

Dispergieren von Carbon Nanotubes in elastomeren
Werkstoffen – Eigenschaften der Nanokomposite

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing.

Heike Wittek

2017

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Poll
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Dieter Mewes
3. Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese
Vorsitzende: Prof. Dr.-Ing. Annika Raatz
Tag der Promotion: 31. Oktober 2016

Kurzfassung: Dispergieren von Carbon Nanotubes in elastomeren Werkstoffen – Eigenschaften der Nanokomposite

Mit dem Ziel, mit anwendungsorientierten Mischverfahren eine optimale Dispersion von Carbon Nanotubes (CNTs) in unterschiedlichen Kautschuken zu erreichen, werden im Rahmen dieser Arbeit konventionelle kautschukverarbeitende Maschinen - der Innenmischer und das Zweiwalzwerk - eingesetzt sowie eine gänzlich neue Dispergiertechnik basierend auf der Nutzung des erhöhten Dehnströmungsanteils in einer konischen Düse entwickelt. Als Kriterien zur Beurteilung der Effizienz der werkstoffspezifischen und verfahrenstechnischen Parameter dienen in erster Linie die elektrische Leitfähigkeit und das Zug-Dehnungsverhalten. Zusätzlich werden die rheologischen Eigenschaften der Mischungen sowie die Morphologie und die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate untersucht.

Um die Eignung der CNTs als verstärkenden Füllstoff für Kautschuke unterschiedlichster Viskosität, Konstitution und Polarität zu validieren, werden neben Naturkautschuk (NR) der Allzweck-Synthesekautschuk Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) sowie die Spezial-Synthesekautschuke Fluorkautschuk (FKM) und Silikonkautschuk (Q) verwendet. CNTs kommen in vier verschiedenen Sorten von den Herstellern Nanocyl s.a. und Bayer MaterialScience (BMS) zum Einsatz, wobei die CNT-Typen von Nanocyl den Baytubes in allen Bereichen klar überlegen sind. Dies wird auf den deutlich geringeren mittleren Durchmesser der Nanocyl-CNTs sowie auf deren weniger starke Kompaktierung zurückgeführt.

In einer ausführlichen Studie der Prozessparameter werden die optimalen Bedingungen für das Dispergieren der CNTs im Innenmischer und auf dem Walzwerk ermittelt und die elektrischen Perkolationschwellen sowie die mechanische Verstärkungswirkung in Abhängigkeit der materialseitigen Parameter (Polymer, CNT-Typ) und der Prozessbedingungen bestimmt. Die Perkolationschwellen im Innenmischer hergestellter Komposite betragen 1,1 Vol.% für NR, 2,5 Vol.% für EPDM, 1,2 Vol.% für FKM und 1,3 Vol.% für Q. Die mechanischen Spannungswerte können mit der CNT-Konzentration von 5 Vol.% für NR, FKM und Q um den Faktor 7 erhöht werden, im Fall von EPDM um den Faktor 3. Die nachträgliche Weiterverarbeitung auf dem Walzwerk erhöht den Verstärkungsfaktor für NR auf $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 > 11$ bei gleichzeitiger Reduzierung der Perkolationschwelle auf 0,5 Vol.% CNT. Die erreichte Sättigungsleitfähigkeit liegt mit 0,1 S/cm höher als mit dem konventionellen Füllstoff Ruß.

Ein neu entwickeltes Verfahren zum Dispergieren der CNTs im Scher-/Dehnströmungsfeld einer konischen Schlitzdüse wird für NR erfolgreich angewandt. Sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Spannungswerte können schrittweise erhöht werden und erreichen höhere Werte als Vergleichsmischungen, die im Innenmischer und auf dem Walzwerk hergestellt werden.

Weiterhin wird gezeigt, dass die Verwendung von CNTs in Hybridsystemen mit Ruß die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Elastomerkompositen wirksam verbessert. Insbesondere eignen sich die Hybridsysteme auch für EPDM, in denen der Einsatz „purer“ CNTs eine vergleichsweise schwache Wirkung entfaltet.

**Abstract: Dispersing Carbon Nanotubes in Elastomeric Materials –
Properties of the Nanocomposites**

To gain an optimal dispersion of Carbon Nanotubes (CNTs) in different rubbers by application-oriented mixing procedures, conventional machines for rubber-manufacturing - the internal mixer and the two-roll mill - are used as well as a newly developed dispersion method based on the utilization of the elongational flow field within a conical die. Electrical conductivity and stress-strain behavior serve as criteria to evaluate the effectiveness of material and processing specific parameters. Furthermore, rheological properties of the mixtures as well as morphology and dynamic-mechanical properties of the vulcanisates are viewed.

To validate the applicability of CNTs as reinforcing filler for different kind of rubbers varying in viscosity, constitution and polarity, natural rubber (NR) is used as well as the all-purpose synthetic rubber ethylene-propylene-diene-rubber (EPDM) and the speciality synthetic rubbers fluoro rubber (FKM) and silicone rubber (Q). Four different types of CNTs are used purchased from two manufacturers: Nanocyl s.a. and Bayer MaterialScience (BMS). In all fields the CNTs purchased from Nanocyl are far superior to Baytubes which is due to the smaller mean diameter of Nanocyl's CNTs and their less compacted structure.

An extensive study of process parameters lead to optimum conditions for dispersing CNTs in an internal mixer and on a two-roll mill. The electrical percolation threshold as well as the mechanical reinforcement is determined in dependence of material parameters (polymer, type of CNT) and processing conditions. For preparation in the internal mixer, the percolation thresholds are 1,1 Vol.% in case of NR, 2,5 Vol.% for EPDM, 1,2 Vol.% for FKM and 1,3 Vol.% for Q. By 5 Vol.% of CNTs, the mechanical strain of NR, FKM and Q is increased by a factor of 7, in case of EPDM by a factor of 3. After subsequent processing on a two-roll mill the reinforcing factor for NR reaches a value of $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 > 11$ and the percolation threshold is reduced down to 0,5 Vol.%. The saturation conductivity is 0,1 S/cm which is not reached by the conventional filler carbon.

For NR, a newly developed technique for dispersing CNTs using the elongational flow field within a conical slot die is successfully employed. Both the electrical conductivity and the strain values can gradually be increased and reach higher values than mixtures that have been prepared in the internal mixer and on the two-roll mill.

Furthermore, it can be shown that the electrical and mechanical properties of elastomer composites can effectively be improved by the combination of CNTs and carbon in hybrid systems. In particular, hybrid systems are suitable for rubbers such as EPDM, in which the use of "raw" CNTs shows rather poor effects.

Schlagworte: Kohlenstoff-Nanoröhren, Kautschuk, Dispergiervverfahren

Keywords: Carbon Nanotubes, rubber, dispersion methods

Veröffentlichungen

Publikationen

R.H. Schuster, H. Wittek, H. Chougule: Materialcharakterisierung und Herstellung von elastomeren CNT-Modellkompositen. Abschlussbericht des Projektes „CarboElast“, Projekt Nr. 18 im BMBF Rahmenprogramm „Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft – CNTs erobern Märkte“, 2013

R.H. Schuster, H. Wittek: Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) und Eigenschaftsprofil von CNT/Elastomerkompositen. Abschlussbericht des DKG-Projektes 5/09, 2013

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Eigenschaftsprofil von Carbon Nanotubes in Silikonkautschuk. Kautschuk-Gummi-Kunststoffe, 9/2011, 40

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Advanced Dispersion Strategies and Property Design for CNT/Rubber Nanocomposites. Conference Proceedings, ICCE-19 Shanghai, 2011

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Dispersion of MWCNT in Rubber: Electrical and Mechanical Properties of the Nanocomposites in Dependence on Polymer, CNT-Type and Mixing Procedure. World Journal of Engineering, 2011

Vorträge

H. Wittek, R.H. Schuster, U. Giese: Carbon Nanotubes in Elastomers: Influence of CNT-type, Polymer and Processing Conditions on Electrical and Mechanical Properties. European PhD Rubber Seminar, 2016, Hannover

H. Wittek, R.H. Schuster: Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) – Eigenschaftsprofil von CNT / Elastomerkompositen. DKG-Jahrestagung 2013, Nürnberg

H. Wittek, R.H. Schuster: Carbon Nanotubes (CNTs) als Füllstoff in Elastomeren - Herstellung und Eigenschaften. ZFM Festkörperrnachmittag, 2012, Braunschweig

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) – Eigenschaftsprofil von CNT / Elastomerkompositen. DKG Forschungsprojekte-Präsentation, Vortrags- und Diskussionstagung, 2011, Fulda

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) – Eigenschaftsprofil von CNT / Elastomerkompositen. 10. Veranstaltung der Bezirksgruppe Nord der DKG, 2011, Hannover

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Advanced Dispersion Strategies and Property Design for CNT/Rubber Nanocomposites. 19. Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-19), 2011, Shanghai, China

R.H. Schuster, H. Zimmermann, H. Chougule, A. Komp, C. Wagner, T. Roecker, A. Schroeder, T. Ziser, M. Saewe: Application Potential of CNTs in High Performance Elastomers. Jahrestagung der Innovationsallianz CNT 2012, Bayreuth

A. Komp, M. Graeser, H. Zimmermann, R. H. Schuster, A. Schröder, T. Ziser, L. Briquel, M. Säwe: Elastomers Enhanced by CNTs - Highlights in Rubber. Jahrestagung der Innovationsallianz CNT 2011, Ettlingen

R.H. Schuster, K. Brandt, H. Chougule, L. Schneider, H. Zimmermann: Non-conventional Dispersion Techniques for High Performance Rubber-Nanocomposites. Eurofiller 2011, Dresden

R.H. Schuster, H. Chougule, L. Schneider, H. Zimmermann: Schichtsilikate und CNTs: Erfolgreiche Alternativen oder Modetrends. 100. DKG-Bezirksgruppentagung, 2011, Bad Neuenahr

R.H. Schuster, H. Chougule, H. Zimmermann: Dispersion of CNTs and Physical Properties of Rubber/CNT Nanocomposites. 180th ACS-Rubber Division Meeting, 2011, Cleveland, USA

Poster

H. Wittek, R.H. Schuster: Dispersion of Carbon Nanotubes in Rubber - Orientational Effects in CNT/Rubber Nanocomposites. Deutsche Kautschuk-Tagung 2012, Nürnberg

H. Zimmermann, H. Chougule, R.H. Schuster, C. Wagner, A. Komp, T. Roecker: Mechanical and Electrical Properties of FKM/CNT- and NR/CNT-Nanocomposites. Jahrestagung der Innovationsallianz CNT 2012, Bayreuth

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Influence of Rubber Matrix and Processing Conditions on Electrical Percolation Threshold of NR/CNT-, FKM/CNT- and Q/CNT-Nanocomposites. Kautschuk-Herbst-Kolloquium 2010, Hannover, ausgezeichnet mit dem Lanxess-Award als bestes Poster

H. Zimmermann, R.H. Schuster: Silicone/CNT-Nanocomposites: Dependence of Electrical and Mechanical Properties on Processing Conditions. Jahrestagung der Innovationsallianz CNT 2011, Ettlingen

M. Graeser, A. Komp, H. Zimmermann, R. H. Schuster, A. Schröder, T. Ziser, L. Briquel, M. Säwe: CarboElast - Physical Properties of FKM and NR Nano Composites. Jahrestagung der Innovationsallianz CNT 2011, Ettlingen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen: Elastomere und Elastomerkomposite	3
2.1	Kautschuke	3
2.1.1	Naturkautschuk (NR)	3
2.1.2	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)	5
2.1.3	Fluorkautschuk (FKM)	6
2.1.4	Silikonkautschuk (Q)	7
2.2	Vernetzung	8
2.2.1	Schwefelvernetzung	8
2.2.2	Peroxidvernetzung	9
2.2.3	Bisphenolische Vernetzung	9
2.3	Verstärkung durch Füllstoffe	10
2.3.1	Definition der Verstärkung und Verstärkungsmechanismen	11
2.3.2	Konventionelle Füllstoffe: Ruße und Kieselsäuren	13
2.4	Füllstoffdispersion	16
2.4.1	Bedeutung der Perkolationsschwelle	18
2.4.2	Stoffliche Einflüsse auf das Dispergieren	19
2.4.3	Verfahrenstechnische Einflüsse auf das Dispergieren	20
3	Grundlagen: Carbon Nanotubes (CNTs) und CNT/Polymer-Komposite	27
3.1	Carbon Nanotubes	27
3.1.1	Struktur	27
3.1.2	Eigenschaften	30
3.1.3	Herstellung von CNTs	31
3.1.4	Anwendungen mit CNTs	33
3.2	Dispergieren von CNTs	35
3.2.1	Funktionalisieren der CNTs	36
3.2.2	In der Literatur beschriebene Methoden zum Dispergieren	37
3.3	CNTs in Thermoplasten und Duroplasten	39
3.4	CNTs in Elastomeren	42

4	Praxisnahe Verarbeitungstechniken zur Compoundherstellung	46
4.1	Dispergieren im Laborinnenmischer	46
4.1.1	Mischdiagramme	47
4.1.2	Die während des Mischens eingetragene Energie	49
4.2	Kombination von Laborinnenmischer und Laborwalzwerk	50
4.3	Dispergieren durch Extrusion	50
5	Charakterisieren der CNTs und der CNT/Kautschuk-Mischungen.....	53
5.1	Morphologie der CNTs.....	53
5.2	Eigenschaften der unvernetzten Compounds	55
5.2.1	Rheologische Eigenschaften der Mischungen.....	55
5.2.2	Viskoelastische Eigenschaften der Mischungen	56
5.3	Vernetzung.....	59
6	Dispergieren im Innenmischer.....	62
6.1	Einfluss des CNT-Typs	62
6.1.1	Elektrische Eigenschaften	63
6.1.2	Mechanische Eigenschaften	64
6.1.3	CNT-Polymer-Wechselwirkung.....	66
6.2	Einfluss des Polymeren	67
6.2.1	Viskosität des Polymers	67
6.2.2	Elektrische Eigenschaften	68
6.2.3	Mechanische Eigenschaften	70
6.3	Einfluss der Prozessparameter.....	75
7	Kombination von Innenmischer und Walzwerk.....	78
7.1	Einfluss des CNT-Typs	79
7.2	Einfluss des Polymeren	80
7.3	Einfluss der Prozessparameter.....	81
7.3.1	Elektrische Eigenschaften	81
7.3.2	Mechanische Eigenschaften	84
7.4	Anisotropie der CNT/Kautschuk-Compounds	86

8	Dispergieren mittels Extrusion durch eine konische Schlitzdüse.....	89
8.1	Elektrische Leitfähigkeit.....	89
8.2	Zug-Dehnungs-Verhalten	91
9	Hybridsysteme: CNTs und Ruß in Kautschuk	93
9.1	Elektrische Leitfähigkeit.....	93
9.2	Zug-Dehnungsverhalten	94
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	96
11	Materialien und Experimentelle Methoden.....	99
11.1	Verwendete Materialien.....	99
11.1.1	Polymere.....	99
11.1.2	Carbon Nanotubes	99
11.2	Rezepturen	99
11.3	Mischungsherstellung	101
11.4	Vulkanisation	101
11.5	Charakterisieren der Mischungen und Vulkanisate	102
12	Literaturverzeichnis	103

Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

A_p	Fläche einer Platte
ASTM	American Society for Testing and Materials
atm	physikalische Atmosphäre, 1 atm = 101,325 kPa
BET	Gasadsorptionsverfahren nach Brunauer, Emmett und Teller
bez	auf das ungefüllte Polymer bezogen (= relative Größe)
BMS	Bayer MaterialScience
BT	Baytubes (CNTs von BMS)
c	relative Kohäsionskraft
C	Kohlenstoff
CB	Carbon Black
C_2H_4	Ethylen
CCVD	Catalytic Carbon Vapour Deposition
CNT	Carbon Nanotube
Co	Kobalt
D	Schergeschwindigkeit
DBP	Dibutylphtalat
DIN	Deutsches Institut für Normung
E	Die während des Mischens eingetragene Energie
E_0	E-Modul der ungefüllten Probe
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
f	Formfaktor
Fe	Eisen
F_h	hydrodynamische Kraft (Dispersionskraft)
F_k	Kohäsionskraft
F_p	Tangentialkraft Platte
FKM	Fluorkautschuk
G'	Speichermodul
G'_0	Speichermodul bei einer Amplitude gegen 0
G'_∞	Speichermodul bei einer Amplitude gegen ∞
G'_{CNT}/G'_0	auf das ungefüllte Polymer bezogener Speichermodul
G''	Verlustmodul
G''_{CNT}/G''_0	auf das ungefüllte Polymer bezogener Verlustmodul
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HNO_3	Salpetersäure
h_p	Abstand zwischen zwei Platten
HF	Fluorwasserstoff
H_K	Wechselwirkungskraft
Hz	Hertz (Einheit)
K	Ostwaldfaktor

KMnO ₄	Kaliumpermanganat
KOH	Kaliumhydroxid
l	Länge
MgO	Magnesiumoxid
MWCNT	Multi-Wall Carbon Nanotube
min	Minute (Einheit)
Mo	Molybdän
MU	Mooney-Einheit
n	Drehzahl oder Flüssigkeitsindex
NC	CNT-Typen von Nanocyl s.a.
Ni	Nickel
NR	Naturkautschuk
NR-L	Naturkautschuk-Latex
Nm	Newtonmeter
OAN	Oil Absorption Number
Pa	Pascal (Einheit)
phr	Parts per hundred rubber
q	Quellgrad
Q	Silikonkautschuk
R _a	Größe eines Agglomerates
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Siemens (Einheit)
S' _{max}	Drehmomentmaximum
S' _{min}	Drehmomentminimum
SMR CV60	Standard Malaysian Rubber, constant viscosity = 60
SO	spezifische Oberfläche
SWCNT	Single-Wall Carbon Nanotube
t	Zeit
tan δ	Verlustwinkel
t(i)	Inkubationszeit
t ₉₀	Zeit nach der 90% der maximalen Vernetzungsdichte erreicht ist
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T _g	Glasübergangstemperatur
U	Umdrehungen
v _p	Geschwindigkeit einer bewegten Platte
Δv _p	Geschwindigkeitsdifferenz
Vol.%	Volumenprozent
wt.%	Gewichtsprozent
γ	Scherdeformation
γ̇	Schergeschwindigkeit, Scherrate
δ	Dichte
ε	Dehnung
ε̇	Dehnrage

η	Viskosität
η_0	Nullviskosität / Viskosität der ungefüllten Mischung
η_d	Dehnviskosität
η_s	Scherviskosität
σ	Grenzflächenspannung / Spannungswert
σ'	Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0$	Verstärkungsfaktor
$\sigma'_{\text{CNT}}/\sigma'_0$	auf das ungefüllte Polymer bezogene Leitfähigkeit
τ	Schubspannung
ν_k	Anzahl der Partikelkontakte in einem Agglomerat
Φ_P	Pyramidalisierungswinkel
ψ	Kontaktfläche
ϕ	Füllstoff-Volumenbruch
ϕ_{eff}	effektiver Füllstoff-Volumenbruch

1 Einleitung und Zielsetzung

Elastomere gehören zu den unverzichtbaren und vielseitigsten Werkstoffen der modernen Gesellschaft. Man findet sie in zahlreichen Gegenständen des Alltags (Gummibänder, Fahrradschläuche oder Schuhe) ebenso wie in extrem beanspruchten Sicherheitsbauteilen des Straßen-, Schienen- und Luftverkehrs (Reifen, Motorlager, Feder-, bzw. Dämpferelemente), der Öl- und Gasindustrie (Dichtungselemente, Schutzausrüstung) oder der Medizintechnik (Beatmungsmasken, Handschuhe, sterile Schläuche). Häufig wird ein komplexes Eigenschaftsprofil gefordert, das neben einer hohen mechanisch-dynamischen Belastbarkeit und Langlebigkeit auch eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen bietet. Zu diesem Zweck bedarf es einer Optimierung des Materials durch verstärkende und leitfähige Füllstoffe, wie bspw. die konventionell eingesetzten Ruße. Neben wirtschaftlichen Überlegungen erfordern zunehmend strengere Sicherheitsrichtlinien sowie Umwelt- und Klimaschutzaspekte eine stete Weiterentwicklung der Elastomerprodukte und in diese Bestrebungen reiht sich auch die Suche nach alternativen Füllstoffen. Gegenstand der Forschung sind derzeit vor allem nanoskalige Füllstoffe, da diese auf Grund ihrer geringen Partikelgröße eine hohe spezifische Oberfläche und damit ein enormes Verstärkungspotential aufweisen. Gegenwärtig repräsentieren Carbon Nanotubes (CNTs) einen der forschungintensivsten Bereiche innerhalb der Nanotechnologie.

Im Unterschied zu herkömmlichen Füllstoffen bieten CNTs durch ihr extrem hohes Aspektverhältnis, der hohen mechanischen Festigkeit und Flexibilität sowie der außergewöhnlichen elektrischen Leitfähigkeit die Chance, mechanisch verstärkende und leitfähige Füllstoffnetzwerke mit sehr geringen Dosierungen (< 3-4%) zu bilden. Als wesentlicher Problembereich, von dem eine erfolgreiche Entwicklung abhängt, erweist sich dabei jedoch die überwiegend ungenügende Dispersion (Vereinzelung) der bei der Herstellung agglomeriert anfallenden CNTs. Hieraus leiten sich Bemühungen ab, die Dispersion der CNTs durch geeignete Herstellungsverfahren der Nanokomposite zu verbessern - ein bis heute noch nicht befriedigend beherrschter Bereich, der verfahrenstechnische Ansätze mit physikalisch-chemischen Voraussetzungen der Polymermatrices und der CNTs verknüpft. Zahlreiche Ansätze zielen auf aufwendige und entsprechend kostspielige Dispersionsverfahren, die jedoch auf Grund ihrer Unwirtschaftlichkeit keine Chance auf eine industrielle Anwendung haben. Carbon Nanotubes können als verstärkender Füllstoff für Kautschuke aber nur dann Aussicht auf Erfolg haben, wenn anwendungsorientierte Einarbeitungsverfahren entwickelt oder bereits bestehende Verfahren für diese neue Gruppe von Füllstoffen optimiert werden.

Aus diesem Grund werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit konventionelle Kautschukverarbeitungsmaschinen wie der Innenmischer und das Walzwerk verwendet. Neben den bekannten Mischaggregaten wird eine neue Mischstrategie entwickelt, die auf der Dispersion der CNTs im Strömungsfeld einer speziell konstruierten Düse basiert. Diese Düse, die einem Einschnuckenextruder nachgeschaltet ist, hat die Form eines konischen Schlitzes,

wodurch ein überlagertes Scher-/Dehnströmungsfeld erzeugt wird, in welchem die CNTs dispergiert werden. Ziel ist es, anhand von Konzentrationsreihen die Zusammenhänge zwischen verfahrenstechnischen Parametern und dem erreichten Grad der Dispergierung der CNTs sowie zwischen diesem und den physikalischen Eigenschaften der Komposite aufzuzeigen. Weiterhin ist die Frage zu klären, ob mit geeigneten Verfahren CNTs in alle Kautschuke gleichermaßen eingemischt und dispergiert werden können und welche polymerspezifischen Besonderheiten gegebenenfalls berücksichtigt werden müssen. Für die spätere Anwendung von CNTs in neuen Kautschukmischungen spielt darüber hinaus eine Rolle, welche Anteile der preislich hochstehenden CNTs benötigt werden, um die Wirkung von herkömmlichen Füllstoffen zu übertreffen oder um gänzlich neue Eigenschaften zu generieren.

Der Dispersionsgrad und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften eines Elastomer/CNT-Komposits werden durch den CNT-Typ, die Polymermatrix selbst und die Prozessparameter während der Verarbeitung beeinflusst. Materialeitig kommen Kautschuke unterschiedlicher Zusammensetzung, Kettenlänge und Verzweigung sowie CNT-Typen verschiedener Hersteller zum Einsatz. Es werden Naturkautschuk (NR), Silikonkautschuk (Q), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Fluor-Kautschuk (FKM) verwendet, wodurch neben unterschiedlichen Viskositäten auch verschiedene Polaritäten abgedeckt werden. Die verwendeten CNT-Typen unterscheiden sich neben ihrer Kohlenstoffreinheit vor allem in der Längen- und Durchmesser-Verteilung. Die Dispersion der CNTs in den Matrices wird indirekt über die Eigenschaften der hergestellten Komposite beurteilt. Beginnend bei der Untersuchung der unvernetzten Materialien und der Beurteilung der Vernetzungscharakteristik kommt der Analyse der Eigenschaften der vernetzten Komposites entscheidende Bedeutung zu. Hier liegt ein besonderes Augenmerk auf den Schlüsseleigenschaften der CNTs – der elektrischen Leitfähigkeit und dem Zug-Dehnungsverhalten anhand derer in Abhängigkeit der verfahrens- und materialeitigen Parameter die elektrische Perkolationschwelle sowie die Verstärkungswirkung bestimmt werden, wodurch Rückschlüsse auf den Dispersionsgrad gezogen werden können.

Auf Grund des außerordentlich hohen Aspektverhältnisses der CNTs ist davon auszugehen, dass sich durch eine gezielte Ausrichtung der CNTs in der Kautschukmatrix anisotrope Eigenschaften der Elastomerkomposite erzeugen lassen. Dies wird anhand der mechanischen Eigenschaften von Kompositen untersucht, die eine entsprechende Verarbeitung auf dem Walzwerk oder in der Düse erfahren haben und mit den Proben verglichen werden, die durch die Herstellung im Innenmischer eine regellose Verteilung der CNTs aufweisen. Abschließend wird das Potential von Hybridsystemen evaluiert. Anhand von technisch relevanten Mischungen mit einem hohen Anteil des konventionellen Füllstoffs Ruß wird geklärt, inwiefern die Substitution eines geringen Anteils an Ruß durch CNTs die physikalischen Eigenschaften des Komposits beeinflusst.

2 Grundlagen: Elastomere und Elastomerkomposite

Elastomere gehören nach DIN 7724 neben Duroplasten, Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren in die Werkstoffklasse der Polymere. Elastomere zeichnen sich durch ein elastisches Verhalten im Gebrauchstemperaturbereich und eine vernachlässigbare bleibende Verformung nach erfolgter Deformation aus. Der Bereich der Gebrauchstemperatur wird bei Elastomeren in Richtung tiefer Temperaturen durch die Glasübergangstemperatur T_g , ab der das elastische Material glasartig erstarrt, und in Richtung hoher Temperaturen durch die einsetzende thermische Zersetzung des Werkstoffes begrenzt. [Sch07] Elastomere werden durch die Vernetzung aus Kautschuk, dem Rohpolymer, hergestellt. Die Beschreibung der für diese Arbeit grundlegenden Kenntnisse über Kautschuke und ihre Vernetzung sowie die Verstärkung durch Füllstoffe und die Füllstoffdispersion ist Ziel dieses Kapitels.

2.1 Kautschuke

Kautschuk ist nach DIN 53501 ein zunächst unvernetztes, aber vernetzbares Polymer, dessen Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb von 0°C und damit unterhalb der üblichen Einsatztemperaturen liegt. Grundlegend unterschieden werden Natur- und Synthesekautschuke, ihre Klassifizierung und Bezeichnung erfolgt nach DIN ISO 1629 entsprechend des chemischen Aufbaus der Hauptkette. Unterschieden werden Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette (R), Kautschuke mit gesättigten Hauptketten vom Polymethylen-Typ (M), Ketten mit einer C-O Bindung in der Hauptkette (O), Silikonkautschuke (Q), Polyurethankautschuke (U) und Kautschuke mit Schwefel in der Hauptkette (T). [Roe13] In der Bezeichnung der Kautschuke steht der letzte Buchstabe für den chemischen Aufbau der Hauptkette und die vorangehenden Buchstaben für die Monomere. Die in dieser Arbeit verwendeten Kautschuktypen Naturkautschuk (NR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Fluor-Kautschuk (FKM) und Silikonkautschuk (Q) werden im Folgenden genauer beschrieben.

2.1.1 Naturkautschuk (NR)

Naturkautschuk ist ein natürliches Produkt, das von einer Vielzahl von Pflanzen vorwiegend in tropischen Gebieten erzeugt wird. Die für die industrielle Nutzung wichtigste Pflanze ist die ursprünglich im Amazonasgebiet beheimatete *Hevea brasiliensis*. Heute sind die größten NR-produzierenden Länder Thailand und Indonesien, das einst wichtigste Erzeugerland Malaysia folgt mit einigem Abstand. Die weltweite Gesamtproduktion von Naturkautschuk lag im Jahr 2010 bei gut 10 Millionen Tonnen, was etwa 40% des gesamten Kautschukverbrauchs darstellt. [Roe13]

Für die Gewinnung von Naturkautschuk wird der sogenannte Feldlatex, der in den Kapillargefäßen oder einzelnen Zellen der lebenden Pflanzen vorzufinden ist, durch einen Schnitt in die Rinde abgezapft. Feldlatex ist eine kolloidale Dispersion des Polymers cis-1,4-Polyisopren in wässrigem Medium. Der Anteil des cis-1,4-Polyisoprens beträgt etwa 30%,

zudem enthält der Feldlatex eine Vielzahl weiterer Substanzen, wie bspw. Proteine, Lipide, Mineralsalze oder Enzyme. [Hof01] Durch einen gezielten Verschnitt von Latex aus unterschiedlichen Bäumen kann die Mooney-Viskosität nach Bedarf eingestellt und durch die Zugabe von Hydroxylaminsulfat stabilisiert werden. Das Hydroxylamin reagiert mit den chemisch aktiven Gruppen der Polymerketten, wodurch die Lagernachhärtung und der damit verbundene Viskositätsanstieg verhindert werden. [Hof01] Viskositätsstabilisierte Kautschuke sind in ihrer Bezeichnung durch den Zusatz CV (constant viscosity) gekennzeichnet. Die Aufbereitung zu Festkautschuk erfolgt durch Koagulation des Feldlatex, wobei die Art der Koagulation einen entscheidenden Einfluss auf die Kautschukzusammensetzung und damit auf die späteren Eigenschaften des Materials hat. Im Gegensatz zu viskositätsstabilisiertem NR verhält sich roher Naturkautschuk sehr zäh, was in der sehr hohen Molmasse und breiten Molmassenverteilung begründet ist. Die einzelnen Ketten des Naturkautschuks sind in hohem Maße ineinander verhakt und die Beweglichkeit der Ketten dadurch erheblich eingeschränkt. Dies macht vor der Verarbeitung eine sogenannte Mastikation erforderlich. Durch das Einbringen hoher Scherkräfte wird der NR abgebaut, d.h. die NR-Moleküle werden mechanisch auseinander gerissen.

Naturkautschuk ist nahezu vollständig aus cis-1,4-Isopreneinheiten aufgebaut. [Dom08] Der strukturelle Aufbau ist in Abb. 2-1 dargestellt. Die Glasübergangstemperatur liegt zwischen $-67,5$ und -73°C . [Roe13] Durch den stereoregulären Aufbau ist in NR Kristallisation möglich. Diese kann entweder temperaturbedingt sein oder aber eine von außen aufgebrachte Spannung zur Ursache haben. Temperaturbedingt kristallisiert Naturkautschuk teilweise, wenn er längere Zeit unter 10°C gelagert wird. Die sogenannte Dehnungskristallisation tritt auf, wenn der Kautschuk um mehr als 80% der Ausgangslänge gedehnt wird und die Polymerketten in der Folge aneinander abgleiten und sich ausrichten. Dabei werden die intermolekularen Anziehungskräfte erhöht, was zu einer Festigkeitserhöhung des Polymeren führt. [Hof01] Im Spannungs-Dehnungs-Verhalten zeigt sich die Kristallstruktur durch einen quasilinearen Anstieg der Spannung. Durch Füllstoffe oder Vernetzung des Kautschuks kann die Dehnungskristallisation beeinflusst oder verhindert werden. [Sch07] Der selbstverstärkende Effekt der Dehnungskristallisation bewirkt, dass Naturkautschuk auch ohne Füllstoffe gute mechanische Eigenschaften hinsichtlich der Brucheigenschaften, des Weiterreißwiderstands und des Abriebs aufweist. [Sch07]

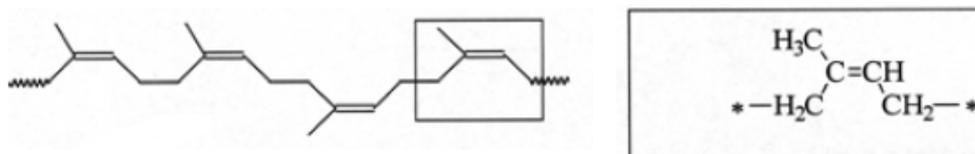


Abb. 2-1: Darstellung der Struktur von Naturkautschuk [Dom08]

Neben den sehr guten mechanischen Eigenschaften auf Grund der sehr hohen Elastizität und der damit verbundenen geringen Dämpfung (geringe Hysterese) und niedriger Wärmeentwicklung bei dynamischer Verformung zeigt Naturkautschuk jedoch eine nur

unzureichende Wärme- und Alterungsbeständigkeit. [Hof01] Dies ist bedingt durch die selbst nach erfolgter Vernetzung noch vorhandenen reaktiven Doppelbindungen. Anwendung findet Naturkautschuk hauptsächlich in Produkten, die eine hohe Elastizität sowie gute dynamische Beständigkeit erfordern. Dies sind bspw. die Laufflächen von LKW- und PKW-Reifen sowie Motoraufhängungen oder Maschinenlagerungen, aber auch OP-Handschuhe und sanitäre Gummiartikel. [Dom08], [Hof01]

Die Produktbezeichnung des Kautschuks gibt Auskunft über das Herkunftsland sowie die ggf. eingestellte Mooney-Viskosität. Der in dieser Arbeit verwendete SMR CV60 wird in Malaysia produziert (SMR = Standard Malaysian Rubber) und weist ein Mooney-Viskosität von 60 MU auf.

2.1.2 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

EPDM ist ein synthetisches Terpolymer, das durch die anionische Polymerisation der Monomere Ethylen, Propylen und einem geringen Anteil eines Diens im Lösungs-, Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ oder Metallocenkatalysatoren hergestellt werden kann. [Dom08] Durch die Dien-Komponente enthält das Polymerisat Doppelbindungen, so dass eine Vernetzung mittels Schwefel-Beschleuniger-Systemen möglich ist. Ohne Dien-Komponente wird das Copolymer EPM erhalten, das eine vollständig gesättigte Hauptkette ohne Doppelbindungen aufweist. Als Dien-Komponente kommen Hexadien (HD), Dicyclopentadien (DCPD) oder, wie in dem in dieser Arbeit verwendeten Kautschuk, Ethylidennorbornen (ENB) zum Einsatz. [Hof01]

Die Struktur von EPDM ist in Abb. 2-2 dargestellt. Die Glasumwandlungstemperatur wird durch das Verhältnis und die Sequenzabfolge von Ethylen und Propylen gekennzeichnet und liegt im Bereich von -50°C bis -60°C . [Dom08]

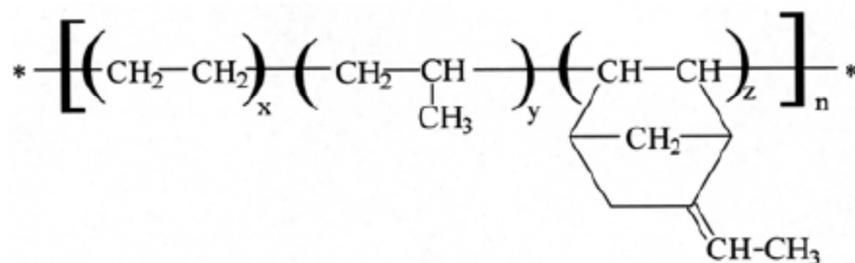


Abb. 2-2: Strukturformel von EPDM mit 5-Ethylidennorbornen als Dien-Komponente [Dom08]

Die Doppelbindungen in EPDM sind seitenständig, so dass die Polymerhauptkette völlig gesättigt und damit sehr beständig gegen Sauerstoff, Ozon oder Chemikalien ist. [Hof01] EPDM wird daher vor allem für Elastomere verwendet, die besonderen Wärme- oder Witterungseinflüssen ausgesetzt sind, wie bspw. Profilstreifen oder Dichtleisten. Auf Grund ihrer Isolationseigenschaften finden EPDM-Vulkanisate zudem Anwendung als Kabelisolatoren und -ummantelungen. [Dom08] Als unzureichend erweisen sich bei EPDM-

Produkten die bei Kautschuken häufig gewünschte Eigenklebrigkeit (Konfektionierklebrigkeit), die Permeabilität sowie die Quellbeständigkeit in organischen Lösungsmitteln. [Sch07]

2.1.3 Fluorkautschuk (FKM)

Durch die Polymerisation von Vinylidenfluorid (VF₂) mit wahlweiser Verwendung von Hexafluorpropylen (HFP), Tetrafluorethylen (TFE), 1-Hydropentafluorpropylen (HFPE) und Perfluormethylvinylether (PMVE) können Polymere mit unterschiedlichen Fluorgehalten hergestellt werden. [Dom08] Als präferiertes Herstellungsverfahren findet die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation unter Druck und bei erhöhten Temperaturen Anwendung. [Hof01] FKM-Polymere sind linear bis schwach verzweigt mit Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des Fluorgehaltes im Bereich von -30 bis -10°C. [Hof01] Ein höherer Fluorgehalt fördert die Wärme- und Chemikalienbeständigkeit, führt jedoch auch zu einer höheren Glasübergangstemperatur und damit einhergehenden schlechteren Tieftemperatureigenschaften. Es werden Co-, Ter- und Tetrapolymere mit jeweils unterschiedlichem Aufbau und Fluoranteilen zwischen 65 und 71% unterschieden. [Dom08] Die jeweiligen chemischen Strukturen sind in Abb. 2-3 dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Terpolymer mit einem 66% Fluorgehalt verwendet. Übliche Vernetzungssysteme basieren auf Diaminen, Peroxiden oder Bisphenol. Nach erfolgter Vernetzung ist eine bis zu 24-stündige Nachvulkanisation, sogenanntes Tempern, bei Temperaturen von 200 - 260°C erforderlich um die Vernetzungsreaktion vollständig abzuschließen und Feuchtigkeit und niedermolekulare Bestandteile zu entfernen. [Dom08]

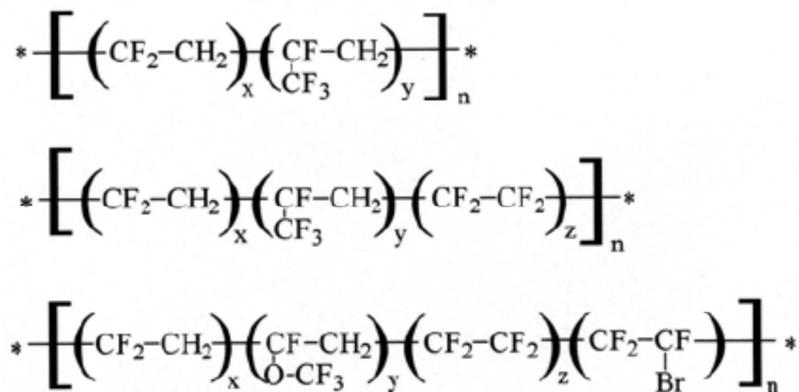


Abb. 2-3: Strukturformeln von Co-, Ter- und Tetrapolymeren [Dom08]

FKM-Vulkanisate sind nicht sehr elastisch und das Wertenniveau der mechanischen Eigenschaften liegt im Vergleich zu anderen Kautschuken deutlich niedriger, dafür zeigt FKM eine hervorragende Hitze- und Chemikalienbeständigkeit. [Dom08] Elastomere aus FKM kommen daher vor allem dort zum Einsatz, wo eine besondere Langlebigkeit und Betriebssicherheit bei Wärme- und Witterungseinflüssen und/oder Angriff korrosiver Medien gefordert ist. So finden FKM-Polymere Verwendung als Kraftstoffschläuche,

Dichtungen bei der Erdölförderung, in der chemischen Industrie oder in der Raumfahrt. [Dom08]

2.1.4 Silikonkautschuk (Q)

Silikonkautschuke werden in heißvulkanisierenden Festkautschuk (HTV = High Temperature Vulcanizing), heiß vulkanisierenden Flüssigkautschuk (LSR = Liquid Silicone Rubber) und kaltvulkanisierende Ein- oder Zweikomponentensysteme (RTV 1 oder RTV 2 = Room Temperature Vulcanizing) unterschieden. Im Folgenden wird ausschließlich auf den in dieser Arbeit verwendeten heißvulkanisierenden Festkautschuk eingegangen.

Handelsüblicher Silikonkautschuk enthält in der Regel einen verstärkenden Füllstoff, da sich das HTV-Grundpolymer auf Grund der für Kautschuke vergleichsweise geringen Viskosität (15 – 30000 Pa s) nicht auf den üblichen Maschinenanlagen der Gummiindustrie verarbeiten lässt. [Hof01] Als verstärkender Füllstoff kommt für Silikonkautschuke überwiegend pyrogene Kieselsäure zum Einsatz. Die Vernetzung erfolgt vorrangig radikalisch über Peroxide, kann aber auch über eine platinkatalysierte Additionsreaktion geschehen. [Hof01]

Polydimethylsiloxane werden über die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan hergestellt. Die Struktur von Silikonkautschuken ist in Abb. 2-4 dargestellt. Im Gegensatz zu den sonst vorherrschenden C-C Ketten sind Silikonpolymere aus Si - O Einheiten aufgebaut. [Sch07] Die Polysiloxankette ist auf Grund der hohen Si - O Bindungsenergie thermisch und oxidativ sehr stabil und weist zudem eine hohe Kettenbeweglichkeit auf, was dazu führt, dass die Glasübergangstemperatur mit -121°C ausgesprochen gering ist. [Hof01] Durch den Einbau von Substituenten wie Methyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Fluoralkylgruppen in die Hauptkette lassen sich gezielt Polysiloxane mit bestimmten Eigenschaften herstellen. Bspw. können durch Vinylgruppen in der Hauptkette das Vulkanisationsverhalten und die Weiterreißfestigkeit des Materials verbessert werden. [Hof01]

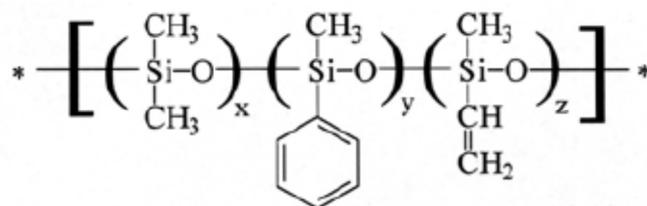


Abb. 2-4: Darstellung der Struktur von Silikonkautschuk [Dom08]

Elastomere aus Silikonkautschuk weisen eine sehr breite Temperaturbeständigkeit, gute Kälteflexibilität, eine hohe Elastizität und eine gute Witterungs- und Ozonbeständigkeit auf. Des Weiteren sind sie physiologisch indifferent, was ein breites Einsatzgebiet in der Medizintechnik eröffnet. Als nachteilig erweisen sich die geringe Quellbeständigkeit und die hohe Kerbempfindlichkeit. [Hof01] Anwendungen für Silikonkautschuke sind bspw. Dichtungsprofile, Kabelisolierungen, Schutzmasken oder Transfusionsschläuche.

2.2 Vernetzung

Als Vernetzung oder auch Vulkanisation wird die chemische Reaktion bezeichnet, durch die der Rohstoff Kautschuk in ein Elastomer umgewandelt wird. Dabei werden die Polymerketten unter einander bei erhöhter Temperatur und unter Druck über chemische Verbindungen weitmaschig verknüpft. Die Anzahl der gebildeten Vernetzungsstellen, die sogenannte Vernetzungsdichte, ist in hohem Maße vom gewählten Vernetzungssystem abhängig und beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Elastomers, wie bspw. die Härte, die Zugfestigkeit, die Reißdehnung und die Ermüdung. [Dom08] Die Vernetzungsdichte kann während der Vernetzungsreaktion im Rheometer anhand des Drehmomentes bestimmt werden, welches der Vernetzungsdichte näherungsweise proportional ist. Neben den beiden Hauptvernetzungsvarianten, der Schwefelvernetzung und der Vernetzung über Peroxide, kommt im Rahmen dieser Arbeit auch ein Sonderfall, die bisphenolische Vernetzung zum Einsatz.

2.2.1 Schwefelvernetzung

Die Schwefelvernetzung setzt voraus, dass in den Polymerhaupt- oder Nebenketten Doppelbindungen vorhanden sind. Üblicherweise wird für die Vernetzung elementarer Schwefel in gemahlener Form oder als Kolloid-Schwefel in Dosierungen von 0,25 – 5 phr verwendet. Zur Herstellung von Hartgummimischungen kann der Schwefelanteil auf 25 – 40 phr erhöht werden. [Hof01] Schwefel allein ist ein sehr träges Vulkanisationsmittel, welches große Mengen, lange Heizzeiten und hohe Temperaturen erfordert und dabei nur eine unzureichende Vernetzungsdichte erzielt. Erst durch den abgestimmten Zusatz von Vulkanisationsbeschleunigern, Vulkanisationsaktivatoren sowie häufig auch Vulkanisationsverzögerern werden adäquate Verarbeitungsbedingungen und ein zufriedenstellender Vernetzungsgrad erhalten. Vulkanisationsbeschleuniger vermindern sowohl die Anzahl an Nebenreaktionen, die nicht zu Vernetzungen führen als auch die Anzahl an Schwefelatomen je Vernetzungsstelle und ermöglichen damit eine Reduktion der eingesetzten Schwefelmenge. [Hof01] Fast allen Beschleunigern müssen Metalloxide zugesetzt werden um ihre volle Wirkung nutzbar zu machen. Als sehr geeignet hat sich hierfür Zinkoxid erwiesen. Vulkanisationsaktivatoren wie Stearinsäure oder Zinkstearat führen zur Bildung löslicher Komplexe und erhöhen somit die Löslichkeit des Vernetzungssystems im Kautschuk. [Dom08] Durch den Einsatz von Vulkanisationsverzögerern kann der Beginn der Vulkanisation verzögert werden um bspw. bei Pressartikeln ein optimales Fließen und Ausfüllen der Vulkanisationsform zu gewährleisten.

Die bevorzugte Verwendung der Schwefelvernetzung begründet sich auf einer Reihe von Vorteilen. Die Schwefelvernetzung zeichnet sich aus durch eine leichte Einstellbarkeit der An- und Ausvulkanisationsgeschwindigkeit, einer großen Gestaltungsfreiheit hinsichtlich der Rezeptur, der Möglichkeit, die Länge der Vernetzungsbrücken zu steuern sowie letztendlich der sehr guten dynamischen Eigenschaften der Vulkanisate. [Hof01] Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Proben, die auf Naturkautschuk basieren, schwefelvulkanisiert. Die entsprechenden Rezepturen finden sich in Abschn. 11.2.

2.2.2 Peroxidvernetzung

Die Peroxidvernetzung ermöglicht die Vernetzung gesättigter Synthetikgumme und bietet gegenüber der Schwefelvernetzung die Vorteile einer besseren Wärmebeständigkeit, einer besseren Reversionsbeständigkeit sowie eines geringeren Druckverformungsrestes bei höheren Temperaturen. [Hof01] Peroxide, die für die Kautschukvernetzung zum Einsatz kommen, lassen sich in der Hauptsache in Peroxide mit und ohne Carbonsäuregruppen unterteilen. Die Peroxide mit Carbonsäuregruppen zeigen im Gegensatz zu den Peroxiden ohne Carbonsäuregruppen eine geringe Säureempfindlichkeit, niedrige Zersetzungstemperaturen und eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit. [Hof01]

Der Vernetzungsprozess lässt sich in die drei Reaktionsschritte thermischer Zerfall des Peroxids, Bildung makromolekularer Radikale und Vernetzung gliedern. [Dom08] Das wesentliche Strukturelement des Peroxidmoleküls ist die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung, welche im ersten Reaktionsschritt in zwei Radikale zerfällt. Da der thermische Zerfall des Peroxids den langsamsten Schritt des Vernetzungsprozesses darstellt, ist die Zersetzungstemperatur des Peroxids das Hauptkriterium für die Vernetzungsgeschwindigkeit. [Dom08] Im zweiten Schritt werden durch eine Übertragungsreaktion vom Peroxid auf die Polymerkette polymere Radikale gebildet, die in einem dritten Schritt durch einfache Kombination der polymeren Radikale die einzelnen Kautschukketten über neue chemische Verbindungen fest miteinander verknüpfen. [Dom08]

Im Gegensatz zu der ionischen Reaktion von Schwefel und Beschleuniger kommt die Vernetzungsreaktion durch Radikale ohne beschleunigende Zusatzstoffe und Aktivatoren aus. Eine Beschleunigung der Reaktion kann nur über eine Temperaturerhöhung im Prozess erreicht werden. Allerdings erfordern einige Kautschuke den Einsatz von radikalübertragenden Substanzen, den sogenannten Coagentien, die in der Vernetzungsreaktion mit den Kautschukmolekülen wechselwirken und Netzknoten bilden. Die Vernetzungsdichte ist in erster Linie abhängig von der Art und der Dosierung des Peroxids sowie der Reaktivität des Kautschuks, kann jedoch in einigen Fällen durch den Zusatz von Coagentien gesteigert werden. [Hof01] In dieser Arbeit werden die Proben aus Silikonkautschuk und EPDM peroxidisch vernetzt.

2.2.3 Bisphenolische Vernetzung

Die Vernetzung mittels Bisphenol A gehört zu den Sonderformen der Vernetzungsmethoden, bietet jedoch für Spezialkautschuke wie FKM die entscheidenden Vorteile einer exzellenten Prozesssicherheit, schneller Vernetzungsreaktion bei hoher Vernetzungsdichte und ein sehr gutes Eigenschaftsprofil des Elastomeren. In FKM-Kautschuken kann ein bemerkenswert geringer Druckverformungsrest bei hohen Temperaturen erzielt werden, was insbesondere im Dichtungsbereich von großem Interesse ist. [Moo06] Für die Vernetzung ist neben Bisphenol A ein Beschleuniger (bspw. Benzyltriphenylphosphonium) und Magnesiumoxid mit hoher Aktivität als Säureakzeptor erforderlich. Der Vorgang der chemischen Vernetzung

ist nicht abschließend geklärt, es wird angenommen, dass sie im Fall von FKM über die Vinylidenfluoridsegmente unter Abspaltung von Fluorwasserstoff (HF) erfolgt. [Roe13] Im Rahmen dieser Arbeit kommt Bisphenol A für die Vernetzung der FKM-Proben zum Einsatz.

2.3 Verstärkung durch Füllstoffe

Füllstoffe sind für das Eigenschaftsprofil von Elastomeren von grundlegender Bedeutung. Allgemein werden verstärkende (aktive) und inaktive Füllstoffe unterschieden. Inaktive Füllstoffe weisen Partikeldurchmesser zwischen 500 und 1000 nm [Dom08] auf und dienen der kostengünstigen Streckung sowie dem Einstellen der Härte der Kautschukmischung. Während das Bruchverhalten hierdurch verschlechtert wird, können Eigenschaften wie die Verarbeitbarkeit oder die Gasdurchlässigkeit positiv beeinflusst werden. [Roe13] Aktive Füllstoffe, deren Partikeldurchmesser zwischen 10 und 100 nm [Dom08] liegen, wechselwirken mit der Kautschukmatrix und verändern die viskoelastischen Eigenschaften. Die Viskosität des Kautschuks wird erhöht und eine Verbesserung der Eigenschaften der Kautschukmischung, wie bspw. der Festigkeit, der Weiterreißfestigkeit oder der Verschleißfestigkeit, erzielt. [Hof01] In Abb. 2-5 ist die Wirkung aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Eigenschaften einer Kautschukmischung schematisch dargestellt.

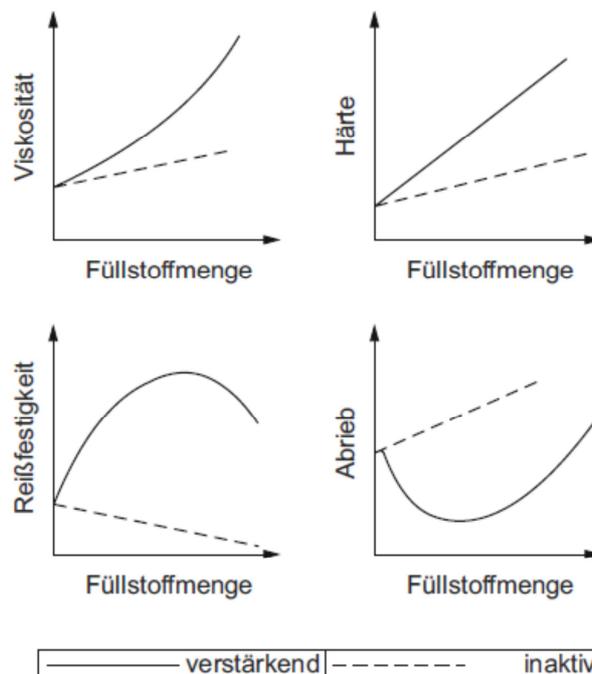


Abb. 2-5: Wirkung aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Eigenschaften einer Kautschukmischung [Hof01]

2.3.1 Definition der Verstärkung und Verstärkungsmechanismen

Der Begriff der Verstärkung wurde 1921 von Wiegand [Wie21] eingeführt und ist definiert als „...die Verbesserung einer oder mehrerer Eigenschaften des Elastomeren durch ein in die Kautschukmatrix eingebrachtes Ingredienz“ [Hof01], unabhängig davon, ob sich das Material im vernetzten oder unvernetzten Zustand befindet. [Roe13] Zur Beurteilung der verstärkenden Wirkung von Füllstoffen schlug Wiegand die Bruchenergie als das Integral der Spannungs-Dehnungskurve vor. Mit inaktiven Füllstoffen lässt sich feststellen, dass die Bruchenergie mit steigendem Füllstoffanteil abnimmt, während sie mit aktiven Füllstoffen mit der Füllstoffmenge bis zu einem Maximum zunimmt. [Roe13]

Die Verstärkungswirkung, die von einem Füllstoff initiiert werden kann, ist abhängig von der morphologischen Beschaffenheit und Größe der Partikeln, der Kontaktfläche und der Oberflächenaktivität der Füllstoffteilchen. [Roe13] Der Mechanismus der Verstärkung beruht neben hydrodynamischen Effekten auf der Wechselwirkung zwischen den Füllstoffteilchen und dem Polymer einerseits sowie mit höheren Füllstoffanteilen auf der Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes innerhalb der Kautschukmatrix andererseits. Liegt ein hohes Wechselwirkungspotential zwischen Kautschuk und Füllstoff vor, werden die Füllstoffcluster auf Grund der energetisch günstigeren Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung besser vereinzelt. Auf diese Weise entsteht eine größere Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer, was eine stärkere Phasenbindung ermöglicht. [Hof01] Dem gegenüber steht die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, die hingegen die Agglomeration der Füllstoffpartikeln und damit die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes unterstützt. Im Gegensatz zu den hydrodynamischen Effekten und den Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen ist das Füllstoffnetzwerk stark verformungsabhängig. Bei höheren Verformungen kommt es zum Zusammenbruch des Füllstoffnetzwerkes und damit zu einer starken Abnahme des Elastizitätsmoduls, was als Payne-Effekt bekannt ist. [Roe13] Das nach Payne benannte Verstärkungsmodell, das den Einfluss der Verformung auf den Speichermodul darstellt, zeigt Abb. 2-6.

