

**Modifikation technischer Thermoplaste**  
**mit**  
**polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Andreas Haase

Kiel

2012

1. Gutachter

Prof. Dr. Volker Abetz

2. Gutachter

Prof. Dr. Rainer Adlung

3. Gutachter

Prof. Dr. Klaus Rätzke

Datum der mündlichen Prüfung

20. November 2012

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom März 2009 bis März 2012 unter der Leitung von Prof. Dr. Volker Abetz im Institut für Polymerforschung am Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) – Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH angefertigt.

Hiermit möchte ich Herrn Prof. Dr. Abetz meinen Dank für die Überlassung dieses interessanten Themas, sowie für seine vielfältigen Anregungen und seine stete Unterstützung aussprechen.

Herrn Dr. Ulrich A. Handge und Frau Dr. Adriana Boschetti-de-Fierro danke ich für ihre Unterstützung und Betreuung meiner Arbeiten in der Abteilung Nanostrukturierte Materialien (PMM) am Institut für Polymerforschung (HZG).

Mein Dank richtet sich des Weiteren an Herrn Prof. Dr. Olaf Jacobs von der Fachhochschule Lübeck für die Begleitung meiner Arbeiten als Mentor, für seine stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Mein Dank gilt weiterhin den folgenden Personen oder Institutionen:

- Herrn Dipl.-Ing. (FH) Pascal Hesse und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Lars Brommer (beide FH-Lübeck) für ihre außerordentliche Unterstützung und Zusammenarbeit in den Bereichen Extrusion, Spritzguß und mechanische Prüfung von Silica-Nanokompositen
- Frau Clarissa Abetz für die Durchführung und ihr Engagement bei der Untersuchung von Silica-Nanokompositen mittels TEM
- Herrn Silvio Neumann für Unterstützung und vielfache Durchführung von Messungen im Bereich TGA, DDK (DSC), FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR
- Dr. Gisela Bengston für die Unterstützung bei der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse
- Frau Maren Brinkmann und Frau Dr. Sofia Rangou für die Unterstützung und Durchführung von GPC-Messungen
- Herrn Dr. Andreas Funck und Dr. Uwe Kühner (beide Evonik Nanoresins GmbH, Geesthacht) für die Bereitstellung von Silica-Nanopartikeln, sowie die gute und enge Zusammenarbeit im Rahmen des AiF-Forschungsprojektes
- Herrn Dr. Erich Richter (Albis Plastic GmbH, Hamburg) für die Bereitstellung der thermoplastischen Kunststoffe Makrolon<sup>®</sup> 3105, Eastar<sup>™</sup> 6763 und Luran<sup>®</sup> 358N

- Evonik Industries AG (Essen) für die Bereitstellung der thermoplastischen Kunststoffe Plexiglas® 6N und 7H
- AiF Projekt GmbH (Berlin) für die Finanzierung dieser Arbeiten im Rahmen des Forschungsprojektes mit Förderkennzeichen KF VP2176901KI9

Mein Dank gilt weiteren Arbeitskolleginnen und -kollegen (und Ehemaligen) vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, wie Dr. Julio Albuerne, Ivonne Ternes, Dipl.-Betriebsw. Andrea Griep, Dipl.-Ing. (FH) Kristian Buhr, Dr. Golda Louis Chakkalakal, Sabrina Bolmer, Dr. Christian Zenkel, Dr. Volkan Filiz, Dipl.-Kfr. Ilona Zillich, Dr. Karen Kirstein, Dr. Torsten Brinkmann, M.Sc. Bing Du, Dr. Markus Gallei, Dr. Selvaraj Munirasu, Brigitte Lademann, M.Sc. Shahid Majeed, Dipl.-Ing. (FH) Wiebke Junior, Dipl.-Chem. Nahide Aksal, Dipl.-Chem. Adina Jung, Dipl.-Chem. Mona Wambach, Dipl.-Chem. Taida Gil Haenelt, Heinrich Böttcher, Dipl.-Ing. (FH) Joachim Koll, Dr. Maryam Radjabian, Dipl.-Ing. Thorsten Wolf, Dipl.-Ing. (FH) Carsten Scholles, Dipl.-Ing. (FH) Heiko Notzke, Dr. Shahin Homaeigohar, Dr. Mohammad Rakibul Kabir, M.Sc. Bahadir Gacal, Silke Dargel, Petra Merten, Regina Just, Martin Kroll, Berthold Wendland, Dipl.-Ing. (FH) Holger Pingel und vielen weiteren Arbeitskollegen vom Institut für Polymerforschung in Geesthacht (PG) für die hervorragende Zusammenarbeit, das freundliche und kollegiale Arbeitsklima, sowie die vielen Diskussionen fachlicher und nichtfachlicher Natur.

Besondere Dankbarkeit empfinde ich gegenüber meiner lieben Ehefrau Cordula für ihr Verständnis während aller Höhen und Tiefen meiner Arbeit und ihren enormen Rückhalt im Rahmen familiärer Pflichten, ohne den das Projekt Dissertation mit drei Kindern so nicht möglich gewesen wäre.

Es wurden Ergebnisse dieser Arbeit veröffentlicht:

Haase, A., Hesse, P., Brommer, L., Jacobs, O., Abetz, C., Handge, U.A., Boschetti-de-Fierro, A., Abetz, V. *Modification of polycarbonate and glycol modified poly(ethylene terephthalate) by addition of silica-nanoparticles grafted with SAN copolymer using "classical" and ARGET ATRP.* Macromolecular Materials and Engineering. doi: 10.1002/mame.201200041

---

Danksagung	I
Veröffentlichung	III
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	VII
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>4</b>
2.1 Polymere Nanokomposite	4
2.1.1 Grundcharakter polymerer Nanokomposite	5
2.1.2 Nanofüllstoffe	7
2.2 Silica	11
2.2.1 Amorphes Silica	12
2.2.2 Herstellung im Sol-Gel-Verfahren	12
2.2.3 Charakter und Anwendung von amorphem Silica	14
2.2.4 Silicaoberfläche und die Kopplung mit Organosilanen	15
2.3 Polymermodifikation der Silicaoberfläche	17
2.3.1 Methodik der kovalenten Polymeranbindung	18
2.3.2 ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)	20
2.3.3 ARGET (Activators Regenerated by Electron Transfer) ATRP	22
2.3.4 Kompatibilität von „Graft-“ und Matrixpolymer	24
<b>3 ZIELSETZUNG</b>	<b>26</b>
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>28</b>
4.1 Material	28
4.2 Ermittlung des $\chi$ -Parameters zur Mischbarkeitsprognose der binären Mischungen	31
4.3 Modifikation der Silicaoberfläche	34
4.3.1 Silanisierung der Silicaoberfläche	35
4.3.2 Kopplung eines ATRP-Initiators	37
4.3.3 „Grafting from“-Synthese mittels „klassischer“ ATRP	38

---

4.3.4	„Grafting from“-Synthese mittels ARGET ATRP	40
4.3.5	Nachbehandlung polymermodifizierter Silica-Nanopartikel	43
4.3.6	Abkopplung („degrafting“) der Polymerketten	43
4.4	Herstellung von Nanokompositen	45
4.4.1	Lösungsmittelmischverfahren	46
4.4.2	Extrusion und Granulierung	47
4.4.3	Spritzgießen von Standardprüfkörpern	48
4.4.4	Konditionierung der Prüfkörper	48
4.5	Prüfung und Charakterisierung	49
4.5.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	49
4.5.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	50
4.5.3	Magnetische Kernresonanzspektroskopie ( <sup>1</sup> H-NMR)	50
4.5.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	50
4.5.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	51
4.5.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, DSC)	51
4.5.7	Zugversuch	52
4.5.8	Schlagbiegeversuch	53
4.5.9	Tribologische Prüfung	54
4.5.10	Rheologische Prüfung	56
<b>5</b>	<b>OBERFLÄCHENMODIFIKATION VON NANOPOL<sup>®</sup> XP 20/171 SILICA-NANOPARTIKELN</b>	<b>57</b>
5.1	Einführung	57
5.2	Ergebnisse und Diskussion	58
5.2.1	Silanisierung und Initiatorfunktionalisierung der Silicaoberfläche	58
5.2.2	Polymermodifikation der Silicaoberfläche mit PMMA	67
5.2.3	Polymermodifikation der Silicaoberfläche mit SAN	75
<b>6</b>	<b>VERARBEITUNGSVERHALTEN DER SILICA-NANOKOMPOSITE</b>	<b>84</b>
6.1	Einführung	84
6.2	Ergebnisse und Diskussion	84

---

6.2.1	PMMA und SAN basierte Nanokomposite	84
6.2.2	PC basierte Nanokomposite	86
6.2.3	PET-G basierte Nanokomposite	88
<b>7</b>	<b>EIGENSCHAFTEN DER SILICA-NANOKOMPOSITE</b>	<b>90</b>
7.1	Einführung	90
7.2	Ergebnisse und Diskussion	91
7.2.1	Mischbarkeitsprognose von PC/ SAN und PET/ SAN durch Ermittlung des $\chi$ -Parameters	91
7.2.2	Optisches Erscheinungsbild der Silica-Nanokomposite	94
7.2.3	Degradationstest mittels rheologischer Prüfung	98
7.2.4	DDK (DSC) Analyse der Silica-Nanokomposite	99
7.2.5	Charpy-Schlageigenschaften der Silica-Nanokomposite	104
7.2.6	Zugeigenschaften der Silica-Nanokomposite	108
7.2.7	Ergebnisse der tribologischen Prüfung der Silica-Nanokomposite	116
7.2.8	Morphologische Eigenschaften der Silica-Nanokomposite	122
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>130</b>
<b>9</b>	<b>QUELLENVERZEICHNIS</b>	<b>133</b>



---

$a_{cN}$	Charpy-Schlagzähigkeit (Prüfkörper mit Kerbe)
$a_{cU}$	Charpy-Schlagzähigkeit (ungekerbter Prüfkörper)
AN	Acrylnitril
AP1MS	(3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan
AP3MS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer
Asac.	Ascorbinsäure
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BiB	2-Bromoisobuttersäurebromid
$c_{Silica}$	Konzentration von Silica-Nanopartikeln
CuBr	Kupfer(I)-bromid
CuBr <sub>2</sub>	Kupfer(II)-bromid
$d_{50}$	Partikeldurchmesser (Medianwert)
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
$d_K$	Kugeldurchmesser (Tribologische Prüfung)
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
$D_S$	Durchmesser der Extruderschnecken
DSC	Differential scanning calorimetry
engl.	Englische Übersetzung
$E_t$	Elastizitätsmodul
$F_i$	Molare Gruppenanziehungskonstante
$F_N$	Normalkraft in N
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
-g-	Gepfropft (engl. grafted)
$G(t)$	Zeitabhängiger Schubmodul
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
GPC	Gelpermeationschromatographie
HF	Wasserstofffluorid

---

$^1\text{H-NMR}$	Magnetische Wasserstoff-Kernresonanzspektroskopie
K	Reaktionskondition mit Verweis
$L_s$	Länge der Extruderschnecken
M	Molmasse
$\bar{M}_n$	Molekulargewicht im Zahlenmittel
$M_{\text{Ext}}$	Drehmoment an den Extruderschnecken
min.	Minute
MMA	Methylmethacrylat
$m_{\text{Silica}}$	Masse von Silica-Nanopartikeln
$m_v$	Relativer Massenverlust
$m_{v, \text{Initiator}}$	Relativer Massenverlust initiatorfunktionalisierter Silica-Nanopartikelproben
$m_{v, \text{Polymer}}$	Relativer Massenverlust polymerfunktionalisierter Silica-Nanopartikelproben
$m_{v, \text{Silan}}$	Relativer Massenverlust silanfunktionalisierter Silica-Nanopartikelproben
N	Polymerisationsgrad
$n_{\text{Ext}}$	Drehzahl der Extruderschnecken
PC	Polycarbonat
PDI	Polydispersitätsindex
PET-G	Polyethylenterephthalat, glykol-modifiziert
PMDTEA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	Allgemeine Gaskonstante
r	Partikelradius in nm
r. F.	Relative Feuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
S	Styrol
s	Gleitweg

---

SAN	Poly(styrol-co-acrylnitril)
$S_O$	Spezifische Oberfläche
$\Delta S$	Mischungsentropie
T	Temperatur
t	Versuchszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
$T_{mg}$	Glasübergangstemperatur als Mittelpunktstemperatur
TMO	Transition metal oxide
$T_{\text{Profil}}$	Extruder-Temperaturprofil
$t_r$	Reaktionszeit
$V_{\text{disp}}$	Dispersionsvolumen
$V_m$	Molares Volumen
Vol.-%	Volumenprozent
$V_R$	Referenzvolumen
$v_T$	Prüfgeschwindigkeit zur Bestimmung der Zugeigenschaften
$v_{T, E\text{-Modul}}$	Prüfgeschwindigkeit zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls
y	Kugel-Eindringtiefe
$y_g$	Kugel-Eindringtiefe unter 45°
$y_{g0}$	Kugel-Eindringtiefe unter 45° zum Zeitpunkt t = 0
$y_{\text{Kriechen}}$	Kriechweg
$\beta$	Molarer Anteil von Styrol in SAN
$\Gamma$	Flächendichte
$\Gamma_{\text{PMMA}}$	Flächendichte von „Graft“-PMMA
$\Gamma_{\text{SAN}}$	Flächendichte von „Graft“-SAN
$\delta$	Konzentration
$\Delta G$	Gibbsche freie Mischungsenergie

---

$\Delta H$	Mischungsenthalpie
$\delta_I$	Initiatorkonzentration
$\delta_L$	Löslichkeitsparameter
$\epsilon_M$	Dehnung bei der Zugfestigkeit
$\epsilon_B$	Bruchdehnung
$\epsilon_Y$	Streckdehnung
$\eta_0$	Schernullviskosität
$\rho$	Dichte
$\rho_p$	Polymerdichte
$\rho_{SiO_2}$	Dichte der Silica-Nanopartikel
$\sigma_B$	Bruchspannung
$\sigma_M$	Zugfestigkeit
$\sigma_Y$	Streckspannung
$\Phi$	Volumenfraktion
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\chi_{AB}$	Wechselwirkungsparameter eines Polymergemischs aus A und B
$(\chi_{AB})_{cr}$	Kritischer Wechselwirkungsparameter
$\chi_{ij}$	Segmentaler Wechselwirkungsparameter
$\omega$	Kreisfrequenz

## 1 Einleitung

Die Modifikation technischer Thermoplaste mit anorganischen Füllstoffen gilt als bewährte Methode, Materialien auf ein spezielles Anwendungsprofil hin maßzuschneidern. Hierbei ist es erstrebenswert, ein hohes Maß an Synergien aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten zu vereinen. Die Verwendung klassisch-etablierter Füllstoffe im Mikrometermaßstab ist allerdings häufig von Einschränkungen gekennzeichnet. So muss vielfach akzeptiert werden, dass ein Gewinn bestimmter Eigenschaften mit deutlichen Verlusten in anderen Bereichen einhergeht [1]. In den letzten Jahren entstanden zunehmend die Möglichkeiten, Kunststoffe mit Nanostrukturen zu versehen. Diese Fortschritte haben in der Materialforschung die Hoffnungen geweckt, die Grenzen „klassischer“ Kompositwerkstoffe zu überwinden.

