllstoffgehalt von 23 M.-% Cloisite eine Exfolierung stattgefunden hat. Bis zu einer maximalen Füllstoffmenge von 20 M.-% Cloisite konnte der Polymerstrang noch automatisch abgezogen sowie granuliert werden. Da es bei 23 M.-% Cloisite zu einem mehrmaligen Abreißen des Kunststoffstrangs kam, wurde der maximale Füllstoffgehalt des Masterbatches zu 20 M.-% Cloisite gewählt.



**Abbildung 43:** WAXD-Aufnahmen eines Masterbatches mit 20 M.-% Cloisite

Abbildung 44 stellt vergleichend die mechanischen Kennwerte der direkt bzw. aus einem Masterbatch hergestellten Verbundwerkstoffe dar. Um mögliche Einflüsse von Dosierschwankungen auf die mechanischen Eigenschaften auszuschließen, beziehen sich die Werte auf den jeweiligen Silikatgehalt ohne den organischen Anteil des Modifiers. Dessen Bestimmung erfolgte mittels Glührückstandsmessungen nach DIN 53568 [19].



**Abbildung 44:** Vergleich der mechanischen Kennwerte von Direktverarbeitung und Masterbatchprozess

Generell sind keine großen Unterschiede in den mechanischen Kennwerten zwischen den direkt bzw. aus einem Masterbatch hergestellten Verbundwerkstoffen ersichtlich. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass keine weitere Erhöhung des Exfolie-

ungsgrades stattgefunden hat. Prozesstechnisch gesehen, erleichtert die Anwendung eines Masterbatchprozesses die Herstellung der Verbundwerkstoffe erheblich. Für alle weiteren Compoundierschritte erfolgte die Verwendung eines Masterbatches gefüllt mit 20 M.-% Cloisite.

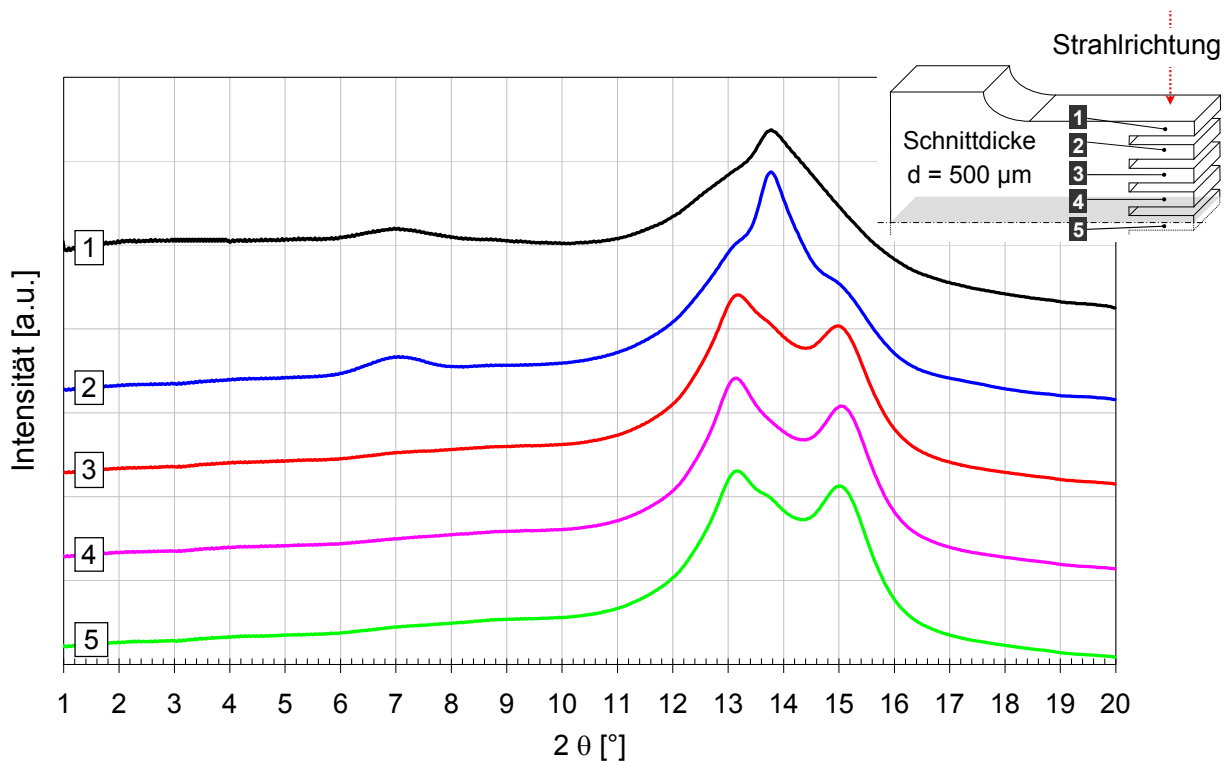
#### 4.1.2.2 Struktur/Eigenschafts-Beziehungen

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, hat Cloisite<sup>®</sup> 93A im exfoliierten Zustand eine hohe verstärkende Wirkung bei bereits geringen Füllgehalten von kleiner 10 M.-%. Grund hierfür ist das hohe Aspektverhältnis kombiniert mit einem E-Modul von etwa 200 GPa einzelner Silikatschichten. Als nanoskaliger Verstärkungsstoff trägt das Schichtsilikat jedoch neben der eigenen hohen Steifigkeit auch entscheidend zur Morphologieausbildung des Verbundwerkstoffes bei.

#### **Einfluss des Cloisite<sup>®</sup> 93A auf die Strukturausbildung des Verbundwerkstoffes**

Eine Bewertung der Wirkung des Schichtsilikates als nanoskaliger polarer Füllstoff auf die Ausbildung der kristallinen Struktur des Verbundwerkstoffes erfolgte mittels WAXD-Experimenten.

Während des Spritzgießprozesses kommt es aufgrund hoher Abkühlgeschwindigkeiten sowie hoher Scherfelder zur Ausrichtung der Molekülketten. Neben der thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Modifikation kristallisiert PA 6 somit auch in der metastabilen  $\gamma$ -Modifikation (vgl. Kapitel 2.1.1.3.). Die Ausbildung der Kristallmodifikation ist abhängig vom Orientierungs- sowie Temperaturgradienten über den Bauteilquerschnitt während des Abkühlvorgangs. Quantitativ ist der Anteil der einzelnen Modifikationen schwer zu erfassen, da die Übergänge nicht scharf sind und es vornehmlich auch zu kristallinen Mischstrukturen kommt. Aufgrund dieses Gradienten bildet sich jedoch im schwach orientierten und moderat erstarrenden Kernbereich vornehmlich die  $\alpha$ - und im Randbereich die  $\gamma$ -Modifikation aus [66]. Abbildung 45 zeigt die WAXD-Beugungskurven in Abhängigkeit der Entnahmestelle eines spritzgegossenen PA 6-Zugstabes. Es erfolgte die Präparation von 5 Schnitten mit jeweils einer Dicke von  $d = 500 \mu\text{m}$ . Kurve 1 stellt die kristalline Struktur des ersten Schnittes der äußersten Schicht dar. Hierbei ist zusätzlich zur  $\gamma$ -Modifikation ein hoher amorpher Anteil, hervorgerufen durch das Abschrecken an der kalten Werkzeugwand, zu erkennen. Der zweite Schnitt veranschaulicht den Übergang der beiden Modifikationen in einer Mischstruktur. Die Ausbildung der  $\alpha$ -Modifikation bei Kurve 3 - 5 deutet hingegen auf den Beginn des weniger orientierten Kernbereichs hin.



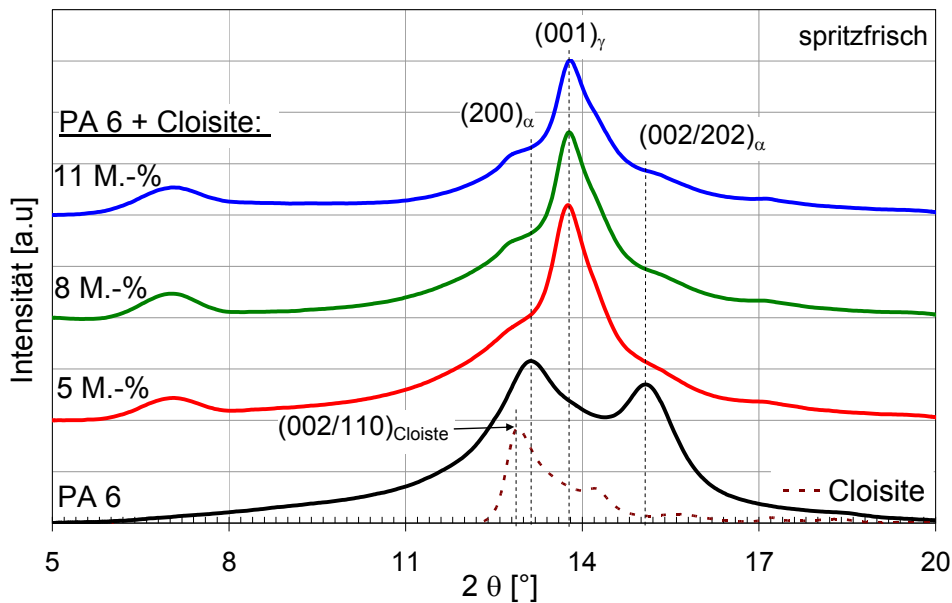
**Abbildung 45:** Beugungskurven eines PA 6-Zugstabes in Abhängigkeit der Orientierung über den Querschnitt

In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind qualitativ die Intensitätsverläufe im Beugungswinkelbereich  $2\theta = 5 - 20^\circ$  der ungefüllten PA 6-Probe, des Schichtsilikates sowie der Proben gefüllt mit 5, 8 und 11 M.-% Cloisite aufgetragen. Die Proben wurden jeweils parallel zur Orientierungsrichtung aus der Zugstabmitte entnommen. Für Cloisite<sup>®</sup> 93A ist bei  $2\theta = 12,9^\circ$  der Reflex  $(020/110)_{\text{Cloisite}}$  zu erkennen. Dieser beschreibt den kristallinen Aufbau der einzelnen Silikatschichten (vgl. Kapitel 2.3.4) und liegt im Beugungsbereich des kristallinen Reflexes  $(200)_\alpha$  der  $\alpha$ -Form von PA 6.

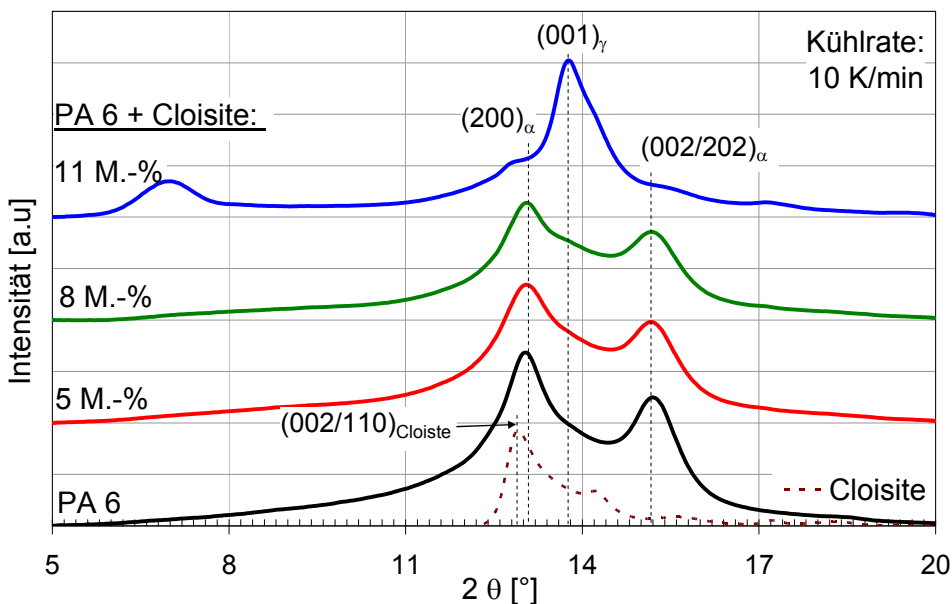
Durch die Zugabe des MMT bilden im spritzfrischen Zustand alle Verbundwerkstoffe die  $\gamma$ -Modifikation aus. Der polare Füllstoff trägt somit aktiv zur Morphologieausbildung bei. Hervorgerufen durch die MMT-Struktur, bildet sich mit zunehmenden MMT-Gehalt eine Schulter auf der linken Seite des Reflexes  $(001)_\gamma$  aus. Da dieser Reflex auch im Schmelzzustand erhalten bleibt, ist er eindeutig dem Schichtsilikat zuzuordnen (vgl. Abbildung 48 b).

Durch ein erneutes Aufschmelzen der Proben bei  $260^\circ\text{C}$  gefolgt von einer definierten Abkühlung mit 10 bzw. 100 K/min wurde eine isotrope Morphologieausbildung angestrebt. Für eine Kühlrate von 10 K/min ist nur bei einem maximalen Füllstoffgehalt von 11 M.-% Cloisite eine Strukturumwandlung von einer  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Modifikation zu beobachten (vgl. Abbildung 47). Bei einer Kühlrate von 100 K/min liegen hingegen bis auf das reine PA 6 alle Verbundwerkstoffe in der  $\gamma$ -Modifikation vor (vgl. Abbildung 86,

Anhang 8.3). Diese Tatsache verdeutlicht, dass die Morphologieausbildung sowohl von der Kühlrate als auch von der Interaktion zwischen Füllstoff und Matrix abhängig ist.



**Abbildung 46:** Beugungsdiagramme der nanoskaligen Verbundwerkstoffe im spritzfrischer Zustand

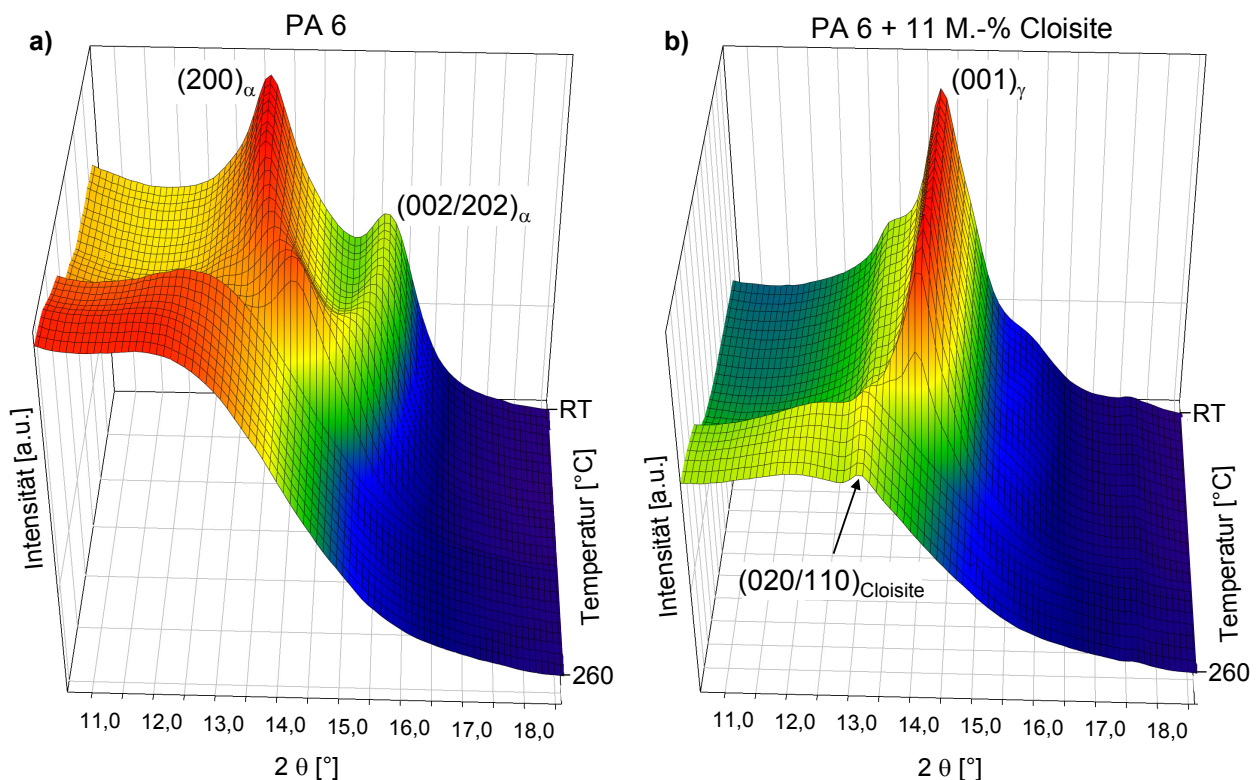


**Abbildung 47:** Beugungsdiagramme der nanoskaligen Verbundwerkstoffe nach definierter Abkühlung mit 10 K/min

Des Weiteren können mit Hilfe von „in situ“-Beugungsexperimenten aus dem Schmelzzustand die Entstehung der Beugungsreflexe zeitlich aufgelöst und somit Temperaturen für den Kristallisationsbeginn ausgewertet werden. Diese geben direkt Aufschluss über eine kristallisationsfördernde Wirkung des Füllstoffes und lassen indirekt auf eine Beeinflussung der Kettenmobilität der PA 6-Matrix im Verbundwerkstoff schließen.

In 3-D-Netzdiagrammen erfolgte eine Aneinanderreihung der aufgenommenen Beugungsbilder während der fortschreitenden Abkühlung. Bei den Experimenten mit einer Kühlrate von 100 K/min betrug die Bildrate 2 s. Durch die Verwendung einer gemeinsamen Zeitachse konnten die Temperatur mit dem Aufnahmezeitpunkt der einzelnen Beugungsbilder synchronisiert werden.

Abbildung 48 zeigt vergleichend Ausschnitte aus den 3-D-Beugungsdiagrammen von PA 6 und PA 6 mit 11 M.-% Cloisite während des Abkühlvorgangs aus der Schmelze mit 100 K/min. Die Ausschnitte zeigen jeweils den für die Strukturentstehung interessanten Beugungswinkelbereich von  $2\theta = 10^\circ - 18^\circ$ . Der Unterschied des Entstehungsprozesses beider Kristallmodifikationen wird hierdurch ersichtlich. Ferner ist der charakteristische Beugungsreflex  $(020/110)_{\text{Cloisite}}$  des Schichtsilikates im Schmelzzustand des Verbundwerkstoffes zu erkennen. Dieser bleibt im Verlauf des Kristallisationsprozesses erhalten und bildet bei Raumtemperatur (RT) eine Schulter auf der linken Flanke des  $(001)_\gamma$ -Reflexes aus.



**Abbildung 48:** 3D-Beugungsbilder (100 K/min) von a) PA 6 und b) PA 6 + 11 M.-% Cloisite

In Tabelle 8 sind die Reflex-Onsettemperaturen ( $T_{\text{onset}}$ ) für die WAXD-Heiztischexperimente mit den jeweiligen Kühlraten zusammengestellt.

Bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min bewirkt eine Zugabe von Cloisite bis 8 M.-% eine Reduzierung der  $T_{\text{onset}}$  für den Peak  $(002/202)_\alpha$  um etwa 10 K. Dieser Reflex



spiegelt die regelmäßige Anordnung der Ebenen wider, in welcher die PA 6-Ketten über H-Bindungen verbunden sind (vgl. Rostebenen, Kapitel 2.1.1.3). Mit fortschreitender Abkühlung nimmt die Kettenbeweglichkeit ab, wobei die Rostebenen über relativ schwache sekundäre van der Waals-Bindungen einen definierten Abstand einnehmen. Mit einer Schichtdicke von etwa 1 nm liegt die Geometrie der Silikatplättchen in einer ähnlichen Größenordnung wie die der kristallinen Einheitszelle von PA 6 (vgl. Kapitel 2.1.1.3). Ferner hat die große spezifische sowie polare Oberfläche des Schichtsilikates eine direkte Auswirkung auf die Bildung von H-Bindungen zwischen den Polymerketten. Die Perfektionierung der PA 6-Einheitszellenausbildung wird verlangsamt. Darüber hinaus wird durch die Zugabe von 11 M.-% Cloisite deutlich die Ausbildung der thermodynamisch weniger günstigen  $\gamma$ -Modifikation forciert. Die  $T_{\text{onset}}$  für  $(001)_{\gamma}$  ist hier um etwa 15 K höher als  $T_{\text{onset}}(200)_{\alpha}$  bei PA 6.

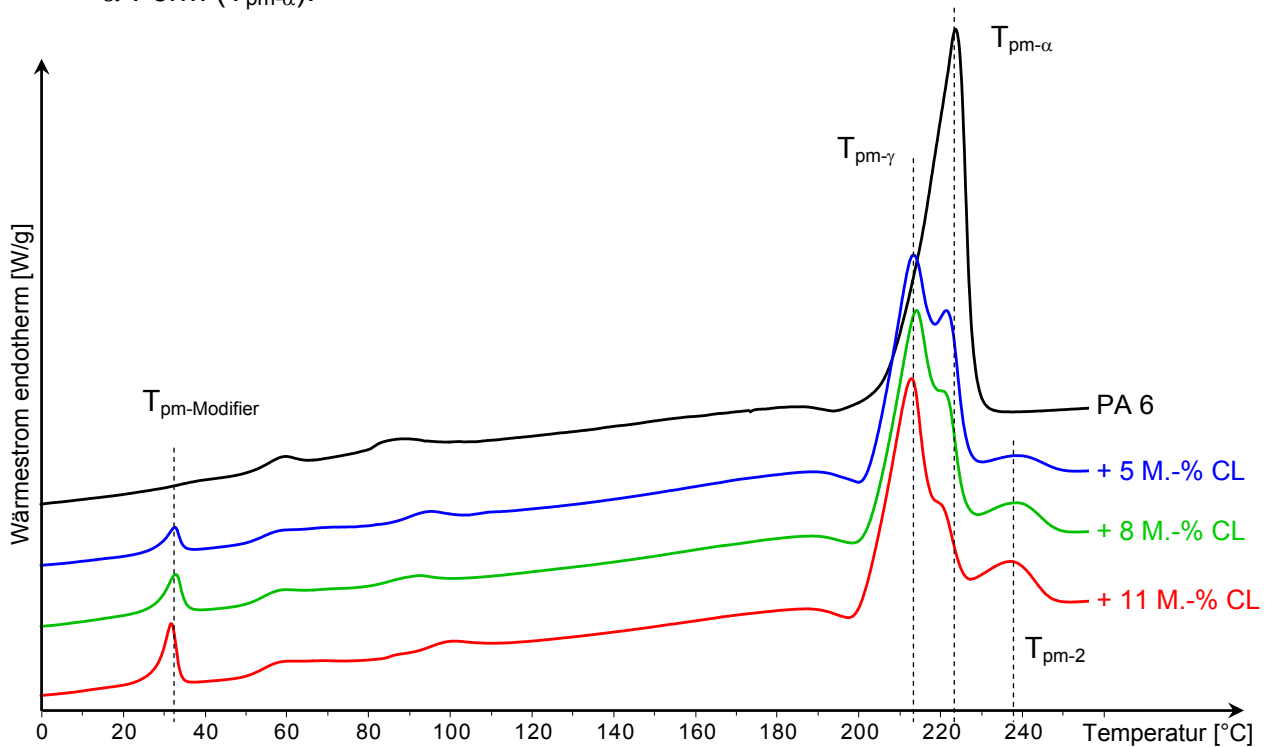
**Tabelle 8:** Onsettemperaturen für die Beugungsreflexe der nanoskaligen Verbundwerkstoffe bei unterschiedlichen Kühlraten

Kühlrate	Reflex	Onsettemperaturen			
		PA 6	PA 6 + 5 M.-% MMT	PA 6 + 8 M.-% MMT	PA 6 + 11 M.-% MMT
10 [K/min]	$(200)_{\alpha}$	185 °C	187 °C	187 °C	-
	$(002/202)_{\alpha}$	146 °C	133 °C	137 °C	-
	$(001)_{\gamma}$	-	-	-	202 °C
100 [K/min]	$(200)_{\alpha}$	152 °C	-	-	-
	$(002/202)_{\alpha}$	89 °C	-	-	-
	$(001)_{\gamma}$	-	160 °C	153 °C	150 °C

Bei einer Kühlrate von 100 K/min zeigt die Entstehung der  $\gamma$ -Form durch die Zugabe von Cloisite erneut den signifikanten Einfluss des polaren Füllstoffes auf die Morphologieausbildung. Wie in Tabelle 8 ersichtlich, nimmt bei den Verbundwerkstoffen die  $T_{\text{onset}}$  für den Reflex  $(001)_{\gamma}$  mit steigendem Füllstoffanteil ab. Diese Tatsache lässt wiederum auf eine starke Interaktion der Polymerketten mit der polaren Schichtsilikatoberfläche schließen, was zu einer Beeinträchtigung der Kettenmobilität führt. Als Folge reduziert sich die Kristallisationsrate.

In Abbildung 49 sind die DSC-Kurven des ersten Aufheizvorgangs für die Verbundwerkstoffe bis 11 M.-% Cloisite dargestellt. In Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zeigt das Schmelzverhalten deutlich zwei charakteristische Peakbildungen. Unter Verwendung der WAXD-Ergebnissen können diese wie folgt aufgetrennt werden:

- Der mit zunehmenden Füllstoffgehalt ausgeprägter erscheinenden Schmelzpeak bei niedrigeren Temperaturen ist der  $\gamma$ -Modifikation zuzuordnen ( $T_{pm-\gamma}$ ).
- Der Schmelzpeak bei höheren Temperaturen, wie auch beim PA 6, entspricht der  $\alpha$ -Form ( $T_{pm-\alpha}$ ).



**Abbildung 49:** DSC-Kurven des 1. Aufheizvorgangs der Verbundwerkstoffe

Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der jeweiligen Einheitszelle ergibt sich für die Packungsdichte der  $\alpha$ -Modifikation ( $1,235 \text{ g/cm}^3$ ) höhere Werte als für die der  $\gamma$ -Modifikation ( $1,133$  bis  $1,19 \text{ g/cm}^3$ ) [1]. Hieraus resultiert eine um etwa 10 K höhere Schmelztemperatur für die  $\alpha$ -Modifikation. Ferner ist bei allen Verbundwerkstoffen ein weiterer endothermer Peak oberhalb der Schmelztemperatur bei etwa  $240 \text{ °C}$  zu beobachten. Dessen Intensität nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Da die Aufheizkurve des reinen Cloisite<sup>®</sup> 93A diese Umwandlung nicht aufzeigt, ist der Effekt einer Interaktion zwischen Matrix und Füllstoff zuzuordnen. Als weitere Erkenntnis stellt sich eine Kühlratenabhängigkeit bei der Peakbildung heraus. Hierbei ist der Effekt nur im spritzfrischen Zustand oder nach schneller Abkühlung ( $100 \text{ K/min}$ ) der Probe erkennbar.

Nach einer Modellvorstellung von Li et al. [64] ist aufgrund einer schnellen Abkühlung die Reorganisation bzw. Ordnung von Polymerketten zwischen zwei eng benachbarten Schichten behindert. Es können somit große Wechselwirkungen der beiden Silikatschichten entstehen, welche erst wieder mit stärkerer Beweglichkeit der Ketten durch erhöhten Energieeintrag oberhalb von  $T_{pm}$  aufgebrochen werden. Hingegen können bei moderaten Kühlraten die Entstehung von kristallinen Überstrukturen die Schichten eher auf Abstand halten. Ein Zusammenhang mit der organischen Modifizierung des MMT ist hingegen auszuschließen, da eine Messung des reinen Cloisite keine Umwandlungsvorgänge in diesem Temperaturbereich aufzeigt (vgl. Abbildung 87, Anhang 8.4). Im Gegensatz dazu ist der endotherme Peak bei etwa 30 °C eindeutig dem organischen Modifier des Cloisite zuzuschreiben ( $T_{pm-Modifier}$ ). Mit zunehmendem Cloisite-Anteil nimmt dessen Intensität zu.

In Tabelle 9 sind die Messergebnisse aus den DSC-Untersuchungen der Verbundwerkstoffe bis 11 M.-% Cloisite<sup>®</sup> 93A zusammengestellt. Es erfolgte eine Analyse der Messwerte aus der ersten und zweiten Aufheizkurve ( $T_{pm-\gamma}$ ,  $T_{pm-\alpha}$ ,  $\chi_{DSC}$ ) sowie der ersten Abkühlkurve ( $T_{oc}$ ,  $T_{pc}$ ).

Neben der Einflussnahme auf die Ausbildung der Kristallmodifikation reduziert das MMT bei maximalem Füllstoffgehalt den Kristallinitätsgrad bis zu 13 % im spritzfrischen Zustand bzw. 11 % nach definierter Abkühlung mit 10 K/min.

**Tabelle 9:** DSC-Ergebnisse der Verbundwerkstoffe bis zu einem Cloisite-Anteil von 11 M.-%

Cloisite-Anteil [M.-%]	1. Aufheizen				1. Abkühlen		2. Aufheizen			
	$T_{pm-\gamma}$ [°C]	$T_{pm-\alpha}$ [°C]	$\chi_{DSC}$ [%]	relativ zu PA 6 [%]	$T_{oc}$ [°C]	$T_{pc}$ [°C]	$T_{pm-\gamma}$ [°C]	$T_{pm-\alpha}$ [°C]	$\chi_{DSC}$ [%]	relativ zu PA 6 [%]
0 (PA 6)	-	222,9	30,6	-	191,2	187,5	-	220,3	40,1	-
5	212,9	-	24,4	- 20,5	186,8	182,8	-	219,7	36,3	- 8,9
8	213,5	-	26,1	- 14,9	185,4	181,2	-	218,7	35,4	- 11,1
11	212,2	-	26,8	- 12,6	185,4	181,9	-	217,6	35,4	- 11,3

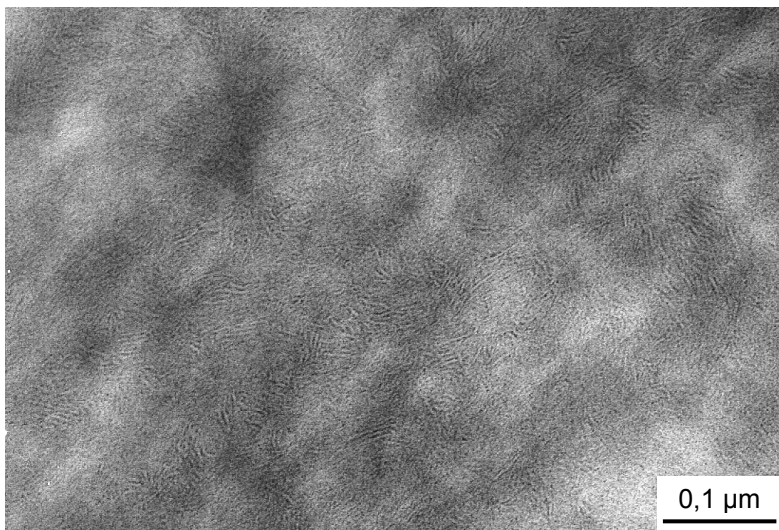
Die Abnahme der Schmelztemperatur sowie eine Reduzierung des Kristallinitätsgrades bis zu 11 % (2. Aufheizen) bei maximalem Füllstoffgehalt deuten auf die Ausbildung weniger perfekter Kristallite hin.