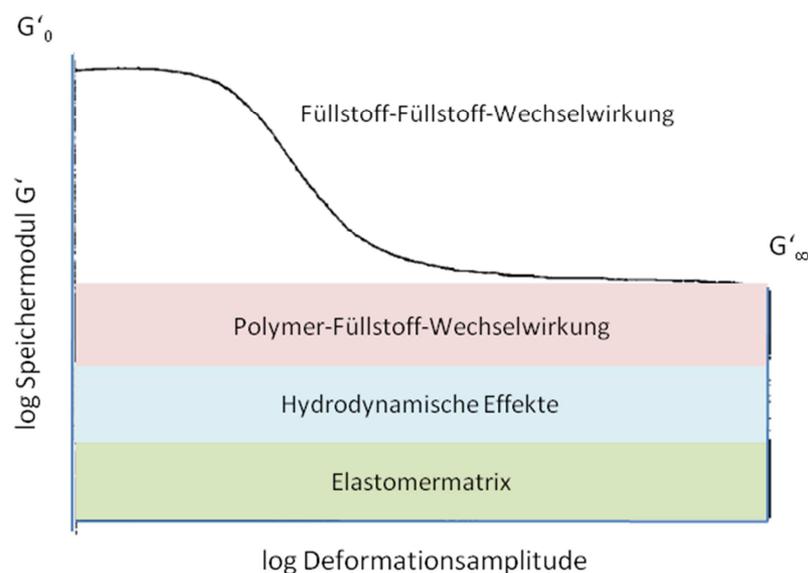


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des viskoelastischen Moduls in Abhängigkeit der Verformung [nach Pay61]

Ausgehend von der hydrodynamischen Verstärkung, die zunächst nur die Viskositäts-erhöhung der Kautschukmatrix durch das Einbringen sphärischer Partikeln in geringen Konzentrationen beschreibt (Glg. 2-1), kann nach der Gleichung von Smallwood auch auf den E-Modul geschlossen werden (Glg. 2-2). [Roe13]

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi) \quad \text{Glg. 2-1}$$

$$E = E_0 (1 + 2,5 \phi) \quad \text{Glg. 2-2}$$

Guth und Gold erweiterten die Beziehung um die bei höheren Konzentrationen auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffteilchen untereinander [Roe13]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi + 14,1 \phi^2) \quad \text{Glg. 2-3}$$

$$E = E_0 (1 + 2,5 \phi + 14,1 \phi^2) \quad \text{Glg. 2-4}$$

Für nicht-sphärische Partikeln, bzw. anisometrische Aggregate führten sie einen Formfaktor f ein und entwickelten folgende empirische Beziehungen [Roe13]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 f \phi + 14,1 f^2 \phi^2) \quad \text{Glg. 2-5}$$

$$E = E_0 (1 + 0,67 f \phi + 1,62 f^2 \phi^2) \quad \text{Glg. 2-6}$$

Da durch die Kautschuk-Füllstoffwechselwirkungen Polymermoleküle auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert werden, wird die Beweglichkeit der Polymerketten im Bereich der Füllstoffoberfläche eingeschränkt. Das immobilisierte Kautschukvolumen, das auch mit einem geeigneten Lösungsmittel nicht mehr desorbiert werden kann, der sogenannte bound rubber, kann nicht mehr der Kautschukmatrix zugerechnet werden. Stark strukturierte Füllstoffe sowie Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungskräfte bewirken zudem, dass Kautschuk sowohl in verzweigten Aggregaten (occluded rubber) als auch im Leervolumen zwischen sich zusammenschließenden Füllstoffaggregaten (trapped rubber) eingeschlossen werden kann. Die eingeschlossenen Polymerketten sind von der aktiven Beteiligung an den elastischen Prozessen ausgeschlossen und tragen ebenso wie der bound rubber nicht mehr zur Matrix bei, so dass sich der Füllstoff-Volumenbruch entsprechend erhöht. Nach Medalia wird dies als effektiver Volumenbruch in Abhängigkeit der DPB-Zahl berücksichtigt [Roe13]:

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2,5 \phi_{\text{eff}} + 14,1 \phi_{\text{eff}}^2 \quad \text{Glg. 2-7}$$

$$E / E_0 = 1 + 2,5 \phi_{\text{eff}} + 14,1 \phi_{\text{eff}}^2 \quad \text{Glg. 2-8}$$

mit

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left(\frac{1 + 0,02139 \text{ DBP}}{1,46} \right) \quad \text{Glg. 2-9}$$

Mit gleicher Füllstoffmenge erhöht sich damit der effektive Volumenbruch mit zunehmender Struktur und abnehmender Partikelgröße. Die beschriebenen Beziehungen gelten für geringe bis mittlere Füllstoffanteile. Der kritische Füllstoffanteil, ab dem das Verhalten durch die Agglomeration von Füllstoffaggregaten bzw. durch die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes deutlich von der Theorie abweicht, ist eine Funktion der Füllstoffoberfläche und der Struktur. [Roe13] Füllstoffnetzwerke entstehen auf Grund zweier unterschiedlicher Mechanismen: entweder über Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen, die ein Füllstoffnetzwerk in der Kautschukmatrix entstehen lassen, oder aber die Netzbildung erfolgt über die Kautschukschale. Während Ruß tendenziell Netzwerke über die Kautschukschale bilden, erfolgt bei Kieselsäuren die Netzbildung zwischen den Kieselsäurepartikeln über Wasserstoffbrückenbildung. Auf Grund ihrer Füllstoff-Füllstoff-Netzwerke, zeigen Kieselsäureverstärkte Elastomere einen deutlich ausgeprägteren Payne-Effekt als rußgefüllte Elastomere. [Roe13]

2.3.2 Konventionelle Füllstoffe: Ruß und Kieselsäuren

In der Gummiindustrie werden als Füllstoffe vor allem Industrieruß und als zweite wichtige Gruppe Kieselsäuren eingesetzt. Ruß und Kieselsäuren zeigen eine ähnliche Verstärkungswirkung. Da die Kieselsäuren jedoch zu starker Agglomeration neigen und eine hohe Tendenz zur Bildung von Füllstoffnetzwerken haben, lassen sich Mischungen mit aktiver Kieselsäure auf Grund der sich einstellenden hohen Viskosität deutlich schwieriger verarbeiten als rußgefüllte Mischungen. [Hof01] Dafür weisen Elastomere mit Kieselsäuren einen höheren Weiterreißwiderstand auf als rußgefüllte Elastomere und eignen sich auch zur Herstellung heller Gummiprodukte. Bei hohen Belastungen zeigen sie jedoch eine starke bleibende Verformung, die durch irreversible Veränderungen des Kieselsäurenetzwerkes verursacht wird. [Roe13] Ruß und Kieselsäuren werden auch gemeinsam im Verschnitt als Füllstoffe eingesetzt. Im Reifen können auf diese Weise Verbesserungen in der Einreißfestigkeit, des Weiterreißwiderstands und der Haftwerte erzielt werden. [Hof01] In Bezug auf einen verbesserten Nassgriff sowie reduzierten Rollwiderstand bietet die Kombination von Ruß und Kieselsäure die Möglichkeit der Herstellung von Elastomeren mit Eigenschaften, wie sie mit jedem der Füllstoffe allein nicht möglich sind. [Roe13]

2.3.2.1 Ruß

Als Ruß wird eine Gruppe von Kohlenstoffpigmenten bezeichnet, die durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen entsteht und überwiegend aus graphitähnlich kristallisiertem sowie amorphem Kohlenstoff besteht. Die Rußherstellung erfolgt im Allgemeinen über thermolytische Verfahren, in denen Erdöl, Teeröl oder Erdgas zu Ruß, Wasserstoff und geringen Mengen an teerartigen Stoffen umgesetzt werden. [Hof01] Das

industriell verbreitetste Verfahren ist das Furnace-Verfahren, wonach über 95% der für die Elastomerproduktion verwendeten Ruße hergestellt werden. [Roe13] Der entscheidende Vorteil des Furnace-Verfahrens liegt in der Möglichkeit, die für die Verstärkung von Kautschuken entscheidenden Parameter Partikelgröße und Struktur steuern zu können. [Hof01]

Ruße werden nach ASTM D 1765 entsprechend ihrer Aktivität klassifiziert (Tab. 2-1) und über die Größe der Primärteilchen sowie die Form und die Größenverteilung der asymmetrisch aufgebauten Aggregate beschrieben. [Hof01] Als Primärteilchen werden die kleinsten homogenen Teilchen bezeichnet, sie weisen mittlere Partikeldurchmesser zwischen 10 und 300 nm auf. [Roe13] Ihre Zusammenlagerung zu stabilen Struktureinheiten mit einer Größe zwischen 100 und 800 nm sind die sogenannten Aggregate (Primärstruktur), die sich wiederum zu den über Van der Waals-Kräfte gefügten Agglomeraten (Sekundärstruktur) mit Größen zwischen 1 und 100 μm vereinen können. Im Gegensatz zu den Agglomeraten kann die Primärstruktur der Aggregate durch die Scherkräfte, die im Mischprozess auftreten, nicht abgebaut werden. [Roe13] Der strukturelle Aufbau von Rußagglomeraten bestehend aus Primärteilchen und Aggregaten ist in Abb. 2-7 schematisch dargestellt.

Tab. 2-1: Klassifizierung der Ruße nach ASTM D 1765 [Hof01]

Gruppen-Nr.	Mittlere Partikelgröße [nm]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
0	1 – 10	> 155
1	11 – 19	125 – 155
2	20 – 25	110 – 140
3	26 – 30	95 – 155
4	31 – 39	70 – 90
5	40 – 48	43 – 69
6	49 – 60	36 – 52
7	61 – 100	26 – 42
8	101 – 200	17 – 33
9	201 – 500	9

Der mittlere Partikeldurchmesser der Primärteilchen ist entscheidend für die spezifische Oberfläche eines Rußtyps. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche kann entweder durch Messung der Partikeldurchmesser anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und anschließender Berechnung erfolgen oder einfacher mittels verschiedener Adsorptionsverfahren, beispielsweise über die Messung der Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode). Zwei weitere Verfahren basieren auf der Messung der Adsorption eines oberflächenaktiven Stoffes in wässrigen Rußdispersionen. Die Adsorbentien sind hier Jod oder Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). [Roe13]

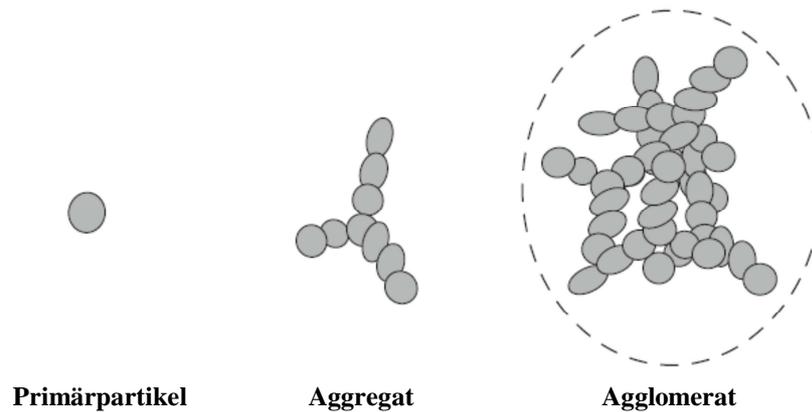


Abb. 2-7: Darstellung des strukturellen Aufbaus von Ruß [Roe13]

Ein weiterer wichtiger Parameter der Ruße ist ihre Struktur. Diese wird durch die Anordnung der Primärpartikeln in einem Aggregat bestimmt. Je verzweigter die Anordnung der Primärpartikeln, desto höher ist die Aggregatstruktur, wobei niedrig strukturierte Ruße wiederum stärker agglomerieren als hochstrukturierte. Die Bestimmung der Struktur der Rußaggregate kann wie im Fall der spezifischen Oberfläche entweder über TEM-Bildanalysen erfolgen oder über Adsorptionsverfahren. Als Adsorptionsmittel dient üblicherweise paraffinisches Öl, welches im Leervolumen der Aggregate aufgenommen wird. Die aufgenommene Ölmenge bezogen auf 100 g Ruß ergibt dann die sogenannte OAN-Zahl (früher DBP-Zahl). Die Struktur eines Rußes ist deshalb so entscheidend, da in einer Kautschukmischung der im Leervolumen der Aggregate befindliche Kautschuk nicht an den elastischen Prozessen teilnimmt und damit nicht der Matrix zugerechnet werden kann, sondern den Volumenbruch des Rußes in der Matrix erhöht. Hochstrukturierte Ruße können für den gleichen Verstärkungseffekt daher geringer dosiert werden als niedrigstrukturierte Ruße.

Tab. 2-2: Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Standardruße [nach Roe13]

ASTM-Bezeichnung	Partikeldurchmesser [nm]	Mittlerer Aggregatdurchmesser [nm]	Mittlere Länge [nm]	Berechnete Oberfläche [m ² /g]	BET-Oberfläche [m ² /g]	OAN-Zahl [ml/100g]
N330	30	133	225	80	83	101
N550	56	240	482	41	41	122
N990	285	436	811	9	9	38

Ruße sind nach einem Code bestehend aus einem Buchstaben und drei Ziffern gekennzeichnet. Der Buchstabe beschreibt den Einfluss des Rußes auf die Vernetzung (N = normal vernetzend, S = langsam vernetzend), die erste Ziffer kennzeichnet die Größenklasse des Primärteilchendurchmessers (entsprechend der Gruppen-Nr. in Tab. 2-1) und die zwei hinteren Ziffern stehen im Zusammenhang mit der Struktur der Aggregate.

Dabei steht die Null an letzter Stelle für Normalstrukturruße. [Roe13] In Tab. 2-2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Standardruße aufgeführt.

2.3.2.2 Kieselsäuren

Die zweitgrößte Füllstoffgruppe in der Elastomerherstellung sind die Kieselsäuren. Kieselsäuren sind feindisperse anorganische Füllstoffe aus Siliciumdioxid, die eine ähnliche Morphologie aufweisen wie Ruße. Entsprechend ihrer Herstellungsverfahren werden gefällte und pyrogene Kieselsäuren unterschieden. Gefällte Kieselsäuren werden aus Alkalisilikatlösungen durch das Fällen mit Säuren erhalten, wobei über die Variation der Konzentration, des pH-Wertes, der Temperatur und der Zeit Kieselsäuren mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen zwischen 25 und 700 m²/g hergestellt werden können. [Roe13] Pyrogene Kieselsäuren werden hauptsächlich über Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid (Aerosil-Prozess) erhalten. Die Einstellung der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche (zwischen 130 und 400 m²/g) und der Struktur erfolgt hier über die Konzentration des SiCl₄, die Flammentemperatur und die Verweilzeit. Pyrogene Kieselsäuren werden auf Grund ihrer niedrigen Schüttdichte und der hohen Fluidität überwiegend zur Verstärkung von Silikonkautschuken verwendet. [Roe13]

Kieselsäuren zeigen eine den Rußen ähnliche Struktur aus Primärteilchen mit Durchmessern zwischen 5 und 50 nm, die kettenförmig in teils stark verzweigten Aggregaten fest miteinander verbunden sind und auch durch die im Mischprozess auftretenden Scherkräfte nicht gelöst werden können. Die Aggregate der Kieselsäuren haben eine starke Tendenz, Agglomerate zu bilden, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen gehalten werden. Während die Aggregatstruktur der pyrogenen Kieselsäuren der Struktur der Ruße entspricht, sind die Aggregate der gefällten Kieselsäuren clusterförmig aufgebaut und dadurch wesentlich größer. Die Cluster weisen eine poröse Struktur auf, so dass auch eine innere Oberfläche entsteht. Auf Grund der größeren Aggregatstruktur haben gefällte Kieselsäuren ein wesentlich größeres Leervolumen als Ruße. Zur Bestimmung des Leervolumens wird bei Kieselsäuren Triethanolamin verwendet. [Roe13]

Unbehandelte Kieselsäuren beeinflussen den Vernetzungsprozess. Bei Verwendung eines Schwefel-Beschleuniger-Systems stören die Silanolgruppen die Vernetzung, so dass eine deutlich geringere Vernetzungsdichte erhalten wird als mit Ruß. Dem kann durch das Blockieren der Silanolgruppen durch eine chemische Reaktion (Silanisierung) entgegengewirkt oder durch Verwendung eines alternativen Vernetzungssystems (bspw. Peroxiden) ausgewichen werden. [Roe13] Im Rahmen dieser Arbeit kommt pyrogene Kieselsäure als verstärkender Füllstoff in Silikonkautschuk zum Einsatz um die Viskosität des Kautschuks zu erhöhen und damit die Verarbeitung im Innenmischer zu ermöglichen.

2.4 Füllstoffdispersion

Die gleichmäßige Verteilung gut vereinzelter Füllstoffteilchen in der Kautschukmatrix ist entscheidend für die Qualität des späteren Elastomers. Der Vorgang des Einmischens der

Füllstoffe in die Kautschukmatrix gliedert sich in die sich überlagernden Schritte Zerkleinerung der Mischungsbestandteile, Inkorporation, Distribution und Dispersion. Inkorporation bezeichnet den Prozess, bei dem das Polymer durch das Einwirken von Druck und steigender Temperatur unter Verdrängung der Luft in das Leervolumen der Füllstoffagglomerate eindringt und die Füllstoffoberfläche benetzt. Durch das Benetzen der Oberfläche werden die Scherkräfte vom Kautschuk auf die Füllstoffagglomerate übertragen und der Abbau der Sekundärstruktur eingeleitet, wodurch die Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer vergrößert wird. Der Prozess des Zerkleinerns und Vereinzeln der Füllstoffagglomerate zu Aggregaten wird als Dispersion bezeichnet, die gleichmäßige räumliche Verteilung der Aggregate und Agglomerate im weiteren Verlauf des Mischvorgangs als Distribution. Eine gleichmäßige Distribution verleiht der Mischung gute Verarbeitungseigenschaften, während eine gute Dispersion wesentlich für die Verstärkungswirkung ist. [Hof01] In Abb. 2-8 sind die einzelnen Phasen des Grundmischens schematisch dargestellt.

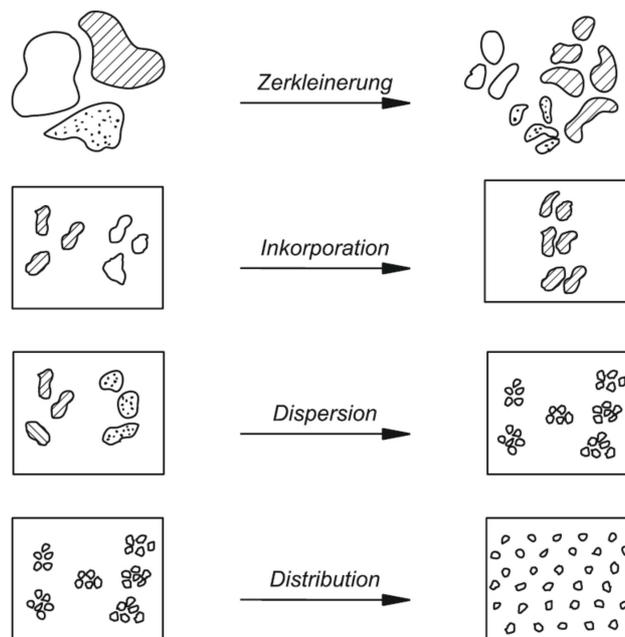


Abb. 2-8: Schematische Veranschaulichung der Phasen beim Grundmischen [Roe13]

Im Laufe des Mischprozesses sinkt durch das Zerkleinern der Agglomerate der Anteil an occluded rubber (also dem Kautschukanteil, der anfangs im Leervolumen der Agglomerate eingeschlossen wird), während der Anteil an bound rubber (dem fest an der Füllstoffoberfläche adsorbierten Kautschuk) steigt. Durch die steigende Anzahl der bei der Dispersion entstehenden vereinzelt Aggregate bilden sich Füllstoffcluster und Füllstoffnetzwerke. Erreichen die Dispersionskräfte die gleiche Größenordnung wie die Kohäsionskräfte, kommt der Dispersionsprozess zum Erliegen.

2.4.1 Bedeutung der Perkolationsschwelle

Um die Füllstoffagglomerate zu dispergieren und in der Kautschukmatrix zu verteilen, müssen die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen die Interaggregat-Wechselwirkungen übersteigen. Mit wachsendem Anteil an vereinzelt Aggregaten reduziert sich der Abstand zwischen den Füllstoffteilchen und durch gegenseitige Anziehung kommt es zur Ausbildung selbstähnlicher Cluster. Ab einer kritischen Konzentration aggregieren die einzelnen Cluster, so dass sich ein Füllstoffnetzwerk innerhalb der Kautschukmatrix ausbildet. Die Füllstoffkonzentration, bei der sich mindestens ein Cluster durch das gesamte System erstreckt, wird als Perkolationsschwelle bezeichnet. Das Füllstoffnetzwerk wird durch Interaggregat-Wechselwirkungen zusammengehalten. [Hof01]

Das Erreichen der Perkolationsschwelle ist durch die Änderung des Eigenschaftsprofils des Systems gekennzeichnet. Das durchgängige Füllstoffnetzwerk wirkt einerseits mechanisch verstärkend und zum anderen bildet sich im Fall von elektrisch leitfähigen Füllstoffen wie Ruß oder Carbon Nanotubes ab der Perkolationsschwelle der erste leitfähige Pfad durch die Matrix aus, wodurch der elektrische Widerstand herab gesetzt wird. In gewissem Umfang ist es möglich, die Lage der Perkolationsschwelle als Indikator für den Dispersionsgrad zu nutzen. Für eine gegebene Füllstoffkonzentration, in diesem Fall Carbon Nanotubes, perkoliert das System, wenn genügend CNTs aus Agglomeraten separiert werden können um ein leitfähiges Netzwerk zu bilden. Je mehr CNTs dem Netzwerk zur Verfügung stehen, desto leitfähiger wird das Gesamtsystem, bis sich die Leitfähigkeit schließlich einem Maximalwert annähert. Kann die Perkolationsschwelle in einem System in Richtung geringerer Füllstoffkonzentrationen verschoben werden, kann dies als Hinweis auf einen verbesserten Dispersionsgrad gewertet werden.

Eine Schwierigkeit dieser Anschauung liegt darin, dass sich leitfähige Netzwerke nicht ausschließlich durch separierte CNTs, sondern auch durch Netzwerke, die große Agglomerate beinhalten, bilden können und andersherum vollständig vereinzelt CNTs nicht zwangsläufig ein zusammenhängendes und damit leitfähiges Füllstoffnetzwerk bilden. Veranschaulicht ist dieser Umstand in Abb. 2-9. Bild (a) zeigt eine stark agglomerierte Struktur, die ebenso keine Leitfähigkeit aufweist, wie das gegenteilige System mit vollständig dispergierten CNTs, die jedoch kein Netzwerk bilden, in Bild (e). Die übrigen, leitfähigen Systeme reichen von Cluster-Cluster-Perkolation (b) über ein Netzwerk aus kleinen Agglomeraten und einzelnen dispergierten CNTs (c) bis hin zu einem Netzwerk aus gut dispergierten Nanotubes (d). Bild (d) zeigt den zum Erreichen deutlich verbesserter Elastomereigenschaften angestrebten Zustand. Um dieser Mehrdeutigkeit der elektrischen Perkolationsschwelle als Indikator für den Dispersionsgrad Rechnung zu tragen, empfiehlt es sich, die mechanischen Eigenschaften des Systems zur Bewertung hinzuzuziehen. Agglomerate bilden den Ausgangspunkt für mechanisches Versagen und je homogener und besser dispergiert ein System ist, desto höhere Spannungswerte können bei geringerer Streuung erzielt werden. Des Weiteren bildet ein Füllstoffnetzwerk nur dann einen Verstärkungseffekt aus, wenn es sich durchgängig durch die Matrix erstreckt. Wenn also mit einem konstanten Füllstoffanteil durch eine Variation der Verarbeitungsbedingungen gleichzeitig die elektrischen und die mechanischen Eigenschaften

verbessert werden können, ist davon auszugehen, dass die Größe vorher vorhandener Agglomerate reduziert werden konnte ohne die CNTs so stark abzubauen, dass sie einzeln separiert in der Matrix vorliegen. Oder anders formuliert: durch eine reduzierte elektrische Perkolationschwelle kann bei gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf eine verbesserte Füllstoffdispersion geschlossen werden.

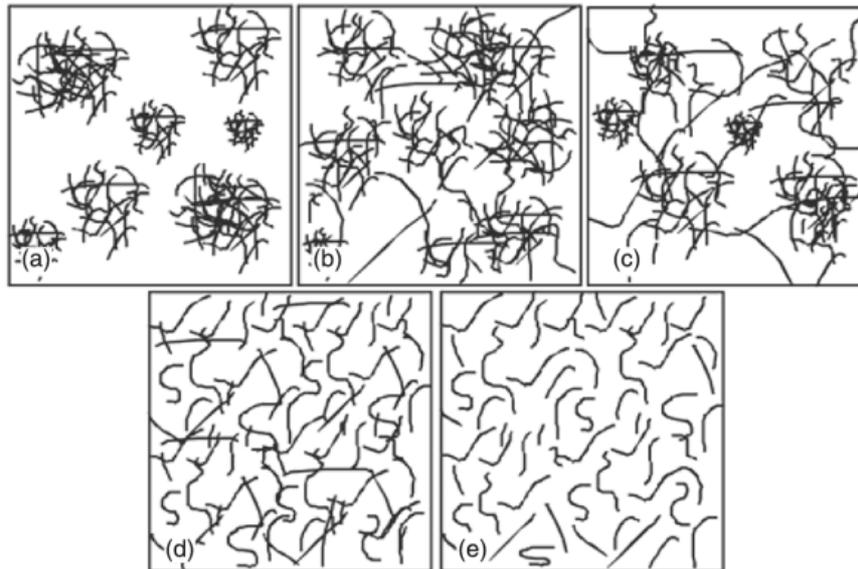


Abb. 2-9: Veranschaulichung unterschiedlicher Dispersionszustände [McN11]

Der Dispersionsgrad wird sowohl von stofflichen als auch von verfahrenstechnischen Parametern beeinflusst. Im Nachfolgenden werden die Einflüsse auf die Füllstoffdispersion näher beschrieben.

2.4.2 Stoffliche Einflüsse auf das Dispergieren

Der Dispersionsprozess ist in stofflicher Hinsicht abhängig von der Morphologie und Oberflächenaktivität des Füllstoffs, der Füllstoffkonzentration und der Makro- und Mikrostruktur des Polymers. Günstig wirken sich eine hohe Primärteilchengröße und eine hohe Struktur des Füllstoffs sowie eine mittlere Oberflächenaktivität auf die Dispersion aus. [Hof01] Dies ist auf die leichtere Benetzbarkeit größerer Partikeln durch das Polymer zurückzuführen und auf das erleichterte Eindringen des Polymers in die Leerräume des Füllstoffs bei höherer Struktur. Letzteres begünstigt das Dispergieren in mehrererlei Hinsicht: zum einen sinkt mit steigendem Verzweigungsgrad die Anzahl der Kontakte zwischen benachbarten Aggregaten innerhalb eines Agglomerates. Weniger Kontaktstellen können entsprechend leichter aufgebrochen werden. [Hof01] Zum anderen bewirkt eine höhere Struktur einen stärkeren Anstieg der Viskosität, da mehr Kautschukmoleküle fest auf der Füllstoffoberfläche gebunden und somit in ihrer Mobilität eingeschränkt werden. Mit dem Viskositätsanstieg der Mischung durch den scheinbar erhöhten Füllstoffanteil geht eine Erhöhung der wirkenden Scherkräfte einher. Der Anstieg der Viskosität begründet die günstige Wirkung einer höheren Füllstoffkonzentration, wobei ab einem gewissen

Füllstoffanteil die Vorteile der Viskositätserhöhung gegen die steigenden Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen abgewogen werden müssen.

Sämtliche Einflussfaktoren, welche die Adsorption des Polymers auf der Füllstoffoberfläche unterstützen, wirken sich positiv auf die Dispersion aus. Hinsichtlich der Mikrostruktur des Polymers ist das eine hohe chemische Affinität zum Füllstoff und bezüglich der Makrostruktur ein hohes Molekulargewicht mit einer breiten Verteilung. [Roe13] Ein hohes Molekulargewicht des Polymers ist gleichbedeutend mit einer hohen Viskosität. Hier ergibt sich ein gewisser Zwiespalt. Erleichtert die niedrige Viskosität zunächst die Füllstoffinkorporation und damit das Benetzen der Füllstoffoberfläche, so erniedrigt sie auf der anderen Seite jedoch die Scherkräfte und vermindert das Dispergieren des Füllstoffs. Das Dispergieren hängt damit auch von der Temperatur ab. Die hohe Viskosität führt zu hohen Scherkräften und damit zu hohen Temperaturen, welche wiederum zum Abbau des Polymers und damit sinkender Viskosität führen. Die Kontrolle der Temperatur ist daher ein maßgeblicher Bestandteil der verfahrenstechnischen Aspekte.

2.4.3 Verfahrenstechnische Einflüsse auf das Dispergieren

Zahlreiche verfahrenstechnische Parameter nehmen Einfluss auf die Qualität der Füllstoffdispersion. Neben der bereits erwähnten Temperatur sind dies die Mischzeit, die Rotordrehzahl, der Füllgrad, die Art und Menge eventueller Verarbeitungshilfsstoffe, die Mischfolge und die Mischwirkung der Verarbeitungsmaschine. Im Folgenden werden diese Einflussfaktoren gegliedert nach den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Maschinen, dem Innenmischer und dem Walzwerk, näher beschrieben.

2.4.3.1 Innenmischer

Im Innenmischer erfolgt das Mischen in einer geschlossenen Mischkammer, in der zwei Rotoren gegenläufig rotieren und komplexe Strömungsvorgänge mit sich überlagernden Scher- und Dehnströmungen hervorrufen. Grundsätzlich wird entsprechend der Bauart des Innenmischers zwischen tangierenden und ineinandergreifenden Knetschaufeln unterschieden. Bei der tangierenden Anordnung entspricht der äußere Rotordurchmesser in etwa dem Achsabstand, beim ineinandergreifenden Aufbau ist der Rotordurchmesser größer, wodurch die Rotorscheufeln ineinander kämmen. Zwar können beim tangierenden Mischer die Rotordrehzahlen unterschiedlich gewählt und das System dadurch mit Friktion betrieben werden, jedoch überwiegen hinsichtlich des Dispergierens und der Kühlung die Vorteile des ineinandergreifenden Systems. Das günstigere Temperaturverhalten ist durch die höhere Oberflächen-/Volumenverhältniszahl begründet. Das dispersive Mischen erfolgt in den sich einstellenden Dehnströmungsfeldern vor den Schubflanken der Rotorstege sowie durch die Dehnbeanspruchung beim Passieren des Arbeitsspalt, so dass durch den deutlich kleineren mittleren Eingriffsspalt der kämmenden Mischer die bessere Dispersionswirkung erzielt wird. Das distributive Mischen erfolgt durch häufiges Aufteilen und Umschichten des Mischguts in der gesamten Mischkammer. [Roe13]

Ein Teil der über die Rotoren eingebrachten mechanischen Energie wird durch Reibung in Wärme umgewandelt und führt daher neben dem erwünschten Mischeffekt zu einer Temperaturerhöhung der Mischung. Mit der Temperaturerhöhung geht eine Viskositäts-erniedrigung der Mischung einher, was in einer Reduzierung der eingebrachten Scherkräfte resultiert. Durch eine geeignete Kühlung kann die Viskosität hoch gehalten und dadurch eine längere Inkorporationsphase und eine verbesserte Dispersion erreicht werden. [Hof01] Zusätzlich gleitet die Mischung an ungekühlten und dadurch mit der Zeit stark erwärmten Rotoren ab, während sie an gekühlten Rotoren haften bleibt und entsprechend umgewälzt werden kann. Auch die Drehzahl der Rotoren beeinflusst das Dispergieren. Geringe Rotordrehzahlen erzeugen eine entsprechend geringe Dispersionswirkung, hohe Drehzahlen können dagegen im Fall der Carbon Nanotubes auf Grund der hohen Scherkräfte neben der erwünschten Dispersion zu einem vermehrten Abbau der Röhren führen. Da die herausragende Eigenschaft der CNTs, die große Länge und das damit verbundene hohe Aspektverhältnis im Dispersionsprozess erhalten bleiben soll, hat sich eine mittlere Rotordrehzahl als geeignet erwiesen.

Die Mischfolge im Mischprozess ist zum einen vom Polymer und zum anderen vom Füllstoff abhängig. Feinteilige, gering strukturierte Füllstoffe erfordern eine Zugabe bei Mischungsbeginn um bei hohen Viskositäten und niedrigen Temperaturen ein Aufbrechen der Agglomerate zu ermöglichen. [Roe13] Ob das Polymer vorgelegt oder wie im upside-down-Verfahren zuerst die Füllstoffe in die Mischkammer eingebracht werden, hängt in der Regel vom Polymer ab. So wird Naturkautschuk für gewöhnlich vorgelegt und die Füllstoffe nach einer kurzen Mastizierphase dazugegeben. Anders verhält es sich bspw. mit EPDM. Auf Grund der Eigenschaft, dass sich EPDM durch den Stempelschacht nach oben arbeitet, erleichtert das Vorlegen der Füllstoffe und das anschließende Zugeben des Kautschuks den Mischprozess.

Naturgemäß darf die Mischkammer nicht vollständig mit dem Mischgut gefüllt werden, da das dem Mischprozess zugrunde liegende Umlagern der Mischungsbestandteile freies Kammervolumen erfordert. Der Füllgrad ist demnach ebenfalls ein wichtiger Prozessparameter, der die Dispersion und die Distribution beeinflusst. Um den Versuchsumfang einzugrenzen, wird hier jedoch auf eine systematische Füllgradoptimierung nach Schmid [Sch84] verzichtet. Basierend auf Erfahrungswerten liegt der gewählte Füllgrad von 70% für den eingesetzten Laborknetter im Bereich des Optimums. Ein zu geringer Füllgrad führt zu einer ungenügenden Mischarbeit, während Überfüllung in einem zu hohen Energieeintrag mit einem entsprechend hohen Temperaturanstieg resultiert. Kann das Mischgut entsprechend temperiert werden, so ist auch eine Verlängerung der Mischzeit ein effektiver Parameter um die Füllstoffdispersion zu erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Laborinnenmischer (Haake Rheomix 3000 OS) mit einer Luftkühlung des Gehäuses und ungekühlten tangierenden Banbury-Rotoren verwendet. Da, wie oben beschrieben, das Temperaturverhalten des Mischguts einen entscheidenden Einfluss auf die Dispergierwirkung des Innenmischers hat, ist die zur Verfügung stehende Kühlung

unzureichend. Jedoch überwiegt für die Durchführung dieser Arbeit der Vorteil der geringen Staubbelastung auf Grund des kleinen Mischkammervolumens. Dieses ist mit 300 cm^3 zur Herstellung von Versuchsreihen ideal und erfordert bei den gewählten kleinen Füllstoffkonzentrationen nur ein geringes und daher kontrollierbares Füllstoffvolumen. Da die gesundheitliche Verträglichkeit der Carbon Nanotubes noch nicht eindeutig geklärt ist, ist dies ein wichtiger, sicherheitsrelevanter Aspekt, der die Nachteile der ungenügenden Kühlung und der tangierenden Anordnung der Rotoren überwiegt. Um dennoch eine ausreichende Dispersionswirkung zu erzielen, kann dem Mischprozess im Innenmischer ein Arbeitsschritt auf dem Walzwerk nachgeschaltet werden.

2.4.3.2 Walzwerk

Walzwerke bestehen aus zwei hintereinander angeordneten, temperierbaren Walzen. Das Mischgut wird in den Walzenspalt aufgegeben und formt ein um eine Walze laufendes sogenanntes Fell und einen Rollwulst (Knet) oberhalb des Eingriffsspalt der Walzen. Knapp über dem engsten Spalt bildet sich ein Druckmaximum aus, von welchem aus das Material sowohl in Richtung des Walzenspalt als auch entgegengesetzt transportiert wird. Im Rollwulst am Einlauf in den Walzenspalt bilden sich Wirbel, in denen das distributive Mischen stattfindet, welches durch das zusätzliche Schneiden und Stürzen des Mischungsfells durch den Maschinenführer unterstützt wird. Dispersives Mischen findet dagegen in der intensiven Scher- und Dehnströmung des Walzenspalts statt. [Hof01]

Durch die großen Oberflächen und das dünne Mischungsfell lässt sich auf Walzwerken eine sehr gute Kühlwirkung erzielen. Diese kann durch eine Vergrößerung des Walzenspaltes noch intensiviert werden, wenn während der Füllstoffzugabe die Viskosität des Mischgutes und die Temperatur infolge der Reibungswärme stark ansteigen. Eine Erweiterung des Walzenspaltes bedingt allerdings eine Verschlechterung des Mischeffektes. Bei konstanter Materialmenge bewirkt die Vergrößerung des Walzenspaltes hinsichtlich der Mischungstemperatur einen gegenteiligen Effekt. Ein größerer Walzenspalt führt zu einer Reduzierung des Rollwulstes bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils an scherenden Ein- und Auslaufwirbeln und Verkleinerung der wenig aktiven Bereiche. Dadurch bedingt wird die Mischungstemperatur in der Regel durch eine Erweiterung des Walzenspaltes erhöht. [Hof01]

Die Walzen eines Walzwerkes können mit unterschiedlichen Drehzahlen betrieben werden. Diese sogenannte Friktion verstärkt die Dispersionswirkung im Walzenspalt. Naturgemäß erzeugt eine höhere Friktion ebenso wie höhere Drehzahlen einen höheren Energieeintrag und damit eine bessere Dispersionswirkung, führt auf der anderen Seite ab einem kritischen Wert jedoch wieder zu Temperaturerhöhung und Bruch der Agglomerate. Für eine sanfte Dispersion eignet sich unter Berücksichtigung des Polymerabbaus bei moderater Drehzahl und Friktion auch eine Verlängerung der Walzzeit.

Das Handling an einem Walzwerk ist durch das notwendige Schneiden und Stürzen des Mischungsfells stark personenabhängig. Bei wechselnden Maschinenführern sind die Mischvorgänge daher nur bedingt reproduzierbar.

2.4.3.3 Scher- und Dehnströmungen

Unabhängig von der Verarbeitungsmaschine ist der Dispersionsprozess ein Zusammenspiel sich überlagernder Strömungsformen. Während Scherströmungen vornehmlich die Distribution fördern, erfolgt das Dispergieren von Feststoffen vor allem in Dehnströmungen. [Hof01] Im Folgenden sollen die Unterschiede zwischen Scher- und Dehnströmung herausgestellt und anhand von Beispielen erläutert werden.

In einer reinen Scherströmung existiert ein Geschwindigkeitsgradient quer zur Strömungsrichtung, wodurch Füllstoffpartikeln in Rotation versetzt werden. Die auf diese Partikeln wirkenden Schubspannungen können eine Füllstoffzerteilung bewirken. In einer reinen Dehnströmung verläuft der Geschwindigkeitsgradient in Strömungsrichtung und die Partikeln erfahren Zugspannungen in Strömungsrichtung, die in Bezug auf ein mögliches Zerteilen dieser Partikeln (Füllstoffdispersion) besonders wirksam sein können.

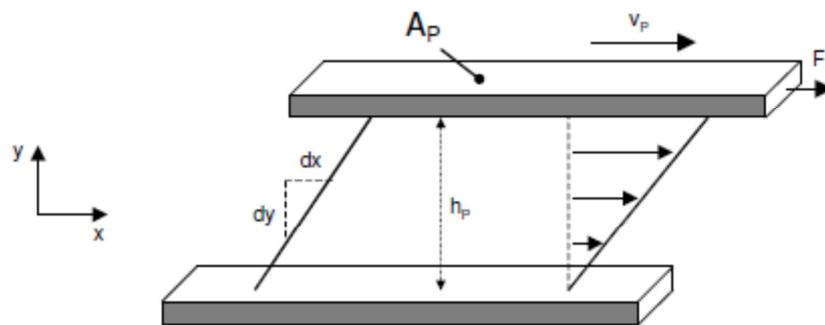


Abb. 2-10: Couette-Strömung im Zwei-Plattenmodell [Hei05]

Ein Beispiel für eine durch eine reine Scherbelastung erzielte Scherströmung ist die Couette-Strömung, welche im Zwei-Platten-Modell beschrieben werden kann (Abb. 2-10). Voraussetzung hierfür ist Wandhaftung und eine geringe Deformationsgeschwindigkeit zur Erzeugung einer laminaren Strömung. Im Zwei-Platten-Modell werden zwei gleich große parallele Platten der Fläche A_p durch eine Flüssigkeit mit der Schichtdicke h_p getrennt und eine Platte gegenüber der anderen, feststehenden Platte durch eine Kraft F_p mit der Geschwindigkeit v_p verschoben. Auf Grund der Haftbedingung zwischen der Wand und dem angrenzenden Fluid und der Flüssigkeitsreibung bildet sich zwischen den Platten eine Strömung aus. Die Flüssigkeitsschichten gleiten aufeinander ab - die Flüssigkeit wird geschert. Die Schubspannung τ ist über die Höhe h_p konstant und entspricht der tangentialen Schubkraft F_p bezogen auf die Plattenfläche A_p , bzw. dem Produkt aus Scherviskosität η und Geschwindigkeit v_p bezogen auf den Plattenabstand h_p (Glg. 2-10). Die Scher-

geschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist das Verhältnis der Geschwindigkeitsdifferenz Δv_p zweier aneinander vorbei fließender Schichten zu deren Abstand y (senkrecht zur Strömungsrichtung). [Her04]

$$\frac{F_p}{A_p} = \tau = \eta \frac{v_p}{h_p} = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Glg. 2-10}$$

Bei einer reinen Dehnströmung erfährt das Fluid dagegen eine Zugbeanspruchung und weist eine Dehngeschwindigkeit und eine Dehnviskosität auf. Es werden drei unterschiedliche Arten von Dehnströmungen unterschieden. Abb. 2-11 veranschaulicht die drei Grundarten von Dehnströmungen anhand eines Würfels, der jeweils die entsprechende Dehnströmungsart erfährt. Die uniaxiale Dehnströmung, die bspw. bei der Beaufschlagung mit Ultraschall auftritt, die biaxiale Dehnströmung, die sich beim Verstrecken von Polymerfolien ausbildet und die planare Dehnströmung, die in der Vierrollen-Apparatur erzeugt werden kann.

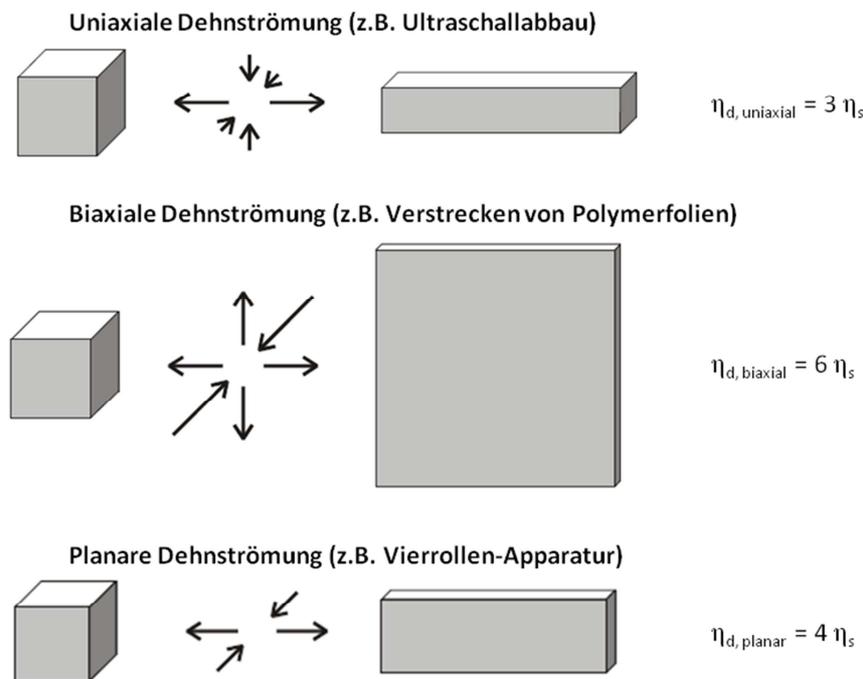


Abb. 2-11: Darstellung der drei Grundarten von Dehnströmungen [Mat02]

Eine Vierrollen-Apparatur besteht aus vier gleich großen Walzen, die sich mit der gleichen Umfangsgeschwindigkeit drehen. Direkt benachbarte Walzen drehen jeweils gegenläufig, wodurch sich ein symmetrisches Strömungsfeld ausbildet, in dessen Mitte keine Scherströmung vorliegt sondern ein reines Dehnströmungsfeld entsteht (Abb. 2-12). Weitere Beispiele für Prozesse, in denen sich Dehnströmungen ausbilden, sind Spinnen, Folienblasen oder die Durchströmung von Düsen. Ein Vorteil der Dehnströmung liegt in dem auftretenden Orientierungseffekt, da sich die Makromoleküle der Polymere und anisotrope Füllstoffe wie Fasern oder Carbon Nanotubes auf Grund der Dehnkräfte in Richtung der Dehnströmung anordnen. [Mat02]

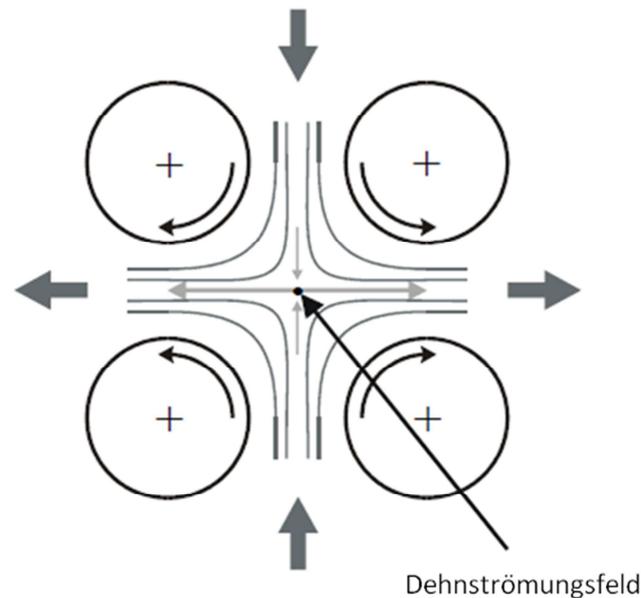


Abb. 2-12: Schematische Darstellung einer Vierrollen-Apparatur [Mat02]

In reinen Dehnströmungen ist die Hauptspannungsrichtung immer mit der Fließrichtung identisch, es treten keine Schubspannungen, sondern nur Normalspannungen auf. Die Dehnrate $\dot{\epsilon}$ ist definiert als die Längenänderungsgeschwindigkeit bezogen auf die aktuelle Länge l und entspricht der Ableitung der Deformation ϵ nach der Zeit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \quad \text{Glg. 2-11}$$

Die hier dargestellten Zusammenhänge gelten für Flüssigkeiten mit linear viskosem Fließverhalten, sogenannte Newtonsche Fluide. Für Newtonsche Fluide sind die Scher- und die Dehnviskosität Materialkonstanten, die nach Trouton in direkter Beziehung zueinander stehen. Nach Trouton entspricht für kleine Deformationsgeschwindigkeiten und uniaxiale Dehnströmungen die Dehnviskosität dem dreifachen Wert der Scherviskosität, dem sechsfachen Wert bei biaxialen Dehnströmungen und dem vierfachen Wert bei planaren Dehnströmungen. [Mat02] Da es sich bei Polymeren jedoch um nicht-Newtonsche Fluide handelt, liegen die Werte der beiden Viskositäten hier deutlich weiter auseinander. Bei nicht-Newtonschen Fluiden sind Schubspannung und Schergeschwindigkeit nicht proportional zueinander. Polymere verhalten sich in der Regel strukturviskos, das heißt, bei einer Zunahme der Schergeschwindigkeit nimmt die Viskosität ab. [Chr05] Die Abhängigkeit der Viskosität sowie der Schubspannung von der Schergeschwindigkeit ist in Abb. 2-13 schematisch dargestellt.

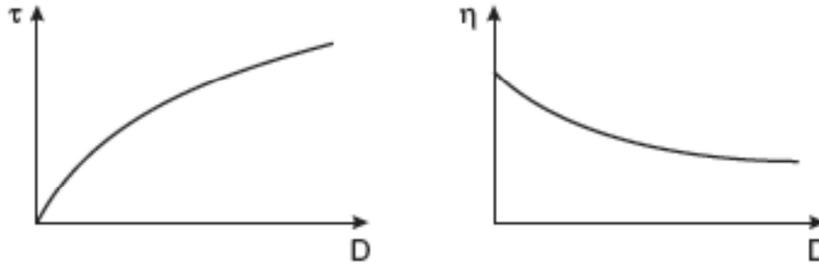


Abb. 2-13: Strukturviskoses Fließverhalten [Chr05]

Das Fließverhalten von strukturviskosen Werkstoffen kann mit dem Potenzansatz von Ostwald und de Waele wiedergegeben werden.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad \text{bzw.} \quad \eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Glg. 2-12}$$

Bei doppelt logarithmischer Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate ergeben sich der Ostwaldfaktor K aus dem y -Achsenabschnitt und der Flüssigkeitsindex n aus der Steigung der Messgeraden. Der Flüssigkeitsindex n ist nicht konstant, sondern abhängig von der Deformation und der Temperatur. Für strukturviskose Stoffe ist $n < 1$. Die mit Glg. 2-12 bestimmte Viskosität wird als scheinbare Viskosität bezeichnet. Vollständigkeitshalber muss stets die Messmethode und die Schergeschwindigkeit mit angegeben werden. [Chr05]

Werden Polymere deformiert, verhalten sie sich zunächst wie elastische Körper und beginnen dann zu fließen. Das ist damit zu erklären, dass Polymere im Ruhezustand verknäuel vorliegen und einer Verschiebung entgegenwirken. Mit zunehmender Deformation werden die Polymerketten entschlauft und ausgerichtet, so dass ihre Verschiebung zunehmend erleichtert wird. [Kol14] Bei einer angelegten Deformationsspannung zeigen Polymere einen zeitabhängigen Deformationsverlauf und relaxieren bei konstanter Deformation. Die Deformation der Polymerknäuel bewirkt, dass die Polymerkette eine energetisch ungünstigere Konformation annimmt ohne dass es zum Bruch von Bindungen kommt, wodurch elastische Energie in dem Material gespeichert werden kann. Bei einer kurzzeitigen Belastung ist der Deformationsprozess reversibel und die Polymerkette nimmt ihre energetisch günstigere Konformation wieder an. Bei anhaltender Belastung kommt es zu einer Bewegung der Polymerketten relativ zueinander und das Material beginnt zu fließen. Da die Polymerketten bei höheren Temperaturen beweglicher sind als bei niedrigen und das Material eher fließt, ist dieser Prozess auch temperaturabhängig. Je nach Belastungszeit und Temperatur verhalten sich Polymere also entweder wie ein elastisches Material oder wie eine viskose Flüssigkeit. Diese Eigenschaft der Polymere, die bei einer Deformation auftretenden Kräfte kurzzeitig zu speichern, wird als Viskoelastizität bezeichnet und beeinflusst die Viskosität des Materials zusätzlich. [Kol14]

3 Grundlagen: Carbon Nanotubes (CNTs) und CNT/Polymer-Komposite

3.1 Carbon Nanotubes

Die Entdeckung der Carbon Nanotubes (CNTs) wird weitläufig dem Japaner Ijima zugeschrieben, der 1991 röhrenförmige Kohlenstoffstrukturen beschreibt, die bei der Herstellung von Fullerenen mittels Lichtbogenentladung zwischen zwei Kohlenstoffelektroden auftraten. [Iji91] Tatsächlich finden sich aber schon deutlich früher Veröffentlichungen, in denen von der Ausbildung von Kohlenstofffilamenten berichtet wird. In einem Patent aus dem Jahre 1889 wird die Verwendung dieser Kohlenstofffilamente in Glühlampen vorgeschlagen, welche erst kurz zuvor von dem Amerikaner Edison vorgestellt worden waren. [Hug89] Erst Jahrzehnte später als die Auflösung von Mikroskopen hoch genug war, um die Existenz von Kohlenstoffnanoröhren beweisen zu können, wurde 1952 der erste TEM-Nachweis einer röhrenförmigen Kohlenstoffstruktur im Nanometerbereich von Radushkevich und Lukyanovich erbracht. [Rad52] Weitere Veröffentlichungen folgten insbesondere durch die Arbeiten von Endo [End76], [Obe76], [Spe89]. Der Durchbruch der Kohlenstoffnanoröhren erfolgte jedoch erst durch den Artikel von Ijima 1991. Im Zuge des Interesses an neuen Nanomaterialien fanden die CNTs als vierte Kohlenstoffmodifikation weltweit Beachtung in der Forschung und Entwicklung neuartiger Materialien. Im Folgenden werden die Struktur, die Eigenschaften und die Herstellung der CNTs beschrieben.