Im Jahr 1983 berichtete *Sumita et al.* [2] über Polyamid basierte Siliziumdioxid-Nanokomposite, deren Zugeigenschaften eine Abhängigkeit von der Füllstoffgröße aufwiesen. Für großes Aufsehen in der Anfangsphase polymerer Nanokomposite sorgten auch die Forschungsstudien der Toyota Motor Co., denen nach erhebliche Verbesserungen mechanischer Eigenschaften von Polyamid mit nanoskaligen Schichtsilikaten realisiert werden konnten [3]. Seit Beginn der ersten Forschungsaktivitäten mit polymeren Nanokompositen gilt es als besondere Herausforderung, Nanofüllstoffe möglichst diskret und gleichmäßig in seiner Matrix zu verteilen, um ein Optimum an Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen [4-7]. Eine gleichmäßige Verteilung von anorganischen Füllstoffen wie Silica-Nanopartikel ist vielfach sehr schwierig, denn ihr Bestreben in einer organischen Matrix zu agglomerieren ist groß [8]. In diesem Zusammenhang hat sich die Strategie entwickelt, die Oberflächen von anorganischen Füllstoffen mit Polymeren zu funktionalisieren, um die Kompatibilität für organische Matrixsysteme zu verbessern [9, 10]. Es liegt nahe, dass hier die Verwendung von Methoden mit dem Potenzial industrieller Anwendungsmöglichkeit eine besondere Attraktivität besitzt, da seitens der Industrie ein permanenter Bedarf an neuen, funktionalen Materialien herrscht. Ein Meilenstein in diesem Bereich wurde durch die Arbeiten von *Prucker et al.* [11, 12] erzielt, in welchem ausführlich über die freie-radikalische Polymerisation von Polymeren ausgehend von Siliziumdioxidoberflächen (engl. grafting from) berichtet

wird. Weiterhin konnte die Oberflächenfunktionalisierung mit Polymeren durch die Entwicklung der kontrolliert-radikalischen Polymerisation erweitert werden. Eine besondere Stellung nimmt diesbezüglich die ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) ein, die zum ersten Mal nahezu zeitgleich von *Sawamoto et al.* [13, 14] und *Matyjaszewski et al.* [15, 16] vorgestellt wurde. Kurz darauf berichteten verschiedene Wissenschaftler über eine Kombination der „grafting from“-Technik mit der ATRP zur Funktionalisierung flacher und sphärischer Siliziumdioxidoberflächen mit Polymeren [17-22]. Erfolgreich wurde bereits auch über erste Anwendungen von polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln in Silica-Nanokompositen [23] oder Silica-Nanokompositmembranen [24] berichtet. *Chakkalakal et al.* [25] konnte zeigen, dass sich Silica-Nanopartikel mit einer Doppelhülle (engl. double shell) aus Poly(butylmethacrylat-*b*-methacrylat) dazu eignen, die Schlagzähigkeit von Polymethylmethacrylat signifikant zu verbessern. Trotz zahlreicher Veröffentlichungen über Nanokomposite gibt es Anwendungsbereiche, von denen bisher nur wenig berichtet wurde. Dies gilt beispielsweise für die Herstellung und Charakterisierung von Silica-Nanokompositen aus technischen Thermoplasten mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln unter Verwendung industrieller Verarbeitungsprozesse.

In dieser Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung von Silica-Nanokompositen, bestehend aus technischen Thermoplasten und polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln, aufgezeigt. Ein Teil dieser Arbeit umfasst dabei die Funktionalisierung der Oberflächen von Silica-Nanopartikeln mit den Polymeren Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly(styrol-co-acrylnitril) (SAN). In einem zweiten Teil werden die polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikel jeweils mit den technischen Thermoplasten Polycarbonat - PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105), glykol-modifiziertem Polyethylenterephthalat - PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763), Poly(styrol-co-acrylnitril) - SAN (Luran<sup>®</sup> 358) und Polymethylmethacrylat – PMMA (Plexiglas<sup>®</sup>) mithilfe des Extrusions- und Spritzgussverfahrens zu Nanokompositen verarbeitet. Abschließend werden die resultierenden Nanokomposite mechanisch geprüft und morphologisch charakterisiert.

---

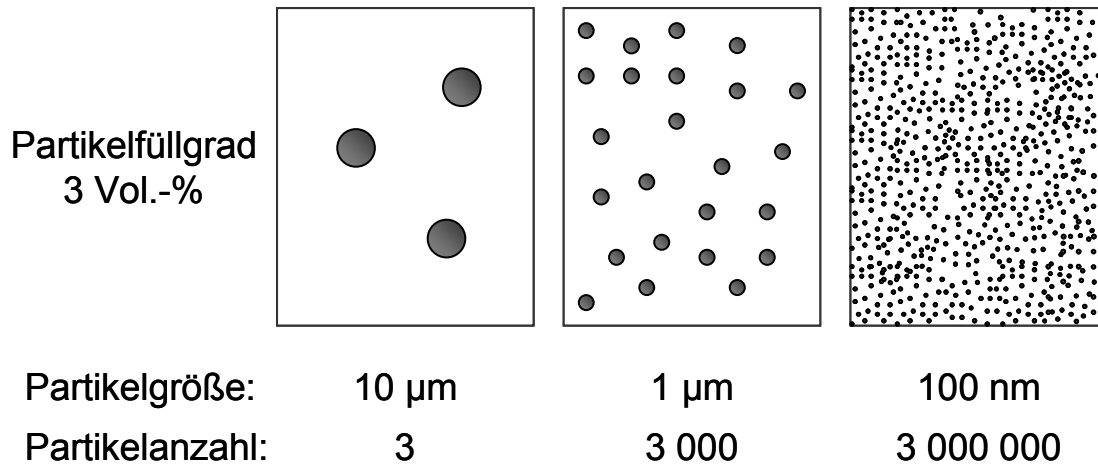
Eine besondere Herausforderung in dieser Arbeit war die Wahl und Durchführung einer adäquaten Funktionalisierung der Silica-Nanopartikel für die Polykondensate PC und PET-G. Eine kontrollierte Synthese von PC oder PET-G ist nicht realisierbar, so dass eine Verwendung dieser Spezies für eine Funktionalisierung der Silicaoberfläche nicht in Betracht kommen konnte. Dementsprechend war für die Matrixpolymere PC und PET-G eine Alternative zu finden. Die Wahl fiel auf das Copolymer SAN, da generell eine Kompatibilität zu den Polymeren PC und PET besteht [26] und darüber hinaus von der Möglichkeit der kontrollierten Synthese berichtet wurde [27]. Im Rahmen dieser Arbeit ist die generelle Aussage einer Kompatibilität von SAN zu PC und PET aus der Literatur durch eine eigene Mischbarkeitsprognose näher betrachtet worden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Zusammenhänge zwischen der Mischbarkeitsprognose und dem morphologischen Charakter von PET-G- und PC-Nanokompositen dargestellt. Des Weiteren wurden Synthesen von SAN und PMMA mittels ATRP und der noch jungen ARGET (engl. Activators Regenerated by Electron Transfer) ATRP ausgehend von der Oberfläche der Silicananopartikel („grafting from“-Methodik) durchgeführt. Diesbezüglich zeigt sich die ARGET ATRP-Polymerisation als eine sinnvolle und teils notwendige Alternative zur klassischen ATRP.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Polymere Nanokomposite

Polymerkomposite sind Materialverbunde aus mehrfach verschiedenen (nicht gasförmigen) Domänen, in denen mindestens eine kontinuierliche Phase besteht und mindestens eine der Komponenten ein Polymer ist [28]. Bei klassischen Kompositmaterialien liegt die Größenordnung der anorganischen Komponente im Mikrometermaßstab. In Nanokompositen weisen die strukturellen Komponenten in mindestens einer Dimension eine Größenordnung von 1 bis 100 nm auf [29]. Polymere Kompositsysteme eröffnen stetig, bedingt durch ihre große Anzahl an Variationsparametern, neue Perspektiven für die Materialforschung und -anwendung. Es gilt, synergetische Eigenschaften aus den Charakteristiken der einzelnen Kompositpartner zu erzielen und zu erforschen. Demgegenüber existiert eine permanente Nachfrage an innovativen Kompositmaterialien aus nahezu allen Bereichen der Materialanwendung. Im Flugzeugbau veranlassen die Trends stetig steigender Rohstoffpreise Flugzeugbauer dazu, fortschreitend Gewichtsreduktionen des Fluggeräts durch eine Substitution klassisch-metallischer Materialien mit Polymerkompositen zu erzielen [30, 31]. Bei der Herstellung von Autoreifen ermöglicht der Einsatz von Silica als Füllstoff eine Verbesserung des Herstellungsprozesses und der mechanischen Eigenschaften unter gleichzeitiger Berücksichtigung von umwelttechnischen Aspekten [32, 33]. Materialverbunde aus Polymeren und Naturfüllstoffen ermöglichen es, Nachhaltigkeitspotentiale besser auszuschöpfen [34-36]. Neben den genannten spezial- und massentechnischen Anwendungen von Polymerkompositen, ist ihre Relevanz auch in anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen hoch. *Ramakrishna et al.* [37] berichten sehr umfassend über Kompositanwendungen in der Biomedizin. Dennoch ist anzumerken, dass die Optimierung von Kompositmaterialien mit traditionellen Füllstoffen im Mikrometerbereich an ihre Grenzen stößt. Der wesentliche Grund dafür besteht darin, dass Gewinne bei bestimmten Materialeigenschaften häufig mit Eigenschaftsverlusten in anderen Bereichen verbunden sind. Eine Steigerung der Materialsteifigkeit führt in der Regel zu einem Verlust der Zähigkeit, oder eine Zähigkeitssteigerung geht einher mit Einbußen bei optischer Qualität. Ein Wechsel von traditionellen Füllstoffen in Größenordnung Mikrometer zu Füllstoffen in





**Abbildung 2.1:** Änderung der Längenskala und spezifischen Oberfläche durch Verkleinerung der Partikelgröße in Anlehnung an *Kim* [38].

Nanometergröße eröffnet die Chance, die genannten Kompromisse zu überwinden [1].

### 2.1.1 Grundcharakter polymerer Nanokomposite

Die Möglichkeit Nanostrukturen zu erzeugen, bedeutet fundamentale Materialeigenschaften zu beeinflussen, ohne die eigentliche chemische Zusammensetzung ändern zu müssen. Der Durchmesser eines Polymerknäuels liegt je nach Zustand und Molekulargewicht in einer vergleichbaren Größenordnung von Nanopartikeln. Aus diesem Größenverhältnis resultieren intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanopartikel, die zu ungewöhnlichen Materialeigenschaften führen können, die Standardpolymere nicht besitzen [29]. Die Kombinationen von polymeren Matrixsystemen und nanoskaligen Füllstoffen führen, bedingt durch die nanoskopischen Dimensionen und extremen Aspektverhältnisse, zu den folgenden, gemeinsamen Eigenschaften:

- Große Zahlendichte von Partikeln pro Partikelvolumen ( $10^6$ - $10^8$  Partikel/  $\mu\text{m}^3$ );
- Enormes Verhältnis von Grenzfläche zu Partikelvolumen ( $10^3$ - $10^4$   $\text{m}^2/\text{cm}^3$ );
- Geringe Partikelabstände (10-50 nm bei  $\sim$  1-8 Vol.-%) [39].

Die extrem kleine Größe von Nanofüllstoffen führt zu den entscheidenden Unterschieden gegenüber Füllmaterialien in Mikrometerdimensionen. Weist ein Füllstoff in allen Dimensionen eine Größenordnung im Nanometerbereich auf, dann liegt seine Gesamtgröße unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Das birgt die Chance, mechanische oder elektrische Eigenschaften zu beeinflussen und gleichzeitig optische Transparenz zu bewahren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass eine Reduzierung der Partikelgrößen auf Nanometerebene die Entstehung von Spannungskonzentrationen vermindert und daraus resultierend eine Abnahme von Duktilität und Zähigkeit vermieden wird. Eine Variation der Größendimension der Füllstoffpartikel beinhaltet immer einen Effekt auf ihre Eigenschaften in ihrer Matrix. Eine Verkleinerung der Partikelgröße bei gleichzeitig konstantem Füllstoffgehalt führt zur Vergrößerung der Grenzflächen innerhalb des Komposits, dabei ist eine Zunahme der Partikeloberflächen unterhalb von 100 nm besonders groß [1, 38]. Das enorme Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bei Nanofüllstoffen ( $10^3$ - $10^4$  m<sup>2</sup>/ cm<sup>3</sup>) führt dazu, dass bereits bei geringen Füllgraden die gesamte Matrix einen wesentlichen Anteil an den Grenzflächen besitzt. Bei Füllgraden zwischen 1-8 Vol.-% liegen die Abstände der Nanopartikel im Bereich von 10 bis 50 nm [39]. Eine Verbesserung von Materialeigenschaften kann bereits bei geringen Füllstoffgraden beobachtet werden [40]. Der Grundcharakter von Nanofüllstoffen führt dazu, dass der Kontrolle der Grenzflächen zwischen Füllstoff und Matrix eine besondere Bedeutung zukommt, denn die Grenzfläche prägt in entscheidendem Maße die Wechselwirkungen der jeweiligen Komponenten [1, 38-40].

Neben der Herstellung von Nanokompositen existiert die Herausforderung, deren Eigenschaften zu charakterisieren, die ebenso aus dem Größenmaßstab erwachsen. Zur Charakterisierung von Nanokompositen bleiben nach wie vor mechanische Prüfungen (Zug-, Druck-, Schlag-Biegeprüfung, etc.), thermische (Thermogravimetrie TGA, Dynamische Differenzkalorimetrie DDK) und thermisch-mechanische (bspw. Dynamisch mechanisch thermische Analyse DMTA) sowie weitere klassische Charakterisierungsverfahren relevant. In den Fokus rücken bei nanostrukturierten Materialien jedoch verstärkt arbeits- und investitionsintensive Untersuchungsmethoden wie beispielsweise die Elektronenmikroskopie (TEM, SEM) und die Röntgenbeugung (SAXS, WAXS). Diese Methoden liefern, bedingt durch die Wellenlängen ihrer Sonden (Elektronen, Röntgenstrahlen), direkte Informationen in

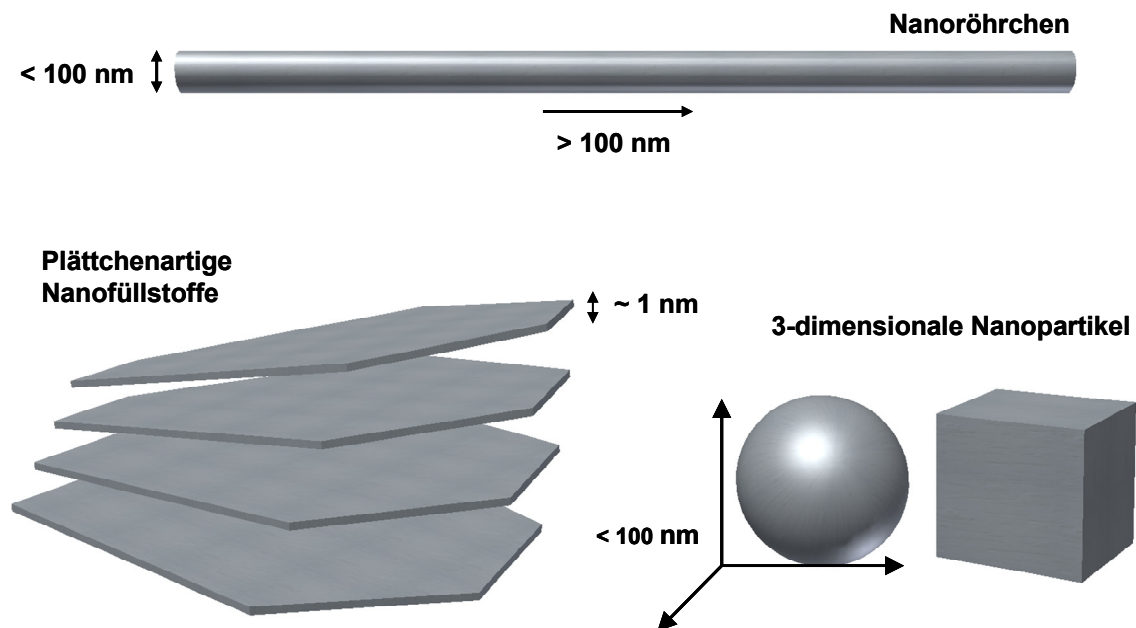
Form von Bildern und Streumustern aus Strukturen im Nanometermaßstab [29, 41, 42]. Nur auf diese Weise lassen sich Eigenschaftsänderungen zuverlässig auf Veränderungen von Nanostrukturen zurückführen. Des Weiteren resultieren aus den Arbeiten mit und der Anwendung von Nanomaterialien Ungewissheiten über die Folgen einer Exposition gegenüber Mensch und Umwelt. Die Fragen, die mit der Nanotechnologie entstanden sind, sind derzeit des Öfteren Gegenstand gesellschaftlicher wie wissenschaftlicher Diskussionen. Zu länger auf dem Markt befindlichen Produkten existieren bereits Studien zur Toxikologie und Exposition. Insgesamt bestehen gegenüber den Risiken von Nanopartikeln und Nanofasern erhebliche Wissensdefizite, zu deren Beseitigung beispielsweise der deutsche Umweltrat Vorschläge in seinem letzten Gutachten von 2011 unterbreitet hat [43].