Durch die starke Interaktion des organisch modifizierten Schichtsilikates mit dem PA 6 wird die Kettenbeweglichkeit reduziert und somit Keimbildung als auch Keimwachstum der Lamellenkristalle beeinflusst. Tendenziell entstehen kleinere Lamellenkristalle und auch die Bildung sphärolithischer Überstrukturen wird unterdrückt.

Ebenso ist die Onsettemperatur  $T_{oc}$  der Kristallisation ein wichtiger Kennwert für Keimbildung und -wachstum. Die deutliche Reduzierung der  $T_{oc}$  verstärkt die Annahme einer Herabsetzung der Kettenordnung aufgrund der Interaktion des polaren Füllstoffes und PA 6. Des Weiteren beschreibt die  $T_{pc}$  die Temperatur, bei welcher der Kristallisationsvorgang sein maximalen Umsatz hat. D.h. durch die Zugabe des MMT schließt der Kristallisationsprozess bei tieferen Temperaturen ab.

Zur Visualisierung der Auswirkung der Schichtsilikate auf die Ausbildung kristalliner Überstrukturen erfolgte die Untersuchung der Verbundwerkstoffe mittels TEM an kontrastierten Dünnschnitten. Die Probenpräparation erfolgte parallel zur Spritzgießrichtung.

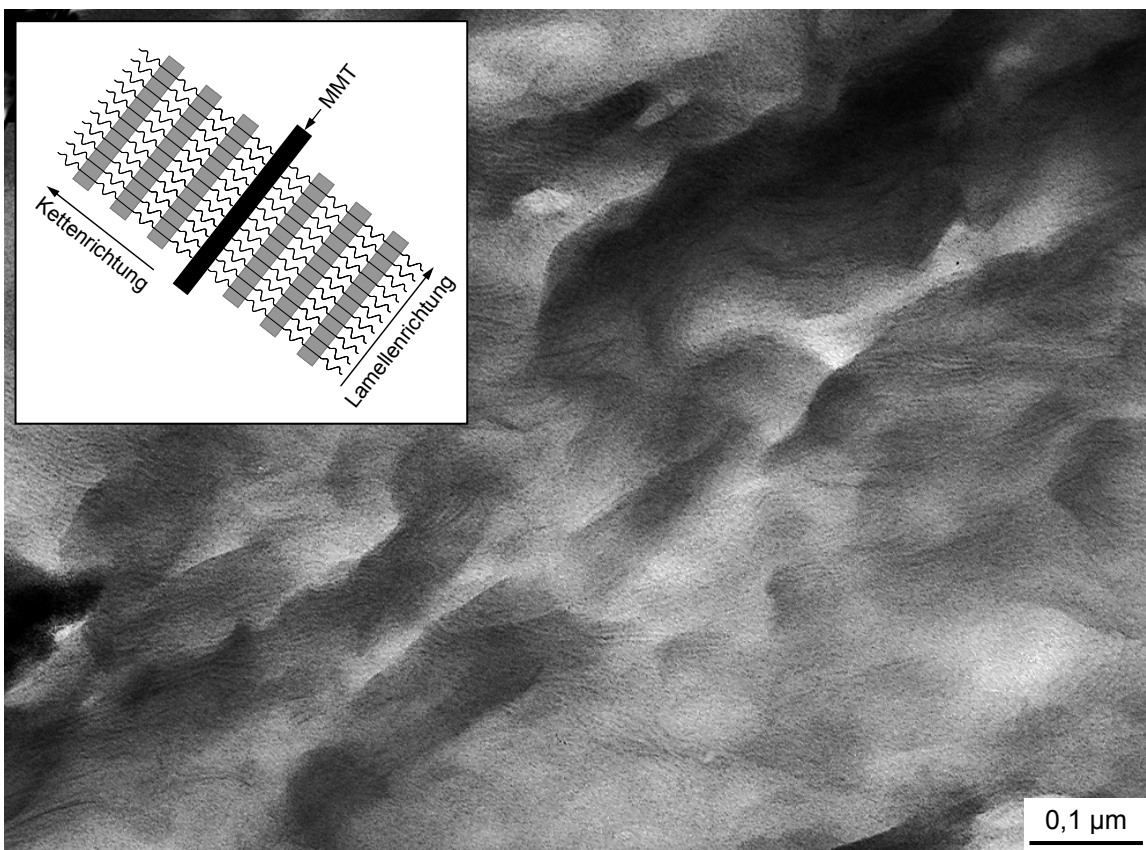
Abbildung 50 zeigt eine TEM-Aufnahme des Mittenbereichs der reinen PA 6-Matrix. Durch die Kontrastierung ist eine gleichmäßig lamellare Struktur zu erkennen. Aufgrund des schnellen Abkühlens während der Verarbeitung wird das radiale Wachstum zu größeren Sphärolithen unterbunden. Es stellt sich eine fein sphärolithische Struktur ein. Da es sich bei den dargestellten Lamellen nur um Schnittflächen handelt, können jedoch keine Aussagen zu deren absoluten Längen getroffen werden. Darüber hinaus ist es nicht möglich die lamellaren Strukturen hinsichtlich ihrer Kristallmodifikation zu unterscheiden ( $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Modifikation).



**Abbildung 50:** TEM-Aufnahme eines kontrastierten PA 6 Dünnschnittes; Mittenbereich

Wie schon bereits bei den WAXD-Messungen diskutiert, entsteht ein sogenannter Kern-Mantelbereich sowohl bei der Ausbildung der kristallinen Struktur als auch bei der Ausrichtung der Silikatplättchen. Aus diesem Grund wurden der Einfluss des Schichtsilikates auf die Morphologieausbildung im Rand- und Mittenbereich der Proben getrennt untersucht.

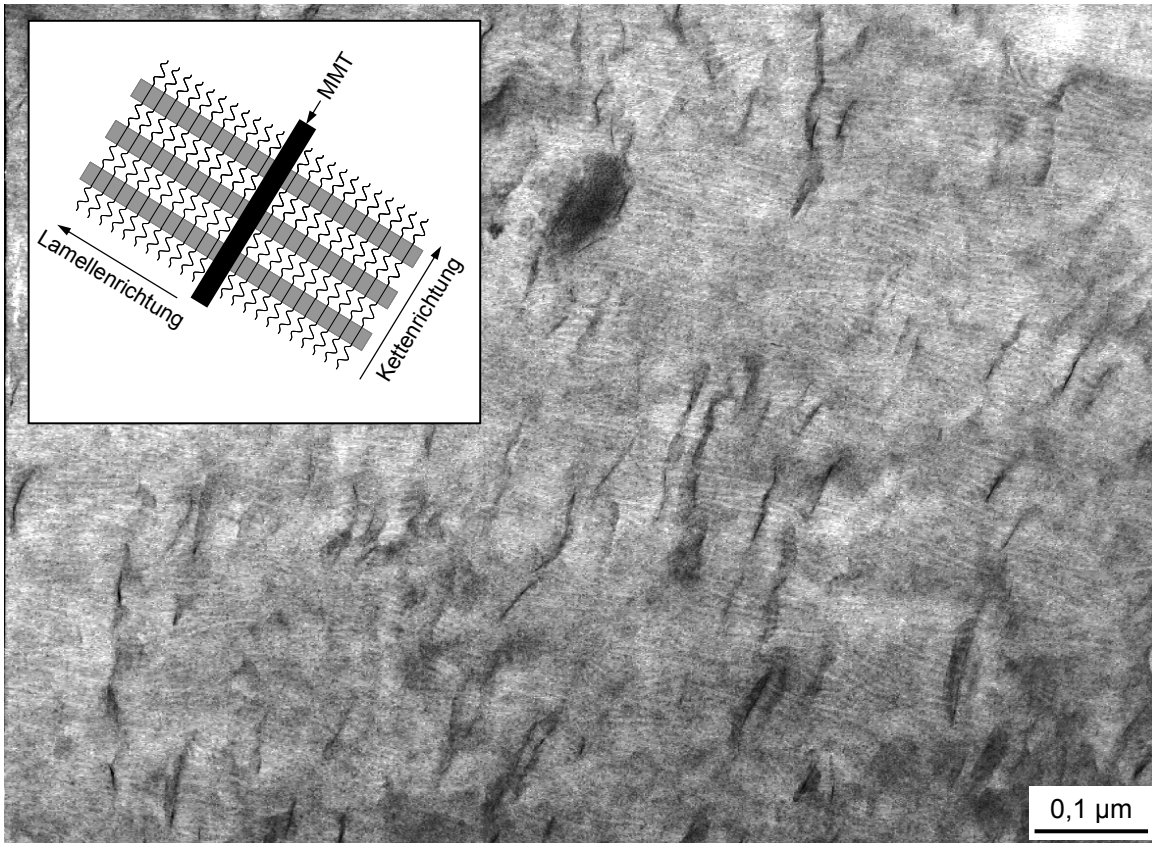
Abbildung 51 veranschaulicht das lamellare Wachstum im Mittenbereich eines Verbundwerkstoffes gefüllt mit 8 M.-% Cloisite. Die Silikatschichten orientieren sich hauptsächlich in Verarbeitungsrichtung. Trotz geringer Kontrastierung des Dünnschnittes erscheinen qualitativ Lamellenlänge und -dicke etwa gleich groß wie bei der PA 6-Matrix. Die Langperiode wurde für beide Proben auf etwa 10 nm abgeschätzt. Aufgrund der gleichen nanoskaligen Größenordnung von Lamellen- und Silikatdicke sind die Strukturen schwer zu trennen, jedoch ordnen sich die Lamellen vornehmlich parallel zu den Silikatplättchen an. Die Polymerketten richten sich somit senkrecht zu den Plättchenoberflächen aus, was in einem parallelen Lamellenwachstum resultiert (vgl. Skizze, Abbildung 51). Demzufolge können die PA 6-Endgruppen mit den polaren Oberflächen des Füllstoffes interagieren und das Kristallwachstum initiieren. Ferner wird im Vergleich zum PA 6 das sphärolithische Wachstum gestört, was die Annahme einer direkten Einflussnahme des Füllstoffes auf die Ausbildung kristalliner Überstrukturen bekräftigt. Die direkte Interaktion von Silikatoberfläche mit den Polymerketten lässt zudem auf eine optimale Füllstoff/Matrix-Haftung schließen.



**Abbildung 51:** TEM-Aufnahme eines kontrastierten Dünnschnittes des Verbundwerkstoffes; Mittenbereich

In Abbildung 52 ist der Randbereich des Probekörpers dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die PA 6-Lamellen senkrecht zu den Silikatoberflächen wachsen. Diese

Morphologie ist auf die starke Orientierung im Randbereich der Probekörper zurück zu führen. Hierbei richten sich sowohl Silikatplättchen als auch Polymerketten parallel zur Werkzeugoberfläche aus. Die Ausrichtung von Lamellen und Silikatplättchen ist gleichmäßiger als im Mittenbereich.

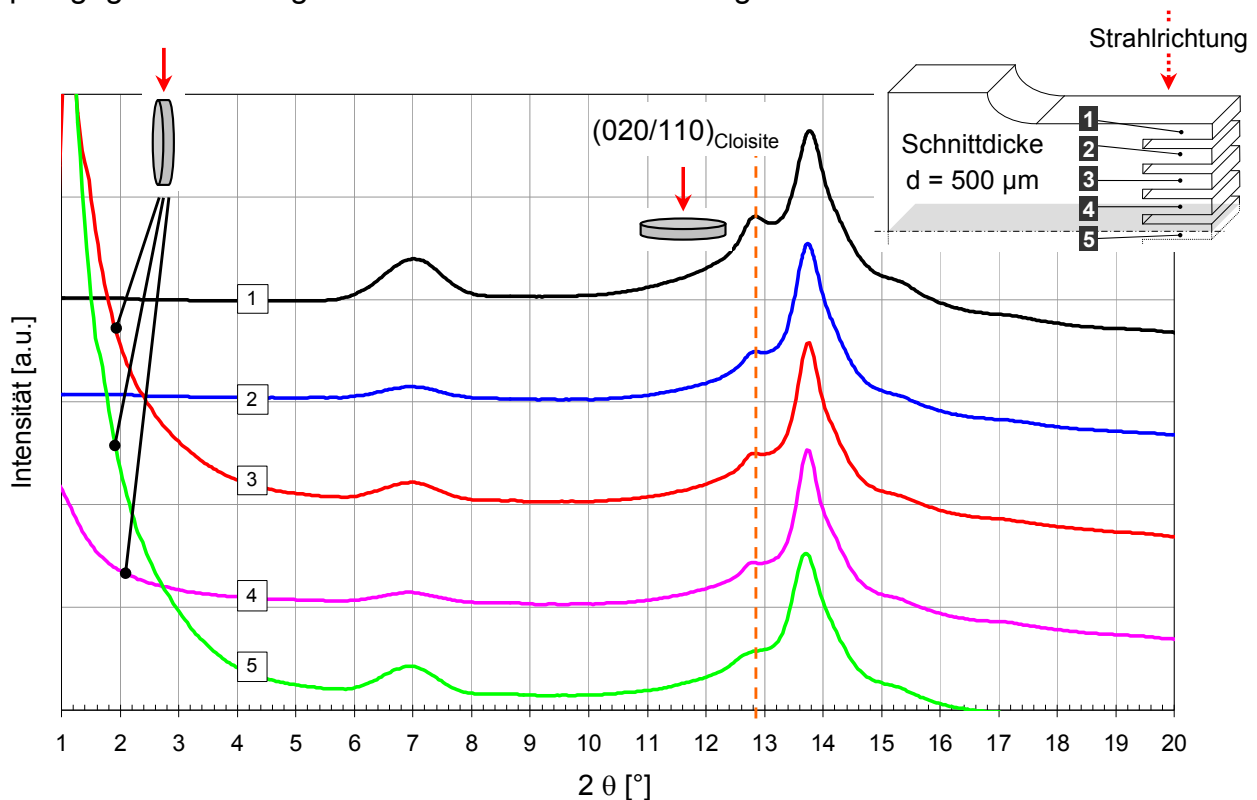


**Abbildung 52:** TEM-Aufnahme eines kontrastierten Dünnschnittes des Verbundwerkstoffes; Randbereich

### Schichtsilikatorientierung

Aufgrund von Orientierungsvorgängen während der Spritzgießverarbeitung richten sich die Silikatplättchen in den Probekörpern aus. Für die mechanischen Eigenschaften spritzgegossener nanoskaliger Verbundwerkstoffe ist somit das Verständnis über Silikatorientierung sowie die Entstehung von Überstrukturen von großer Bedeutung. Im Vergleich zur Faserorientierung ist hierbei jedoch eine einfache experimentelle Bestimmung mittels bildanalytischer Auswertungen lichtmikroskopischer Aufnahmen aufgrund der nanoskaligen Dimensionen nicht möglich. Wie bereits in vorherigen Strukturanalysen aufgezeigt, kann mit Hilfe von TEM-Aufnahmen nur eine sehr lokale MMT-Ausrichtung detektiert werden. Um die Orientierung innerhalb eines größeren Volumens darzustellen, erfolgte mittels WAXD-Analyse eine Orientierungsmessung über den Querschnitt eines Zugstabes an 5 Schnitten mit der Dicke  $d = 500 \mu\text{m}$ .

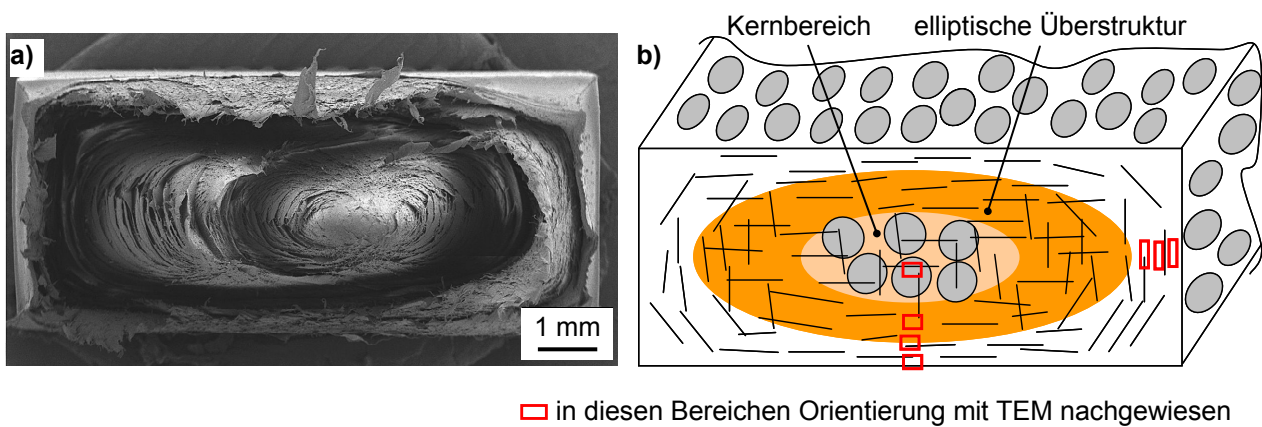
In Abbildung 53 sind die 5 Beugungskurven in Abhängigkeit der Entnahmestelle eines spritzgegossenen Zugstabes mit 8 M.-% Cloisite dargestellt.



**Abbildung 53:** Beugungskurven eines Zugstabes mit 8 M.-% Cloisite in Abhängigkeit des Querschnittes

Aufgrund des fehlenden Basal-Reflexes  $(001)_{\text{Cloisite}}$  ist von einem exfoliierten Zustand der Schichtsilikate im Verbundwerkstoff auszugehen. Trotz der Exfolierung erfolgt die Detektierung hoher Intensitätswerte im Bereich von  $2\theta = 1^\circ - 4^\circ$ , welche der Struktur in der Ebene der Silikatstirnflächen zuzuordnen sind [7,61,97]. Ferner kann die Orientierung in der Silikatschichtebene anhand des („in-plane“-) Reflexes  $(020/110)_{\text{Cloisite}}$  bei etwa  $13^\circ$  ermittelt werden (vgl. Kapitel 2.1.2.2). In Abbildung 53 ist zu erkennen, dass der Reflex  $(020/110)_{\text{Cloisite}}$  von der Randschicht (Schnitt 1) bis zur Kernschicht (Schnitt 5) deutlich abnimmt. Konträr kann ab Schnitt 3 bis zur Kernschicht die Zunahme des Intensitätsverlaufes im Beugungsbereich  $2\theta < 4^\circ$  festgestellt werden. Die Silikatplättchen sind somit am Rand parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Zum Kernbereich hin nimmt diese Ausrichtung ab. Neben der WAXD-Messungen konnte mit Hilfe von REM-Messungen an einem Sprödbruch, zu sehen in Abbildung 54 a, ein Modell für die Schichtsilikatorientierung innerhalb eines Zugstabes abgeleitet werden (vgl. Abbildung 54 b). Die Überstruktur des Bruches lässt auf eine elliptische Verteilung der Silikatschichten schließen, wobei lediglich im Kernbereich einzelne Silikatplättchen senkrecht zur Spritzgießrichtung und somit nicht in Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Außerhalb des

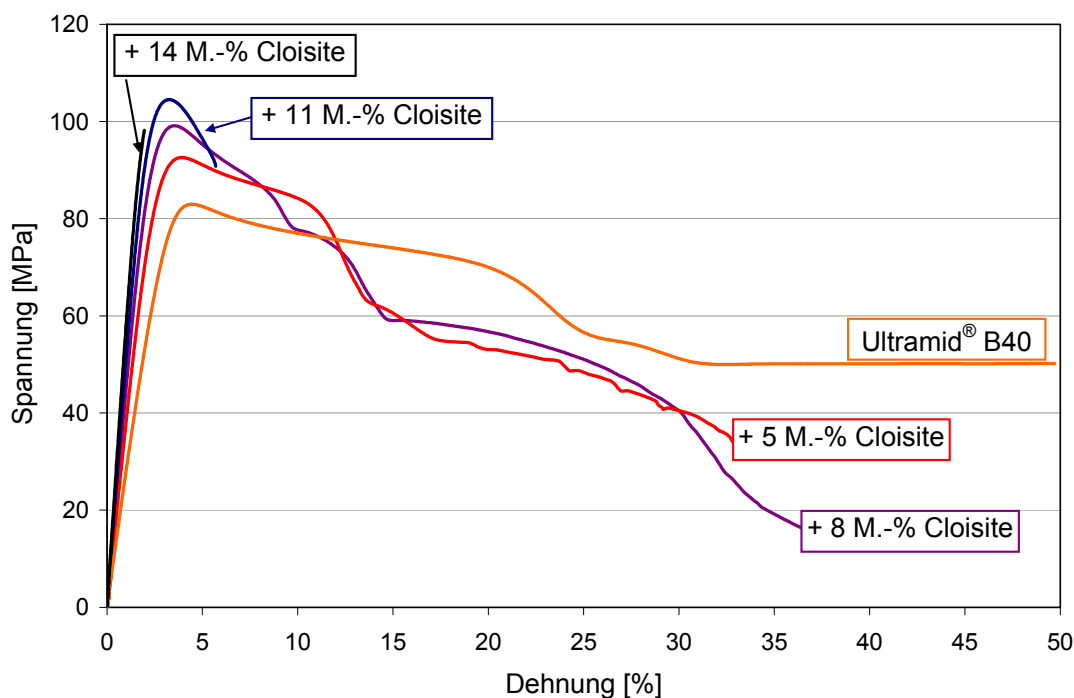
Kernbereichs liegen die Plättchen in Vorzugsrichtung. Je nach Randeinfluss können sie sich jedoch um ihre Symmetrieachse drehen.



**Abbildung 54:** Verbundwerkstoff-Zugstab: a) REM-Bruchbild und b) Modell zur Schichtsilikatorientierung

### Einfluss des Cloisite® 93A auf die mechanischen Eigenschaften

Ermittelt aus dem Zugversuch zeigt Abbildung 55 die Spannungs-Dehnungs-Kurven der nanoskaligen Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt. Erkennbar in geringen Bruchdehnungswerten ( $\leq 5\%$ ) fängt ab einem Schichtsilikatanteil von 11 M.-% eine deutliche Versprödung der Probekörper an. Bei einem Cloisite-Anteil von 14 M.-% ist in der Spannungs-Dehnungs-Kurve keine ausgeprägte Streckgrenze mehr sichtbar.



**Abbildung 55:** Mechanische Kennwerte in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts



Die wichtigsten Kennwerte zum mechanischen Verhalten der Verbundwerkstoffe sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Ausgewertet wurden E-Modul, Streckspannung sowie Bruchdehnung. In Bezug auf E-Modul und Streckspannung konnte eine maximale Steifigkeitssteigerung von 85 bzw. 35 % bei einem Füllstoffgehalt von 11 M.-% Cloisite erzielt werden. Eine Erhöhung des Füllstoffanteils auf 14 M.-% Cloisite resultiert in einem maximalen Anstieg des E-Moduls auf 111 %. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Silikatschichten lässt hier der erneute Abfall in der Streckspannung auf eine negative Wechselwirkung des Füllstoffes innerhalb der PA 6-Matrix schließen. Aufgrund der starken Versprödung der Verbundwerkstoffe durch den Füllstoff konnten keine Kerbschlagzähigkeitsmesswerte generiert werden.

**Tabelle 10:** Mechanische Kennwerte in Abhängigkeit des Cloisite-Anteils

Cloisite-Anteil [M.-%]	E-Modul		Streckspannung		Bruchdehnung		Kerbschlagzähigkeit	
	absolut [GPa]	relativ [%]	absolut [MPa]	relativ [%]	absolut [%]	relativ [%]	absolut [kJ/m <sup>2</sup> ]	relativ [%]
0 (PA 6)	2,75	-	78,8	-	78	-	6,0	-
5	3,8	38	95,1	21	26	-67	-	-
8	4,3	56	100,0	27	30	-62	-	-
11	5,1	85	106,7	35	3,8	-96	-	-
14	5,8	111	94,8	20	1,8	-98	-	-

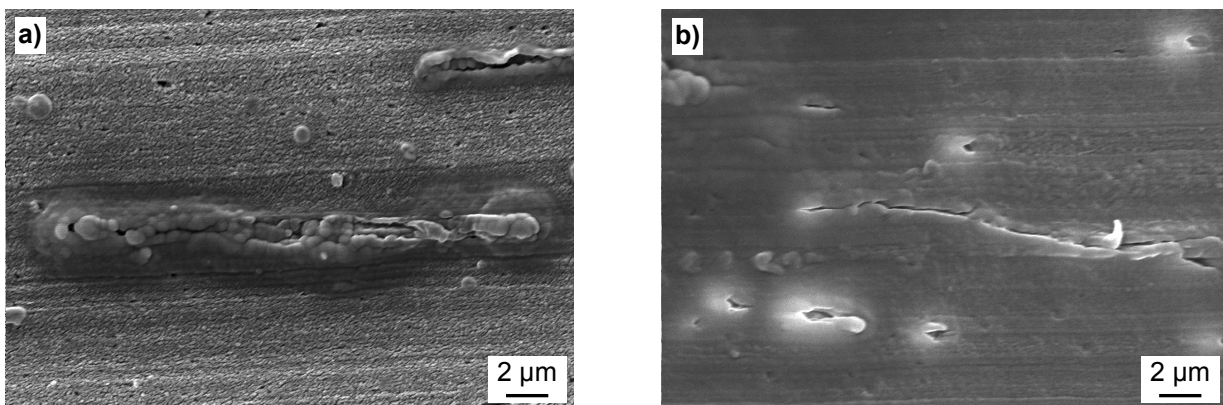
### **Einfluss der Schichtsilikatmodifizierung auf morphologische und mechanische Eigenschaften des nanoskaligen Verbundwerkstoffes**

Das Schichtsilikat Cloisite<sup>®</sup> 93A weist bei der Messung des Glührückstands einen Massenverlust von 38 % auf. Dieser ist größtenteils auf die Zersetzung des verwendeten Ammoniumions, welches zur organophilen Modifizierung eingesetzt wird, zurückzuführen. Bei Cloisite<sup>®</sup> 93A kommt als Modifier ein Di(hydriertes Talg) methylamin (ARMEEN M2HT [73]) zum Einsatz. Der Modifier liegt im Ausgangszustand als wachsartige Substanz mit einer Schmelztemperatur von etwa 35 °C vor.

Um den Einfluss des Schichtsilikatmodifiers auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der PA 6-Matrix zu bewerten, erfolgte unter Verwendung der gleichen Prozessparameter die Einarbeitung von ARMEEN in Ultramid<sup>®</sup> B40. Hinsichtlich des Cloisite-Modifieranteils von 38 M.-% erfolgte die Umrechnung des zudosierten ARMEEN-Anteils nach Tabelle 11. Im Vergleich zum reinen PA 6 konnte während der Verarbeitung von Cloisite sowie ARMEEN eine etwa gleiche Reduzierung der Drehmomentaufnahme des Extruders beobachtet werden. Diese betrug bei PA 6 etwa 70 %, hingegen bei der Einarbeitung von Cloisite bzw. ARMEEN lediglich 50 %. Die Reduzierung der Extruder-

leistung korreliert mit einer Herabsetzung der Schmelzviskosität aufgrund der niederviskosen Eigenschaft des Modifiers.

In morphologischen Untersuchungen erfolgte die Detektierung von mikroskopischen Einschlüssen in der PA 6-Matrix der nanoskaligen Verbundwerkstoffe. Abbildung 56 a zeigt ein REM-Bild einer PA 6-Probe gefüllt mit 8 M.-% Cloisite. Zu erkennen sind mikroskopische Einschlüsse in der PA 6-Matrix, die durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls geringfügig aktiviert wurden, was zu einem Herausquellen führte. Dieser Effekt lässt auf ein niederviskoses Verhalten der eingeschlossenen 2. Phase schließen.



**Abbildung 56:** REM-Analysen an überschrittenen Zugstäben a) PA 6 + 8 M.-% Cloisite, b) PA 6 + 3 M.-% ARMEEN

Entsprechend dem mit 8 M.-% Cloisite gefüllten Verbundwerkstoffes zeigt Abbildung 56 b das REM-Bild einer PA 6-Probe gefüllt mit 3 M.-% ARMEEN. Hier sind die gleichen Einschlüsse, die zuvor im Verbundwerkstoff identifiziert wurden, erkennbar. Das Erscheinungsbild konnte folglich eindeutig dem Modifier zugeordnet werden.

Die mechanischen Kennwerte in Tabelle 11 lassen erkennen, dass die morphologisch beobachtete Agglomeration des Modifiers zu einer Steifigkeitsreduktion der PA 6-Matrix führt. Im Vergleich zum PA 6 nehmen bei maximalem Füllstoffgehalt von 4,2 M.-% ARMEEN der E-Modul sowie die Streckspannung um 5 % ab.

**Tabelle 11:** Einfluss des Schichtsilikatmodifiers auf die mechanischen Eigenschaften von PA 6

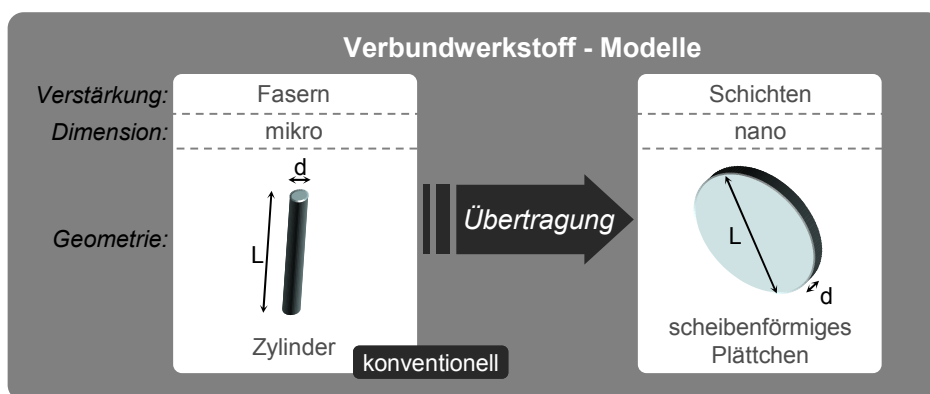
	E-Modul [GPa]	Streckspannung [MPa]
0 (PA 6)	2,75	78,8
+1,9% ARMEEN ( $\triangleq$ 5 M.-% Cloisite)	2,65	77,8
+3,0% ARMEEN ( $\triangleq$ 8 M.-% Cloisite)	2,6	76,2
+4,2% ARMEEN ( $\triangleq$ 11 M.-% Cloisite)	2,6	75,0

Während der Einarbeitung des Cloisite® 93A in PA 6 kann sich folglich die organische Modifizierung des Schichtsilikates ablösen und agglomeriert als mikroskopischer Einschluss in der PA 6-Matrix. Bei der alleinigen Einarbeitung des organischen Modifiers (ARMEEN) konnte jedoch keine drastische Reduzierung der mechanischen Eigenschaften von PA 6 festgestellt werden.