3.1.1 Struktur

CNTs sind Nanoröhrchen, deren Wände vollständig aus wabenförmig (in Sechsecken) angeordneten Kohlenstoffatomen bestehen. Formal betrachtet können die Röhrchen als gerollte Graphenebenen aufgefasst werden. Dadurch ändert sich die elektrische Beschaffenheit der sp^2 -Hybridisierung, die ein C-Atom mit jeweils drei Bindungspartnern aufrecht hält. In der Regel bildet ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom bevorzugt planare Strukturen, in denen sich das p_π -Orbital senkrecht zu den σ -Bindungen anordnen kann. In Fullerenen oder auch Carbon Nanotubes liegen die Graphitebenen gekrümmt vor und es kommt zu einer Verbiegung der Bindungswinkel, die als „Pyramidalisierung“ bekannt ist. Der Winkel $\Phi_{\sigma\pi}$ zwischen p_π -Orbital und den C-C-Bindungen (σ -Bindungen) ist hierdurch größer als 90° . Der sogenannte Pyramidalisierungswinkel Φ_p für nicht-planare sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome entspricht dem Winkel zwischen dem π -Orbital und den σ -Bindungen minus 90° (Abb. 3-1) Mit abnehmendem Röhrchendurchmesser kommt es zu einer immer stärker ausgeprägten Veränderung des freien p-Orbitals und einer erhöhten elektronegativen Ladung auf der äußeren Oberfläche der Röhrchen. Zusätzlich führt die Röhrenstruktur zwangsläufig zu einer Änderung der räumlichen Orientierung der p-Orbitale, die somit weniger überlappen können, so dass CNTs gegenüber Graphenen eine höhere Oberflächenenergie aufweisen. [Lu05]

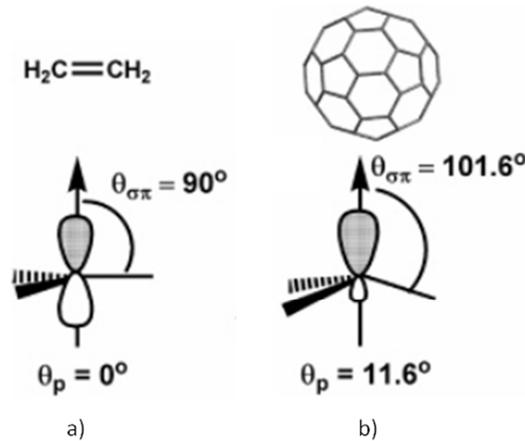


Abb. 3-1: Pyramidalisierungswinkel für a) ein ideal planares sp²-hybridisiertes C-Atom (bspw. C₂H₄) und b) für ein nicht-planares sp²-hybridisiertes C-Atom (bspw. C₆₀ oder CNT) [Lu05]

Die Durchmesser der Kohlenstoffröhrchen liegen im Nanometerbereich und werden durch das Herstellungsverfahren bzw. die Verfahrensparameter vorgegeben. Die Verfahrensbedingungen bestimmen weiterhin die Länge der CNTs, die sich im Ausgangszustand üblicherweise bis in den µm-Bereich erstrecken, jedoch auch mehrere Millimeter erreichen können. [Bra09] Damit ergibt sich für die ursprünglichen CNTs ein ausgesprochen hohes Aspektverhältnis von >1000. Je nach Herstellungsverfahren fallen CNTs als einwandige (single-walled CNT, SWCNT) und mehrwandige CNTs (multi-walled CNT, MWCNT) an (Abb. 3-2). Eine Sonderform stellen die doppelwandigen CNTs (double-walled CNT, DWCNT) dar, die in der Literatur für einige spezifische Anwendungen wie z.B. mechanische Lager für NEM-Systeme (NanoElectroMechanical System) diskutiert werden.

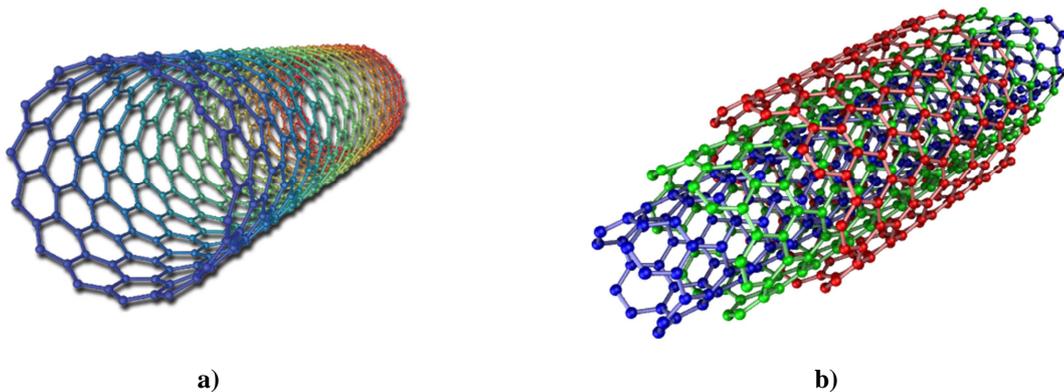


Abb. 3-2: a) Darstellung eines einwandigen CNT (SWCNT) [Wag14],
b) Darstellung eines mehrwandigen CNT (MWCNT) [Wie10]

MWCNTs bestehen aus mehreren Röhren, welche konzentrisch ineinander geschoben sind und bei geeigneter Beanspruchung teleskopartig auseinander gezogen werden können. Dabei soll die innere Röhre nahezu reibungsfrei in der jeweils äußeren gleiten. [Bra09] Die Abstände zwischen den einzelnen Röhren variieren in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen sowie der Anzahl der ineinander geschobenen Röhren. Die aus Röntgenbeugungsspektren ermittelten Abstände liegen zwischen 0,34 und 0,375 nm. [Sai93],

[Kia98] Die Durchmesser der MWCNTs liegen zwischen 1,4 – 50 nm, in wenigen Fällen im Bereich bis 100 nm. [Tan01], [Din01]

Einwandige CNTs zeichnen sich in der Regel durch geringe Durchmesser aus (üblicherweise zwischen 0,4 – 3 nm). [Tan01], [Din01] An SWCNTs wurde der Einfluss des Rollwinkels der Graphenebene intensiv untersucht. Unter der Bedingung, dass ein CNT eine kontinuierliche Gitterstruktur aufweist, ergibt sich eine finite Anzahl an Aufroll-Achsen. [Bra09] Zu ihrer Beschreibung hat sich die (n,m)-Vektorschreibweise etabliert. Der Vektor (n,m) kennzeichnet hierbei die Richtung, in die die Graphenschicht aufgerollt wird. Die symmetrischen Strukturen „zig-zag“ und „armchair“ werden durch die Vektoren (n,0) und (n,n) beschrieben, davon abweichende Strukturen kennzeichnen die chiralen CNTs. Bei der „zig-zag“-Konfiguration liegen einige C-C-Bindungen parallel zur Röhrenachse, während bei der „armchair“-Konfiguration einige Bindungen rechtwinklig zur Achse liegen. So genannte chirale Röhren haben links- oder rechtsgewundene Röhrenachsen, ähnlich der DNA (Abb. 3-3).

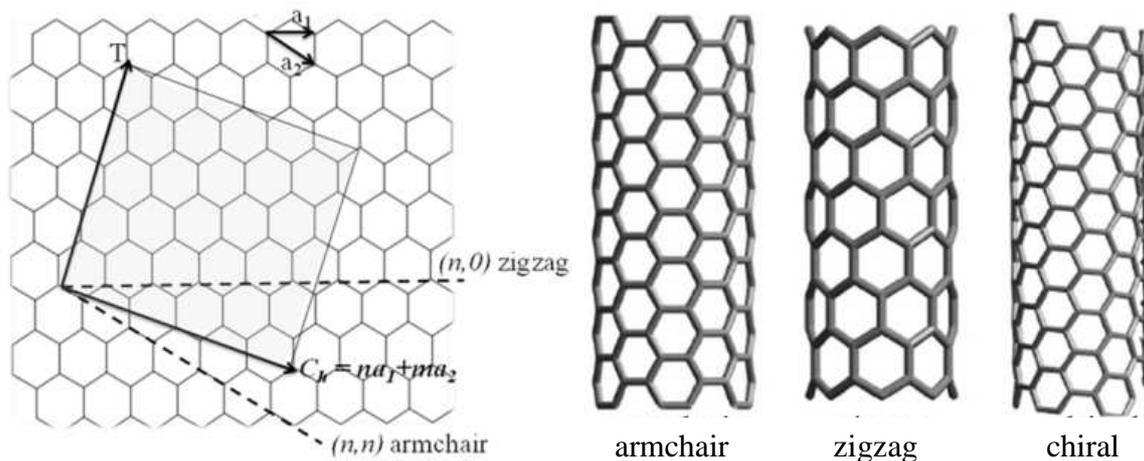


Abb. 3-3: Schematische Darstellung einer Graphenschicht und der durch imaginäres Aufrollen der Graphenschicht resultierenden unterschiedlichen CNT-Typen [Yel11]

Der strukturelle Aufbau bestimmt wesentlich die elektrischen Eigenschaften der SWCNTs. In Abhängigkeit der Konfiguration zeigen die CNTs metallisches oder Halbleiter-Verhalten. [Fra98] Während CNTs in der „armchair“-Konfiguration immer metallisch leitend sind, gilt bei der „zig-zag“- und der chiralen Konfiguration entsprechend der Vektorschreibweise die Regel, dass (n,m)-Nanotubes leitfähig sind, wenn $2n + m$ ohne Rest durch 3 teilbar ist. [Her07] Die Unterschiede in der Leitfähigkeit werden durch die molekulare Anordnung und die daraus folgende unterschiedliche Bandstruktur bzw. unterschiedlichen Bandabstände verursacht. [Bra09], [Avo07] In metallisch leitenden CNTs erfolgt der Ladungstransport ballistisch, d.h. die Elektronen werden über große Längenabschnitte der CNTs kaum gestreut. Dadurch wird der Transport außerordentlich hoher Ströme in der Größenordnung von 10^9 A/cm² möglich, ohne dass es zu einer nennenswerten Energiedissipation, d.h. Erwärmung kommt. [Fra98] Fehler in der Organisation der C-Atome in der Röhrenoberfläche wie z.B. Kombinationen aus 5-Ring- und 7-Ringstrukturen führen zu einer Änderung des

Leitmechanismus, was besonders für Anwendungen in der Elektronik negative Auswirkungen haben kann.

Neben der Struktur der Röhren bildet der Aufbau ihrer Enden ein weiteres Interessensfeld der Grundlagenforschung. CNTs können in offener oder geschlossener Form vorliegen. In der geschlossenen Form befinden sich halbschalige Kappen aus Kohlenstoffatomen an den Röhrenenden, die zwangsläufig eine Kombination aus 5-Ring- und 6-Ringstrukturen darstellen. [Bra09] Offene Nanoröhren können mit verschiedenen Materialien wie z.B. Edelgasen, Silber oder Blei gefüllt werden. [Aja93a], [Aja93b] MWCNTs bilden letztlich ein Gemisch von Nanoröhren mit unterschiedlichen Formen und Eigenschaften und weisen im Vergleich zu SWCNT deutlich mehr Defekte auf. Daraus resultieren unterschiedliche mechanische und elektrische Materialeigenschaften.

3.1.2 Eigenschaften

Das Besondere an den CNTs sind ihre außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften. Neben einer sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit weisen CNTs enorme mechanische Festigkeitswerte und eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit bei einer Oberfläche $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer geringen Dichte von $1,4 \text{ g/cm}^3$ im Fall der SWCNT, bzw. $1,8 \text{ g/cm}^3$ im Fall der MWCNT auf. [Har04]

Die elektrischen Eigenschaften sind eng an den strukturellen Aufbau der CNTs gebunden. Die erreichbaren Stromdichten liegen mit 10^9 A/cm^2 etwa 1000-fach höher als bei Metallleitungen aus Kupfer. [Bra09] Auf Grund der schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Röhren innerhalb mehrwandiger CNTs unterscheiden sich ideale MWCNT hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften kaum von idealen SWCNT. [Bau02] Auch die mechanischen Eigenschaften stehen in einer engen Beziehung zur Struktur der CNTs. Die starken kovalenten C-C Bindungen und die zylindrische Form begründen die hohe Steifigkeit und Festigkeit der CNTs.

In der Literatur finden sich für den E-Modul unterschiedlichste Messungen mit stark differierenden Ergebnissen, was angesichts der nominellen Größe der „Prüfkörper“ und des hierfür erforderlichen experimentellen Aufwandes durchaus verständlich ist. Die Angaben für MWCNT liegen im Bereich von $0,27 - 0,95 \text{ TPa}$ [Yu00a], zwischen $0,41 - 2 \text{ TPa}$ [Tre96], bei $0,45 \text{ TPa}$ [Xie00], bei $0,9 \text{ TPa}$ [Kas08] oder bei $1,28 \text{ TPa}$ [Har04]. Berechnungen stützen die Werte für den E-Modul um 1 TPa . [Lu97] Für SWCNT wird der E-Modul im Bereich von $0,32 - 1,47 \text{ TPa}$ [Yu00b] angegeben. Die Schwankungen in den Messergebnissen sind den Herausforderungen der Eigenschaftsanalysen im Nanometerbereich geschuldet. Messunsicherheiten resultieren aus einem Mangel an direkten Messverfahren und den vielfältigen Interpretationsmöglichkeiten indirekter Messmethoden. Die aus den Herstellungsverfahren resultierende große Typenvielfalt und damit eingeschränkte Vergleichbarkeit der CNTs spielt nach [Vac00] und [Lu97] dagegen eine untergeordnete Rolle.

Die Zugfestigkeit der MWCNT wird mit 11 - 63 GPa [Yu00a] angegeben. In anderen Untersuchungen, die mit 3,6 GPa deutlich geringere Werte erreichen, führen die Autoren die Abweichungen auf eine größere Defektdichte der von ihnen verwendeten CNTs zurück. [Xie00] Für „Bündel“ aus SWCNT finden sich Zugfestigkeiten im Bereich von 13 - 52 GPa. [Yu00b]

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit eines einzelnen MWCNT liegt bei Raumtemperatur mit mehr als 3000 W/mK oberhalb der Wärmeleitfähigkeit von Diamant oder Graphen (beides 2300 W/mK). [Kim01] SWCNT weisen die spezifische Wärmeleitfähigkeit von bis zu 6000 W/mK auf. Diese sehr gute Leitfähigkeit gilt allerdings nur entlang der Röhrenachse, quer dazu sind CNTs thermische Isolatoren. [Bra09] Dieser spezielle Transportmechanismus erschwert es, die ursprünglichen Hoffnungen, Nanokomposite mit hoher thermischer Leitfähigkeit herzustellen, in die Praxis umzusetzen.

3.1.3 Herstellung von CNTs

Zur Herstellung von Carbon Nanotubes kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. In der Literatur werden vorwiegend drei genannt, die hier näher beschrieben werden sollen: das Lichtbogenverfahren, die Laserverdampfung und das katalytische Kohlenstoff-Dampfabscheidungs-Verfahren (Catalytic Carbon Vapour Deposition). Abhängig von dem Verfahren und den Prozessbedingungen werden entweder SWCNT oder MWCNT gebildet.

Im Lichtbogenverfahren erfolgt die Bildung der CNTs in Helium- oder Argonatmosphäre bei einer Bogenentladung zwischen zwei hochreinen Graphitelektroden. [Sai03] Dabei wird an den Elektroden eine Spannung angelegt, so dass sich ein stabiler Lichtbogen bildet. Die an der positiven Elektrode freigesetzten Kohlenstoffteilchen lagern sich an der negativen Elektrode in Form von CNTs, Fullerenen und amorphem Kohlenstoff ab. Die Anode wird dabei verbraucht, so dass die Position der Anode fortwährend nachjustiert werden muss um den Abstand zwischen den Elektroden konstant zu halten. Über die Wahl der Elektroden kann die Struktur der entstehenden CNTs gesteuert werden. Bei Verwendung reiner Graphitelektroden entstehen mehrwandige CNTs, während eine Nickel- oder Kobalt-Dotierung der Anode die Ausbildung einwandiger CNTs bewirkt. [Shi00], [Bet93] Die Sonderform der doppelwandigen CNTs kann mittels einer gepulsten Hoch-Temperatur Lichtbogentechnik erzeugt werden. [Sug03], [Sug04] Die Menge der so produzierten CNTs wird durch die Größe der Kohlenstoffquelle, d.h. der Anode begrenzt. Mit Produktionsraten in der Größenordnung von 100 g/h gilt das ökonomische Limit des Up-Scalings bereits als erreicht. [Bra09]

Die Laserverdampfung beruht auf der Verdampfung eines Graphittargets in einem 1200°C heißen Reaktionsrohr. [Zha99], [Jia05] Mit Hilfe eines Trägergasstroms werden die durch den Laserbeschuss freigesetzten Kohlenstoffteilchen zu einem wassergekühlten Kupferkollektor befördert, wo sie kondensieren und sich in Form von CNTs, Fullerenen und amorphem Kohlenstoff ablagern. Werden Targets aus Graphit/Metall-Kompositen verwendet, können

mit diesem Verfahren auch SWCNTs hergestellt werden. [Rin98] Ähnlich der Lichtbogenverdampfung ist die Menge der produzierten CNTs durch den Verbrauch des Graphittargets begrenzt. Mit Produktionsraten von 10 g/h gilt die Laserverdampfung als ungeeignet für die industrielle Herstellung von CNTs. [Bra09]

Insbesondere für Anwendungen mit CNT-haltigen Kompositmaterialien sind große Mengen an CNTs erforderlich. Die Produktionsraten sind auf Grund der Scale-up Limitationen im Lichtbogenverfahren und der Laserverdampfung nicht zu leisten, bzw. mit einem enormen Kostenaufwand verbunden. Diese Limitationen haben letztlich die Entwicklung von kontinuierlichen Verfahren wie dem katalytischen CVD-Verfahren (CCVD, Catalytic Carbon Vapour Deposition) motiviert, bei dem der fortdauernde Nachschub an Kohlenstoff durch ein kontinuierlich strömendes kohlenstoffhaltiges Gas sichergestellt wird. Beim CCVD-Verfahren wird ein kohlenstoffhaltiges Eduktgas wie z.B. CO, Acetylen oder Ethen in einem erhitzten Quarzrohr über ein Substrat mit metallischen Katalysatorpartikeln geleitet. [End06] Als Katalysatoren werden Fe, Ni, Co und Mo eingesetzt. Der Kohlenstoff scheidet sich an den Katalysatorpartikeln in Form von Kohlenstoffröhrchen ab. Der Katalysator kann alternativ als gasförmiger Precursor über eine Düse in das Reaktionsrohr eingespritzt werden, in diesem Fall wird das Verfahren als „Floating Catalyst“ Methode bezeichnet. [Bra09] Die Art der sich bildenden CNTs kann auch hier über die Wahl des Katalysators und des kohlenstoffhaltigen Gases gesteuert werden. Mit dem CCVD-Verfahren ist die Produktion von CNTs im Tonnenmaßstab möglich. [Teo05] Ein besonderes Merkmal dieses Verfahrens ist der Einfluss der Katalysatorpartikeln auf den Durchmesser der Röhrchen. Auch wenn der Bildungsmechanismus der Röhrchen nicht restlos geklärt ist, geht man davon aus, dass der äußere Durchmesser der MWCNT dem Durchmesser der Katalysatorpartikeln entspricht. Damit wird dieses wichtige Strukturmerkmal von der Größe und der Größenverteilung der Katalysatorpartikeln praktisch vorgegeben. Der Keimbildungs- und Reifungsprozess der metallischen Partikeln sind somit von besonderer Bedeutung.

Beachtung fand die Weiterentwicklung des CCVD-Verfahrens durch Carbon Nanotechnologies Inc (CNI) in Houston, Texas. [Tho01] Bei Temperaturen um 1200°C und Drücken von 10 atm werden Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoffquelle und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Katalysatorprecursor eingesetzt. Durch diesen sogenannten HiPCO-Prozess (High-Pressure Conversion of Carbon Monoxide) können große Mengen an hochreinen SWCNTs hergestellt werden.

Mit deutlich geringeren Temperaturen von 120°C wird hingegen beim PECVD-Verfahren (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) gearbeitet. Hier wird die konventionelle Wärmequelle durch eine Plasmaquelle ersetzt, was den Vorteil hat, dass sich unter hoher elektrischer Spannung ein reaktives Kohlenstoffplasma aus den Edukten bildet. Das PECVD-Verfahren ist insbesondere für die Herstellung von ausgerichteten Arrays an CNTs mit definiertem Durchmesser und kontrollierter Länge interessant. [Tho01] Durch die deutlich geringeren Temperaturen, bei denen die CNTs hergestellt werden, ist zudem die Verwendung

von temperaturempfindlichen Substraten möglich, wie sie bspw. bei der Produktion von Displays eingesetzt werden. [Bra09]

Unabhängig vom Herstellungsverfahren fällt ein kohlenstoffhaltiges Produktgemisch an, so dass die CNTs in einer anschließenden Reinigung von den anfallenden Beiprodukten in Form von amorphem Kohlenstoff und Fullerenen sowie den Katalysatorresten getrennt werden müssen. Dabei kann es zu einer Reduzierung der Länge der CNTs sowie der Bildung von Defekten kommen. [Bau02] Die Aufbereitung erfolgt in einem zweistufigen Prozess. Zunächst werden mittels einer Säurebehandlung metallische Metallpartikeln (Katalysatorreste) entfernt. In der zweiten Stufe wird der amorphe Kohlenstoff in einem Oxidationsverfahren (mit HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 und KOH) von den CNTs getrennt. [Bra09] Abhängig von den Verfahrensbedingungen weisen die gereinigten CNTs in der Regel sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf, die in der Lage sind günstige Wechselwirkungen zu polymeren Matrices aufzubauen.

Alle bekannten Methoden zur Herstellung von CNTs führen letztlich zu einer Mischung von CNTs unterschiedlicher Chiralitäten, Durchmesser und Längen sowie variierenden Graden an Defekten und Verunreinigungen. Diese Parameter schwanken signifikant sowohl innerhalb einer einzelnen Rohstoffprobe als auch zwischen unterschiedlichen Batchen oder Proben unterschiedlicher Labore. [Mon06] Unabhängig von den produktionsbedingten Schwankungen der Qualität der CNTs liegen diese im Ausgangszustand als stark verknäuelte und zum Teil kompaktierte Systeme vor. Die Kompaktierung wird bewusst von einigen Herstellern durchgeführt, um den aerodynamischen Durchmesser zu erhöhen und das Risiko der Lungengängigkeit der CNTs zu minimieren.

Insgesamt sind MWCNTs einfacher und kostengünstiger herzustellen als SWCNTs, nicht zuletzt, weil SWCNTs eine größere, teilweise schwer kontrollierbare Typenvielfalt (Durchmesser, Chiralität) zeigen. MWCNTs weisen im Vergleich zu SWCNTs deutlich mehr Defekte auf. Die meisten Anwendungen mit CNTs basieren auf MWCNTs.

3.1.4 Anwendungen mit CNTs

Insbesondere im letzten Jahrzehnt waren CNTs nicht mehr nur Gegenstand der Grundlagenforschung sondern auch von Untersuchungen hinsichtlich innovativer Anwendungen und industrieller Entwicklungen. Die Nutzungsmöglichkeiten reichen von technischen Sensoren oder hochauflösenden Sonden über Anwendungen im elektronischen oder elektrochemischen Bereich bis zu Verbundwerkstoffen und Systemen in der Biomedizintechnik.

Bereits Ende der 90er Jahre haben Unternehmen wie Samsung und Nec Entwicklungen vorgestellt, in denen CNTs in Feldemissionsbildschirmen (FED, Field Emission Display) eingesetzt werden. [Nor99], [Cho99] Das erste farbaktive E-Paper-Display (electrophoretic display, EPD) auf CNT-Basis wurde 2008 ebenfalls von Samsung vorgestellt. [Cle08]

Hochauflösende CNT-Sonden zur Verwendung im Bereich der Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy) werden inzwischen von einer Reihe von Herstellern kommerziell angeboten, wie bspw. Nanoscience Instruments (USA) oder Seiko (Japan). Ihr Gebrauch erlaubt eine im Vergleich zu konventionellen AFM-Sondenspitzen höhere Sensitivität. [Haf01]

Im Bereich der Mikroelektronik sind CNTs auf Grund ihrer geringen Elektronenstreuung und der hohen möglichen Stromdichten attraktiv für den Einsatz in Nanotransistoren [Rin95] oder als metallische Leiterbahnen („Interconnects“) zwischen Komponenten von Nanobauteilen [Die02, DeV13]. Langfristig könnten sie die bisher verwendeten Kupferleitungen ersetzen, die bei fortdauernder Miniaturisierung auf Grund der Hitzeentwicklung bei immer größeren Stromdichten an ihre Grenzen stoßen. Weiterhin können CNTs in Leichtbaugehäusen zur Abschirmung elektromagnetischer Interferenz (EMI) [Pfl08] verwendet werden, als aktive Komponenten in elektronischen Nanoschaltern [Rin95], als Elektronenemissionsquelle [Sem02] oder als „ideale Dioden“ [Lee05]. Anwendungen von CNTs finden sich auch im Bereich der Energiespeicherung. CNTs werden in leistungsstarken Lithium-Ionen-Batterien [Guo11] eingesetzt, in neuartigen Solarzellen [Eik13] und Brennstoffzellen [Lim11] oder sie fungieren als Superkondensatoren [Bau02].

Jüngste Innovationen nutzen CNTs für die Wasseraufbereitung. [Gao11], [Rah12] Aus verwobenen CNTs werden mechanisch und elektrochemisch stabile Gewebe mit kontrollierter nanoskaliger Porosität hergestellt. Die so gewonnenen Wasserfilter entfernen laut Hersteller Seldon Technologies (Connecticut, USA) über 99% der Bakterien, Viren und organischen Verunreinigungen, sind jedoch nur für das U.S. staatliche Militär erhältlich. Werden die CNTs nicht verwoben, sondern ausgerichtet in eine Matrix eingebracht, so kann diese als CNT-basierte Membran wirken. [Hol06] Die offenen CNTs fungieren dabei als Poren, die bei äußerst geringem Fließwiderstand sowohl für Gase als auch für Flüssigkeiten durchlässig sein können.

Auf Grund ihrer hohen Festigkeit und der guten Biokompatibilität sind zahlreiche Anwendungen mit CNTs in der Biomedizintechnik denkbar. So gibt es Versuche, CNTs als künstliche Muskeln einzusetzen [Bau99], [For11], als Drug-Delivery-Systeme [Wu05] oder als Gerüst für neuronale Implantate [Hu04]. Die Modifizierung mit Protein Rezeptoren oder DNA erlaubt außerdem die Verwendung von CNTs als Biosensoren. Abseits der Biomedizintechnik können CNTs als thermische Sensoren [Won03], chemische Sensoren [Smi04] oder mechanische Kraftsensoren [Mir11] eingesetzt werden.

Ein bedeutender Bereich innerhalb der potentiell großen Anwendungsbreite der CNTs sind polymere Nanokomposite. Die Erwartungen gehen davon aus, dass die aktive Nutzung der Kombination aus den herausragenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften der CNTs die Entwicklung einer neuen Generation von Kompositmaterialien ermöglicht. Die Bestrebungen zielen auf die Herstellung elektrisch leitfähiger, bzw. antistatischer Komposite mit hoher mechanischer Verstärkung und verbesserter Verschleißfestigkeit. Zusätzlich wird

auch eine Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit sowie Flammenschutz angestrebt. Die Einsatzmöglichkeiten sind kaum überschaubar, daher seien an dieser Stelle nur einige wenige Beispiele genannt.

Als Füllstoffe in Gas- und Kraftstoffleitungen sowie Filtern im Fahrzeugbau werden CNTs genutzt um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden und dabei gleichzeitig die Barriereigenschaften gegen Kraftstoffdiffusion im Vergleich zu rußgefüllten Kunststoffleitungen zu verbessern. [Bau02] Weiterhin wird durch den Einsatz von Polymer/CNT-Kompositen für Karosserieteile die elektrostatische Lackierung vereinfacht, da die Bauteile nicht mehr mit leitfähigen Primern vorbehandelt werden müssen. [DeV13]

Auf Grund ihrer guten thermischen Stabilität sind CNTs für den Einsatz in feuerhemmenden Verbundwerkstoffen interessant. [McN11] Hier sind sie insbesondere als Ersatz für halogenhaltige feuerhemmende Kunststoffe attraktiv, da diese aus Gründen des Umweltschutzes nur mit Einschränkungen eingesetzt werden dürfen. [DeV13]

Im Sportartikelbereich werden CNTs seit einigen Jahren erfolgreich zur mechanischen Verstärkung von Kunststoffen eingesetzt. In Tennisschlägern von Marker Völkl (International) GmbH (Deutschland) tragen CNTs zur Optimierung der Dämpfungseigenschaften bei, Baseballschläger von Easton Baseball/Softball Inc. (Kalifornien, USA) zeigen durch den Einsatz von CNTs bessere Schlageigenschaften und der Fahrradhersteller BMC Switzerland AG (Schweiz) nutzt CNTs in seinen Fahrradrahmen zur Versteifung bei gleichzeitiger Reduzierung des Gewichts. [Suh05]

Komposite auf CNT-Basis sollen die exzellenten Eigenschaften einzelner Nanotubes soweit wie möglich widerspiegeln. Während im Bereich elektrisch leitfähiger Komposite im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen Durchbrüche erzielt werden konnten, ist dies im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften noch nicht im gewünschten Maße gelungen. Die Fragestellungen richten sich dabei hauptsächlich an die Matrixanbindung und das Dispergieren der CNTs.

3.2 Dispergieren von CNTs

Beim Herstellen von polymeren Nanokompositen kommt es primär auf eine möglichst gute Dispersion („Vereinzelung“) der CNTs an, da hierdurch eine hohe Kontaktfläche mit der polymeren Matrix erreicht wird. Prinzipiell entspricht der Grad der Dispersion der Bilanz gegensätzlicher Wechselwirkungen. Auf der einen Seite steht die Kohäsionskraft (F_k) der Partikeln, die sich vereinfacht als Produkt der Wechselwirkungskraft (H_k) und der Anzahl der Partikelkontakte (v_k) in einem Agglomerat beschreiben lässt (Glg. 3-1). Auf der anderen Seite ist die hydrodynamische Kraft (F_h), die das Agglomerat abbaut und sich zusammensetzt aus der relativen Kohäsionskraft c , der Viskosität der Polymermatrix η , der Größe des Agglomerates R_a , der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Grenzflächenspannung σ (Glg. 3-2). Die Dispersion des Agglomerates findet statt, wenn $F_h > F_k$ ist. [Lim12]

$$F_k = v_k H_k \quad \text{Glg. 3-1}$$

$$F_h = c \eta \pi R_a^2 \dot{\gamma} / \sigma \quad \text{Glg. 3-2}$$

Auf Grund dieser angenäherten Beschreibung wird die Bedeutung der Interpartikelwechselwirkungen einerseits und der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, sowie der Mischbedingungen andererseits deutlich. Es wird verständlich, dass die vorrangig in „Bündeln“ organisierten SWCNTs kaum eine Chance haben, in einer Polymermatrix dispergiert zu werden, während dieser Prozess bei MWCNTs durchaus wirksam sein kann. Bei SWCNTs führt die Bündelung zu Interpartikelkontakten die praktisch über die gesamte Länge der parallel angeordneten Röhren reichen. Selbst bei schwachen $\pi - \pi$ Wechselwirkungen summiert sich die Kohäsionskraft F_k zu einem Niveau, das in einem Mischprozess die hydrodynamische Kraft F_h der Matrix um ein Vielfaches übersteigt. [Hua11] Im Gegensatz haben auch stark verknäuelte MWCNTs vergleichsweise wenig Kontaktstellen, was bei gleicher Wechselwirkungskraft pro Kontaktstelle zu einer insgesamt niedrigeren Kohäsionskraft und einer besseren Dispersion der MWCNTs führt. Neben der Kompaktierung und dem Röhrendurchmesser (bzw. der Durchmesser-Verteilung) haben auch die Oberflächenaktivität und die Funktionalisierung eine Bedeutung für die Dispersion.

3.2.1 Funktionalisieren der CNTs

Aus technischer Sicht bildet die Füllstoff/Matrix-Grenzschicht die Fläche, über die mechanische Beanspruchungen innerhalb des Komposits übertragen werden. Die Kräfteverteilung wird also letztlich durch die Adhäsion zwischen CNTs und Matrix ermöglicht. Dieser Prozess wird von der Oberflächenaktivität der CNTs wie auch von der Art des Polymeren bestimmt. Auf Grund ihrer Aromatenstruktur sind CNTs chemisch stabil, so dass sie ohne Funktionalisierung hauptsächlich über van-der-Waals-Kräfte und induzierte Dipol-Kräfte mit der umgebenden Matrix wechselwirken.

Durch das Funktionalisieren der CNTs erhöht sich die Adhäsion und damit die Kräfteübertragung zwischen Nanotube und Polymermatrix. [Ma10] Für das Funktionalisieren von CNTs gibt es grundsätzlich zwei Ansätze, zum einen die chemische und zum anderen die physikalische Funktionalisierung. Beim chemischen Funktionalisieren werden funktionelle Gruppen kovalent an die Enden oder die Seitenwände der CNTs gebunden. Diese funktionellen Gruppen können äußerst reaktiv sein und wiederum mit der Polymermatrix feste kovalente Bindungen eingehen. [Bos10] Auf diese Weise wird die Adhäsion zwischen CNTs und Polymer unterstützt und eine wirksamere Lastverteilung an der Füllstoff/Matrix Grenzschicht ermöglicht. Durch das Funktionalisieren können auch spezifisch wechselwirkende Gruppen auf die Oberfläche der CNTs aufgebracht werden, die durch physikalische Wechselwirkung mit der Matrix die Grenzflächenspannung mindern, bzw. die Adhäsion erhöhen. Allerdings kann das Funktionalisieren bzw. das Modifizieren der Bindung

zwischen Polymer und CNTs auch unerwünschte Effekte haben. So kann bspw. durch das Funktionalisieren die Struktur der CNTs verändert und somit die elektrischen Eigenschaften des Komposits beeinflusst werden. [Pan12]

Im Gegensatz zum chemischen Funktionalisieren, das einen erheblichen Kostenfaktor darstellt, wird das physikalische Funktionalisieren über tensioaktive (amphiphile) Verbindungen erreicht, die für gewöhnlich van der Waals-, π - π -, CH- π - und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Polymermolekülen und der CNT-Oberfläche ausnutzen. [Byr10] Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Struktur der CNTs nicht verändert wird und somit auch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften unverändert bleiben. [Vai06] Auf der anderen Seite ist die Kraftübertragung zwischen CNTs und umhüllenden Polymer auf Grund der schwachen Wechselwirkungen vergleichsweise schlechter. Eine weitere Möglichkeit des physikalischen Funktionalisierens stellt die endohedrale Methode dar. Hierbei werden Atome oder Moleküle in den Hohlraum innerhalb der CNTs eingebracht. Gold, Silber oder Blei sind typische Beispiele. [Geo07]

3.2.2 In der Literatur beschriebene Methoden zum Dispergieren

Zum Dispergieren von CNTs in polymeren Matrices werden unterschiedliche Wege diskutiert. In der Hauptsache zielen die Ansätze auf die Separation der einzelnen Röhren und ihre homogene Verteilung (Distribution) in der Matrix:

- 1) Dispergieren in niedrig viskosen Medien durch Ultraschall [Hil03]
- 2) Dispergieren im Polymer mittels Scherung [Kat09], [Peg08]
- 3) Mahlverfahren [Ali07]
- 4) "in situ" Polymerisation von Monomeren in CNT-Dispersionen [Hwa04], [Zha04]
- 5) Latex Kompoundierung [Reg04], [Duf02]
- 6) Spinn-Verfahren [Sch10], [Baj10]

3.2.2.1 Dispergieren in niedrigviskosen Medien durch Ultraschall

Das Dispergieren von CNTs in niedrig viskosen Medien mittels Ultraschall ist die am häufigsten zu findende Dispergiertechnik. Hierbei werden die CNTs üblicherweise durch Beschallung mit Ultraschall in einem geeigneten Lösungsmittel homogen verteilt. Unter Laborbedingungen können sowohl Ultraschallbäder als auch Ultraschallfinger (Sonikatoren), die direkt in die Suspension getaucht werden, zum Einsatz kommen. Der Ultraschall bewirkt, dass sich die äußeren Nanopartikeln eines Agglomerates oder Röhrenbündels von diesem ablösen. Zur Herstellung von polymeren Nanokompositen erfolgt das Dispergieren der CNTs im Lösungsmittel selbst und die Suspension wird anschließend in das Polymer eingebracht. Durch Ausfällen oder Filmgießen und Verdampfen des Lösungsmittels kann der Komposit erhalten werden. Diese Dispergiertechnik kommt auf Grund des hohen Aufwandes nur im Labormaßstab zum Einsatz. Eine Schwierigkeit dieser Methode liegt zudem in dem Verkürzen und Schädigen der CNTs durch zu starke und/oder zu lange Beschallung. Es bilden sich Defekte auf der CNT-Oberfläche und in extremen Fällen können die einzelnen

Graphenlagen der CNTs vollständig zerstört werden. [Lu96], [Muk02] Sowohl die Defekte auf der CNT-Oberfläche als auch der Abbau der Röhren wirken sich negativ auf die Materialeigenschaften des Komposits aus. [Mon06]

Um große Füllstoffanteile in das Polymer einzubringen und zu dispergieren, können zusätzlich Tenside eingesetzt werden. Da das Tensid im Komposit verbleibt, steht der verbesserten Dispersion der CNTs jedoch eine Verschlechterung des Eigenschaftsprofils des Komposits entgegen. Das Tensid kann sich negativ auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften auswirken und zusätzlich zur Alterung des Polymers beitragen. [Sun04], [Bry05]

3.2.2.2 Dispergieren im Polymer mittels Scherung (Schmelzemischen)

Für das Dispergieren der CNTs im Polymer können unterschiedliche Verarbeitungsmaschinen wie das Dreiwalzwerk [Sey09], [Hol11], das Zweiwalzwerk [End08], der Innenmischer [Lor09] oder der Extruder [Vil08] eingesetzt werden. Sie alle basieren auf dem Prinzip, mit Hilfe einer hohen Scherrate und teilweise auch hohen Temperaturen CNT-Agglomerate und CNT-Bündel aufzubrechen und vereinzelte CNTs in der Polymermatrix zu verteilen. Gleichzeitig ist eine kurze Verweilzeit im Scherfeld von Vorteil, da hierdurch der Abbau der CNTs minimiert werden kann. Im Vergleich zur oben vorgestellten Methode, dem Dispergieren in niedrig viskosen Medien, ist das Dispergieren mittels Scherung zwar weniger effektiv, dafür aber deutlich kompatibler mit den Abläufen in der industriellen Verarbeitung und damit sehr viel anwendungsorientierter. Auf Grund der sich einstellenden hohen Viskositäten bei großen Füllstoffanteilen ist es jedoch auf geringere CNT-Konzentrationen begrenzt.

3.2.2.3 Mahlverfahren

In den Mahlverfahren werden unterschiedliche Medien eingesetzt, um Substanzen in feinstes Pulver zu zermahlen. Durch Kollisionen zwischen den kleinen und sehr harten Mahlmedien treten hohe Druckkräfte auf, wodurch die Größe der zu zermahlenden Partikeln auf bis zu 100 nm reduziert werden kann. [Ma10] Apparaturen hierzu sind bspw. die Kugelmühle [Kra11] oder der Kollergang [Xia04]. Im Hinblick auf das Dispergieren von CNTs ist dieses Verfahren zwar effektiv um Agglomerate aufzubrechen und zu verkleinern, nicht jedoch um einzelne Röhren zu separieren. Es ist damit zu rechnen, dass die CNTs auf Grund der hohen wirkenden Druck- und Scherkräfte stark geschädigt und verkürzt werden.

3.2.2.4 „in situ“ Polymerisation von Monomeren in CNT-Dispersionen

Bei der "in situ" Polymerisation von Monomeren in CNT-Dispersionen werden die CNTs zunächst im Monomer mit oder auch ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels und Ultraschall dispergiert. Das Polymer wird anschließend über Additionspolymerisation oder Kondensationspolymerisation mit Hilfe von Härtungsmitteln polymerisiert. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sich zwischen funktionalisierten CNTs und der Polymermatrix

kovalente Bindungen bilden können, wodurch die mechanischen Eigenschaften des Komposits verbessert werden. [Ma10]

3.2.2.5 Latex-Kompoundierung

Eine innovative Methode zur Herstellung von CNT/Polymer-Kompositen ist das Latex-Kompounding. Bei diesem Verfahren werden die CNTs zunächst mit oder ohne Zuhilfenahme von Tensiden in Wasser dispergiert und die Suspension anschließend einem Latex mit ähnlichem pH-Bereich beigegeben. Über Gefriertrocknung und anschließende Weiterverarbeitung wird die kolloidale CNT/Latex-Suspension in einen CNT/Polymer-Kompound überführt. Vorteil dieser Methode ist, dass die CNTs in nahezu alle Polymere eingebracht werden können, die entweder über Emulsionspolymerisation polymerisiert werden oder aber sich in eine Emulsion überführen lassen. Damit ist auch die Dispersion von CNTs in hochviskosen Medien möglich, was bei den bisher vorgestellten Dispergiermethoden häufig ein Ausschlusskriterium darstellt. [Reg04]

3.2.2.6 Spinn-Verfahren

Ganz neue Wege zum Dispergieren von CNTs in Polymeren wurden in den vergangenen Jahren mit Spinn-Verfahren beschritten. Beim Nassspinnverfahren werden die CNTs zunächst in einer Suspension mit Hilfe eines Tensids vordispergiert. Die CNT-Suspension wird anschließend mit einer Polymerlösung vermischt und über Spindüsen in ein Koagulationsbad eingespritzt. Dabei bilden sich CNT-haltige Polymerfasern, die über einen langsamen Ziehvorgang auf Spulen aufgenommen werden können. [Sch10] Ein alternatives Spinnverfahren stellt das Elektro-Spinning dar. Auch hier wird zunächst eine Spinnlösung aus Polymer und Lösungsmittel hergestellt, in der die CNTs vordispergiert werden. Über eine Kanüle wird die Spinnlösung in ein elektrisches Feld dosiert und beschleunigt, wodurch es zu einer Verstreckung des Polymers kommt. Das Lösungsmittel verdampft und das CNT-haltige Polymer lagert sich als Vlies auf einem Kollektor ab. [Baj10] Der Hauptvorteil der Spinnverfahren liegt in der möglichen Ausrichtung der CNTs in den Polymerfasern.

3.3 CNTs in Thermoplasten und Duroplasten

Auf Grund der sehr geringen Durchmesser der CNTs (1,4 - 50 nm) bei gleichzeitig großer Länge (Mikrometerbereich) ergeben sich Aspektverhältnisse um 1000, so dass schon kleinste Mengen an CNTs genügen (theoretisch 0,05 Vol.%) um in einer Polymermatrix ein perkoliertes Füllstoffnetzwerk zu bilden. [Poe05] Oberhalb der Perkolationsschwelle nehmen sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die mechanische Verstärkung eines Polymerkomposits sprunghaft zu. Bei welchem Füllstoffanteil ein perkoliertes Füllstoffnetzwerk jedoch tatsächlich erreicht wird und inwieweit sich das Eigenschaftsspektrum polymerer Nanokomposite verbessern lässt, hängt wesentlich von dem erhaltenen Aspektverhältnis und dem Reinheitsgrad der CNTs, der Dispersion und der Orientierung in der Matrix sowie der selektiven Adhäsion der Polymerketten auf der Röhrenoberfläche ab. [Bok04]

Erste Untersuchungen zum Einarbeiten von CNTs in polymere Werkstoffe finden sich im Jahr 1994. [Aja94] Im Lichtbogenverfahren hergestellte, mehrwandige CNTs werden zum Teil mittels Ultraschall in Ethanol vordispersiert und in einem Rührprozess mit Hilfe von Rührmagneten in flüssiges Epoxidharz eingebracht. Nach anschließendem Härten zeigen die mikroskopisch untersuchten Proben kaum geschädigte CNTs, so dass die Autoren auf herausragende mechanische Eigenschaften schließen. Seitdem hat es mehr als 2000 Veröffentlichungen zu diesem Thema gegeben; Abb. 3-4 zeigt die Entwicklung bis zum Jahr 2010. Auffällig ist der steile Anstieg zur Jahrtausendwende, der den Beginn der Herstellung von CNTs im Industriemaßstab markiert.

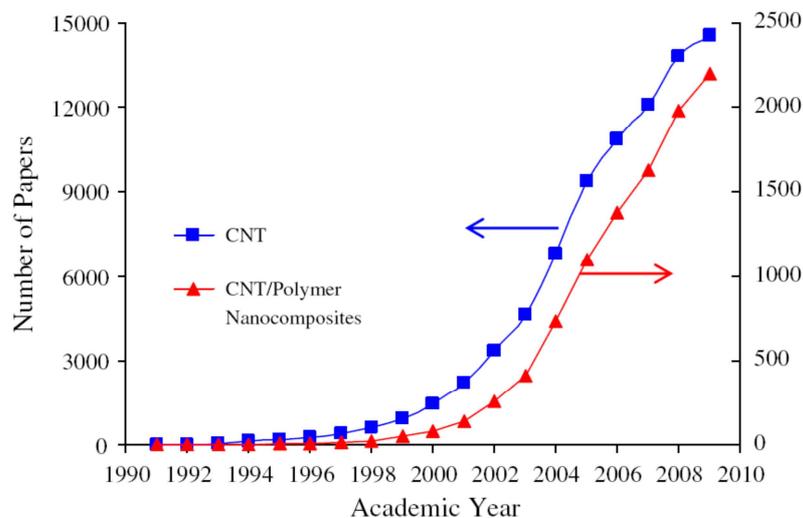


Abb. 3-4: Anzahl veröffentlichter Paper zu den Themen CNT und CNT/Polymer Nanocomposites [Ma10]

Bei den häufig untersuchten CNT-Thermoplast-Kompositen können sowohl mit Masterbatches als auch mit direkt eingearbeiteten CNTs die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Matrix deutlich verbessert werden. [Poe05] Zum Dispergieren der CNTs in Polycarbonat erweist sich der Doppelschneckenextruder als geeignetes Mischaggregat. Bei der Verwendung von Masterbatches in Granulatform (15 wt.% MWCNT in Polycarbonat) ergibt sich eine elektrische Perkolationsschwelle von 1,5 wt.% im späteren Compound. Über das Anpassen der Prozessbedingungen kann die Perkolationsschwelle auf < 1 wt.% MWCNT verschoben werden. Im Fall der direkten Einarbeitung von SWCNTs liegt diese im Bereich unter 0,5 wt.%, bei der Verwendung von MWCNT unter 2 wt.%. In allen Fällen führt das Einbinden der CNTs in die Polycarbonatmatrix zu einer Versteifung des Materials, was sich in einem erhöhten E-Modul und einer höheren Streckspannung äußert. Bei anhaltender mechanischer Bearbeitung kommt es jedoch über den Abbau der mittleren Länge der CNTs zu einer Minderung der mechanischen Verstärkung. [Zha98] Das Ausmaß der Längenreduktion der CNTs durch mechanische Beanspruchung wird in einer Studie zum Einfluss des Kugelmahlens auf die Eigenschaften der CNTs sowie deren Komposite mit Polycarbonat deutlich. [Kra11] So weisen MWCNTs nach einer Bearbeitung von 5 Stunden in einer Kugelmühle noch 54% ihrer Ursprungslänge auf, nach 10 Stunden nur noch 35%. Durch die anschließende Einarbeitung in Polycarbonat mittels eines Zweischnellenextruders

reduziert sich die Länge der CNTs um weitere 50-66%. Entsprechend weisen die Polycarbonatkomposite mit vorbehandelten CNTs höhere Perkolationsschwellen auf, als die Vergleichskomposite mit unbehandelten CNTs.

Die niedrigsten erreichten elektrischen Perkolationsschwellen liegen für das Dispergieren im Doppelschneckenextruder im Bereich der oben genannten 0,5 wt.% für CNTs in Polycarbonat [Poe05] und ebenfalls 0,5 wt.% für CNTs in einem Polylactid [Vil08]. Sowohl der Young Modul als auch die Härte von Polycarbonat-Komponen können mit steigender CNT-Konzentration deutlich erhöht werden. [Nag06] Bei Überschreiten eines kritischen Füllstoffanteils von 1,5 wt.% macht sich jedoch eine steigende Tendenz zur Clusterbildung der im Doppelschneckenextruder hergestellten Polypropylen/MWCNT-Komponen bemerkbar, wodurch sich die Eigenschaftsverbesserungen hinsichtlich des Young Moduls und der Streckgrenze abschwächen. [Gan08] Ein Vergleich von gereinigten und ungereinigten SWCNTs in Polycarbonat ergibt eine höhere Perkolationsschwelle im Falle der gereinigten SWCNTs, was auf das Einbringen zusätzlicher Defekte auf den CNTs im Reinigungsprozess zurückgeführt wird. [Hor04] Eine Studie über die tribologischen Eigenschaften von CNT/Epoxid-Nanokompositen mit CNT-Anteilen bis zu 4 wt.% zeigt neben einem erhöhten Abriebwiderstand eine signifikante Reduzierung des Reibungskoeffizienten. [Don05] Hinsichtlich des Rissweiterwachstums wird eine optimale CNT-Konzentration von 2 wt% MWCNT in Polycarbonat festgestellt. Oberhalb dieser CNT-Konzentration geht der Komposit von einem duktilen Werkstoff zu einem spröden Material über, was sich in einer negativen Entwicklung des Rissweiterwachstums des Komposits bemerkbar macht. [Sat05], [Sat07]

Der Einfluss des Funktionalisierens der CNTs zeigt sich in einer Studie über Komposite aus Polyethylenterephthalat (PET) und teils funktionalisierten MWCNT die mittels in-situ Polymerisation hergestellt werden. Die Werte der Zugfestigkeit und des Moduls steigen im Fall der mit Essigsäure funktionalisierten CNTs mit steigendem CNT-Anteil während sich die Werte der Komposite mit unveränderten CNTs reduzieren. [Jin08] Für die in-situ Polymerisation von Mikropartikeln aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und MWCNTs werden die CNTs zunächst mit Essigsäure funktionalisiert und mittels Ultraschall in Methanol vordispergiert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die CNTs sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren der Mikropartikeln vorliegen. Mit dem CNT-Anteil von 3,7 wt.% wird die elektrische Leitfähigkeit von $6,5 \times 10^{-6}$ S/cm gemessen. [Kwo08]

Eine Gegenüberstellung von trockenem Mischen und vordispergierten MWCNTs in Polypropylen (PP) belegt die positive Wirkung des Vordispergierens für einen höheren Füllstoffanteil. Zum Vordispergieren werden die CNTs bei erhöhter Temperatur unter Rühren und Beaufschlagung von Ultraschall in Meta-Xylol und PP eingebracht und anschließend getrocknet. Die Mischung wird ebenso wie die zum Vergleich unbehandelten CNTs in Anteilen zwischen 0,5 und 5 wt.% mit Polypropylen vermengt und im Einschneckenextruder extrudiert. Mit beiden Methoden können die Dehngrenze, die Härte und der E-Modul erhöht werden, allerdings erweist sich die Lösungsmittelmethode als effektiver um größere Mengen

an CNTs zu dispergieren, da die trocken gemischten Komposites große Agglomerate aufweisen. [Esa10]

Die Möglichkeit der Orientierung von CNTs zeigt sich in einer Studie mit MWCNTs in Polystyrol. Hier wird zunächst ein Anteil von 5 wt.% CNTs mittels Ultraschall in Tetrahydrofuran und Polystyrol vordispersiert und anschließend getrocknet. Die Mischung aus CNTs und Polystyrol wird zur weiteren Dispergierung und Ausrichtung der CNTs in einen Zweischnellenextruder gegeben und durch eine rechteckige Düse extrudiert. Zum Vergleich werden Proben ohne Düse im Extruder gemischt und anschließend bei hoher Temperatur formgepresst. Sowohl die ausgerichteten als auch die regellosen Nanokomposite zeigen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hinsichtlich des Zugmoduls, der Dehngrenze und der Zugfestigkeit, wobei die ausgerichteten CNTs einen wesentlich größeren Sprung im Eigenschaftsprofil der Komposite bewirken. [Tho02] Eine Studie über ebenfalls im Extruder dispergierte MWCNT in Polyethylen bestätigt den positiven Effekt der Ausrichtung von CNTs auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite. Zug-Dehnungsmessungen weisen auf eine stete Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit steigender Anzahl orientierter CNTs hin. [Sul11]

3.4 CNTs in Elastomeren

Im Vergleich zu der Vielzahl an Publikationen über die Wirkung von CNTs auf Thermoplaste, ist der Einsatz von CNTs in Elastomeren bisher wenig ausführlich untersucht worden. Ein Grund sind die im Vergleich zu anderen Füllstoffen hohen Kosten der CNTs, die den Einsatz in der von Rohstoffkosten bestimmten Kautschukindustrie bisher nicht zuließen. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen befassen sich in der Hauptsache mit der elektrischen Leitfähigkeit und dem dynamisch-mechanischen Verstärkungspotential der gefüllten Elastomere. [Ali07], [Bok06] Mit CNT-Konzentrationen bis zu 10 phr kann eine Erhöhung des Moduls sowie der Zugfestigkeit erzielt werden [Bok06], während die Eigenschaften bei höheren Konzentrationen durch den Abbau der CNTs wieder reduziert werden. [Min01], [Tak05] Als Basispolymere kommen in den Studien hauptsächlich Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Silikonkautschuk zum Einsatz, das Verstärkungspotential von CNTs in Fluorkautschuk oder EPDM wird dagegen nur in wenigen Einzelfällen untersucht.