### 2.1.2 Nanofüllstoffe

Die Wahl des Nanopartikeltypen und die Art seiner Oberflächenbehandlung sind wesentliche Faktoren, die die Eigenschaften eines Nanokomposits beeinflussen [29]. Nanoskalige Füllstoffe existieren in verschiedenen Formen und Größen. Bezüglich ihrer Geometrie können Nanofüllstoffe in drei Kategorien aufgeteilt werden. Fasern oder Röhrenfüllstoffe besitzen einen Durchmesser  $< 100$  nm und ein Aspektverhältnis von mindestens 100, das Aspektverhältnis kann beispielsweise bei Kohlenstoffnanoröhrchen eine Größenordnung bis zu  $10^6$  annehmen. Plattenartige Nanofüllstoffe bestehen aus verschiedenen Schichten mit Schichtdicken von 1 nm und einem Aspektverhältnis in den übrigen zwei Dimensionen von mindestens 25. Gleichachsige Nanofüllstoffe (3-dimensionale Nanofüllstoffe) sind Nanopartikel, deren Abmessungen in den größten Dimensionen  $< 100$  nm betragen [1].

Kohlenstoffnanoröhrchen, CNT (engl. carbon nanotubes), sind derzeit die dominierenden Nanomaterialien mit röhrenartigen Dimensionen. Die ersten Kohlenstoffröhrchen im Mikrometermaßstab wurden 1960 von Roger Bacon [44] entdeckt und im Jahre 1991 fand und beschrieb Sumio Iijima CNT in Nanometerabmessungen [45]. Grundsätzlich werden CNT in mehrwandige (MWCNT) und einwandige (SWCNT) unterteilt. Mehrwandige CNT bestehen aus mindestens zwei konzentrisch-zylindrischen Schichten von Graphenhüllen in koaxialer Anordnung und einem zentralen Hohlkern, die Trennung der einzelnen

Schichten ist vergleichbar mit der des Graphits. Einwandige CNT bestehen aus einzelnen Graphenzylindern mit sehr enger Größenverteilung (1-2 nm). In Abhängigkeit ihrer Dimensionen wechseln ihre elektrischen Eigenschaften zwischen metallisch und halbleitend. Auch weitere physikalisch-mechanische Eigenschaften machen CNT enorm interessant für ihre Anwendung in Nanokompositen. Eine mechanische Eigenschaft, die in diesem Zusammenhang häufig aufgeführt wird, ist der theoretische Wert für den Elastizitätsmodul (SWCNT 1 TPa/ MWCNT von 0,3 bis 1 TPa). Nachteile bei der Verwendung von CNT ergeben sich beispielsweise aus ihrer Herstellung. Verfahren zur Herstellung kleiner und qualitativ guter CNT (elektrisches Lichtbogenverfahren, Laserablation) stehen Herstellungsprozessen für größere Mengen mit verminderter Qualität gegenüber (Chemische Gasphasenabscheidung, CVD). Mittels neuartiger Prozesse (bspw. HiPCO Prozess) wird versucht, dieses Problem zu überwinden. Üblicherweise sind Nanotubes herstellungsbedingt mit Nebenprodukten verunreinigt. Des Weiteren werden Nanotubes mittels Tensiden in Suspensionen dispergiert. Da Nanotubes nicht löslich sind, ist eine adäquate Reinigung erschwert. Neben Kohlenstoffnanoröhrchen gibt es Bor-Stickstoff (BN) Nanoröhrchen, Kohlenstoffnanoröhrchen dotiert mit Bor-Stickstoff (BCN), chalcogenide ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , etc.), oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc.) und organische



**Abbildung 2.2:** Verschiedene Typen von nanoskaligen Materialien.

Nanotubes. Jedoch gibt es bei allen aufgeführten Alternativen zu CNT das einheitliche Problem, derzeit nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung zu stehen [1].

Die gebräuchlichsten plättchenartigen Nanofüllstoffe sind Schichtsilikate. Eine Gruppe von Schichtsilikaten besteht aus smektischen Tonmineralien und Phyllosilikaten. Diese Materialgruppe besteht aus doppelschichtigen Plättchen, die relativ schwach aneinander gebunden sind. Ein Plättchen besteht aus einer Silicaschicht in Tetraederanordnung und einem Aluminium- oder Magnesiumsilikat in oktaedrischer Anordnung. Insgesamt weisen die Schichten eine negative Ladung auf, die durch Zwischenschichtkationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) kompensiert werden. In ihrem Grundzustand besitzen Schichtsilikate einen hydrophilen Charakter. Die geladenen Schichten bieten Möglichkeiten zur chemischen Einlagerungs- und Oberflächenmodifikation. Weiterhin ist auch die Verwendung von schichtartiger Kieselsäure möglich, bei der die Einlagerungschemie vergleichbar zu der von smektischen Tonmineralien funktioniert. Generell sind die Eigenschaften der reinen Tonschichten unbekannt, so dass Schätzungen auf der Basis von Compositeigenschaften durchgeführt werden. Nanoschichtsilikate besitzen ein hohes Aspektverhältnis, was sie theoretisch effizient für die Aufnahme von mechanischen Spannungen macht. Des Weiteren sind Nanoschichtsilikate fast undurchdringbar für Gase und Wasser und eignen sich im besonderen Maße zur Verbesserung diesbezüglicher Barriereigenschaften [46, 47].

Gleichachsige (3-dimensionale) Nanopartikel können heutzutage in unterschiedlichen Zusammensetzungen, in definierten Größen, engen Größenverteilungen und ausreichenden Mengen hergestellt werden. Im Brennpunkt von Wissenschaft und Technik stehen Nanopartikel aus amorphem Kohlenstoff (Carbon Black), Silica ( $\text{SiO}_2$ ) und der großen Gruppe der Übergangsmetalloxide (engl. transition metal oxides, TMO), beispielsweise auf der Basis von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung von amorphen Kohlenstoffpartikeln ist die Pyrolyse. Diese Methode ermöglicht die Herstellung entsprechender Partikel mit einer Größe von 20 bis 300 nm und einer spezifischen Oberfläche von 20 – 500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Verschiedene Gaskondensationsmethoden eignen sich zur Herstellung von Silicapartikeln und TMO im Nanometermaßstab. Zu diesen Herstellungsprozessen gehören

beispielsweise die Flammenpyrolyse, Laserablation und Chemische Dampfkondensation, die Herstellungen im Tonnenmaßstab ermöglichen. Weiterhin gibt es auch nasschemische Verfahren zur Fertigung von Silica, Metall- und Metalloxidnanopartikeln. In geeigneten Lösungsmitteln werden Nanopartikel gebildet, die nachfolgend mithilfe von Emulsionen, Tensiden oder Makromolekülen stabilisiert werden [1]. Insbesondere zur Herstellung von Silicananopartikel hat sich das Sol-Gel Verfahren als Niedrig-Temperatur-Methode (Raumtemperatur bis 100°C) etabliert, auf den näheren Hintergrund von Silica wird in Kapitel 2.2 eingegangen. Eine Gegenüberstellung verschiedener Eigenschaften von Polymeren und Silica/ TMO ist in Tabelle 2.1 aufgeführt.

**Tabelle 2.1:** Eigenschaftsvergleich von Polymeren zu SiO<sub>2</sub>/ TMO [48].

<b>Eigenschaft</b>	<b>Polymer</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/ TMO's</b>
Bindungstyp	kovalent (C-C) (+van der Waals/ Wasserstoffbrückenbindungen)	Ionisch (M-O)
Glasübergangstemperatur T <sub>g</sub>	niedrig (-100 bis 200°C)	hoch (>200°C)
Temperaturstabilität	niedrig (<300°C)	hoch (>>100°C)
Dichte (g/ cm <sup>3</sup> )	0,9 – 2,1	2,0 – 4,0
Brechungsindex	1,2 – 1,5	1,4 – 2,7
Mechanisch	spröde, duktil, elastomerartig (T <sub>g</sub> abhängig)	hart, spröde-brüchig
Hydrophobizität	hydrophob, hydrophil	hydrophil
Permeabilität	verschieden große Gasdurchlässigkeiten	geringe Gasdurchlässigkeit
Elektrisch	isolierend bis leitend, Redox Eigenschaften	isolierend bis halbleitend (SiO <sub>2</sub> / TMO), Redox Eigenschaften (TMO)
Verarbeitbarkeit	sehr gut formbar, gießbar, spanbar, dünne Filme aus Lösungen, viskositätskontrolliert	schwierig für Pulver/ zu mischen mit Polymeren oder in Lösungen zu Dispersion sehr gut für Sol-Gel-Materialien (vergleichbar mit Polymeren)

## 2.2 Silica

Silica ist ein natürlich vorkommendes Material in Mineralien wie Quarz und Kies. Darüber hinaus ist Silica auch Bestandteil von Pflanzen wie z.B. Bambus, Reis und Gerste. In chemischen Applikationen allerdings wird größtenteils synthetisches Silica verwendet. Üblicherweise wird für die Bezeichnung von Silica die allgemeine Formel  $\text{SiO}_2$ , oder  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  verwendet. In seiner natürlichen Form liegt Silica meist in kristalliner Phase vor, wobei die Ausbildung der Phase von Temperatur, Druck und dem Grad der Wasseranbindung abhängt. Die sich ausbildenden Phasen von trockenem kristallinen Silica unter atmosphärischem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur unterscheiden sich wie folgt [49]:



Oberhalb von 1973 K wandelt sich das Kristobalit zu amorphen Quarzglas. Die Form der kristallinen Struktur ist verbunden mit einem hohen Ordnungsgrad und einer dichten Struktur. Unter diesen Umständen beschränkt sich die aktive Oberfläche auf die äußere Grenzfläche der kristallinen Partikel. Die spezifische Oberfläche entspricht in diesem Fall der geometrischen Oberfläche [49].

Amorphes Silica gibt es ebenfalls in verschiedenen Formen. In Abhängigkeit vom Gegenstand der Anwendung besteht die Möglichkeit, Fasern, Platten, Sole, Gele oder Pulver herzustellen. Amorphes Silica besitzt durch seine Porosität eine enorme Oberfläche, welches es speziell für grenzflächen-bestimmte Prozesse interessant macht. Für chemische wie physikalische Anwendungen besitzt amorphes Silica ein wesentlich höheres Potenzial als sein kristallines Pendant [49, 50].

### 2.2.1 Amorphes Silica

Amorphes Silica kann grundsätzlich in vier Typen unterteilt werden, die sich von der Art ihrer Herstellung ableiten lassen: *Kolloidales Silica* (engl. silica sol) besteht aus einer Dispersion von diskreten, amorphen Silicapartikeln in einer Flüssigkeit und kann in Bezug auf das Medium nochmals in Hydrosol (auch: Aquasol) oder Organosol unterschieden werden. *Kieselgele* (engl. silica gel) sind kohärente, steife 3D-Netzwerke von aneinander liegenden, kolloidalen Partikeln. Die *Kieselgele* existieren in drei weiteren Formen. Bei den Hydrogelen sind die Poren mit Wasser gefüllt. Gele, bei denen das flüssige Medium unter normalen Bedingungen verdampft wird, werden Xerogele genannt. Darüber hinaus gibt es die Aerogele, bei denen das Flüssigmedium unter kontrollierten Bedingungen entnommen wurde, um Strukturänderungen resultierend durch den Entnahmeprozess zu verhindern. *Pyrogenes Silica* wird in einem Hochtemperaturprozess hergestellt und ist kommerziell bekannt unter dem Handelsnamen aerosil®. Dieser Silicatyp besteht aus einem Pulver, welches durch Überführung aus der Dampfphase mittels Precursorkondensation hergestellt wird. *Pyrogenes Silica* kann aber auch durch Reduktion von Sand in einer Bogenflamme (engl. arc silica) oder durch Verdampfung von Sand in einem Plasmajet (engl. plasma silica) hergestellt werden. Der vierte und letzte Silicatyp ist die *Fällungskieselsäure* (engl. precipitated silica). In diesem Fall formieren sich die Partikel beim Fällen aus einer Silicalösung. Die Reaktion ist so zu führen, dass der Fällungsprozess bei gleichzeitiger Vermeidung einer Gelbildung stattfindet [51].