#### 4.1.2.3 Anwendung konventioneller Simulationsmodelle für die Vorhersage mechanischer Eigenschaften schichtsilikatverstärkter Verbundwerkstoffe

Die zuvor diskutierten Morphologie/Eigenschafts-Korrelationen schichtsilikatverstärkter Verbundwerkstoffe werden unter Zuhilfenahme der Modelle von Halpin-Tsai sowie Tandon-Weng im Folgenden weiter intensiviert.

Nachfolgend wird ein Weg aufgezeigt, wie die in Kapitel 2.4 dargestellten Gleichungen konventioneller Faserverbund-Modelle auf schichtsilikatgefüllte Verbundwerkstoffe transferiert werden können. Abbildung 57 zeigt hierfür die grundlegenden Unterschiede, welche bei der Übertragung der Modelle zu berücksichtigen sind. Neben der Geometrieabwandlung von zylinderförmigen Fasern zu scheibenförmigen Silikatplättchen, ändert sich die Dimension vom mikro- zum nanoskaligen Maßstab. Im Gegensatz zur Kurzglasfaser ( $l = 200 - 500 \mu\text{m}$ ;  $d = 10 - 15 \mu\text{m}$ ) nimmt darüber hinaus angesichts der großen Schichtausdehnung (bis 500 nm) bezogen auf die Schichtdicke (1 nm) das Aspektverhältnis sowie die spezifische Oberfläche der Silikate deutlich zu.



**Abbildung 57:** Übertragung konventioneller Simulationsmodelle auf nanoskalige Verbundwerkstoffe

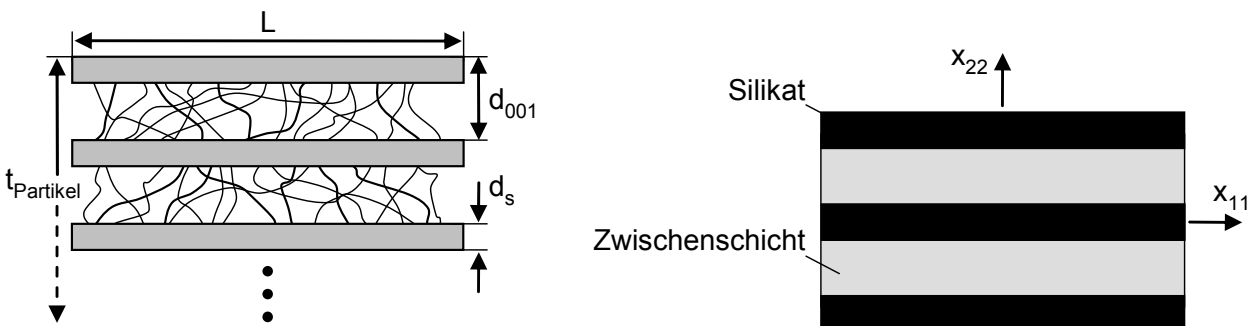
Bezogen auf schichtsilikatgefüllte Verbundwerkstoffe unterliegen beide Modelle Annahmen und Vereinfachungen, welche die exakte Modellierung des mechanischen Verhaltens einschränken (Tabelle 12). Der zuvor diskutierte Einfluss des Schichtsilikatmodifiers wird aufgrund der nur geringen Herabsetzung des E-Moduls vernachlässigt. Ferner wird von einer homogenen Silikatausrichtung in Vorzugsrichtung ausgegangen.

**Tabelle 12:** Gegenüberstellung Modellannahmen und Praxis [37]

Modellierung	Modellannahmen	Realität
Form und Größe des Füllstoffes	- einheitliche Form - konstante Dimension - gleichmäßiger Exfolierungsgrad	- keine einheitliche Form - Streuung von Länge und Dicke - nicht alle Schichten sind exfoliert
Orientierung des Füllstoffes	- homogene Ausrichtung	- z.T. unterschiedliche Ausrichtung
Füllstoffmaterial	- Füllstoff wird als isotrop angenommen	- Füllstoff ist anisotrop
Matrixmaterial	- wird als isotrop angenommen	- Kettenorientierung, - kristalline Anisotropie
Wechselwirkungen des Füllstoffes	- keine Partikel-Partikel-Wechselwirkung und Agglomeration - perfekte Füllstoff-Matrix-Haftung - keine Änderung der Viskosität - keine Einflussnahme auf Morphologie des Polymers	- Partikel-Partikel-Wechselwirkung und Agglomeration - keine perfekte Füllstoff-Matrix-Haftung - Abnahme der Viskosität - Einflussnahme auf kristalline Struktur des Polymers

### Modellierung des Schichtsilikates

Aufgrund komplizierter morphologischer Eigenschaften sowie der Stapelstruktur ist es notwendig eine genauere Betrachtung des Schichtsilikates durchzuführen. In den meisten Fällen liegt dabei keine vollständige Exfolierung oder vollständige Interkalierung vor, da dies durch den Herstellungsprozess schwer zu erreichen ist. Vollständige Interkalierung und Exfolierung sind somit als Grenzfälle zu verstehen und die meisten morphologischen Betrachtungen zeigen beide Strukturen. Eine möglichst genaue Aussage wird durch Bildung eines Mittelwertes aus den einzelnen Dicken und Durchmessern erreicht. Darüber hinaus ist die exakte Modellierung des realen Schichtsilikatpartikels von großer Bedeutung (vgl. Abbildung 58).

**Abbildung 58:** Schematische Darstellung eines Partikels mit Silikat- und Zwischenschichten [37,85]

Vollständig exfolierte Partikel können als einzelne Silikatplättchen betrachtet werden. Unvollständig exfolierte Schichtsilikatpartikel innerhalb der Verbundwerkstoffe, werden als Stapel mit  $n$  parallelen Plättchen der Dicke  $d_s$  und dem Schichtabstand  $d_{001}$  angesehen. Die Partikeldicke  $t_{\text{Partikel}}$  lässt sich wie folgt berechnen:

$$t_{\text{Partikel}} = d_{001} \cdot (n - 1) + d_s \quad (4.1)$$

Unter dieser Annahme und dem Partikeldurchmesser  $L$  kann das Aspektverhältnis  $\alpha$  angegeben werden mit:

$$\alpha = \frac{L}{t_{\text{Partikel}}} = \frac{L}{d_{001} \cdot (n - 1) + d_s} \quad (4.2)$$

Als weiterer Strukturparameter wird der Volumenanteil des Silikates  $\phi_{\text{Silikat}}$  als Quotient von Silikat- und Partikelvolumen ( $V_{\text{Silikat}}$  und  $V_{\text{Partikel}}$ ) definiert:

$$\phi_{\text{Silikat}} = \frac{V_{\text{Silikat}}}{V_{\text{Partikel}}} = \frac{n \cdot d_s}{d_{001} \cdot (n - 1) + d_s} = \frac{1}{(1 - 1/n) \cdot (d_{001} / d_s) + 1/n} \quad (4.3)$$

Neben dem Aspektverhältnis ist vor allem der Volumenanteil als Eingangsparameter zur Berechnung der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Aus verfahrenstechnischen Gründen wird meist jedoch der Massenanteil des Tonminerales  $w_{\text{Partikel}}$  angegeben. Deshalb ist es erforderlich diesen in den Volumenanteil  $\phi_{\text{Partikel}}$  umzurechnen. Für einen partikelgefüllten Verbund, bestehend aus dem Matrixmaterial mit der Dichte  $\rho_m$  und der Partikeldichte  $\rho_{\text{Partikel}}$ , ergibt sich:

$$\phi_{\text{Partikel}} = \frac{w_{\text{Partikel}} / \rho_{\text{Partikel}}}{w_{\text{Partikel}} / \rho_{\text{Partikel}} + (1 - w_{\text{Partikel}}) / \rho_m} \quad (4.4)$$

Aufgrund der Zwischenschichten im interkalierten Zustand kann jedoch der Massenanteil des Silikates  $w_{\text{Silikat}}$  nicht mit  $w_{\text{Partikel}}$  gleich gesetzt werden, da der verstärkende Partikel aus den Silikatplättchen selbst und den Zwischenschichten besteht. Das Verhältnis der beiden Massenanteile ergibt sich folgendermaßen:

$$\frac{w_{\text{Partikel}}}{w_{\text{Silikat}}} = \frac{\rho_{\text{Partikel}} \cdot V_{\text{Partikel}}}{\rho_{\text{Silikat}} \cdot V_{\text{Silikat}}} = \frac{\rho_{\text{Partikel}}}{\rho_{\text{Silikat}}} \cdot \frac{1}{\phi_{\text{Silikat}}} \equiv \varepsilon \quad (4.5)$$

Die Definition  $\varepsilon = w_{\text{Partikel}} / w_{\text{Silikat}}$  in Gleichung (4.4) eingesetzt, ergibt:

$$\phi_{\text{Partikel}} = \frac{w_{\text{Silikat}} / \rho_{\text{Partikel}}}{w_{\text{Silikat}} / \rho_{\text{Partikel}} + (1/\varepsilon - w_{\text{Silikat}}) / \rho_m} \quad (4.6)$$

Da bei nanoskaligen Verbundwerkstoffen der Massengehalt des Verstärkungstoffes sehr klein ist, kann die Gleichung linearisiert und damit vereinfacht werden zu:

$$\phi_{\text{Partikel}} \approx \left( \frac{\varepsilon \cdot \rho_m}{\rho_{\text{Partikel}}} \right) \cdot w_{\text{Silikat}} = \left( \frac{\rho_m}{\rho_{\text{Silikat}}} \cdot \frac{1}{\phi_{\text{Silikat}}} \right) \cdot w_{\text{Silikat}} \quad (4.7)$$

Die Dichte des Silikates  $\rho_{\text{Silikat}}$  kann aus den in MD-Simulationen ermittelten Abmessungen einer MMT-Gitterzelle berechnet werden.

$$\rho_{\text{Silikat}} = \frac{M_0 / 6,022 \cdot 10^{23}}{A_0 \cdot d_s} \quad (4.8)$$

Darin ist  $M_0$  die Molmasse,  $A_0$  die ebene Oberfläche des MMT und  $d_s$  die Dicke eines Silikatplättchens [68].

Wird der als Verstärkungsmaterial wirkende Partikel als ein aus mehreren Schichten bestehender Stapel angenommen, können die mechanischen Kennwerte aus denen der Silikatschicht und der Zwischenschicht (ZS) berechnet werden (vgl. Abbildung 58, rechts). Da sich in der Zwischenschicht hauptsächlich das Matrixmaterial befindet, lassen sich die Kennwerte der Zwischenschicht ( $E_{\text{ZS}}$ ,  $\nu_{\text{ZS}}$ ) näherungsweise mit dem Matrixmaterial gleichsetzen. Im Falle des E-Moduls in Vorzugsrichtung  $E_{\text{Partikel},11}$ , sowie der Poissonzahl  $\nu_{\text{Partikel},12}$  lässt sich die ideale Mischungsregel anwenden [85].

$$E_{\text{Partikel},11} = \phi_{\text{Silikat}} \cdot E_{\text{Silikat}} + (1 - \phi_{\text{Silikat}}) \cdot E_{\text{ZS},11} \quad (4.9)$$

$$\nu_{\text{Partikel},12} = \phi_{\text{Silikat}} \cdot \nu_{\text{Silikat}} + (1 - \phi_{\text{Silikat}}) \cdot \nu_{\text{ZS},12} \quad (4.10)$$

Der E-Modul quer zur Vorzugsrichtung  $E_{\text{Partikel},22}$  wird berechnet zu:

$$E_{\text{Partikel},22} = \frac{E_{\text{Silikat}} \cdot E_{\text{ZS},22}}{(1 - 2\beta \cdot \nu_{\text{ZS}}) \cdot [(1 - \phi_{\text{Silikat}}) \cdot E_{\text{Silikat}} + \phi_{\text{Silikat}} \cdot E_{\text{ZS},22}]} \quad (4.11)$$

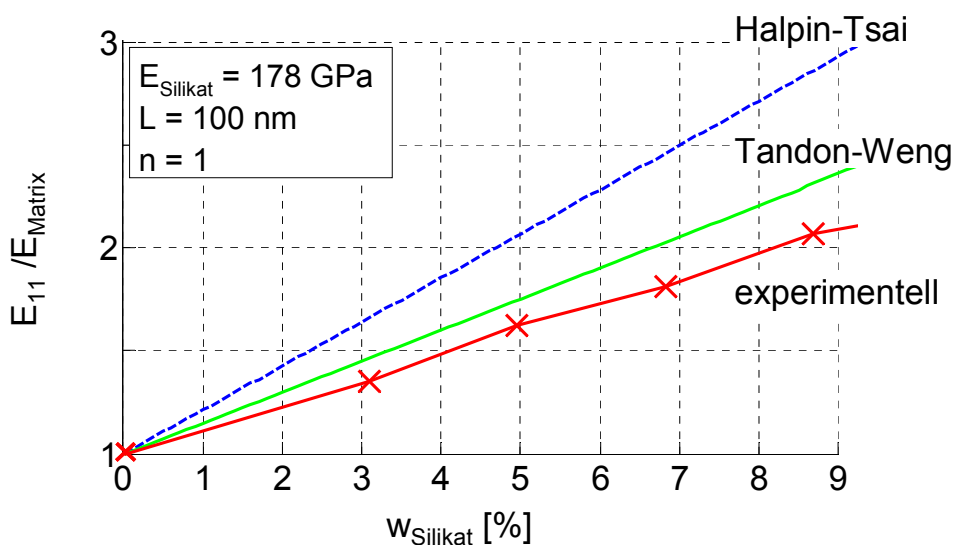
$$\beta = \frac{E_{\text{Silikat}} \cdot \nu_{\text{ZS}} - E_{\text{ZS}} \cdot \nu_{\text{Silikat}}}{(1 - \nu_{\text{ZS}}) \cdot E_{\text{Silikat}} + (1 - \nu_{\text{Silikat}}) \cdot E_{\text{ZS}}} \quad (4.12)$$

### Vergleich von Parameterstudien und experimenteller Ergebnisse

Mit Hilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programms konnten Parameterstudien zu den diskutierten Modellen nach Halpin-Tsai und Tandon-Weng durchgeführt werden. Die Implementierung der Gleichungen erfolgte in der kommerziell erhältlichen Software MATLAB von the MathWorks Inc.. Abbildung 88 im Anhang 8.3 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. Als Eingabeparameter benötigt das Programm zunächst die Grundeigenschaften von Matrix und Füllstoff wie E-Modul, Poissonzahl, Dichte sowie Schichtdicke und -abstand der Silikatplättchen. Im Anschluss konnte für die gegebenen Grundparameter eine Variation des Aspektverhältnisses (Schnittlänge der Plättchen), des Massen- bzw. Volumenanteils sowie der Schichtanzahl pro Partikel durchgeführt werden.

Für eine erste Bewertung der Vorhersagefähigkeit beider Modelle wurde wie auch in der Arbeit von Fornes et al. [37], für das Schichtsilikat ein E-Modul von  $E_{\text{Silikat}} = 178 \text{ GPa}$  und einer Schichtdicke von  $d_s = 0,94 \text{ nm}$  angenommen. E-Modulwerte für das Matrixmaterial sowie der Schichtabstand der Silikatplättchen  $d_{001}$  konnten experimentell aus Zugversuchen bzw. WAXD-Analysen bestimmt werden (vgl. Tabelle 13). Mittels TEM-Analysen lassen sich der maximale Partikeldurchmesser mit  $L = 120 \text{ nm}$  und die Schichtanzahlen für die beiden Silikate mit  $n = 1$  für Cloisite und mit  $n = 4$  für Nanofil abschätzen.

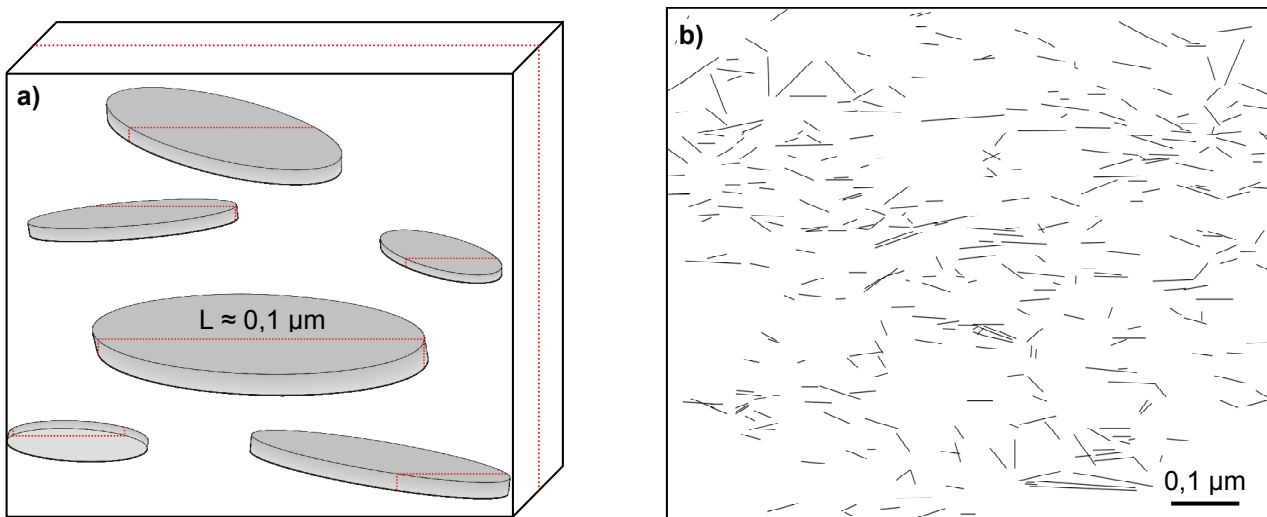
Abbildung 59 zeigt die Messdaten der mit Cloisite gefüllten Verbundwerkstoffen im Vergleich mit den berechneten Werten aus den Modellen.



**Abbildung 59:** Vergleich von Messdaten (Cloisite) und berechneten Werten nach Halpin-Tsai und Tandon-Weng-Modell

Mit den getroffenen Angaben liefert das Tandon-Weng-Modell für den Verbund sehr gute Ergebnisse. Das Modell von Halpin-Tsai berechnet hingegen deutlich zu hohe Werte für den E-Modul. Die gleiche Tendenz ist für die Verbundwerkstoffe mit Nanofil zu beobachten (vgl. Anhang 8.3).

Da die Strukturparameter des Silikates einen großen Einfluss auf die berechneten Module haben, ist es notwendig eine genauere Morphologiebetrachtung als in den ersten Abschätzungen durchzuführen. Für die Schichtsilikatgeometrie spielen zwei Aspekte eine grundlegende Rolle. Einerseits gibt es naturgemäße Variationen in Plättchengeometrie sowie -durchmesser. Andererseits kommt es zu verfahrensbedingten Unsicherheiten bei der Anfertigung der TEM-Bilder. Wie in Abbildung 60 a ersichtlich, entsprechen aufgrund der räumlichen Anordnung der Silikatschichten im Probekörper die hergestellten Schnittflächen nicht zwingend dem Plättchendurchmesser der Silikate. Demzufolge werden die Durchmesser tendenziell als zu klein bestimmt.



**Abbildung 60:** a) Problematik bei der Anfertigung von Schnitten, b) nachbearbeitetes TEM-Bild

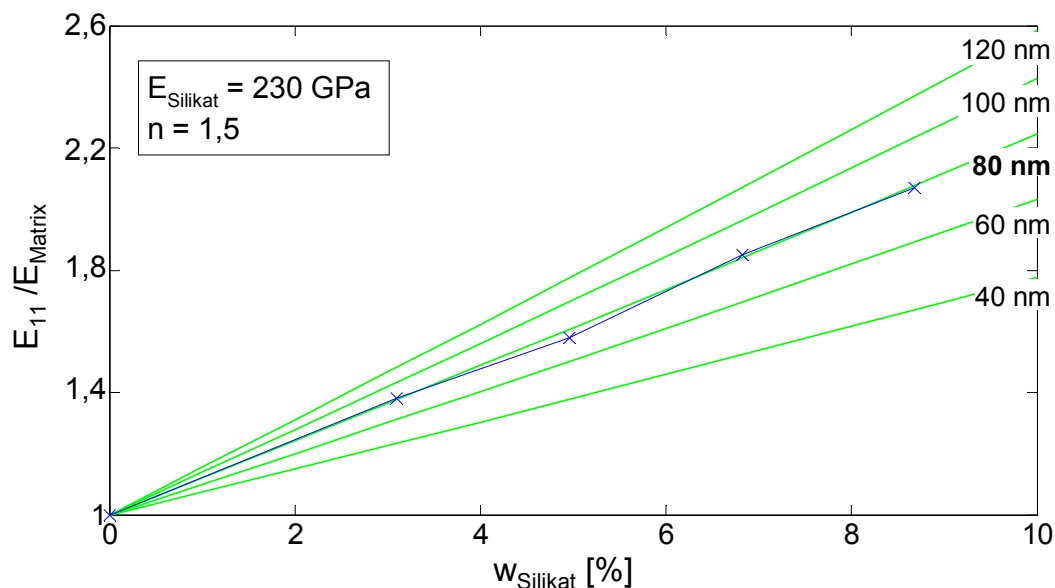
Abbildung 60 b zeigt eine nachbearbeitete TEM-Aufnahme eines mit 8 M.-% gefüllten Verbundwerkstoffes. Eine maximale Plättchenanzahl pro Partikel kann zu  $n_{\max} = 3$  abgeschätzt werden. Ferner variieren die Länge respektive der Durchmesser zwischen 40 und 120 nm. Als weiterer wichtiger Parameter, bei dem eine direkte messtechnische Analyse schwer möglich ist, gilt der E-Modulwert eines einzelnen Silikatplättchens. Eine Diskussion der unterschiedlichen Literaturwerte (vgl. Tabelle 13) erfolgte in Kapitel 2.1.2. Folglich wurde unter Verwendung des Tandon-Weng-Modells eine Parameterstudie durchgeführt, wobei systematisch eine Variation von E-Modul und Durchmesser der Silikatplättchen sowie Schichtanzahl pro Partikel erfolgte.



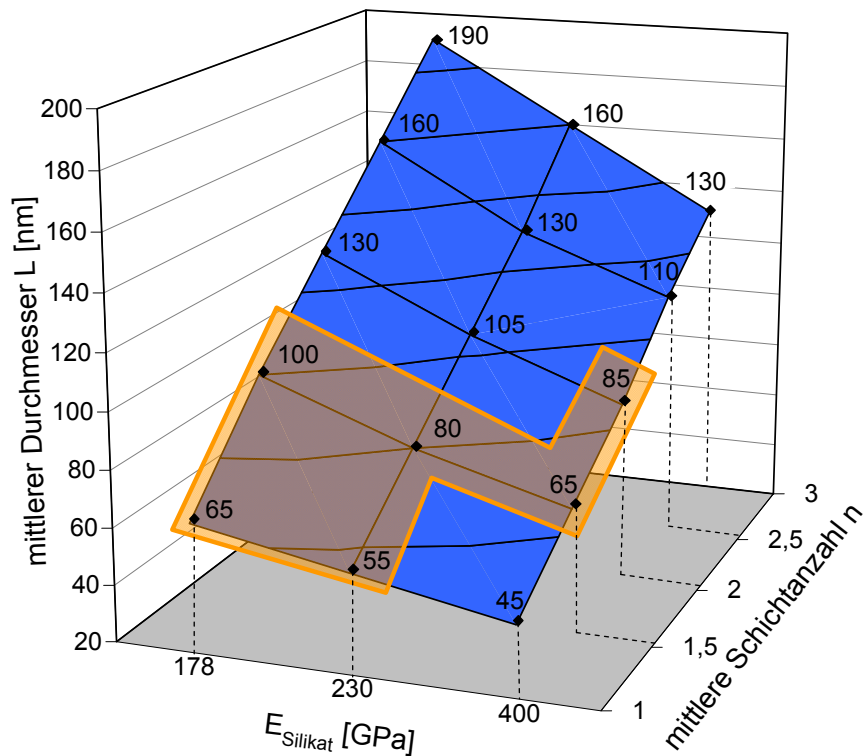
**Tabelle 13:** Eingabeparameter für Simulationsmodell

Eingabe	Parameter	Wert	Quelle
<i>fixe Parameter</i>	E-Modul PA 6-Matrix	2,75 GPa	Messwert
	Poissonzahl PA 6-Matrix	0,35	Messwert
	Dichte PA 6-Matrix	1,13 g/cm <sup>3</sup>	Messwert
	Poissonzahl Schichtsilikat	0,2	[37, 54, 85]
	Dichte Silikat	2,6 g/cm <sup>3</sup>	[68, 85]
	Dicke Silikatschicht	0,94 nm	[34, 37, 88]
	Abstand Silikatschichten	2,36 nm	Messwert
<i>Parameter- studie</i>	E-Modul Schichtsilikat	178 GPa, 230 GPa, 400 GPa	[68, 69, 88]
	Schichtanzahl pro Partikel	1 - 3	Messwert
	Durchmesser Silikatschicht	40 - 190 nm	Messwert

Für die Parameterstudie wurden jeweils zwei Werte fixiert, der dritte Wert hingegen innerhalb der gewählten Abstufung variiert. Durch einen Vergleich mit den Messwerten erfolgte die zur Simulation passende Wertepaarbestimmung. Als Beispiel zeigt Abbildung 61 mit den Simulationsparametern  $E = 230$  GPa,  $n = 1,5$  und  $L = 80$  nm die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

**Abbildung 61:** Bestimmung des Durchmessers zu  $L = 80$  nm bei  $E_{\text{Silikat}} = 230$  GPa und  $n = 1,5$ 

Die graphische Zusammenfassung der Parameterstudie in Abbildung 62 zeigt die nach dem Tandon-Weng-Modell ermittelten Wertepaar kombinationen auf. Da es sich jeweils um Durchschnittswerte handelt, können durch Vergleich mit den morphologischen Ergebnissen ( $L_{\text{mittel}} = 50 - 100$  nm und  $n = 1 - 2$ ) die markierten Wertepaar kombinationen als realistisch betrachtet werden.



**Abbildung 62:** Ergebnisse der Parameterstudie

#### 4.1.3 Zusammenfassung

In Kapitel 4.1 erfolgte eine Untersuchung wichtiger Einflussfaktoren wie Verarbeitungsparameter, Molmasse und Schichtsilikatmodifikation auf die Struktur und mechanischen Eigenschaften nanoskaliger Verbundwerkstoffe.

Insbesondere durch Anpassung von Schneckenkonzept und -drehzahl bei der Schmelzextrusion konnten die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes optimiert werden. Hinsichtlich des Exfolierungsgrades zeigte sich jedoch der größte Einfluss durch die chemische Modifikation des eingesetzten Schichtsilikates. Die Modifizierung durch eine tertiäre Amoniumverbindung beim Cloisite anstelle einer quartären beim Nanofil stellte sich als wirkungsvoller heraus. Trotz einer Verringerung des Schichtabstandes von 3,5 nm (Nanofil) auf 2,4 nm (Cloisite) können die Polymerketten des PA 6 besser zwischen die Schichten gelangen und diese während der Verarbeitung auftrennen. Folglich spielt die Polarität, die durch den Modifier eingestellt werden kann, eine entscheidende Rolle.

Über die Molmasse des PA 6 kann zusätzlich die Schmelzviskosität variiert werden. Unter Verwendung des höhermolekularen Ultramid<sup>®</sup> B40 liegt die relative Zunahme der mechanischen Kennwerte geringfügig über denen des niedermolekularen Ultramid<sup>®</sup> B27. E-Modul und Streckspannung von PA 6 (B40) konnten unter Verwendung von 11 M.-% Cloisite um etwa 85 % bzw. 35 % signifikant gesteigert werden.

Durch WAXD- und TEM-Untersuchungen erfolgte die Bestätigung der Schichtsilikatexfolierung in der PA 6-Matrix. Eine exakte Bestimmung von mittlerem Plättchendurchmesser sowie Plättchenanzahl pro Partikel ist aufgrund der zweidimensionalen Bildanalyse durch TEM nicht möglich. Eine Eingrenzung des mittleren Plättchendurchmesser aus TEM-Bildern erfolgte zu  $L = 100$  nm. Die Schichtanzahl pro Partikel liegt zwischen 1 und 2 Schichten.

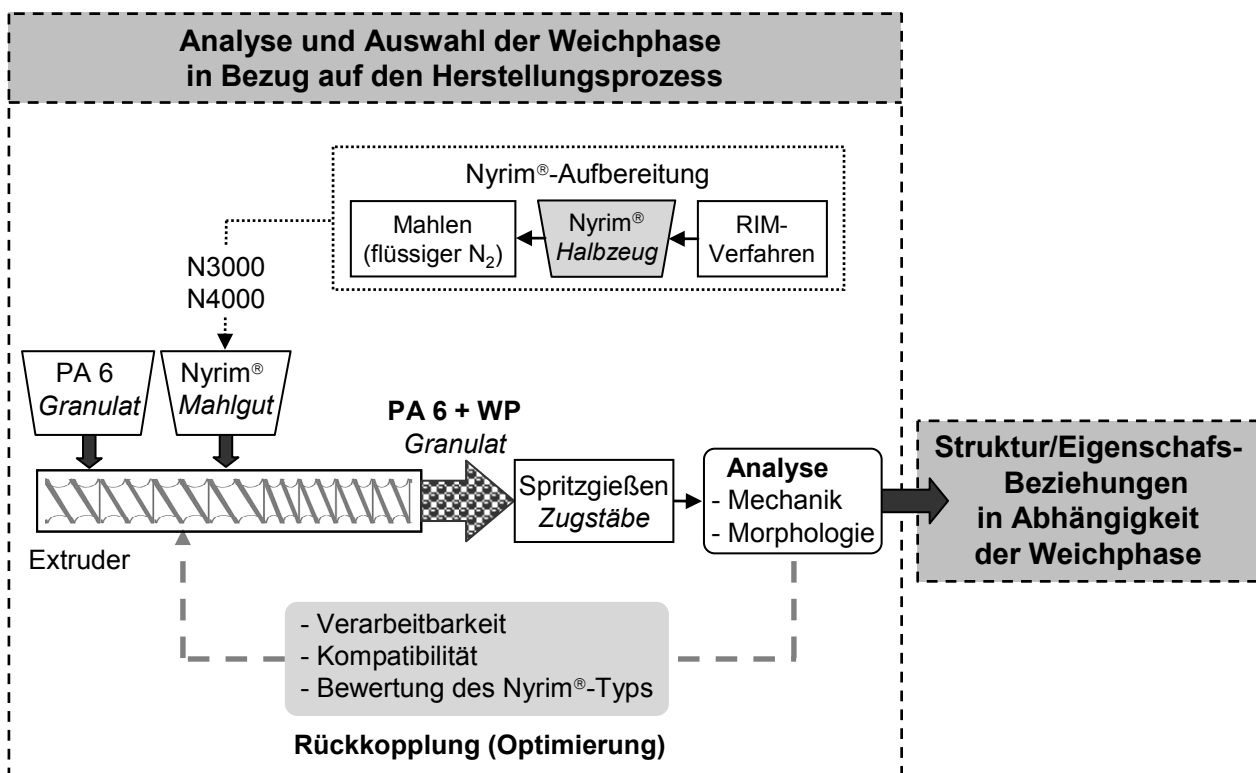
Ferner erfolgte eine Adaption der Faserverbundmodelle nach Halpin-Tsai und Tandon-Weng auf die nanoskaligen Verbundwerkstoffe. Durch Implementierung der angepassten Gleichungen in einer Software (Matlab), konnten die experimentell bestimmten Werte in einer Parameterstudie realistisch nachgestellt werden. Die gute Übereinstimmung lässt auf die Plausibilität der Messwerte schließen.