Für die Herstellung von robusten Dichtungen, die hohen Temperaturen und Drücken standhalten und den Anforderungen in der Ölförderung genügen, wird bei der Herstellung von FKM/CNT-Kompositen auf einem Walzwerk eine spezielle Temperaturregelung gefahren. Die Viskosität des Polymers wird zunächst bei hohen Temperaturen erniedrigt. Die MWCNT werden hinzugegeben und die Temperatur im Anschluss an die Inkorporationsphase auf 20°C reduziert um bei hoher Viskosität mit großen Scherkräften zu dispergieren. Die CNT-Anteile werden zwischen 5 und 35 phr variiert. Die Perkolationsschwelle wird mit 9 wt.% CNT angegeben. Die mechanischen Kennwerte steigen bis zu dem CNT-Anteil von 15 phr stetig an, auf 18,4 MPa für den Spannungswert bei 50% Dehnung und auf 24,3 MPa für die

Zugfestigkeit. Eine weitere Erhöhung des CNT-Anteils auf 35 phr führt zu einem gleichbleibenden Spannungswert bei 50% Dehnung und einer leicht reduzierten Zugfestigkeit. [End08] Ebenfalls auf einem Zweiwalzwerk werden FKM/HNBR-Komposite hergestellt, deren Abriebwiderstand durch die Zugabe von 10 phr MWCNT deutlich verbessert werden kann. [Xu09] Reine FKM/CNT-Kompounds (10 phr CNT-Anteil) zeigen gleichfalls einen deutlich höheren Abriebwiderstand als rußgefüllte Kompounds (30 phr N990) bei gleichzeitig deutlich besserer Weiterreißfestigkeit (55,3 kN/m im Fall der CNT-Kompounds und 18,4 kN/m bei den Ruß-Kompounds). [Fau09] Mit der Zugabe von bis zu 4,5 phr MWCNT in FKM und der Verarbeitung auf dem Zweiwalzwerk können Performance-Charakteristika wie die Zugfestigkeit (7 MPa), der Modul und die Weiterreißfestigkeit kontinuierlich verbessert werden. Mit einer Erhöhung der CNT-Konzentration auf 6 phr lässt sich jedoch keine weitere Steigerung der mechanischen Kennwerte erzielen. [Pha09]

Die Kombination von CNTs und EPDM zeigt sich bislang wenig erfolgversprechend. Mit Vinyl-Gruppen funktionalisierte MWCNTs werden in Tetrahydrofuran vordispersiert, unter Rühren mit flüssigem EPDM gemischt und nach anschließender Trocknung vernetzt. Die erzielten Zugfestigkeitswerte liegen mit dem Füllstoffanteil von 0,7 wt.% CNT bei 1,3 MPa mit den funktionalisierten CNTs und bei 0,6 MPa mit den nicht funktionalisierten CNTs. [Zho10] In einer Vergleichsstudie zeigt bereits das ungefüllte Elastomer Zugfestigkeiten von 2,5 MPa. Mit 3 phr vordispersierter MWCNT (in Ethanol mittels Ultraschall) kann die Zugfestigkeit der im Innenmischer hergestellten Kompounds auf 4,5 MPa gesteigert werden. Die Leitfähigkeit liegt bei $3,5 \times 10^{-5}$ S/cm. Durch die zusätzliche Zugabe von 40 phr Ruß lässt sich die Zugfestigkeit auf 17,2 MPa erhöhen, der Leitfähigkeitswert steigt auf 0,21 S/cm. [Lor09] Die Hybridsysteme zeigen hier den größten Verstärkungseffekt.

Die Mehrheit der Publikationen, in denen die Auswirkung von CNTs in Silikonkautschuk beschrieben wird, verwendet funktionalisierte CNTs, die nach ultraschallgestützter Vordispersierung über mechanisches Rühren in die Matrix eingearbeitet werden. [Chu10], [Jia07], [Vas07], [Fro03] Mit Hilfe dieser aufwendigen Vorbehandlungen werden elektrische Perkolationsschwellen zwischen 0,5-3 wt.% CNT erzielt. Mit unbehandelten MWCNTs, die ebenfalls zunächst in einem Lösungsmittel vordispersiert und anschließend unter Rühren mit der Silikonmatrix vermischt werden, können über Filmgießen Komposite mit der Perkolationsschwelle von 0,5 phr erhalten werden. [Bok09] Eine mechanische Verstärkung kann nur im Bereich geringer Dehnbeanspruchung erzielt werden. Die Zugfestigkeitswerte der mit 0,3 bis 1 wt.% SWCNT gefüllten Komposite liegen mit 3,5 MPa auf dem gleichen Niveau wie das ungefüllte Polymer – bei deutlich reduzierter Dehngrenze. Eine Auftragung des Verstärkungsfaktors über der Dehnung verdeutlicht den Bereich der höchsten Verstärkung, der bei einer Dehnbeanspruchung von 12% liegt. [Fro03] In einem Mahlprozess werden MWCNT/Q-Komposite hergestellt, die mit dem Füllstoffanteil von 3,8 wt.% eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit um 65% aufweisen. Die elektrische Perkolationsschwelle liegt mit diesem Verfahren bei knapp über 1 wt.% CNT. Mit dem Füllstoffanteil von 3,8 wt.% CNT beträgt die absolute Leitfähigkeit $3,6 \times 10^{-2}$ S/cm. [Liu04]

Zur Herstellung von Nanokompositen mit CNTs in Naturkautschuk (NR) werden verschiedene Verfahren untersucht. Die Perkolationsschwelle von Kompositen, die über Latex Compounding hergestellt werden, liegt bei der Verwendung von single-wall CNTs bei 1,5 phr. Mit dieser Füllstoffkonzentration werden Zugfestigkeiten von 32,3 MPa und die Bruchdehnung von 1106,1% erzielt. [Ano10] Mit MWCNT liegen die Zugfestigkeiten in einer anderen Studie für NR-L/CNT-Komponde mit dem CNT-Anteil von 1 wt.% bei 4,5 MPa und bei 7,5 MPa mit 7 wt.% CNT. [Ati10] Ein anderes, sehr verbreitetes Verfahren beruht auf der Compoundherstellung über eine Suspension aus NR und CNTs. [Fak06], [Ati07], [Jia09] Die CNTs werden zunächst mit Hilfe eines Dispergiergerätes in einem Lösungsmittel vordispersiert und der NR anschließend unter Zuhilfenahme des Dispergiergerätes in der Suspension gelöst. Das Lösungsmittel wird schließlich verdampft. Die Perkolationsschwelle der Komponde bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel liegt bei 3,8 wt.% CNT. [Bok06] Erwartungsgemäß zeigen die zum Vergleich herangezogenen rußgefüllten Proben mit dieser Füllstoffkonzentration noch keine Leitfähigkeit. Bei den Zug-Dehnungseigenschaften kann für einen CNT-Anteil von 2,4 wt.% ein deutlicher Anstieg der Spannungswerte ausgemacht werden, insbesondere für höhere Füllstoffkonzentrationen können jedoch weder die Zugfestigkeit noch die Dehngrenze durch die CNTs erhöht werden. Ein direkter Vergleich von CNT- und rußgefüllten NR-Kompositen, die jeweils den Füllstoffanteil von 3,9 wt.% aufweisen, zeigt höhere Spannungswerte für die CNT-Proben, jedoch eine schlechtere Zugfestigkeit und Dehngrenze. [Bok06] Hier ist anzumerken, dass das vollständige Verstärkungspotential von Rußen mit dieser geringen Füllstoffkonzentration nicht ausgeschöpft werden kann. Mit dem gleichen Verfahren und zusätzlicher Weiterverarbeitung auf dem Walzwerk wird ein hoher Anteil von 25 phr vorbehandelter MWCNTs in NR eingebracht und mit rußgefüllten Systemen mit dem gleichen Füllstoffanteil verglichen. Hinsichtlich der Zug-Dehnungseigenschaften weisen die CNT- und Rußkomposite vergleichbare Eigenschaften auf, hinsichtlich Rückprallelastizität und Speichermodul können die Werte durch den Einsatz von CNTs verbessert werden. [Sui08] Durch die Verwendung von Cyclohexan anstelle von Toluol können im Lösungsmischverfahren Komposite aus NR und MWCNT mit der Perkolationsschwelle von 1 phr CNT hergestellt werden. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung der Komposite werden mit steigendem CNT-Anteil allmählich reduziert, der Young-Modul erfährt dagegen einen kontinuierlichen, steilen Anstieg. [Bok12]

Der direkte Vergleich von Kompositen, die zum einen über mechanisches Mischen auf dem Walzwerk und zum anderen über Lösungsmischen mit Hilfe eines Magnetrührers in Toluol hergestellt werden, zeigt bessere Compositeigenschaften im Fall der vordispersierten MWCNTs. Es ist jedoch anzumerken, dass auch die Mischungen, die im Lösungsmischverfahren hergestellt werden, eine Weiterverarbeitung auf dem Walzwerk erfahren haben, so dass das Dispergieren, das während des Walzschnittes erfolgt, mit berücksichtigt werden muss. Mit beiden Verfahren wird durch die CNTs die t_{90} -Zeit von anfänglich 5 min (ungefüllte Mischung) auf 2,5 min (5 phr CNTs) reduziert. Die mechanisch gemischten Komposite zeigen mit steigendem CNT-Anteil eine Zunahme der Spannungen bei 100% und 300% Dehnung, jedoch einen Rückgang der Zugfestigkeit von 20 MPa (ungefüllt) auf

12 MPa (5 phr CNT), was von den Autoren der zunehmenden Agglomeratbildung in den Kompositen zugeschrieben wird. Die Zugfestigkeiten der Komposite, die über Lösungsmischen hergestellt werden, liegen mit dem CNT-Anteil von 0,5 phr bei 23 MPa. Mit der Steigerung auf 5 phr CNT fällt der Wert auf 18 MPa und liegt damit wie bei den mechanisch gemischten Kompositen unterhalb der Zugfestigkeit der ungefüllten Komposite. [Ism10] In einer weiterführenden Studie werden von der gleichen Forschungsgruppe die mechanischen Eigenschaften von NR/CNT/Ruß-Hybridsystemen untersucht, die über mechanisches Mischen auf dem Walzwerk erhalten werden. Im Vergleich zur Referenzmischung mit 30 phr Ruß kann der beste Erfolg mit der geringsten Substitution von 0,5 phr Ruß gegen 0,5 phr MWCNT erzielt werden: die Zugfestigkeit steigt von 27,4 MPa auf 29,5 MPa. Mit steigenden CNT-Anteilen sinken die Werte der Zugfestigkeit dagegen wieder. [Ism11]

NR/CNT/Ruß-Hybridsysteme, die im Innenmischer hergestellt und anschließend auf dem Walzwerk weiter verarbeitet werden, zeigen stark anisotrope Effekte, die durch wiederholte Durchgänge durch den Walzenspalt hervorgerufen werden. Der Formfaktor, der das Länge-Seiten-Verhältnis von Füllstoffen beschreibt, wird experimentell auf einen Wert von 52 ermittelt und liegt damit bei etwa einem Drittel des theoretisch errechneten Formfaktors. Die Hybridsysteme, bei denen 5 – 15 phr CNT einem Rußanteil von 50 phr hinzu gegeben werden, zeigen im Vergleich zu den Rußsystemen Spannungswerte bei 50% Dehnung, die mit Werten bis zu 8 MPa teilweise um den Faktor 2,6 erhöht werden können. Eine große Hysterese und starke Wärmebildung auf Grund innerer Reibung zwischen der Matrix und der Oberfläche der CNTs legen dennoch eine schlechte Füllstoff-Matrix-Anbindung nahe. [Cat09]

Durch die Zugabe von 3 phr MWCNT und das Dispergieren im Innenmischer kann die Zugfestigkeit von NR-Kompositen von 12 MPa auf 17 MPa gesteigert werden. Die elektrische Leitfähigkeit liegt für die CNT-gefüllten Compounds bei $5,4 \times 10^{-4}$ S/cm. Das zusätzliche Beifügen von 40 phr Kieselsäure führt zu Zugfestigkeiten von 29 MPa (nur mit Kieselsäure und ohne CNTs: 30 MPa) und der elektrischen Leitfähigkeit von $3,2 \times 10^{-3}$ S/cm. Das Ermüdungsrisswachstum kann für die NR/CNT/Silica-Hybridsysteme leicht reduziert werden. [Lor09] Mit einem hohen Füllstoffanteil von 25 phr gereinigten und funktionalisierten MWCNT, die im Innenmischer in Naturkautschuk eingebracht werden und anschließend einen Verarbeitungsschritt auf dem Walzwerk erfahren, kann im Vergleich zu rußgefüllten Kompositen mit dem gleichen Füllstoffanteil keine Verbesserung der Zugfestigkeit oder der Reißdehnung erzielt werden. Bei beiden Kompositen liegen die Werte bei 24 MPa und 490% Dehnung. Bei etwa gleicher Härte weisen die CNT-Komposite jedoch höhere Werte in der Rückprallelastizität auf. [Sui07] Von NR/CNT-Kompositen, die ausschließlich auf dem Walzwerk hergestellt werden, kann durch die Zugabe von 1 phr funktionalisierter MWCNTs die Zugfestigkeit bei nur geringfügig reduzierter Reißdehnung auf 26 MPa gesteigert werden (ungefüllte NR-Mischung: 21,7 MPa). Die t_{90} -Zeit wird durch die CNT-Zugabe leicht erhöht. [Sha07]

4 Praxisnahe Verarbeitungstechniken zur Compoundherstellung

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes „CarboElast: Elastomere für hochfeste Dichtungen“ sowie innerhalb des DKG-geförderten Projektes „Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNTs) und Eigenschaftsprofil von CNT/Elastomerkompositen“ entstanden. Teile dieser Arbeit sind in den jeweiligen Abschlussberichten veröffentlicht [Sch13a] [Sch13b]. Ziel der Untersuchungen ist es, praxisnahe Verarbeitungstechniken zum Dispergieren von CNTs in rheologisch unterschiedlichen Kautschuken zu finden. Zu diesem Zweck werden Konzentrationsreihen mit CNTs in Naturkautschuk (NR), Silikonkautschuk (Q), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Fluorkautschuk (FKM) hergestellt. Am Beispiel von NR/CNT-Compounds werden zudem Konzentrationsreihen mit unterschiedlichen CNT-Typen miteinander verglichen. Bei den CNTs handelt es sich um die Typen NC7000 und NC3100 des Herstellers Nanocyl s.a. (Belgien) sowie die Baytubes BTC70P und die BTC150HP von Bayer MaterialScience (Deutschland). Für Untersuchungen, die nicht speziell der Betrachtung der Unterschiede zwischen den CNT-Typen gelten, wird stets der Standardtyp NC7000 von Nanocyl verwendet. Eine Beschreibung aller verwendeten CNT-Typen sowie der Kautschuke findet sich in Abschn. 11.1.

Zum Dispergieren der CNTs kommen drei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Der erste Ansatz beruht auf dem Inkorporieren und Dispergieren der CNTs im Innenmischer. Um die benötigten CNT-Mengen und die damit verbundene Staubbelastung gering zu halten, wird ein Laborinnenmischer mit dem Mischkammervolumen von 300 cm^3 gewählt. In der zweiten Variante wird der Laborinnenmischer mit einer anschließenden Weiterverarbeitung des Mischguts auf einem Laborwalzwerk kombiniert. Auf Grund des höheren Dehnströmungsanteils wird hierdurch eine Verbesserung der Dispersion erwartet. Die dritte und neue Verfahrensstrategie setzt sich aus der sehr kurzen Inkorporation der CNTs im Innenmischer und der anschließenden Extrusion durch eine Düse mit der Form eines konischen Schlitzes zusammen. Zum Fördern des Mischguts wird ein Einschneckenextruder verwendet. Dieser entfaltet keinerlei Mischwirkung, so dass das Dispergieren der CNTs im Strömungsfeld der sich überlagernden Scher-/Dehnströmung innerhalb der Düse erfolgt. Als Bewertungskriterien für die Mischungsgüte werden im Wesentlichen die elektrische Leitfähigkeit und das Zug-Dehnungsverhalten der vernetzten Mischungen zu Grunde gelegt.

4.1 Dispergieren im Laborinnenmischer

Der Mischprozess im Innenmischer gliedert sich in mehrere Stufen. Werden Kautschuk und Füllstoff unter erhöhtem Druck und Temperatur zusammengebracht, dringt der Kautschuk unter Verdrängung der Luft in die Leerräume der Agglomerate ein und benetzt die Füllstoffoberfläche. [Roe13] Diese Anfangsphase, die zu einer Energiespitze im Mischdiagramm führt, wird als Inkorporationsphase bezeichnet. Es schließt sich die Dispersionsphase an, in der die Sekundärstruktur des Füllstoffs abgebaut wird. Durch die resultierende Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Kautschuk kommt

es je nach Kautschuk zu einem erneuten Anstieg des Drehmomentes und der Ausbildung eines weiteren Maximums. Die Dispersionsphase überlagert sich mit der Distributionsphase, in der die Agglomerate und Aggregate in der Matrix verteilt werden. Sind schließlich die Agglomerate in Aggregate zerteilt und gleichmäßig in der Matrix verteilt, stellt sich ein konstantes Drehmoment ein. Die fortdauernd eingebrachten Scherkräfte und hohe Temperaturen führen zu einem Abbau des Polymers, so dass der Mischprozess häufig schon früher beendet wird. In der Praxis kommen in der Regel wirtschaftliche Überlegungen hinzu, die einen früheren Abbruch bedingen. [Roe13]

4.1.1 Mischdiagramme

Die Mischdiagramme zeigen den Drehmomentverlauf eines Mischzyklus und spiegeln die Phasen des Mischprozesses - die Füllstoffinkorporation, die Füllstoffdispersion und den Polymerabbau - wieder. Die im Laborinnenmischer mit der konstanten Mischzeit von 20 min hergestellten Mischungen NR/CNT, Q/CNT, EPDM/CNT und FKM/CNT zeigen ähnliche Verläufe, gekennzeichnet durch einen starken Anstieg des Drehmoments in Abhängigkeit des CNT-Anteils. Dieses wird am Beispiel der Konzentrationsreihe Q/CNT beschrieben (Abb. 4-1).

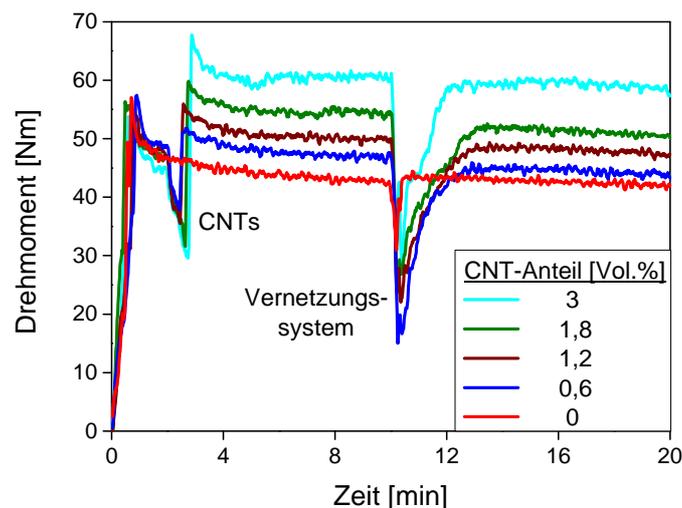


Abb. 4-1: Mischdiagramm CNTs in Silikonkautschuk [Zim11]

Mit der Zugabe des Kautschuks und Absenken des Stempels erfolgt ein steiler Anstieg des Drehmoments bis zu einem ersten Maximum. Die Mischkammer ist zu diesem Zeitpunkt auf Grund der eingeschlossenen Luft und der kalten Mischungsbestandteile stark überfüllt. Mit dem Entweichen der Luft und der zunehmenden Erwärmung des Polymers sinken der Füllgrad und das Drehmoment wieder ab. Nach 2 min wird der Stempel gelüftet und die CNTs werden hinzugegeben. Bemerkenswert ist der darauf folgende starke Anstieg des Drehmoments, der dem CNT-Anteil proportional ist. Die Inkorporationsphase ist vergleichsweise kurz, bei Rußen dauert dieser Prozess auf Grund der höheren Struktur länger. Die zeitverzögert einsetzende Dispersionsphase schließt sich mit einem abflachenden Drehmoment an. Nach der Zugabe des Vernetzungssystems bei der Mischdauer von 10 min stellt sich ein stationärer Endwert ein, der dem CNT-Gehalt wiederum annähernd proportional

ist. Mit 3 Vol.% CNT liegt der mittlere Endwert des Drehmoments ca. 50 % oberhalb des Wertes der ungefüllten Referenzmischung. Bei einigen Polymeren kommt es im Anschluss an die Dispersionsphase zu einem erneuten Absinken des Drehmoments, das durch die abnehmende Viskosität der Mischung infolge des Polymerabbaus begründet ist.

Die Kurvenverläufe der NR/CNT-, EPDM/CNT- und FKM/CNT-Mischungen unterscheiden sich von den in Abb. 4-1 gezeigten in zweierlei Hinsicht. Zum einen ist das Drehmomentmaximum infolge der Zugabe der CNTs unterschiedlich stark ausgeprägt, was auf eine unterschiedlich intensive Füllstoffinkorporation und Dispersion hindeutet. Zum anderen zeigt der sich einstellende Endwert des Drehmoments im stationären Bereich je nach Polymer eine unterschiedlich starke Abhängigkeit von der Konzentration der CNTs. In Abb. 4-2 sind die Drehmomentwerte im stationären Bereich jeweils bezogen auf die ungefüllte Mischung in Abhängigkeit des CNT-Anteils aufgetragen. Die Drehmomentwerte zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit vom CNT-Gehalt. Der größte Anstieg des Drehmoments lässt sich bei Q und NR beobachten, die Werte von FKM und EPDM zeigen einen flacheren Verlauf.

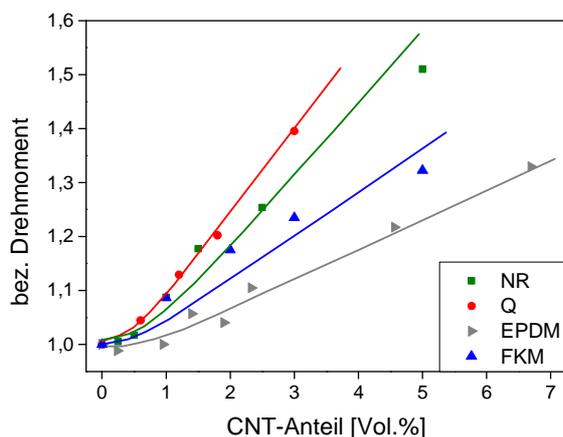


Abb. 4-2: Verlauf des bezogenen Drehmoments in Abhängigkeit der CNT-Konzentration

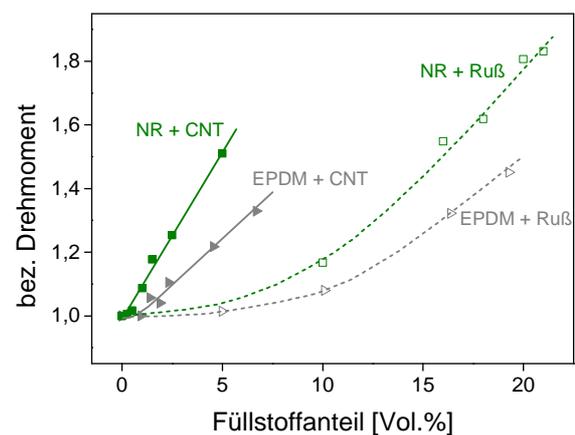


Abb. 4-3: Vergleich der bezogenen Drehmomente der NR/CNT- und EPDM/CNT-Proben mit Ruß-gefüllten Referenzproben

Die höheren Drehmomentwerte bei NR und Q sind ein Hinweis auf eine im Vergleich intensivere Wechselwirkung zwischen Kautschuk und CNTs: werden die Polymerketten fest an der CNT-Oberfläche gebunden, sind sie nicht mehr fließfähig und erhöhen den realen Volumenbruch des Füllstoffs. Die Folge ist ein stärkerer Anstieg der Viskosität und damit verbunden ein höheres erforderliches Drehmoment. Eine weitere Erklärung ist auch die niedrige Viskosität von Silikonkautschuk: Kautschuke mit geringerer Viskosität dringen leichter in das Leervolumen der Füllstoffaggregate ein. Dieser „occluded rubber“ erhöht ebenso wie der in Abschn. 2.3.1 beschriebene bound rubber scheinbar den Füllstoffanteil der Mischung und führt zu einem höheren bezogenen Drehmoment. Definitiv sind die unterschiedlichen Drehmomentwerte ein Hinweis auf eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verträglichkeit, Grenzflächenspannung und Adhäsion zwischen den CNTs und den Polymeren.

Der Vergleich mit dem bezogenen Drehmoment zweier rußgefüllter Proben mit NR (NR/Ruß N330) und EPDM (EPDM/Ruß N550) in Abb. 4-3 verdeutlicht, dass die CNTs ihre Wirkung bei geringen Konzentrationen zwar unterschiedlich stark entfalten, jedoch in ihrer Verstärkung deutlich oberhalb der iso-dimensionalen Ruße liegen. Auch die Kurve der EPDM-Proben, die in Abb. 4-2 verglichen mit den anderen CNT-gefüllten Kautschuken einen flacheren Verlauf zeigt, verläuft deutlich oberhalb der rußgefüllten Referenzprobe. Ein mit CNTs vergleichbares Wertenniveau kann mit dem Füllstoff Ruß erst im Bereich der Perkolationschwelle mit Konzentrationen von 17 - 19 Vol.% erreicht werden. Dieser Unterschied ist eine direkte Folge des Aspektverhältnisses der jeweiligen Füllstoffklasse.

4.1.2 Die während des Mischens eingetragene Energie

Die während des Mischens eingetragene Energie wird berechnet über das Integral der Leistung über der Zeit. Abzüglich der Leerlaufleistung ist sie ein Maß für die über die Rotoren in die Mischung eingebrachte mechanische Arbeit. Bei konstanter Drehzahl kann die eingetragene Energie E aus dem Produkt des Integrals des Drehmomentes τ über der Zeit t und der Drehzahl n berechnet werden (Glg. 4-1).

$$E = n \int_0^t \tau dt \quad \text{Glg. 4-1}$$

Da die Viskosität der Mischung in direkter Weise von der Temperatur abhängig ist und sich bei höheren Drehzahlen höhere Temperaturen mit geringeren Schub- und Zugspannungen ausbilden, sind bei unterschiedlichen Drehzahlen erzielte Mischenergieeinträge hinsichtlich des Verarbeitungsverhaltens sowie der Vulkanisateigenschaften nicht in jedem Fall gleichwertig. [Roe13] Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit Versuchsreihen im Innenmischer mit variierender Drehzahl und Mischzeit durchgeführt, worauf später in Abschn. 6.3 eingegangen wird. Zunächst werden jedoch die Mischenergieeinträge bei konstanter Mischzeit und Drehzahl normiert auf den jeweiligen Mischenergieeintrag der ungefüllten Mischungen betrachtet um den Effekt des Füllstoffs zu verdeutlichen (Abb. 4-4).

Die eingetragene Mischenergie wird mit zunehmendem Anteil an CNTs erhöht, wobei die Steigung von der Art der Kautschukmatrix abhängig ist. Für NR und EPDM steigt der Energieeintrag mit einer höheren Steigung als für Q und FKM. Ein direkter Vergleich mit den bezogenen Mischenergieeinträgen rußgefüllter Mischungen lässt den polymerspezifischen Beitrag dagegen vernachlässigbar erscheinen (Abb. 4-5). Sowohl die Rußmischungen als auch die CNT-Mischungen bilden hinsichtlich des Energieeintrages eine Masterkurve aus, die im Fall der CNT-Mischungen schon bei geringen Füllstoffanteilen steil ansteigt, während die Kurve der Rußmischungen deutlich flacher verläuft. Offensichtlich kommt es durch das Einmischen der CNTs zu einer erheblich stärkeren Viskositätserhöhung, welche den höheren Energieeintrag bedingt.

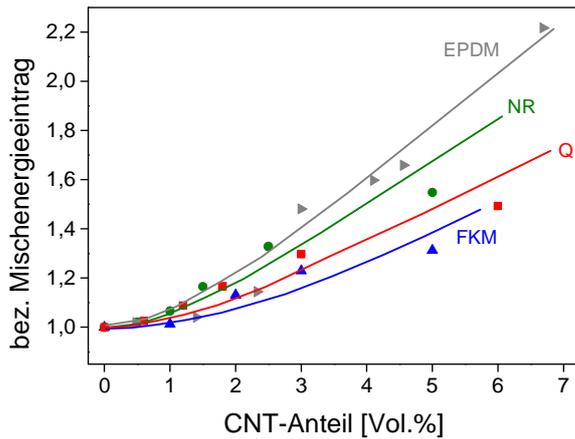


Abb. 4-4: Normierter Mischenergieeintrag im Vergleich der Polymere

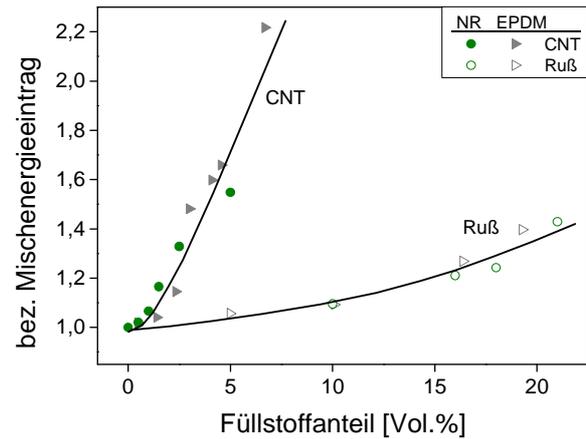


Abb. 4-5: Normierter Mischenergieeintrag im Vergleich der Füllstoffe

4.2 Kombination von Laborinnenmischer und Laborwalzwerk

Der sich einstellende stationäre Endwert des Drehmomentes in den in Abschn. 4.1.1 beschriebenen Mischdiagrammen lässt darauf schließen, dass die Mischung weitestgehend homogenisiert, also „fertiggemischt“ ist. Um festzustellen, ob damit auch der Dispersionsvorgang so weit wie möglich abgeschlossen ist, werden einige der Mischungen im Anschluss an den Mischprozess im Innenmischer zur Weiterverarbeitung auf das Walzwerk gegeben. Der im Walzenspalt erhöhte Dehnströmungsanteil begründet die Hoffnung auf eine weiter verbesserte Dispersion. Variiert werden in diesem Zusammenhang die Drehzahl, die Walzzeit, der Walzenspalt und die Friktion. Die Ergebnisse zu den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des Zug-Dehnungsverhaltens finden sich in Kap. 7.

4.3 Dispergieren durch Extrusion

Die neu entwickelte Mischstrategie setzt sich aus der sehr kurzen Inkorporation der CNTs im Innenmischer und der anschließenden Extrusion durch eine konische Schlitzdüse zusammen. Zur Förderung des Mischguts durch die Düse wird diese über ein Gewinde einem Laboreinschneckenextruder nachgeschaltet. Einschneckenextruder entfalten keinerlei Misch- oder gar Dispergierwirkung, sondern dienen einzig der Förderung. Zum Dispergieren der CNTs wird die Dehnströmung genutzt, die sich in dem verjüngenden Profil der Düse der Scherströmung überlagert.

Strömt ein Medium durch einen Kanal parallelen Wandabstands, so bildet sich idealerweise eine reine Scherströmung aus. In dem konischen Profil einer Düse steigt die Geschwindigkeit entlang der Strömungsrichtung an, wodurch das Mischgut neben der vorhandenen Scherung auch einer Dehnbeanspruchung ausgesetzt ist. Auf Grund von Zugspannungen kommt es im Fall eines Polymers zum Lösen von Verschlaufungen und einem Abgleiten der Polymerketten relativ zueinander. Die Molekülketten ebenso wie anisotrope Füllstoffe wie CNTs erfahren eine Orientierung in Strömungsrichtung.

Durch das Dispergieren im Strömungsfeld der konischen Schlitzdüse soll der Abbau der CNTs möglichst vermieden und das außerordentlich hohe Aspektverhältnis der CNTs erhalten bleiben. Des Weiteren wird eine Ausrichtung der CNTs in Strömungsrichtung angestrebt. Zu diesem Zweck werden drei unterschiedliche Schlitzdüsen entwickelt und getestet. Das Hauptmerkmal liegt jeweils auf dem konischen Schlitz, welcher je nach Düse den Winkel von 8° , 12° oder 15° aufweist. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit den Düsen mit der höchsten (15°) und der geringsten Konizität (8°) erhalten werden. Abb. 4-6 zeigt die unbemaßte Schnittansicht der Düse, die eine Konizität mit dem Winkel von 15° aufweist; die entsprechende Konstruktionszeichnung ist in Abb. 4-7 dargestellt.

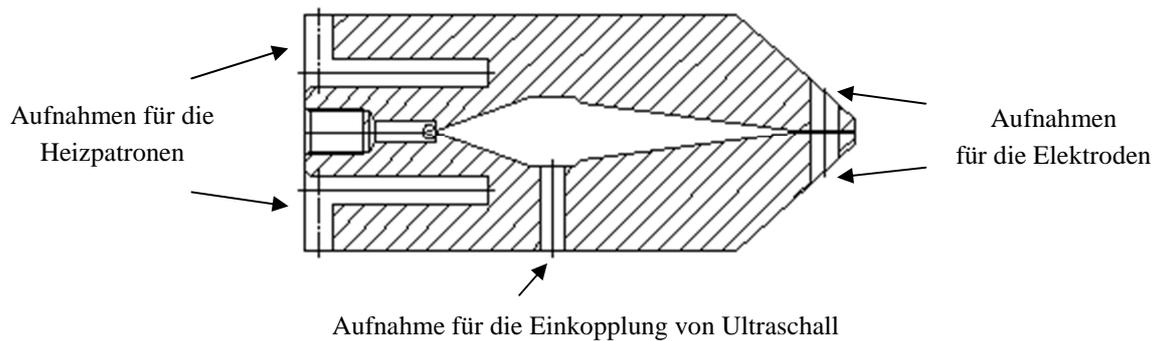


Abb. 4-6: Schnittdarstellung der Düse, Konizität von 15° [Sch13a]

Das Bauteil ist stark durch die vorliegenden technischen Gegebenheiten beeinflusst und orientiert sich an der Bauart bereits vorhandener, paralleler Schlitzdüsen. Der extruderseitige Teil weist eine Gewindebohrung auf, über die das Bauteil mit dem Extruder verbunden werden kann. Der Durchmesser des Eingangskanals zur Düse ist mit 8 mm der Austrittsöffnung des Extruders angepasst. Strömungstechnisch ergeben sich hier zwei Schwierigkeiten. Zum einen ist von diesem Kanaldurchmesser ausgehend keine nennenswerte Querschnittsverjüngung realisierbar, so dass der Strömungskanal notwendigerweise zunächst eine deutliche Querschnittserweiterung erfahren muss. Zum anderen soll die Düse als konische Schlitzdüse ausgeführt werden, um in einem parallelen Auslaufbereich online-Leitfähigkeitsmessungen zu ermöglichen. Diesen Anforderungen wird über zwei auseinander laufende Kanäle und einen abflachenden Mittelsteg Rechnung getragen. Neben der Vermeidung rotierender Totvolumen durch eine plötzliche Querschnittserweiterung erfolgt hierdurch der Übergang von der Runddüse zum eckigen Profil. Diesem Bereich schließt sich ein Abschnitt parallelen Wandabstands an, in dem eine Aufnahme für die Einkopplung von Ultraschall vorgesehen ist. Anschließend folgt der eigentliche Düsenteil, in dem sich der Querschnitt wieder verjüngt und über die sich einstellende, überlagerte Scher-/Dehnströmung die Dispergierwirkung auf das strömende Medium übertragen wird. Der parallele Auslaufbereich mit der Schlitzhöhe von 1 mm sieht Bohrungen für die Aufnahme von Elektroden für online durchführbare, elektrische Leitfähigkeitsmessungen vor. In dieser ersten Sondierung der generellen Eignung der Düse als Dispergieraggregat finden weder die Elektrodenaufnahmen noch die dispersionsunterstützende Maßnahme der Ultraschall-

einkopplung Anwendung. Auf Grund der überzeugenden Ergebnisse wird für weiterführende Studien eine Evaluation dieser Funktionen sehr empfohlen.

Die Dispergierwirkung der Düse ist neben der Steigung auch von der Länge der Verfahrensstrecke abhängig. Um nur einen Parameter zu ändern, wird die Verfahrenslänge für jede Düse konstant gehalten und nur der Winkel variiert. Bedingt wird diese Entscheidung auch durch die technischen Gegebenheiten, die es nicht zulassen, eine deutlich längere Düse zu verwenden. Um dem zu begegnen, werden die Mischungen bis zu dreimal hintereinander durch die jeweilige Düse extrudiert, um entsprechende Verfahrenslängen zu simulieren. Über Heizpatronen sind die Düsen temperierbar.

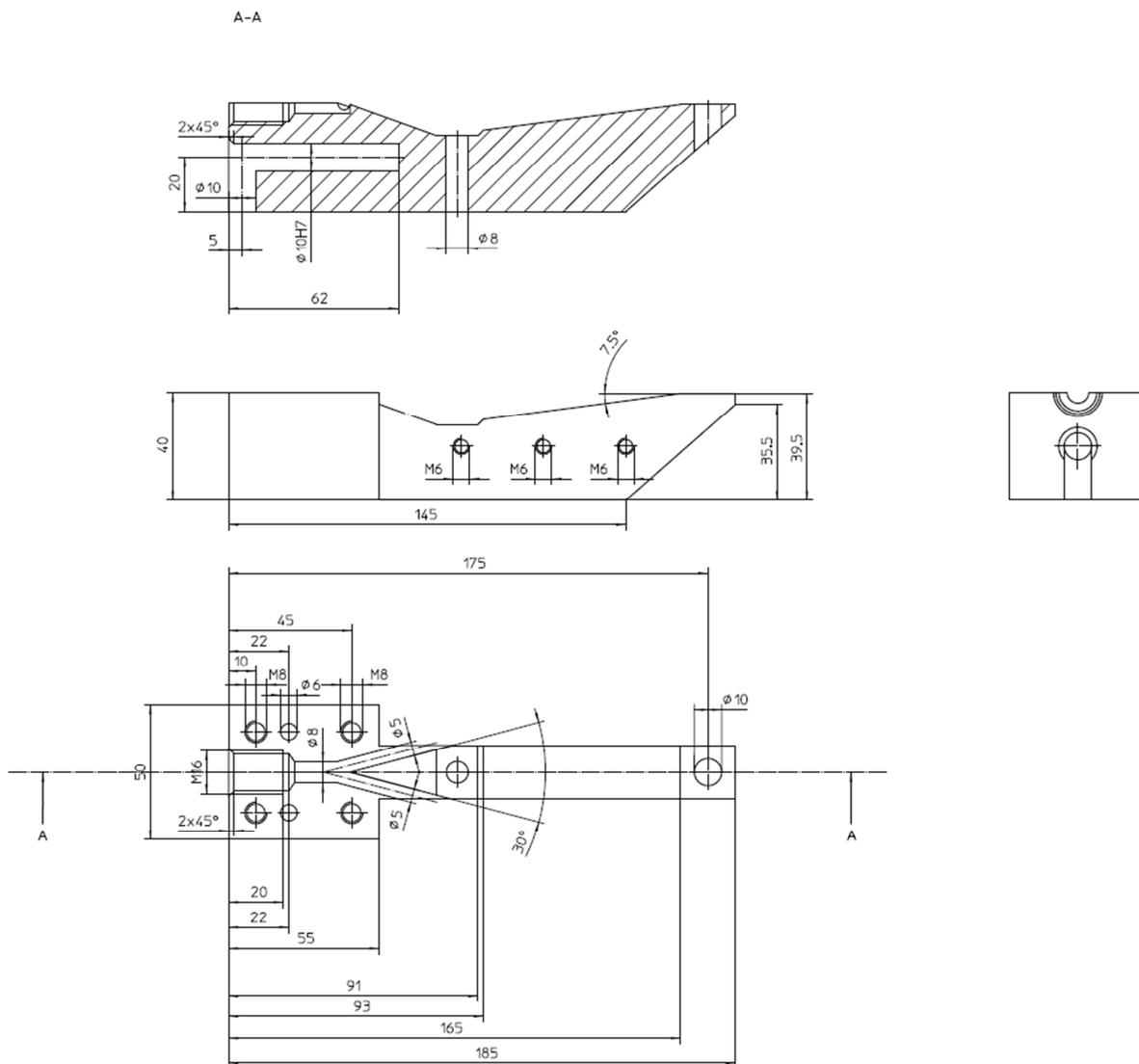


Abb. 4-7: Konstruktionszeichnung der Düse, Konizität mit einem Winkel von 15°

5 Charakterisieren der CNTs und der CNT/Kautschuk-Mischungen

5.1 Morphologie der CNTs

Die eingesetzten CNTs unterscheiden sich nach Angaben der Hersteller hinsichtlich ihrer Durchmesser, ihrer Länge, der Schüttdichte, ihrer Kohlenstoffreinheit sowie der spezifischen Oberfläche. Zur spezifischen Oberfläche werden einzig von Nanocyl Angaben gemacht, wonach die CNTs eine spezifische Oberfläche von 200-300 m²/g aufweisen.

Die Unterschiede in den Schüttdichten sind weniger dem eigentlichen Herstellungsprozess als vielmehr dem anschließenden Kompaktieren des Materials geschuldet. Damit soll dem unklaren toxikologischen Risiko Rechnung getragen und CNTs als Schwebeteilchen in der Arbeitsplatzatmosphäre vermieden werden. Die CNTs von Nanocyl weisen mit 70 kg/m³ eine deutlich geringere Schüttdichte auf als die Baytubes mit 150 kg/m³. Dies deutet auf einen wesentlich höheren Grad der Kompaktierung im Fall der Baytubes hin, was häufig in einer schlechteren Einarbeitung und Dispersion des Füllstoffs resultiert.

Weiterhin zeichnen sich die CNTs durch eine unterschiedlich hohe Kohlenstoffreinheit aus. Nach dem bei der Herstellung der CNTs notwendigen oxidativen Reinigungsprozess verbleibt ein bestimmter Gehalt an Metalloxiden im Produkt. Nanocyl gibt für seine CNTs die Kohlenstoffreinheit von 90% und BMS die Reinheit von 95-99% an. Über die Art der Rückstände werden von den Herstellern keine Angaben gemacht. Eigene Untersuchungen zeigen, dass die metallischen Rückstände der Baytubes zu 73 % aus Co-Oxiden sowie geringen Anteilen an Ni- und Fe-Oxiden bestehen.

Die Morphologie der verwendeten CNTs wird sowohl im Rasterelektronenmikroskop (REM) als auch im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) analysiert. Das REM dient dabei vornehmlich der gröberen Beurteilung, da eine Differenzierung einzelner CNTs auf Grund der nicht ausreichenden Auflösung kaum möglich ist. Vielmehr geben die Aufnahmen im REM einen ersten Hinweis auf die Agglomeratstruktur der CNTs (Abb. 5-1 und Abb. 5-2). Für einen genaueren Vergleich werden die beiden CNT-Typen in einer Suspension im Ultraschallbad dispergiert und nach Verdampfen des Lösungsmittels im TEM analysiert. In den Aufnahmen zeigen sich deutliche Unterschiede in den Durchmessern der CNTs. Die NC3100 (Abb. 5-3) weisen eine relativ enge Durchmesser-Verteilung auf, die BTC70P (Abb. 5-4) zeigen dagegen große Unterschiede in den Durchmessern der einzelnen CNTs. Die Baytubes werden im CVD-Verfahren hergestellt und wie in Abschn. 3.1.3 beschrieben, erwachsen die einzelnen Röhren auf Katalysatorpartikeln. Die Durchmesserunterschiede zwischen den Röhren lassen auf eine breitere Größenverteilung der Katalysatorpartikeln bei der Herstellung schließen.

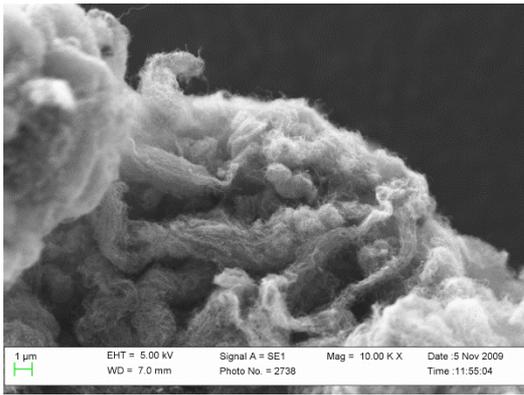


Abb. 5-1: REM-Aufnahme von NC3100 im Lieferzustand

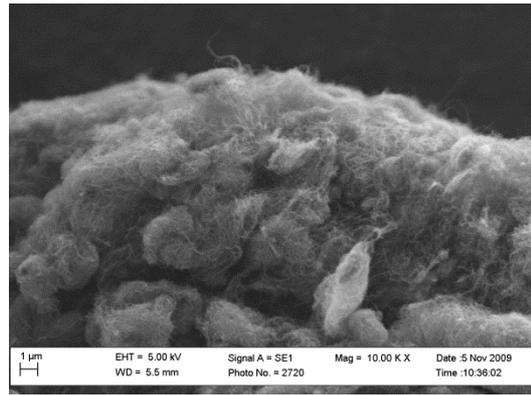


Abb. 5-2: REM-Aufnahme von BTC70P im Lieferzustand

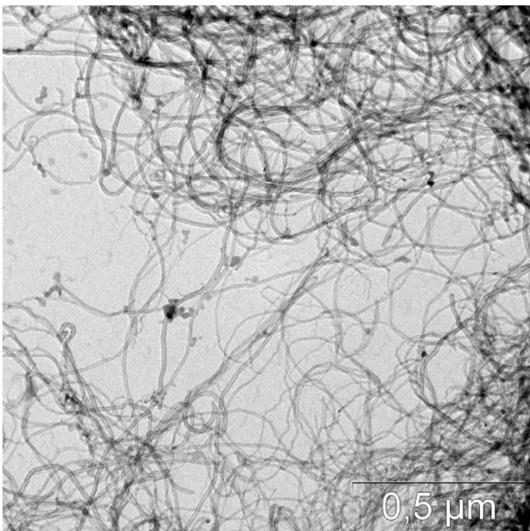


Abb. 5-3: TEM-Aufnahme von NC 3100 [Sch13a]

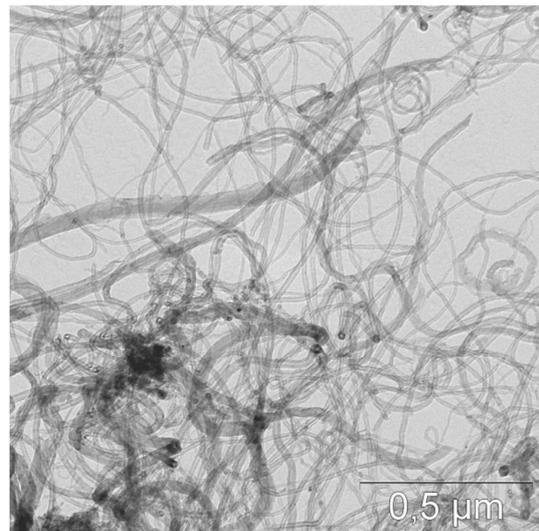


Abb. 5-4: TEM-Aufnahme von BT C70P [Sch13a]

In Abb. 5-5 ist die normierte Verteilungskurve der Durchmesser der CNTs dargestellt, die den ersten Eindruck bestätigt. Während der mittlere Durchmesser der NC3100 bei $9,5 \pm 2,6$ nm liegt, ergibt sich für die BT C70P ein etwa doppelt so großer mittlerer Durchmesser von 18 ± 10 nm. Dies führt dazu, dass die NC3100 bei gleicher Einwaage eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen als die BTC70P. Geeignete Verarbeitungsbedingungen vorausgesetzt, perkolieren die NC3100 daher bei geringeren CNT-Konzentrationen, da pro Volumeneinheit eine größere Anzahl an Röhren vorliegt. Mit diesem Ergebnis können die im Rahmen der Untersuchungen fortdauernd auftretenden Unterschiede zwischen den physikalischen Eigenschaften der Compounds mit CNTs von Nanocyl und den Compounds mit Baytubes erklärt werden.

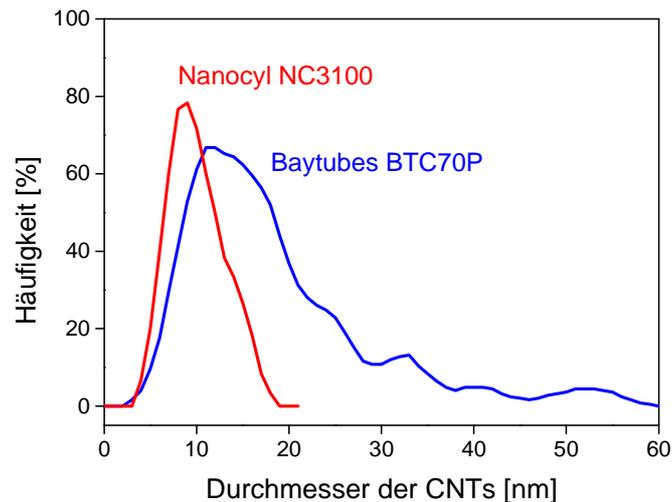


Abb. 5-5: Normierte Verteilungskurven der Durchmesser der NC3100 und der BTC70P [Sch13a]

Neben den unterschiedlichen Durchmessern weisen die untersuchten CNT-Typen vermutlich auch verschiedene Längenverteilungen auf. Diese können jedoch nicht vermessen werden, da es auf Grund der verknäuelten Strukturen kaum möglich ist, Anfang und Ende der einzelnen Röhrcchen auszumachen. Zudem liegen die CNTs nicht zwangsläufig über ihre gesamte Länge parallel zur Bildebene, wodurch sich ein nicht unerheblicher Fehler aufsummiert. Entsprechend der Herstellerangaben liegt die Länge der CNTs im Ursprungszustand im Fall der CNTs von Nanocyl zwischen 0,1 und 10 μm und bei den Baytubes bei $> 1\mu\text{m}$.

5.2 Eigenschaften der unvernetzten Compounds

5.2.1 Rheologische Eigenschaften der Mischungen

Die Viskosität einer Kautschukmischung wird durch das Einarbeiten von CNTs bereits mit geringen Konzentrationen erhöht, was auf das hohe Aspektverhältnis und die große spezifische Oberfläche der CNTs zurückzuführen ist. Das Ausmaß der Viskositätserhöhung ist jedoch stets abhängig von der Art der CNTs, der Makro- und Mikrostruktur der Kautschukmatrix sowie der im Mischprozess erzielten Dispersion der CNTs. Bei einer sehr guten Dispersion wird eine Viskosität erreicht, für die der 4-5 fache Füllstoffanteil an Ruß notwendig ist.

Um den Einfluss der Anfangsviskosität einer Kautschukmatrix auf die Viskositätserhöhung durch die Zugabe von CNTs zu ermitteln, ist der Naturkautschuk im Besonderen geeignet. Durch mechanische Bearbeitung können die Polymerketten verkürzt und damit die Viskosität des Polymers herabgesetzt werden. Auf diese Weise können aus demselben Grundpolymer Kautschuke mit unterschiedlichen Viskositäten gewonnen werden. Der Abbau des Polymers erfolgt in diesem Fall auf einem Walzwerk. Der Abfall der Mooney Viskosität von NR in Abhängigkeit der Walzzeit ist in Abb. 5-6 dargestellt. Bereits nach 15 min reduziert sich die Kautschukviskosität von anfänglichen 73 MU auf 36 MU. Nach 60 min ist die Viskosität auf 17 MU herabgesetzt. Diese beiden mechanisch abgebauten NR werden für die Herstellung

von NR/CNT-Compounds im Innenmischer verwendet und die Änderungen in der Viskosität mit unbehandelten NR/CNT-Mischungen verglichen (Abb. 5-7).