### 2.2.2 Herstellung im Sol-Gel-Verfahren

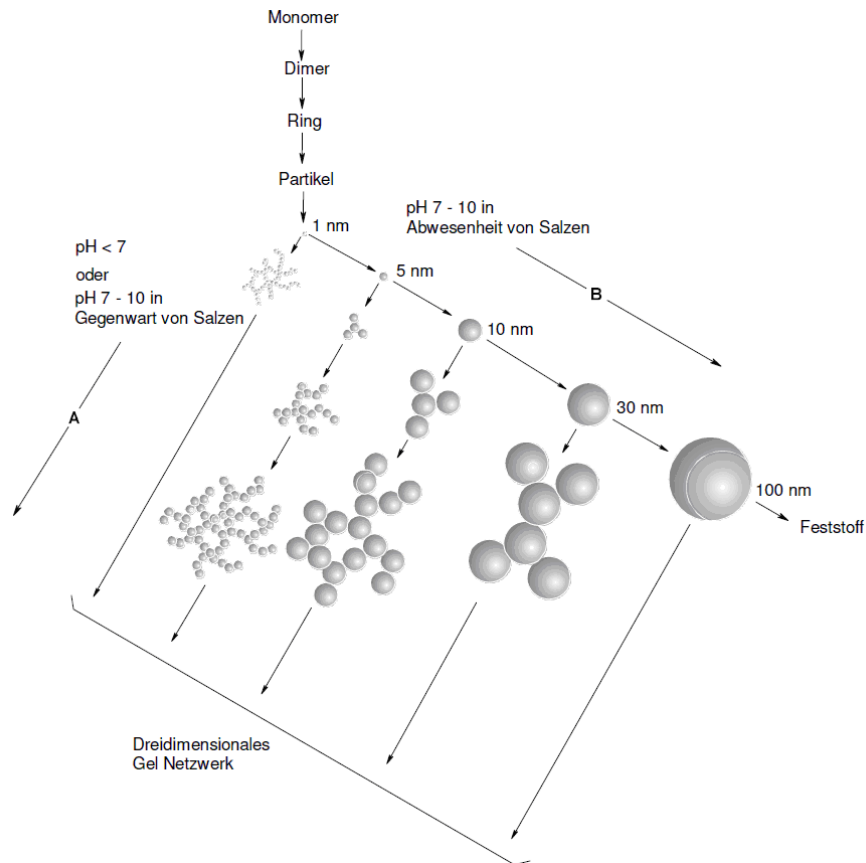
Der Sol-Gel Prozess ist ein nasschemischer Prozess, der die Hydrolyse und Kondensation von Metallsilikaten und anorganischen Salzen umfasst. Die Silicasynthese auf der Basis von Natriumsilikat als Ausgangsprodukt ist sehr gut dokumentiert durch die Arbeiten von *Iler* [50], *Unger* [52] und *Barby* [53]. Die kontrollierte Synthese von sphärischen Silicapartikeln auf der Basis von Tetraethoxysilan (TEOS) wurde von *Stöber et al.* [54] berichtet. Die Synthese von Natriumsilikat zu Silica ist ein pH- und konzentrationsabhängiger Prozess. In Silikatlösungen mit einem  $\text{pH} < 7$  liegen vorzugsweise monomolekulare  $\text{Si}(\text{OH})_4$  Einheiten vor. Bei höheren pH-Werten kommt es zur Formierung anionischer und



polynuclearer Spezies. Üblich zur Herstellung von *Fällungskieselsäure*, *Kolloidalem Silica* und *Kieselgelen* ist die Verwendung des Verhältnisses 10:3 ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ) [49]. Silica kann ebenso auf der Basis von Alkoxysilanen  $\text{Si}(\text{OR})_4$  hergestellt werden. Steht die organische Gruppe R für  $\text{CH}_3$ , wie es üblicherweise der Fall ist, dann ist das Ausgangsmolekül Tetramethoxysilan (TMOS). Weiterhin häufig in diesem Zusammenhang bedeutet  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ , welches dann auf das Ausgangsmolekül Tetraethoxysilan (TEOS) zurückzuführen ist. Durch die Präsenz von Wasser kommt es zur Hydrolyse, die durch zusätzliche Anwesenheit von Säure- oder Basekatalysatoren beschleunigt werden kann. Hydrolysierte Silane können sich über eine Kondensationsreaktion miteinander verbinden. Bei der Reaktion wird per Definition ein kleineres Molekül frei (Wasser oder Alkohol). Bei der Fortsetzung dieser Reaktion bilden sich große siliziumbasierte Moleküle, so dass von einer Polymerisation gesprochen wird [55]. Nach *Iler* [50] wird diese Polymerisation in drei Schritte unterteilt:

- 1) Polymerisation von Monomeren zu kleinen Primärpartikeln
- 2) Partikelwachstum
- 3) Verbindung von Partikeln zu verzweigten Ketten, Netzwerken bis hin zum Gel

Auf die wesentlichen Punkte 2) und 3) kann durch Wahl des pH-Wertes und durch Addition von Elektrolyten, Einfluss genommen werden, welches in Abbildung 2.3 skizziert ist. Breitet sich das Polymernetzwerk im Gesamtvolumen aus, kommt es zum Übergang vom Sol zum Gel. Der Sol-Gel-Übergang findet kontinuierlich statt und ist analytisch nur schwer zu bestimmen. Der Gelpunkt ( $t_{\text{gel}}$ ) ist der Punkt, an dem vom Medium elastische Spannungen aufgenommen werden können [56]. Die American Society for Testing and Materials (ASTM) definiert den Gelpunkt gemäß dem Standard ASTM D4473 als Schnittpunkt von Speicher-  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  resultierend aus dem Ergebnis einer zeitabhängigen rheologischen Prüfung [57].



**Abbildung 2.3:** Schema der Polykondensation von Silica nach *Iler* [50].

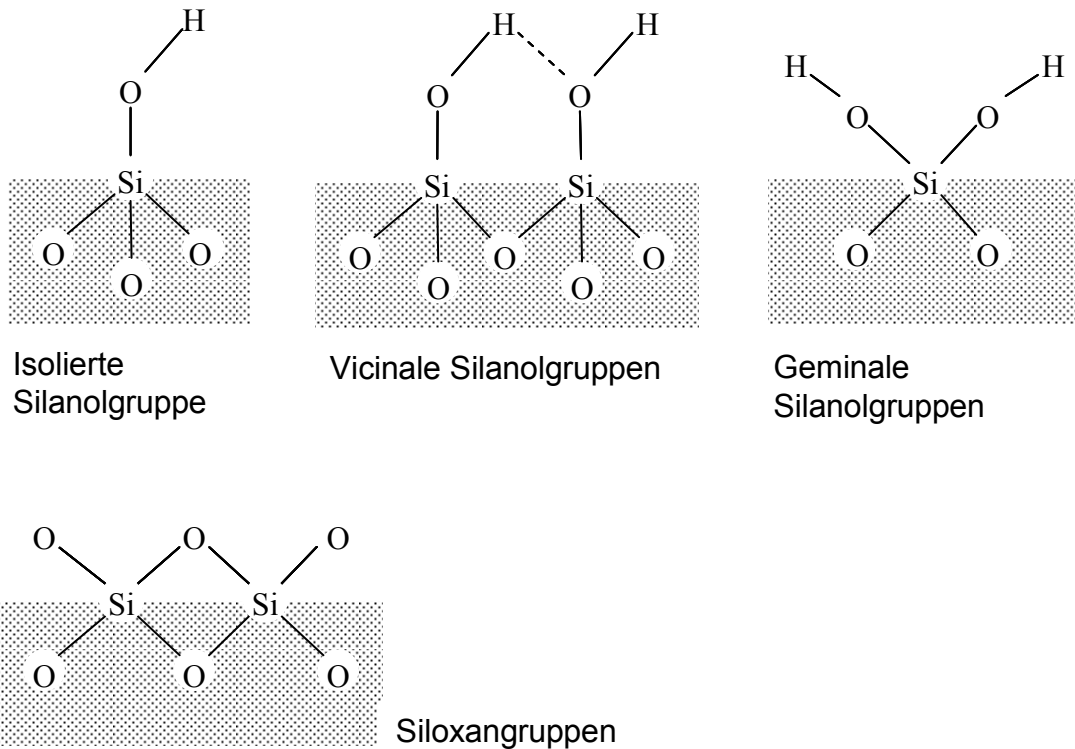
### 2.2.3 Charakter und Anwendung von amorphem Silica

Die Funktionen amorphen Silicas in verschiedenen Anwendungen sind im Wesentlichen auf Charakteristika wie Porosität, aktive Oberflächen, Härte, Partikelgröße, viskose und thixotropische Eigenschaften zurückzuführen. Amorphes Silica besitzt eine Dichte von  $2,2 \text{ g/cm}^3$  [52] und wird in seiner kolloidalen Form im Größenbereich von 1 bis 1000 nm verwendet. Reines Silica wird bspw. als stationäre Phase in der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) eingesetzt. Bei dieser Anwendung wird eine mikroporöse Silicapackung mit einheitlicher Porengröße dazu verwendet, Polymerketten verschiedener Länge aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten zu separieren [58]. Die Verwendung von Silica als Trocknungsmittel ist eine der Anwendungen mit größter Verbreitung. Die Silicaoberfläche kann Wassermoleküle physikalisch und chemisch binden. Aus diesem Grund wird Silica Verpackungen beigefügt, die feuchtigkeitssensitive Produkte und Güter enthalten. Weiterhin verbreitet ist die Ausnutzung des Verdickungs- und Thixotropieeffekts von Kieselgelen. Aus diesem Grund wird Silica

Farben, Beschichtungen, pharmazeutischen und kosmetischen Produkten beigemischt [59]. Die Härte und Abriebeigenschaften macht Silica interessant, um es als Verstärkungsadditiv in Kompositmaterialien zu verwenden [49]. In diesem Zusammenhang besteht die Möglichkeit, die Silicaoberfläche zu modifizieren, um sie der jeweiligen Matrix anzupassen. Auf den Punkt der Oberflächenmodifikation von Silica wird in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen.

#### 2.2.4 Silicaoberfläche und die Kopplung mit Organosilanen

Die Adsorptions- und Adhäsionsfähigkeit sowie die chemischen und katalytischen Eigenschaften von Silica leiten sich größtenteils von der Struktur und Chemie seiner Oberfläche ab. Im Prinzip sind Silicapartikel polymerbasierte Kieselsäuren, die stets die Konfiguration eines vernetzten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder anstreben. Die Struktur der Silicaoberfläche schließt entweder mit Siloxangruppen ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) oder Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) ab. Silanolgruppen wiederum können weiterhin in isolierte, vicinale und geminale Silanolgruppen unterschieden werden (Abbildung 2.4). Bei isolierten Silanolgruppen sind drei kovalente Bindungen des Siliziumatoms an der Oberfläche mit der Hauptstruktur verbunden und an der vierten Bindung befindet sich eine Hydroxygruppe. Entstehen aufgrund räumlicher Nähe Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanolgruppen, so werden diese als vicinale Silanolgruppen bezeichnet. Eine dritte Möglichkeit ist, dass zwei Hydroxygruppen über nur ein Siliziumatom an die Silicaoberfläche gebunden sind. Diese Gruppen werden geminale Silanolgruppen genannt. Silanolgruppen auf der Silicaoberfläche bilden sich während der Kondensationspolymerisation von  $\text{SiOH}_4$ . Ebenso existieren Silanolgruppen in der internen Struktur von Silica. Diese werden häufig auch als strukturgebundenen Wasser bezeichnet. Durch thermisch induzierte Kondensation ist es möglich, Hydroxygruppen von der Oberfläche zu entfernen. Bei diesem Verfahren dehydroxyliert Silica unter der Freigabe von Wasser, an der Oberfläche verbleiben Siloxangruppen (Abbildung 2.4) [49, 51]. Wird Silica aufgeheizt, beginnt zwischen 100 und 200°C ein Dehydrierungsprozess, bei dem physikalisch adsorbiertes Wasser die Oberfläche verlässt. Zwischen 200 und 400°C kondensieren Silanolgruppen von der Silicaoberfläche, wobei Abgangsreaktionen isolierter Silanolgruppen auch noch oberhalb von 400°C stattfinden können [49]. Eine weitere Temperatursteigerung führt zwischen 600 und 800°C zur Entfernung interner Silanolgruppen [51]. Bei Temperaturen  $> 1200^\circ\text{C}$  sind alle Silanolgruppen



**Abbildung 2.4:** Silanol- und Siloxangruppen der Silicoberfläche.

vollständig kondensiert. Der Vorgang der Dehydroxylierung ist reversibel. In Verbindung mit dem Umgebungsmedium Wasser startet bereits bei Raumtemperatur ein Rehydroxylierungsprozess. Wird Wasser für den Rehydroxylierungsprozess auf Siedetemperatur aufgeheizt, kann Silica nach ca. 60 Stunden vollständig rehydroxylieren [60].

Die Silanolgruppen auf der Silicaoberfläche können als Ausgangspunkt einer gezielten Modifikation verwendet werden. Eine chemische Oberflächenmodifikation umfasst die Anbindung von Molekülen oder Molekülfragmenten mit der Absicht, chemische oder physikalische Eigenschaften kontrolliert zu verändern [49]. Die Moleküle, die sich zur chemischen Oberflächenmodifikation von Silica am besten eignen, lassen sich in der Gruppe der organisch-funktionalen Silane vereinen. Im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen besitzen Silane ein erhebliches Potential, Bindungen mittels verschiedener Mechanismen mit der Silicaoberfläche einzugehen. Eine Oberflächenmodifikation kann somit über van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und kovalente Bindungen zustande kommen [61]. Die organisch-funktionalen Silane weisen einen Doppelcharakter auf, da ein Teil von ihnen eine funktionelle Gruppe organischen Ursprungs und eine Siliziumseite mit

anorganischem Charakter aufweist. Diese Eigenschaft prädestiniert funktionale Organosilane für die Anwendung als Kopplungsmittel. Die Gruppe der Organosilane besitzt die allgemeine Summenformel  $R_n\text{-Si-X}_{4-n}$ . Dabei beinhaltet R eine organische Gruppe und X einen Liganden, der eine Möglichkeit zur Hydrolyse bietet. Demnach kann X ein Acyloxid, Alkoxid, Amin oder ein Halogen sein. Eine Auswahl von etablierten und häufig verwendeten funktionalen Organosilanen kann dem Werk von *Vansant et al.* [49] entnommen werden.