WAXD- und DSC-Messungen belegen die Einflussnahme des polaren Schichtsilikates auf das Kristallisationsverhalten von PA 6. Bereits ab einem Füllstoffanteil von 5 M.-% Cloisite ist eine Umwandlung von der  $\alpha$ -Modifikation in die weniger dicht gepackte  $\gamma$ -Modifikation zu beobachten. Ebenso nimmt die Kristallisationskinetik mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab. TEM-Analysen zeigen eine Einflussnahme des polaren Füllstoffes auf das Wachstum lamellarer Überstrukturen in PA 6. Im schwächer orientierten Kernbereich ordnen sich die PA 6-Ketten senkrecht, im stark orientierten Randbereich parallel zu den Silikatoberflächen an.

## 4.2 Polyamid 6 und Weichphase

Zur Optimierung der zähen Eigenschaften von PA 6 kam als Weichphase ein Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer (Nyrin<sup>®</sup>) mit unterschiedlichem Polyethergehalt zum Einsatz. Die eigentliche weiche Phase repräsentiert der im Nyrin<sup>®</sup> eingebundene Polyether, dessen Anteil zwischen 0 und 40 M.-% eingestellt werden kann. Aufgrund der Polyethernetzwerkstruktur innerhalb des N3000 sowie N4000 und der damit verbundenen elastomeren Eigenschaften erfolgte ein Vergleich deren Eignung als Schlagzähmodifikator für PA 6. Hierfür erfolgte die Durchführung folgender Untersuchungen (vgl. Abbildung 63):

- 1) Analyse der Verarbeitbarkeit durch Vergleich der Schmelzviskositäten von PA 6 und Weichphase.
- 2) Betrachtung der Kompatibilität von PA 6-Matrix und Weichphase.
- 3) Bewertung der eingesetzten Weichphasen hinsichtlich mechanischer Eigenschaften.



**Abbildung 63:** Vorgehensweise zur Herstellung des 2-Stoffsystems PA 6 und Weichphase

Nach einer intensiven Beurteilung der Verarbeitungsmöglichkeit der Weichphase sowie deren anschließenden Optimierung erfolgte eine detaillierte Analyse der Struktur sowie die daraus resultierende Korrelation zu den mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Weichphase.

### 4.2.1 Experimentelle Arbeiten

Die Aufbereitung des Nyrin<sup>®</sup>-Halbzeuges zu granulatförmigen Mahlgut erfolgte mit einer Schneidemühle. Durch Vorbehandlung des Halbzeuges mit flüssigem Stickstoff konnte ein Aufschmelzen während des Mahlvorgangs aufgrund des hohen Energieeintrags verhindert werden.

Im Hinblick auf die spätere Herstellung des 3-Stoffsystems wurden für die Compoundierung die zuvor ermittelten Prozessparameter der Schichtsilikateinarbeitung adaptiert. Darüber hinaus sind die voreingestellten Parameter nahezu konform mit den Anforderungen für eine Weichphaseneinarbeitung. Die Dosierung der Weichphase erfolgte simultan zum PA 6 im Haupteinzug des Extruders.

Weiterhin wurde bei der Herstellung des nanoskaligen Blends sowohl der Einfluss des Füllstoffanteils als auch der resultierende Gesamtpolyetheranteil des Blockcopolymers untersucht. Dieser Vergleich erlaubt die Analyse des Unterschieds von N3000 und N4000 in Abhängigkeit der Dosiermenge. Es erfolgte somit eine Bewertung ob der Polyethergehalt innerhalb des zudosierten Nyrin<sup>®</sup>-Blockcopolymers für eine weichmachende Wirkung verantwortlich ist oder ob das Nyrin<sup>®</sup>-Partikel als eigene Domäne bestehen bleibt (vgl. Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Einfluss von Füllstoff- bzw. Polyetheranteil

Anteil [M.-%]	<i>konstanter Polyetheranteil</i>		<i>konstanter Füllstoffanteil</i>	
	Nyrin <sup>®</sup> 3000	Nyrin <sup>®</sup> 4000	Nyrin <sup>®</sup> 3000	Nyrin <sup>®</sup> 4000
Füllstoff	33,3	25	<b>25</b>	<b>25</b>
Polyether	<b>10</b>	<b>10</b>	7,5	10

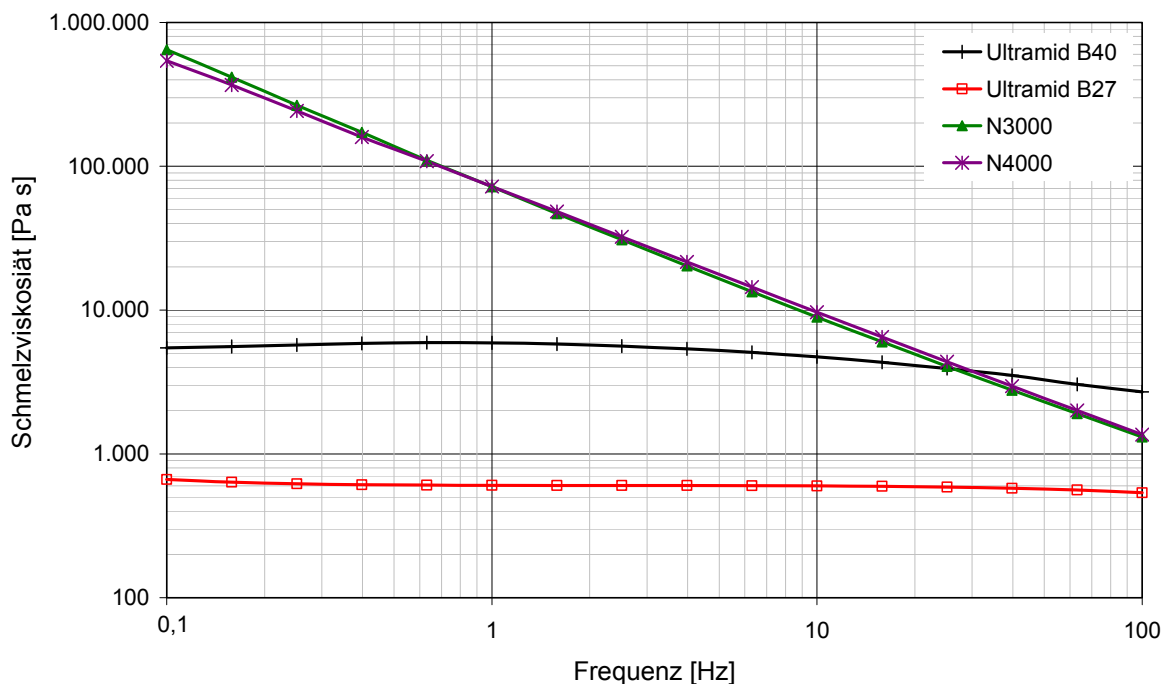
### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.2.2.1 Analyse und Auswahl der Weichphase in Bezug auf den Herstellungsprozess

##### Verarbeitbarkeit der Weichphase im Extrusionsprozess

Wie in Kapitel 2.1.3 diskutiert, spielen neben den Verfahrensparametern die rheologischen sowie die aus der Polymerkettenstruktur hervorgehenden polaren Eigenschaften der Einzelkomponenten eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von Polymerblends [95]. Die Mischbarkeit geht hierbei einher mit den späteren Eigenschaften des Blends.

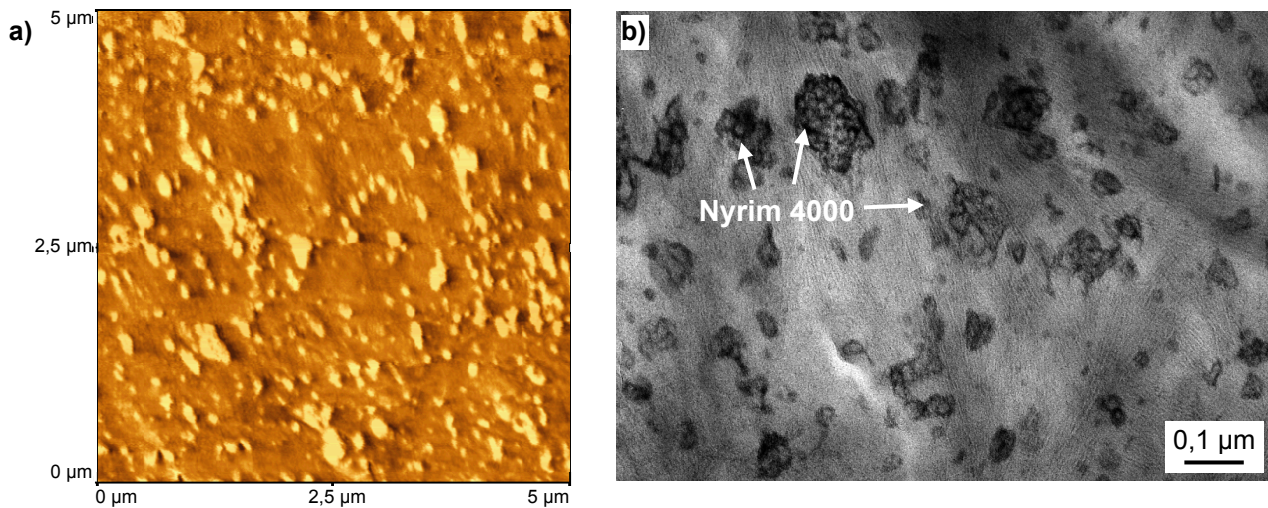
Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit sind in Abbildung 64 die Schmelzviskositäten, ermittelt aus scherrheologischen Untersuchungen, der jeweiligen Materialien über der Frequenz bei 250 °C aufgetragen. Für die Verarbeitung im Extrusionsprozess sind jeweils die Frequenzen  $f > 10$  Hz relevant. Aufgrund der deutlich geringeren Schmelzviskositätswerte des Ultramid® B27 war eine physikalische Vermischung mit den Nyrin®-Materialien nicht realisierbar. Hingegen liegt die Schmelzviskosität des höherviskosen Extrusionstyps Ultramid® B40 etwa in derselben Größenordnung wie N3000 und N4000. Diese Tatsache lässt auf die Realisierung einer homogene Einarbeitung der Weichphase schließen.



**Abbildung 64:** Schmelzviskositäten der PA 6-Typen B40 bzw. B27 sowie N3000 bzw. N4000 bei 250 °C

### Kompatibilität von PA 6-Matrix und Weichphase

Morphologische Untersuchungen in Abbildung 65 a lassen fein dispergierte, weiche Domänen in nanoskaliger Abmessung erkennen. Das dargestellte Phasenbild der AFM-Aufnahme eines Compounds aus PA 6 mit 25 M.-% N4000 zeigt deutlich viele Partikel in der Größenordnung von kleiner 100 nm. Darüber hinaus sind keine Fehlstellen in den Grenzflächen der beiden Phasen ersichtlich, was für eine perfekte Füllstoff/Matrix-Haftung spricht.

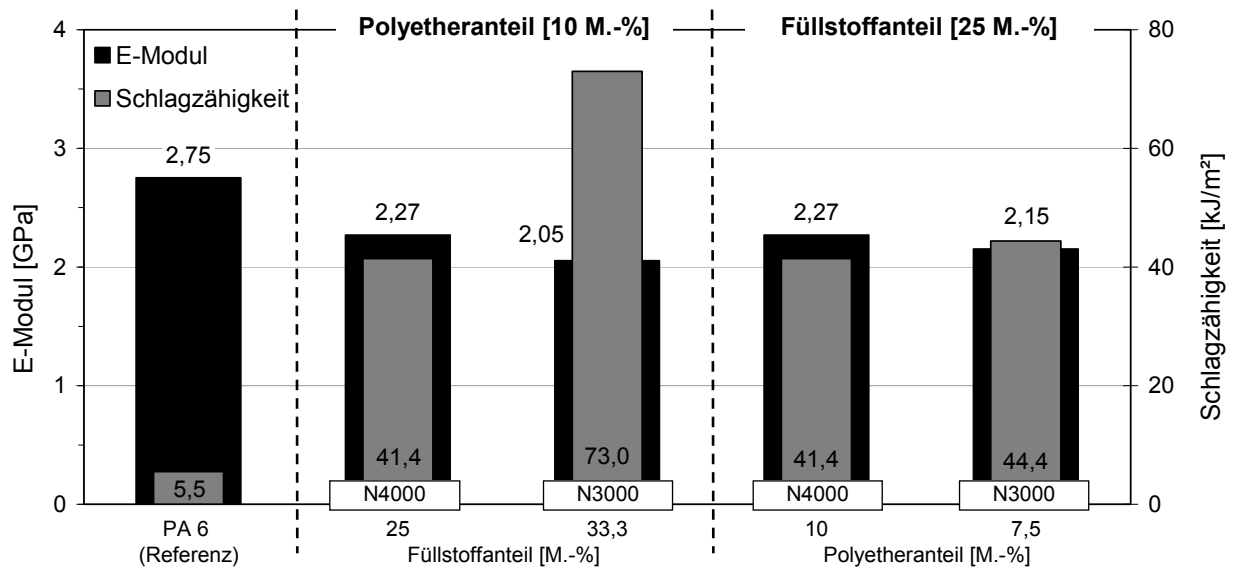


**Abbildung 65:** PA 6 mit 25 M.-% N4000: a) AFM-Phasenbild und b) kontrastierte TEM-Aufnahme

Die abgebildete TEM-Aufnahme (vgl. Abbildung 65 b) weist den Erhalt der Morphologie des N4000 innerhalb der weichen Domäne nach. Durch die kontrastierte Probe ist der Erhalt der typischen Polyethernetzwerkstruktur des N4000 detektierbar. Darüber hinaus ist keine Beeinträchtigung des Lamellenwachstums in der PA 6-Phase nachzuweisen. Diese wachsen durch oder entlang der Nyrin<sup>®</sup>-Domänen. Aufgrund der PA 6-Phase innerhalb des Blockcopolymer existiert eine hohe Affinität zur PA 6-Matrix, was folglich in einer sehr guten Weichphasenanbindung resultiert.

### **Einfluss von Füllstoff- bzw. Polyetheranteil auf die Zähigkeitseigenschaften**

Abbildung 66 zeigt die Auswirkung eines konstanten Füllstoff- bzw. Polyetheranteils auf die Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften im Blend. An dieser Stelle wird deutlich, dass für eine weichmachende Wirkung im Compound nicht etwa der Gesamtpolyetheranteil sondern der Füllstoffanteil des zudosierten Nyrin<sup>®</sup>-Typs verantwortlich ist. Die Copolymere können somit nur mechanisch, durch das Mahlen bei der Aufbereitung und durch die Schereinwirkung während des Compoundierens zerkleinert werden. Sie bleiben jedoch als Einheit in ihrer ursprünglichen Struktur bestehen. Trotz des geringeren E-Moduls sowie der höheren Schlagzähigkeit des N4000, zeigt das N3000 bei gleichem Füllstoffanteil eine gleiche weichmachende Wirkung auf (vgl. Abbildung 66). Es stellt sich somit heraus, dass bei den vorliegenden Stoffsystemen der Unterschied in den mechanischen Eigenschaften von N3000 bzw. N4000 keinen erkennbaren Einfluss auf die weichmachende Wirkung des nanoskaligen Blends hat.



**Abbildung 66:** Einfluss von Polyether- bzw. Füllstoffgehalt auf die mechanischen Eigenschaften

Aufgrund der größten Zunahme der Schlagzähigkeit wurden als Weichphase für alle weiteren Verbundwerkstoffe N3000-Partikel verwendet. Bei einem Füllstoffgehalt von 25 M.-% N3000 konnten die schlagzähen Eigenschaften von PA 6 um mehr als das 8-fache gesteigert werden. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass ein Abfall der Steifigkeit, ersichtlich in einer Abnahme von etwa 20 % des E-Moduls, relativ gering ausfällt.

#### 4.2.2.2 Struktur/Eigenschafts-Beziehungen

Im folgenden Kapitel werden die Auswirkungen der N3000-Weichphase auf die Strukturausbildung diskutiert und Korrelationen zu den mechanischen Eigenschaften aufgezeigt. Es erfolgte die Untersuchung von nanoskaligen PA 6-Blends gefüllt mit 8,3, 16,7 sowie 33,3 M.-% N3000.

#### Einfluss des N3000 auf die Strukturausbildung des PA 6/N3000-Blends

Mittels WAXD-Messungen erfolgte eine Charakterisierung der Blends hinsichtlich der Ausbildung der kristallinen Struktur sowie des Kristallisationsverhaltens aus der Schmelze für unterschiedliche N3000-Anteile. Neben Einzelmessungen bei Raumtemperatur erfolgte die Analyse des Kristallisationsverhaltens der Blends mittels „in situ“-Beugungsexperimenten beim Abkühlen aus der Schmelze unter Verwendung der Kühlraten 10 bzw. 100 K/min.

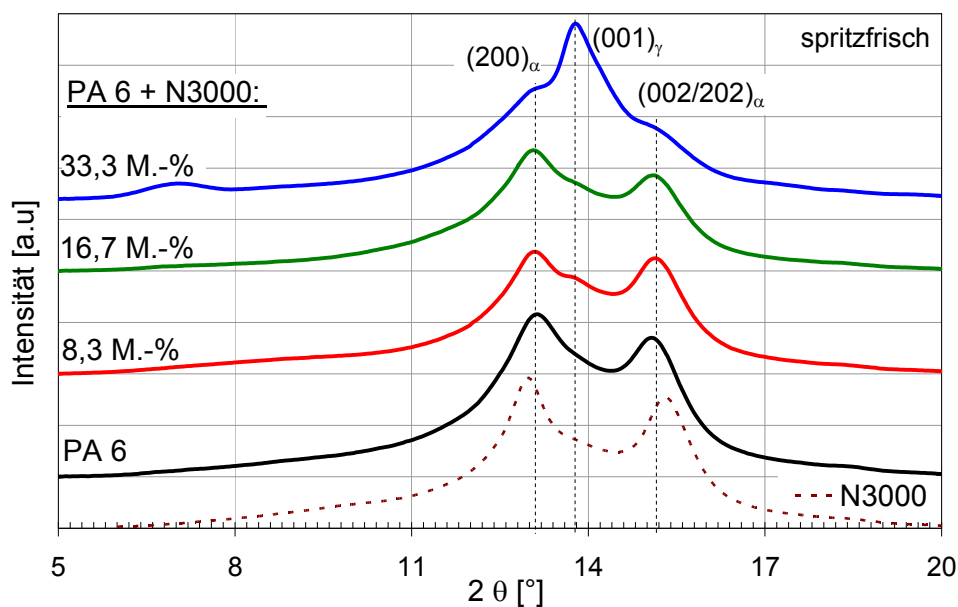
In Abbildung 67 und Abbildung 68 sind qualitativ die Intensitätsverläufe im Beugungswinkelbereich  $2\theta = 5 - 20^\circ$  der ungefüllten PA 6-Probe, des N3000 sowie der



PA 6/N3000-Blends aufgetragen. Die Proben wurden jeweils parallel zur Orientierungsrichtung aus der Zugstabmitte entnommen.

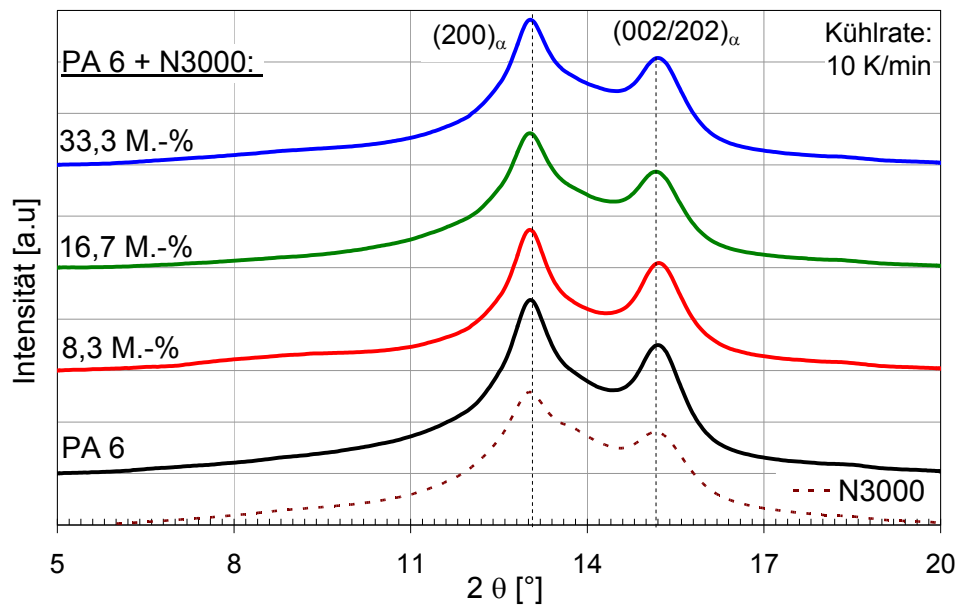
Sowohl im spritzfrischen Zustand als auch nach definierter Abkühlung zeigt die Nyrim<sup>®</sup> 3000-Weichphase die kristalline Struktur des PA 6 auf.

Durch das Blenden von PA 6 mit 33,3 M.-% N3000 bildet sich im spritzfrischen Zustand die  $\gamma$ -Modifikation aus (vgl. Abbildung 67). Für geringere Füllgrade sowie für PA 6 und N3000 ist deutlich die  $\alpha$ -Form erkennbar. Allerdings sind beim spritzfrischen N3000 geringfügige Unterschiede bei der Reflexlage  $(002/202)_\alpha$  zu erkennen. Die größeren Winkelwerte für den Reflex  $(002/202)_\alpha$  bei N3000 bedeuten eine Abnahme der Gitterabstände der durch die van der Waals-Bindungen fixierten Rostebenen. Die Verringerung der Bindungsabstände resultiert in einer Erhöhung der Bindungsenergie und hat eine leichte Zunahme der Schmelztemperatur zur Folge. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass N3000 im RIM-Verarbeitungsprozess hergestellt wird. Im Vergleich zum Spritzgießprozess erfolgt die Formgebung des Polymers bei moderaten Drücken und Kühlraten. Die geringeren Kühlraten geben den Polymerketten mehr Zeit beim Aufbau der kristallinen Einheitszelle. Ein direkter Vergleich mit den Blends ist im spritzfrischen Zustand somit nicht möglich.



**Abbildung 67:** Beugungsdiagramme der Blends im spritzfrischer Zustand

Erst durch ein erneutes Aufschmelzen der Proben (260 °C) gefolgt von einer definierter Abkühlung konnte eine vergleichbare Morphologieausbildung gewährleistet werden. Abbildung 68 zeigt, dass bei einer Kühlrate von 10 K/min allen Proben die  $\alpha$ -Modifikation ausbilden.



**Abbildung 68:** Beugungsdiagramme der Blends nach definierter Abkühlung mit 10 K/min

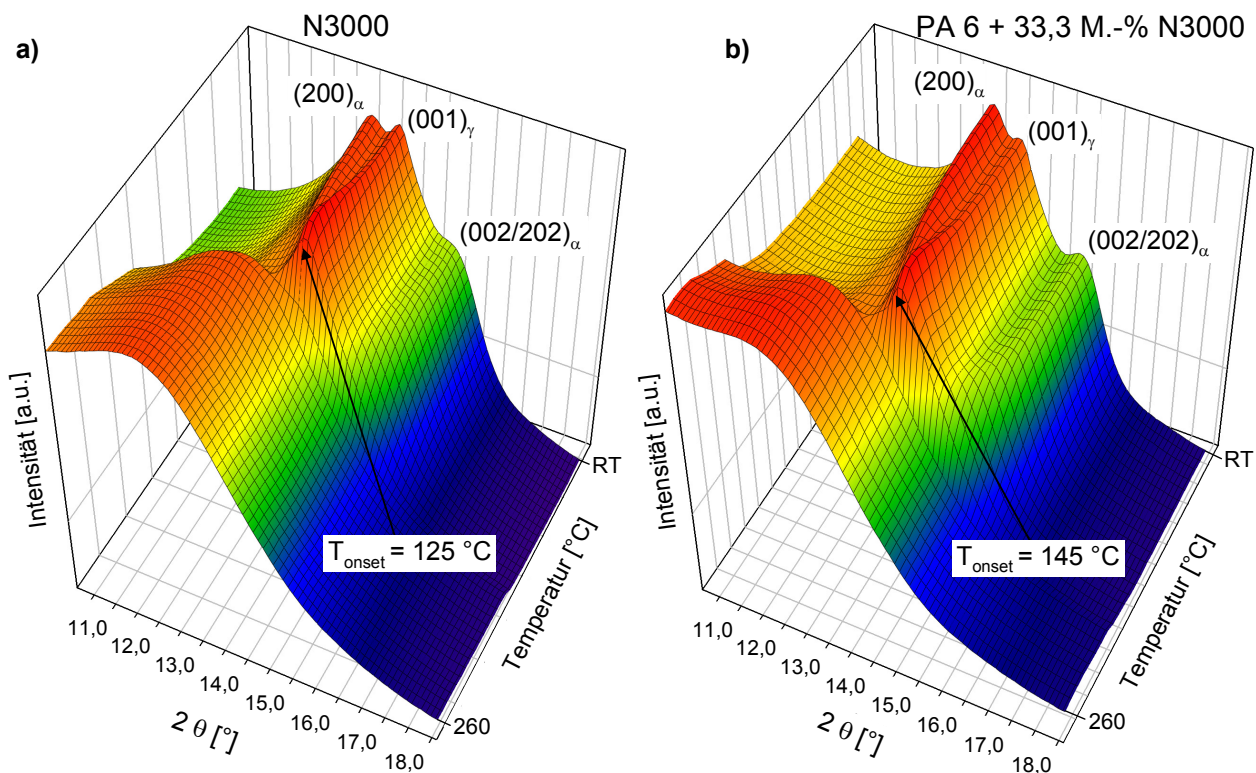
In Tabelle 15 sind für alle untersuchten Materialien die Onsettemperaturen ( $T_{\text{onset}}$ ) der charakteristischen Beugungsreflexe der beiden Kristallmodifikationen dargestellt. Unter Verwendung einer Kühlrate von 10 K/min bilden alle Proben die  $\alpha$ -Modifikation mit fast gleichen  $T_{\text{onset}}$  aus. Ausschließlich beim N3000 reduziert sich die  $T_{\text{onset}}$  für  $(200)_{\alpha}$  und  $(002/202)_{\alpha}$  um 15 bzw. 20 K. Diese Tatsache zeigt, dass die vernetzte Polyetherphase innerhalb des Copolymers die molekulare Ordnung sowie die Kettenbeweglichkeit der PA 6 Ketten herabsetzt. Als Resultat reduziert sich die Kristallisationskinetik.

**Tabelle 15:** Onsettemperaturen für die Beugungsreflexe der Blends bei unterschiedlichen Heizraten

Kühlrate	Reflex	Onsettemperaturen [°C]				
		PA 6	N3000	PA 6 + 8,3 M.-% N3000	PA 6 + 16,7 M.-% N3000	PA 6 + 33,3 M.-% N3000
10 [K/min]	$(200)_{\alpha}$	185	170	187	187	186
	$(002/202)_{\alpha}$	146	122	146	146	145
	$(001)_{\gamma}$	-	-	-	-	-
100 [K/min]	$(200)_{\alpha}$	152	62	153	138	66
	$(002/202)_{\alpha}$	89	-	90	80	59
	$(001)_{\gamma}$	-	125	-	-	145

Nach einer Kühlrate von 100 K/min bildet PA 6 weiterhin die  $\alpha$ -Form aus, jedoch bei geringeren  $T_{\text{onset}}$  für die einzelnen Reflexe. Demgegenüber zeigt das N3000 ein völlig anderes Verhalten. Wie in Abbildung 69 a zu sehen, ist überwiegend der kristalline  $(001)_{\gamma}$ -Reflex der  $\gamma$ -Form zu erkennen. Dagegen ist von der  $\alpha$ -Modifikation nur der  $(200)_{\alpha}$ -Reflex vollständig ausgebildet.

Bei den Blends ist bis zu einem N3000-Anteil von 16,7 M.-% deutlich die  $\alpha$ -Form zu beobachten. Jedoch macht sich der Einfluss des kristallisationsfähigen N3000 in der  $T_{\text{onset}}$  der Reflexe  $(200)_{\alpha}$  und  $(002/202)_{\alpha}$  bemerkbar. Bei einem N3000-Anteil von 16,7 M.-% reduziert sich diese um 14 bzw. 9 K (vgl. Tabelle 15). Erst ab einem Füllstoffgehalt von 33,3 M.-% nimmt das N3000 auch Einfluss auf die Ausbildung der Kristallmodifikation des Blends. Wie in Abbildung 69 b zu sehen, entsteht hier ebenfalls eine kristalline Mischstruktur. Im Vergleich zum N3000 ist jedoch die  $\alpha$ -Form stärker ausgeprägt als die  $\gamma$ -Form. Folglich kommt es bei höheren Füllstoffanteilen zu einer starken Interaktion der kristallisationsfähigen N3000-Domänen und der PA 6-Matrix. Diese beeinflusst die Beweglichkeit der PA 6-Ketten und resultiert sowohl in einer Reduzierung der Kristallisationskinetik als auch in einem Übergang von der  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Modifikation.



**Abbildung 69:** 3D-Beugungsbilder (100 K/min) von a) N3000 und b) PA 6 + 33,3 M.-% N3000

Mittels DSC-Untersuchungen erfolgte eine massebezogene Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens der Blends.