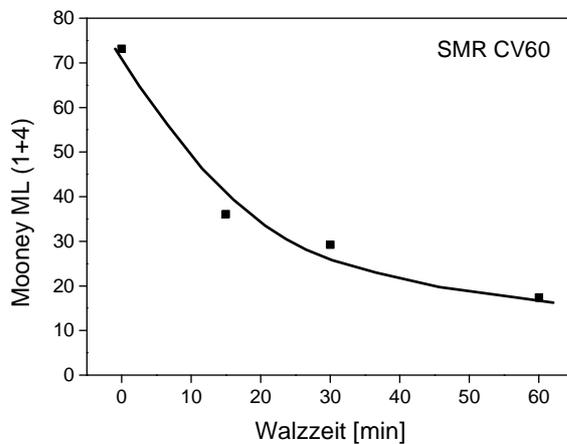


Abb. 5-6: Abnahme der Viskosität von NR in Abhängigkeit der Verarbeitungszeit auf dem Walzwerk

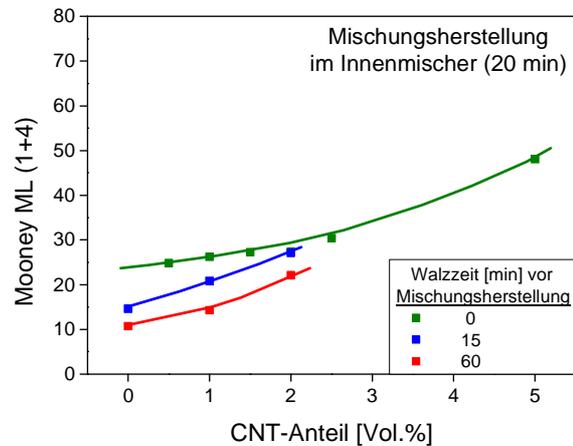


Abb. 5-7: Verlauf der Viskosität bei NR/CNT-Mischungen mit unterschiedlicher Viskosität der Matrix [Sch13a]

Durch die Zugabe von CNTs steigt die Viskosität von niedrigviskosem NR stärker an als von nicht abgebautem NR. Mit dem CNT-Anteil von 2-3 Vol.% nähern sich die Viskositätskurven der Mischungen mit abgebautem NR jedoch dem Viskositätsniveau der höherviskosen NR/CNT-Mischung an. Da in allen Mischungen das gleiche Wechselwirkungspotential vorliegt, wird hierdurch die These bestätigt, dass der CNT-bedingte stärkere Viskositätsanstieg niedrigviskoser Kautschuke auf den höheren Anteil an occluded rubber zurückzuführen ist. Wie sich die niedrige Viskosität, bzw. niedrigere Molmasse auf die Dispersion der CNTs auswirkt, wird später in Abschn. 6.2 gezeigt.

5.2.2 Viskoelastische Eigenschaften der Mischungen

Die viskoelastischen Eigenschaften der CNT-gefüllten Kautschukmischungen werden mit Hilfe eines Schwingungsrheometers bei der Frequenz von 1 Hz sowohl bei konstanter (0,3%) als auch steigender Deformationsamplitude (0,3 bis 400%) analysiert. Um die Wirkung der Polymermatrix auszuschließen und einzig den Effekt der CNTs zu bewerten, werden in Abschn. 5.2.2.2 der bezogene Speichermodul ($G'_{\text{CNT}}/G'_0 = G'_{\text{bez}}$) und der bezogene Verlustmodul ($G''_{\text{CNT}}/G''_0 = G''_{\text{bez}}$) in Abhängigkeit des CNT-Anteils dargestellt.

5.2.2.1 Amplitudenabhängigkeit

Wird im dynamischen Versuch die Deformationsamplitude stetig erhöht, so lässt sich für alle Systeme ein nicht-lineares Verhalten mit einer stetigen Abnahme des Speichermoduls in Abhängigkeit der Deformationsamplitude beobachten. Im Unterschied zu vernetzten Proben ist das nicht-lineare viskoelastische Verhalten von der Kettenlänge und der Langkettenverzweigung bestimmt, die wiederum die Verhakungsdichte in der Schmelze und letztlich die translatorische Verschiebung der Polymerknäuelschwerpunkte beeinflussen. [Sch13b] Mit

Ausnahme der Q-Komposite ergibt sich für alle Proben bei geringen Deformationsamplituden ein Plateauwert, dessen Höhe abhängig von der CNT-Konzentration ist. Die Breite und der Abfall des Plateaus sind durch die Makrostruktur der Polymermatrix bedingt. Bei höheren Amplituden fallen die Werte der CNT-Proben auf das Niveau der ungefüllten Probe ab, was zum einen aus dem Abbau des Verhakungsnetzwerkes der Polymermatrix und zum anderen aus der Zerstörung des Füllstoffnetzwerkes hervorgeht. Auf Grund der geringen Molmasse und der linearen Kettenkonformation des Silikonkautschuks ist die Abnahme des Speichermoduls besonders ausgeprägt. In Abb. 5-8 und Abb. 5-9 sind die amplitudenabhängigen Werte der Speichermoduli der NR/CNT- und der Q/CNT-Systeme dargestellt.

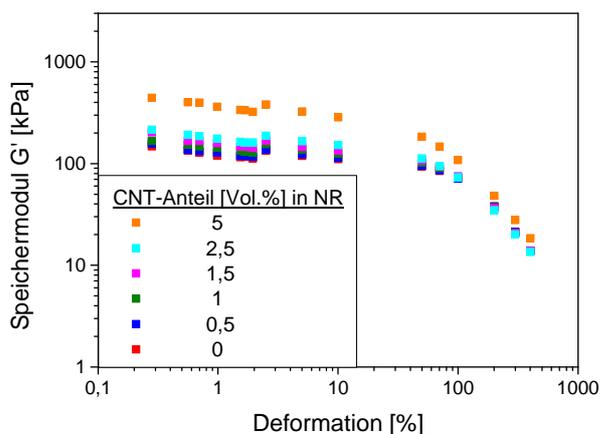


Abb. 5-8: Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls in NR/CNT-Mischungen [Sch13a]

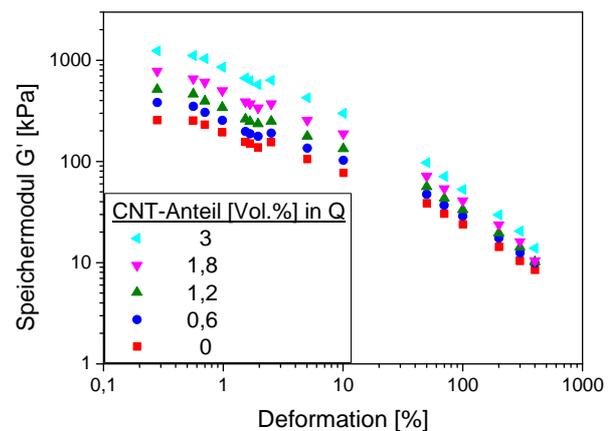


Abb. 5-9: Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls in Q/CNT-Mischungen [Zim11]

Das breite Plateau der NR/CNT-Proben ist der höheren Molmasse und der Langkettenverzweigung des Naturkautschuks geschuldet, wodurch eine ausreichend hohe Verhakungsdichte der Ketten entsteht, die einen geringeren Abfall der Moduli bewirkt. Die Werte der Q/CNT-Proben fallen dagegen unmittelbar ab. Auch auf die Höhe des Plateaus, bzw. auf den Anfangswert bei der Deformationsamplitude von 0,3% wirkt sich der CNT-Anteil unterschiedlich aus: während in der Silikonmatrix bereits 1,2 Vol.% CNT zu einer Verdopplung des Anfangswertes der ungefüllten Probe führen, sind hierfür in Naturkautschuk 5 Vol.% CNT notwendig. Mit 3 Vol.% CNT lässt sich der Anfangswert der Silikonkautschukproben bereits um den Faktor 5 im Vergleich zur ungefüllten Mischung erhöhen. Das lässt auf ein hohes Wechselwirkungspotential zwischen den CNTs und der Silikonkautschukmatrix schließen.

5.2.2.2 Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration

Um den Beitrag des Füllstoffs zum Speichermodul bzw. Verlustmodul zu beschreiben, empfiehlt es sich, die auf die Polymermatrix normierten Moduli zu betrachten. Für alle Systeme lässt sich durch den Einsatz der CNTs ein stetiger Anstieg von G'_{bez} feststellen, dessen Ausprägung je nach Kautschukmatrix unterschiedlich ist. In Q/CNT wird mit 3 Vol.% CNT eine Modulerhöhung um den Faktor 5 registriert, während der Kurvenanstieg der

übrigen Systeme deutlich flacher ist (Abb. 5-10). Für NR/CNT wird G'_{bez} um den Faktor 2,5 erhöht, in EPDM/CNT um den Faktor 2 und in FKM/CNT weist G'_{bez} den 1,8-fachen Wert auf.

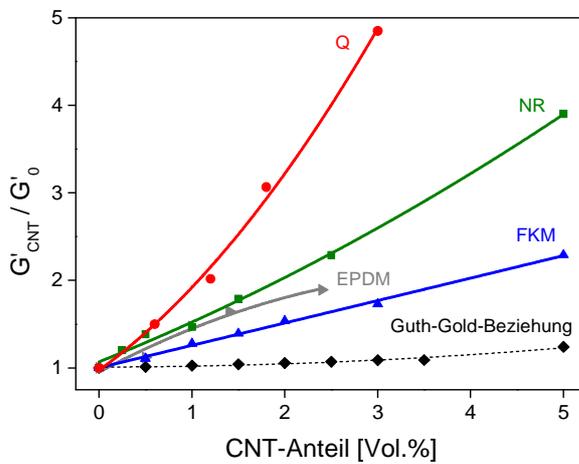


Abb. 5-10: Abhängigkeit des bezogenen Speichermoduls vom Füllstoff-Anteil

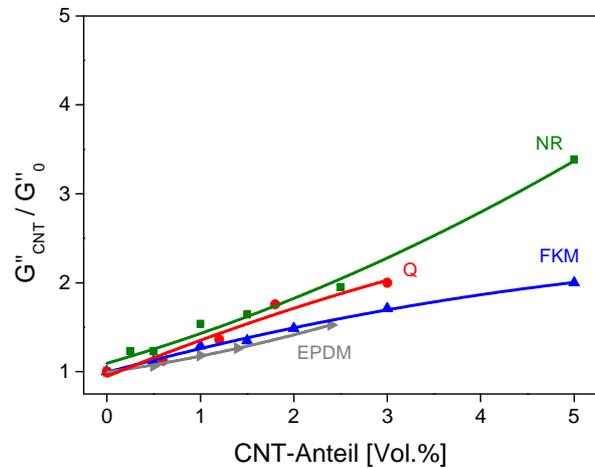


Abb. 5-11: Abhängigkeit des bezogenen Verlustmoduls vom CNT-Anteil

Die starke Erhöhung des Moduls wird der Anisotropie und der Vereinzelung der Röhren in der Matrix zugeordnet. Im Unterschied zu iso-dimensionalen Füllstoffen sind die unidimensionalen Röhren in der Lage, einen höheren Widerstand gegenüber der fließbedingten Deformationen der Schmelze zu leisten. [Sch13b] Wie in Abschn. 2.3.1 beschrieben, lässt sich die Modulerhöhung von nicht-wechselwirkenden Partikeln über ein hydrodynamisches Modell darstellen (Beziehung von Guth und Gold, Glg. 2-6). Der Einfluss des Aspektverhältnisses wird durch den Formfaktor f berücksichtigt. Für Q/CNT wird der Formfaktor von $f \approx 14,7$ erhalten. Bei der Dicke der NC-CNTs von 9 nm (s. Abschn. 5.1) ergibt sich die mittlere Röhrenlänge von ca. 132 nm. Da jedoch nur ein nicht näher bekannter Anteil der CNTs vereinzelt vorliegt, sollte f als effektives Aspektverhältnis gesehen werden. Wesentlich niedriger sind die Formfaktoren in NR/CNT ($f \approx 7,5$), EPDM/CNT ($f \approx 7,4$) und FKM/CNT ($f \approx 4,6$), was ein Hinweis auf eine geringere Dispersion oder einen deutlich stärkeren Abbau der CNTs beim Mischprozess ist. Das Ergebnis zeigt das durch die Anisotropie der CNTs ermöglichte Verstärkungspotential auf. Bereits mit sehr geringen Anteilen werden die viskoelastischen Eigenschaften begünstigt, wie es mit konventionellen Füllstoffen erst mit dem 6 bis 10-fachen Anteil möglich ist.

Auch der Verlustmodul G'' ist durch einen Anstieg als Funktion des CNT-Anteils gekennzeichnet (Abb. 5-11). Bemerkenswert ist die Umkehr der Reihung von Q/CNT und NR/CNT. Während für NR/CNT der bezogene Verlustmodul mit einer leicht geringeren Progression als der bezogene Speichermodul steigt, ist in Q/CNT der Anstieg von G''_{bez} auf etwa die Hälfte reduziert. Dieses Ergebnis wird dahingehend interpretiert, dass durch die bessere Vereinzelung der CNTs weniger Cluster in der Matrix vorliegen und die Reibungsprozesse innerhalb der Cluster zu einer geringeren Energiedissipation führen. Zu dem Effekt kann auch die Polymer-Füllstoff Phasenbindung beitragen, die bei PDMS durch die

unpolaren Methylgruppen, die das Polymerrückgrat abschirmen und im Falle der CNTs durch die energiearmen gekrümmten Graphenschichten mit kleinem Pyramidalwinkel (s. Abschn. 3.1.1) unterstützt wird. [Sch13b] In NR, EPDM und FKM entspricht der durch die CNTs bewirkte Anstieg von G''_{bez} in etwa dem Anstieg von G'_{bez} . Damit ergeben sich für diese Systeme nur geringe Änderungen des Verlustwinkels $\tan \delta$.

5.3 Vernetzung

Mit den hergestellten Konzentrationsreihen wird der Einfluss der CNTs auf das Vernetzungsverhalten der jeweiligen Systeme untersucht. Es zeigt sich, dass der Effekt der CNTs durchaus unterschiedlich sein kann. Im Fall der schwefelvulkanisierten NR/CNT-Kompounds bewirkt die Gegenwart der CNTs eine beträchtliche Verkürzung der Inkubationszeit sowie der gesamten Vernetzungszeit. Des Weiteren wird schon bei geringen CNT-Konzentrationen ein deutlicher Anstieg des Drehmoments registriert (Abb. 5-12).

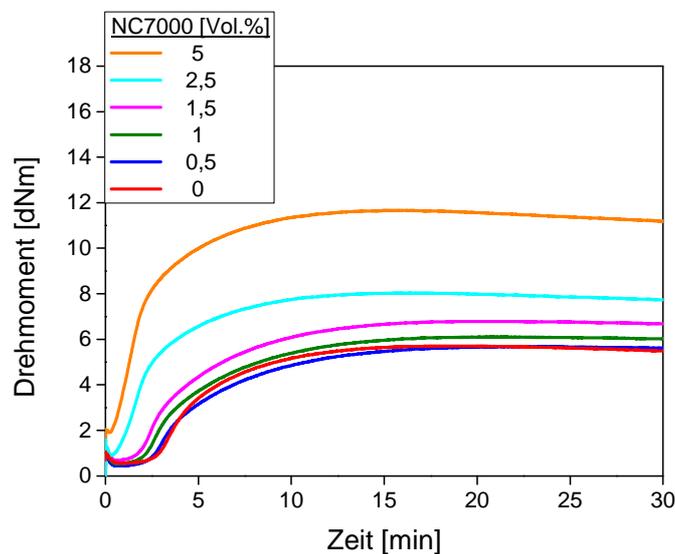


Abb. 5-12: Vernetzungsisothermen der NR/CNT-Mischungen im Vergleich zur ungefüllten NR-Probe

Auf den bisphenolischen Vernetzungsprozess der FKM-Systeme wirken sich die CNTs dagegen in einer entgegengesetzten Weise aus. Durch die Gegenwart der CNTs werden sowohl die Dauer der Inkubationsphase als auch die t_{90} -Zeiten erhöht. Für einen besseren Vergleich der Auswirkung einer steigenden CNT-Konzentration auf den Verlauf der Vulkanisationskinetik der unterschiedlichen Kautschuktypen sind in Abb. 5-13 und Abb. 5-14 die Inkubationszeiten sowie die Dauer der t_{90} -Vernetzungszeit jeweils bezogen auf die Werte der ungefüllten Mischungen einander gegenüber gestellt. In den peroxidisch vernetzten Q- und EPDM-Systemen wirken sich die CNTs kaum auf den Vernetzungsprozess aus. Die t_{90} -Zeiten bleiben annähernd konstant und auch die Inkubationszeit wird nur im Fall der Q/CNT-Systeme geringfügig verkürzt.

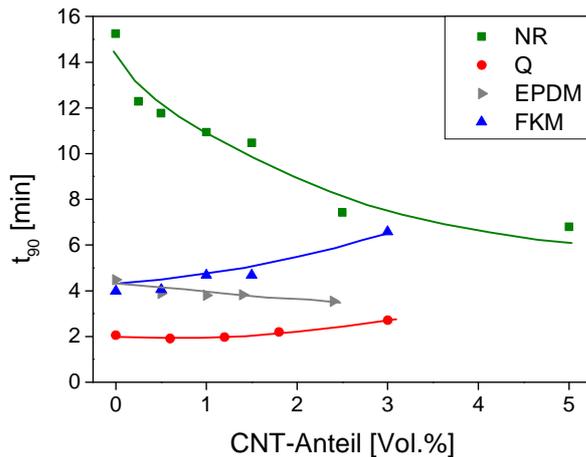


Abb. 5-13: t_{90} -Zeiten der unterschiedlichen Polymer/CNT-Mischungen

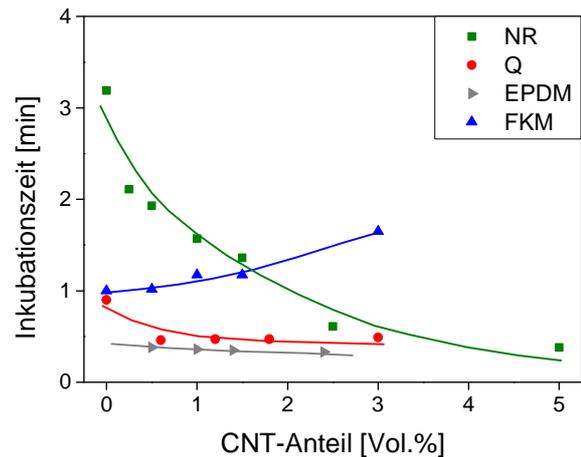


Abb. 5-14: Inkubationszeiten der unterschiedlichen Polymer/CNT-Mischungen

Eine vergleichende polymerübergreifende Zusammenstellung der bezogenen Drehmomentwerte ist in Abb. 5-15 angegeben. Im Einklang mit der in den Mischdiagrammen verdeutlichten Wirkung der CNTs, wird bei allen Vernetzungsisothermen ein Anstieg der maximalen Drehmomentdifferenz beobachtet, der den CNT-bedingten Verstärkungseffekt darstellt. Erneut wird für die Q/CNT-Systeme der höchste und für die EPDM/CNT-Systeme der geringste Verstärkungseffekt erkannt. Im Fall von FKM wird bereits mit 5 Vol.-% CNT das Drehmoment der rußgefüllten Referenzmischung (Füllstoffanteil 31 Vol.-% N990) übertroffen.

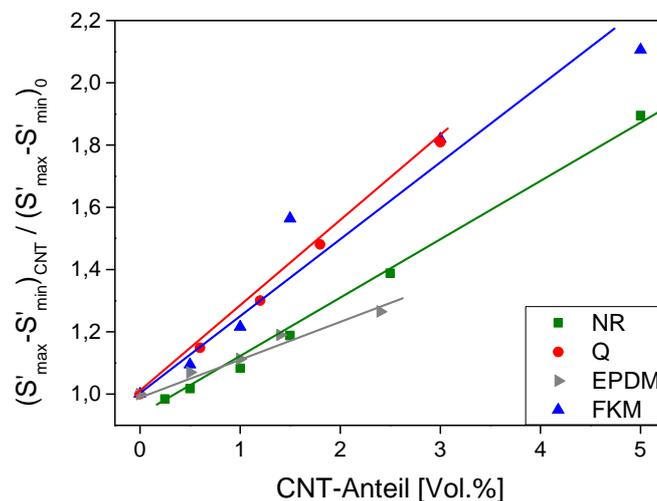


Abb. 5-15: Bezogene maximale Drehmomentdifferenzen der Polymer/CNT-Mischungen

Am Beispiel der NR-Mischungen wird beobachtet, dass durch eine Verlängerung der Mischzeit (Abb. 5-16) oder Änderung der Rotordrehzahl im Innenmischer ebenso wie durch einen zusätzlichen Walzprozess und der Variation der Prozessparameter (Anzahl der Walzendurchläufe bzw. Walzzeit; Verringerung des Walzenspalts und der Walzengeschwindigkeit) keine Änderung der Inkubationszeit und der t_{90} -Zeit erfolgen. Einen

geringfügigen Einfluss hat die Wahl des CNT-Typs. Mit allen vier Typen werden in NR eine Erhöhung des Drehmomentes sowie eine deutliche Verkürzung der Inkubationszeit und der t_{90} -Zeit beobachtet. Dabei wird die Tendenz von NR bei längeren Heizzeiten zum thermischen Abbau des Netzwerkes zu neigen, von den CNT-Typen in unterschiedlicher Weise beeinflusst. Während die Reversionsneigung der ungefüllten NR-Mischung nach der Zugabe von CNTs des Typs BTC150HP erhalten bleibt, wird in Gegenwart von NC7000, NC3100 und BTC70P keine Reversion beobachtet (Abb. 5-17). Damit hängt das Ausmaß dieses Prozesses vom CNT-Typ ab.

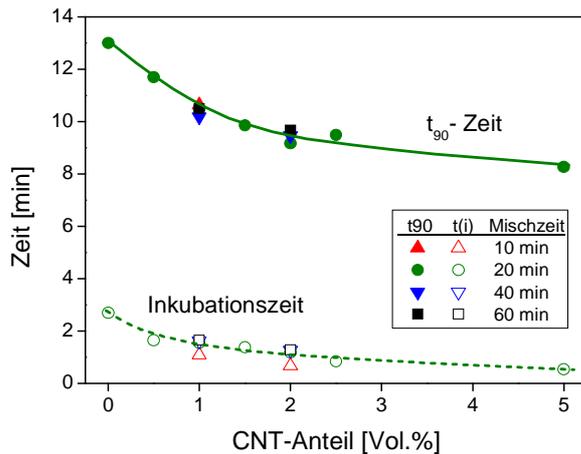


Abb. 5-16: Einfluss der Mischzeit auf die Inkubationszeit und die t_{90} -Zeit [Sch13a]

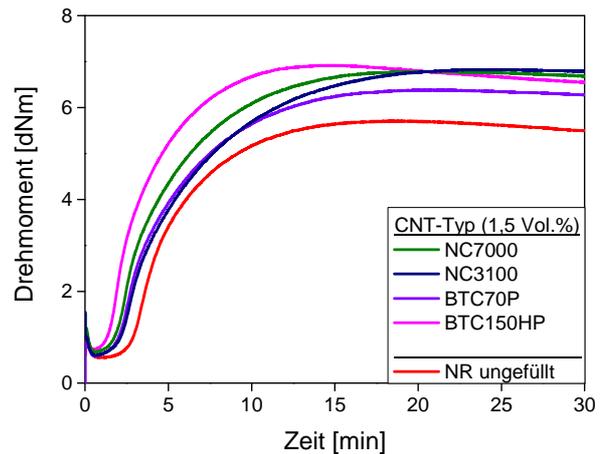


Abb. 5-17: Vulkameterkurven von NR-Mischungen mit unterschiedlichen CNT-Typen [Sch13a]

6 Dispergieren im Innenmischer

Die im Innenmischer hergestellten Komposite zeigen nach der Mischzeit von 20 min vielfach gut vereinzelte CNTs mit nur wenigen verknäuelten Agglomeraten. In der Regel kann ein einheitlicher Interpartikelabstand beobachtet werden. In Abb. 6-1 ist die TEM-Aufnahme eines NR/CNT-Komposits mit dem CNT-Anteil von 1 Vol.% NC7000 dargestellt. Die dunkleren Bereiche zeugen von der leicht welligen Struktur des Ultradünnschnittes und stellen etwas dickere Bereiche der 100 nm hohen Probe dar. Sie sind damit nicht mit Agglomeraten zu verwechseln. Die Länge der CNTs liegt weit unter der vom Hersteller angegebenen Anfangslänge. Dies ist auf den mechanischen Abbau der CNTs durch das Einarbeiten in den viskosen Kautschuk zurückzuführen. Abb. 6-2 zeigt eine TEM-Aufnahme der mit 1,8 Vol.% NC7000 gefüllten Silikonkautschukprobe. Trotz gleicher Auflösung sind die CNTs hier deutlich schwerer auszumachen, es lässt sich jedoch erkennen, dass die CNTs auch hier gut vereinzel vorliegen. Die geringe Zahl an CNTs wird durch den deutlich höheren Anteil an Kieselsäure überlagert, mit der der Kautschuk in nicht näher bekannter Menge vom Hersteller vorgefüllt ist (Einstellung der Härte auf Shore A = 40). Die teils größeren Agglomerate in Abb. 6-2 lassen sich als Kieselsäure identifizieren.

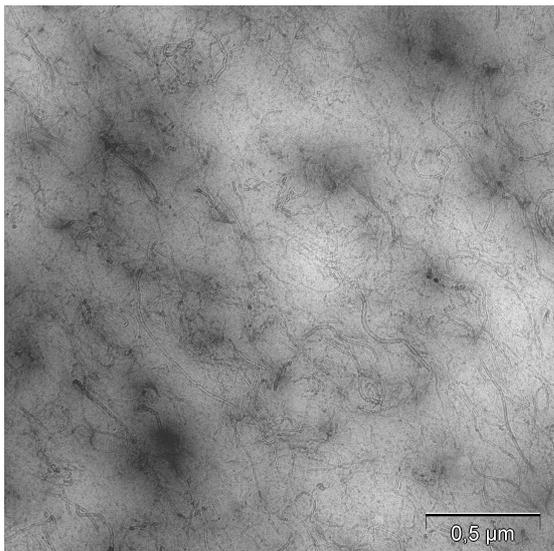


Abb. 6-1: CNTs in NR (1 Vol.% NC7000) [Sch13a]

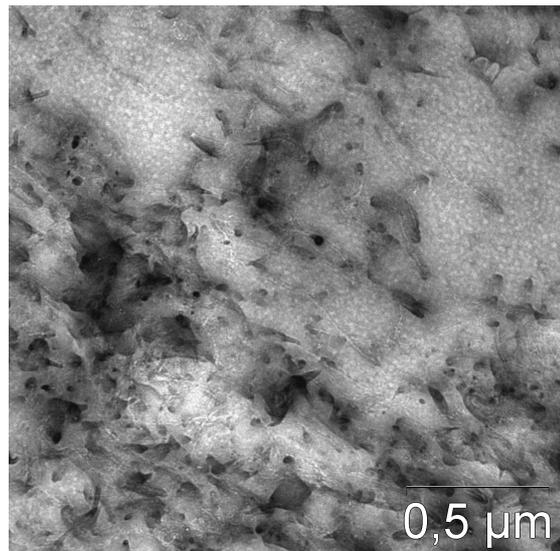


Abb. 6-2: CNTs in Q (1,8 Vol.% NC7000) [Zim11]

6.1 Einfluss des CNT-Typs

Inwieweit sich verschiedene CNT-Typen in ihrem Einfluss auf das Eigenschaftsprofil von Elastomeren unterscheiden, wird am Beispiel von Naturkautschuk untersucht. Zu diesem Zweck werden mit allen vier verwendeten CNT-Typen Konzentrationsreihen hergestellt und die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite analysiert.

6.1.1 Elektrische Eigenschaften

Mit Hilfe der Dielektrischen Breitband Spektroskopie wird die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz ermittelt, um Informationen über die Lage der elektrischen Perkolationschwelle, den Diffusionsmechanismus elektrischer Ladungsträger und das frequenzabhängige Leitfähigkeitsplateau zu erhalten. [Sch13b] Am Beispiel der NR/CNT-Komposite wird das Verhalten der Systeme erläutert (Abb. 6-3). Die in geringen CNT-Konzentrationen gefüllten Komposite weisen eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeitswerte auf. Mit niedrigen Frequenzen werden niedrige Leitfähigkeiten im Bereich der Polymerleitfähigkeit registriert. Mit steigender Wechselstromfrequenz steigt die Leitfähigkeit linear proportional an, was eine normale Diffusion der Ladungsträger darstellt und typisch für ein nicht-perkoliertes System ist. Ab einem kritischen Füllstoffanteil bildet sich bei niedrigen bis mittleren Frequenzen ein Plateau aus, das über einen bestimmten Frequenzbereich eine konstante Leitfähigkeit zeigt. Dem schließt sich im Hochfrequenzbereich ein Abschnitt an, in dem die Leitfähigkeit unterproportional ansteigt, was auf eine anormale Diffusion von Ladungsträgern auf fraktalen Füllstoff-Clustern zurückgeführt wird. [Sch13b] Jede weitere Füllstoffzugabe führt zu einem höheren und breiteren Leitfähigkeitsplateau. Der erforderliche Füllstoffanteil, mit dem sich der erste durchgängige, leitfähige Pfad durch die Matrix ausbildet, stellt die elektrische Perkolationschwelle dar. Im Fall der NR/CNT-Komposite wird bereits mit dem CNT-Anteil von 1,5 Vol.% die Ausbildung eines Plateaus beobachtet. Eine über den gesamten Frequenzbereich konstante Leitfähigkeit ergibt sich mit dem Füllstoffanteil von 5 Vol.% CNT.

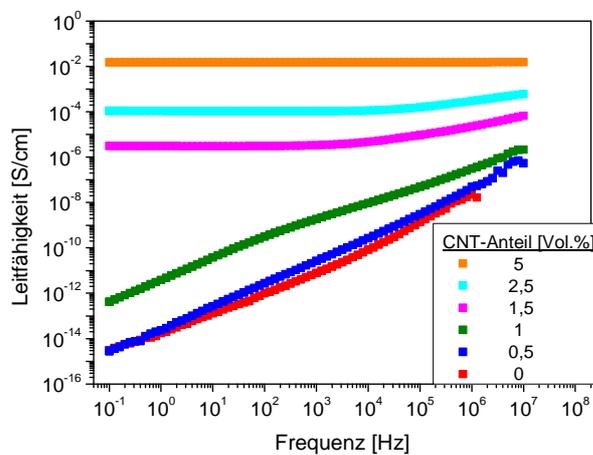


Abb. 6-3: Frequenzabhängige Leitfähigkeit von NR/CNT-Kompositen, 20min Innenmischer [Sch13a]

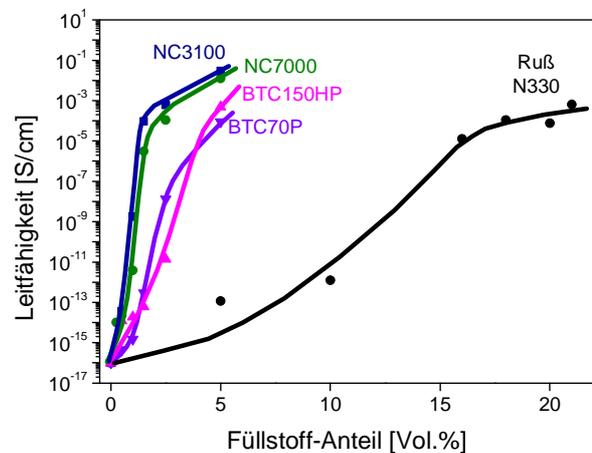


Abb. 6-4: Perkolationsschwellen der CNT-Typen in NR im Vergleich mit Ruß

Entsprechend der Ausführungen in Abschn. 5.1, unterscheiden sich unterschiedliche CNT-Typen bezüglich des mittleren Durchmessers, der Länge und der Oberflächenaktivität. Diese Parameter beeinflussen die Dispersion und damit die elektrische Leitfähigkeit. In Abb. 6-4 sind die Perkolationsschwellen der vier verwendeten CNT-Typen nach gleicher Verarbeitung in Naturkautschuk dargestellt. Die Referenzfrequenz beträgt 1 Hz, da hier auch kleine Leitfähigkeitsplateaus, die die Entstehung eines Füllstoffnetzwerks andeuten, berücksichtigt

werden. Die Perkolationsschwelle entspricht dem Wendepunkt des sprunghaften Anstiegs der Leitfähigkeitswerte. Im Vergleich der unterschiedlichen Kurvenverläufe wird der Einfluss des CNT-Typs auf die Perkolationsschwelle und die erreichte Leitfähigkeit sichtbar. Offenbar können zwei Gruppen unterschieden werden: die NC7000 und NC3100, die Perkolationsschwellen bei Füllstoffvolumenbrüchen von $\phi \approx 0,012$ bzw. $\phi \approx 0,01$ aufweisen sowie die BTC70P und BTC150HP deren Perkolationsschwellen bei $\phi \approx 0,023$ bzw. $\phi \approx 0,03$ liegen. Die Kurvenverläufe der NC-Systeme sind durch einen steilen Anstieg der Leitfähigkeit gekennzeichnet, während die BT-Systeme einen etwas flacheren Verlauf zeigen. Auch bezüglich der erreichten Sättigungsleitfähigkeit liegen die Werte der Komposite mit NC7000 und NC3100 mit gleichem Füllstoffanteil um 1-2 Dekaden oberhalb der Werte der BT-Kompounds.

Es liegt nahe, die unterschiedlichen Leitfähigkeitswerte der CNT-Typen auf die ungleichen Durchmesser zurückzuführen. Mit einem kleineren mittleren Röhrchendurchmesser ergibt sich bei gleicher Einwaage und äquivalenter Dispersion pro Volumeneinheit eine höhere Anzahl einzelner CNTs. Diese weisen ebenfalls auf Grund des kleineren Durchmessers ein höheres Wechselwirkungspotential zur Kautschukmatrix auf. Mit dem mittleren Röhrchendurchmesser kommt auch der Größe der im CVD-Verfahren eingesetzten Katalysatorpartikeln zur Herstellung der CNTs entscheidende Bedeutung für die Eigenschaften des späteren Komposts zu. Daneben wird auch die unterschiedliche Kompaktierung der CNT-Typen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Inwieweit die verschiedenen Leitfähigkeitswerte auf eine unzureichende Dispersion der BT-Systeme zurückzuführen ist, wird weiter unten in Abschn. 7.1 diskutiert. Im Vergleich mit dem konventionellen Füllstoff Ruß N330 überzeugen auch die BT-CNTs: die Leitfähigkeitswerte liegen mit allen CNT-Typen deutlich oberhalb der Werte, wie sie mit dem NR/N330-Kompost zu erreichen sind. Um den gleichen Leitfähigkeitswert wie mit 20 Vol.% Ruß N330 zu erzielen, genügen 1,5 Vol.% NC3100 oder 2,5 Vol.% NC7000 oder 5 Vol.% BTC70P. Dies ist eine direkte Folge des hohen Aspektverhältnisses der CNTs.

6.1.2 Mechanische Eigenschaften

Zum Vergleich der CNT-Typen hinsichtlich ihres Zug-Dehnungs-Verhaltens wird bei gleicher Verarbeitung der CNT-Anteil mit 1,5 Vol.% konstant gehalten. Dieser Füllstoffanteil wird auf Grund seiner Nähe zur Perkolationsschwelle gewählt, da hier die größten Unterschiede in den Eigenschaften zu erwarten sind. Analog zu den Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen sich auch in den Zug-Dehnungskurven die zwei Gruppen der CNTs (Abb. 6-5): die NC-Typen, die durchweg höhere E-Moduli und höhere Spannungswerte aufweisen und die BT-Typen, deren Werte stets darunter liegen. Einzig in der Zugfestigkeit erreichen die BT-CNTs das Niveau der NC-Typen. Angesichts des CNT-Anteils am Gesamtvolumen sind diese Unterschiede zwar gering, jedoch auf Grund der systematischen Reihung der Werte relevant.

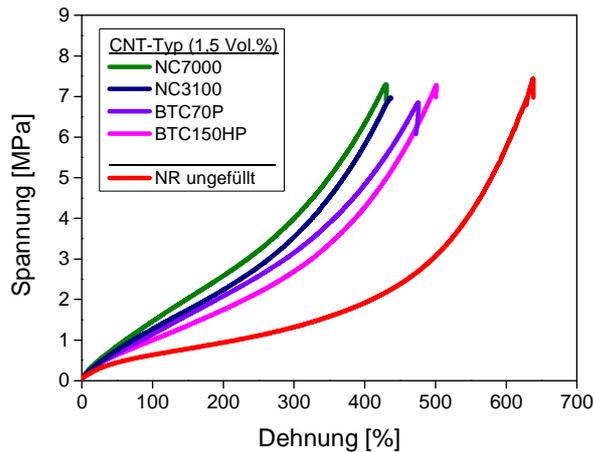


Abb. 6-5: Einfluss des CNT-Typs auf das Zug-Dehnungsverhalten von NR/CNT-Komponds [Sch13a]

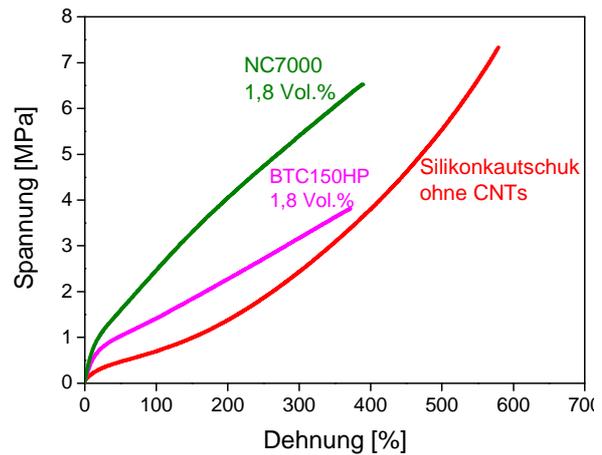


Abb. 6-6: Vergleich von NC7000 und BTC150HP in Silikonkautschuk [Zim11]

In einem anderen Kautschuk sind die Unterschiede zwischen den CNT-Typen deutlicher. Mit 1,8 Vol.% BTC150HP werden die Spannungswerte des reinen Silikonkautschuks um den Faktor 1,5 – 2 erhöht, mit 1,8 Vol.% NC7000 dagegen um den Faktor 4 – 5. Die höheren Spannungswerte der NC-Komponds werden auf die bessere Dispersion der Nanocyl-CNTs zurückgeführt. Auch die Zugfestigkeit des BT-Systems ist deutlich geringer als die des NC-Komponds. Die Reihung der CNT-Typen mit NC7000 als das System mit den höchsten Werten und BTC150HP als das System mit den niedrigsten Werten bleibt auch hier erhalten.

In NR werden die Elastizitätsmoduli der unterschiedlichen CNT-Typen miteinander verglichen (Abb. 6-7). Der Elastizitätsmodul (E-Modul) ist dem Speichermodul proportional und beschreibt die Steifigkeit eines Werkstoffs. Die Änderung in der Steigung der Geraden markiert die mechanische Perkolationsschwelle. Die mechanische Perkolationsschwelle liegt oberhalb der beschriebenen elektrischen Perkolationsschwelle, was jedoch der relativ hohen Ungenauigkeit im mechanischen Experiment durch die nicht ausreichend eng gesetzte Konzentrationsreihe des Füllstoffs geschuldet ist. Bei den NC-CNTs liegt die mechanische Perkolationsschwelle mit 1,2 Vol.% CNT leicht niedriger als bei den BC-CNTs mit 1,4 Vol.%.

Um den Einfluss der CNT-Konzentration für alle CNT-Typen übersichtlich darstellen zu können, sind in Abb. 6-8 die Spannungswerte bei der Dehnung von 100% über dem Füllstoffanteil aufgetragen. Analog zu den elektrischen Eigenschaften werden mit den NC-CNTs die höchsten Spannungswerte erzielt. Dies wird zum einen auf eine bessere Dispergierbarkeit der NC-CNTs zurückgeführt und zum anderen auf die größeren Durchmesser der BT-CNTs, wodurch diese einen insgesamt geringeren Verstärkungseffekt entfalten. Im Vergleich zu der Referenzprobe übertreffen jedoch sowohl die NC- als auch die BT-CNTs im Bereich geringer Füllstoffanteile die mit Ruß N330 erzielbaren Spannungswerte. Um den Spannungswert von 3 MPa zu erreichen, genügen 3 Vol.%

NC7000, 4 Vol.% NC3100 oder 6 Vol.% BTC70P – alternativ sind 20-21 Vol.% N330 erforderlich.

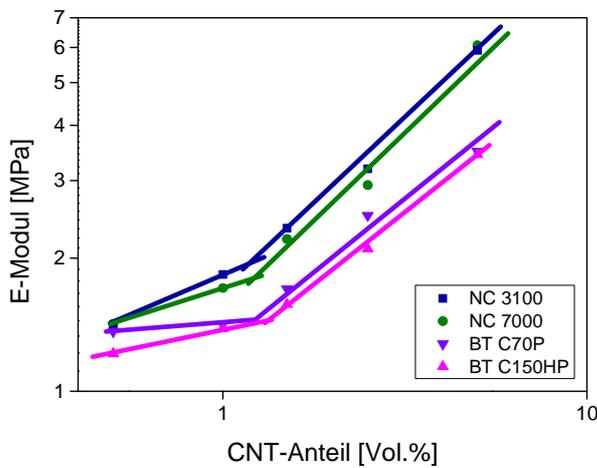


Abb. 6-7: Vergleich der mechanischen Perkolationschwelle der unterschiedlichen CNT-Typen in NR [Sch13a]

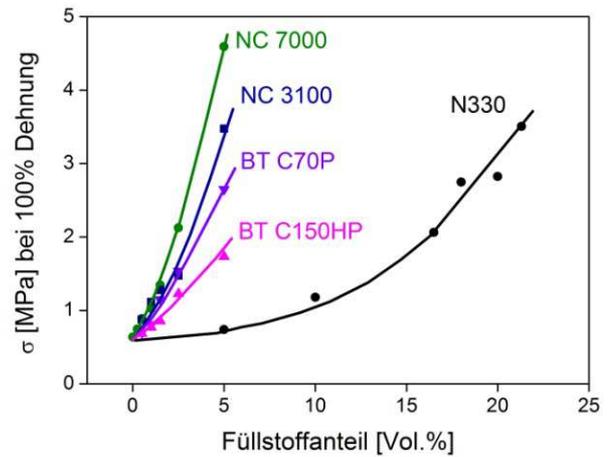


Abb. 6-8: Vergleich der Spannungswerte bei 100% Dehnung von CNTs und Ruß in NR in Abhängigkeit der Konzentration

6.1.3 CNT-Polymer-Wechselwirkung

Um Informationen über den Grad der Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen CNT-Typen und NR zu erlangen, werden Messungen der Gleichgewichtsquellung in Cyclohexan durchgeführt. Polymerketten, die an der Oberfläche der CNTs adsorbiert sind, können bei der Aufnahme von Lösungsmitteln ihre Knäueldurchmesser nicht in dem Maße erhöhen wie dies im ungefüllten Polymer der Fall ist. Als Folge quellen gefüllte Polymernetzwerke umso weniger je stärker die Physisorption der Ketten ist, bzw. je höher der Volumenbruch der gebildeten Polymer-Füllstoff-Grenzschicht ist. Wird der Gleichgewichtsquellgrad der Kautschukphase der gefüllten Systeme in Relation zur ungefüllten Referenzprobe gesetzt und über dem CNT-Anteil aufgetragen, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, wobei die Steigung die Güte der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung beschreibt. [Sch13a] In Abb. 6-9 ist der bezogene Quellgrad in Abhängigkeit des CNT-Typs dargestellt. Die Abweichung von der zu erwartenden Linearität der mit 5 Vol.% CNTs gefüllten Kompositen kann auf die ungenügende Dispersion bei höheren Füllstoffanteilen zurückgeführt werden.

Für alle Systeme wird mit steigendem CNT-Anteil eine signifikante Abnahme des Gleichgewichtsquellgrades beobachtet. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Existenz einer auf der CNT-Oberfläche adsorbierten Grenzschicht, die auf Grund ihrer hohen Segmentdichte eine geringe Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aufweist. Auch in diesem Ergebnis spiegelt sich die Dispersion der CNTs und der dadurch realisierten Kontaktfläche zwischen CNTs und Kautschuk wieder. Die Reihung der CNT-Typen erfolgt in der gleichen Reihenfolge, wie sie auch für die elektrische Perkolationschwelle und den mechanischen Verstärkungsfaktor beobachtet wird: der geringste Quellgrad und damit die stärkste CNT-Polymer-Wechselwirkung ergibt sich für die NC-Typen, während der BC-Typ einen

offensichtlich geringeren Anteil einer fest gebundenen Phasengrenzschicht aufweist. Neben der Dispersion ist dieses Ergebnis ebenfalls maßgeblich auf die unterschiedlichen Durchmesser der CNTs zurückzuführen, da sich für die dünneren NC-CNTs eine größere Kontaktfläche zum Polymer ergibt.

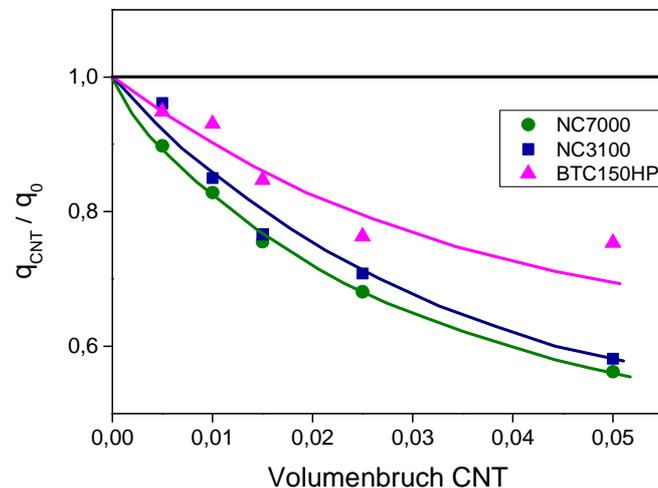


Abb. 6-9: Abnahme des bezogenen Quellgrades von NR/CNT-Komounds in Abhängigkeit des CNT-Typs [Sch13a]

6.2 Einfluss des Polymeren

Das Wechselwirkungspotential zwischen Füllstoff und Kautschuk wirkt sich maßgeblich auf die Ausprägung der Verstärkungswirkung aus. Um die ausgewählten Polymere hinsichtlich ihres Einflusses auf das Verstärkungspotential der CNTs zu bewerten, werden in allen verwendeten Kautschuken Konzentrationsreihen mit dem CNT-Typ NC7000 hergestellt und die Eigenschaften der Komposite analysiert. Der CNT-Typ NC7000 wird auf Grund seines guten Abschneidens im CNT-Vergleich ausgewählt.

6.2.1 Viskosität des Polymers

Wie in Abschn. 5.2.1 beschrieben, werden durch mechanischen Abbau auf dem Walzwerk drei NR Qualitäten hergestellt, die sich in ihrer Viskosität unterscheiden. Auf diese Weise soll analysiert werden, inwieweit die Viskosität bzw. die mittlere Molmasse des Polymers die Dispersion und damit die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Komposits beeinflusst. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergeben einen eindeutigen Trend (Abb. 6-10). Die Perkolationschwelle verschiebt sich mit sinkender Matrixviskosität in Richtung niedrigerer CNT-Konzentrationen. Zusätzlich wird die Leitfähigkeit innerhalb der Perkolationschwelle stärker erhöht. Dies deutet auf eine gesteigerte Anzahl an leitfähigen Interpartikel-Kontakten hin, die möglicherweise eine Folge weniger stark abgebauter CNTs sind. In einer höherviskosen Matrix werden größere Scherkräfte auf den Füllstoff übertragen und dieser entsprechend stärker mechanisch abgebaut. Durch diesen Abbau könnte sowohl die Verschiebung der Perkolationschwelle als auch die geringere Leitfähigkeit des höher

viskosen Komposits bei konstantem CNT-Anteil bedingt sein. Die niedrigere Perkolationsschwelle kann allerdings auch als Hinweis auf eine bessere Dispersion der CNTs gewertet werden, da durch die geringere Viskosität das Eindringen des Polymers in die Agglomerate erleichtert wird, wodurch diese besser dispergiert werden. Möglicherweise begünstigt eine geringe Matrixviskosität auch das Abgleiten der CNTs untereinander und damit das Entknäueln während ein vorzeitiger Bruch der Röhrcen eingeschränkt wird. Die These, dass sich eine geringere Viskosität der Kautschukmatrix positiv auf die elektrischen Eigenschaften der Komposite auswirkt, wird durch die Ergebnisse aus den Testreihen mit Silikonkautschuk unterstützt.

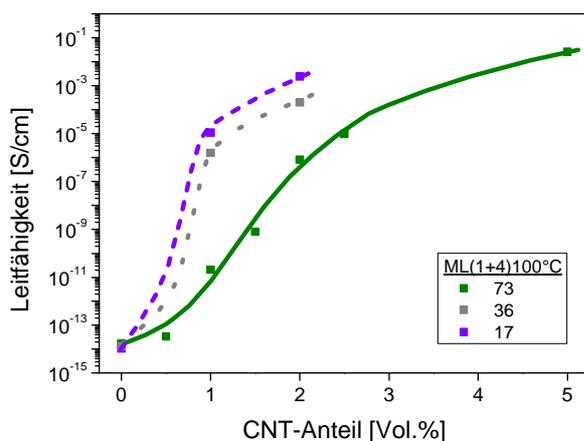


Abb. 6-10: Einfluss der Matrixviskosität auf die Lage der Perkolationsschwelle in NR [Sch13a]

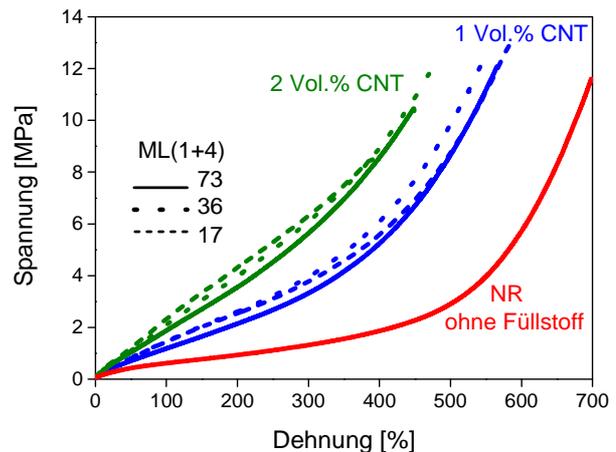


Abb. 6-11: Einfluss der Matrixviskosität auf das Zug-Dehnungsverhalten der NR/CNT-Komposite [Sch13a]

Auf das Zug-Dehnungsverhalten wirkt sich die Variation der Kautschukviskosität dagegen nur geringfügig aus. Die Abweichungen sind unsystematisch und liegen im Bereich der experimentellen Fehler der Messung (Abb. 6-11). Angesichts der positiven Auswirkung der CNTs auf die elektrischen Eigenschaften der NR-Komposite und der vermuteten besseren Dispersion ist eine höhere Verstärkungswirkung zu erwarten. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Naturkautschuk mechanisch abgebaut und die Festigkeitseigenschaften des Polymers damit reduziert werden. Die beobachtete Invarianz kann daher auf die Aufhebung der gegenläufigen Effekte (Polymerabbau versus verbesserte Dispersion) zurückgeführt werden. [Sch13a]

6.2.2 Elektrische Eigenschaften

Bei der Betrachtung der elektrischen Eigenschaften zeigt sich, dass die eingesetzten Kautschuke im ungefüllten Zustand unterschiedliche Leitfähigkeitsniveaus aufweisen. Dies ist im Wesentlichen eine Folge von Verunreinigungen wie Katalysatorresten, die nach der Synthese und der technischen Aufbereitung zurückbleiben sowie von Sekundärprodukten, die bei der Vernetzung entstehen. Auffällig ist die unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der CNT/Polymer-Komposite. Um den Einfluss der CNTs auf die Leitfähigkeit der

Komposite vergleichen zu können, werden im Folgenden die Leitfähigkeitswerte der Komposite mit der Leitfähigkeit des jeweils ungefüllten Kautschuks in Relation gesetzt und die bezogenen Werte über der Füllstoffkonzentration dargestellt (Abb. 6-12).

Die niedrigste elektrische Perkolationschwelle findet sich für NR/CNT mit $\phi \approx 0,011$, gefolgt von FKM/CNT mit $\phi \approx 0,012$ und Q/CNT mit $\phi \approx 0,013$. EPDM/CNT folgt mit $\phi \approx 0,025$. Damit wird deutlich, dass die Dispersion nicht allein von der Viskosität der Kautschukmatrix bestimmt wird, sondern maßgeblich von der Wechselwirkung der Polymersegmente mit den π -Elektronen der CNTs beeinflusst wird. Die drei erstgenannten Komposite zeigen in der Perkolationschwelle einen steilen Anstieg der Leitfähigkeit, der Verlauf von EPDM/CNT ist flacher. Der steile Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit deutet auf die gute Dispergierbarkeit der CNTs hin.