### 2.3 Polymermodifikation der Silicaoberfläche

Die Modifikation eines anorganischen Füllstoffs mit Polymeren gilt als „eleganter Weg“, die Kompatibilität mit einer organischen Matrix zu verbessern [9]. Eine verbreitete Sichtweise ist, dass sich eine Verbesserung von Materialeigenschaften in besonderem Maße erzielen lässt, wenn der anorganische Füllstoff möglichst homogen in einer polymeren Matrix vorliegt und beide Komponenten miteinander verknüpft sind [4, 5, 7, 9]. Es ist bekannt, dass bei einer Mischung von kolloidalen Partikeln und nicht adsorbierenden Polymeren eine Phasenseparation angestrebt wird. Die Triebkräfte sind hierbei Wechselwirkungen durch Volumenausschluss (engl. excluded volume interactions) [5, 6, 62]. Der Volumenausschluss wird dadurch verursacht, dass harte Partikeloberflächen ein Durchdringen von Makromolekülen verhindern. Kommt es zu einer Aggregation der harten Sphären, verringert sich der Anteil des ausgeschlossenen Volumens und es wird Volumen frei, welches wiederum durch Polymerketten besetzt werden kann. Dieser Vorgang wird durch einen Entropiegewinn begünstigt [4]. Die Modifikation von anorganischen Partikeloberflächen mit Polymerketten gilt als effektive Methode, der Aggregation und folglich einem Separationsprozess entgegenzuwirken [4-6, 9, 10]. Grundsätzlich werden zwei Arten von Oberflächenmodifikationen mit Polymeren unterschieden. Im ersten Fall werden Makromolekül und Substrat über physikalische Wechselwirkungen miteinander verbunden [63, 64], im anderen Fall kommt es zu einer chemischen Verbindung. Eine physikalische Verbindung zwischen den Modifikationsmolekülen und dem Substrat ist im Vergleich zur kovalenten Anbindung relativ schwach, die chemische Verbindung wird auch als „irreversibel“ bezeichnet [65]. Ein reversibles Trennen von Polymer und Partikel – mit Ausnahme zur Polymercharakterisierung – ist im vorliegenden Fall nicht gewünscht. Im Gegenteil, es ist eine starke Verbindung von Polymerketten und Silicapartikeln erforderlich, denn diese muss den

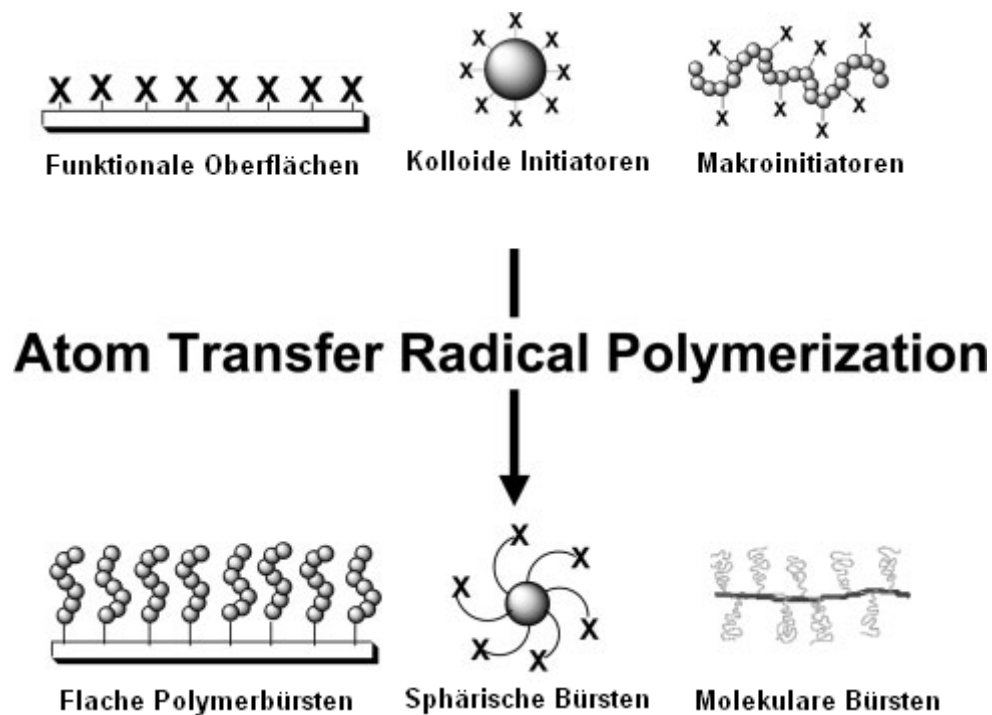
Scherkräften eines mechanischen Verarbeitungsprozesses wie der Extrusion standhalten.

### 2.3.1 Methodik der kovalenten Polymeranbindung

Für die chemische Anbindung von Polymeren an anorganische Oberflächen existieren zwei unterschiedliche Methoden. Bei der „grafting to“-Technik reagieren Polymermoleküle, deren Kettenenden mit funktionellen Gruppen ausgestattet sind, mit komplementär-funktionellen Gruppen eines Substrats und resultieren in einer kovalenten Verbindung zwischen beiden Komponenten. Diese Art der Oberflächenmodifikation kann grundsätzlich mit Polymerlösungen und Polymer-schmelzen durchgeführt werden. Nachteilig bei der „grafting to“-Technik ist die relativ starke Limitierung der Belegungsmengen. Denn bereits eine relativ geringe Anzahl von angebundenen Polymerketten führt zu einer Überlagerung des Substrats, welches die Ankopplung weiterer Makromoleküle einschränkt.

Eine weitere Methode zur chemischen Oberflächenmodifikation mit Polymeren ist die „grafting from“-Technik. In diesem Fall ist die Substratoberfläche zunächst mit einem geeigneten Makroinitiator zu modifizieren. Dann kann eine Polymerisationsreaktion ausgehend von der Oberfläche initiiert werden. Während des Synthesevorgangs sind kleine, mobile Monomereinheiten den wachsenden Kettenenden zuzuführen. Die „grafting from“-Technik bietet eine relativ gute Möglichkeit, Pfropfdichten und Kettenlängen zu variieren [65, 66]. Des Weiteren kann diese Methode mit unterschiedlichen Polymerisationsarten kombiniert werden. Bisher konnte gezeigt werden, dass die anionische [67], die kationische [68, 69], die freie radikalische [12, 70] und die kontrolliert radikalische [71, 72] Polymerisation in der Form „grafting from“ eingesetzt werden können. Nach der Wahl der Polymeranbindungsmethode ist eine Entscheidung für oder gegen eine Syntheseart zu fällen. Hierbei entscheiden weitere Kriterien, wie beispielsweise die Polymerisierbarkeit bestimmter Monomere, Zieleigenschaften des zu polymerisierenden Makromoleküls, kommerzielle Interessen oder eine Kombination mehrerer Aspekte. Die freie radikalische Polymerisation ist mit Abstand die wichtigste Syntheseart für Polymere mit industrieller Anwendung, eine Vielzahl von Massenkunststoffen wird auf diese Art und Weise hergestellt [73]. Nachteilig bei dieser Methode sind allerdings die mangelnde Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung. Insbesondere die Kombination der freien radikalischen

Polymerisation mit der „grafting from“-Technik ist mit Schwierigkeiten behaftet. Eine hohe Konzentration von aktiven Radikalen und schnell wachsenden Polymerketten provoziert Vernetzungs- und Transferreaktionen, sowie sich unkontrolliert beschleunigende und uneinheitliche Kopplungsreaktionen [70, 74]. Die kontrolliert („lebend“) radikalische Polymerisation bietet die Möglichkeit, die wesentlichen Nachteile der freien radikalischen Polymerisation zu überwinden. Eine der wichtigsten Eigenschaften der kontrolliert („lebend“) radikalischen Polymerisation ist die Kontrolle über das Molekulargewicht und das Erreichen von engen Molekulargewichtsverteilungen [73]. Diese Polymerisationsart eignet sich zur nahezu defektfreien Synthese von Polymerschichten auf Oberflächen [66]. Beispielhaft ist die Synthese von Polymerschichten („Polymerbürsten“) mittels ATRP und der „grafting from“-Methode, ausgehend von verschiedenen Oberflächen, in Abbildung 2.5 aufgeführt.



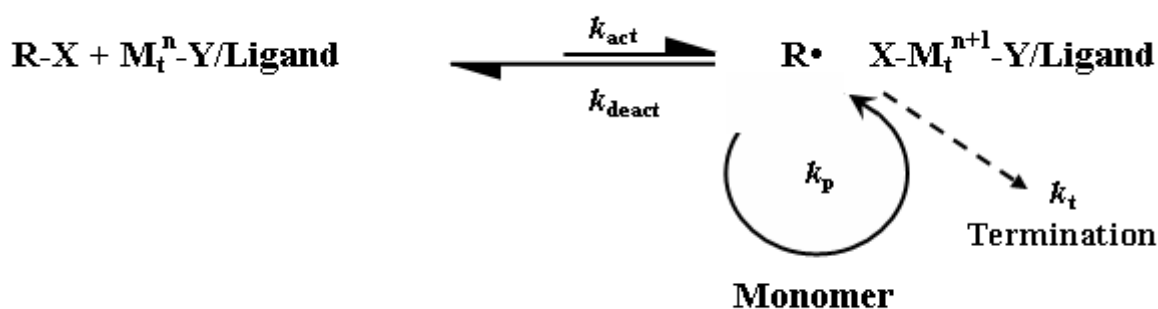
**Abbildung 2.5:** Beispiele von Polymerbürsten synthetisiert mittels ATRP und der „grafting from“-Methode, ausgehend von verschiedenen, funktionalen Substraten wie flache Wafer, Partikel, Kolloide und Polymere (X = Halogen) [75].

### 2.3.2 ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)

Die ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) gehört zur Gruppe der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden. Im Jahr 1995 berichteten erstmalig die Arbeitsgruppen *Sawamoto et al.* [14] und *Matyjaszewski et al.* [15, 16] über die ATRP. Neben der ATRP gehören zu den bekanntesten kontrolliert radikalischen Polymerisationsarten die NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) [76] und der RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)-Prozess [77, 78]. Alle kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden teilen die Existenz eines dynamischen Gleichgewichts von „aktiven“ (Radikalen) und „schlafenden“ Spezies, was im Idealfall zu einem linearen Anstieg des Molekulargewichts mit fortschreitendem Monomerumsatz, einem einstellbaren Polymerisationsgrad und einer engen Molekulargewichtsverteilung führt [79, 80]. Seit der Einführung der ATRP dominiert diese Polymerisationsmethode die Fachliteratur zur kontrolliert (lebend) radikalischen Polymerisation und erreicht dabei einen Anteil von über 50% aller hierzu publizierten Artikel. Die Gründe für diese eindeutige Präferenz der ATRP basieren wahrscheinlich auf dem kommerziell kostengünstigen und vergleichsweise einfach zu beschaffendem Katalysatorsystem [81, 82].

Das ATRP-System besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten, dem Monomer, einem Initiator und einem Übergangsmetallkomplex als Katalysator, welcher sich aus einem Metallhalogenid und einem Liganden zusammensetzt. Des Weiteren kann dem Reaktionssystem ein Lösungsmittel hinzugefügt werden. Der ATRP-Mechanismus ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Ein Übergangsmetallkomplex ( $M_t^n$ -Y/Ligand, wobei Y als Ligand oder als Gegenion zu verstehen ist) generiert in einer reversiblen Redoxreaktion eine „aktive“ Spezies (Radikal,  $R\bullet$ ) durch Abstraktion eines (Pseudo-)Halogenatoms (X) der „schlafenden“ Spezies (R-X) und wird dabei oxidiert. Dieser Prozess findet bei konstanter Aktivierungs- „ $k_{act}$ “ und Deaktivierungsrate „ $k_{deact}$ “ statt. Das Kettenwachstum verläuft durch Addition von radikalischen Intermediaten zu Monomeren bei konstanter Rate ( $k_p$ ). Terminationsreaktionen ( $k_t$ ) treten hauptsächlich durch Disproportionierung oder Kopplung von Radikalen auf. Ist die Polymerisationsreaktion ausreichend kontrolliert, beschränkt sich die Anzahl der Terminationsreaktionen von Polymerketten auf wenige Prozentpunkte [79].





**Abbildung 2.6:** Mechanismus der ATR-Polymerisation [79].

Der Verlauf einer ATR-Polymerisation ist im Wesentlichen von der Kombination seiner Komponenten abhängig. Mittlerweile können eine Vielzahl von Monomeren mittels ATRP (co-)polymerisiert werden, bekannt ist die entsprechende Synthese für Styrole, (Meth)Acrylate, (Meth)Acrylamide, Diene und Acrylnitril [79], sowie Vinylchlorid [83], Vinylacetat [84] und Cycloalkene [85]. Die Gleichgewichtskonstante  $K_n = k_{act}/k_{deact}$  bestimmt, wenn keine (oder vernachlässigbare) Nebenreaktionen auftreten, die Reaktionsgeschwindigkeit. Je nach Monomer liegt  $K_n$  zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-7}$  und steigt, wie folgt, an:  $K_{n, Acrylate} < K_{n, Styrole} < K_{n, Methacrylate}$ . Bei der ATR-Polymerisation ist ein schneller Deaktivierungsschritt ( $k_{deact} \sim 10^6$  bis  $10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) relevant, da bei sehr langsamen Deaktivierungsschritt ( $k_{deact} \ll k_p$ ) ein Übergang von der ATRP zu einer konventionellen radikalischen Polymerisation stattfindet.

Ein weiterer Bestandteil im ATRP-System ist der Initiator, dessen Struktur der des Monomers ähneln sollte. Eine schnelle Initiierung führt zu gut definierten Polymeren mit geringer Polydispersität, typischerweise kommen dafür Alkylhalogenide zum Einsatz [79, 82].

Eine weitere wichtige Komponente für die ATRP ist das Katalysatorsystem. Bei den Übergangsmetallen überwiegt der Einsatz der Redoxpaare  $Cu^+/Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  und  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ . In Bezug auf Einsatzflexibilität und Kosten sind die Kupferkatalysatoren den anderen Übergangsmetallen überlegen, erfolgreich können damit Styrole, (Meth)Acrylester und -amide, sowie Acrylnitril polymerisiert werden [86-88]. Das Kupfer wird in Form von Kupferhalogenverbindungen verwendet, Chloride und Bromide sind die dabei meist verwendeten Halogenide. Zur Bildung des Kupferkomplexes können zwei Äquivalente eines zweizähligen Liganden wie 2,2'-Bipyridin (bipy) oder ein Äquivalent eines dreizähligen Liganden wie N,N,N',N'',N'''-

Pentamethyldiethylentriamin (PMDTEA) oder eines vierzähligen wie Tris(2-(dimethylaminoethyl)amin ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) je Kupferhalogenid verwendet werden [87].

Die Durchführung der ATRP erfolgt entweder in Substanz, in Lösung oder in heterogenen Systemen (bspw. Emulsionen, Suspensionen). Ein Lösungsmittel kann für die Synthese notwendig sein, wenn beispielsweise die Löslichkeit eines Polymeren in seinem Monomer nicht gegeben ist, oder wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verdünnung des Reaktionssystems verringert werden soll. Neben der Löslichkeit des Polymeren im Lösungsmittel beeinflussen zwei weitere Faktoren eine Auswahl. Zu berücksichtigen sind der Kettenaustausch zwischen Lösungsmittel und wachsendem Radikal, sowie die Interaktion des Lösungsmittels mit dem Übergangsmetallkomplex.

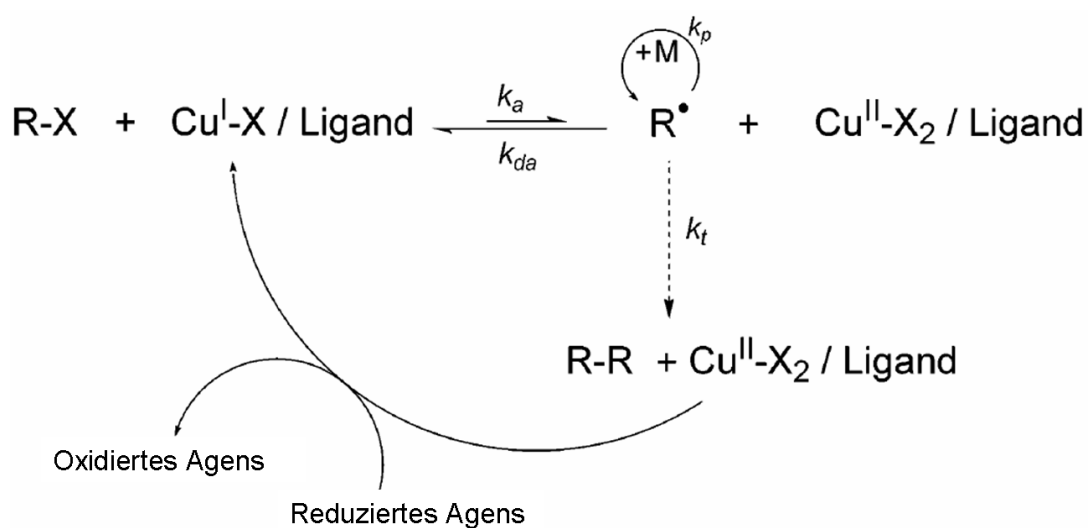
Ein weiterer Einflussfaktor bei der ATRP ist die Reaktionstemperatur. Als eine Folge der höheren Aktivierungsenergie für das Radikalwachstum, verglichen mit der für Radikaltermination, können für höhere Temperaturen größere  $k_p/k_t$  Verhältnisse und eine höhere Kontrolle beobachtet werden. Andererseits befördern höhere Temperaturen Kettentransfer- oder andere Nebenreaktionen. Außerdem kann eine Zersetzung des Katalysators stattfinden. Die optimale Reaktionstemperatur hängt in den meisten Fällen vom Monomer, dem Katalysator und dem Zielmolekulargewicht ab [82].