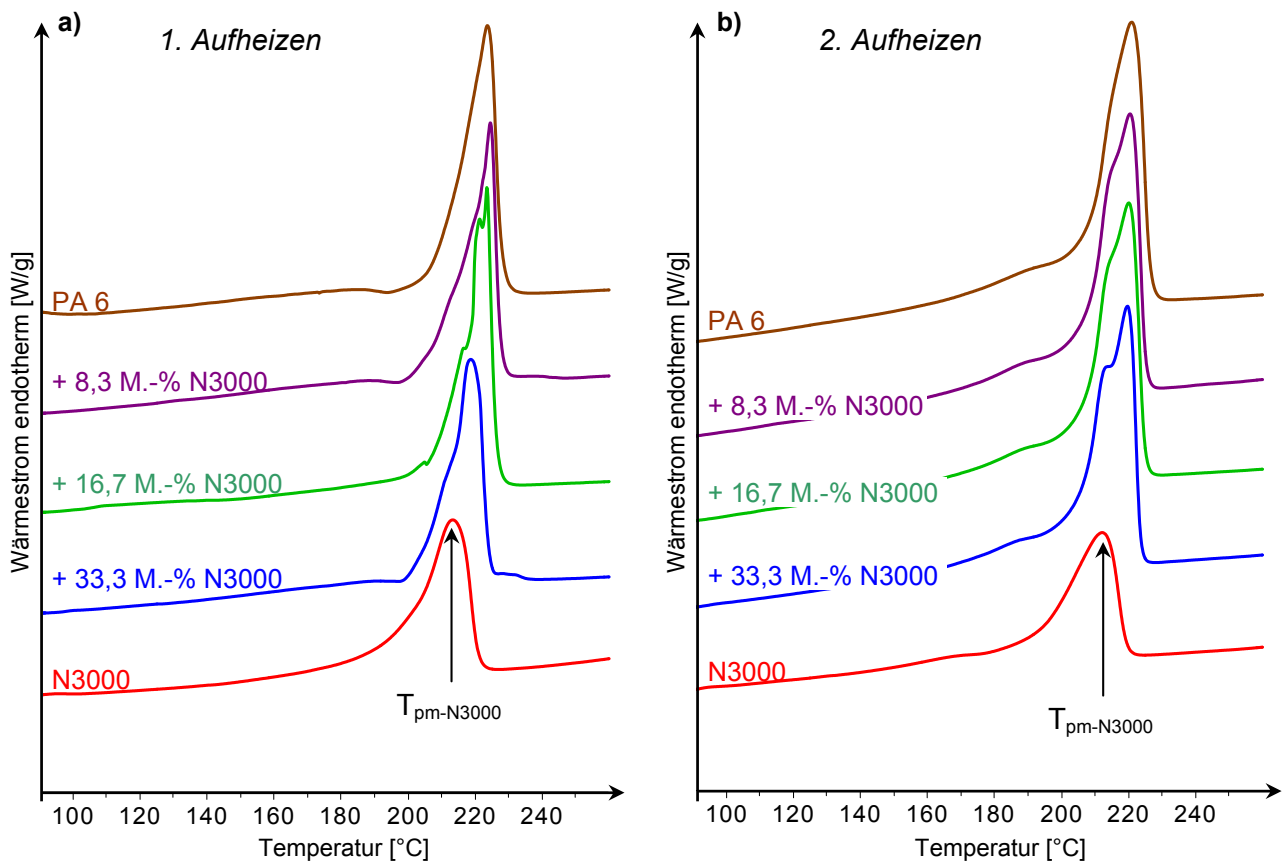
Tabelle 16 zeigt die DSC-Messergebnisse der PA 6/N3000-Blends bis 33,3 M.-% N3000. Im Vergleich zur PA 6-Matrix zeigen die Blends sowohl im spritzfrischen als auch im definiert abgekühlten Zustand (10 K/min) keine signifikante Abwandlung im Kristallisationsverhalten ( $T_{\text{pm}}$  und  $\chi_{\text{DSC}}$ ). Lediglich der spritzfrische Zustand des Blends mit

33,3 M.-% N3000 weist eine um etwa 5 K geringere Schmelztemperatur auf. Mit Hilfe der WAXD-Ergebnisse kann dies auf die vornehmlich ausgebildete  $\gamma$ -Form zurückgeführt werden.

**Tabelle 16:** DSC-Ergebnisse der PA 6/N3000-Blends bis 33,3 M.-% N3000

N3000-Gehalt [M.-%]	1. Aufheizen				1. Abkühlen		2. Aufheizen			
	$T_{pm-\gamma}$ [°C]	$T_{pm-\alpha}$ [°C]	$\chi_{DSC}$ [%]	relativ zu PA 6 [%]	$T_{oc}$ [°C]	$T_{pc}$ [°C]	$T_{pm-\gamma}$ [°C]	$T_{pm-\alpha}$ [°C]	$\chi_{DSC}$ [%]	relativ zu PA 6 [%]
0 (PA 6)	-	222,9	30,6	-	191,2	187,5	-	220,3	40,1	-
8,3	-	223,8	29,8	-2,7	189,9	187,2	-	219,9	39,6	-1,4
16,7	-	222,8	33,3	8,6	190,4	187,4	-	219,6	40,6	1,1
33,3	218,1	-	31,3	2,1	188,5	185,8	-	219,1	39,4	-1,8
N3000	-	212,7	39,5	29	169,1	162,7	-	211,6	29,3	-26,9

Ebenfalls liegt die mit etwa 213 °C sehr niedrige Schmelztemperatur des N3000 ( $T_{pm-N3000}$ ) im Schmelzbereich der  $\gamma$ -Form. Der Vergleich mit den Beugungsexperimenten ordnet den  $T_{pm-N3000}$  jedoch eindeutig der  $\alpha$ -Modifikation zu.



**Abbildung 70:** DSC-Kurven der PA6/N3000-Blends: a) 1. Aufheizzyklus und b) 2. Aufheizzyklus

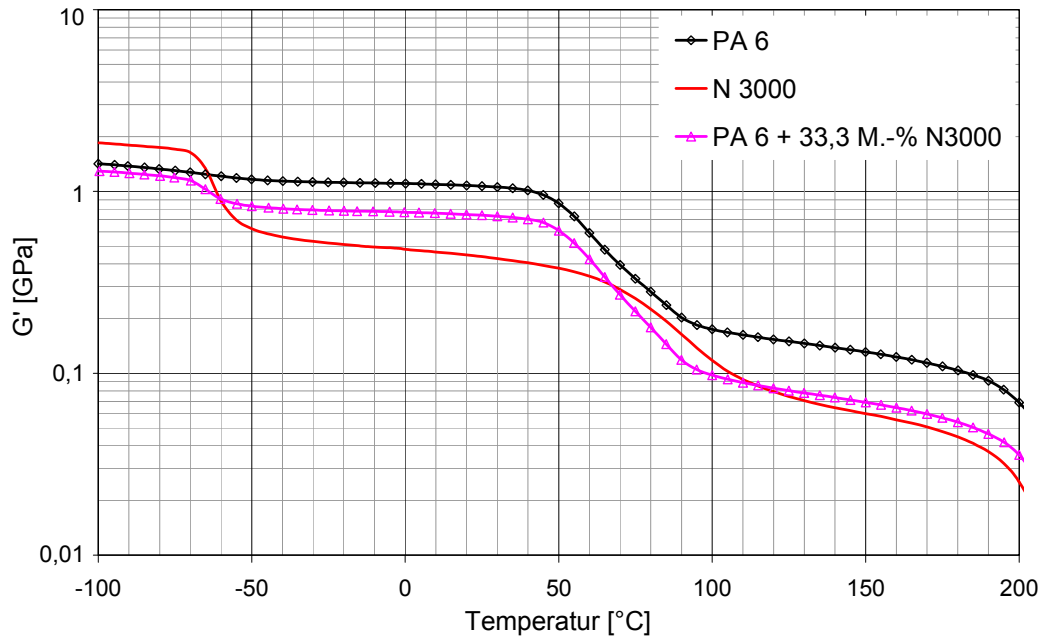
Je nach Kristallmodifikation weist Polyamid 6 eine Schmelztemperatur von etwa 221 °C ( $\alpha$ -Form) bzw. 212 °C ( $\gamma$ -Form) auf. Die Schmelztemperatur ( $T_{pm}$ ), ermittelt aus der Peak-Temperatur, stellt dabei das Aufschmelzen der größten und perfektsten Kristalle dar [31]. Des Weiteren ist die Breite des Schmelzbereichs ein Indiz für die Größe der Kristalldefekte, hervorgerufen durch Endgruppen, Verzweigungen oder Vernetzungen. Infolge der Polyethernetzwerkstruktur innerhalb des N3000 ist die Ausbildung von großen und fehlerfreien Kristallen reduziert. Im Vergleich zum scharfen Schmelzpeak der  $\gamma$ -Form bei 33,3 M.% N3000 Füllstoffgehalt (vgl. Abbildung 70 a) ist dies ersichtlich in einem deutlich breiter ausgebildeten Schmelzbereich der  $\alpha$ -Modifikation des N3000. Ferner resultiert der RIM-Verarbeitungsprozess aufgrund seines moderaten Abkühlvorgangs in einem deutlich höheren Kristallinitätsgrad (vgl. Tabelle 16, 1. Aufheizen).

In Hinblick auf das Blend mit 33,3 M.% N3000 weist die zunehmende Ausbildung einer Schulter auf der temperaturniedrigeren Flanke des Schmelzpeaks beim 2. Aufheizen auf eine Zunahme der  $\gamma$ -Modifikation hin [91] (vgl. Abbildung 70 b).

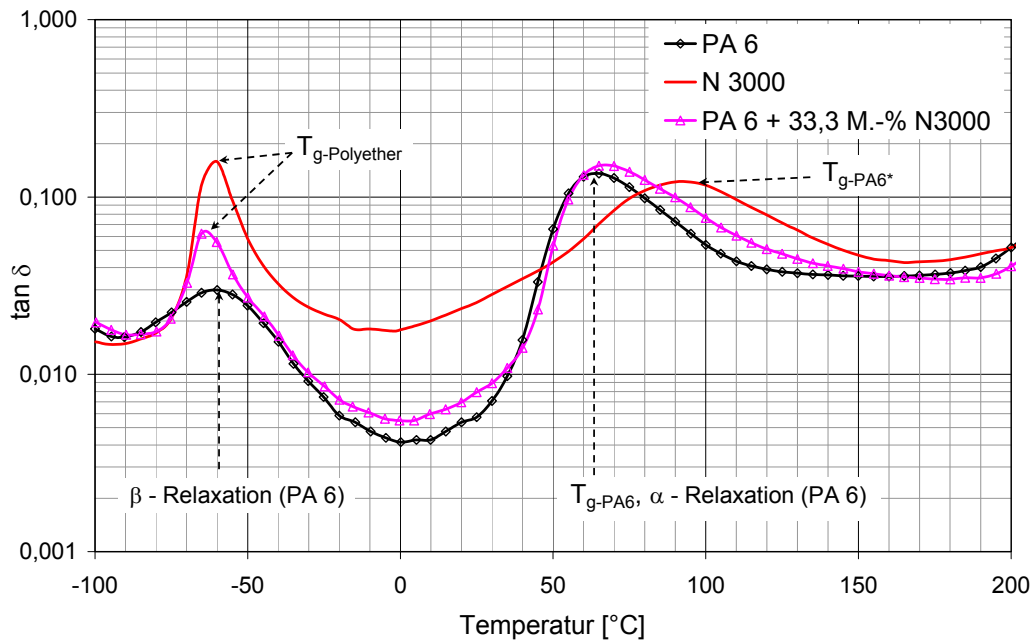
Ebenso zeigt die im Vergleich zum PA 6 um etwa 20 K geringere  $T_{oc}$  des N3000, dass die statistisch verteilte Polyether-Cophase die Kristallisationskinetik signifikant reduziert. Hierdurch wird die Ausbildung von H-Bindungen zwischen gegenläufigen CONH-Gruppen erschwert. Darüber hinaus liegt aufgrund der vernetzten Polyetherphase eine deutlich geringere Flexibilität der Molekülketten vor. Diese Tatsache erklärt ebenso den im Vergleich zum PA 6 um etwa 27 % geringeren Kristallinitätsgrad nach definierter Abkühlung mit 10 K/min (vgl. Tabelle 16, 2. Aufheizen).

Mittels dynamisch-mechanischen Analysen erfolgte eine Bewertung der molekularen Beweglichkeit und Phasendispersion der PA 6/N3000-Blends. Abbildung 71 und Abbildung 72 zeigen den Speichermodul ( $G'$ ) sowie die mechanische Dämpfung ( $\tan \delta$ ) der PA 6-Matrix, der Weichphase N3000 und eines aus diesen Materialien hergestellten Blends mit 33,3 M.% N3000 über einen Temperaturbereich von -100 °C bis 200 °C.

Aus den Analysen können folgende materialspezifische Erkenntnisse abgeleitet werden:



**Abbildung 71:** Speichermodul ( $G'$ ) von PA 6, N3000 und einem Blend mit 33,3 M.-% N3000, 1 Hz



**Abbildung 72:** Verlustfaktor ( $\tan \delta$ ) von PA 6, N3000 und einem Blend mit 33,3 M.-% N3000, 1 Hz

1) PA 6: Bei PA 6 ist neben dem Glasübergangsbereich der amorphen Phase bei etwa 65 °C ( $T_{g-PA6}$ ,  $\alpha$ -Relaxation) noch ein zweites sekundäres Relaxationsgebiet ( $\beta$ -Relaxation) im Tieftemperaturbereich von 0 bis -90 °C zu beobachten. Die  $\beta$ -Relaxation stellt hierbei eine zunehmende Beweglichkeit von schwach gebundenen Carbonamidgruppen dar [72]. Im Gegensatz dazu wird im Bereich der  $\alpha$ -Relaxation mit zunehmendem Energieeintrag die Kettenmobilität soweit erhöht, dass sekundäre Bindungskräfte in der amorphen Phase überwunden werden können. Als Folge treten

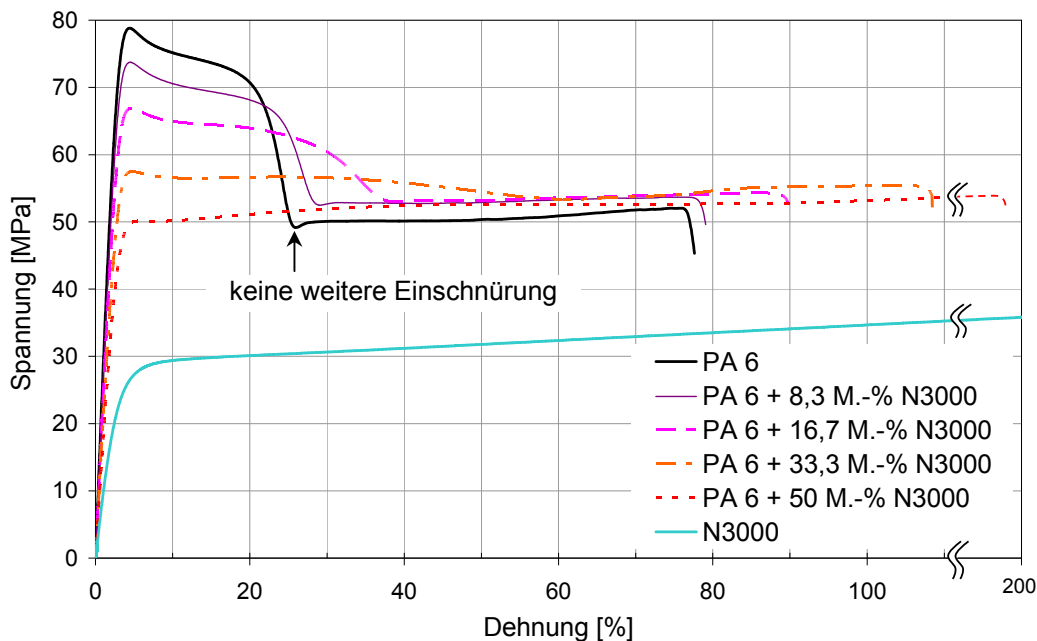
längere Kettensegmente aus etwa 25 bis 50 Atomen miteinander in Bewegung, was zu einem signifikanten Abfall des Speichermoduls  $G'$  führt.

- 2) N3000: Hinsichtlich des Blockcopolymers sind zwei signifikante Glasübergänge zu erkennen. Diese Tatsache deutete auf die nicht vorhandene Kompatibilität der Einzelkomponenten hin [36, 95]. Durch die statistisch abwechselnden Folgen von chemisch unterschiedlichen Monomersequenzen in der Grundkette bleiben deren Eigenschaften erhalten. Die Polyetherphase des N3000 zeigt mit  $T_{g-\text{Polyether}} = -60\text{ °C}$  einen relativ scharf ausgeprägten Peak auf. Die Schärfe und Höhe des Peaks spiegelt die amorphe Struktur des Polyethers wider. Die Peakausbildung grenzt sich eindeutig von der  $\beta$ -Relaxation des PA 6 ab, obwohl diese im gleichen Temperaturbereich liegt. Hingegen wird die teilkristalline Morphologie der PA 6-Phase innerhalb des Copolymers durch eine sehr breite  $\alpha$ -Relaxation ( $T_{g-\text{PA6}^*}$ ) deutlich über Raumtemperatur dargestellt. Im Vergleich zum reinen PA 6 ist deren relativ hohe Temperatur von  $90\text{ °C}$  sowie deren deutlich breitere Peakform auf die vernetzte Morphologie des N3000 zurückzuführen. Darüber hinaus ist im Vergleich zum reinen PA 6 aufgrund der Polyether-Cophase die Steifigkeit ( $G'$ ) des Copolymers in einem Temperaturbereich über  $-60\text{ °C}$  deutlich geringer.
- 3) Blend: Da es sich beim physikalischen Vermengen der Einzelkomponenten PA 6 und N3000 um eine verträgliche Mischung handelt, bildet das Blend sowohl im Tieftemperaturbereich also auch oberhalb der Raumtemperatur jeweils einen signifikanten Relaxationsbereich aus. Im Haupterweichungsbereich der PA 6-Phase entsteht ein ausgeprägtes Maximum des mechanischen Verlustfaktors ( $T_{g-\text{PA6}}$ ), welches in seiner Ausbildung etwa dem des reinen PA 6 entspricht. Im Falle einer Unverträglichkeit der Mischungen würden die charakteristischen Glasübergänge der Einzelkomponenten in abgeschwächter Form erhalten bleiben. Gleichmaßen ist im Tieftemperaturbereich deutlich eine Relaxationstemperatur des Polyethers ( $T_{g-\text{Polyether}}$ ) erkennbar. Die Peakform nimmt ausgeprägt die Charakteristik der Polyetherphase an, wobei die geringere Peakfläche im Vergleich zum reinen N3000 den reduzierten Gesamtpolyetheranteil innerhalb des Blends reflektiert. Nach der Modellvorstellung von Utracki [95] spiegelt somit das Blend eine Morphologie aus PA 6-Matrix mit fein dispergierten N3000 Domänen wider.

### **Mechanische Untersuchungen zur Bewertung der Zähigkeit**

Zur Einschätzung der zähen Eigenschaften der Blends dienten die Kerbschlagzähigkeit nach Izod sowie die Kennwerte aus dem Zugversuch. Letztere lieferten neben Modul-, Spannungs- und Dehnungswerten unter Verwendung von Gleichung (2.1) Aussagen zur

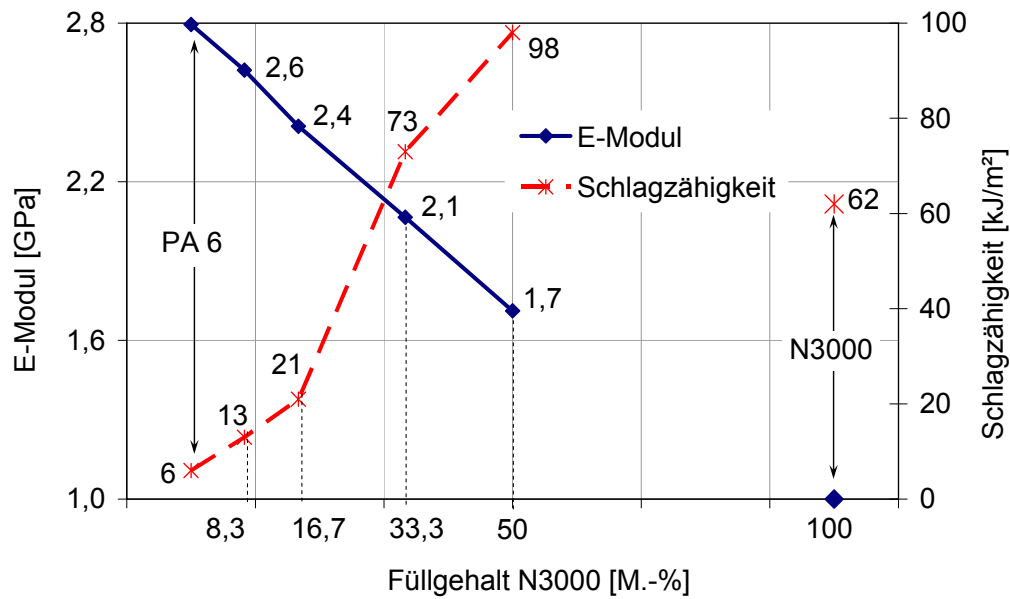
Fläche unter den Spannungs-Dehnungs-Kurven. Diese Fläche repräsentiert die Arbeitsaufnahme der Probekörper bis zum Bruch. Wie in Abbildung 73 ersichtlich, steigt mit zunehmendem Füllstoffanteil (N3000) die Dehnbarkeit sowie die Arbeitsaufnahme bis zum Bruch. Die Streckspannung nimmt hingegen ab, wobei ab einem Anteil von 50 M.-% N3000 keine ausgeprägte Streckgrenze mehr zu erkennen ist. Das Material verhält sich elastomerartig. Darüber hinaus ist bereits ab einem Anteil von 33,3 M.-% ein Verschwinden des für PA 6 klassischen Einschnürverhaltens zu beobachten. PA 6 zeigt neben der ausgeprägten Streckgrenze einen zweiten signifikanten Abfall der Spannungswerte hervorgerufen durch eine verstärkte Einschnürung. Nachdem keine weitere Änderung des Querschnittes stattfindet, erreicht die ertragbare Spannung einen Plateauwert.



**Abbildung 73:** Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abhängigkeit vom Weichphasenanteil

Abbildung 74 zeigt, dass mit zunehmendem Weichphasenanteil die Steifigkeitseigenschaften nahezu linear von 2,8 GPa (PA 6) bis hin zu 1,7 GPa bei 50 M.-% N3000 abfallen. Im Gegensatz dazu ist beim Zähigkeitsverhalten ein stufenförmiger Anstieg zwischen 16,7 und 33,3 M.-% N3000 zu beobachten. Danach ist der relative Anstieg zu 50 M.-% N3000 wieder geringer. Darüber hinaus liegt bereits ab einem Füllstoffgehalt von 33,3 M.-% N3000 die Zähigkeitseigenschaft des Blends über dem des reinen N3000. Bei einem maximalen Füllstoffgehalt von 50 M.-% N3000 liegt die Schlagzähigkeit um etwa 60 % sowie der E-Modul um 70 % über dem des N3000.





**Abbildung 74:** E-Modul und Schlagzähigkeit in Abhängigkeit des N3000-Anteils

Weitere Aussagen zum Zähigkeitsverhalten des Blends können durch die Arbeitsaufnahme bis zum Bruch sowie der Bruchdehnung getroffen werden. Eine deutliche Zunahme mit steigendem Füllstoffanteil ist erkennbar (vgl. Tabelle 17).

**Tabelle 17:** Mechanische Kennwerte in Abhängigkeit des N3000-Anteils (absolut und relativ zu PA 6)

N3000 - Gehalt [M.-%]	E-Modul		Schlagzähigkeit		Streckspannung		Bruchdehnung		Arbeit bis Bruch	
	absolut [GPa]	relativ [%]	absolut [kJ/m²]	relativ [%]	absolut [MPa]	relativ [%]	absolut [%]	relativ [%]	absolut [J/mm²]	relativ [%]
0 (PA 6)	2,75	-	6,0	-	78,8	-	78	-	2,19	-
8,3	2,6	-5	13,0	117	73,7	-6	79	1	2,26	3
16,7	2,4	-13	21,0	250	66,9	-15	90	15	2,53	16
33,3	2,1	-24	73,0	1117	57,5	-27	109	40	2,96	35
50	1,7	-38	98,0	1533	-	-	193	147	5,13	134
N3000	1,0	-64	62,0	933	-	-	> 250	> 221	> 4,86	> 122

### 4.2.3 Zusammenfassung

Durch den Einbau einer hochdeformierbaren Polyether-Cophase während der Synthese von PA 6 entsteht ein Polyamid 6/Polyethertriol-Blockcopolymer (Nyrim<sup>®</sup>) mit verbesserten Deformationseigenschaften. Abhängig von den Synthesebedingungen kann der für die zähen Eigenschaften verantwortliche Polyetheranteil zwischen 0-40 M.-% eingestellt werden.

In einem neuartigen Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit der Einsatz dieser heterogenen Copolymere als Schlagzähmodifikator für PA 6 untersucht. Unter Verwendung eines Blockcopolymer mit 30 M.-% Polyether (N3000) als partikulärer Weichphasenfüllstoff konnten die zähen Eigenschaften von PA 6 signifikant gesteigert werden. Infolge der PA 6-Kettensequenz innerhalb der Cophase des Blockcopolymer besteht eine hohe Affinität zu PA 6. Diese chemische Verträglichkeit minimiert mögliche Grenzflächenspannungen und erlaubt die Herstellung feindisperser Polymerblends mit guter Adhäsion zwischen den einzelnen Domänen. Die Einarbeitung des Füllstoffes in PA 6 mittels Schmelzextrusion konnte ohne weitere Verarbeitungshilfsmittel umgesetzt werden. Bei einem Füllstoffanteil von 50 M.-% N3000 erfolgte eine Steigerung der schlagzähen Eigenschaften um etwa das 16-fache im Vergleich zum PA 6 und um ca. das 1,6-fache im Vergleich zum N3000. Zusätzlich ist der E-Modul des Blends um 70 % höher als beim N3000.

AFM- und TEM-Untersuchungen zeigen fein dispergierte Nyrim<sup>®</sup>-Domänen in der Größenordnung von wenigen 100 nm Durchmesser. Ferner konnte an kontrastierten TEM-Bildern der Erhalt der Polyethernetzwerkstruktur innerhalb der Nyrim<sup>®</sup>-Partikel aufgezeigt werden. Zudem sind keine Fehlstellen in den Grenzflächen der beiden Phasen ersichtlich, was für eine perfekte Füllstoff/Matrix-Haftung spricht. Diese Tatsache wird auch durch DMA-Versuche bestätigt. Die zwei unterschiedlichen  $\alpha$ -Relaxationsgebiete der PA 6-Matrix und der PA 6-Phase innerhalb des N3000 verbinden sich zu einem Relaxationsgebiet innerhalb des Blends. Die PA 6-Phasen sind somit kompatibel.

WAXD- und DSC-Messungen belegen die Einflussnahme der N3000-Partikel auf das Kristallisationsverhalten von PA 6. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt ist eine Umwandlung von der  $\alpha$ -Modifikation in die weniger dicht gepackte  $\gamma$ -Modifikation zu beobachten. Ebenso nimmt die Kristallisationskinetik mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab. Demgegenüber zeigen TEM-Analysen keine Beeinflussung des Füllstoffes auf das Wachstum lamellarer Überstrukturen in PA 6. Diese wachsen durch oder entlang den Nyrim<sup>®</sup>-Domänen.

## 5 Entwicklung des 3-Stoffsystems

Die in Kapitel 3 diskutierten 2-Stoffsysteme haben gezeigt, dass durch die Einbringung fein dispergierter nanoskaliger Füllstoffe die mechanischen Eigenschaften von PA 6 gezielt angepasst werden können. Im Folgenden soll nun die kombinierte Wirkung von Nyrim<sup>®</sup> 3000-Weichphasenpartikeln und dem Schichtsilikat Cloisite<sup>®</sup> 93A auf die Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften von PA 6 untersucht werden. Als Zielstellung soll das Eigenschaftsniveau von PA 6 gesteigert werden. Neben einer Steigerung von sowohl E-Modul als auch Schlagzähigkeit ist eine Anhebung des Materialverhaltens im Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Bedeutung (vgl. Kapitel 1). Darüber hinaus soll durch eine detaillierte Analyse der Morphologie Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften der 3SS gezogen werden. In Abhängigkeit der Füllstoffinteraktion sind verschiedene Morphologieausbildungen denkbar. Liegt ein selektiv gefülltes 3SS vor, befindet sich das Schichtsilikat ausschließlich in der PA 6-Matrix. Hingegen würde bei einem vollständig gefüllten 3SS, das Schichtsilikat sowohl in Matrix als auch in der Weichphase vorliegen. Ferner ist nicht auszuschließen, dass die Weichphaseneinarbeitung den Delaminationsprozess des Schichtsilikates beeinflusst.

### 5.1 Experimentelle Arbeiten

Zur Vereinfachung werden im folgenden Kapitel die 3-Stoffsysteme mit 3SS-X-Y abgekürzt. X stellt den massebezogenen Füllstoffanteil des Cloisite dar, Y den des N3000.

Für die Herstellung des 3SS erfolgte die Adaption der zuvor optimierten Verarbeitungsparameter der 2SS. Die Dosierung aller Materialien erfolgte im Haupteinzug des Extruders unter Verwendung des in Kapitel 4.1 optimierten Schneckenkonzeptes. Der Gesamtdurchsatz betrug 10 kg/h bei einer Schneckendrehzahl von 250 1/min.

Hinsichtlich einer möglichen Interaktion der Füllstoffe im 3SS erfolgte die Untersuchung des Einflusses eines Masterbatchprozesses. Hierbei erfolgt die Vorkonfektionierung des Schichtsilikates in der PA 6-Matrix. Bei der endgültigen Herstellung des 3SS kann somit eine Beeinträchtigung des Exfolierungsprozesses beim Schichtsilikat durch die Weichphase reduziert werden. Der Vergleich des Einarbeitungskonzeptes erfolgte durch das 3-Stoffsystem 3SS-11-16,7 (vgl. Tabelle 18).