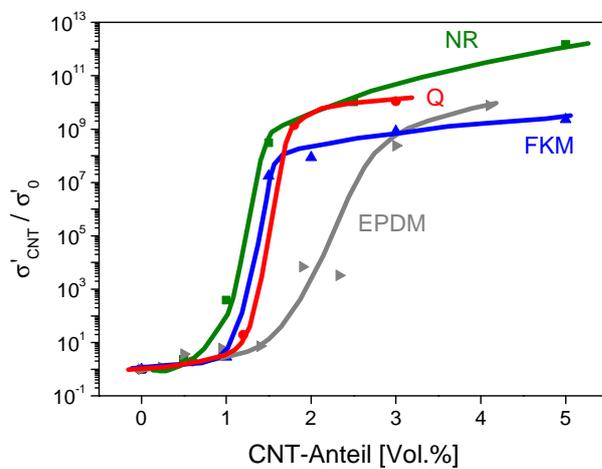


Abb. 6-12: Perkolationschwelle von NC7000 in den unterschiedlichen Polymeren

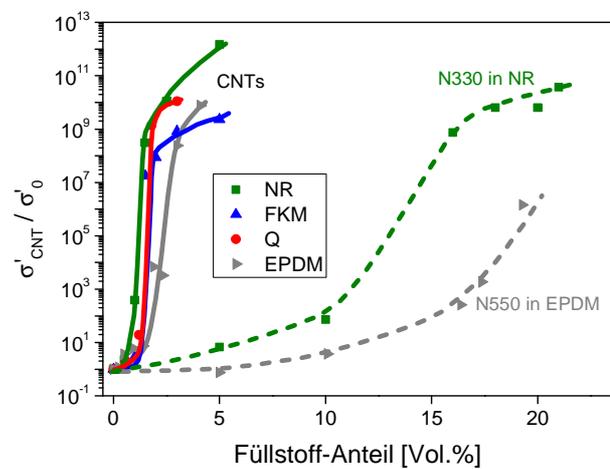


Abb. 6-13: Perkolationschwellen von NC7000 im Vergleich zu den Rußen N330 und N550

Auch die Werte der Sättigungsleitfähigkeit bei konstantem Füllstoffanteil befinden sich auf unterschiedlichen Niveaus, was Unterschiede in der Anzahl der Interpartikelkontakte pro Volumeneinheit vermuten lässt. Erneut stellt NR den höchsten Leitfähigkeitswert. Im Vergleich dazu wird bei EPDM zum Erreichen der gleichen Sättigungsleitfähigkeit mehr als der doppelte Volumenanteil an CNTs benötigt. Auffällig ist die Umkehr in der Reihenfolge der Komposite: FKM/CNT mit der zweitniedrigsten Perkolationschwelle weist die geringste Sättigungsleitfähigkeit auf. Dies wird auf eine schlechtere Dispersion bei höheren Füllstoffanteilen zurückgeführt. Wie in Abschn. 6.2.1 beschrieben, wird die Dispersion durch eine geringe Polymerviskosität begünstigt. Im Fall des hochviskosen FKM wird bereits mit 2 Vol.% CNT eine kritische Füllstoffkonzentration überschritten und eine schlechtere Dispersion der CNTs erhalten. Die durch die hohe Viskosität der Kautschukmatrix induzierten Scherkräfte führen vermehrt zu einem Bruch der Agglomerate und weniger zu einer Separation vollständiger Röhren. Gleichzeitig werden bereits vereinzelt CNTs stärker abgebaut, was insgesamt zu einem Leitfähigkeitsniveau führt, welches unter dem liegt, wie es mit unverkürzten CNTs zu erreichen ist.

Der Vergleich mit Werten in der Literatur zeigt dennoch den Erfolg der Dispergiermethode. Für FKM wird die Perkolationsschwelle von 9 wt.% [End08] angegeben – eine deutliche höhere CNT-Konzentration als die hier erhaltenen 1,2 Vol.% (die Mischungsdichte wird mit $1,8 \text{ g/cm}^3$ angenommen). In Q mit 0,5 – 3 wt.% [Bok09] und NR mit 1 phr [Bok12] liegen die hier erreichten Perkolationsschwellen in einem ähnlich niedrigen Bereich. Die Perkolationsschwellen in der Literatur sind mit aufwendigen Vordispergierungen der CNTs verbunden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die CNTs unbehandelt eingemischt, um eine anwendungsorientierte Methode zum Dispergieren von CNTs zu finden.

Die Erweiterung des Konzentrationsbereiches ermöglicht den direkten Vergleich mit den konventionellen Füllstoffen Ruß N330 in NR und N550 in EPDM (Abb. 6-13). Die Perkolationsschwellen der Ruße liegen mit 14-15 Vol.% für N330 und 17-19 Vol.% für N550 oberhalb der Perkolationsschwelle der CNTs. Die Sättigungsleitfähigkeit ist in NR mit den CNTs höher als mit Ruß. Auch die Leitfähigkeiten der EPDM/CNT-Komposite können gegenüber den EPDM/Ruß-Kompositen deutlich verbessert werden.

6.2.3 Mechanische Eigenschaften

6.2.3.1 Zug-Dehnungsverhalten

Die CNTs wirken sich unterschiedlich auf das Zug-Dehnungsverhalten der verschiedenen Systeme aus, was auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den CNTs und der jeweiligen Kautschukmatrix zurückzuführen ist. Die FKM/CNT-Komposite zeichnen sich durch einen hohen Elastizitätsmodul und die degressive Form der Zug-Dehnungskurven oberhalb der Perkolationsschwelle aus. Auffällig ist, dass bereits mit 3 Vol.% CNT der E-Modul der rußgefüllten Referenzprobe (31 Vol.% N990) übertroffen wird. Die hohen Spannungswerte von über 10 MPa bei 100% Dehnung mit 5 Vol.% CNT können in FKM auch mit hohen Anteilen an Ruß nicht erreicht werden. [Sch13a] Verglichen mit Literaturwerten, in denen mit 4 phr die Zugfestigkeit von 7 MPa erhalten wird, können hier mit der gleichen CNT-Konzentration höhere Zugfestigkeiten von 12 MPa erreicht werden. Auf Grund der geringen Füllbarkeit von FKM werden bisher in der Regel nur inaktive Ruße als Füllstoffe eingesetzt. Hochaktive Ruße haben in FKM schlechte Verarbeitungseigenschaften zur Folge. Die Konzentrationen, mit denen die Mischungen noch verarbeitbar sind, liegen weit unterhalb der Perkolationsschwelle, so dass nur eine geringe Verstärkungswirkung erzielt wird. Mit inaktiven Rußen können zwar Füllstoffkonzentrationen um 30 phr umgesetzt werden, jedoch kann anders als bei aktiven Füllstoffen nur eine hydrodynamische Verstärkung erzielt werden. CNTs bieten in diesem Fall eine echte Alternative. Mit $< 5 \text{ Vol.}\%$ wird eine gut verarbeitbare Mischung erhalten, deren Verstärkungsfaktor von $\sigma_{\text{CNT}} / \sigma_0 \sim 7$ und der Leitfähigkeit von $0,02 \text{ S/cm}$ über dem liegt, was bisher möglich war.

Der Kurvenverlauf der Q/CNT-Systeme (Abb. 6-14) ist ähnlich dem der FKM/CNT-Komposite ebenfalls oberhalb der Perkolationsschwelle degressiv ansteigend mit daraus resultierenden hohen Spannungswerten im Bereich geringer Dehnungen. Jedoch zeigen die

Q/CNT-Systeme insbesondere bei höheren Füllstoffanteilen (3 und 6 Vol.%) eine stärkere Streuung der Messwerte. Zwar könnte dies auch auf die stark zur Agglomeration neigende Kieselsäure zurückzuführen sein. Da jedoch die breite Verteilung der Streuwerte insbesondere oberhalb der Perkolationschwelle vorliegt und die Streuung mit steigendem CNT-Anteil zunimmt, legt dies den Schluss nahe, dass die Dispergierwirkung des Innenmischers bei höheren Füllstoffanteilen für die Vereinzelung der CNTs in Silikonkautschuk nicht ausreichend ist.

Im Gegensatz hierzu zeigen die NR/CNT-Systeme bei geringen bis mittleren Dehnungen einen vergleichsweise flachen Anstieg der Spannungswerte, wie er für konventionell gefüllte Elastomere typisch ist. Erst mit hohen CNT-Anteilen von ca. 5 Vol.%, die deutlich über der Perkolationschwelle liegen, wird auch hier der steile Anstieg der Spannungswerte im Bereich geringer Dehnungen beobachtet. Weiterhin ist anzumerken, dass im Gegensatz zu den anderen untersuchten Systemen die Zugfestigkeit von NR-Komponds mit steigender CNT-Konzentration nicht in jedem Fall erhöht wird. Der Grund für dieses qualitativ unterschiedliche Verhalten ist bisher unklar. [Sch13a]

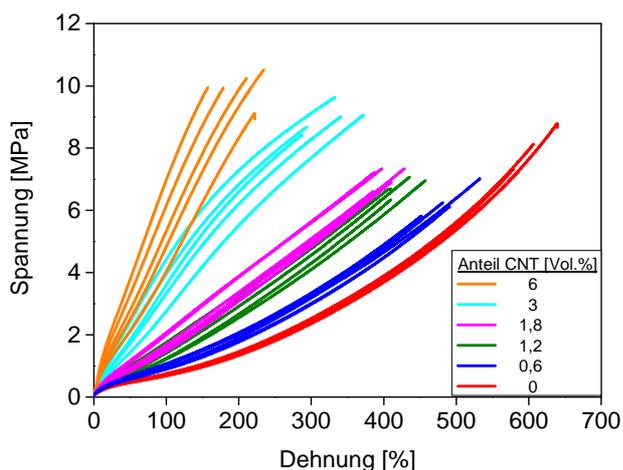


Abb. 6-14: Zug-Dehnungskurven der Q/CNT-Komposite

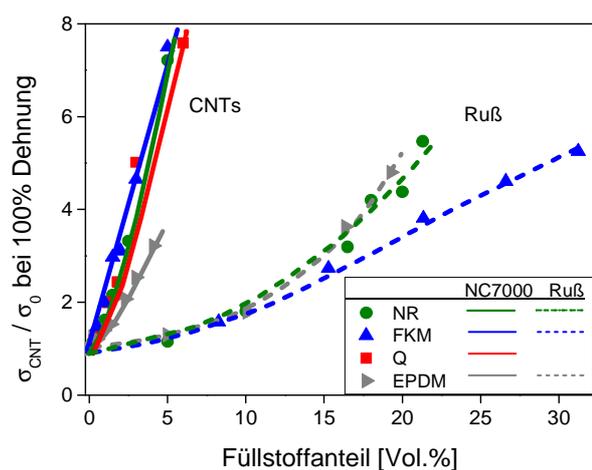


Abb. 6-15: Verstärkungsfaktor von NC7000 in den unterschiedlichen Kautschuken im Vergleich zu Ruß

Um die von den CNTs ausgehende Verstärkungswirkung in den unterschiedlichen Matrices auch quantitativ vergleichen zu können, ist es erforderlich, den Einfluss der jeweiligen Kautschukmatrix abzuziehen. Unter der Annahme, dass die Vernetzung des Polymeren durch den Füllstoff nicht beeinflusst wird, werden die Spannungswerte der CNT-Proben in Relation zu den jeweiligen Spannungswerten der ungefüllten Matrix gesetzt. Die bezogenen Spannungswerte (σ_{CNT}/σ_0) werden bei ausgewählten Dehnungen (hier 100%) als Kriterium für die Verstärkungswirkung gesehen und als Verstärkungsfaktor bezeichnet. In Abb. 6-15 ist der Verstärkungsfaktor von NC7000 in den unterschiedlichen Polymeren in Abhängigkeit des Füllstoffanteils dargestellt. Der Verstärkungsfaktor wird in den Systemen NR, FKM und Q mit zunehmendem CNT-Anteil vergleichbar erhöht, so dass hier von einem ähnlichen Verstärkungsmechanismus ausgegangen werden kann. Bereits mit 3 Vol.% CNTs kann ein

Verstärkungsfaktor von 4-5 erhalten werden. Geringer fallen die Werte für EPDM aus, hier liegt der Verstärkungsfaktor mit gleichem Füllstoffanteil bei 2,5.

Im Vergleich mit rußgefüllten Kompositen wird deutlich, dass dies ebenfalls einen hohen Verstärkungswert darstellt (Abb. 6-15). Mit konventionellen Füllstoffen kann im Bereich geringer Konzentrationen kaum eine Verstärkungswirkung beobachtet werden, da sich diese erst oberhalb der Perkolationsschwelle entfaltet. Mit dem Ruß N330 erfolgt die Perkolation in NR bei ca. 16-18 Vol.% und damit bei wesentlich höheren Dosierungen als mit CNTs. Für eine mit den CNTs vergleichbare Verstärkungswirkung ist demnach die 5-fache Dosierung an Ruß erforderlich. Mit 5 Vol.% kann mit den CNTs der Verstärkungsfaktor >7 erzielt werden, während hierfür theoretisch 24-26 Vol.% Ruß notwendig sind – ein Rußanteil, mit dem die Dispersion problematisch wird. [Sch13a] Aus Diagrammen wie in Abb. 6-15 lässt sich abschätzen, welche Menge an konventionellem Füllstoff, wie bspw. Ruß bei gleichbleibender Verstärkung durch eine bestimmte Menge an CNTs in einer Rezeptur ersetzt werden können. Dieses führt zu der Überlegung, dass der nächstliegende und technisch sinnvolle Einsatz von CNTs in sogenannten Hybridsystemen liegt, die den Synergismus der Verstärkungseffekte von CNTs und Ruß nutzen. Die hierzu erzielten Ergebnisse werden in Kap. 9 diskutiert.

Die mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen ermittelten Verstärkungsfaktoren der CNTs bilden in NR, FKM und Q eine Masterkurve aus (Abb. 6-15). Der Verstärkungsmechanismus ist demnach vor allem durch die Art des Füllstoffs und weniger durch das Polymer geprägt. Es stellt sich die Frage, zu welchen Teilen die Verstärkungswirkung der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs und der Kontaktfläche ψ zwischen Polymer und Füllstoff pro Volumeneinheit zugeschrieben werden kann und welche zusätzliche Rolle das Aspektverhältnis spielt. Für den konstanten Verstärkungsfaktor $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 = 5$ kann die Kontaktfläche zwischen Polymer und Füllstoff pro Volumeneinheit sowohl für das CNT- als auch für das Ruß-System gemäß Glg. 6-1 [Lim12] ermittelt werden.

$$\psi = \phi \delta \text{ SO} \quad \text{Glg. 6-1}$$

Darin beschreibt ϕ den Füllstoffvolumenbruch bei dem gewählten Verstärkungsfaktor. Anhand der für CNTs und Ruß ermittelten spezifischen Oberfläche (CNTs $\text{SO} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$, Ruß N330 $\text{SO} \sim 83 \text{ m}^2/\text{g}$ [Roe13]) und der Dichte von $\delta = 1,85 \text{ g}/\text{cm}^3$ ergibt sich für das CNT-System die Kontaktfläche von $\psi_{\text{CNT}} \approx 18,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ und für das Rußsystem von $\psi_{\text{N330}} \approx 32 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Gleiche Dispersion vorausgesetzt, ist bei gleichem resultierendem Verstärkungsfaktor die Kontaktfläche im CNT-System also geringer als im Ruß-System. Das überraschende Ergebnis dieser Abschätzung legt den Schluss nahe, dass die hohen Verstärkungsfaktoren der CNT-Systeme im Bereich geringer Deformationen stark vom Aspektverhältnis des Füllstoffs geprägt sind. Neben dem Grad der Dispergierung ist die mechanische Wirkung der CNTs also in hohem Maße von dem im Mischprozess erhaltenen Aspektverhältnis abhängig. [Sch13a] Durch eine schonendere Einarbeitung der CNTs sollten demnach Verstärkungsfaktoren erhalten werden, die oberhalb der in Abb. 6-15 gezeigten

Masterkurve liegen. Zu diesem Zweck wird das Verfahren der Dispergierung im Strömungsfeld einer konischen Schlitzdüse entwickelt, dessen Ergebnisse in Kap. 8 vorgestellt werden.

6.2.3.2 Härte

Die Härte nach Shore A eines Elastomeren wird anhand der Eindringtiefe während der Krafteinwirkung eines Kegelstumpfs ermittelt. In einer Konzentrationsreihe erhöht sich die Härte eines Elastomeren proportional zum Volumenanteil des Füllstoffs. Im Gegensatz zu konventionellen Füllstoffen kann eine deutliche Erhöhung der Härte durch die Zugabe von CNTs bereits mit geringen Konzentrationen beobachtet werden. In Abb. 6-16 sind die Härtewerte der FKM-Konzentrationsreihe einer rußgefüllten Referenzprobe gegenüber gestellt. Es zeigt sich, dass mit 3 Vol.% CNT die gleiche Härte erzielt wird wie mit dem zehnfachen Anteil an Ruß N990.

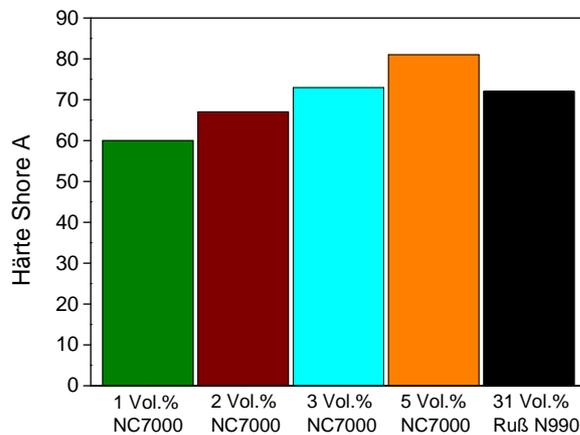


Abb. 6-16: Shore A- Härte der FKM/CNT-Komponenten im Vergleich zur rußgefüllten Probe

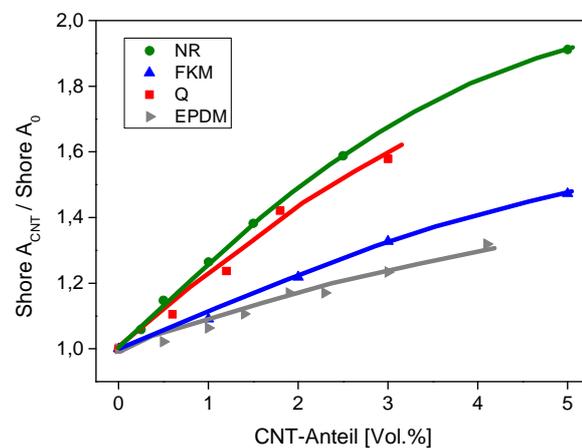


Abb. 6-17: Auswirkung steigender CNT-Konzentration auf die bezogene Härte

Zum Vergleich der polymerspezifischen Auswirkung der CNTs auf die Härte werden die Härtewerte der gefüllten Komposite auf den Wert der jeweils ungefüllten Matrix bezogen und der Effekt der vernetzten Kautschukmatrix damit ausgeschlossen (Abb. 6-17). Im unteren Konzentrationsbereich zeigen alle Systeme einen linearen Anstieg, die Kurvenverläufe flachen jedoch mit steigendem CNT-Anteil deutlich ab. Der stärkste Anstieg der Härte wird für NR und Q beobachtet, die Steigungen für FKM und EPDM fallen dagegen flacher aus. Dieses Ergebnis unterstreicht die offenbar gute Dispergierbarkeit der CNTs in NR und Q. Das Abflachen der Kurven bestätigt dabei erneut die Vermutung der ungenügenden Dispersion der CNTs bei hohen Füllstoffanteilen für NR und Q oder aber des vermehrten Bruchs der CNTs im Fall von FKM und spiegelt die vergleichsweise schlechtere Wechselwirkung mit EPDM wider. Zwischen den unterschiedlichen CNT-Typen sowie durch eine Variation der Prozessparameter können keine nennenswerten Änderungen der Härtewerte festgestellt werden.

6.2.3.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

Der Einfluss der CNTs auf das dynamisch-mechanische Verhalten von Elastomeren wird an vernetzten Proben in einem Temperaturbereich von -150 bis $+50^{\circ}\text{C}$ analysiert. Der Speicher- und der Verlustmodul der Q/CNT Vulkanisate zeigen einen ungewöhnlichen Kurvenverlauf mit dem Glasübergangsbereich bei -120°C und einem ausgeprägten Abfall der Modulwerte im Bereich -60°C bis -40°C (Abb. 6-18 und Abb. 6-19). [Sch13b]

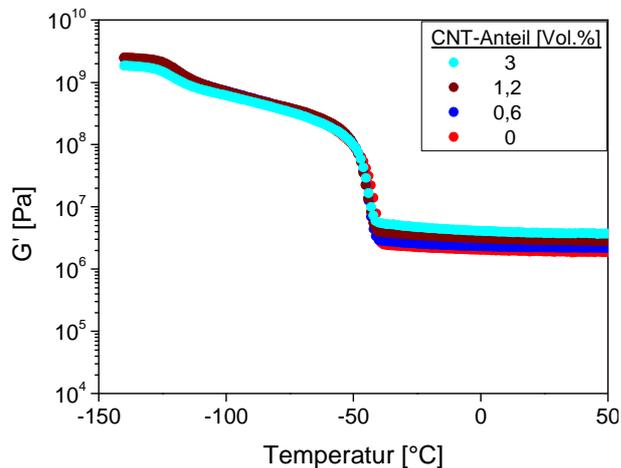


Abb. 6-18: Speichermodul G' in Abhängigkeit der Temperatur und des CNT-Anteils [Zim11]

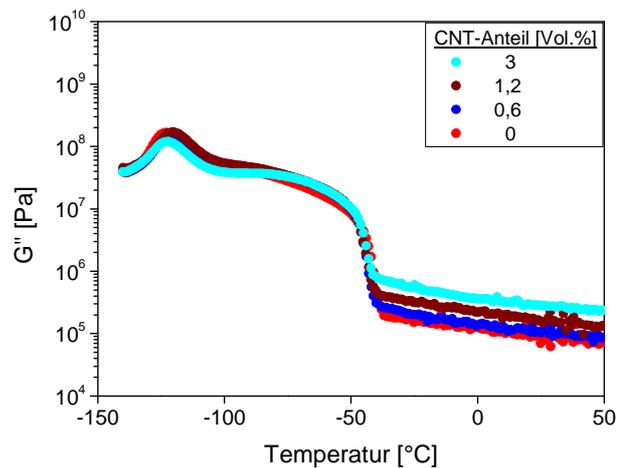


Abb. 6-19: Verlustmodul G'' in Abhängigkeit der Temperatur und des CNT-Anteils [Zim11]

In allen untersuchten Kautschuken wird die Glasübergangstemperatur durch die Gegenwart der CNTs nur geringfügig erhöht. Der Abfall der Modulwerte der Q-Systeme bei ca. -50°C wird dem Aufschmelzen von Kristalliten zugeordnet. DSC Messungen weisen die Teilkristallinität nach und zeigen, dass die CNTs die Kristallisation von Silikonkautschuk begünstigen. Im gummielastischen Bereich wird durch die CNTs ein Anstieg sowohl des Speichermoduls G' als auch des Verlustmoduls G'' bewirkt. In Relation zu den Moduli des ungefüllten vernetzten Kautschuks werden mit 3 Vol. % CNTs der Speichermodul der Q-Systeme um ca. 80 % und der Verlustmodul um 300 % erhöht. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die absoluten Werte der Speichermoduli ca. eine Größenordnung oberhalb der Werte der Verlustmoduli liegen. [Sch13b]

Auch mit den anderen untersuchten Kautschuken kann mit bis zu 5 Vol.% CNT ein Verstärkungseffekt beobachtet werden, der eine Änderung der Moduli um mehr als eine Größenordnung umfasst. Auffällig ist hier die Erhöhung des Verlustmoduls, der unabhängig vom gewählten Polymer oberhalb der Werte von Rußsystemen mit ähnlichem Füllstoffanteil liegt. Angesichts der geringen CNT-Konzentration wäre ein relativ geringer Beitrag zur Dissipation der mechanischen Deformationsenergie zu erwarten. Vorstellbar ist, dass auf Grund des hohen Aspektverhältnisses der CNTs bei der periodisch oszillierenden Verformung der Matrix stärkere Reibeffekte auftreten als mit isodimensionalen Füllstoffen. Verstärkt wird dieser Effekt durch die an der CNT-Oberfläche adsorbierte Polymerschicht, wodurch das effektive Volumen der einzelnen Füllstoffpartikeln erhöht wird. [Sch13a]

Um die Auswirkung des Füllstoffs auf die Verlustmoduli der unterschiedlichen Polymere zu vergleichen, werden die Moduli jeweils auf die ungefüllten Systeme bezogen und so die Einflüsse des Kautschuks herausgemittelt (Abb. 6-20). Im Bereich geringer CNT-Anteile (bis ca. 2,5 Vol.%) sind die Verlustmoduli der NR/CNT-, FKM/CNT- und Q/CNT-Systeme annähernd identisch. Oberhalb der mechanischen Perkolationschwelle (vgl. Abb. 6-7) zeigt sich jedoch ein Übergang von der ursprünglich linearen Funktion $G''(\phi)$ zu einer exponentiellen Funktion. Hier sind die mechanischen Effekte in NR stärker als in FKM oder Q.

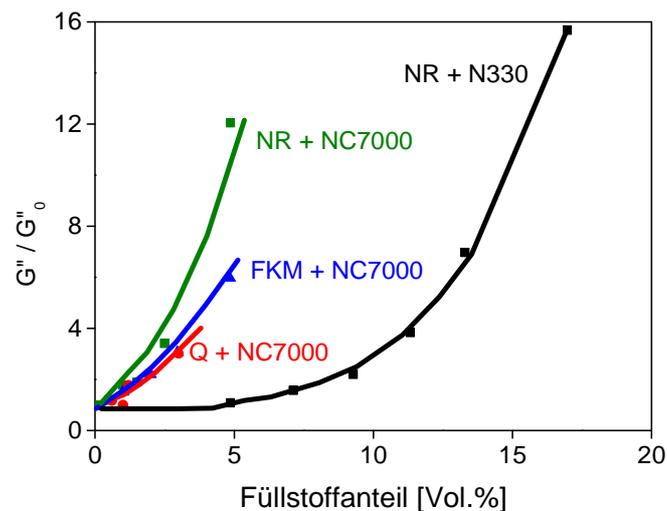


Abb. 6-20: Verlauf des bezogenen Verlustmoduls in Abhängigkeit des Füllstoffs und der Konzentration

Diese Ergebnisse werden darauf zurückgeführt, dass mit den CNTs andere Verstärkungsmechanismen vorliegen als mit Ruß. In rußgefüllten Systemen treten die Effekte, wie sie durch die CNTs hervorgerufen werden, erst mit einer 4-5 mal höheren Konzentration auf. [Sch13a]

6.3 Einfluss der Prozessparameter

Die Mischenergie des Innenmischers ist eine Funktion der Mischzeit und der Rotorgeschwindigkeit. Um die Dispersion der CNTs zu optimieren, wird am Beispiel der NR/CNT-Systeme eine Variation der Prozessparameter vorgenommen. Zunächst wird die Mischzeit bei konstanter Rotordrehzahl von 50 U/min verändert und anschließend die Rotordrehzahl bei der konstanten Mischzeit von 20 min. Die CNT-Konzentrationen werden im Bereich der Perkolationschwelle gewählt, da hier die größten Änderungen in den Eigenschaften zu erwarten sind. Die Auswirkungen der Prozessparameter auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der NR/CNT-Komposite werden im Folgenden diskutiert.

Abb. 6-21 zeigt die elektrische Perkolationschwelle als Funktion der Mischzeit. Nach der kurzen Mischzeit von 10 min befinden sich die Leitfähigkeitswerte der Komposite auf einem niedrigen Niveau und es sind keine Anzeichen eines sprunghaften Anstieges erkennbar. Die

Dispersion der CNTs ist unzureichend. Nach 20 min zeigt sich die bereits bekannte Perkolationsschwelle mit der CNT-Konzentration von 1,1 Vol.%. Eine weitere Erhöhung der Mischzeit auf 40 min führt zu einer Verschiebung der Perkolationsschwelle in Richtung höherer CNT-Konzentrationen und zu einer Abnahme der Sättigungsleitfähigkeit. Dies lässt einen zunehmenden mechanischen Abbau bereits dispergierter CNTs vermuten, da bei kürzeren Röhrcchen die Wahrscheinlichkeit von leitfähigen Interpartikelkontakten geringer ist.

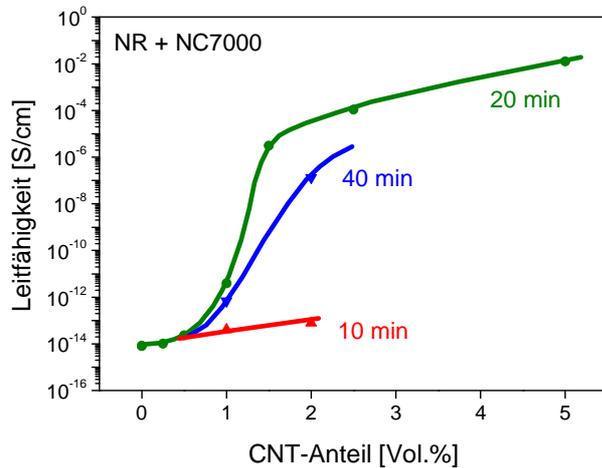


Abb. 6-21: Perkolationsschwelle als Funktion der Mischzeit (NR/CNT; Innenmischer) [Sch13a]

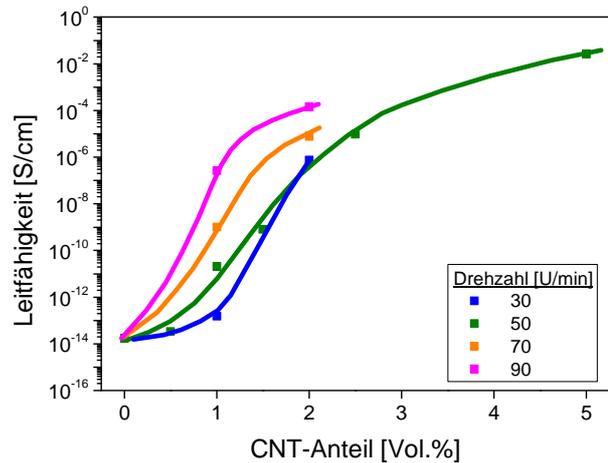


Abb. 6-22: Perkolationsschwelle als Funktion der Rotordrehzahl (NR/CNT; Innenmischer) [Sch13a]

Die elektrische Perkolationsschwelle in Abhängigkeit der Rotordrehzahl ist in Abb. 6-22 dargestellt. Mit zunehmender Rotordrehzahl kann die Perkolationsschwelle in Richtung geringerer CNT-Konzentrationen verschoben werden. Mit der höchsten gewählten Drehzahl von 90 U/min genügen 0,8 Vol.% CNT zum Erreichen der Perkolationsschwelle. Die Erhöhung der Rotordrehzahl scheint demnach (bis zu diesem Wert) neben der besseren Vereinzelung der CNTs nicht zu einem übermäßig starken Abbau der CNTs zu führen.

Eine vergleichbare Reihung der Werte findet sich bei der Betrachtung der Zug-Dehnungseigenschaften. Nach der kurzen Mischzeit von 10 min weisen die Proben geringe Spannungswerte im Zug-Dehnungsdiagramm auf (Abb. 6-23). Durch die Verlängerung der Mischzeit auf 20 min können die Spannungswerte und die Zugfestigkeit erhöht werden. Mit 1 Vol.% CNT entspricht der Spannungsverlauf der Probe, die 20 min gemischt wurde, fast exakt der 10 minütig gemischten, höher gefüllten Probe (2 Vol.%). Durch eine bessere Vereinzelung und Verteilung der CNTs in der Polymermatrix lässt sich eine größere Kontaktfläche zum Polymer herstellen, die eine bessere Kraftübertragung auf die CNTs ermöglicht. Dieses wird insbesondere für die Proben bestätigt, die mit 2 Vol.% oberhalb der Perkolationsschwelle liegen. Eine weitere Mischzeitverlängerung auf 40 min führt zu keiner weiteren Verbesserung der Werte, jedoch auch nicht, wie im Fall der elektrischen Eigenschaften, zu einer Verschlechterung. Die Spannungsverläufe decken sich mit denen der 20 min gemischten Proben.

Der Extremfall der Mischzeitverlängerung auf 80 min wird am Beispiel von Silikonkautschuk analysiert. Silikonkautschuk wird auf Grund seiner geringen Viskosität gewählt, da hierdurch der Temperaturanstieg durch den fortdauernden Mischenergieeintrag moderat ausfällt. Neben einer Verringerung der Spannungswerte wird eine Abnahme der Zugfestigkeit beobachtet. Dies unterstützt die Vermutung des zunehmenden mechanischen Abbaus bereits dispergierter CNTs.

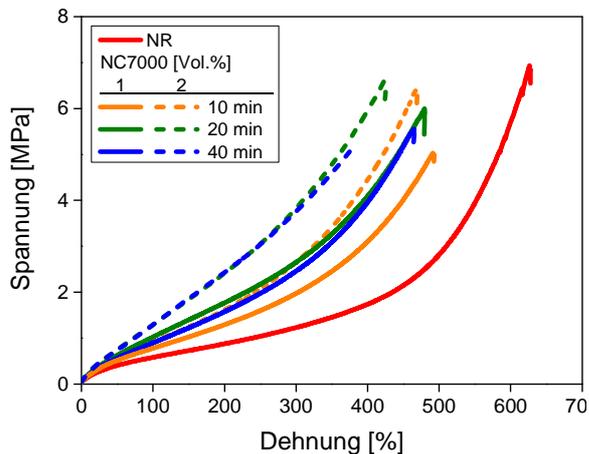


Abb. 6-23: Zug-Dehnungsverhalten als Funktion der Mischzeit (NR/CNT; Innenmischer)

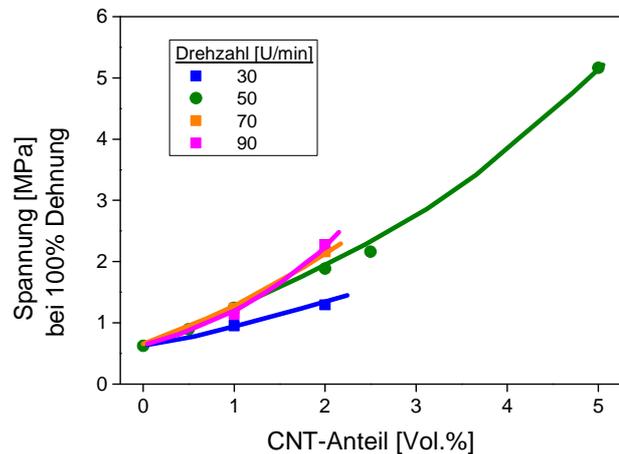


Abb. 6-24: Spannungswert bei 100% Dehnung als Funktion der Rotordrehzahl (NR/CNT; Innenmischer)

Von der Rotordrehzahl werden die mechanischen Eigenschaften dagegen in geringerem Maße beeinflusst. In Abb. 6-24 sind die Spannungswerte der NR/CNT-Konzentrationsreihe bei der Dehnung von 100% über dem CNT-Anteil aufgetragen. Zwar fallen die Spannungswerte mit der Drehzahl von 30 U/min noch gering aus und lassen sich durch eine Steigerung auf 50 U/min erhöhen, jedoch ist hiermit bereits das Optimum erreicht. Eine weitere Steigerung der Drehzahl führt zu keiner weiteren nennenswerten Veränderung der Spannungswerte.

Die hier gezeigten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass es für das Dispergieren von CNTs im Innenmischer ein Optimum gibt, welches vom CNT-Typ, dem Polymer und den gewählten Prozessparametern abhängig ist. Es wird deutlich, dass die Dispersion auch von kleinen und mittleren CNT-Anteilen durchaus noch verbessert werden kann, was zu der im folgenden Kapitel beschriebenen Erweiterung des Mischprozesses durch die anschließende Weiterverarbeitung der Komposite auf dem Walzwerk motiviert.

7 Kombination von Innenmischer und Walzwerk

Einen ersten Eindruck der Dispersion vermitteln die TEM-Aufnahmen von FKM-Kompositen, die mit 1 Vol.% CNT gefüllt sind (Abb. 7-1 und Abb. 7-2). Die Füllstoffkonzentration wird so gewählt, dass sie knapp unterhalb der Perkolationschwelle ($\phi = 0,012$) liegt, um durch den zusätzlichen Walzprozess die Dispergierung noch vorhandener Agglomerate und damit die Bildung eines Füllstoffnetzwerkes zu erreichen. Der Vergleich mit der TEM-Aufnahme des NR/CNT-Systems (Abb. 6-1), welches mit dem gleichen CNT-Typ unter den gleichen Bedingungen hergestellt wird, verdeutlicht den starken Einfluss der Polymermatrix: während sich in NR ein gleichmäßiges CNT-Netzwerk ausgebildet hat, deutet sich dies im FKM/CNT-System noch nicht an.

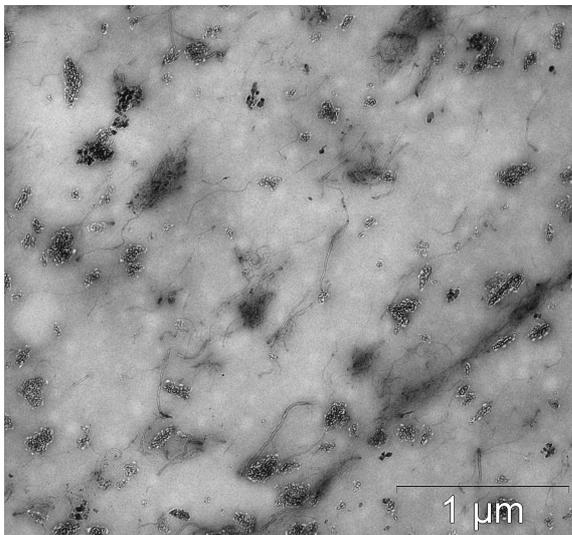


Abb. 7-1: FKM + 1 Vol.% NC7000
(20 min Innenmischer)

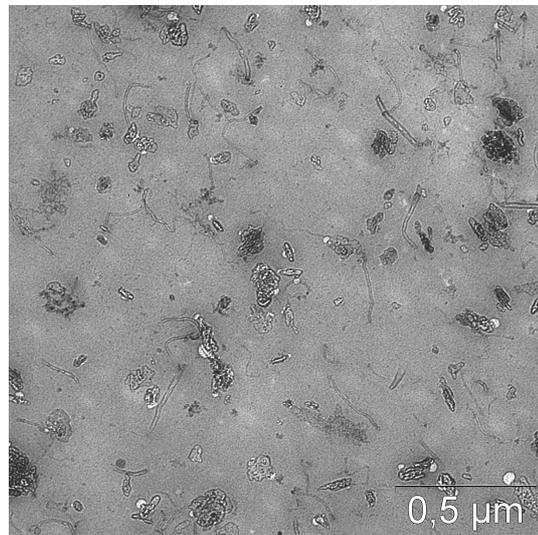


Abb. 7-2: FKM + 1 Vol.% NC7000
(20 min Innenmischer + 5 min Walzwerk)

Abb. 7-1 zeigt den Komposit nach 20 minütigem Dispergieren im Innenmischer. Neben vereinzelt CNTs finden sich auch kleinere und größere Agglomerate, die teils den CNTs und teils dem in der Mischung vorhandenen MgO zugeordnet werden können. Nach der anschließenden 5 minütigen Verarbeitung auf dem Walzwerk lassen sich weniger CNT-Agglomerate ausmachen, die Größe der MgO-Agglomerate kann geringfügig reduziert werden (Abb. 7-2). Erneut ist kein CNT-Netzwerk zu erkennen und im Vergleich zum ungewalzten System erscheinen die CNTs im gewalzten Compound stark verkürzt. Die Abnahme der Länge der dispergierten Röhren erklärt, warum die Perkolationschwelle auch mit der höheren Anzahl vereinzelter CNTs nicht erreicht wird.

Da mittels der mechanischen Eigenschaften der Komposite anisotrope Effekte analysiert werden und dies Bestandteil des Abschn. 7.4 ist, werden die mechanischen Werte in den folgenden Abschnitten zunächst nur am Rande diskutiert.

7.1 Einfluss des CNT-Typs

Um den Einfluss der Weiterverarbeitung, bzw. des weiteren Dispergierens auf die Perkolationsschwellen der unterschiedlichen CNT-Typen zu bewerten, wird mit NC3100 der CNT-Typ mit der geringsten und mit BTC150HP der CNT-Typ mit der höchsten Perkolationsschwelle ausgewählt. Als Matrix dient erneut NR. In Abb. 7-3 sind die Perkolationsschwellen der beiden CNT-Typen in Abhängigkeit der Verarbeitung dargestellt.

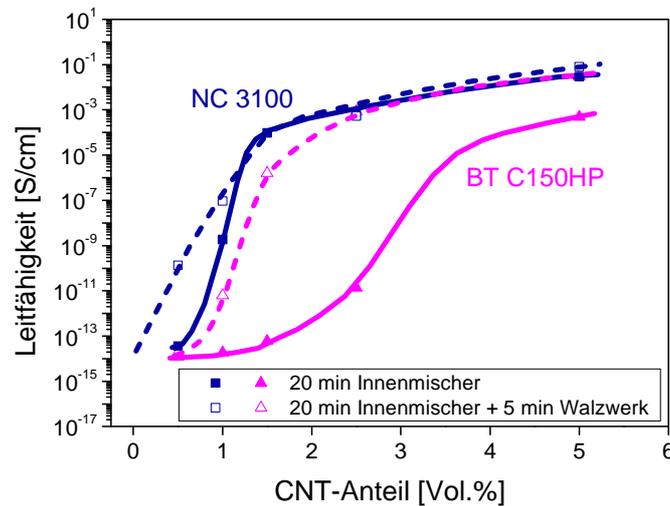


Abb. 7-3: Einfluss der Verarbeitung auf die Perkolationsschwellen von NC3100 und BTC150HP in NR [Sch13a]

Es zeigt sich, dass durch den nachträglichen Walzschritt die ursprünglich hohe Perkolationsschwelle des BT-Systems von 3 Vol.% signifikant in Richtung kleinerer Konzentrationen auf etwa 1,2 Vol.% verschoben werden kann. Damit wird die Perkolationsschwelle mehr als halbiert und fast der Wert der im Innenmischer hergestellten NC-Systeme erreicht. Die Leitfähigkeit steigt steiler an und wird bei höheren Konzentrationen auf das Niveau der NC-Systeme gehoben. Weniger markant sind die Auswirkungen der zusätzlichen Dispergierarbeit im Fall der NC-CNTs. Auch hier lässt sich eine Halbierung der Perkolationsschwelle feststellen, jedoch bleibt die Sättigungsleitfähigkeit bei höheren Füllstoffanteilen unbeeinflusst. Geringere Perkolationsschwellen für CNTs in NR sind in der Literatur bisher nicht zu finden.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die niedrigeren Leitfähigkeitswerte der BT-CNTs maßgeblich auf die unvollständige Dispersion zurückgeführt werden können. Jedoch können die fundamentalen Unterschiede der beiden CNT-Typen - die unterschiedlichen Durchmesser und die Kompaktierung - auch durch zusätzliche Verarbeitungsschritte nicht vollständig überwunden werden.

7.2 Einfluss des Polymeren

Der an den Mischprozess im Innenmischer anschließende 5 minütige Verarbeitungsschritt auf dem Walzwerk hat in den unterschiedlichen Polymeren qualitativ ähnlich gewichtete, quantitativ jedoch unterschiedliche Auswirkungen. In Abb. 7-4 sind die Perkolationsschwellen der verschiedenen Systeme dargestellt; zur besseren Vergleichbarkeit als bezogene Größen. Während die zusätzliche Dispergierarbeit in Q die Lage der Perkolationsschwelle kaum beeinflusst, ist der Effekt in NR und EPDM deutlicher. Hier bildet sich mit 0,9 Vol.% CNT (NR) bzw. 2,1 Vol.% CNT (EPDM) ein Füllstoffnetzwerk aus. Die Reihung der Systeme $NR < Q < EPDM$ bleibt erhalten und auch die Steigung der Leitfähigkeitskurven sowie die Sättigungsleitfähigkeit bleiben in den jeweiligen Systemen unbeeinflusst. Im Fall von NR und EPDM können durch den zusätzlichen Walzschrift Agglomerate, die im Mischprozess im Innenmischer nicht zerteilt werden, aufgebrochen und somit die Dispersion der CNTs verbessert werden. Die geringfügige Änderung der Leitfähigkeitswerte der Q/CNT-Komposite deutet darauf hin, dass die Prozessbedingungen zum Dispergieren der CNTs in Q nicht geeignet sind. Die positive Auswirkung des zusätzlichen Walzschriftes auf die beiden anderen Systeme lässt vermuten, dass unter den passenden Prozessbedingungen auch hier die Dispersion weiter verbessert werden kann.

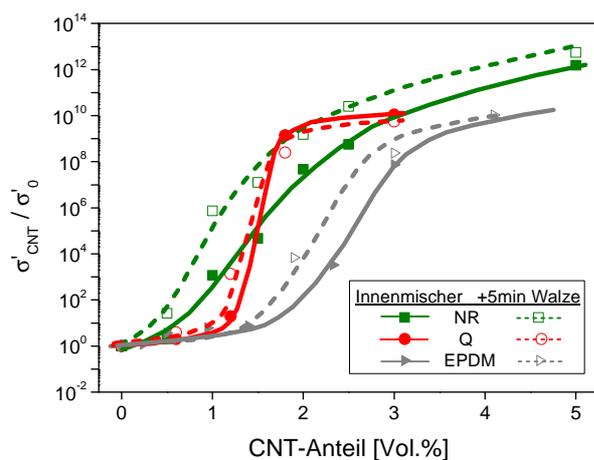


Abb. 7-4: Perkolationsschwelle von NC7000 in Abhängigkeit des Polymeren und der Verarbeitung

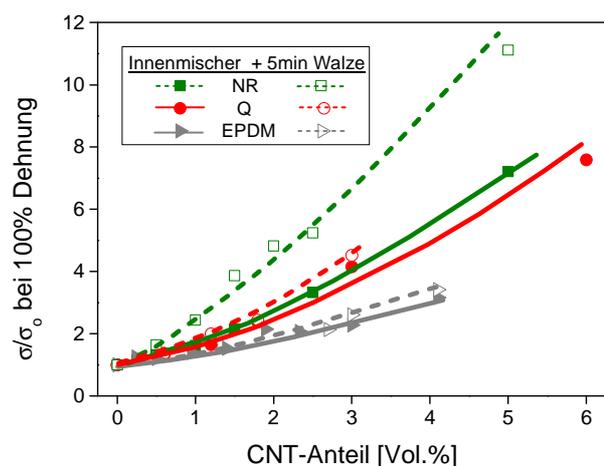


Abb. 7-5: Verstärkungsfaktor von NC7000 in Abhängigkeit des Polymeren und der Verarbeitung

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften. Der Verstärkungsfaktor der NR/CNT-Komposite kann durch die nachträgliche Weiterverarbeitung um 60% erhöht werden, so dass mit 5 Vol.% CNT der Verstärkungsfaktor > 11 erzielt wird – ein Wert, der mit konventionellen Füllstoffen kaum zu erreichen ist. Bescheidener fallen die Ergebnisse dagegen mit Q und EPDM aus. Hier ist jeweils nur eine geringfügige Erhöhung des Verstärkungsfaktors zu beobachten. Dies stützt die These, dass die Prozessbedingungen zum Dispergieren verbliebener Agglomerate in diesen beiden Systemen noch nicht ideal sind. Um dies zu verifizieren und die optimalen Verarbeitungsbedingungen zu identifizieren, wird eine Anpassung der Prozessparameter vorgenommen, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

7.3 Einfluss der Prozessparameter

7.3.1 Elektrische Eigenschaften

Zunächst werden die elektrischen Eigenschaften der NR/CNT-Komposite betrachtet, die mit unterschiedlichen Prozessbedingungen im Innenmischer hergestellt und anschließend 5 min auf dem Walzwerk weiterverarbeitet werden. In Abb. 7-6 sind die Ergebnisse der Komposite nach einer unterschiedlich langen Mischzeit dargestellt. Für alle Komposite kann durch den nachträglichen Walzschrift eine Erhöhung der Leitfähigkeitswerte beobachtet werden. Die Mischungen, die nach der Dispergierzeit von 10 min noch keine Tendenz zur Perkolation zeigen, weisen durch die Nachbearbeitung auf dem Walzwerk eine vergleichbare Perkolationsschwelle auf, wie der optimal über 20 min gemischte Compound. Eine ebenso positive Wirkung zeigt sich für die 40 min verarbeitete Mischung. Dies ist insofern überraschend, als dass für diesen Compound durch die Verlängerung der Mischzeit zunächst eine Reduktion der Leitfähigkeitswerte erfolgt. Durch den nachträglichen Walzschrift kann die Perkolationsschwelle wieder in Richtung geringerer Konzentrationen auf < 1 Vol.% CNT verschoben werden. Offenbar kommt es durch die lange Mischzeit im Innenmischer zu einem Abbau bereits dispergierter CNTs. Auf Grund eines günstigeren Verhältnisses von Scher- und Dehnströmung im Walzenspalt können festere Agglomerate dispergiert werden, die im Innenmischer nicht zerteilt werden können. Zum einen zeigt dies, dass die Misch- und Dispergierwirkung des Walzwerks höher ist und zum anderen, dass ein kurzes Vormischen im Innenmischer genügt, um die CNTs zu inkorporieren. Die erhaltene, gut handhabbare Mischung kann anschließend auf dem Walzwerk dispergiert werden.

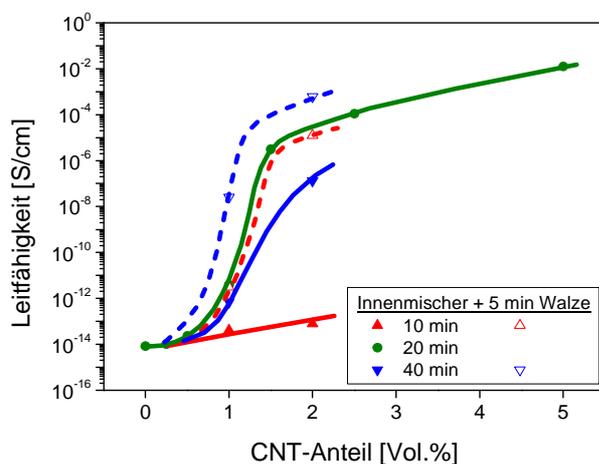


Abb. 7-6: Einfluss der Mischzeit und des anschließenden Walzschrifts auf die Perkolationsschwelle von NR/NC7000-Komounds [Sch13a]

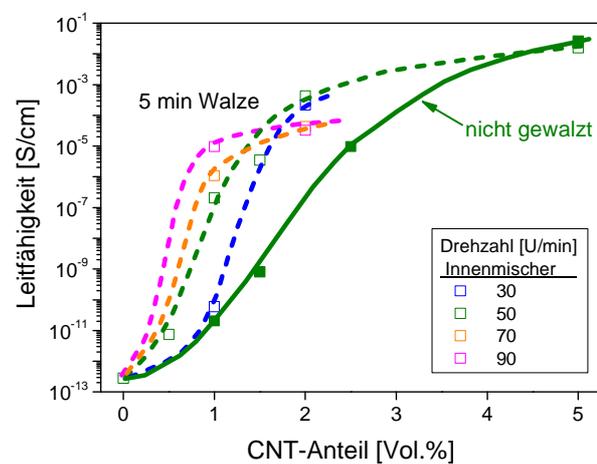


Abb. 7-7: Perkolationsschwelle von NC7000 in NR in Abhängigkeit der Drehzahl und des anschließenden Walzschriftes

Mit zunehmender Walzzeit (bzw. Anzahl der Überrollungen) wird die Perkolationsschwelle zu geringeren Konzentrationen verschoben. Es lässt sich jedoch beobachten, dass bei fortwährender Bearbeitung auf dem Walzwerk ein Grenzwert der Perkolationsschwelle erreicht wird, welcher eine Umkehr des Effektes anzeigt, wenn der Mischprozess fortgeführt wird.

Die günstige Mischwirkung des Walzwerks ist auch mit den Mischungen zu beobachten, die zuvor mit konstanter Mischzeit und unterschiedlichen Rotorgeschwindigkeiten im Innenmischer hergestellt werden (Abb. 7-7). Zur besseren Übersicht ist hier nur eine der ungewalzten Mischungen zum Vergleich dargestellt. Die Perkolationschwelle kann kontinuierlich in Richtung geringerer CNT-Anteile auf den Wert von 0,5 Vol.% verschoben werden. Allerdings zeigt sich oberhalb der Drehzahl von 70 U/min eine Reduktion der Sättigungsleitfähigkeit. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass es abhängig von der Art des Polymers einen maximalen Energieeintrag gibt, dessen Überschreiten zu einem Abbau der CNTs führt, was sich zumindest hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit negativ auswirkt.