Die ATRP gilt unter den kontrolliert (lebend) radikalischen Polymerisationsarten als eine der leistungsstärksten Methoden [89]. Ein wesentliches Problem bei der ATRP ist nach wie vor der Verbleib des Übergangsmetallkomplexes im Endprodukt, was bisher eine Verbreitung in Industrieanwendungen verhindert hat [90].

### 2.3.3 ARGET (Activators Regenerated by Electron Transfer) ATRP

Im Jahre 2005 berichteten *Matyjaszewski et al.* [91] erstmalig von der ARGET (Activators Regenerated by Electron Transfer) ATRP. Die ARGET ATRP ermöglicht, im Vergleich zur „klassischen“ ATRP, Synthesen mit erheblich reduzierten Katalysatorkonzentrationen durchzuführen. Die Reaktionen starten mit oxidativ stabilen Übergangsmetallkomplexen (bspw.:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), die durch Einsatz von Reduktionsmitteln aktiviert werden. Die daraus resultierende Abnahme der Katalysatormenge in Verbindung mit einem Reduktionsmittel führt einerseits zu einer Abschwächung von Nebenreaktionen und ermöglicht andererseits eine präzise

Einstellung der Polydispersitäten resultierender Polymere [81, 92]. In Abbildung 2.7 sind der Mechanismus der ARGET ATRP und die Funktionsweise des Reduktionsmittels aufgeführt. Die Verringerung der Katalysatorkonzentration ist möglich, da die Polymerisationsrate bei der ATRP ausschließlich von dem Konzentrationsverhältnis  $\text{Cu}^{\text{I}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$  abhängt und nicht von der absoluten Konzentration der Kupferkomplexe [93]. Eine Reduktion der Katalysatormenge auf ppm Niveau ist grundsätzlich realisierbar, jedoch ist zu beachten, dass immer eine ausreichende Menge an deaktivierenden Spezies ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ ) vorhanden sein muss, da ansonsten die Kontrolle über die Polymerisation verloren geht [94]. Als Reduktionsmittel für die ARGET ATRP können beispielsweise Ascorbinsäure (Vitamin C), Glukose, Hydrazin und zinnorganische Verbindungen, wie Zinn(II) 2-ethylhexanoat ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ), eingesetzt werden. Nachteilig an der ARGET ATRP ist allerdings, dass durch das Hinzufügen einer neuen Komponente (Reduktionsmittel), die Komplexität des gesamten Reaktionssystems zunimmt. Eine Abschätzung der richtigen Menge an Reduktionsmittel gilt außerdem als schwierig. Jedoch bietet die ARGET ATRP die zusätzliche Chance, dass ATRP basierende Reaktionen in der Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen durchgeführt werden können [95]. So konnte bereits gezeigt werden, dass sich die ARGET ATRP dazu eignet, (Meth)Acrylate [95-97], Styrol [94], Acrylnitril [98] und Copolymere, wie Poly(styrol-co-acrylnitril) [27] mit teilweise hohen Molekulargewichten und engen Molekulargewichtsverteilungen zu polymerisieren.



**Abbildung 2.7:** Mechanismus der ARGET ATRP-Polymerisation in Anlehnung an Matyjaszewski et al. [94].

### 2.3.4 Kompatibilität von „Graft-“ und Matrixpolymer

Ein erster Ansatz zur adäquaten Polymermodifikation einer anorganischen Füllstoffkomponente kann darin bestehen, ein identisches Polymer für die Oberflächenmodifikation („Graftpolymer“), wie für die polymere Matrix („Matrixpolymer“) zu wählen. Des Weiteren kann eine Kombination unterschiedlicher Polymertypen vor allem dann in Betracht gezogen werden, wenn daraus resultierend bestimmte Eigenschaftsanforderungen erreicht werden können, oder eine Modifikation mit dem identischen Polymertypus chemisch nicht realisierbar ist. In diesem Zusammenhang ist eine Kenntnis zur Kompatibilität der zu kombinierenden Polymere sinnvoll, um vorab das Mischungsverhalten einzuschätzen.

Der  $\chi$ -Parameter (Flory-Huggins interaction parameter) charakterisiert die Wechselwirkung unterschiedlicher Polymere untereinander und ermöglicht eine Einschätzung ihrer Mischbarkeit.

Der thermodynamische Status einer polymeren Mischung kann durch die Gibbsche freie Mischungsenthalpie beschrieben werden. Es gilt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gl. 1})$$

mit der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G$ , der Mischungsenthalpie  $\Delta H$ , der Temperatur  $T$  und der Mischungsentropie  $\Delta S$ . Die freie Mischungsenthalpie besteht infolgedessen aus einem enthalpischen und einem entropischen Anteil. Basierend auf dem Gittermodell von Flory [99] und Huggins [100] werden der enthalpische und der entropische Anteil ausgedrückt durch

$$\Delta H = RT\chi\phi_1\phi_2, \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\Delta S = -R\left(\frac{\phi_1}{N_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2}\ln\phi_2\right), \quad (\text{Gl. 3})$$

mit den Volumenfraktionen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$ , den Polymerisationsgraden (Segmentanzahl pro Kette)  $N_1$  und  $N_2$  der Polymere 1 und 2, sowie der allgemeinen Gaskonstante  $R$ . Das Gittermodell besagt, dass jeder Gitterplatz das gleiche Volumen besitzt. Eine Volumenänderung durch den Mischungsvorgang wird in dem Modell nicht berücksichtigt. Die Gitterplätze werden durch so genannte Segmente besetzt, wobei

sich die Polymerketten aus einer Aneinanderreihung von Segmenten ergeben. Ein Segment selbst besteht wiederum aus einer bestimmten Anzahl an Monomereinheiten, wobei für das Volumen eines Segments üblicherweise das Volumen des kleinsten Monomerbausteins einer Mischungskomponente festgelegt wird [99, 100].

Im Allgemeinen kommt eine Mischung zustande, wenn das System freie Energie gewinnt, also  $\Delta G < 0$  beträgt. Im Falle einer Mischung aus Polymeren (Blend) handelt es sich um hochmolekulare Komponenten ( $N_1, N_2 \gg 0$ ), was bedeutet, dass die Mischungsentropie  $\Delta S$  einen Wert nahe Null einnimmt und somit ihre Relevanz für eine Mischbarkeit schwindet. Die Mischungsenthalpie  $\Delta H$  kann in Abhängigkeit der Kompatibilität der zu mischenden Polymere einen positiven oder negativen Wert annehmen. Somit wird der  $\chi$ -Parameter zum entscheidenden Faktor für die Mischbarkeitsvorhersage von Polymeren. Jedoch nimmt der  $\chi$ -Parameter bei den meisten Mischungen von hochmolekularen Polymeren relative hohe Werte an. Eine Mischbarkeit ist in diesen Fällen nicht gegeben [101].

Bei Mischungen zwischen Homopolymeren und statistischen Copolymeren existiert die Möglichkeit, dass sich eine Mischung durch den Abstoßungseffekt ungleicher Segmente in der Copolymerkette einstellt [102]. Generell ist Stabilität einer polymeren Mischung konzentrations- und temperaturabhängig, bei Copolymeren muss des Weiteren die Copolymerzusammensetzung berücksichtigt werden. Bei Polymermischungen existiert meistens eine obere Mischungslücke und eine untere kritische Entmischungstemperatur (LCST – Lower Critical Solution Temperature), wohingegen bei niedermolekularen Mischungen die Mischbarkeit meistens mit steigender Temperatur zunimmt (UCST – Upper Critical Solution Temperature) [102, 103].

### 3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Silica-Nanokompositen, die sich aus handelsüblichen thermoplastischen Kunststoffen der Typen PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N/ 7H), PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PET-G (Eaststar<sup>™</sup> 6763) einerseits und eigenständig zu modifizierenden Silica-Nanopartikeln (Typ: Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171) andererseits zusammensetzen. Die zuvor genannten Matrixpolymere besitzen die gemeinsame Eigenschaft der Transparenz, die nach Möglichkeit trotz einer Füllstoffmodifikation bewahrt werden soll.

Die zentrale Herausforderung bei der Herstellung der Silica-Nanokomposite ist dabei die Überwindung der Inkompatibilität von organischem Matrixpolymer und anorganischem Füllstoff. Eine Inkompatibilität befördert die Separation der Kompositbestandteile und führt somit zu unerwünschten Agglomerationen von Silica-Nanopartikeln in der polymeren Matrix. Daraus kann eine Minderung von optischen und mechanischen Eigenschaften resultieren. Gegenstand aktueller Materialforschung ist in diesem Zusammenhang der Versuch, durch eine Polymermodifikation der Partikeloberfläche die Kompatibilisierung von Nanopartikeln zu polymeren Matrixsystemen zu verbessern. Aus diesem Grund sind die zu verwendenden Silica-Nanopartikel in der Art zu funktionalisieren, dass in einem anschließenden Prozess eine kovalente Anbindung von Polymeren an der Partikeloberfläche erreicht wird. Zur Oberflächenmodifikation der Partikel mit Polymeren ist die ATR-Polymerisation von der Oberfläche ausgehend („grafting from“-Technik) zu verwenden. Es sollen Partikel mit unterschiedlichen Molekulargewichten von Oberflächenpolymeren hergestellt werden. Hierbei ist zu prüfen, ob das Molekulargewicht der Oberflächenpolymere einen Einfluss auf mögliche Eigenschaftsveränderungen des Nanokomposits zeigt. Die Wahl der zu synthetisierenden Polymertypen auf der Partikeloberfläche soll unter Berücksichtigung adäquater Kompatibilität zum Matrixpolymer gewählt werden. Eine besondere Herausforderung ist in diesem Zusammenhang die Wahl der Oberflächenpolymere für die Polykondensat-Matrixsysteme, da eine naheliegende Strategie, Oberflächenmodifikations- und Matrixpolymer des gleichen Typus zu verwenden, methodenbedingt nicht möglich ist.

Die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel sind mit den zuvor genannten Matrixpolymeren in der Art zu Nanokompositen zu kombinieren, dass für eine

anschließende Charakterisierung Standardprüfkörper zur Verfügung stehen. Bei der Herstellung der Probekörper sind industrielle Standardverfahren, wie das Extrusions- und Spritzgussverfahren anzuwenden.

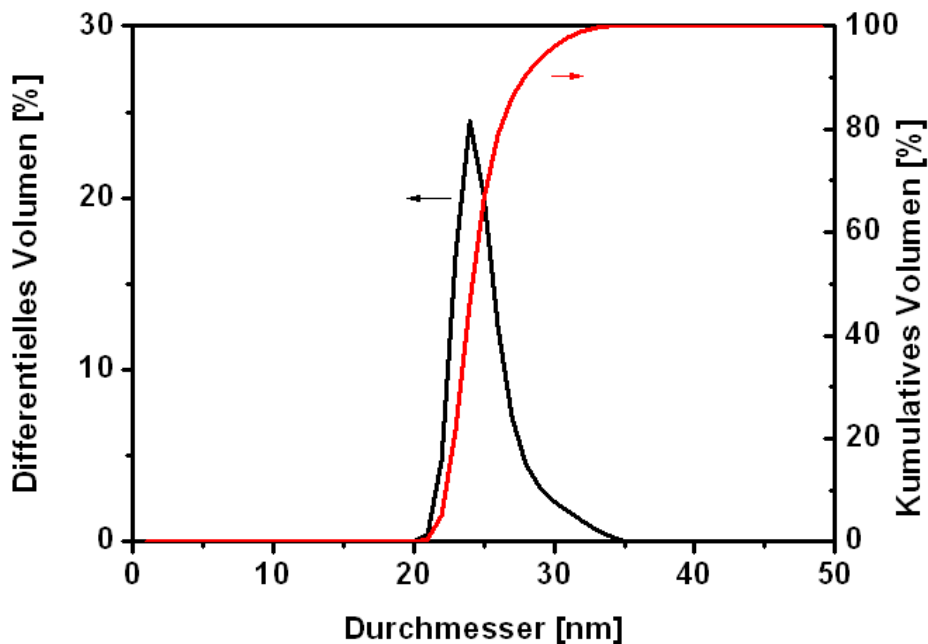
Nach der Verarbeitung sollen die herzustellenden Nanokomposite charakterisiert werden. Hierbei ist zum einen eine qualitative Analyse der Partikeldispersion in der jeweils zu verwendenden Matrix mittels TEM durchzuführen. Des Weiteren sollen mechanische Prüfverfahren zum Einsatz kommen. Im Zugversuch soll der Einfluss des Füllstoffs mit Variation der Molekulargewichte der Oberflächenpolymere auf die Festigkeits- und Deformationseigenschaften unter uniaxialer Beanspruchung untersucht werden. Mithilfe von Schlagbiegeversuchen gekerbter oder ungekerbter Prüfkörper gilt es, Änderungen der Zähigkeit bei schlagartiger Krafteinwirkung aufzuzeigen. Weiterhin sollen durch tribologische Versuche überprüft werden, ob und welchen Einfluss polymermodifizierte Silica-Nanopartikel auf das Reibungs- und Verschleißverhalten der zu untersuchenden Matrixkunststoffe besitzen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Material

In der vorliegenden Arbeit sind Silica-Nanopartikel des Typs Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 der Firma Evonik Nanoresins GmbH (Geesthacht) verwendet worden. Die Silica-Nanopartikel wurden als Dispersion in 2-Propanol mit einem Massenanteil (Nanosilica) von 35% bereitgestellt. Der Hersteller gibt als Partikeldurchmesser einen Medianwert  $d_{50}$  mit 25 nm, eine dynamische Lichtstreuukurve (Abbildung 4.1) und die Partikeldichte  $\rho_{\text{SiO}_2} \sim 2,1 \text{ g/cm}^3$  an.

Für die Herstellung von Nanokompositen und ungefüllten Vergleichsprüfkörpern sind des Weiteren kommerzielle, thermoplastische Kunststoffe verwendet worden. Es kamen die folgenden Kunststoffe zum Einsatz: Polycarbonat - PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105 von Bayer MaterialScience AG, Leverkusen), glykol-modifiziertes Polyethylenterephthalat – PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763 von Eastman, Tennessee (USA)), Poly(styrol-co-acrylnitril) – SAN (Luran<sup>®</sup> 358 N von BASF SE, Ludwigshafen) und Polymethylmethacrylat – PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N und 7H von Evonik Industries AG, Essen). Die zuvor genannten Kunststoffe werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit



**Abbildung 4.1:** Partikeldurchmesser gemäß dynamischer Lichtstreuung (Quelle: Evonik Nanoresins GmbH, Geesthacht).



zusammenfassend auch als Matrixpolymere bezeichnet. Das Molekulargewicht der verwendeten Matrixpolymere wird seitens der Hersteller nicht angegeben. Eine Bestimmung der Molekulargewichte wurde durch Verwendung der Gelpermeationschromatographie (GPC) (Kapitel 4.5.4) vorgenommen, die Ergebnisse für das jeweilige Matrixpolymer sind in Tabelle 4.1 aufgeführt worden.