**Tabelle 18:** Herstellung 3SS-11-16,7 direkt und über einen Masterbatchprozess

	Herstellung Masterbatch [M.-%]		Herstellung 3SS [M.-%]			
	Cloisite	PA 6	PA 6	Cloisite	N3000	<i>Cloisite-MB</i>
direkt	-	-	72,3	11	16,7	-
MB	13,2	86,8	-	-	16,7	83,3

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Einfluss des Masterbatchprozesses

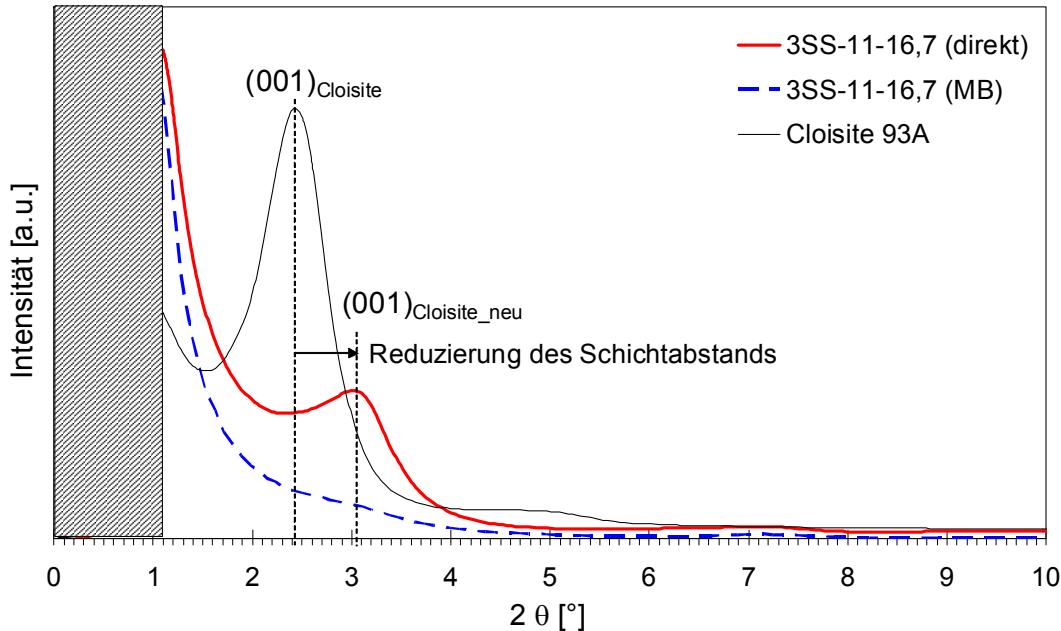
Mit Hilfe des Vergleichs der mechanischen Kennwerte aus dem Zugversuch sowie der Schlagzähigkeitsprüfung erfolgte die Analyse des Prozesseinflusses bei der Herstellung des 3SS-11-16,7 (vgl. Tabelle 19). Generell konnten beide 3SS die Zielstellung, eine Optimierung der Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften von PA 6, erfüllen. Jedoch stellte sich die Einarbeitung des Schichtsilikates unter Verwendung eines Masterbatches als effektiverer Herstellungsprozess heraus. Gegenüber PA 6 steigerten sich die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich E-Modul und Streckspannung um 56 % bzw. 10 %. Zugleich konnten die zähen Eigenschaften in Bezug auf die Schlagzähigkeit um 43 % verbessert werden.

**Tabelle 19:** Einfluss des Herstellungsprozesses auf die mechanischen Kennwerte der 3SS

Bezeichnung	E-Modul		Streckspannung		Schlagzähigkeit	
	absolut	relativ zu PA 6	absolut	relativ zu PA 6	absolut	relativ zu PA 6
	[GPa]	[%]	[MPa]	[%]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[%]
0 (PA 6)	2,75	-	78,8	-	6	-
3SS-11-16,7 direkt	3,9	+42	80,2	+2	8,6	+43
3SS-11-16,7 MB	4,3	+56	86,6	+10	11,1	+85

Ferner erfolgte eine Charakterisierung des Exfolierungsgrades der Schichtsilikate mittels WAXD-Messungen. Das Fehlen des charakteristischen Schichtsilikat-Reflexes  $(001)_{\text{Cloisite}}$  bei dem aus einem Masterbatch hergestellten 3SS-11-16,7 (MB) deutet auf eine hohe Anzahl an delaminierten Schichten hin (vgl. Abbildung 75). Hingegen verschiebt sich bei der Direkt dosierung dieser Reflex  $(001)_{\text{Cloisite}}$  zu größeren  $2\theta$ -Werten, was eine Reduzierung der Schichtabstände in den Stapelverbunden widerspiegelt. Diese Beobachtung ist konträr zum eigentlichen Exfolierungsprozess, bei welchem das Eindiffundieren der Polymerketten in die Zwischenschichten eine Schichtaufweitung bewirkt. Die Interaktion von Schichtsilikat und Weichphase führt hier

somit zu einer Reduzierung der Schichtabstände, was ein Eindringen der Polymerketten reduziert. Die Anziehungskräfte der einzelnen Schichten werden verstärkt und somit eine Delamination der Stapelverbunde verhindert.



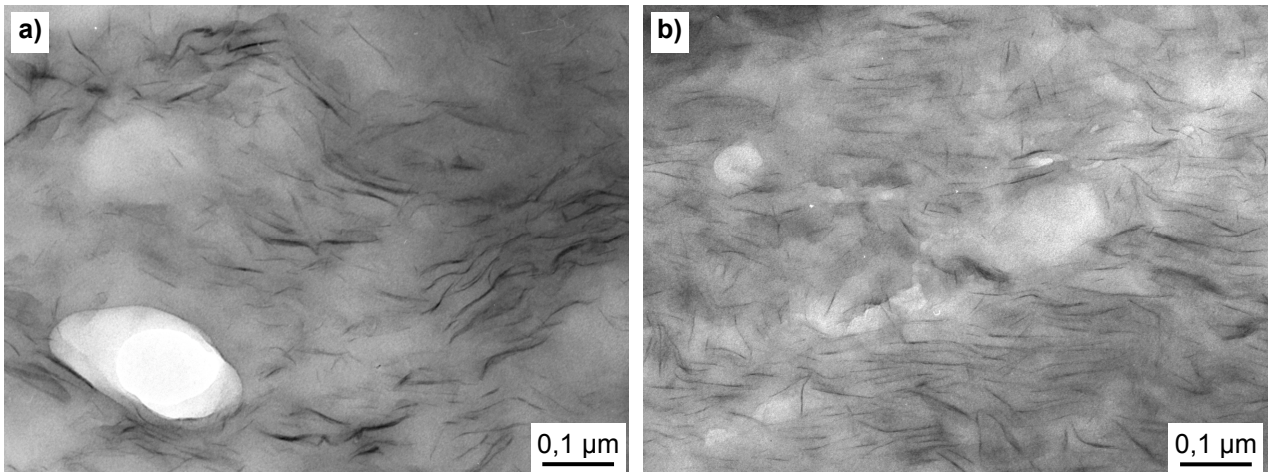
**Abbildung 75:** WAXD-Untersuchungen an den 3-Stoffsystemen 3SS-11-16,7

Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (5.1) kann der vorliegende Schichtabstand berechnet werden.

$$d_{001\_neu} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} = \frac{0,1 \text{ nm}}{2 \cdot \sin \frac{3,05}{2}} = 1,88 \text{ nm} \quad (5.1)$$

Der ursprüngliche Schichtabstand des Cloisite reduziert sich folglich von  $d_{001} = 2,38 \text{ nm}$  um  $\Delta = 0,5 \text{ nm}$  auf  $d_{001\_neu} = 1,88 \text{ nm}$ .

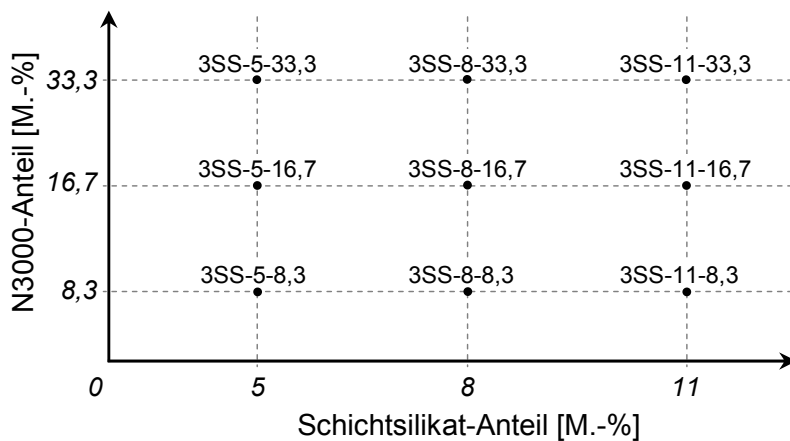
Qualitativ erfolgte die Charakterisierung dieses Effekts in TEM-Untersuchungen. Beim Vergleich der beiden nanoskaligen Verbundwerkstoffe ist ersichtlich, dass im Falle der Direkt dosierung dicke Silikatstapel mit kaum erkennbaren Zwischenschichten existieren (vgl. Abbildung 76 a). Hingegen sind bei der Morphologie des 3SS-11-16,7 (MB) eindeutig exfolierte Silikatschichten zu erkennen (vgl. Abbildung 76 b).



**Abbildung 76:** TEM-Untersuchungen: a) 3SS-11-16,7 (direkt); b) 3SS-11-16,7 (MB)

Bei der Direkt dosierung findet eine negative Interaktion der N3000-Weichphase mit dem pulverförmigen Schichtsilikat statt, welches ein Eindiffundieren der Polymerketten in die Silikatzwischenschichten beeinträchtigt. Liegt das Schichtsilikat bereits exfoliert in einem PA 6-Masterbatch vor, bleibt dieser Zustand im späteren 3SS bestehen.

Für alle weiteren Untersuchungen erfolgte die Vorkonfektionierung des Schichtsilikates innerhalb eines Masterbatches. Es wurden 3-Stoffsysteme nach folgender Matrix hergestellt (vgl. Abbildung 77).



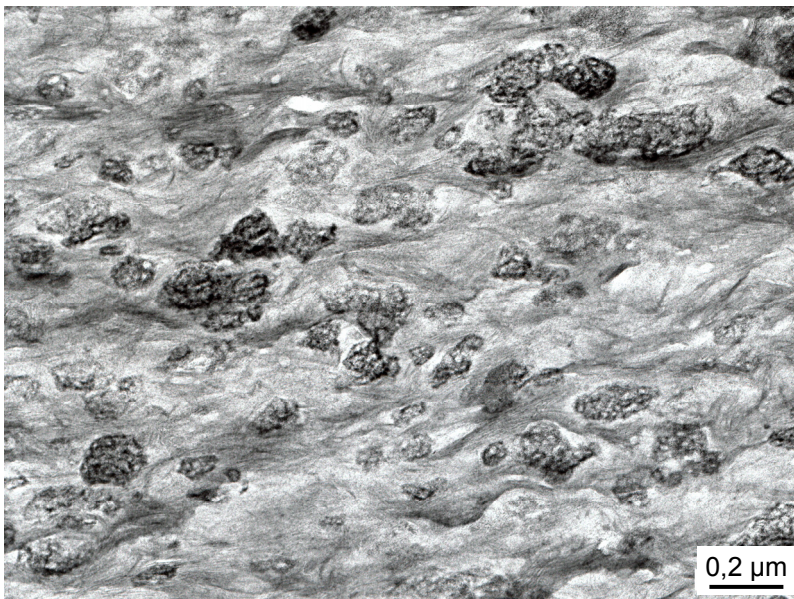
**Abbildung 77:** 3-Stoffsysteme: Matrix zur Variation der Füllstoffgehalte



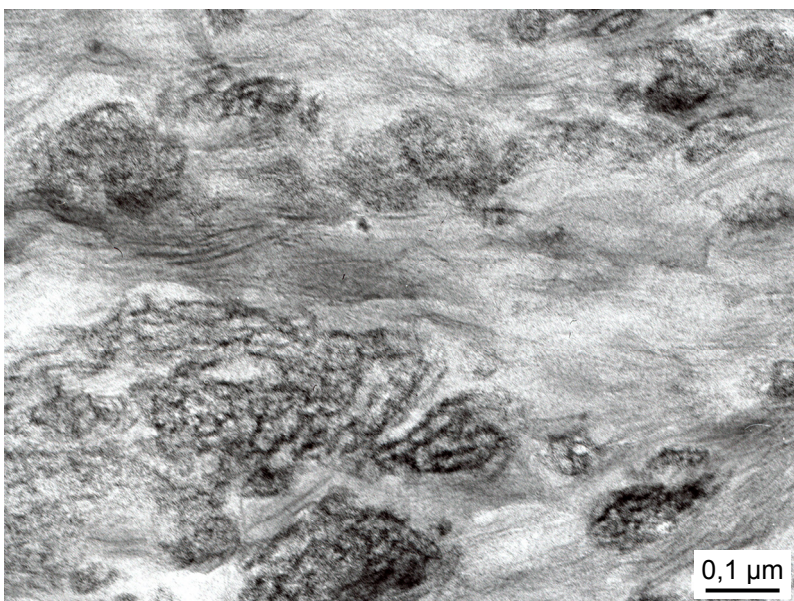
## 5.2.2 Struktur/Eigenschafts-Beziehungen

### Einfluss der nanoskaligen Füllstoffe auf die morphologischen Eigenschaften

Das TEM-Bild in Abbildung 78 zeigt die Morphologieausbildung des 3-Stoffsystems mit den maximalen Füllstoffanteilen von 11 M.-% Cloisite und 33,3 M.-% N3000 (3SS-11-33,3). Durch die Kontrastierung des Dünnschnittes erfolgte die Visualisierung der PA 6- als auch der Nyrin-Struktur. Sowohl die N3000-Domänen mit ihrer charakteristischen Polyethernetzwerkstruktur als auch die Schichtsilikate sind homogen in der Matrix dispergiert.



**Abbildung 78:** TEM-Analyse 3SS-11-33,3: Homogene Dispergierung bei maximalen Füllstoffanteilen



**Abbildung 79:** TEM-Analyse 3SS-11-33,3: Gute Weichphasenanbindung und hoher Exfolierungsgrad

Die gute Weichphasenanbindung wird durch die Ausbildung der kristallinen Struktur der PA 6-Matrix deutlich. Die PA 6-Lamellen bilden sich bis in die Grenzflächen der weichen Domänen aus. Dies zeigt, dass die PA 6-Phase des N3000-Copolymers in die Morphologieausbildung der PA 6-Matrix eingebunden wird. Ferner stellt das TEM-Bild in Abbildung 79 eine Morphologie dar, bei dem die N3000-Phase wie auch die Schichtsilikate als separate Einschlüsse in der PA 6-Matrix vorliegen. Die Silikatplättchen befinden sich selektiv in der PA 6-Matrix und können nicht in die Polyethernetzwerkstruktur des N3000 eindringen. Auch die Schwächung der Weichphasen/Matrix-Haftung durch eine Ansammlung von Silikatplättchen an den Grenzflächen zwischen N3000-Partikeln und PA 6-Matrix kann nicht beobachtet werden. Darüber hinaus bestätigen die TEM-Analysen den hohen Exfolierungsgrad der Silikatplättchen durch den Herstellungsprozess des 3-Stoffsystems unter Verwendung eines Masterbatches.

### **Einfluss der nanoskaligen Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften**

Das Eigenschaftsniveau von PA 6 konnte durch die Einbringung der partikulären Füllstoffe signifikant gesteigert werden. Abbildung 80 zeigt die E-Modulwerte für die hergestellten 3-Stoffsysteme. Bis auf 3SS-5-33,3 zeigen alle 3SS in Bezug auf den E-Modul eine höhere Materialsteifigkeit als die PA 6-Matrix auf. Bei 3SS-5-33,3 reduziert sich der E-Modul um etwa 3 %.

Im Gegensatz dazu konnte nur für vier 3-Stoffsysteme die Streckspannung signifikant gesteigert werden. Abbildung 81 zeigt, dass alle 3SS mit einem N3000-Anteil von 33,3 M.-% niedrigere Werte aufweisen als PA 6. Das 3-Stoffsystem 3SS-5-16,7 liegt etwa auf dem Niveau von PA 6.

Abbildung 82 zeigt die Schlagzähigkeitswerte für die hergestellten 3-Stoffsysteme. Analog zu den E-Modulwerten konnten die schlagzähen Eigenschaften aller 3SS gesteigert werden. Das 3-Stoffsystem 3SS-11-8,3 zeigt etwa die gleichen Werte auf wie PA 6.



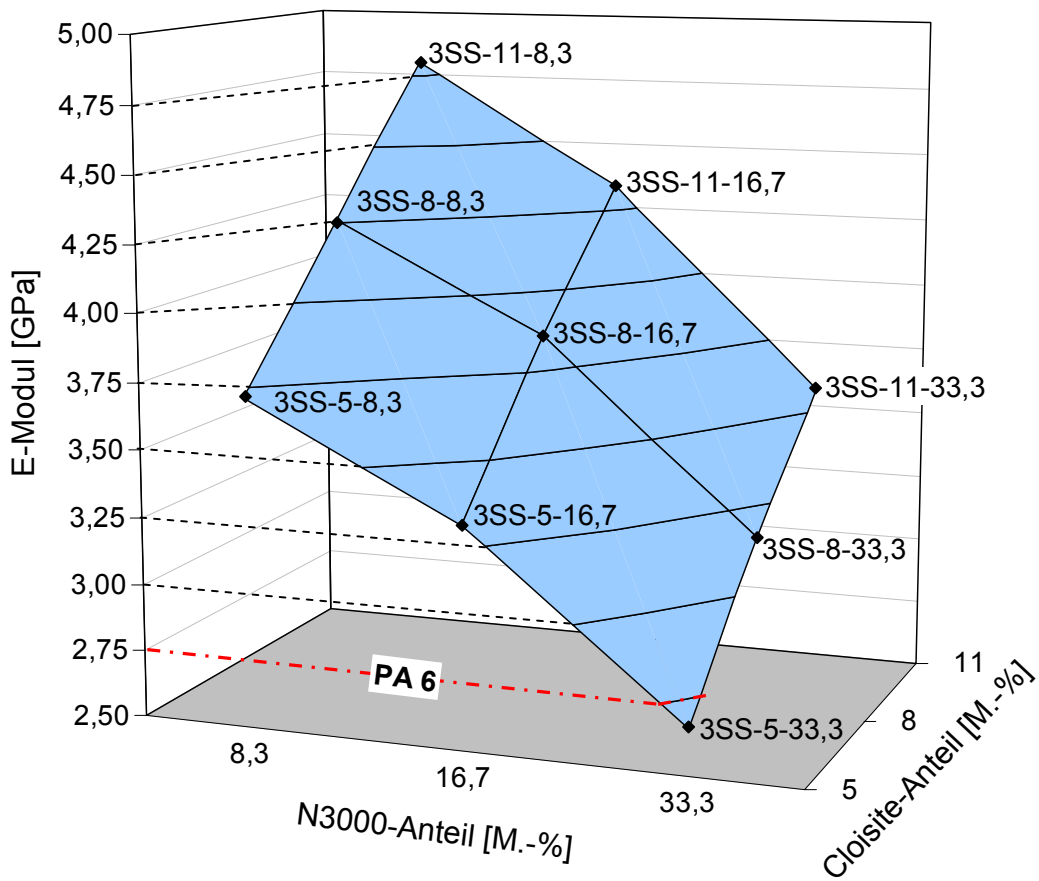


Abbildung 80: E-Modulwerte der 3SS in Abhängigkeit vom Cloisite- und N3000-Anteil

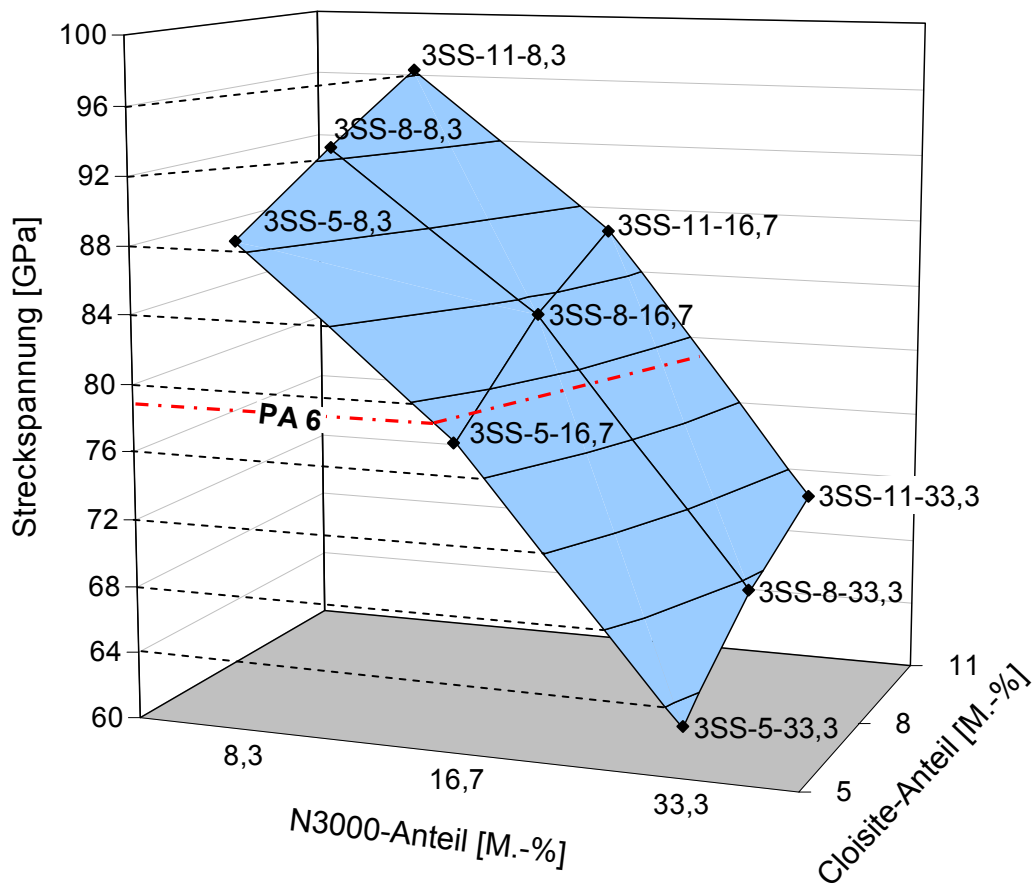
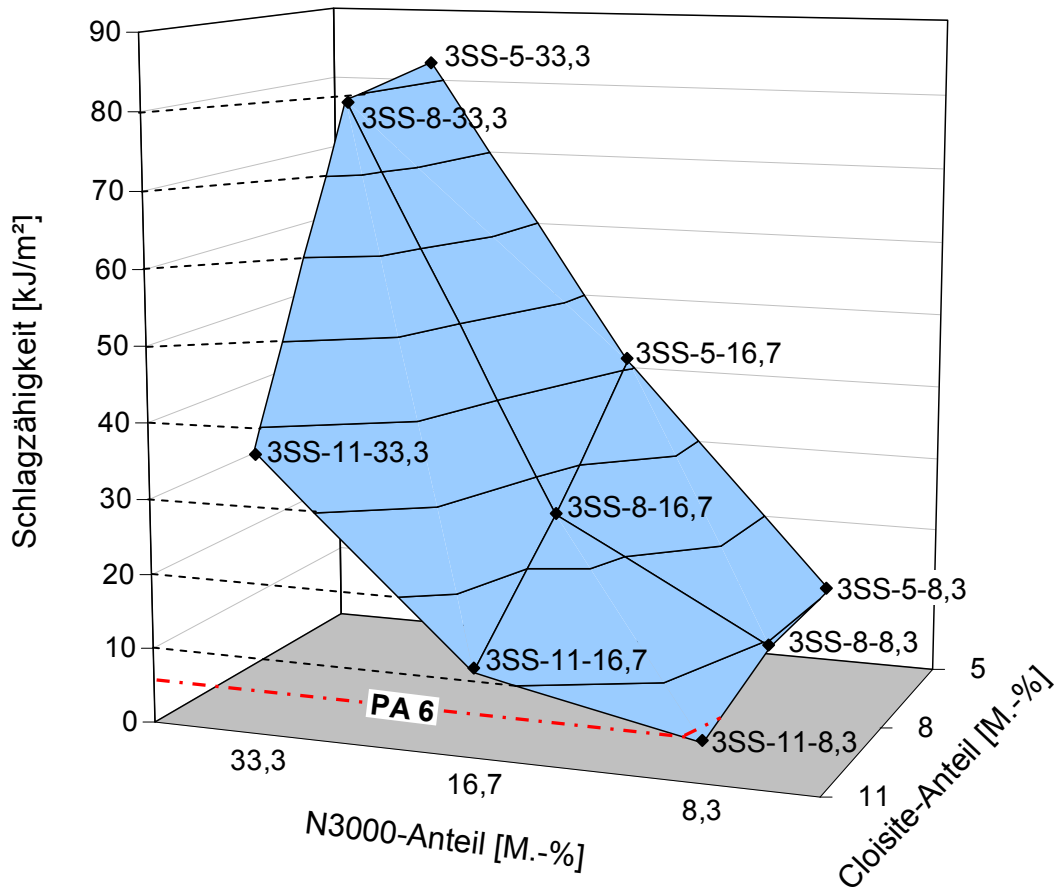
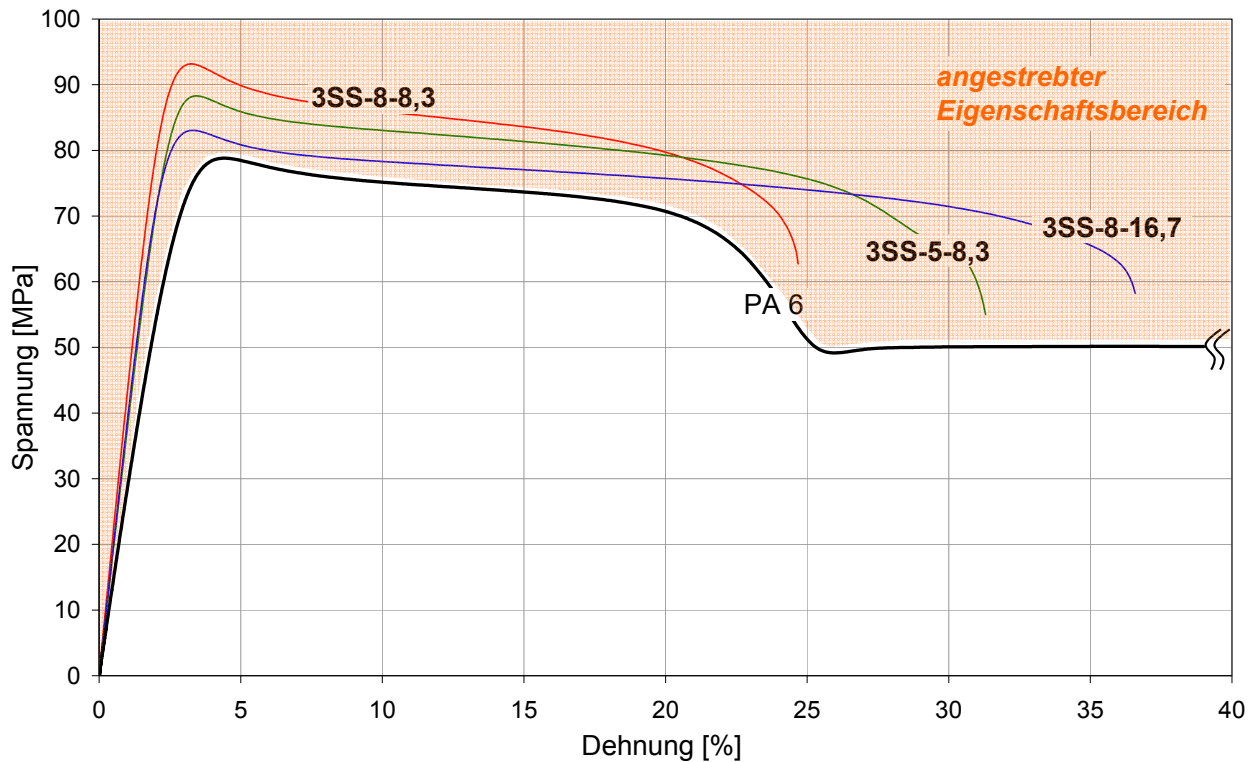


Abbildung 81: Streckspannungswerte der 3SS in Abhängigkeit vom Cloisite- und N3000-Anteil



**Abbildung 82:** Schlagzähigkeitswerte der 3SS in Abhängigkeit vom Cloisite- und N3000-Anteil

In Hinblick auf das Materialverhalten im Spannungs-Dehnungs-Diagramm konnten die in Abbildung 83 dargestellten 3-Stoffsysteme das angestrebte Eigenschaftsniveau im Vergleich zu PA 6 erreichen. Alle weiteren 3SS lagen nur partiell im angestrebten Eigenschaftsbereich (vgl. Abbildung 90 - Abbildung 92, Anhang 8.6).



**Abbildung 83:** Materialverhalten im Spannungs-Dehnungs-Diagramm: Zielstellung und Ergebnis

Das Materialverhalten der 3-Stoffsysteme kann in Abhängigkeit der Füllstoffanteile des Verstärkungsstoffes und der Weichphase gezielt eingestellt werden (vgl. Tabelle 20).

Das steifste 3SS erzielt einen E-Modul von 4,8 GPa mit einer Schlagzähigkeit von 5 kJ/m<sup>2</sup>. Das zäheste 3SS weist eine Schlagzähigkeit 53 kJ/m<sup>2</sup> und einen E-Modul von 2,67 GPa auf.

**Tabelle 20:** Mechanische Kennwerte der 3-Stoffsysteme

Bezeichnung	E-Modul		Streckspannung		Schlagzähigkeit	
	absolut [GPa]	relativ zu PA 6 [%]	absolut [MPa]	relativ zu PA 6 [%]	absolut [kJ/m <sup>2</sup> ]	relativ zu PA 6 [%]
0 (PA 6)	2,75	-	78,8	-	6	-
3SS-5-8,3	3,72	35	88,6	12	10,1	68
3SS-5-16,7	3,32	21	77,9	-1	41	583
3SS-5-33,3	2,67	-3	62,9	-20	82,6	1277
3SS-8-8,3	4,26	55	92,6	18	9,5	58
3SS-8-16,7	3,86	40	83,1	5	25	317
3SS-8-33,3	3,16	15	67,4	-14	79,5	1225
3SS-11-8,3	4,8	75	96,3	22	5,1	-15
3SS-11-16,7	4,33	57	86,6	10	11,1	85
3SS-11-33,3	3,57	30	70,33	-11	37,3	522

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Für die Entwicklung neuer Polymerwerkstoffe ist ein hohes Niveau an steifem und gleichzeitig zähem Materialverhalten von großer Bedeutung. Die kombinierte Einarbeitung von steifen als auch weichen Füllstoffen in eine Polymermatrix zu ternären Stoffsystemen kann hierbei die Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften deutlich anheben. Entscheidend für das resultierende Materialverhalten sind neben den Füllstoffeigenschaften und -anteilen eine gute Haftung und Dispergierung der Füllstoffe in der Polymermatrix. Diese hängen sehr stark von der Verarbeitbarkeit und Kompatibilität der Füllstoffe mit der Matrix ab.