Die bisher gezeigten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Mischwirkung der tangierenden Rotoren im Innenmischer nicht ausreichend ist, um CNTs zu dispergieren. Das sich einstellende Dehnströmungsfeld auf dem Walzwerk ist unter anderem von der Größe des Walzenspaltes und der Friktion abhängig. Um den Einfluss dieser Prozessgrößen zu überprüfen, werden NR/CNT-Komposite mit einem CNT-Anteil, der mit 1,5 Vol.% knapp oberhalb der Perkolationschwelle liegt, im Innenmischer vorgemischt und anschließend bei variierender Spaltbreite und Friktion auf dem Walzwerk weiterverarbeitet. Da eine unterschiedliche Spaltdicke bei gleicher Walzzeit eine unterschiedliche hohe Anzahl an Spaltdurchgängen bewirkt, wird bei dieser Versuchsreihe nicht die Walzzeit sondern die Anzahl der Überrollungen konstant gehalten. Abb. 7-8 zeigt das Ergebnis der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen für die Walzenspaltvariation. Zum Vergleich ist die Leitfähigkeit des ungewalzten Komposits dargestellt. Es zeigt sich, dass sich für die größten Walzenspalte von 1,5 und 2 mm die höchste Leitfähigkeit ergibt. Die geringeren Werte mit den kleineren Walzenspalten werden auf den Abbau der CNTs auf Grund der höheren Scherraten zurückgeführt. Neben dem Strömungsfeld zwischen den Walzen beeinflusst der Walzenspalt auch die Größe des Rollwulstes oberhalb der Walzen. Auch hier bildet sich ein dispersives Dehnströmungsfeld aus. Je kleiner der Walzenspalt ist, desto größer ist der Rollwulst und desto langsamer dreht sich dieser. Hier könnte ebenfalls eine Erklärung für die geringere Dispergierwirkung liegen, da in dem langsamer rotierenden Rollwulst ein entsprechend schwächeres Dehnströmungsfeld entsteht.

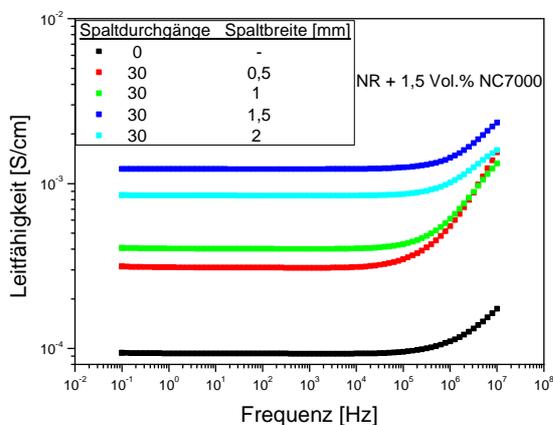


Abb. 7-8: Elektrische Leitfähigkeit der NR/NC7000-Komposite in Abhängigkeit des Walzenspalts [Sch13a]

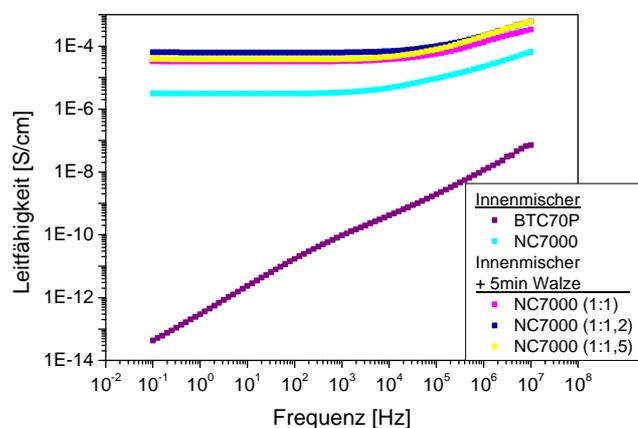


Abb. 7-9: Elektrische Leitfähigkeit der NR/CNT-Komposite in Abhängigkeit der Friktion [Sch13a]

Durch die Variation der Friktion zeigt sich in den Leitfähigkeitswerten nur ein gering ausgeprägter Effekt (Abb. 7-9). Dennoch ist die Tendenz erkennbar, dass mit Überschreiten eines kritischen Wertes - eines zu hohen Energieeintrages - die CNTs abgebaut werden und die elektrische Leitfähigkeit wieder abnimmt.

Im vorherigen Abschnitt wurde das für die Q/CNT-Systeme unzufriedenstellende Ergebnis bezüglich der zusätzlichen Dispergierwirkung des Walzwerks beschrieben. Der These, dass die Bearbeitungszeit auf dem Walzwerk nicht ausreichend lang gewählt ist, wird an dieser Stelle weiter nachgegangen. Zu diesem Zweck werden Mischungen mit einer CNT-Konzentration knapp unterhalb der Perkolationschwelle im Innenmischer hergestellt und anschließend auf dem Walzwerk mit steigender Walzzeit weiter verarbeitet. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abb. 7-10 dargestellt. Die Leitfähigkeit des Q/CNT-Systems erhöht sich mit steigender Walzzeit um mehrere Dekaden und nähert sich dem Niveau der mit 1,8 Vol.% CNT nächsthöher gefüllten Probe. Nach der Zeit von 15 min wird offenbar ein Maximalwert erreicht, der auch durch eine weitere Verlängerung der Dispergierzeit nicht weiter erhöht werden kann. Dies verdeutlicht, wie entscheidend das Mischverfahren für die Dispergierbarkeit der CNTs ist und dass jede Rohstoffpaarung einen individuellen Energieeintrag benötigt, um eine optimale Dispersion der CNTs erzielen zu können.

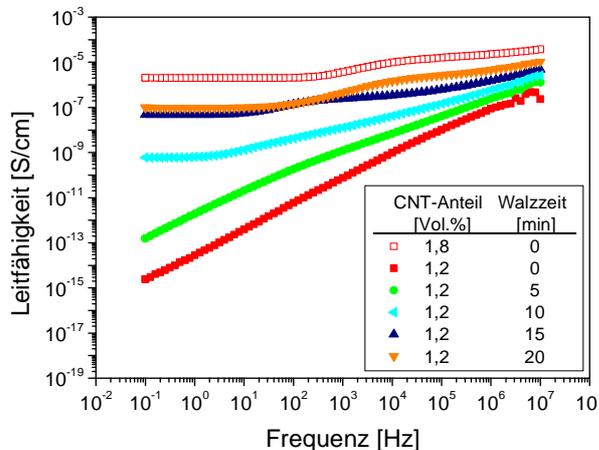


Abb. 7-10: Elektrische Leitfähigkeit der Q/CNT-Komposite in Abhängigkeit der Walzzeit [Zim11]

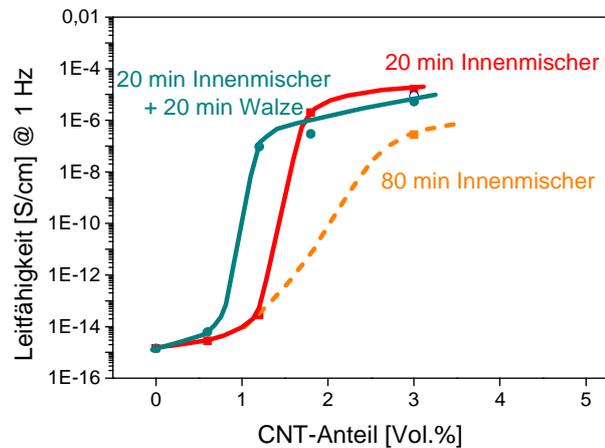


Abb. 7-11: Perkolationschwelle der Q/CNT-Komposite in Abhängigkeit der Misch- und Walzzeit [Sch13b]

Es schließt sich die Frage an, ob durch eine extreme Verlängerung der Mischzeit im Innenmischer für das Q/CNT-System auch eine Verbesserung der Dispersion erreicht werden kann. In Abb. 7-11 sind die Perkolationschwellen der Q/CNT-Systeme in Abhängigkeit der Misch- und der Walzzeit einander gegenübergestellt. Hier zeigt sich, dass die Leitfähigkeitswerte durch eine radikale Verlängerung der Mischzeit im Innenmischer auf 80 min wieder deutlich reduziert werden. Der erhöhte Mischenergieeintrag im Innenmischer führt in erster Linie nicht zur Vereinzelung weiterer CNT-Agglomerate, sondern vielmehr

zum Bruch bereits dispergierter CNTs. Die Verlängerung der Walzzeit führt hingegen zu der Reduktion der Perkolationsschwelle von 1,3 Vol.% auf 0,8 Vol.% CNT. Die Leitfähigkeit oberhalb der Perkolationsschwelle bleibt auf dem gleichen Niveau. Hier scheint bei der Herstellung im Innenmischer und auf dem Walzwerk das mit 3 Vol.% CNT mögliche Maximum der Leitfähigkeit erreicht zu sein.

7.3.2 Mechanische Eigenschaften

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den mechanischen Eigenschaften. Der nachträgliche Weiterverarbeitungsschritt auf dem Walzwerk hat dann einen günstigen Einfluss auf das Zug-Dehnungsverhalten der untersuchten Systeme, wenn die Konzentration der CNTs oberhalb der Perkolationsschwelle liegt. Wie in Abb. 7-12 dargestellt, ist der Effekt unterhalb dieser kritischen Konzentration gering, bzw. liegt im Bereich des experimentellen Fehlers. Oberhalb der Perkolationsschwelle kann im Vergleich zu den im Innenmischer hergestellten Kompositen neben einer Erhöhung der Spannungswerte auch eine Steigerung der Zugfestigkeit für die höchstgefüllte Probe beobachtet werden. Dies ist auf eine verbesserte Dispersion und die daraus resultierende höhere Kontaktfläche zwischen Polymer und Füllstoff zurückzuführen. Der nachträgliche Verarbeitungsschritt hat darüber hinaus einen positiven Einfluss auf die Homogenität der Mischungen, was sich in der verringerten Streuung der Reißdehnung und der Zugfestigkeit zeigt.

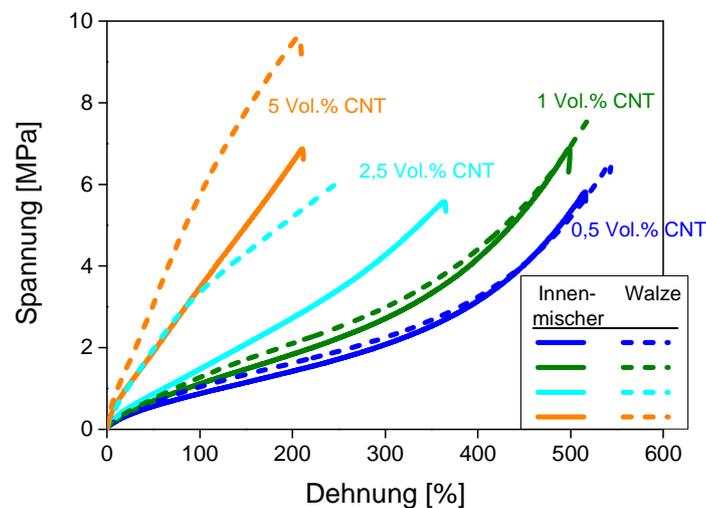


Abb. 7-12: Einfluss des zusätzlichen Walzschrilles auf das Zug-Dehnungsverhalten der NR/CNT-Komposite [Sch13a]

Durch die Variation der Prozessparameter wird der Einfluss des zusätzlichen Walzschrilles überprüft. Analog zu den elektrischen Eigenschaften werden zunächst die Verstärkungsfaktoren bzw. die Spannungswerte der NR/CNT-Proben dargestellt, die unterschiedlich lange, bzw. mit unterschiedlichen Drehzahlen im Innenmischer gemischt und anschließend unter konstanten Bedingungen auf dem Walzwerk verarbeitet werden (Abb. 7-13 und Abb. 7-14).

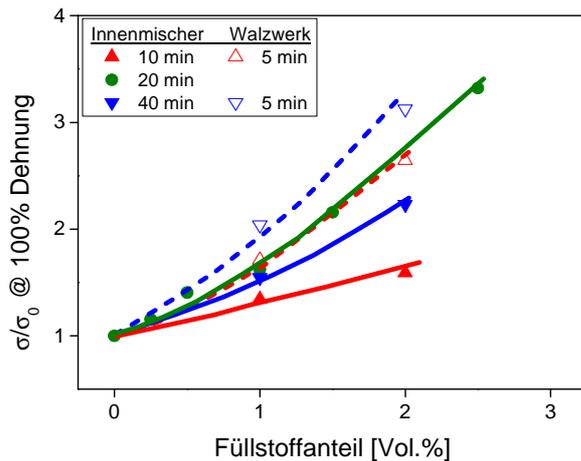


Abb. 7-13: Verstärkungsfaktor Mischzeitvariation (+ 5 minütiger Walzschritt) [Sch13a]

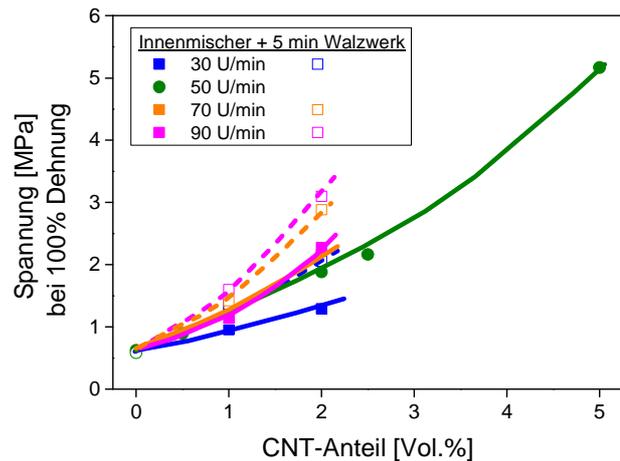


Abb. 7-14: Drehzahlvariation Innenmischer (+ 5 minütiger Walzschritt)

Analog zu der Entwicklung der elektrischen Eigenschaften kann der Verstärkungsfaktor der zunächst auf Grund der kurzen Mischzeit oder der geringen Drehzahl unzureichend dispergierten Proben auf das Niveau der gut dispergierten Systeme angehoben werden. Auch im Fall der Probe, mit der die Verlängerung der Mischzeit auf 40 min zu einem Abbau der CNTs und damit zu einer Erniedrigung des Verstärkungsfaktors geführt hat, können die Werte durch den nachträglichen Walzschritt wieder erhöht werden. Dies stützt die These, dass durch die zusätzliche Dispergierarbeit auf dem Walzwerk festere Agglomerate zerteilt werden können, die im Innenmischer auch bei längerer Mischzeit nicht aufgebrochen werden. Der Effekt der im Innenmischer abgebauten CNTs wird durch die nun zusätzlich vereinzelt CNTs aufgehoben, so dass eine Steigerung des Verstärkungsfaktors erzielt wird.

Im Fall der Drehzahlvariation im Innenmischer verhält es sich ebenfalls kongruent zu den elektrischen Eigenschaften. (Abb. 7-14) Mit steigender Drehzahl, also zunehmender Scherrate können die Spannungswerte erhöht werden. Mit den beiden höchst gewählten Drehzahlen von 70 und 90 U/min stellen sich jedoch die mit dieser CNT-Konzentration maximal erreichbaren Spannungswerte ein. Eine weitere Drehzahlsteigerung wird auch hier zu einem vermehrten Abbau der CNTs und damit wieder zu einer Reduktion der Werte führen.

Auch für die Q-CNT-Systeme ist das Dispergieren auf dem Walzwerk vorteilhaft. Durch den nachträglich durchgeführten Walzschritt kann der Verstärkungsfaktor mit 3 Vol.% CNT von $\sigma_{\text{CNT}} / \sigma_0 = 4,5$ auf $\sigma_{\text{CNT}} / \sigma_0 = 5,2$ erhöht werden. Die Verlängerung der Mischzeit im Innenmischer auf 80 min führt dagegen zu der Verringerung des Verstärkungsfaktors auf $\sigma_{\text{CNT}} / \sigma_0 = 3$ sowie zu einer Abnahme der Zugfestigkeit. Auch dieses Ergebnis stützt die These, dass durch den längeren Mischenergieeintrag im Innenmischer mehr vereinzelt CNTs gebrochen werden als verbliebene Agglomerate dispergiert werden können. [Sch13b]

Die Variation der Prozessparameter des Walzwerks führt zu keinerlei Veränderung im Zug-Dehnungsverhalten der NR/CNT-Komposite. Während die Änderung der Friktion oder der

Walzenspaltbreite noch einen geringen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften genommen hat, ist dieser bei den mechanischen Werten nicht erkennbar.

7.4 Anisotropie der CNT/Kautschuk-Compounds

Am Beispiel der NR/CNT Komposite wird untersucht, ob die CNTs in einem Strömungsfeld in der Schmelze orientiert werden können. Zu diesem Zweck wird das Mischungsfeld während des Walzprozesses weder geschnitten noch gestürzt sondern läuft konstant durch den Walzenspalt. Die Orientierung wird mittels der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate bewertet. Hierzu werden aus 2 mm-Prüfplatten S2-Prüfkörper in Walzrichtung sowie quer dazu ausgestanzt und die Zug-Dehnungseigenschaften gemessen.

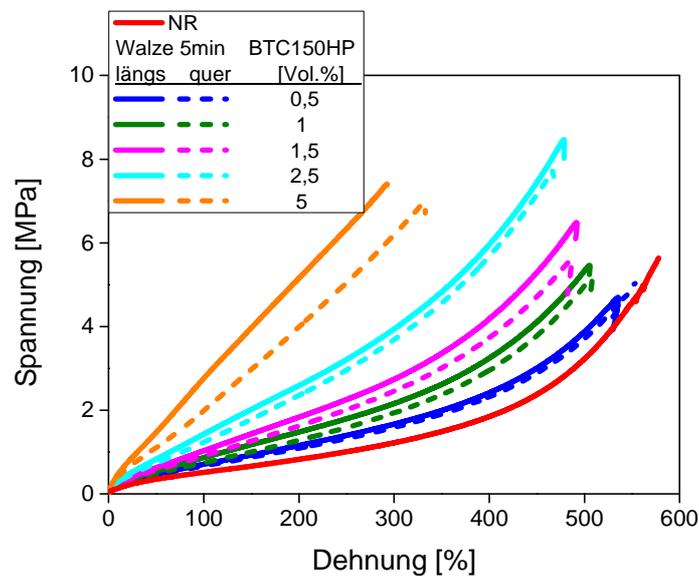


Abb. 7-13: Einfluss der CNT-Orientierung auf das Zug-Dehnungsverhalten der NR/BTC150HP-Komposite [Sch13a]

In Abb. 7-13 sind die Zug-Dehnungskurven der NR-Komposite mit dem CNT-Typ BTC150HP dargestellt. Über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg zeigen die längs in Walzrichtung gemessenen Proben höhere Spannungswerte, als die Proben, die quer zur Walzrichtung gemessen werden. Je höher der CNT-Anteil, desto ausgeprägter ist der Effekt der Orientierung. Mit hohen Dosierungen der CNTs wird eine Abnahme der Reißfestigkeit und der Reißdehnung beobachtet. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Mischbedingungen für den Dispergierprozess unzureichend sind und der höheren CNT-Konzentration angepasst werden sollten. Gleichzeitig wird deutlich, dass auch mit den vergleichsweise schlecht zu dispergierenden CNTs des Typs BTC150HP eine Orientierung der Röhren bei der Verarbeitung stattfindet. [Sch13a]

Für die Vergleichbarkeit mit dem wesentlich besser dispergierbaren CNT-Typ NC3100, wird aus den jeweiligen Zug-Dehnungskurven der Verstärkungsfaktor bei 100% Dehnung berechnet und die Werte über dem Volumenanteil CNT in Abhängigkeit der Röhrenorientierung aufgetragen (Abb. 7-14 und Abb. 7-15). Die bessere Dispergierbarkeit

der NC-CNTs zeigt sich bereits in den nicht gewalzten Kompositen: während der Verstärkungsfaktor der BT-Proben mit 5 Vol.% den höchsten Wert von $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 = 2,5$ erreicht, kann die gleiche Verstärkungswirkung mit den NC-CNTs mit der Hälfte dieses CNT-Anteils erzielt werden. Durch den Walzprozess wird die Dispersion der Komposite weiter verbessert, so dass auch mit den Proben, die quer zur Walzrichtung vermessen werden, im Vergleich zu den ungewalzten Proben eine Erhöhung des Young-Moduls, der Spannungswerte und der Reißfestigkeit beobachtet wird.

Im Vergleich zu den BT-CNTs ist der Orientierungseffekt in den Kompositen mit NC3100 bei gleicher Verarbeitung deutlich ausgeprägter. Durch den zusätzlichen Energieeintrag wird eine höhere Vereinzelung der CNTs erhalten und damit die Polymer-Füllstoff Kontaktfläche sowie die Anzahl der in Strömungsrichtung ausgerichteten Röhren erhöht. Dies spiegelt sich in der Erhöhung des Verstärkungsfaktors insbesondere mit den höheren Füllstoffkonzentrationen wieder. Mit 2,5 Vol.% NC3100 wird der Verstärkungsfaktor von 6,5 und mit 5 Vol.% NC3100 der Faktor von 11 erreicht.

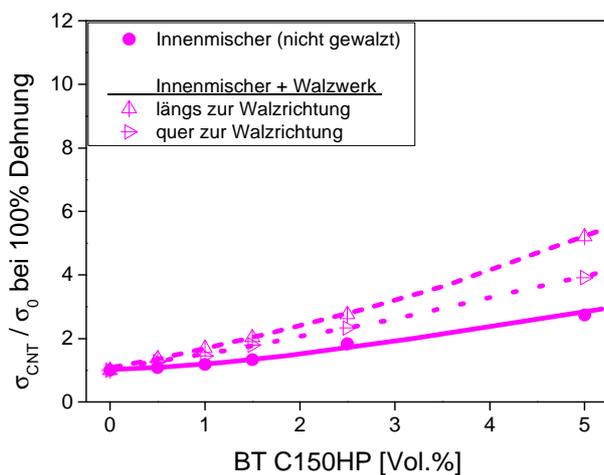


Abb. 7-14: Einfluss der Orientierung der BTC150HP in NR nach der Verarbeitung auf dem Walzwerk [Sch13a]

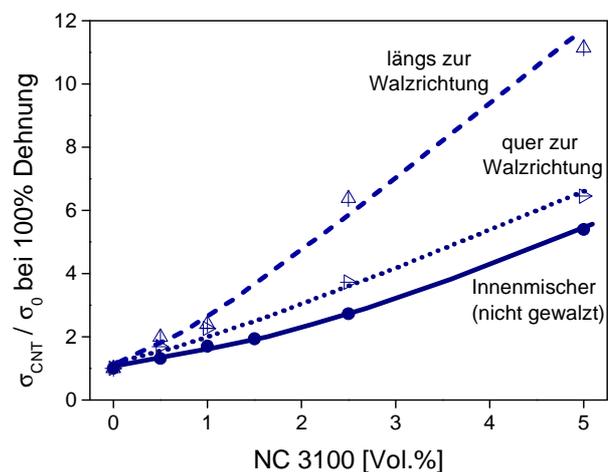


Abb. 7-15: Einfluss der Orientierung der NC3100 in NR nach der Verarbeitung auf dem Walzwerk [Sch13a]

Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Dispersion der CNTs. Mit besserer Dispersion resultiert eine höhere Anzahl einzelner CNTs pro Volumeneinheit, die durch ihre Orientierung die Anisotropie der Elastomere hervorrufen. Mit stärker kompaktierten CNTs ist der Anteil an agglomerierten, nicht entknäuelten CNTs wesentlich höher. Die Agglomerate verhalten sich wie iso-dimensionale Körper und können nicht orientiert werden. [Sch13a]

Auch am Beispiel der Q/CNT-Systeme wird überprüft, ob die Komposite nach dem Dispergieren auf dem Walzwerk eine Richtungsabhängigkeit aufweisen. Die CNT-Anteile der betrachteten Komposite liegen mit 1,2 Vol.% knapp unterhalb und mit 1,8 Vol.% knapp oberhalb der Perkolationschwelle. In Abb. 7-18 und Abb. 7-19 sind die Zug-Dehnungskurven, bzw. die Verstärkungsfaktoren der Silikonkautschuk-Komposite dargestellt. Wie im Fall der NR/CNT-Systeme zeigen die Proben mit beiden Konzentrationen in

Walzrichtung deutlich höhere Spannungswerte als quer dazu. Oberhalb der Perkolationschwelle ist dieser Effekt ausgeprägter als unterhalb. So liegen die Spannungswerte der Proben mit 1,2 Vol.% CNT in Längsrichtung etwa doppelt so hoch wie in Querrichtung, im Fall der Proben mit 1,8 Vol.% CNTs sind die Spannungswerte mehr als 2,5 mal so hoch. Auffällig ist, dass die Zug-Dehnungswerte der gewalzten und in Querrichtung vermessenen Proben geringer ausfallen als die der ungewalzten Proben. Diese Ergebnisse deuten auf eine signifikante Orientierung der CNTs in der Kautschukmatrix hin. [Sch13b] Die Reißfestigkeit der Komposite wird hingegen weder durch den Walzprozess selbst, noch durch die Ausrichtung der CNTs wesentlich beeinflusst.

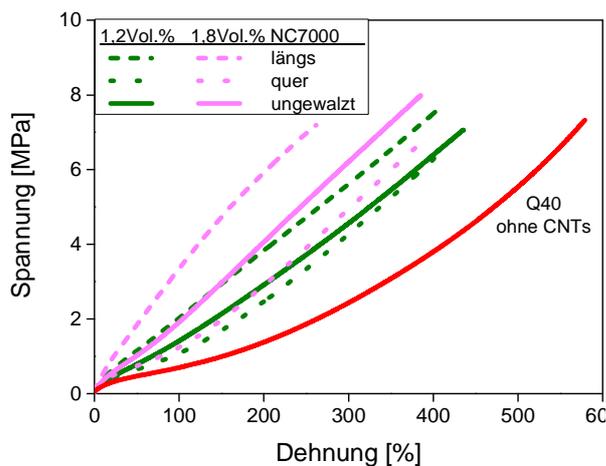


Abb. 7-16: Anisotropes Verhalten der Q/CNT-Komposite [Sch13b]

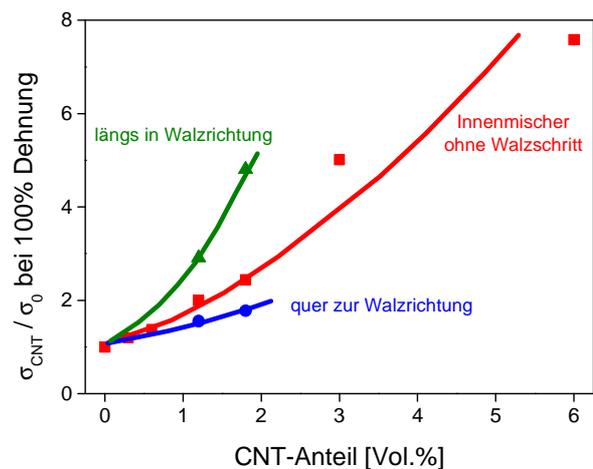


Abb. 7-17: Richtungsabhängigkeit des Verstärkungsfaktors der Q/CNT-Systeme [Sch13b]

8 Dispergieren mittels Extrusion durch eine konische Schlitzdüse

Neben dem Grad der Dispersion ist auch das Aspektverhältnis der CNTs für das Eigenschaftsprofil der elastomeren Komposite wesentlich. Um die Länge der CNTs während des Dispersionsprozesses zu erhalten, wird eine neue, schonende Mischstrategie entwickelt, die auf der Inkorporation der CNTs im Innenmischer und dem anschließenden Dispergieren im Strömungsfeld einer konischen Schlitzdüse basiert. Die Inkorporationszeit im Innenmischer ist mit 3,5 min sehr kurz gewählt, um das Vordispergieren der CNTs in der Kautschukmatrix möglichst zu vermeiden und den Vereinzelnungsprozess ausschließlich der Nutzung der in der Düse erzeugten Dehnströmung zuordnen zu können. Das Fördern des Mischguts durch die Düse erfolgt mittels eines Einschneckenextruders, welcher der Düse vorgeschaltet ist und nachweislich keinerlei dispersive Mischwirkung entfaltet. Die Verweilzeit der Mischung in der Düse beträgt mit der gewählten Schneckendrehzahl von 10 mm/s ca. 7 s. Da die technischen Gegebenheiten nur die Verwendung einer relativ kurzen Düse erlauben, werden die Mischungen mehrmals hintereinander extrudiert, um eine längere Verfahrensstrecke zu simulieren. Der CNT-Anteil wird mit 1 Vol.% knapp unterhalb der Perkolationsschwelle gewählt, wie sie für NC7000 in NR für die Herstellung im Innenmischer definiert ist.

8.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der erhaltenen Komposite ist in Abb. 8-1 und Abb. 8-2 dargestellt. Die Leitfähigkeit kann durch den mehrmaligen Extrusionsvorgang schrittweise erhöht werden. Nach der Inkorporation der CNTs im Innenmischer weist die Mischung zunächst nur die Leitfähigkeit der ungefüllten NR-Matrix auf. Auf etwa diesem Niveau liegen auch die Werte nach dem ersten Extrusionsdurchgang, was darauf hinweist, dass im Komposit vornehmlich isolierte CNT-Cluster vorliegen. Bereits nach dem zweiten Durchgang wird die Leitfähigkeit erhöht und die Perkolationsschwelle deutet sich an. Dieser Zustand entspricht dem Niveau, das für diese NR/CNT-Zusammensetzung im Innenmischer nach der Mischzeit von 20 min erhalten wird (Abb. 8-2). Ein weiterer Durchgang durch das Strömungsfeld der Düse führt im Bereich kleiner Frequenzen erstmalig zu einer frequenzunabhängigen Leitfähigkeit, was auf die Existenz eines leitfähigen Füllstoffnetzwerkes hinweist. Mit höheren Frequenzen schließt sich dem Plateau ein Bereich mit einer unterproportionalen Steigung an, der durch die anormale Diffusion von Ladungsträgern auf fraktalen Clustern begründet ist. Nach dreimaliger Extrusion und der Gesamtverweilzeit von 21 s in der Düse befindet sich der NR/CNT-Komposit mitten in der Perkolationsschwelle. Um einen Einfluss des Einschneckenextruders auszuschließen, wird die Leitfähigkeit von Kompositen ermittelt, die ohne Düse extrudiert wurden. Hier ergibt sich die gleiche Leitfähigkeit wie nach 3,5 min im Innenmischer. Der Dispersionsprozess ist damit ausschließlich auf das Strömungsfeld innerhalb der Düse zurückzuführen.

Um die Dispergierwirkung der Düse im Vergleich zum Walzwerk bewerten zu können, wird ein Teil der Mischung nach der kurzen Inkorporationsphase im Innenmischer für 5 min auf

dem Walzwerk weiter verarbeitet. Der Vergleich der Leitfähigkeitskurven belegt, dass die Dispergierwirkung der Düse der des Walzwerks im Fall einer inhomogenen Mischung (CNTs sind nur inkorporiert) stark überlegen ist. Während die CNTs bei der Verarbeitung auf dem Walzwerk neben einer guten Vereinzelnung auch einen deutlichen Abbau erfahren, können durch die Extrusion durch die Düse gut vereinzelt CNTs mit großen Längen erhalten werden. Hilfreich wäre an dieser Stelle der Vergleich zweier zuvor im Innenmischer homogenisierten Mischungen, also einer Probe, die 20 min im Innenmischer und 5 min auf dem Walzwerk verarbeitet wird und einer Mischung, die nach 20 min im Innenmischer mehrfach durch die Düse extrudiert wird. Leider kann an dieser Stelle nur der Vergleich zwischen einer homogenisierten, gewalzten Mischung und einer inhomogenen, extrudierten Probe erbracht werden (Abb. 8-2). In diesem Fall liegen die Leitfähigkeitswerte der gewalzten Probe höher, allerdings ist für eine homogenisierte Probe eine deutliche Überlegenheit der Düsenströmung zu erwarten. Diesem Vergleich sollte in einer weiterführenden Studie nachgegangen werden, ebenso wie der Frage, nach wie vielen Extrusionsdurchgängen sich ein Maximalwert abzeichnet.

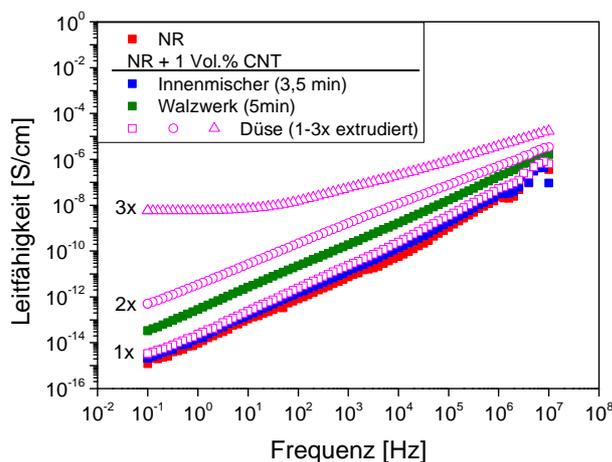


Abb. 8-1: Vergleich der durch unterschiedliche Dispergierstrategien erzielten Leitfähigkeit [Sch13a]

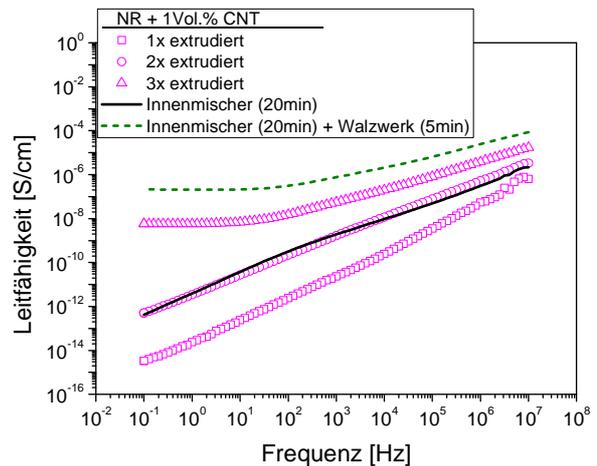


Abb. 8-2: Leitfähigkeit nach Extrusion durch die Düse im Vergleich zur konventionellen Herstellung im Innenmischer

Die Bedeutung der Düsenneigung wird in einer weiteren Versuchsreihe mit einer zweiten Düse untersucht, deren konischer Schlitz die Steigung von 8° aufweist. Auch hier werden die CNTs zuvor im Innenmischer kurz inkorporiert und die Mischung anschließend mehrmals durch die Düse extrudiert. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung sind in Abb. 8-3 dargestellt. Auch nach dreimaliger Extrusion kann nur eine minimale Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht werden. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass die Dispersionskräfte in der flacheren Düse nicht ausreichend sind. Womöglich kann hinsichtlich der Dispersion durch eine fortdauernde Extrusion das Niveau der oben gezeigten Komposite erreicht werden.

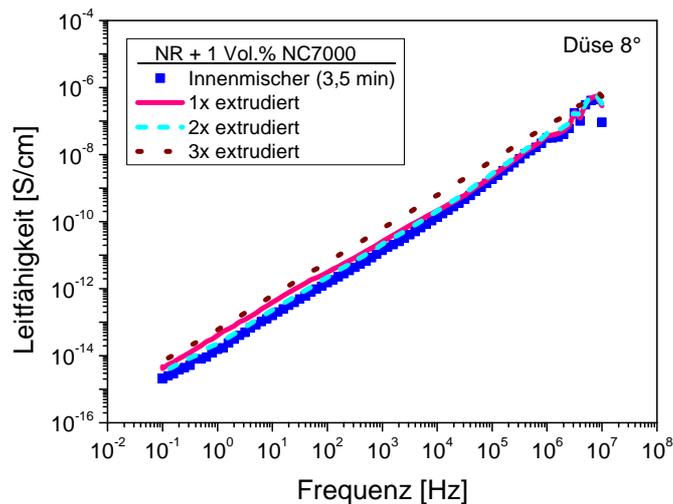


Abb. 8-3: Leitfähigkeit der NR/CNT-Komposite nach der Extrusion durch die 8°-Düse

8.2 Zug-Dehnungs-Verhalten

Auch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ist das Dispergiervfahren in der Düse vorteilhaft. Wie bereits im Fall der gewalzten Komposite werden die Zug-Dehnungs-Eigenschaften bezüglich anisotroper Effekte analysiert, um eine Orientierung der CNTs in der Kautschukmatrix zu identifizieren. In Abb. 8-4 sind die Spannungswerte der mehrfach extrudierten Proben bei 100% Dehnung in Abhängigkeit der Strömungsrichtung im Vergleich zum Komposit nach Inkorporation der CNTs im Innenmischer dargestellt.

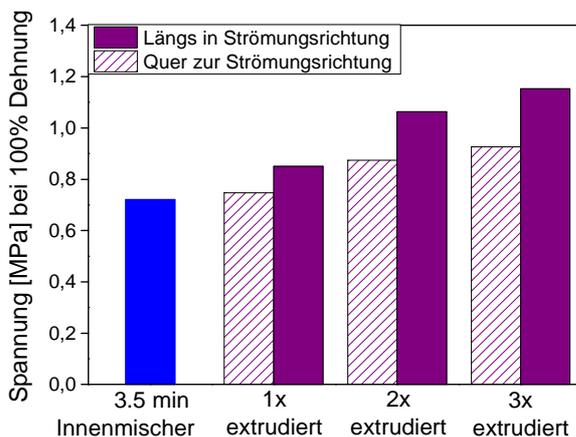


Abb. 8-4: Richtungsabhängigkeit der Spannungswerte der NR-Komposite nach mehrmaliger Extrusion [Sch13a]

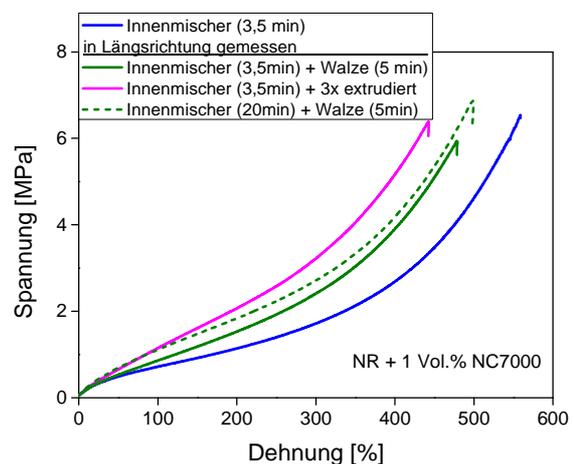


Abb. 8-5: Vergleich der Verarbeitungsmethoden anhand der Zug-Dehnungskurven der NR/CNT-Komposite [Sch13a]

Wie die elektrische Leitfähigkeit nehmen auch die Spannungswerte mit fortdauernder Extrusion durch die Düse zu, was für eine verbesserte Dispersion spricht. Dabei ergeben sich für die Proben, die in Extrusionsrichtung gemessen werden, jeweils höhere Spannungswerte als für die quer vermessenen. Anhand dieser Ergebnisse kann auf eine Orientierung der CNTs

in der Kautschukmatrix geschlossen werden. Dieser Effekt wird mit jedem Durchgang durch die Düse größer und ist unabhängig davon, ob die Probe die Perkolationschwelle bereits überschritten hat oder nicht. Nach dem dritten Extrusionsvorgang liegt der Unterschied zwischen den längs und quer gemessenen Proben bei etwa 20%. Gegenüber der nicht extrudierten Probe kann der Spannungswert um mehr als 50% erhöht werden. Eine längere Düse würde den gesamten Effekt nach drei Durchgängen zusammenfassen. Es ist festzustellen, dass dieser Prozess allein aufgrund des hohen Aspektverhältnisses auftritt. [Sch13a] Hier liegen bei gleicher Zusammensetzung des Compounds der Young-Modul und die Spannungswerte bis zu hohen Dehnungen über den Werten der homogenisierten, gewalzten Probe (Abb. 8-5). Dies war nach Betrachtung der elektrischen Eigenschaften nicht zu erwarten und unterstreicht die wirkungsvolle und dabei schonende Dispergierwirkung des Strömungsfeldes in der Düse.

Die Konizität der Düse beeinflusst neben der elektrischen Leitfähigkeit auch die Zug-Dehnungseigenschaften (Abb. 8-6). Mit der größeren Düsenneigung werden vergleichsweise höhere Spannungswerte erhalten. Die Unterschiede zwischen den Zug-Dehnungskurven liegen im Bereich der Streuung, jedoch ist das Ergebnis auf Grund der systematischen Reihung der Werte relevant.

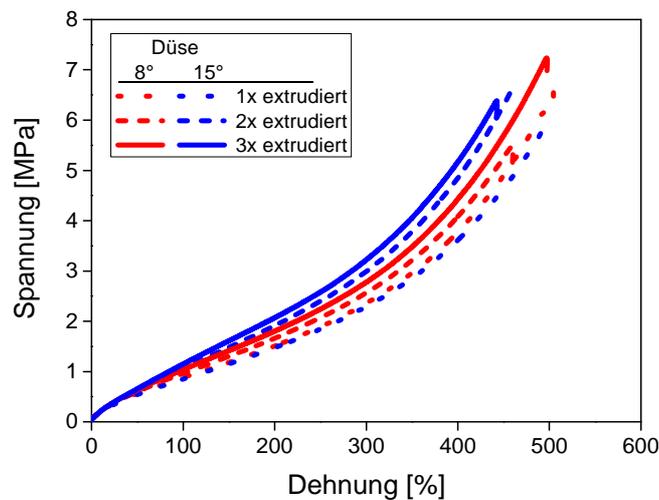


Abb. 8-6: Einfluss der Konizität auf das Zug-Dehnungsverhalten der NR/CNT-Komposite

Dieser Versuch zeigt die Wirksamkeit von Dehnströmungen für das Dispergieren von CNTs. Mit einer unkonventionellen Mischstrategie, der Kombination von Innenmischer und Extruder, ist eine anwendungsorientierte Technik gefunden, mit der CNTs effektiv dispergiert werden können. Dabei ist es ausreichend, die CNTs in einem kurzen Einarbeitungsschritt im Innenmischer staubfrei zu inkorporieren und das Dispergieren ausschließlich im Dehnströmungsfeld einer ausreichend langen Düse geeigneter Konizität durchzuführen. Ein weiterer, anwendungstechnisch interessanter Vorteil ist die kontinuierliche Förderung des Mischguts.

9 Hybridsysteme: CNTs und Ruß in Kautschuk

Mit dem Ziel, die Eigenschaften von Praxismischungen mit konventionellen Füllstoffen durch Zufügen von CNTs zu verbessern, werden sogenannte Hybridsysteme hergestellt. Der Bearbeitungsschwerpunkt liegt im Herstellen von Hybridsystemen mit CNTs und Ruß in NR und EPDM. Streng genommen sind auch alle Q/CNT-Systeme als Hybridsysteme zu verstehen, da das Polydimethylsiloxan mit pyrogener Kieselsäure vorgefüllt ist. Bei den nun diskutierten Hybridmischungen in NR und EPDM werden die CNTs in kleinen Dosierungen von 1-3 Vol.% gegen den konventionellen Füllstoff Ruß ausgetauscht.

In NR beträgt der Gesamtfüllstoffanteil an Ruß N330 20 Vol.%, von denen 1 bzw. 2 Vol.% durch CNTs substituiert werden. Anhand dieser Proben wird zusätzlich untersucht, ob die Eigenschaften der Mischungen, die alle im Innenmischer hergestellt werden, durch einen nachträglichen Walzschrift eine Veränderung erfahren. In EPDM, der verglichen mit den anderen Kautschuken erst mit etwas höheren Dosierungen messbare Reaktionen auf die CNTs zeigt, werden Mischungen mit dem CNT/CB N550 - Verhältnis von 2/17 und 3/16 hergestellt.

9.1 Elektrische Leitfähigkeit

In Abb. 9-1 und Abb. 9-2 ist die elektrische Leitfähigkeit der beiden Systeme in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils auch die Leitfähigkeit der reinen Ruß- sowie der reinen CNT-Systeme aufgetragen. In NR entspricht die Leitfähigkeit der 20 Vol.% Rußprobe fast exakt der Leitfähigkeit der 2,5 Vol.% CNT-Probe. Beide NR-Systeme befinden sich im perkolierten Bereich. Durch die Substitution von 1 Vol.% Ruß durch die gleiche Menge an CNTs wird die Leitfähigkeit um 0,005 S/cm erhöht, beim Austausch von 2 Vol.% um insgesamt 0,018 S/cm auf 0,02 S/cm. Dies entspricht annähernd der CNT-Probe mit 5 Vol.% Füllstoffanteil. Dispergierte CNTs überbrücken die isolierenden Polymerfilme zwischen den Ruß-Clustern des Füllstoffnetzwerkes und erhöhen somit die Anzahl der leitfähigen Pfade in der Matrix. Die weitere Verarbeitung der Mischungen auf dem Walzwerk, die für die reinen CNT-Systeme wirksam ist, zeigt in den Hybridsystemen keine nennenswerte Veränderung. Die zusätzliche Dispergierarbeit führt neben besser vereinzelt CNTs auch zu einem Aufbrechen der CB-Cluster und einem Abbau der CNTs. Somit müssen teils kürzere CNTs die größeren Abstände zwischen den Ruß-Clustern überbrücken, so dass sich eine höhere Leitfähigkeit nur durch eine höhere Füllstoffdosierung ergibt.

Auch in EPDM führt die Kombination aus CNTs und Ruß zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 9-2). Während sich die Probe mit 19 Vol.% Ruß noch innerhalb der Perkolationsschwelle befindet, wird die Leitfähigkeit durch die Substitution von 2 Vol.% Ruß durch CNTs erhöht und das System in den leitfähigen Bereich transferiert. Die Leitfähigkeit entspricht annähernd den Werten des mit 4 Vol.% gefüllten reinen CNT-Systems. Das Erhöhen des CNT-Anteils im Hybridsystem auf 3 Vol.% führt zu einer weiteren Steigerung, so dass die Leitfähigkeit von 0,001 S/cm erreicht wird.

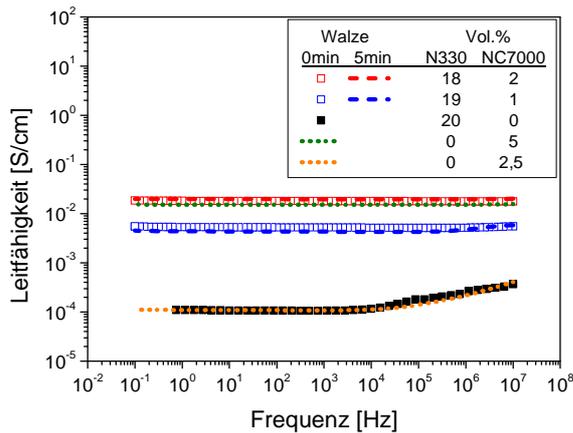


Abb. 9-1: Einfluss der Substitution von Ruß durch CNTs auf die elektrische Leitfähigkeit von NR-Hybridsystemen

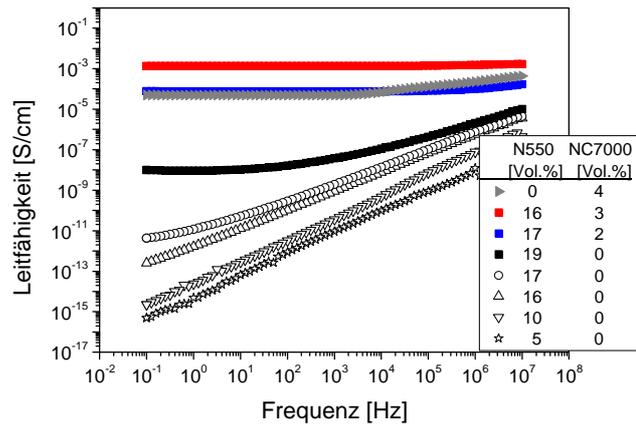


Abb. 9-2: Elektrische Leitfähigkeit von EPDM-Hybridsystemen [Sch13b]

9.2 Zug-Dehnungsverhalten

Die Zug-Dehnungs-Eigenschaften können durch den Einsatz von CNTs anstelle von Ruß verbessert werden. In NR zeigt sich ein klarer Sprung jedoch erst mit 2 Vol.% CNTs (Abb. 9-3). Gleichzeitig kann die Zugfestigkeit verbessert werden. Mit 1 Vol.% CNT liegen die erzielten höheren Spannungswerte noch im Bereich der Streuung. Analog zu den elektrischen Eigenschaften wird durch einen nachträglichen Walzschritt keine weitere Verbesserung der Zug-Dehnungseigenschaften erreicht – im Gegenteil, die Spannungswerte der gewalzten Proben liegen unterhalb der ungewalzten. Dies stützt die These, dass durch den erfolgenden Abbau der CNTs die größer werdenden Abstände zwischen den Rußclustern teilweise nicht mehr überbrückt werden können und das Füllstoffnetzwerk dadurch geschwächt wird. Eine höhere Verstärkung kann hier nur durch eine höhere Füllstoffdosierung erreicht werden.

Für EPDM sind neben den Hybridsystemen auch die Zug-Dehnungskurven der reinen Rußproben sowie der mit 4 Vol.% höchstgefüllten CNT-Probe dargestellt. Bis zu der Dehnung von 100% entsprechen die Spannungswerte der CNT-Probe in etwa denen des mit 17 Vol.% Ruß gefüllten Systems. Danach werden mit dem Ruß-System jedoch höhere Spannungswerte und eine höhere Reißfestigkeit erzielt. Durch die Kombination von CNTs und Ruß wird eine Verstärkung erreicht, die deutlich oberhalb der jeweils reinen Systeme liegt. Die Differenz zwischen dem Füllstoffverhältnis Ruß/CNT von 17/2 zu dem Verhältnis 16/3 macht sich kaum bemerkbar. Wie in NR werden die CNT-Anteile knapp unterhalb und knapp oberhalb der Perkolationschwelle des reinen CNT-Systems gewählt. Während sich dies in NR (Abb. 9-3) in einer höheren Verstärkung zeigt, weisen die beiden EPDM-Hybridsysteme einen annähernd identischen Verlauf auf. Interessant wäre hier eine weitere Erhöhung des CNT-Anteils im EPDM/Hybridsystem, um festzustellen, ob die Spannungswerte mit gleichbleibendem Gesamtfüllstoffanteil weiter gesteigert werden können oder ob die mit dieser Füllstoffkombination in dieser Matrix maximal mögliche Verstärkung erreicht ist.

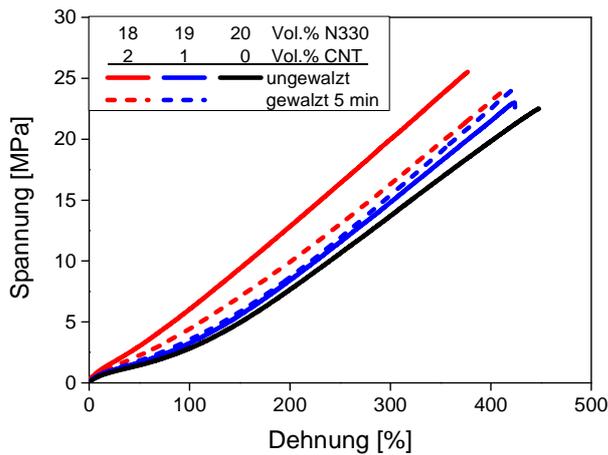


Abb. 9-3: Einfluss der Verarbeitung auf die Zug-Dehnungseigenschaften der NR/CNT/Ruß-Hybridsysteme [Sch13a]

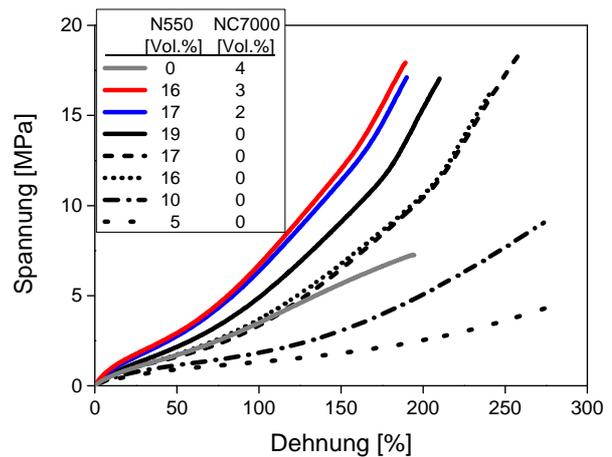


Abb. 9-4: Zug-Dehnungsverhalten der EPDM-Hybridsystemen [Sch13b]

Sowohl für NR als auch für EPDM hat sich die Kombination von CNTs und Ruß als günstig erwiesen. In beiden Systemen können sowohl Leitfähigkeiten als auch eine Verstärkung der Komposite erzielt werden, wie sie mit dem jeweils reinen Füllstoff nicht möglich sind. Die CNTs überbrücken die Abstände zwischen den Rußclustern und bilden so ein effizientes Füllstoffnetzwerk. Hierfür ist das Dispergieren im Innenmischer ausreichend. Das zusätzliche Dispergieren auf dem Walzwerk erweist sich im Gegensatz zu den Erfahrungen im reinen CNT-System als nachteilig. Diese Ergebnisse zeigen, dass CNTs auch in Polymeren wie EPDM, in denen der Einsatz von CNTs als einziger Füllstoff wenig Potential bietet, durch die Verwendung im Hybridsystem die Eigenschaften der Komposite positiv beeinflussen.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Das Herstellen flexibler und beständiger Elastomerbauteile erfordert den Einsatz verstärkender Füllstoffe. Um den stetig komplexer werdenden Anforderungen gerecht zu werden, wird auch in Richtung neuartiger Füllstoffe nach Alternativen gesucht, mit denen das Eigenschaftsprofil traditionell gefüllter Kautschuksysteme übertroffen werden kann. Zunehmend liegt hier das Augenmerk auf nanoskaligen Füllstoffen, die auf Grund ihrer geringen Partikelgröße im Vergleich zu den konventionell eingesetzten Rußen und Kieselsäuren eine größere Oberfläche aufweisen und dadurch eine hohe Verstärkungswirkung erbringen.