Die Chemikalien zur „grafting from“-Polymersynthese wurden von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München), wie folgt, bezogen: Die Monomere Methylmethacrylat (MMA) ( $\geq 98,5\%$ ), Styrol (S) ( $\geq 99\%$ ) und Acrylnitril (AN) ( $\geq 99\%$ ) wurden vor der Synthese über Aluminiumoxid gefiltert. Alle weiteren Syntheschemikalien, wie N, N, N', N'', N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) (99%), Kupfer(I)-bromid (Cu1Br) (99,999%), Kupfer(II)-bromid (Cu2Br) (99,999%), L-Ascorbinsäure (Asac.) (BioUltra,  $\geq 99,5\%$ ) und Anisol (99,7%) wurden wie geliefert eingesetzt.

Weiterhin wurden Chemikalien zur Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln verwendet. Zu diesem Zweck wurden von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München) die nachfolgenden Chemikalien wie geliefert verwendet: (3-Aminopropyl) trimethoxysilan (AP3MS) (97%), 2-Bromoisobuttersäurebromid (BiB) (98%), 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) ( $\geq 99\%$ ) und Triethylamin ( $\geq 99\%$ ).

**Tabelle 4.1:** Molekulargewicht und Polydispersität der verwendeten Matrixpolymere gemäß GPC-Analyse (Kapitel 4.5.4)

Polymer	Detektor-signal	Standard	Lösungs-mittel	$\bar{M}_n$ (kg/ mol)	PDI
PC (Makrolon <sup>®</sup> 3105)	UV	PS	Chloroform	28	2,0
PET-G (Eastar <sup>™</sup> 6763)	UV	PS	Chloroform	41	1,8
SAN (Luran <sup>®</sup> 358N)	UV	PS	THF	65	2,4
PMMA (Plexiglas <sup>®</sup> 6N)	RI	PMMA	THF	50	1,8
PMMA (Plexiglas <sup>®</sup> 7H)	RI	PMMA	THF	85	1,6

Des Weiteren ist (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan (AP1MS) von Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH (Karlsruhe) (97%) wie geliefert verwendet worden.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit die Lösungsmittel 2-Propanol ( $\geq 98,8\%$ ), Chloroform ( $\geq 99\%$ ) von der Merck KGaA (Darmstadt), Tetrahydrofuran (THF) ( $\geq 98,9\%$ ) von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München), sowie technisches Methanol (99%) und technisches Ethanol (99%) von der Reher Ramsden GmbH & Co. KG (Hamburg) eingesetzt. Zur  $^1\text{H-NMR}$  Analyse des Copolymeren SAN wurde Dichlormethan- $d_2$  (99,9 atom%D) von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München) verwendet. Die GPC-Untersuchungen wurden mit den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran (THF) und Chloroform (jeweils Qualitätsgrad „HPLC“) durchgeführt. Alle in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel kamen wie geliefert zum Einsatz.

Ausserdem wurden Flusssäure, HF (48 wt% in Wasser,  $\geq 99,99\%$  metallbasierend) der Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München) und Salzsäure (37%) der Merck KGaA (Darmstadt) verwendet.

## 4.2 Ermittlung des $\chi$ -Parameters zur Mischbarkeitsprognose der binären Mischungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Silica-Nanopartikel mit dem Copolymer Poly(styrol-co-acrylnitril) – SAN oberflächenmodifiziert worden. Diese Oberflächenmodifizierung wurde mit dem Ziel einer Verbesserung der Grenzflächenkompatibilität zwischen den verwendeten Silica-Nanopartikeln und den Polymeren Polycarbonat – PC und glykol-modifiziertem Polyethylenterephthalat – PET-G durchgeführt. Eine Anpassung der Silica-Nanopartikel durch kontrollierte Oberflächensynthese der Polykondensate ist nicht möglich. *Bikiaris et al.* [104] berichteten darüber, dass Mischungen aus unfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit Polyethylenterephthalat – PET zu starker Separation von organischer Matrix und anorganischem Füllstoff führt. Darüber hinaus zeigten die Autoren, dass PET funktionalisierte Silica-Nanopartikel als Vernetzungskeime (engl. crosslinking agents) fungieren [104]. Vernetzungsreaktionen sind im Rahmen dieser Arbeit zu vermeiden, da sie den thermoplastischen Charakter der zu modifizierenden Polymere zerstören würden.

Die Möglichkeit der kontrollierten Oberflächensynthese des Copolymeren SAN wurde bereits in Kapitel 2.3 erwähnt. Des Weiteren ist anzumerken, dass generell auch eine Mischbarkeit zwischen dem Copolymer SAN und den Homopolymeren PC und PET gemäß Literatur [26] gegeben ist. Die Mischbarkeitsprognose der zuvor genannten Komponenten wurde in dieser Arbeit durch Ermittlung des  $\chi$ -Parameters für Bedingungen bei Raumtemperatur ergänzt. Des Weiteren ist anzumerken, dass die Prognose im Fall von PET-G/ SAN exemplarisch für PET/ SAN erstellt wurde, da seitens des Herstellers keine genauen Angaben zur Glykol-Modifizierung gemacht wurden. Für die Prognosen wurden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte für Dichte, Molmasse und molares Volumen verwendet.

Das Löslichkeitsparameter-Konzept von *Hildebrand et al.* [105, 106] ist eine häufig verwendete Grundlage, auf der Mischbarkeitsprognosen von Polymeren basieren. Allerdings werden für entsprechende Berechnungen die Löslichkeitsparameter der einzelnen Polymerkomponenten benötigt, diese gelten jedoch als schwierig zu bestimmen [107]. In der Literatur existieren für viele Polymere oftmals ganze Wertebereiche [108], die darüber hinaus in vielen Fällen mit unterschiedlichen

Methoden ermittelt wurden. Diesbezüglich befand *Krause* [109], dass die Mischbarkeitsprognosen auf der Basis eigenständig kalkulierter Löslichkeitsparameter eine wesentlich höhere Aussagekraft besitzen. Aus diesem Grund sind in dieser Arbeit die Wechselwirkungsparameter  $\chi$  auf der Basis eigenständig berechneter Löslichkeitsparameter bestimmt worden. *Small* [110] berichtete über den Zusammenhang der Löslichkeitsparameter und der Struktur von Polymeren und Lösungsmitteln. In diesem Zusammenhang veröffentlichte *Small* [110] eine Liste von molaren Gruppenanziehungskonstanten auf dessen Basis die Löslichkeitsparameter ermittelt werden können. Es ist anzuwenden

$$\delta_L = \rho_p \sum \frac{F_i}{M}, \quad (\text{Gl. 4})$$

mit  $\rho_p$  der Dichte des Polymeren bei bestimmter Temperatur (hier: 293,15 K),  $M$  die Molmasse und  $\sum F_i$  die Summe der molaren Gruppenanziehungskonstanten (engl. molar attraction constants) einer Wiederholungseinheit sind. Die Werte der molaren Gruppenanziehungskonstanten wurden 1970 von *Hoy* [111] überarbeitet. Auf der Basis dieser Werte und in Anlehnung an die von *Krause* [109] dargestellte Berechnungsmethode, die darauf folgend auch von *Kressler et al.* [103] erfolgreich zur Beschreibung des PMMA-SAN-Blendsystems verwendet wurde, sind in dieser Arbeit die Löslichkeitsparameter für Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol und Polyacrylnitril kalkuliert worden. Die berechneten Lösungsmittelparameter wurden weiterhin dazu verwendet, die segmentalen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  mit

$$\chi_{ij} = \frac{V_R}{RT} (\delta_{L,i} - \delta_{L,j})^2 \quad (\text{Gl. 5})$$

auszurechnen, wobei  $V_R$  das Referenzvolumen,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur (hier:  $T = 298,15$  K) ist. Die Löslichkeitsparameter  $\delta_{L,i}$ ,  $\delta_{L,j}$  wurden gemäß Gleichung Gl. 4 bestimmt. Für das Referenzvolumen wurde wie bei *Kressler et al.* [103] das geometrische Mittel der Molarvolumina der beteiligten Wiederholungseinheiten verwendet. Der endgültige Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  eines Gemischs des Homopolymeren A und des Copolymeren B konnte durch Anwendung des binären Wechselwirkungsmodells [112, 113] mit der entsprechenden Gleichung

$$\chi_{AB} = \beta\chi_{12} + (1-\beta)\chi_{13} - \beta(1-\beta)\chi_{23}, \quad (\text{Gl. 6})$$

berechnet werden. Der Index A bezieht sich auf das Homopolymer und der Index B entsprechend auf das Copolymer. Weiterhin bedeuten 1 = Wiederholungseinheit des Homopolymers A und B setzt sich zusammen aus den beiden Wiederholungseinheiten 2 (hier: Styrol) und 3 (hier: Acrylnitril) des statistischen Copolymers B. Weiterhin ist  $\beta$  der molare Anteil der ersten Komponente des statistischen Copolymers. Bei Mischbarkeitsprognosen eines Polymers A und eines Polymers B ist außerdem das Molekulargewicht der Komponenten zu berücksichtigen. Das Molekulargewicht hat Einfluss auf den kritischen Wechselwirkungsparameter  $(\chi_{AB})_{cr}$ , der sich berechnen lässt mit

$$(\chi_{AB})_{cr} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2, \quad (\text{Gl. 7})$$

wobei die Polymerisationsgrade des Polymers A mit  $N_A$  und B mit  $N_B$  in die Gleichung einfließen. Das Verhältnis  $\chi_{AB} < (\chi_{AB})_{cr}$  prognostiziert eine Kompatibilität der Polymerkomponenten und im umgekehrten Fall  $\chi_{AB} > (\chi_{AB})_{cr}$  ist eine Inkompatibilität wahrscheinlich [109].

**Tabelle 4.2:** Dichte, Molmasse und molares Volumen

Polymer	$\rho_P$ <sup>1)</sup>	$M$ <sup>2)</sup>	$V_m$ <sup>3)</sup>
	(g/ cm <sup>3</sup> )	(g/ mol)	(cm <sup>3</sup> / mol)
PC	1,20	254,00	211,67
PET	1,40	192,00	136,17
PS	1,05	104,15	99,19
PAN	1,20	53,06	44,97
PMMA	1,19	100,12	84,13

<sup>1)</sup> bei 25°C (298,15 K); <sup>2)</sup> Molare Masse der Wiederholungseinheiten; <sup>3)</sup> bezogen auf M;

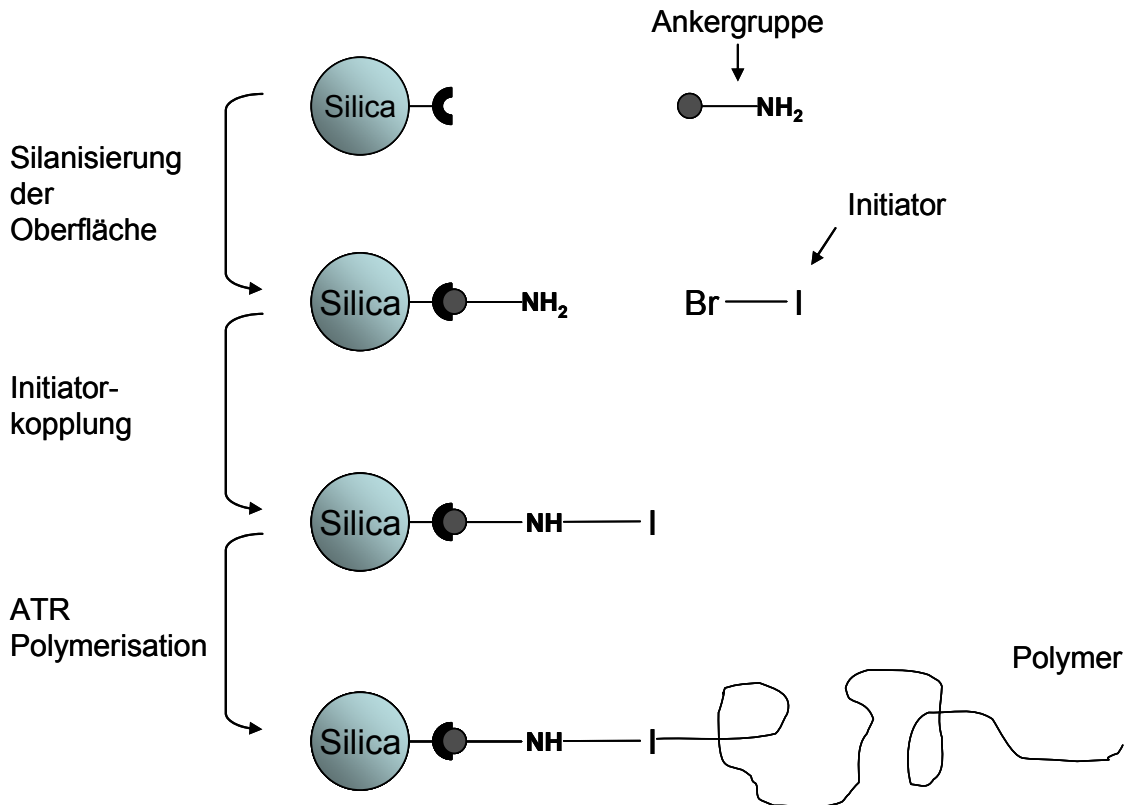
Anmerkung: Daten für <sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> gemäß Literatur [114].

### 4.3 Modifikation der Silicaoberfläche

Die in dieser Arbeit durchgeführte „grafting from“-Polymersynthese leitet sich von dem ursprünglich von *Prucker* [11] eingeführten Synthesystem ab, bei dem zunächst ein Makroinitiator auf einer Oberfläche immobilisiert wird, um von dort ausgehend eine radikalische Polymerisation zu starten. Aufgrund der in Kapitel 2.3.1 genannten Probleme bei der Kombination von freier radikalischer Polymerisation und „grafting from“-Technik wird anstelle einer freien radikalischen Polymerisation die ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation) verwendet. Es wurde bereits berichtet, dass das „grafting from“-System von *Prucker* [11] durch den Austausch des Makroinitiators, auf die ATR-Polymerisation übertragen werden kann [21, 65, 115].

Des Weiteren sind als Ankergruppen Aminosilane anstelle von Chlorosilanen eingesetzt worden, so dass in einem weiteren Punkt, der Art der Funktionalisierung, von *Prucker* [11] abgewichen wurde. Stattdessen ist ein modifiziertes Synthesystem, wie von *Nyström et al.* [24] berichtet, verwendet worden. In diesem Zusammenhang wurde auf die eingebaute Estergruppierung als „Sollbruchstelle“ [11] verzichtet, die nach erfolgreicher Polymermodifikation eine Möglichkeit bietet, das gepfropfte Polymer von der Partikeloberfläche abzutrennen. Die Abkopplung eines Polymers von der Oberfläche von Silica-Nanopartikeln kann alternativ durch Verwendung von Flusssäure vorgenommen werden [24]. Der Einsatz von Aminosilanen führte im vorliegenden Fall zu einer Vereinfachung des Modifikationsaufwandes vor der Polymersynthese. Denn im ersten Modifikationsschritt ermöglichte die Verwendung der Aminosilane eine Anbindung der Ankergruppen quasi im Lieferzustand der verwendeten Silica-Nanopartikel. Einzig eine Verdünnung der Partikeldispersion war erforderlich. Die Aminosilanisierung konnte im Lösungsmittel 2-Propanol, also ohne Lösungsmittelwechsel, durchgeführt werden. Des Weiteren konnte die Reaktion unter Sauerstoffatmosphäre und ohne Einsatz eines Katalysators vorgenommen werden (siehe auch Kapitel 2.2.4) [24].