In dieser Arbeit erfolgte die Optimierung von Steifigkeit/Zähigkeits-Eigenschaften von Polyamid 6. Mittels Schmelzextrusion erfolgte die Einarbeitung nanoskalig strukturierter Füllstoffe in Ultramid<sup>®</sup> B27 und B40 von BASF. Nanofüllstoffe versprechen schon bei geringen Füllgraden neue Möglichkeiten in der Morphologieausbildung und somit die Nutzung neuer Eigenschaftsfelder der resultierenden Verbundwerkstoffe. Zur Steigerung der Materialsteifigkeit wurden zwei unterschiedlich modifizierte Schichtsilikat-Typen von der Firma Rockwood Clay Additives verwendet. Eine Kompensation der zähen Eigenschaften erfolgte durch den Einsatz eines nanoskalig strukturierten Polyamid 6/Polyether-Blockcopolymers (Nyrim<sup>®</sup>) der Firma BrüggemannChemicals. Nach einer Analyse und Optimierung der 2-Stoffsysteme erfolgte der Transfer der Erkenntnisse zur Entwicklung eines 3-Stoffsystems.

Für das 2-Stoffsystem PA 6 und Schichtsilikat konnte nach einer Optimierung des Herstellungsprozesses ein hoher Exfolierungsgrad unter der Verwendung des Schichtsilikates Cloisite<sup>®</sup> 93A erzielt werden. E-Modul und Streckspannung von Ultramid<sup>®</sup> B40 konnten bei einem Füllstoffgehalt von 11 M.-% um 85 % bzw. 35 % gesteigert werden. Ferner belegen morphologische Untersuchungen die Einflussnahme des polaren Schichtsilikates auf die Strukturausbildung des PA 6. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt ist die Entstehung der weniger dicht gepackten  $\gamma$ -Modifikation sowie eine Abnahme der Kristallisationskinetik zu beobachten.

Hinsichtlich der Steigerung der zähen Eigenschaften von PA 6 stellte sich der Einsatz eines Nyrim<sup>®</sup> 3000 als effektivstes Weichphasenmaterial heraus. Der Polyetheranteil bei diesem Blockcopolymer beträgt 30 M.-%. Bereits bei einem Füllstoffgehalt von 16,7 M.-% Nyrim<sup>®</sup> 3000 als partikuläre Weichphase konnte die Schlagzähigkeit von Ultramid<sup>®</sup> B40 um 450 % gesteigert werden. Darüber hinaus zeigt sich aufgrund der

hohen Affinität des Nyrin<sup>®</sup> 3000 zu PA 6 eine hohe Füllstoff/Matrix-Haftung sowie eine feine Dispergierung mit weichen Domänen kleiner 100 nm.

Bei der Herstellung des 3-Stoffsystems interagierte die Weichphase sehr stark mit dem Schichtsilikat, was sich durch einen niedrigen Exfolierungsgrad des Schichtsilikates darstellte. Durch eine Vorkonfektionierung des Schichtsilikates in einem PA 6-Masterbatch konnte diese negative Wechselwirkung aufgehoben werden.

Auf Basis der zudosierten Füllstoffanteile kann das zähe bzw. steife Materialverhalten der 3-Stoffsysteme individuell eingestellt werden. Hinsichtlich einer ausgewogenen Balance zwischen Steifigkeit und Zähigkeit stellte sich in dieser Arbeit das 3-Stoffsystem mit 8 M.-% Cloisite<sup>®</sup> 93A und 16,7 M.-% Nyrin<sup>®</sup> 3000 als am effektivsten heraus. Der E-Modul konnte hierbei um 40 %, die Streckspannung um 5 % sowie die Schlagzähigkeit um 317 % gesteigert werden. Ferner konnte in Bezug auf das Spannungs-Dehnungs-Diagramm das Materialverhalten im Vergleich zu PA 6 deutlich angehoben werden.

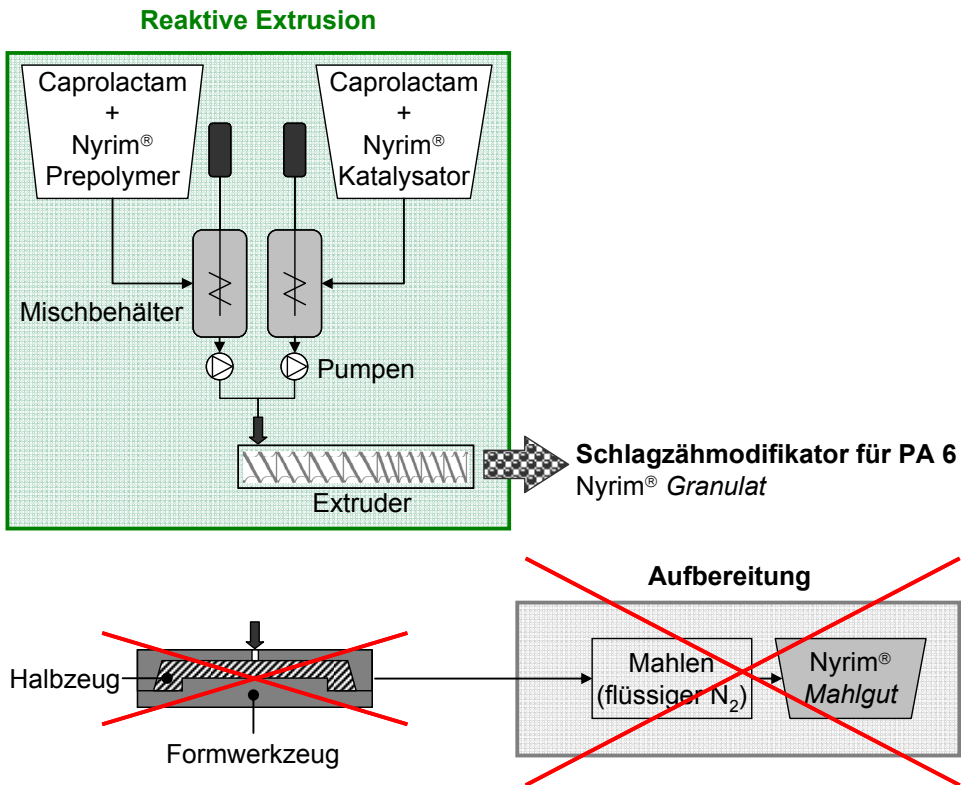
## 6.2 Ausblick

Hinsichtlich einer industriellen Anwendung ist der in dieser Arbeit aufgezeigte Einsatz eines Nyrin<sup>®</sup>-Copolymers als Schlagzähmodifikator für PA 6 nicht umsetzbar. Die Aufbereitung des Nyrin<sup>®</sup>-Halbzeuges zu granulatförmigen Mahlgut stellt momentan einen sehr zeit- und kostenintensiven Prozess dar.

Für die Zukunft ist es deshalb notwendig, einen neuen Nyrin<sup>®</sup>-Herstellungsprozess zu entwickeln, welcher es ermöglicht diesen Aufbereitungsprozess zu vermeiden.

Beim jetzigen Stand der Technik wird das Nyrin<sup>®</sup>-Halbzeug mittels anionischer Reaktion in einem RIM-Verarbeitungsprozess hergestellt (vgl. Kapitel 2.1.3.1).

Abbildung 84 zeigt, wie durch eine Verlagerung der anionischen Reaktion vom RIM-Prozess direkt in den Extruder der beschriebene Aufbereitungsschritt des Halbzeuges umgangen werden kann. Durch die Entwicklung einer reaktiven Extrusion werden die flüssigen Reaktionsedukte in den Extruder dosiert, wobei im Inneren des Extruders die anionische Polymerisation stattfinden soll. Ziel ist es, das so hergestellte Copolymer als Polymerstrang aus dem Extruder auszutragen und dann direkt nach dem Abkühlvorgang zu granulieren. Als Produkt würde ein granulatförmiger Nyrin<sup>®</sup>-Schlagzähmodifikator vorliegen, der mittels Schmelzextrusion in PA 6 eingearbeitet werden kann.



**Abbildung 84:** Ausblick - reaktive Extrusion des Nyrin®-Schlagzähmodifikators

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Aharoni, S. M.: n-nylons: Their syntheses, structure and properties, John Wiley-Verlag, Chichester (1997).
- [2] Alexandre, M., Dubois, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering* 28 (1-2) (2000), S. 1-63.
- [3] Arimoto, H.:  $\alpha$ - $\gamma$  transition of nylon 6, *Journal of Polymer Science: Part A 2* (1964), S. 2283-2295.
- [4] Arimoto, H., Ishibashi, M., Hirai, M.: Crystal structure of the  $\gamma$ -form of nylon 6, *Journal of Polymer Science: Part A 3* (1965), S. 317-326.
- [5] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K.: *Handbook of layered materials*, CRC Press, Boca Raton (2004).
- [6] Avramova, N., Fakirov, S.: The  $\beta$ -structure of nylon-6 determined by reflection high energy electron diffraction, *Polymer Communications* 25 (1984), S. 27-29.
- [7] Bafna, A., Beaucage, G., Mirabella, F., Mehta, S.: 3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films, *Polymer* 44 (2003), S. 1103-1115.
- [8] Bottenbruch, L., Binsack, R.: *Polyamide-Kunststoffhandbuch 3/4*, Hanser-Verlag München (1998).
- [9] Bradburry, E. M., Brown, L., Elliott, A., Parry, D. A.: The structure of the  $\gamma$ -form of poly-caproamide (nylon 6), *Polymer* 6 (1965), S. 465-482.
- [10] Brindley, G. W., Brown, G.: *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*, Mineralogical Society, London (1980).
- [11] Bunn, C. W., Garner, E. V.: The crystal structures of two polyamides, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 189 (1016) (1947), S. 39-68
- [12] Chavarria, F., Paul, D. R.: Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66, *Polymer* 45 (2004), S. 8501-8515.
- [13] Chavarria, F., Shah, R. K., Hunter, D. L., Paul, D. R.: Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites, *Polymer Engineering And Science* 47 (2007), S. 1847-1864.
- [14] Coutelle, H.: Nanofil<sup>®</sup> SE 3010, persönliche Mitteilung am 05.08.2008, Rockwood Clay Additives.
- [15] Dencheva, N., Denchev, Z., Oliveira, M. J., Funari, S. S.: Relationship between crystalline structure and mechanical behaviour in isotropic and oriented polyamide 6, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007), S. 2242-2252.
- [16] Dennis, H. R., et al.: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer* 42 (2001), S. 9513-9522.
- [17] Dennis, H. R., et al.: *Nanocomposites: The importance of processing*, ANTEC, (2000), S. 428-432.
- [18] DIN 53019-1: Viskosimetrie-Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern, (2008).
- [19] DIN 53568-1: Prüfung von Kunststoffen, Kautschuk und Elastomeren-Bestimmung des Glührückstandes ohne chemische Vorbehandlung der Probe, (1974).
- [20] DIN CEN ISO/TS 27687: Nanotechnologien-Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte-Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen, (2008).

- [21] DIN EN ISO 180: Kunststoffe-Bestimmung der Izod-Schlagzähigkeit, (2001).
- [22] DIN EN ISO 291: Kunststoffe-Normalklimate für Konditionierung und Prüfung, (2008).
- [23] DIN EN ISO 527-1: Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 1: Allgemeine Grundsätze, (1996).
- [24] DIN EN ISO 527-2: Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (1996).
- [25] DIN EN ISO 6721-2: Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften, Teil 2: Torsionspendel-Verfahren, (2008).
- [26] DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe-Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC), Teil 1: Allgemeine Grundlagen, (1997).
- [27] Ebersson, L., Senning, A.: Organische Chemie, 1 ed., Chemie-Verlag Weinheim (1983).
- [28] Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe, 2. Auflage, Hanser-Verlag, München, Wien (1999).
- [29] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, 2. Auflage, Hanser-Verlag, München (2003).
- [30] Eisele, U.: Introduction to polymer physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990).
- [31] Elias, H.-G.: Makromoleküle WILEY-VCH, Weinheim (2001).
- [32] Elias, H.-G.: Makromoleküle, WILEY-VCH, Weinheim (1999).
- [33] Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T.: Domininghaus-Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
- [34] Es, M. v., Xiqiao, F., Turnhout, J. v., Giessen, E. v. d.: Comparing polymer-clay nanocomposites with conventional composites using composite modelling, in: Al-Malaika, S. (Hrsg.), Speciality polymer additives - Principles and applications, Blackwell Science, Oxford (2001) S. 391–413
- [35] Eshelby, J. D.: The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems, Proceedings of the Royal Society of London. Series A 241 (1957), S. 376–396.
- [36] Eyerer, P.: Kunststoffkunde, Gesamtmanuskript zur Vorlesung Kunststoffkunde, 13. Auflage, Universität Stuttgart (2006).
- [37] Fornes, T. D., Paul, D. R.: Modelling properties of nylon 6/clay composites using composite theories, Polymer 44 (2003), S. 4993-5013.
- [38] Fornes, T. D., et al.: Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposites morphology and properties, Polymer 43 (2002), S. 5815-5933.
- [39] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: Erratum to "Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight", Polymer 43 (2002), S. 2121-2122.
- [40] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight, Polymer 42 (2001), S. 9929-9940.
- [41] Geenen, A. v., Kerssemakers, A.: Process for the preparation of nylon block copolymer; Patent: EP0613917, DSM NV (NL), Niederlande (1994).
- [42] Geier, S., Göschel, U., Weber, M.: PA 6/organoclay nanocomposites: effects of melt processing conditions, matrix molar mass and clay modification on structure and mechanical properties, 21. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, Stuttgart, Germany (2009).



- 
- [43] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E.: Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes, *Advances in Polymer Science* 138 (1999), S. 108-147.
- [44] Grellmann, W., Seidler, S.: *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1998).
- [45] Halpin, J. C., Kardos, J. L.: The Halpin-Tsai equations: A review, *Polymer Engineering And Science* 16 (1976), S. 344–352
- [46] Hammersley, A.: FIT2D V12.012 Reference Manual, (V6.0).
- [47] Hermans, J. J.: The elastic properties of fiber reinforced materials when the fibers are aligned, *Nederl. Akademie Van Wetenschappen- Amsterdam, Proceedings Series B* 70 (1967), S. 1.
- [48] Hill, R.: Elastic properties of reinforced solids: Some theoretic principles *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (1963), S. 357–372.
- [49] Hill, R.: A self-consistent mechanics of composite materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (1965), S. 213-222.
- [50] Hill, R.: Theory of mechanical properties of fiber-strengthened materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 12 (1964), S. 199.
- [51] Hirte, R.: Ein Verfahren zur quantitativen Analyse der Röntgenstreu Kurve von Polycaproadid; Dissertation; Technische Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg (1970).
- [52] Holmes, D. R., Bunn, C. W., Smith, D. J.: The crystal structure of polycaproadide: nylon 6, *Journal of Polymer Science* 17 (1) (1959), S. 159-177.
- [53] Homming, D., et al.: Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites, *Polymer* 46 (2005), S. 9941-9954.
- [54] Hui, C. Y., Shia, D.: Simple formulae for the effective moduli of unidirectional aligned composites, *Polymer Engineering And Science* 38 (5) (1998), S. 774-782.
- [55] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R. E.: Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: An overview, *Journal of Composite Materials* 40 (2006), S. 1511-1575.
- [56] Illers, K. H., Haberkorn, H., Simak, P.: Untersuchungen über die  $\gamma$ -Struktur in unverstrecktem und verstrecktem 6-Polyamid, *Die Makromolekulare Chemie* 158 (1972), S. 285-311.
- [57] Jasmund, K., Lagaly, G.: *Tonminerale und Tone*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1993).
- [58] Kinoshita, Y.: An investigation of the structures of polyamide series, *Die Makromolekulare Chemie* 33 (1) (1959), S. 1-20.
- [59] Kohan, M. I.: *Nylon plastics handbook*, Hanser-Verlag, München (1995).
- [60] Kohlrüber, K.: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder*, Hanser-Verlag, München (2007).
- [61] Kojima, Y., et al.: Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid, *Journal of Polymer Science: Part B* 33 (1995), S. 1039-1045.
- [62] Kotelnikov, V. A., et al.: Catalytic esterification of polyoxypropylene glycols applied in reaction injection moulding block copolyamide synthesis, *European Polymer Journal* 32 (6) (1995), S. 767-771.
- [63] Langer, B.: *Bruchmechanische Bewertung von Polyamid-Werkstoffen*, Logos-Verlag, Berlin (1998).

- [64] Li, T.-C., et al.: Effect of clay addition on the morphology and thermal behavior of polyamide 6, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2) (2007), S. 1191-1199.
- [65] Liu, T., et al.: A processing-induced clay dispersion and its effect on the structure and properties of polyamide 6, *Polymer International* 53 (2004), S. 392-399.
- [66] Lutz, W.: Einfluss von Morphologie und struktureller Anisotropie auf die thermo-mechanischen Eigenschaften spritzgegossener PP- und PA6-Werkstoffe; Dissertation, IKP, Universität Stuttgart, (2006).
- [67] Malta, V., et al.: A re-examination of the crystal structure and molecular packing of  $\alpha$ -nylon 6, *European Polymer Journal* 15 (1979), S. 765-770.
- [68] Manevitch, O. L., Rutledge, G. C.: Elastic properties of a single lamella of montmorillonite by molecular dynamics simulation, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (4) (2004), S. 1428-1435.
- [69] McNeil, L. E., Grimsditch, M.: Elastic moduli of muscovite mica, *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993), S. 1681-1690.
- [70] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5. Auflage, Hanser-Verlag, München, Wien (2002).
- [71] Mori, T., Tanaka, K.: Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, *Acta Metallurgica* 21 (1973), S. 571-574.
- [72] N. G. McCrum, B. E. Read, Williams, G.: *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Dover Publications, New York (1991).
- [73] N.N.: Datenblatt ARMEEN M2HT der Firma AkzoNobel, (2009).
- [74] N.N.: Datenblatt Cloisite® 93A der Firma Rockwood Additives, (2008).
- [75] N.N.: Datenblatt Nanofil® SE 3010 der Firma Rockwood Additives, (2008).
- [76] N.N.: Datenblatt Ultramid® der Firma BASF, (2007).
- [77] N.N.: Produktinformation Nyrin® der Firma BrüggemannChemicals, (2006).
- [78] Olphen, H. v.: *An introduction to clay colloid chemistry*, 2. Auflage, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1991).
- [79] Ray, S. S., Okamoto, M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science* 28 (2003), S. 1539-1641.
- [80] Roland, L. G., Kaufman, H. S.: Crystallization of nylon 6, *Journal of Polymer Science* 1 (1963), S. 603-608.
- [81] Schuler, W.: *Auslegung und Ausführung der Verfahrenszonen, Der Doppelschneckenextruder*, 4. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1998).
- [82] Schultz, J. M., Fakirov, S.: *Solid state behavior of linear polyesters and polyamides*, Prentice Hall, New Jersey (1990).
- [83] Shah, R. K., Paul, D. R.: Nylon 6 nanocomposites prepared by melt mixing masterbatch process, *Polymer* 45 (2004), S. 2991-3000.
- [84] Shen, L., Phang, I. Y., Liu, T.: Nanoindentation studies on polymorphism of nylon 6, *Polymer Testing* 25 (2006), S. 249-253.
- [85] Sheng, N., et al.: Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle, *Polymer* 45 (2004), S. 487-506.
- [86] Starkweather, H. W., Brooks, R. E.: Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66, *Journal of Applied Polymer Science* 1 (2) (1959), S. 236-239.
- [87] Steif, P. S., Hoysan, S. F.: An energy method for calculating the stiffness of aligned short-fiber composites, *Mechanics of Materials* 6 (1987), S. 197-210.

- 
- [88] Suter, J. L., Coveney, P. V., Greenwell, H. C., Thyveetil, M.-A.: Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: Emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (23) (2007), S. 8248-8259.
- [89] Tandon, G. P., Weng, G. J.: The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites, *Polymer Composites* 5 (1984), S. 327-333.
- [90] Tanrattanakul, V., Sungthong, N., Raksa, P.: Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber, *Polymer Testing* 27 (2008), S. 794-800.
- [91] Todoki, M., Kawaguchi, T.: Origin of Double Melting Peaks in Drawn Nylon 6 Yarns, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* 15 (1976), S. 1067 - 1075.
- [92] Tsui, S.-W., Johnson, A. F.: Thermal behaviour of nylon 6-poly (ether-esteramide) block copolymers, *Journal of Material Science* 30 (1995), S. 5967-5972.
- [93] Usuki, A., et al.: Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\alpha$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam, *Journal of Material Research* 8 (5) (1993), S. 1174-1178.
- [94] Usuki, A., et al.: Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Applied Polymer Science* 55 (1995), S. 119-123.
- [95] Utracki, L. A.: *Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology*, Hanser-Verlag, München, Wien (1989).
- [96] Vaia, R. A., Teukolsky, R. K., Giannelis, E. P.: Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chemistry of Materials* 6 (7) (1994), S. 1017-1022.
- [97] Wang, K., et al.: Unique clay orientation in the injection-molded bar of isotactic polypropylene/clay nanocomposite, *Polymer* 47 (2006), S. 7103-7110.
- [98] Weyhe, G., Pietzsch, H.-R.: Charakterisierung der Struktur von Polyamid 6: Teil 2: Gedächtniseffekt, Wassereinfluss und röntgenographische Charakterisierung, *Plaste und Kautschuk* 40 (1993), S. 121-125.
- [99] Wirth, C.: *Montmorillonit K10 als Trägermaterial in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation*, Doktorarbeit, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth (2005).
- [100] Wunderlich, B.: *Macromolecular physics: Crystal structure, morphology, defects*, 1. Auflage, Academic Press, New York (1973).
- [101] Zachmann, H. G.: Das Kristallisations- und Schmelzverhalten hochpolymerer Stoffe, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 3 (1964), S. 581-687.
- [102] Ziabicki, A.: Über die mesomorphe  $\beta$ -Form von Polycapronamid und ihre Umwandlung in die kristalline  $\alpha$ -Form *Kolloid-Zeitschrift* 167 (1959), S. 132-141.

## 8 Anhang

### 8.1 Übersicht Schlagzähmodifikatoren

Tabelle 21: Übersicht der am Markt etablierten Schlagzähmodifikatoren

Stoffklasse der Komponente	Weichphase mit Haftvermittler	Produktbeispiel
Lineare Polyolefine	Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polypropylen (PP-g-MA)	<i>ExxonMobil: EXXELOR® PO 1015</i> <i>DuPont: Fusabond® N MN493D</i>
	Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM-g-MA)	<i>ExxonMobil: EXXELOR® VA 1801 (0,6% MA)</i> <i>EXXELOR® VA 1803 (0,4% MA)</i>
	MA funktionalisiertes Ethylen-Octen-Copolymer (POE) POE-g-MA	<i>Kometra: Scona 1002</i>
Vernetzte Polyolefine	Maleinsäureanhydrid funktionalisierter amorpher Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM-g-MA)	<i>Chemtura: Royaltuf 498</i>
	Maleinsäureanhydrid funktionalisierter teilkristalliner Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM-g-MA)	<i>Chemtura: Royaltuf 485</i>
Styrol-Copolymere	Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Styrol-Ethylen/Butylene-Styrol-Blockcopolymer (SEBS-g-MA)	<i>Kraton: Kraton® G1651</i> <i>Kraton: Kraton® FG1901</i> <i>Kometra: Scona TPKD 1003 PCC</i>
	Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Styrol-Ethylen-Ethylen/Propylen-Styrol SEEPS-g-MA	<i>Kometra: Scona TPKD 2103 PCS</i>
	Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMA)	<i>INEOS ABS (USA) Corporation: Lustran® SMA 2171</i> <i>Sartomer Europe: SMA Resins</i>
		<i>Dow Plastics: PRIMACOR® 1321</i> <i>ExxonMobil: Escor® EAA</i>
Acrylsäure-Copolymere	Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA)	<i>DuPont: Nucrel® 910</i>
	Ethylen-co-Methacrylsäure (EMAA)	<i>DuPont: Nucrel® 910</i>
	Kern (polybutylacrylate) - Schale (polymethacrylate rubber) PBA-PMMA	<i>Rohm and Haas: PARALOID EXL-2314</i>

### 8.2 Das Tandon-Weng-Modell

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 erwähnt, basiert das Tandon-Weng-Modell auf den Grundlagen des Modells von Eshelby [35].

Eshelby ging in seiner Arbeit von einem homogenen elliptischen Einschluss in einer Matrix aus. Die Matrix besitzt die Steifigkeit  $C^m$  im spannungsfreien Zustand. Der Einschluss wird separat einer Belastung (z. B. thermisch) ausgesetzt und erfährt damit eine einheitliche Dehnung  $\varepsilon^T$ , der Transformationsdehnung oder Eigendehnung. Wenn der Einschluss mit der Matrix verbunden ist, erlangt der komplette Körper einen komplizierten Dehnungsbereich  $\varepsilon^C(\mathbf{x})$ .

Die Spannung der Matrix  $\sigma^m(\mathbf{x})$  resultiert wie folgt:

$$\sigma^m(x) = C^m \cdot \varepsilon^C(x) \quad (8.1)$$

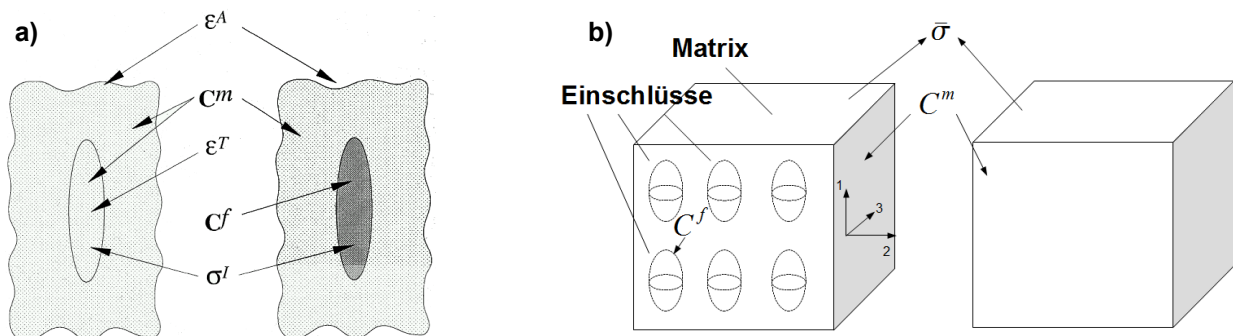
Innerhalb des Einschlusses hat die Eigendehnung keinen Einfluss auf die Spannung. Die Spannung des Einschlusses  $\sigma^I$  ergibt sich zu:

$$\sigma^I = C^m \cdot (\varepsilon^C - \varepsilon^T) \quad (8.2)$$

Eshelby zeigte, dass für einen elliptischen Einschluss die Dehnung  $\varepsilon^C$  einheitlich ist und mit dem Tensor  $E$  (Eshelby-Tensor), welcher eine Funktion des Aspektverhältnisses und der Dehnungseigenschaften der Matrix ist, und der Eigendehnung folgendermaßen verknüpft ist.

$$\varepsilon^C = E \cdot \varepsilon^T \quad (8.3)$$

Ein weiterer Bestandteil seiner Arbeit war den Zusammenhang zwischen einem homogenen und einem inhomogenen Einschluss darzustellen. Eshelby ging dabei von einem homogenen Einschluss in einer Matrix aus, welcher eine Eigendehnung  $\varepsilon^T$  aufweist und Matrix sowie Einschluss die Steifheitseigenschaften  $C^m$  besitzen. Ein weiterer inhomogener Einschluss in einer Matrix hat die Steifheitseigenschaften  $C^f$  und keine Eigendehnung. Beiden Körpern wird nun eine Belastung  $\varepsilon^A$  auferlegt, woraus die Spannung  $\sigma^I$  resultiert (Abbildung 85 a).



**Abbildung 85:** Matrix mit a) homogenen und inhomogenen Einschluss nach Eshelby [35] und b) Matrix mit mehreren identischen Einschlüssen und ohne Einschluss [89]

Die Spannungen für die beiden Einschlüsse lassen sich ausdrücken zu:

$$\sigma^I = C^m \cdot (\varepsilon^A + \varepsilon^C - \varepsilon^T) \quad (8.4)$$

$$\sigma^I = C^f \cdot (\varepsilon^A + \varepsilon^C) \quad (8.5)$$

Die Gleichsetzung von (8.4) und (8.5) sowie die Verwendung des Eshelby-Tensors  $E$ , ergibt den Zusammenhang zwischen der Eigendehnung  $\varepsilon^T$  und der auferlegten Dehnung  $\varepsilon^A$ .

$$-\left[ C^m + (C^f - C^m) \cdot E \right] \cdot \varepsilon^T = (C^f - C^m) \cdot \varepsilon^A \quad (8.6)$$

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse konnten Zusammenhänge zur Berechnung der Steifheitseigenschaften von Verbundwerkstoffen mit einzelnen elliptischen Fasern hergeleitet werden. Für diesen Fall ist die auferlegte Dehnung gleichzusetzen mit der Dehnung des Verbundes.

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon^A \quad (8.7)$$

Die Dehnung der Faser im Verbund ist dabei:

$$\bar{\varepsilon}^f = \varepsilon^A + \varepsilon^C \quad (8.8)$$

In Gleichung (8.6) die Konventionen aus Gleichungen (8.7) und (8.8) eingesetzt, ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$\bar{\varepsilon} = \left[ I + E \cdot S^m \cdot (C^f - C^m) \right] \cdot \bar{\varepsilon}^f \quad (8.9)$$

Hier stellt  $I$  den Einheitstensor 4. Ordnung,  $E$  den Eshelby-Tensor,  $C$  und  $S$  den Steifigkeits- bzw. Nachgiebigkeitstensor dar.

Hill [48] leitete einen Zusammenhang der Materialeigenschaft der Faser und der des Verbundes mit einem Tensor der 4. Stufe  $A$  her:

$$\bar{\varepsilon}^f = A \cdot \bar{\varepsilon} \quad (8.10)$$

Durch Vergleich dieser Herleitung mit Gleichung (8.9) lässt sich der Tensor  $A$  bestimmen zu:

$$A^{\text{Eshelby}} = \left[ I + E \cdot S^m \cdot (C^f - C^m) \right]^{-1} \quad (8.11)$$

Berechnungen sind nun möglich, jedoch gilt die Lösung nur für ein einzelnes Partikel (elliptische Einschluss) umgeben von einer unendlichen Matrix, d. h. für praxisunübliche Volumenanteile kleiner 1 %. Auch die Form der Fasern wird praxisnaher als zylindrisch

angenommen, was eine Implementierung des zylindrischen anstatt eines elliptischen Aspektverhältnisses erfordert.

Ein genauer Zusammenhang zwischen den Partikelformen wird in [87] betrachtet. Das darauf aufbauende Modell von Mori und Tanaka [71] berücksichtigt höhere Volumenanteile. Ausgehend von einer Matrix mit mehreren identischen Einschlüssen (Partikel) und einer Matrix ohne Einschluss (Abbildung 85 b), gilt folgende Beziehung für die durchschnittliche Partikelverformung:

$$\bar{\varepsilon}^f = A^{\text{Eshelby}} \cdot \bar{\varepsilon}^m \quad (8.12)$$

Die grundlegende Erkenntnis von Mori und Tanaka besagt hierbei, dass die Dehnung der Faser in einem Verbund abhängig von der Dehnung der Matrix ist und damit eine Wechselwirkung besteht.