Ein besonders aussichtsreicher und interessanter Füllstoff für polymere Anwendungen sind Carbon Nanotubes (CNTs). Neben der hohen spezifischen Oberfläche weisen CNTs ein ausgeprägtes Aspektverhältnis auf, das zusätzlich zu der gewünschten mechanischen Verstärkung auch die Einstellung anisotroper Werkstoffeigenschaften ermöglicht. Darüber hinaus zeigen CNTs eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Diese Funktionalitäten begründen die Erwartungen, neuartige polymere Nanokomposite mit besonderen physikalischen Eigenschaften zu generieren. Eine Schwierigkeit liegt derzeit noch in der ungenügenden Dispersion der bei der Herstellung agglomeriert anfallenden und bewusst kompaktierten CNTs. Bisherige Bestrebungen, CNTs schonend in Kautschuken zu dispergieren, nutzen überwiegend aufwendige Verfahren, die sich nicht für die industrielle Produktion eignen.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Potential von Carbon Nanotubes als mechanisch verstärkenden und elektrisch leitfähigen Füllstoff in unterschiedlichen Kautschuken zu analysieren und mittels praxisrelevanter Verfahren einen hohen Dispersionsgrad zu erzielen. Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite werden als Kriterium für den Dispersionsgrad in Abhängigkeit des CNT-Typs, des Polymers und der Verarbeitungsbedingungen bewertet. Bereits eine geringe Konzentration an CNTs führt in den betrachteten Systemen zu einer hohen mechanischen Verstärkung und elektrischer Leitfähigkeit. Der Vergleich von vier unterschiedlichen CNT-Typen zweier Hersteller zeigt, dass diese Eigenschaften erheblich vom Durchmesser des verwendeten CNT-Typs sowie vom Grad der Kompaktierung beeinflusst werden. Als gut dispergierbar und dabei vergleichsweise kostengünstig erweist sich der CNT-Typ NC7000 von Nanocyl der mit 9,5 nm etwa den halben Wert des mittleren Durchmessers der Baytubes von BMS aufweist. Mit diesem CNT-Typ durchgeführte Versuchsreihen ergeben elektrische Perkolationsschwellen von im Innenmischer hergestellten Nanokompositen von 1,1 Vol.% für NR, 1,2 Vol.% für FKM, 1,3 Vol.% für Q und 2,5 Vol.% für EPDM. Oberhalb der Perkolationsschwellen wird in den Kautschuken eine elektrische Sättigungsleitfähigkeit erreicht, die höher ist als mit Rußen. Mit steigendem Durchmesser der CNTs bzw. abnehmender spezifischer Oberfläche verschiebt sich die Perkolationsschwelle zu höheren CNT-Konzentrationen. Auch die erreichten Verstärkungsfaktoren mit 5 Vol.% CNT liegen für NR, FKM und Q mit $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 > 7$ auf einem Niveau, das mit dem konventionellen Füllstoff Ruß nicht zu erreichen ist. Dies ist eine

direkte Folge des Aspektverhältnisses der CNTs, dessen Erhaltung ein wichtiges Kriterium bei der Entwicklung einer geeigneten Dispergiertechnik darstellt.

Für das Dispergieren im tangierenden Laborinnenmischer können die Mischzeit von 20 min und die Rotordrehzahl von 90 U/min als geeignetste Prozessparameter ermittelt werden. Die Perkolationsschwelle der NR/CNT-Komposite reduziert sich hierdurch auf 0,8 Vol.% CNT. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Perkolationsschwelle keine Konstante der Rohstoffpaarung darstellt, sondern auch eine Funktion der Prozessgrößen ist. Die mechanischen Werte werden durch das Anpassen der Prozessparameter ebenfalls leicht erhöht, jedoch ist hiermit die maximal erreichbare Dispergierwirkung des Laborinnenmischers erreicht. Dass dies nicht der vollständigen Dispersion entspricht, zeigt sich durch die Kombination von Innenmischer und Zweiwalzwerk. Die Inkorporation der CNTs erfolgt weiterhin im Innenmischer und das Dispergieren wird auf dem Walzwerk fortgeführt. Für alle erprobten Systeme kann die elektrische Perkolationsschwelle hierdurch in Richtung geringerer CNT-Anteile verschoben und der Verstärkungsfaktor erhöht werden, wobei die mechanischen Werte ausgeprägte anisotrope Effekte zeigen. Die deutlichste Wirkung findet sich in den NR/CNT-Systemen: die neu erhaltene Perkolationsschwelle kann mit 0,5 Vol.% CNT angegeben werden und der Verstärkungsfaktor wird mit der CNT-Konzentration von 5 Vol.% auf $\sigma_{\text{CNT}}/\sigma_0 > 11$ in Längsrichtung der CNTs erhöht.

Auch mit den BT-CNT-Typen, für die auf Grund des größeren Durchmessers und der stärkeren Kompaktierung das Dispergieren im Innenmischer unzureichend ist, lässt sich durch den nachträglichen Walzschrift ein positiver Einfluss auf den Dispersionsgrad feststellen. Bereits nach 5-minütigem Walzen reduziert sich die elektrische Perkolationsschwelle in NR von 3 Vol.% auf 1,2 Vol.% BTC150HP. Damit wird annähernd der Wert der dominierenden, dünneren NC-CNTs erreicht. Dass die Unterschiede - der Durchmesser und die Kompaktierung der CNTs - jedoch nicht völlig aufgehoben werden können, wird in den mechanischen Eigenschaften deutlich, wo die Verstärkungsfaktoren der NC-Systeme über denen der BT-Systeme liegen. Das wirkungsvolle Dispergieren auf dem Walzwerk wird auf den höheren Dehnströmungsanteil zurückgeführt, in dem die CNTs vereinzelt, dabei jedoch weniger stark abgebaut werden.

Weiterhin wird festgestellt, dass geringe Anteile an CNTs die elektrische Leitfähigkeit und die mechanischen Kennwerte in CNT/Ruß-Hybridssystemen erhöhen und auf ein Niveau heben, welches mit jedem einzelnen Füllstoff allein nicht erreicht werden kann. Auch im Fall von EPDM, wo durch den Einsatz „purer“ CNTs die Elastomereigenschaften nicht im erwarteten Maße verbessert werden können, erweist sich die Kombination von CNTs und Ruß als vorteilhaft.

Motiviert durch die günstige Dispergierwirkung des Walzwerks wird ein neuartiges Dispergiervorgang erprobt, das auf der sehr kurzen Inkorporation der CNTs im Innenmischer und der anschließenden Vereinzelung der Röhren im Scher-/Dehnströmungsfeld einer konisch zulaufenden Schlitzdüse beruht. Diese ist zur Förderung des

Mischguts einem Einschneckenextruder nachgeschaltet. Durch mehrmalige Extrusion kann die Leitfähigkeit des NR/CNT-Komposits schrittweise erhöht und von einem nicht-leitfähigen System in einen perkolierten Zustand überführt werden. Gleichzeitig werden die Spannungswerte erhöht. Sowohl die Leitfähigkeits- als auch die mechanischen Kennwerte übertreffen dabei die der Komposite, die im Innenmischer hergestellt werden und die der Mischungen, die eine kurze Inkorporation der CNTs im Innenmischer und ein anschließendes Dispergieren auf dem Walzwerk erfahren. Die extrudierten Komposite weisen in ihren Zug-Dehnungseigenschaften wie schon nach der Verarbeitung auf dem Zweiwalzwerk stark anisotrope Effekte auf. Diese über die Orientierung der CNTs eingestellte Anisotropie der Elastomere stellt eine neue Funktionalität der Nanokomposite dar.

Um das Potential dieser neuen Dispergiertechnik vollständig bewerten zu können, bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Neben einer ausführlichen Variation der Prozessparameter (Schneckendrehzahl, Anzahl der Extrusionsdurchgänge, Temperatur) und dem Bestimmen der elektrischen Perkolationsschwelle als Funktion der Prozessbedingungen, sowie der Erprobung an weiteren Kautschuken, ist vor allem die Dispergierwirkung für hochgefüllte Mischungen (bspw. 5 Vol.% CNT) interessant. Für Systeme mit diesem Füllstoffanteil (oder darüber) kann im Innenmischer und auf dem Walzwerk keine ausreichende Dispersion mehr erreicht werden. Es wird erwartet, dass hohe CNT-Anteile mittels der Extrusion der Mischung durch die konische Schlitzdüse dispergiert werden können und das hohe Aspektverhältnis der CNT erhalten bleibt.

11 Materialien und Experimentelle Methoden

11.1 Verwendete Materialien

11.1.1 Polymere

Für die Untersuchungen kommen technisch relevante Kautschuke ohne weitere Aufarbeitung (Reinigung bzw. Mastikation) zum Einsatz:

- Naturkautschuk (SMR CV60),
- Fluorkautschuk (Tecnoflon L636),
- Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (Keltan 512),
- Silikonkautschuk (Silplus 40)

Die Zusammensetzung der Polymere ist in Tab. 11-1 angegeben.

Tab. 11-1: Zusammensetzung und Charakterisierung der Polymere

Polymer	Handelsname	Comonomer	Füllstoff	T _g [°C]	Mooney Viskosität
Naturkautschuk (NR)	SMR CV60	-	-	-60	25°C: 60 MU
Fluorkautschuk (FKM)	Tecnoflon L636	-	-	-22	121°C: 35 MU
Ethylen-Propylen-Dien- Kautschuk (EPDM)	Keltan 512	55% Ethylen 4% Dien	-	-55	100°C: 27 MU
Silikonkautschuk (Q)	Silplus 40 MP	-	Pyrogene Kieselsäure	-120	25°C: 25 MU

11.1.2 Carbon Nanotubes

Es werden ausschließlich mehrwandige CNTs (MWCNT) verwendet, die jeweils mittels CVD-Verfahren hergestellt werden. Eingesetzt werden die kommerziellen Produkte NC7000 und NC3100 des Herstellers Nanocyl s.a. (Belgien), sowie die Baytubes C70P und C150HP von Bayer MaterialScience (Deutschland). Die Qualitäten sind entsprechend der Herstellerangaben unterschiedlich. Die Kohlenstoffanteile variieren zwischen 90% (NC7000, NC3100), 95% (BTC70P) und >99% (BTC150HP). Alle vier CNT-Typen liegen geperlt vor, weisen jedoch stark unterschiedliche Schüttdichten auf. Diese beträgt nach Herstellerangaben bei den CNTs von Nanocyl 70 kg/m³ und bei den Baytubes 150 kg/m³.

11.2 Rezepturen

Um den Effekt der CNTs zu verdeutlichen, werden für alle Kautschuke einfache Rezepturen gewählt und Füllstoff-Konzentrationsreihen hergestellt. Die verwendeten Rezepturen sind in Tab. 11-2 aufgeführt.

Als Referenzen werden neben den ungefüllten Kautschukmischungen NR-, EPDM-, und FKM-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen Ruß hergestellt. Für EPDM wird CB N550 und für NR der aktive CB N330 eingesetzt. Für die Referenzmischungen mit FKM wird, wie in der Praxis üblich, der inaktive CB N990 verwendet. Die entsprechenden Rezepturen sind in Tab. 11-3 dargestellt.

Neben den Systemen, die ausschließlich CNTs oder Ruß als Füllstoff enthalten, werden Hybridsysteme bestehend aus einer Kautschukmatrix in Kombination mit Ruß und CNTs untersucht (Tab. 11-4).

Tab. 11-2: Verwendete Rezepturen: Kautschuk + CNTs (Angaben in phr)

Komponente	NR / CNT-Mischungen	Q / CNT-Mischungen	EPDM / CNT-Mischungen	FKM / CNT-Mischungen
NR (SMR CV60)	100			
Q (Silplus 40 MP)		100		
EPDM (Keltan 512)			100	
FKM (Tecnoflon L636)				100
CNTs	0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 10	0,5; 1; 2; 3; 5; 10	0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6,5; 9	1; 1,5; 2; 3; 5
Stearinsäure	3			
Zinkoxid	5			
Magnesiumoxid				3
Vernetzungsaktivator				6
Beschleuniger	0,6			
Vernetzungssystem	2,5	3	1,5	5,5

Tab. 11-3: Verwendete Rezepturen: Kautschuk + Ruß (Angaben in phr)

Komponente	NR / Ruß-Mischungen	EPDM / Ruß-Mischungen	FKM / Ruß-Mischungen
NR (SMR CV60)	100		
EPDM (Keltan 512)		100	
FKM (Tecnoflon L636)			100
Ruß (N330)	11; 23; 40; 45; 50; 55		
Ruß (N550)		11; 23,5; 41; 44; 50	
Ruß (N990)			8; 15; 21; 26; 30
Stearinsäure	3		
Zinkoxid	5		
Magnesiumoxid			3
Vernetzungsaktivator			6
Beschleuniger	0,6		
Vernetzungssystem	2,5	1,5	5,5

Tab. 11-4: Verwendete Rezepturen: Kautschuk + CNTs + Ruß (Hybridsysteme, Angaben in phr)

Komponente	NR / Ruß-Mischungen		EPDM / Ruß-Mischungen	
NR (SMR CV60)	100			
EPDM (Keltan 512)			100	
CNT (NC7000)	2,5	5	5	8
Ruß (N330)	47,5	45		
Ruß (N550)			45	42
Stearinsäure	3			
Zinkoxid	5			
Beschleuniger	0,6			
Vernetzungssystem	2,5		1,5	

11.3 Mischungsherstellung

Die Mischungen werden im Laborinnenmischer (Haake Rheomix 3000 OS, tangierend, Banbury-Rotoren) mit variierender Rotorgeschwindigkeit (30 - 90 U/min) und Mischzeit (20 - 80 min) hergestellt. Die Temperatur der Mischkammer wird selektiv eingestellt: NR (40°C), Silikonkautschuk (25°C), EPDM (40°C) und FKM (40°C). Nach einer Plastifizierphase von 2 min werden die CNTs den Kautschuken trocken und die höheren Füllstoffanteile in mehreren Schritten langsam innerhalb von 1-3 min hinzugegeben, um ein Auffliegen der CNTs zu vermeiden. 10 min vor Ende der Mischzeit wird der Stempel gelüftet und das Vernetzungsmittel hinzugefügt. Um ein vorzeitiges Anspringen der Vulkanisation zu verhindern, wird die Mischungstemperatur < 120°C gehalten. Einige der Mischungen werden anschließend auf einem Laborwalzwerk (Fa. Troester) mit der Walzengeschwindigkeit von 16 und 20 rpm entsprechend der konstanten Friktion (1 : 1,25) für 5 - 20 min weiterverarbeitet. Der Walzenspalt wird zwischen 0,5 und 2 mm variiert.

11.4 Vulkanisation

In Abhängigkeit des Kautschuks werden Vernetzungssysteme in angepassten Konzentrationen gewählt. Die NR-Proben werden mit einem Schwefel/Beschleuniger-System vernetzt, die FKM-Proben der Herstellerempfehlung folgend bisphenolisch und unter Zugabe eines Katalysators. Für die Q- und die EPDM-Proben wird Dicumylperoxid in angepassten Konzentrationen als Vernetzungssystem verwendet.

Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion (Vernetzungsisotherme) wird mit einem Torsionsschub-Vulkameter (Alpha Technologies MDR 2000 E) charakterisiert. In Anlehnung an DIN 53529/2 werden die Inkubationszeit, der t_{90} -Wert und die maximalen Drehmomentdifferenzen ($S_{\max} - S_{\min}$) mit dem Deformationswinkel von $\pm 1,5^\circ$ und der Frequenz von 1 Hz bei abgestimmten Vernetzungstemperaturen (NR = 160°C, FKM = 180°C, Q = 160°C; EPDM = 180°C) bestimmt. In der Heizpresse werden Prüfplatten (1,8 mm und 6 mm) bei den entsprechend gewählten Vernetzungstemperaturen hergestellt. Die Heizzeit wird mit $t_{90} + 1$ min/mm Probendicke der Probendicke angepasst. Die FKM-Proben werden anschließend 24 h bei 200°C getempert.

11.5 Charakterisieren der Mischungen und Vulkanisate

Die rheologischen Eigenschaften der Mischungen werden mit einem Schwingungsrheometer (Alpha Technologies, RPA 2000) mit der Frequenz von 1 Hz sowohl mit steigender Scheramplitude von 0,3 bis 400% als auch mit der konstanten Amplitude von 0,3% bei 60°C aufgenommen. Ermittelt werden der Speicher- und der Verlustmodul der Mischungen in Relation zum ungefüllten Kautschuk. [Sch13a]

Die Morphologie der CNTs in den gefüllten Vulkanisaten wird an Ultradünnschnitten (100 nm) mittels eines Transmissions-Elektronen-Mikroskops (TEM, Libra 120, Zeiss) bei der Beschleunigungsspannung von 120 kV analysiert. [Sch13a]

Die elektrische Leitfähigkeit wird mit dem Dielektrischen Breitband Analysator (BDS 40, Novocontrol) in dem Frequenzband von 0,1 Hz - 10 MHz bei Raumtemperatur an vernetzten Zylinderproben (\varnothing 20 mm, d = 2 mm) ermittelt. Um einen guten Kontakt zwischen den Elektroden und der Probe zu gewährleisten, werden die Probenoberflächen mit Gold bedampft. Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stellt zudem ein konstanter Anpressdruck zwischen den Elektroden und der Probe ein wichtiges Kriterium dar. [Sch13a]

Die Härte (Shore A) der vernetzten Proben wird mit einem Prüfgerät (Zwick digitest) bei Raumtemperatur (23°C) an Proben mit der Höhe von 6 mm ermittelt. Die angegebenen Messwerte entsprechen dem Mittelwert aus 5 Messungen. [Sch13a]

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der vernetzten Proben werden an einem dynamisch-mechanischen Spektrometer (Rheometrics RDA II) an Streifenproben im Torsionsmodus im Temperaturbereich von -150 bis + 50°C untersucht. [Sch13a]

Der Zugversuch wird in Anlehnung an DIN 53 504 mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Z010) bei Raumtemperatur (23°C) an S2-Stäben mit der konstanten Abzugsgeschwindigkeit von 20 mm/min durchgeführt. Die angegebenen Messwerte entsprechen dem Mittelwert aus 5 - 7 Messungen. Für die Messung des Young-Moduls wird eine empfindlichere Kraftmessdose (bis max. 10 N) eingesetzt. [Sch13a]

Durch Gleichgewichtsquellungsmessungen wird der Grad der Wechselwirkung zwischen CNTs und dem Polymeren untersucht. Diese Information ist aus dem Vergleich des Gleichgewichtsquellgrads der Kautschukphase im gefüllten System in Bezug zu dem einer ungefüllten Referenzprobe zugänglich. Gemessen wird die Gewichtszunahme bzw. die Volumenänderung der Probe über der Zeit. Je drei gefüllte Proben werden in reines Lösemittel getaucht und im Abstand von jeweils 15-30 min die Gewichtszunahme ermittelt. In längeren Abständen wird das Quellmittel durch frisches ersetzt. Der Gleichgewichtswert entspricht dem Quellgrad, der sich innerhalb von drei Tagen nicht verändert. Die Quellungsmessungen werden mit NR/CNT-Compounds durchgeführt. Als Quellmittel wird Cyclohexan eingesetzt. [Sch13a]

12 Literaturverzeichnis

[Aja93a] Ajayan, P.M.; Ijima, S.; 1993; Capillarity-induced Filling of Carbon Nanotubes. *Nature* 361, 333-334

[Aja93b] Ajayan, P.M.; Ebbesen, T.W.; Ichihashi, T.; Ijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H.; 1993; Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling. *Nature* 362, 522-525

[Aja94] Ajayan, P.M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D.; 1994; Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite. *Science* 265, 1212-1214

[Ali07] Alig, I.; Pötschke, P.; Pegel, S.; Dudkin, S.; Lellinger, D.; 2007; Verbunde von Kunststoffen mit Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes). *Gummi Fasern Kunststoffe* 60, 280-283

[Ano10] Anoop, A.K.; Sunil, J.T.; Rosamma, A.; Rani, J.; 2010; Natural Rubber-Carbon Nanotube Composites Through Latex Compounding. *International Journal of Polymeric Materials* 59, 33-44

[Ati10] Atieh, M.A.; Nazir, N.; Yusof, F.; Fettouhi, M.; Ratnam, C.T.; Alharthi, M.; Abu-Ilaiwi, F.A.; Mohammed, K.; Al-Amer, A.; 2010; Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Loaded with Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 18, 56-71

[Avo07] Avouris, P.; Chen, Z.; Perebeinos, V.; 2007; Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology* 2, 605-615

[Baj10] Baji, A.; Mai, Y.W.; Wong, S.C.; Abtahi, M.; Chen, P.; 2010; Electrospinning of Polymer Nanofibres: Effect on Oriented Morphology, Structures and Tensile Properties. *Composites Science and Technology* 70, 5, 703-718

[Bau99] Baughman, R.H.; Cui, C.X.; Zakhidov, A.A.; Iqbal, Z.; Barisci, J.N.; Spinks, G.M.; Wallace, G.G.; Mazzoldi, A.; De Rossi, D.; Rinzler, A.G.; Jaschinski, O.; Roth, S.; Kertesz, M.; 1999; Carbon Nanotube Actuators. *Science* 284, 5418, 1340-1344

[Bau02] Baughman, R.H.; Zakhidov, A.A.; de Heer, W.A.; 2002; Carbon Nanotubes: The Route Towards Application. *Science* 297, No. 5582, 787-792

[Bet93] Bethune, D.S.; Kiang, C.H.; De Vries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; 1993; Cobalt-catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. *Nature* 363, 605-607

- [Bok04] Bokobza, L.; 2004; The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 7, 607-621
- [Bok06] Bokobza, L.; Kolodziej, M.; 2006; On the Use of Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Elastomeric Materials. *Polymer International* 55, 1090-1098
- [Bok09] Bokobza, L.; Rahmani, M.; 2009; Carbon Nanotubes: Exceptional Reinforcing Fillers for Silicone Rubbers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 03/2009, 112-117
- [Bos10] Bose, S.; Khare, R.A.; Moldenaers, P.; 2010; Assessing the Strength and Weakness of Various Types of Pre-Treatments of Carbon Nanotubes on the Properties of Polymer/Carbon Nanotubes Composites: A Critical Review. *Polymer* 51, 975-993
- [Bra09] Brand, L.; Gierlings, M.; Hoffknecht, A.; Wagner, V.; Zweck, A.; 2009; Kohlenstoff-Nanoröhren - Technologieanalyse. *Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf*
- [Bry05] Bryning, M.B.; Milkie, D.E.; Islam, M.F.; Kikkawa, J.M.; Yodh, A.G.; 2005; Thermal Conductivity and Interfacial Resistance in Single-Wall Carbon Nanotube Epoxy Composites. *Applied Physics Letters* 87, 161909/1-161909/3
- [Byr10] Byrne, M.T.; Gun'ko, Y.K.; 2010; Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Advanced Materials* 22, 1672-1688
- [Cat09] Cataldo, F.; Ursini, O.; Angelini, G.; 2009; MWCNTs Elastomer Nanocomposite, Part 1: The Addition of MWCNTs to a Natural Rubber-based Carbon Black-filled Rubber Compound. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 17, 38-54
- [Chr05] Christen, D.S.; 2005; *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag, Berlin
- [Cle08] <http://cleantechnica.com/2008/10/22/samsung-demonstrates-worlds-first-carbon-nanotube-based-display/>; Download 14.08.2013
- [Cho99] Choi, W.B.; Chung, D.S.; Kang, J.H.; Kim, H.Y.; Jin, Y.W.; Han, I.T.; Lee, Y.H.; Jung, J.E.; Lee, N.S.; Park, G.S.; Kim, J.M.; 1999; Fully Sealed, High-Brightness Carbon-Nanotube Field Emission Display. *Applied Physics Letters* 75, 20, 3129-3131
- [Chu10] Chua, T.P.; Mariatti, M.; Azizan, A.; Rashid, A.A.; 2010; Effects of Surface-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Properties of Poly(Dimethyl Siloxane) Nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 671-677

- [DeV13] De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J.; 2013; Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 339, 535 – 539
- [Die02] Diehl, M.R.; Yaliraki, S.N.; Beckman, R.A.; Barahona, M.; Heath, J.R.; 2002; Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks. *Angewandte Chemie International Edition* 41, 2, 353-356
- [Din01] Ding, R.G.; Lu, G.Q.; Yan, Z.F.; Wilson, M.A.; 2001; Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 1, 7-29
- [Don05] Dong, B.; Yang, Z.; Huang, Y.; Li, H.L.; 2005; Study on Tribological Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Nanocomposites. *Tribology Letters* 20, 251-254
- [Dom08] Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T.; (2008); *Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen*. 7. Auflage; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [Duf02] Dufresne, A.; Paillet, M.; Putaux, J.L.; Canet, R.; Carmona, F.; Delhaes, P.; Cui, S.; 2002; Processing and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(styrene-co-butyl acrylate) Nanocomposites. *Journal of Materials Science* 37, 3915-3923
- [Eik13] <http://www.eikos.com/solar>, Download 14.08.2013
- [End76] Endo, M.; Koyama, T.; Hishiyama, Y.; 1976; Structural Improvement of Carbon Fibers Prepared from Benzene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15, 11, 2073 - 2076
- [End06] Endo, M.; Hayashi, T.; Kim, Y.A.; 2006; Development and Application of Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 6a, 4883-4892
- [End08] Endo, M.; Noguchi, T.; Ito, M.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Kim, Y.A.; Wanibuchi, T.; Jinnai, H.; Terrones, M.; Dresselhaus, M.S.; 2008; Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials* 18, 3403-3409
- [Esa10] Esawi, A.M.K.; Salem, H.G.; Hussein, H.M.; Ramadan, A.R.; 2010; Effect of Processing Technique on the Dispersion of Carbon Nanotubes within Polypropylen Carbon nanotube-Composites and its Effect on their Mechanical Properties. *Polymer Composites* 31, 772-780
- [Fau09] Faulkner, R.W.; Mumby, K.J.; Fisherm, A.; Jozokos, T.; Zhou, S.; 2009; Multiwall Carbon Nanotube Reinforcement of HNBR and FKM. ACS-Präsentation

- [For11] Foroughi, J.; Spinks, G.M.; Wallace, G.G.; Oh, J.; Kozlov, M.E.; Fang, S.; Mirfakhrai, T.; Madden, J.D.W.; Shin, M.K.; Kim, S.J.; Baughman, R.H.; 2011; Torsional Carbon Nanotube Artificial Muscles. *Science* 334, 494-497
- [Fra98] Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z.L.; de Heer, W.A.; 1998; Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science* 280, 1744-1746
- [Fri09] Fritzsche, J.; 2009; Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-Mechanische Analyse an Elastomer-Nanokompositen. Dissertation, Universität Hannover
- [Fro03] Frogley, M.D.; Ravich, D.; Wagner, H.D.; 2003; Mechanical Properties of Carbon Nanoparticle-Reinforced Elastomers. *Composites Science and Technology* 63, 1647-1654
- [Gan08] Ganß, M.; Satapathy, B.K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Jehnichen, D.; 2008; Structural Interpretations of Deformation and Fracture Behavior of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Acta Materialia* 56, 2247-2261
- [Gao11] Gao, G.; Vecitis, C.D.; 2011; Electrochemical Carbon Nanotube Filter Oxidative Performance as a Function of Surface Chemistry. *Environmental Science & Technology* 45, 9726-9734
- [Geo07] Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldi, D.M.; Prato, M.; 2007; Decorating Carbon Nanotubes with Metal or Semiconductor Nanoparticles. *Journals of Materials Chemistry* 17, 2679-2694
- [Guo11] Guo, B.; Wang, X.; Fulvio, P.F.; Chi, M.; Mahurin, S.M.; Sun, X.G.; Dai, S.; 2011; Soft-Templated Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube Composites for High Performance Lithium-ion Batteries. *Advanced Materials* 23, 40, 4661-4666
- [Haf01] Hafner, J.H.; Cheung, C.L.; Woolley, A.T.; Lieber, C.M.; 2001; Structural and Functional Imaging with Carbon Nanotube AFM Probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 77, 1, 73-110
- [Har04] Harris, P.J.; 2004; Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge University Press
- [Hei05] Heindl, M.; 2005; Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- [Her04] Herwig, H.; 2004; Strömungsmechanik A-Z; Vieweg-Verlag, Wiesbaden
- [Her07] Herges, R.; 2007; Mit rationaler Synthese zu Kohlenstoff-Nanotubes. *Nachrichten aus der Chemie* 55, 962-969

- [Hil03] Hilding, J.; Grulke, E.A.; Zhang, Z.G.; Lockwood, F.; 2003; Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology* 24, 1, 1-41
- [Hof01] Hofmann, W.; Gupta, H.; 2001; *Handbuch der Kautschuktechnologie*. Dr. Gupta Verlag, Ratingen
- [Hol06] Holt, J.K.; Park, H.G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A.B.; Grigoropoulos, C.P.; Noy, A.; Bakajin, O.; 2006; Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science* 312, 1034-1037
- [Hol11] Hollertz, R.; Chatterjee, S.; Gutmann, H.; Geiger, T.; Nüesch F.A.; Chu, B.T.T.; 2011; Improvement of Toughness and Electrical Properties of Epoxy Composites with Carbon Nanotubes Prepared by Industrially Relevant Processes. *Nanotechnology* 22, 125702
- [Hor04] Hornbostel, B.; Dubosc, M.; Pötschke, P.; Roth, S.; 2004; Investigations on Polycarbonate-Nanotube Composites. *American Institute of Physics. Electronic Properties of Synthetic Nanostructures*, edited by H. Kuzmany et al., 473-477
- [Hu04] Hu, H.; Ni, Y.; Montana, V.; Haddon, R.C.; Parpura, V.; 2004; Chemically Functionalized Carbon Nanotubes as Substrates for Neuronal Growth. *Nano Letters* 4, 3, 507-511
- [Hua11] Huang, Y.Y.; Marshall, J.E.; Gonzales-Lopez, C.; Terentjev, E.M.; 2011; Variation of Carbon Nanotube Polymer Composite Conductivity from the Effects of Processing, Dispersion, Aging and Sample Size. *Materials Express* 1, 4, 315-328
- [Hug89] Hughes, T.V.; Chambers C.R.; 1889; Manufacture of Carbon Filaments. US Patent 405480
- [Hwa04] Hwang, G.L.; Shieh, Y.T.; Hwang, K.C.; 2004; Efficient Load Transfer to Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes in Polymer Composites. *Advanced Functional Materials* 14, 5, 487-491
- [Iji91] Ijima, S.; 1991; Helical Microtubules of Graphite Carbon. *Nature* 354, 56-58
- [Ism10] Ismail, H.; Ramly, F.; Othman, N.; 2010; Multiwall Carbon Nanotube-Filled Natural Rubber: The effect of Filler Loading and Mixing Method. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49, 260-266
- [Jia05] Jiang, W.; Ferkel, H.; Molian, P.; 2005; Rapid Production of Carbon Nanotubes by High-Power Laser Ablation. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 127, 3, 703-707

- [Jia07] Jiang, M.J.; Dang, Z.M.; Xu, H.P.; 2007; Enhanced Electrical Conductivity in Chemically modified Carbon Nanotube/Methylvinyl Silicone Rubber Nanocomposite. *European Polymer Journal* 43, 4924-4930
- [Jia09] Jiang, H.X.; Ni, Q.Q.; Natsuki, T.; 2009; Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Natural Rubber Composites. *Advanced Materials Research* 79-82, 417-420
- [Kas05] Kasimatis, K.G.; Nowell, J.A.; Dykes, L.M.; Burghardt, W.R.; Thillalyan, R.; Brinson, L.C.; Andrews, R.; Torkelson, J.M.; 2005; Morphology, Thermal and Rheological Behavior of Nylon 11/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *PMSE Prepr.* 92, 255-256
- [Kas08] Kashyap, K.T.; Patil, R.G.; 2008; On Young's Modulus of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Bulletin of Material Science* 31, 2, 185-187
- [Kat09] Katerelos, D.T.G.; Joffe, R.; Labou, D.; Wallstrom, L.; 2009; Alteration of the Mechanical Behaviour of Polypropylene Owing to Successive Introduction of Multiwall Carbon Nanotubes and Stretching. *Mechanics of Composite Materials* 45, 4, 423-434
- [Kia98] Kiang, C.H.; Endo, M.; Ajayan, P.M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; 1998; Size Effects in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 81, 9, 1869-1872
- [Kim01] Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L.; 2001; Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters* 87, 21, 215502-1 – 215502-4
- [Kol14] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; 2014; *Polymere - Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin
- [Kra11] Krause, B.; Villmow, T.; Boldt, R.; Mende, M.; Petzold, G.; Pötschke, P.; 2011; Influence of Dry Grinding in a Ball Mill on the Length of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Dispersion and Percolation Behaviour in Melt Mixed Polycarbonate Composites. *Composites Science and Technology* 71, 1145-1153
- [Lee05] Lee, J.U.; 2005; Photovoltaic Effect in Ideal Carbon Nanotube Diodes. *Applied Physics Letters* 87, 073101-1 – 073101-3
- [Lim11] Lima, M.D.; Fang, S.; Lepró, X.; Lewis, C.; Ovalle-Robles, R.; Carretero-González, J.; Castillo-Martínez, E.; Kozlov, M.E.; Oh, J.; Rawat, N.; Haines, C.S.; Haque, M.H.; Aare, V.; Stoughton, S.; Zakhidov, A.A.; Baughman, R.H.; 2011; Biscrolling Nanotube Sheets and Functional Guests into Yarns. *Science* 7, 331, 51-55

- [Lim12] Limper, A.; 2012; Mixing of Rubber Compounds. Hanser-Verlag, München
- [Liu04] Liu, C.H.; Huang, H.; Wu, Y.; Fan, S.S.; 2004; Thermal Conductivity Improvement of Silicone Elastomer with Carbon Nanotube Loading. Applied Physics Letters 84, 21, 4248-4250
- [Lor09] Lorenz, H.; Fritzsche, J.; Das, A.; Stöckelhuber, K.W.; Jurk, R.; Heinrich, G.; Klüppel, M.; 2009; Advanced Elastomer Nano-Composites Based on CNT-Hybrid Filler Systems. Composites Science and Technology 69, 2135-2143
- [Lu96] Lu, K.L.; Lago, R.M.; Chen, Y.K.; Green, M.L.H.; Harris, P.J.F.; Tsang, S.C.; 1996; Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound. Carbon 34, 814-816
- [Lu97] Lu, J.P.; 1997; Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotubes. Journal of the Physics and Chemistry of Solids 58, 11, 1649-1652
- [Lu05] Lu, X.; Chen, Z.; 2005; Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C_{60}) and Single-Walled Carbon Nanotubes. Chemical Reviews 105, 10, 3643-3696
- [Ma10] Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.K.; 2010; Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review. Composites: Part A 41, 1345-1367
- [Man82] Manas-Zloczower, I.; Nir, A.; Tadmor, Z.; 1982; Dispersive Mixing in Internal Mixers – A Theoretical Model Based on Agglomerate Rupture. Rubber Chemistry and Technology 55, 1250-1285
- [Mat02] Matthies, M.O.; 2002; Einfluss der Knäuelstruktur auf das viskoelastische Verhalten von Polymerlösungen am Beispiel ausgewählter Hydrokolloide. Dissertation, Universität Hamburg
- [McN11] McNally, T.; Poetschke, P.; 2011; Polymer-Carbon Nanotube Composites, Woodhead Publishing Limited, Cambridge
- [Min01] Minx, E.; Meyer, H.; 2001; Produktfolgenabschätzung im Rahmen des Innovationsmanagements, in TA-Datenbank-Nachrichten Nr. 2, 10. Jg.
- [Mir11] Mirfakhrai, T.; Oh, J.; Kozlov, M.E.; Fang, S.; Zhang, M.; Baughman, R.H.; Madden, J.D.W.; 2011; Mechanoelectrical Force Sensors Using Twisted Yarns of Carbon Nanotubes. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics 16, 1, 90-97

- [Mon06] Moniruzzaman, M.; Winey, K.I.; 2006; Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* 39, 5194-5205
- [Moo06] Moore, A.L.; 2006; *Fluoroelastomers Handbook – The Definitive User’s Guide and Databook*. William Andrew Publishing, Norwich
- [Muk02] Mukhopadhyay, K.; Dwivedi, C.D.; Mathur, G.N.; 2002; Conversion of Carbon Nanotubes to Carbon Nanofibres by Sonication. *Carbon* 40, 8, 1373-1376
- [Nag06] Nagy, P.M.; Aranyi, D.; Horvath, P.; Pötschke, P.; Pegel, S.; Kalman, E.; 2006; Nanoindentation Investigation of Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Internet Electronic Journal of Molecular Design* 5, 135-143
- [Nie67] Nielsen, L.E.; 1967; Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry* A1(5), 929-942
- [Nor99] Normile, D.; 1999; Nanotubes Generate Full-Color Displays. *Science* 286, 5447, 2056-2057
- [Obe76] Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T.; 1976; Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition. *Journal of Crystal Growth* 32, 3, 335-349
- [Pan12] Pandey, G.; Thostenson, T.; 2012; Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites. *Polymer Reviews* 52, 355-416
- [Pat09] Patole, A.S.; Patole, S.P.; Yoo, J.B.; Ahn, J.H.; Kim, T.H.; 2009; Effective in-situ Synthesis and Characteristics of Polystyrene Nanoparticle-Covered Multiwall Carbon Nanotube Composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 47, 1523-1529
- [Pay61] Payne, A.R.; 1961; Dynamic Mechanical Properties of Filler Loaded Vulcanisates. *Rubber and Plastics Age* 42, 963-967
- [Peg08] Pegel, S.; Pötschke, P.; Petzold, G.; Alig, I.; Dudkin, S.M.; Lellinger, D.; 2008; Dispersion, Agglomeration and Network Formation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate Melts. *Polymer* 49, 974-984
- [Pfl08] Pflug, G.; Reinemann, S.; Hungsberg, A.; Wipprecht, A.; 2008; Kunststoffgehäuse abschirmen. *Kunststoffe* 2, 94-98
- [Pha09] Pham, T.T.; Sridhar, V.; Kim, J.K.; 2009; Fluoroelastomer-MWCNT Nanocomposites-1: Dispersion, Morphology, Physico-Mechanical, and Thermal Properties. *Polymer Composites* 30, 121-130

- [Poe05] Pötschke, P.; Bhattacharyya, A.R.; Janke, A.; Goering, H.; 2005; Komposite aus Thermoplastischen Polymeren mit Kohlenstoff-Nanoröhren. *Gummi Fasern Kunststoffe* 58, 45-51
- [Rad52] Radushkevich, L.V.; Lukyanovich, V.M.; 1952; O Strukture Ugleroda, Obrazujucesja Pri Termiceskom Razlozenii okisi Ugleroda na Zeleznom Kontakte. *Journal of Physical Chemistry of Russia* 26, 88-95
- [Rah12] Rahaman, S.; Vecitis, C.D.; Elimelech, M.; 2012; Electrochemical Carbon-Nanotube Filter Performance Toward Virus Removal and Interaction in the Presence of Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 46, 3, 1556-1564
- [Reg04] Regev, O.; ElKati, P.N.B.; Loos, J.; Koning, C.E.; 2004; Preparation of Conductive Nanotube-Polymer Composites Using Latex Technology. *Advanced Materials* 16, 3, 248-251
- [Rin95] Rinzler, A.G.; Hafner, J.H.; Nikolaev, P.; Lou, L.; Kim, S.G.; Tomanek, D.; Nordlander, P.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E.; 1995; Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire. *Science* 269, 1550-1553
- [Rin98] Rinzler, A.G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C.B.; Rodriguez-Macias, F.J.; Boul, P.J.; Lu, A.H.; Heymann, D.; Colbert, D.T.; Lee, R.S.; Fischer, J.E.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Smalley, R.E.; 1998; Large-scale Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes: Process, Product and Characterization. *Applied Physics A* 67, 29-37
- [Roe13] Roethemeyer, F.; Sommer, F.; 2013; *Kautschuktechnologie: Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte*. 3. Auflage, Hanser-Verlag, München
- [Sai93] Saito, Y.; Yoshikawa, T.; Bandow, S.; Tomita, M.; Hayashi, T.; 1993; Interlayer Spacings in Carbon Nanotubes. *Physical Review B* 48, 3, 1907-1909
- [Sai03] Saito, Y.; Nakahira, T.; Uemura, S.; 2003; Growth Conditions of Double-Walled Carbon Nanotubes in Arc Discharge. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 4, 931-934
- [Sat05] Satapathy, B.K.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Janke, A.; 2005; Crack Toughness Behaviour of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT)/Polycarbonate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications* 26, 1246-1252
- [Sat07] Satapathy, B.K.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Janke, A.; 2007; Tough to Brittle Transition in Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT)/Polycarbonate Nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 867-879
- [Sch10] Schäfer, R.C.; 2010; Herstellung und Charakterisierung von Fasern aus Polymer-Komposit mit Metall-haltigen Kohlenstoffnanoröhren. Dissertation, Universität Stuttgart

- [Sch84] Schmid, H.-M.; 1984; Qualitäts- und Produktivitätsverbesserungen im Innenmischer. In: VDI-Ges. Kunststofftechnik: Der Mischbetrieb in der Gummi-Industrie. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 61- 81
- [Sch07] Schuster, R.H.; 2007; Kautschuke. Vorlesungsmanuskript
- [Sch13a] Schuster, R.H.; Wittek, H.; Chougule, H.; 2013; Materialcharakterisierung und Herstellung von elastomeren CNT-Modellkompositen. Abschlussbericht des Projektes „CarboElast“, Projekt Nr. 18 im BMBF Rahmenprogramm „Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft – CNTs erobern Märkte“
- [Sch13b] Schuster, R.H.; Wittek, H.; 2013; Dispergierung von CNTs und Eigenschaftsprofil von CNT/Elastomerkompositen. Abschlussbericht des DKG Projektes 5/09
- [Sem02] Semet, V.; Binh, V.T.; Vincent, P.; Guillot, D.; Teo, K.B.K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G.A.J.; Milne, W.I.; Legagneux, P.; Pribat, D.; 2002; Field Electron Emission From Individual Carbon Nanotubes of a Vertically Aligned Array. Applied Physics Letters 81, 2, 343-345
- [Sey09] Seyhan, A.T.; Tanoglu, M.; Schulte, K.; 2009; Tensile Mechanical Behavior and Fracture Toughness of MWCNT and DWCNT Modified Vinyl-Ester/Polyester Hybrid Nanocomposites Produced by 3-Roll-Milling. Materials Science and Engineering A 523, 85-92
- [Sha07] Shanmugaraj, A.M.; Bae, J.H.; Lee, K.Y.; Noh, W.H.; Lee, S.H.; Ryu, S.H.; 2007; Physical and Chemical Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Aminosilane and its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites. Composites Science and Technology 67, 1813-1822
- [Shi00] Shi, Z.; Lian, Y.; Liao, F.H.; Zhou, X.; Gu, Z.; Zhang, Y.; Ijima, S.; Li, H.; Yue, K.T.; Zhang, S.L.; 2000; Large Scale Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes by Arc Discharge Method. Journal of Physics and Chemistry of Solids 61, 7, 1031-1036
- [Smi04] Smith, J.G.; Connell, J.W.; Delozier, D.M.; Lillehei, P.T.; Watson, K.A.; Lin, Y.; Zhou, B.; Sun, Y.P.; 2004; Space Durable Polymer/Carbon Nanotube Films for Electrostatic Charge Mitigation. Polymer 45, 3, 825-836
- [Spe89] Speck, J.S.; Endo, M.; Dresselhaus, M.S.; 1989; Structure and Intercalation of Thin Benzene Derived Carbon. Journal of Crystal Growth 94, 4, 834-848
- [Sug03] Sugai, T.; Yoshida, H.; Shimada, T.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Bandow, S.; 2003; New Synthesis of High-Quality Double-Walled Carbon Nanotubes by High-Temperature Pulsed Arc Discharge. Nano Letters 3, 769-773

- [Sug04] Sugai, T.; Okazaki, T.; Yoshida, H.; Shinohara, H.; 2004; Syntheses of Single- and Double-Wall Carbon Nanotubes by the HTPAD and HFCVD Methods. *New Journal of Physics* 6, 21-33
- [Suh05] Suhr, J.; Koratkar, N.; Koblinski, P.; Ajayan, P.; 2005; Viscoelasticity in Carbon Nanotube Composites. *Nature Materials* 4, 134-137
- [Sui07] Sui, G.; Zhong, W.; Yang, X.; Zhao, S.; 2007; Processing and Material Characteristics of a Carbon-Nanotube-Reinforced Natural Rubber. *Macromolecular Materials and Engineering* 292, 1020-1026
- [Sui08] Sui, G.; Zhong, W.H.; Yang, X.P.; Yu, Y.H.; Zhao, S.H.; 2008; Preparation and Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Pretreated Carbon Nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies* 19, 11, 1543-1549
- [Sul11] Sulong, A.B.; Park, J.; 2011; Aligment of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Polyethylene Matrix by Extrusion Shear Flow, Mechanical Properties Enhancement. *Journal of Composite Materials* 45, 931-941
- [Sun04] Sundararajan, P.R.; Singh, S.; Moniruzzaman, M.; 2004; Surfactant-Induces Crystallization of Polycarbonate. *Macromolecules* 37, 10208-10211
- [Tak05] Takase, H.; Furukawa, M.; Kishi, H.; Murakami, A.; 2005; Dispersion of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by a Twin-Screw Extruder. *Seikei-Kakou* 17, 50-54
- [Tan01] Tang, Z.K.; Zhang, L.; Wang, N.; Zhang, X.X.; Wen, G.H.; Li, G.D.; Wang, J.N.; Chan, C.T.; Sheng, P.; 2001; Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 292, 2462-2465
- [Teo05] Teo, K.B.K.; Minoux, E.; Hudanski, L.; Peauger, F.; Schnell, J.P.; Gangloff, L.; Legagneux, P.; Dieumegard, D.; Amaratunga, G.A.J.; Milne, W.I.; 2005; Microwave Devices: Carbon Nanotubes as Cold Cathodes. *Nature* 437, 968
- [Tho01] Thostenson, E.T.; Ren, Z.; Chou, T.W.; 2001; Advances in the science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A review. *Composites Science and Technology* 61 (13), 1899-1912
- [Tho02] Thostenson, E.T.; Chou, T.W.; 2002; Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Composites, Processing and Mechanical Characterization. *Journal of Physics D-Applied Physics* 35, L77-L80

- [Tre96] Treacy, M.M.J.; Ebbesen, T.W.; Gibson, J.M.; 1996; Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature* 381, 678-680
- [Vac00] Vaccarini, L.; Goze, C.; Henrard, L.; Hernández, E.; Bernier, P.; Rubio, A.; 2000; Mechanical and Electronic Properties of Carbon and Boron-Nitride Nanotubes. *Carbon* 38 (11-12), 1681-1690
- [Vai06] Vaisman, L.; Wagner, H.D.; Marom, G.; 2006; The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 37-46
- [Vas07] Vast, L.; Mekhalif, Z.; Fonseca, A.; Nagy, J.B.; Delhalle, J.; 2007; Preparation and Electrical Characterization of a Silicone Elastomer Composite Charged with Multi-Wall Carbon Nanotubes Functionalized with 7-Octenyltrichlorosilane. *Composites Science and Technology* 67, 880-889
- [Vil08] Villmow, T.; Pötschke, P.; Pegel, S.; Häussler, L.; Kretzschmar, B.; 2008; Influence of Twin-Screw Extrusion Conditions on the Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Poly(Lactic Acid) Matrix. *Polymer* 49, 3500-3509
- [Wag14] Wagner, Paul; 2014; Carbon Nanotubes: Small Structures with Big Promise. *DSIAC Journal* 1, 2, 5-10
- [Wie21] Wiegand, W.B.; 1921; Rubber Energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13, 2, 118-125
- [Wie10] Wieser, E.; 2010; A multi-walled armchair carbon nanotube, rendered in POV-Ray. Veröffentlicht auf: www.commons.wikimedia.org; download: 13.10.2015
- [Won03] Wong, V.T.S.; Li, W.; 2003; Bulk Carbon Nanotube as Thermal Sensing and Electronic Circuit Elements. *Proceedings IEEE MEMS* 41-44
- [Wu05] Wu, W.; Wieckowski, S.; Pastorin, G.; Benincasa, M.; Klumpp, C.; Briand, J.P.; Gennaro, R.; Prato, M.; Bianco, A.; 2005; Targeted Delivery of Amphotericin B to Cells Using Functionalized Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie* 44, 39, 6358-6362
- [Xia04] Xia, H.; Wang, Q.; Li, K.; Hu, G.H.; 2004; Preparation of Polypropylene/Carbon Nanotube Composite Powder with a Solid-State Mechanochemical Pulverization Process. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 1, 378-386
- [Xie00] Xie, S.; Li, W.; Pan, Z.; Chang, B.; Sun, L.; 2000; Mechanical and Physical Properties of Carbon Nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (7), 1153-1158

- [Xu09] Xu, D.; Karger-Kocsis, J.; Major, Z.; Thomann, R.; 2009; Unlubricated Rolling Wear of HNBR/FKM/MWCNT Compounds Against Steel. *Journal of Applied Polymer Science* 112, 1461-1470
- [Yel11] Yellampalli, S.; 2011; Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites. InTech-Verlag, Rijeka, Kroatien
- [Yu00a] Yu, M.F.; Lourie, O.; Dyer, M.; Moloni, K.; Kelly, T.; 2000; Strength and Breaking Mechanism of Multi-Walled Carbon Nanotubes under Tensile Load. *Science* 287, 637-640
- [Yu00b] Yu, M.F.; Files, B.S.; Arepalli, S.; Ruoff, R.S.; 2000; Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their mechanical Properties. *Physical Review Letters* 84 (24), 5552-5555
- [Zha98] Zhang, Y.; Gu, H.; Ijima, S.; 1998; Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by Laser Ablation in a Nitrogen Atmosphere. *Applied Physics Letters* 73, 3827-3829
- [Zha99] Zhang, Y.; Ijima, S.; 1999; Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation of Fullerenes at Low Temperature. *Applied Physics Letters* 75, 3087-3089
- [Zha04] Zhang, W.; Yang, M.J.; 2004; Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix by in-situ Emulsion Polymerization. *Journal of Materials Science* 39, 4921-4922
- [Zho10] Zhou, H.; Zhang, C.; Li, H.; Du, Z.; Li, C.; 2010; Reinforcement of Liquid Ethylene-Propylene-Dicyclopentadiene Copolymer Based Elastomer with Vinyl Funktionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Polymer Engineering and Science*, 1408-1413
- [Zim11] Zimmermann, H.; Schuster, R.H.; 2011; Eigenschaftsprofil von Carbon Nanotubes in Silikonkautschuk. *Kautschuk-Gummi-Kunststoffe* 9/2011, 40-47

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK).

Herrn Prof. Dr. R.H. Schuster als ehemaligen geschäftsführenden Vorstand des Instituts sowie Leiter der von mir bearbeiteten Forschungsprojekte gilt mein besonderer Dank für die Förderung meiner Arbeit durch fachlichen Rat und persönliche Unterstützung. Sein Interesse am steten Fortgang der Untersuchungen und die hilfreichen und anregenden Diskussionen waren wesentlich für das Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Poll danke ich sehr herzlich für die Übernahme des 1. Referates und Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Mewes für die Übernahme des Koreferates. Beiden möchte ich meinen Dank für das mir entgegen gebrachte Vertrauen und die wertvolle Unterstützung aussprechen, sowie für das freundliche und ausdauernde Interesse an dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. U. Giese danke ich für die Übernahme des dritten Referates und seine stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft. Für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und das freundliche Interesse danke ich Frau Prof. Dr.-Ing. Raatz.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Haberstroh als ehemaligen Abteilungsleiter der Verarbeitungstechnik des DIK danke ich für die stets offene Tür und die hilfreichen Diskussionen. Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut während der Durchführung und Fertigstellung der Forschungsarbeiten. Insbesondere erwähnen möchte ich Herrn Klaus Klie und Herrn Frank Stebner, die stets mit einem offenen Ohr und Rat und Tat zur Seite standen, Herrn Joachim Heier für die freundliche und umgehende Hilfe bei allen prüftechnischen Problemen und Frau Ahu Sinaki für die Durchführung zahlreicher Messungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im Rahmen zweier Projekte entstanden, die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projektinitiative „CarboElast“, 03X0055C) sowie der Deutschen Kautschukgesellschaft (DKG, Projekt DKG 5/09) gefördert wurden. Dem BMBF sowie der DKG sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. Weiterhin möchte ich mich bei allen Projektpartnern für die ausgezeichnete Zusammenarbeit während der Projektphasen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Eike, meinen beiden Kindern Juli und Hannes und meinen Eltern, die mich stetig begleitet und mir immer Rückhalt gegeben haben. Herzlichen Dank für Eure Liebe, Euren Zuspruch und Eure Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Heike Wittek
geboren am 29. November 1982 in Hameln
verheiratet, zwei Kinder

Berufstätigkeit

Seit 06/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Hannover
01/2009 – 05/2009	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Fluidodynamik und Turbomaschinen (TFD), Hannover

Studium

10/2002 – 12/2008	Maschinenbaustudium an der Leibniz Universität Hannover Module: Verfahrenstechnik, Biomedizintechnik
11/2006 – 05/2007	Studentische Hilfskraft am Institut für Mehrphasenprozesse
11/2005 – 03/2006	Studentische Hilfskraft am Institut für Verfahrenstechnik

Auslandsaufenthalte während des Studiums

09/2007 – 12/2007	Studienarbeit an der Universität Cambridge, Großbritannien, am Magnetic Resonance Research Centre (MRRC)
04/2006 – 08/2006	Studienarbeit an der Keio University in Yokohama, Japan, am Laboratory for Machine Tools and Production Engineering

Praktika

02/2008 – 04/2008	Drägerwerk AG, Lübeck, Grundlagenentwicklung Verfahrenstechnik
04/2007 – 05/2007	Bayer Technology Services GmbH (BTS), Krefeld/Uerdingen, Anlagenprojektierung

Schulische Ausbildung

1995 - 2002	Albert-Einstein-Gymnasium, Hameln
-------------	-----------------------------------