Durch Implizierung der Annahmen von Mori und Tanaka konnten Tandon und Weng [89] analytische Gleichungen zur Berechnung der elastischen Eigenschaften herleiten.

Für das Verhältnis von E-Modul des Verbundes in Längsrichtung zum E-Modul der Matrix lautet die explizite Form:

$$\frac{\bar{E}_{11}}{E_m} = \frac{1}{1 + \phi_f \cdot (A_1 + 2\nu_m \cdot A_2) / A} \quad (8.13)$$

Quer zur Vorzugsrichtung lautet das Verhältnis von E-Modul des Verbundes zum E-Modul der Matrix:

$$\frac{\bar{E}_{22}}{E_m} = \frac{1}{1 + \phi_f \cdot [-2\nu_m \cdot A_3 + (1 - \nu_m) \cdot A_4 + (1 + \nu_m) \cdot A_5 \cdot A] / 2 \cdot A} \quad (8.14)$$

Die Konstanten A, A1 bis A5 der Tandon-Weng-Gleichung sind wie folgt definiert [89]:

$$A = 2B_2 \cdot B_3 - B_1 \cdot (B_4 + B_5) \quad (8.15)$$

$$A_1 = D_1 \cdot (B_4 + B_5) - 2B_2 \quad (8.16)$$

$$A_2 = (1 + D_1) \cdot B_2 - (B_4 + B_5) \quad (8.17)$$

$$A_3 = B_1 - D_1 \cdot B_3 \quad (8.18)$$

$$A_4 = (1 + D_1) \cdot B_1 - 2B_3 \quad (8.19)$$

$$A_5 = 2B_2 \cdot B_3 - B_1 \cdot (B_4 + B_5) \quad (8.20)$$

mit:

$$B_1 = \phi_f \cdot D_1 + D_2 + (1 - \phi_f) \cdot (D_1 \cdot E_{1111} + 2E_{2211}) \quad (8.21)$$

$$B_2 = \phi_f + D_3 + (1 - \phi_f) \cdot (D_1 \cdot E_{1122} + E_{2222} + E_{2233}) \quad (8.22)$$

$$B_3 = \phi_f + D_3 + (1 - \phi_f) \cdot [E_{1111} + (1 + D_1) \cdot E_{2211}] \quad (8.23)$$

$$B_4 = \phi_f \cdot D_1 + D_2 + (1 - \phi_f) \cdot (E_{1122} + D_1 \cdot E_{2222} + E_{2233}) \quad (8.24)$$

$$B_5 = \phi_f + D_3 + (1 - \phi_f) \cdot (E_{1122} + E_{2222} + D_1 \cdot E_{2233}) \quad (8.25)$$

und:

$$D_1 = 1 + 2 \cdot (\mu_f - \mu_m) / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (8.26)$$

$$D_2 = (\lambda_m + 2\mu_m) / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (8.27)$$

$$D_3 = \lambda_m / (\lambda_f - \lambda_m) \quad (8.28)$$

Darin sind  $\mu_m$ ,  $\mu_f$ ,  $\lambda_m$  und  $\lambda_f$  die Lamé-Konstanten des Materials.  $E_{ijkl}$  sind die Komponenten des Eshelby-Tensors, welche sich abhängig der Form der Verstärkungsmaterialien berechnen lassen. Für zylindrische Verstärkung, wie z.B. für Kurzglasfasern, gilt:



$$E_{1111} = \frac{1}{2 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{3\alpha^2 - 1}{\alpha^2 - 1} - \left( 1 - 2\nu_m + \frac{3\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \cdot g \right] \quad (8.29)$$

$$E_{2222} = E_{3333} = \frac{3}{8 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 - 1)} + \frac{1}{4 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ 1 - 2\nu_m - \frac{9}{4 \cdot (\alpha^2 - 1)} \right] \cdot g \quad (8.30)$$

$$E_{2233} = E_{3322} = \frac{1}{4 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ \frac{\alpha^2}{2 \cdot (\alpha^2 - 1)} - \left( 1 - 2\nu_m + \frac{3}{4 \cdot (\alpha^2 - 1)} \right) \cdot g \right] \quad (8.31)$$

$$E_{2211} = E_{3311} = -\frac{1}{2 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 - 1)} + \frac{1}{4 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ \frac{3\alpha^2}{(\alpha^2 - 1)} - (1 - 2\nu_m) \right] \cdot g \quad (8.32)$$

$$E_{1122} = -\frac{1}{2 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{1}{\alpha^2 - 1} \right] + \frac{1}{2 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ 1 - 2\nu_m + \frac{3}{2 \cdot (\alpha^2 - 1)} \right] \cdot g \quad (8.33)$$

mit  $E_{1122} = E_{1133}$

$$E_{2323} = E_{3232} = \frac{1}{4 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ \frac{\alpha^2}{2 \cdot (\alpha^2 - 1)} + \left( 1 - 2\nu_m - \frac{3}{4 \cdot (\alpha^2 - 1)} \right) \cdot g \right] \quad (8.34)$$

$$E_{1212} = E_{1313} = \frac{1}{4 \cdot (1 - \nu_m)} \cdot \left[ 1 - 2\nu_m - \frac{\alpha^2 + 1}{\alpha^2 - 1} - \frac{1}{2} \cdot \left( 1 - 2\nu_m - \frac{3 \cdot (\alpha^2 + 1)}{(\alpha^2 - 1)} \right) \cdot g \right] \quad (8.35)$$

In den Gleichungen ist  $\alpha$  das Aspektverhältnis der Faser bzw. des Einschlusses,  $\nu_m$  die Poissonzahl der Matrix und  $g$  kann berechnet werden mit:

$$g = \frac{\alpha}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}} \cdot \left[ \alpha \cdot (\alpha^2 - 1)^{1/2} - \cosh^{-1} \alpha \right] \quad (8.36)$$

Für scheibenförmige Einschlüsse, wie z.B. bei Schichtsilikatplättchen, mit dem Aspektverhältnis  $\alpha = t/a < 1$  wird  $g^*$  für  $g$  eingesetzt. In der Praxis wird das Aspektverhältnis meist als der Kehrwert angegeben, somit größer 1 und muss in der Gleichung dann entsprechend angepasst werden.

$$g^* = \frac{\alpha}{(1 - \alpha^2)^{3/2}} \cdot \left[ \cosh^{-1} \alpha - \alpha \cdot (1 - \alpha^2)^{1/2} \right] \quad (8.37)$$

Darüber hinaus werden die Eshelby-Komponenten für kugelförmige Einschlüsse wie folgt berechnet:

$$E_{1111} = E_{2222} = E_{3333} = \frac{7 - 5v_m}{15 \cdot (1 - v_m)} \quad (8.38)$$

$$E_{1122} = E_{2233} = E_{3311} = \frac{5v_m - 1}{15 \cdot (1 - v_m)} \quad (8.39)$$

$$E_{1212} = E_{2323} = E_{3131} = \frac{4 - 5v_m}{15 \cdot (1 - v_m)} \quad (8.40)$$

### 8.3 Schneckenkonzepte

**Tabelle 22:** Schneckenkonzept mit leichter Scherwirkung

Anzahl	Element	Bemerkung
Aufschmelzzone		
1	24/24 - Förderelement	
6	36/36 - Förderelement	
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
Verfahrenszone		
2	24/24 - Förderelement	
6	TME 22.5/12 - Zahnelement	Mischwirkung
3	36/36 - Förderelement	
1	24/24 - Förderelement	
2	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
3	36/36 - Förderelement	
1	24/12 LH - Förderelement	rückfördernde Wirkung
Austragszone		
4	36/36 - Förderelement	
4	24/24 - Förderelement	

**Tabelle 23:** Schneckenkonzept mit mittlerer Scherwirkung

Anzahl	Element	Bemerkung
<b>Aufschmelzzone</b>		
1	24/24 - Förderelement	
6	36/36 - Förderelement	
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
<b>Verfahrenszone</b>		
1	24/24 - Förderelement	
4	TME 22.5/12 - Zahnelement	Mischwirkung
2	24/24 - Förderelement	
2	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
2	24/24 - Förderelement	
2	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
1	KB45/5/12 LH - Knetblock	Misch- und rückfördernde Wirkung
2	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
1	24/12 LH - Förderelement	rückfördernde Wirkung
<b>Austragszone</b>		
4	36/36 - Förderelement	
4	24/24 - Förderelement	

**Tabelle 24:** Schneckenkonzept mit starker Scherwirkung

Anzahl	Element	Bemerkung
<b>Aufschmelzzone</b>		
1	24/24 - Förderelement	
6	36/36 - Förderelement	
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/36 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
<b>Verfahrenszone</b>		
3	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
1	24/24 - Förderelement	
2	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/12 LH - Förderelement	rückfördernde Wirkung
1	24/24 - Förderelement	
2	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/12 - Knetblock	Mischwirkung
1	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/12 LH - Förderelement	rückfördernde Wirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB90/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	24/24 - Förderelement	
1	KB45/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB90/5/24 - Knetblock	Scherwirkung
1	KB45/5/12 LH - Knetblock	Misch- und rückfördernde Wirkung
<b>Austragszone</b>		
4	36/36 - Förderelement	
4	24/24 - Förderelement	

## 8.4 Struktur/Eigenschafts-Beziehungen der Verbundwerkstoffe

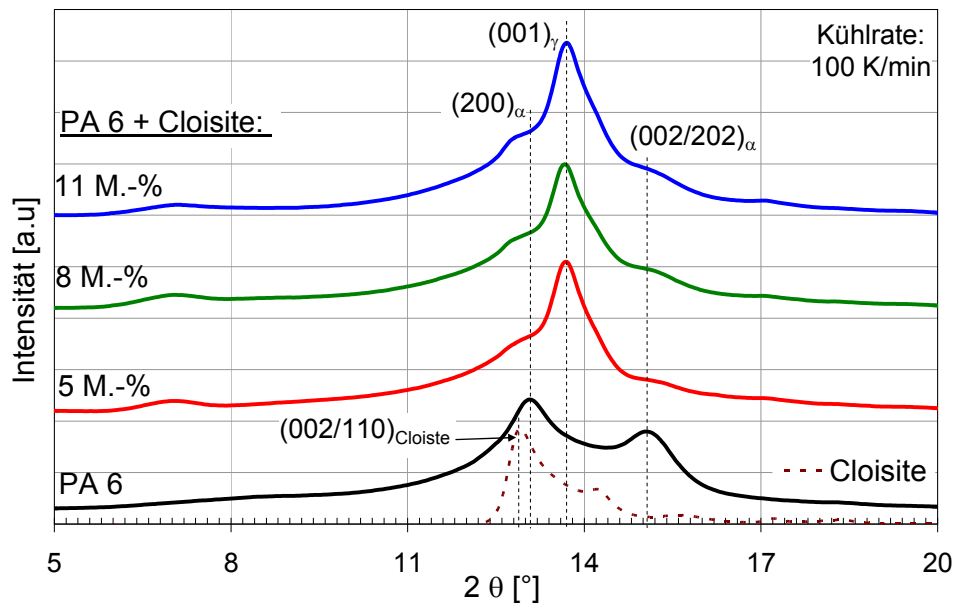


Abbildung 86: Beugungsdiagramme der 2SS PA 6 und Cloisite nach Abkühlung mit 100 K/min

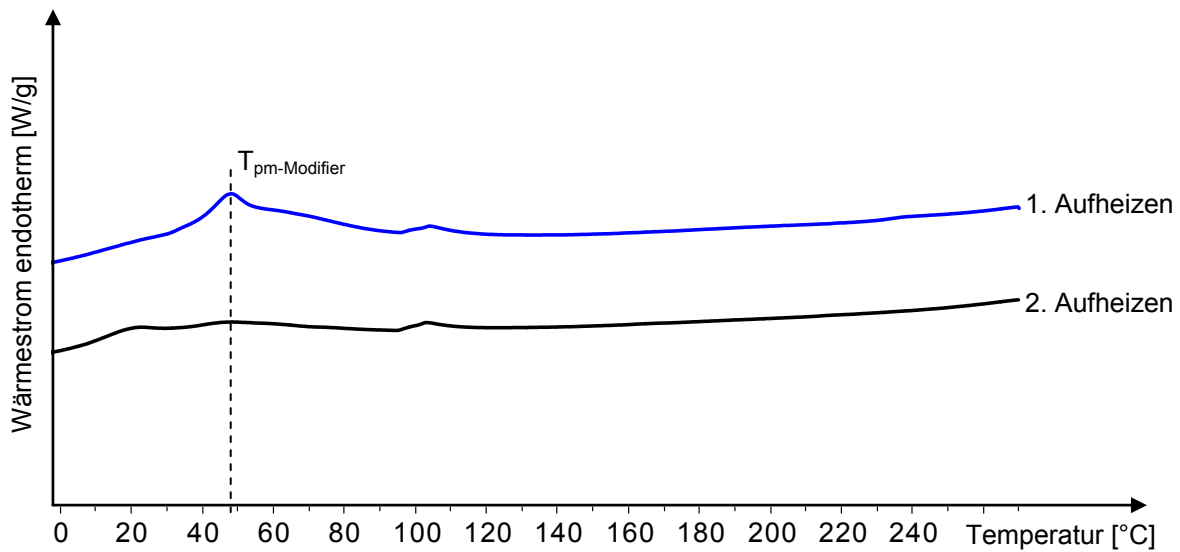


Abbildung 87: DSC-Diagramm des Cloisite-Schichtsilikates

## 8.5 Anwendung konventioneller Simulationsmodelle für die Vorhersage mechanischer Eigenschaften nanoskaliger Verbundwerkstoffe

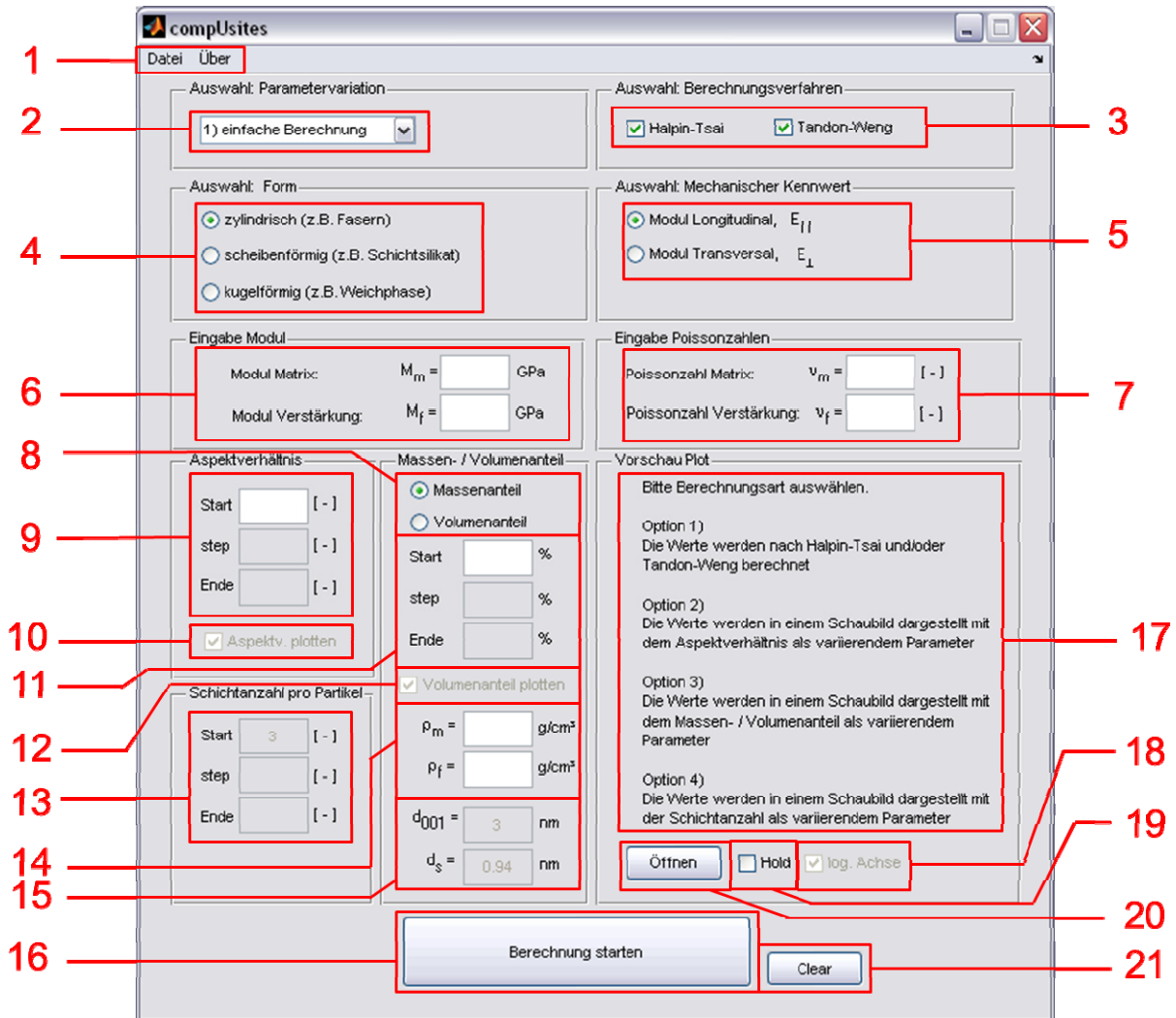
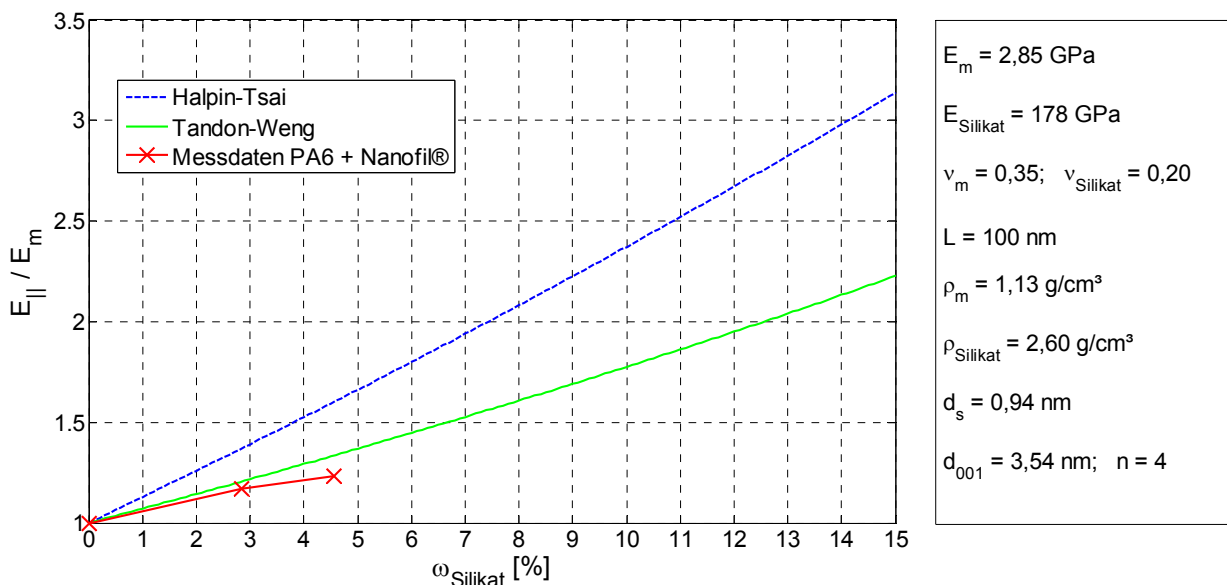


Abbildung 88: Programmoberfläche compUsites

Abbildung 88 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. Die einzelnen Funktionen werden in Tabelle 25 erläutert.

**Tabelle 25:** Funktionsbeschreibung des Programms compUsites

Nr.	Beschreibung
1	Menüleiste (speichern, laden, beenden des Programms)
2	Wahl der Parametervariation
3	Auswahl des Berechnungsverfahrens (einzeln oder kombiniert)
4	Auswahl der Form der Verstärkungsmaterialien
5	Auswahl des Modul der Berechnung (längs oder quer zur Vorzugsrichtung)
6	Eingabe der Module (Matrix- und Verstärkungsmaterial)
7	Eingabe der Poissonzahlen (nur für Tandon-Weng Modell notwendig)
8	Auswahl Volumenanteil oder Massenanteil
9	Eingabe des Aspektverhältnisses/Partikeldurchmessers
10	Auswahl zur Anzeige des Aspektverhältnisses (x-Achse)
11	Eingabe des Massenanteil/Volumenanteil
12	Auswahl zur Anzeige des Volumenanteil (x-Achse)
13	Eingabe der Schichtanzahl (nur bei scheibenförmigen Verstärkungsmaterial aktiv)
14	Eingabe der Dichten
15	Eingabe von Schichtabstand und -dicke
16	Button zum Ausführen einer Berechnung
17	Anzeige der Ergebnisse bei Auswahl von Option 1) und Vorschau des Schaubildes bei Auswahl von Variation 2), 3) oder 4).
18	Anwahl für logarithmische Achsenskalierung (nur bei Parametervariation)
19	Bei Anwahl wird die nächstausgeführte Berechnung in das selbe Fenster geplottet
20	Öffnen des Schaubildes in einem separaten Fenster
21	Löschen der kompletten Eingabe

**Abbildung 89:** Vergleich von Messdaten (Nanofil) und berechneten Werten nach dem Halpin-Tsai- und Tandong-Weng-Modell

## 8.6 Entwicklung des 3-Stoffsystems

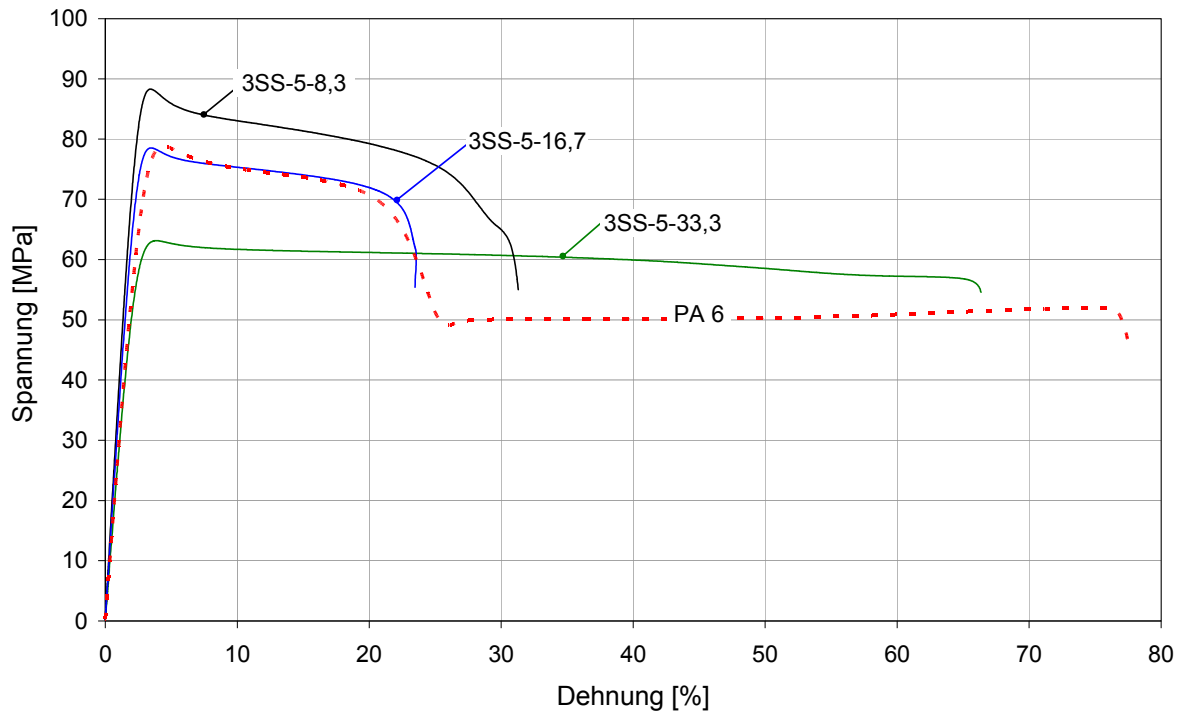


Abbildung 90: Spannungs-Dehnungs-Diagramm: 3SS-5-Y

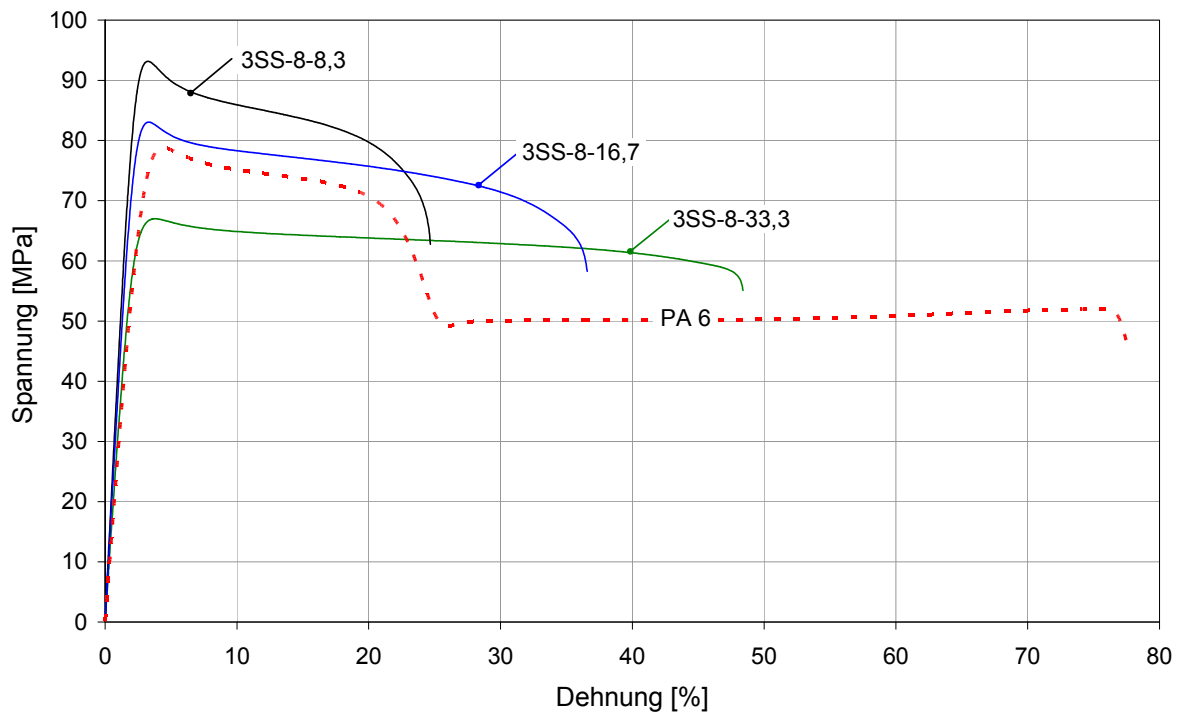
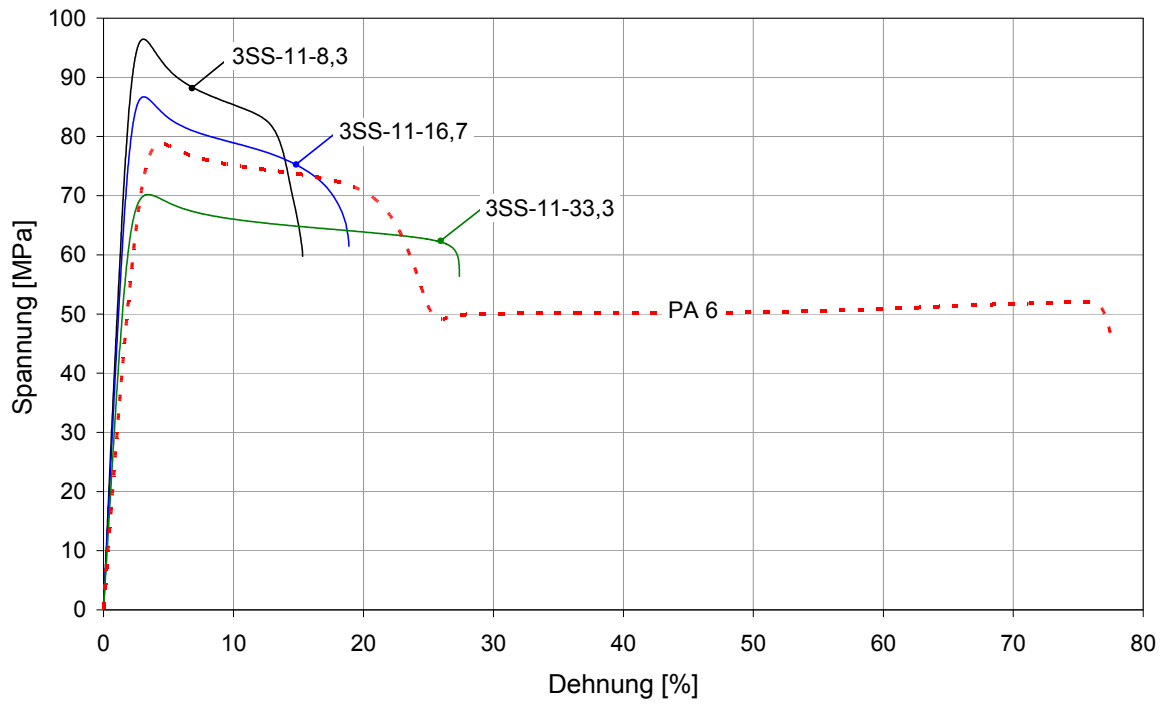


Abbildung 91: Spannungs-Dehnungs-Diagramm: 3SS-8-Y





**Abbildung 92:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm: 3SS-11-Y

**Lebenslauf**

**Name** Simon Geier  
Geburtsdatum 27. Juni 1981  
Geburtsort Backnang

**Schulbildung**

1987 - 1991 Grund- und Hauptschule Großaspach  
1991 - 1993 Gymnasium in der Taus, Backnang  
1993 - 2000 Gymnasium bei St. Michael, Schwäbisch Hall

**Bundeswehr**

09.2000 - 06.2001 Gebirgssanitätssoldat in Kempten (Allgäu)

**Studium**

10.2001 - 07.2006 Studium des Maschinenwesens, Universität Stuttgart,  
Abschluss Diplomingenieur

**Praktische Tätigkeiten**

02.2004 - 10.2005 Werkstudent (Firma Stihl, Waiblingen)  
11.2005 - 02.2006 Fachpraktikum (Firma Victrex, England)  
seit 08.2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststoff-  
prüfung und Kunststoffkunde (seit 10.2006: Institut für  
Kunststofftechnik) der Universität Stuttgart