Das Schema der in dieser Arbeit durchgeführten Polymermodifikation ist in Abbildung 4.2 zusammengefasst. Demnach werden in einem ersten Schritt Aminosilane als

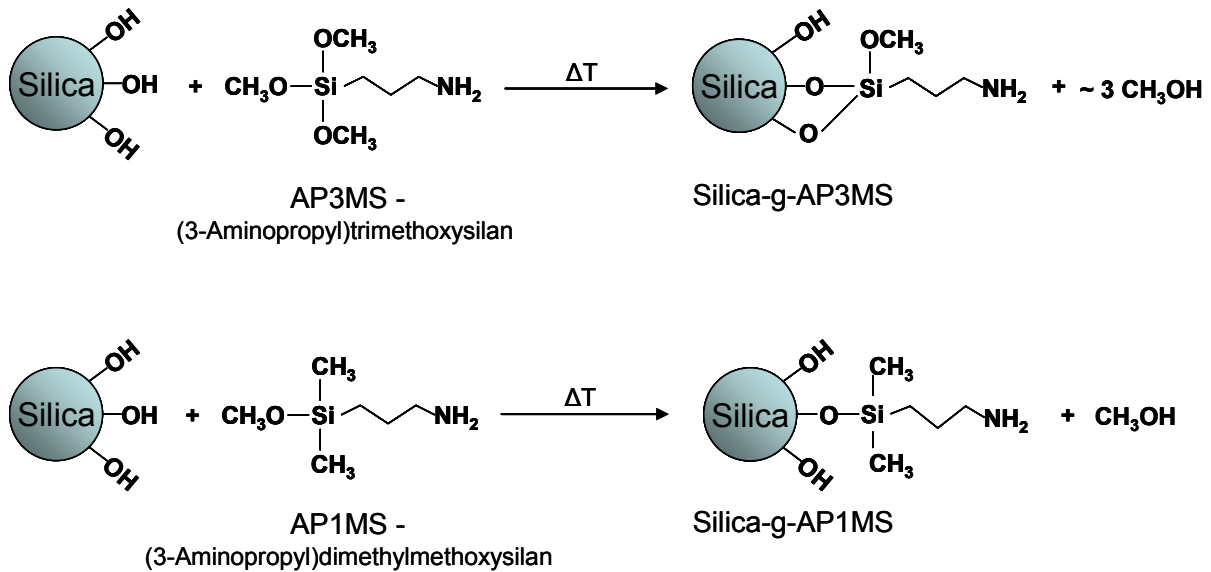


**Abbildung 4.2:** Schema für die hier angewandte Polymermodifikation der Silicaoberfläche nach der „grafting from“-Technik

Ankergruppen an die Silicaoberfläche angebunden. In einer zweiten Reaktion reagieren der ATRP-Initiator und die Ankergruppe miteinander, der ATRP-Initiator wird auf der Silicaoberfläche immobilisiert. Nachfolgend kann, von der Oberfläche der Silica-Nanopartikel ausgehend, die Polymersynthese erfolgen.

#### 4.3.1 Silanisierung der Silicaoberfläche

Zur Silanisierung der Oberfläche der hier verwendeten Silica-Nanopartikel wurden zwei unterschiedliche Aminosilane eingesetzt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.3 aufgeführt. Das Organosilan (3-Aminopropyl) trimethoxysilan, im weiteren Verlauf als AP3MS bezeichnet, besitzt drei Methoxygruppen auf der Siliziumseite. AP3MS ist kostengünstig und einfach zu beschaffen, kann aber aufgrund seiner Struktur neben einer vertikal-kovalenten Anbindung auf der Silicaoberfläche auch eine horizontale Anordnung einnehmen. Des Weiteren sind Polymerisationsreaktionen mit seinesgleichen und die Bildung von Mehrschichten (engl. multilayer) möglich. Zudem wurde ergänzend (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan, im weiteren Verlauf als AP1MS bezeichnet, verwendet. Die Silanisierung mit AP1MS gilt als einfach



**Abbildung 4.3:** Schema der angewandten Aminosilanisierung.

zu kontrollieren und führt zu monomolekularen Schichten (engl. monolayer). Die wesentlichen Nachteile von AP1MS im Vergleich zu AP3MS waren zum Zeitpunkt dieser Arbeit vielfach höhere Beschaffungskosten und limitierte Beschaffungsmöglichkeiten [116].

Die Silanisierung der Silica-Nanopartikel mit den Aminosilanen AP3MS und AP1MS wurde im Lösungsmittel 2-Propanol mit einem Massenanteil von 5% Silica-Nanopartikeln durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden 88,4 ml der Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 mit 726,1 ml zusätzlichem 2-Propanol in einen Rundkolben gegeben. Als Dispergierhilfe ist ein magnetischer Rührer eingesetzt worden, der bis zum Reaktionsende permanent aktiviert war. Bei Raumtemperaturverhältnissen sind tropfenweise 1,66 mmol pro Gramm Silica eines der verwendeten Aminosilane (8,7 ml AP3MS/ 8,4 ml AP1MS) dem Reaktionsgemisch hinzugefügt worden. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h unter Raumtemperaturverhältnissen homogenisiert, währenddessen wurde der Reaktionsrundkolben mit einem Rückflusskühler verbunden. Im nächsten Schritt wurde das Reaktionsgemisch aufgeheizt und für 24 h unter Rückflussbedingungen belassen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die silanisierten Silica-Nanopartikel durch Zentrifugation vom Lösungsmittel 2-Propanol und nicht reagierten Silanmolekülen getrennt. Die silanisierten Silica-Nanopartikel wurden in einem nächsten Schritt in 500 ml Chloroform redispersiert und erneut zentrifugiert. Dieser Zentrifugations-/Redispergierungsschritt wurde erneut wiederholt. Zur Homogenisierung der

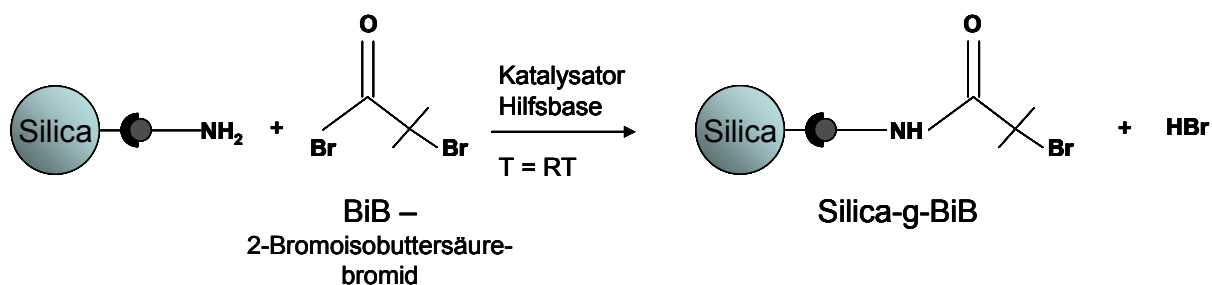


Dispersion wurde das Produkt nach jedem Redispergierungsschritt für 30 Minuten in ein aktives Ultraschallbad eingetaucht. Alternativ zum Lösungsmittel Chloroform wurde einmalig Toluol verwendet. Zur Charakterisierung der silanisierten Partikel mittels thermogravimetrischer Analyse (Kapitel 4.5.1) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (Kapitel 4.5.2) wurden analytische Probenmengen nach dem Zentrifugationsschritt entnommen. Die analytischen Proben wurden vor der Charakterisierung für 48 h bei 110°C in einem Vakuumofen getrocknet.

### 4.3.2 Kopplung eines ATRP-Initiators

Als ATRP-Initiator ist 2-Bromoisobuttersäurebromid (BiB) verwendet worden, somit handelt es sich um einen Initiator aus der Gruppe der Alkylhalogenide, die aufgrund ihrer schnellen Initiierungsfähigkeit bevorzugt zur ATR-Polymerisation verwendet werden (Kapitel 2.3.2). Der erfolgreiche Einsatz von BiB als Initiator wurde bereits zuvor von *Nyström et al.* [24] aufgezeigt. Das Schema der Immobilisierung von BiB auf der Oberfläche der Silica-Nanopartikel ist in Abbildung 4.4 aufgeführt.

Die silanisierten Silica-Nanopartikel im Dispersionsmedium Chloroform (Kapitel 4.3.1) sind wiederum, zusammen mit einem Magnetrührer, in einen Rundkolben gegeben worden. Nach Einschalten des Magnetrührers wurden 20,8 ml der Base Triethylammin (4,98 mmol pro g Silica) und 1,22 g des Katalysators 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Der Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch für 60 Minuten mit Stickstoff gespült. Die Reaktion ist durch Zugabe von 12,3 ml BiB (3,32 mmol pro g Silica) gestartet worden. Unter stetigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperaturbedingungen belassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Septum entfernt und das Reaktionsgemisch in 1 l Methanol/ Ethanol gefällt. Weiterhin wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert und erneut in Ethanol redispergiert. Nach einem weiteren Zentrifugationsschritt wurde eine analytische Probenmenge zur Charakterisierung mittels thermogravimetrischer Analyse (Kapitel 4.5.1) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (Kapitel 4.5.2) Probe entnommen. Die analytischen Proben wurden vor der Charakterisierung für 48 h bei 110°C in einem Vakuumofen getrocknet.



●—NH<sub>2</sub> : AP3MS oder AP1MS; RT = Raumtemperatur; „-g-“ = kovalent gebunden (engl. grafted)

**Abbildung 4.4:** Schema der Immobilisierung des ATRP-Initiators.

Der überwiegende Probenanteil der initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikel ist in 800 ml Anisol redispergiert worden. Die Silica-Anisol-Dispersion wurde mit einem Magnetrührer in einen Rundkolben gegeben und eine Kühlfalle an der Rundkolbenöffnung montiert. Zur Kontrolle von möglichen Ethanolresten wurde die Dispersion für 3 h bei 110°C temperiert. Nach Abkühlung der Dispersion auf Raumtemperatur wurde mit dem Gerät Sartorius MA 35 die Partikelkonzentration  $c_{\text{Silica}}$  bestimmt.

### 4.3.3 „Grafting from“-Synthese mittels „klassischer“ ATRP

Die Kombination der klassischen ATRP-Polymerisation und der „grafting from“-Technik wurde in dieser Arbeit zur Polymermodifikation von Silica-Nanopartikeln mit Polymethylmethacrylat und Poly(styrol-co-acrylnitril) eingesetzt. Das Schema dieser Reaktion ist in Abbildung 4.5 aufgeführt.

Die „klassische“ ATRP von Methylmethacrylat wurde mit den in den Tabellen 4.3 und 4.4 aufgeführten Molar- und Mengenverhältnissen durchgeführt. Dazu wurden die Anisol-Silica-Dispersion, das Monomer Methylmethacrylat und Kupfer(I)-bromid (CuI) in einen Rundkolben gegeben. Der Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und das Gemisch für 1 h mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40°C aufgeheizt. Durch Zugabe des Liganden PMDETA wurde die Reaktion gestartet.

Die „klassische“ ATRP von Poly(styrol-co-acrylnitril) wurde mit den in der Tabelle 4.5 aufgeführten Molar- und Mengenverhältnissen durchgeführt. Dazu wurde die Anisol-Silica-Dispersion, die Monomere Styrol und Acrylnitril und Kupfer(I)-bromid (CuI)

in einen Rundkolben gegeben. Der Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und das Gemisch für 1 h mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf 80°C aufgeheizt und durch Zugabe des Liganden PMDETA wurde die Reaktion gestartet.

**Tabelle 4.3:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA mit Silica-g-AP3MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 500:1:X:Y für MMA:BiB:CuBr:PMDETA

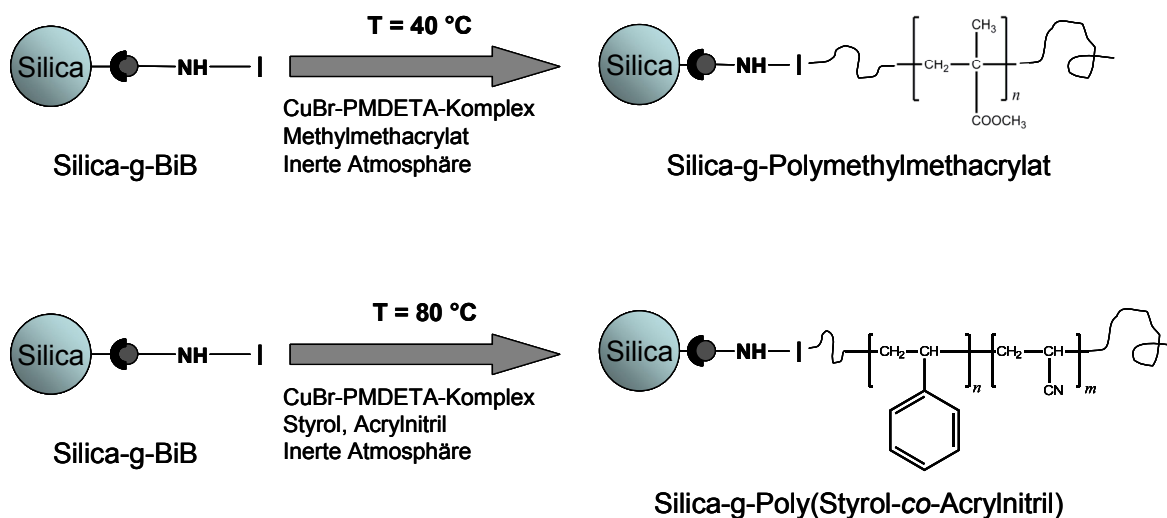
Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	c <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	MMA (ml)	X (l)	CuBr (mg)	Y (l)	PMDETA (ml)
1	190	3,78	7,2	169	1	456	1	0,66
2	200	5,14	10,6	214	0,8	462	0,8	0,67
3	200	5,14	10,6	214	0,5	289	0,5	0,42

**Tabelle 4.4:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA mit Silica-g-AP1MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 500:1:1:1 für MMA:BiB:CuBr:PMDETA

Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	c <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	MMA (ml)	CuBr (mg)	PMDETA (ml)
4	200	4,2	8,8	103	278	0,40

**Tabelle 4.5:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation von SAN mit Silica-g-AP3MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 300:200:1:1:1 für S:AN:BiB:CuBr:PMDETA

Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	c <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	S (ml)	AN (ml)	CuBr (mg)	PMDETA (ml)
5	200	4,71	9,6	142	55	592	0,86



**Abbildung 4.5:** Schema der in dieser Arbeit angewandten „klassischen“ ATR-Polymerisation in Kombination mit der „grafting from“-Technik zur Polymermodifikation von Silica-Nanopartikeln mit Polymethylmethacrylat und Poly(Styrol-co-Acrylnitril).

Alle Reaktionen wurden beendet, indem sie gegenüber Sauerstoff exponiert wurden. Die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel wurden in Ethanol gefällt und filtriert. Während des Fällungsprozesses wurde ein Magnetrührer verwendet. Des Weiteren erfolgte die in Kapitel 4.3.5 aufgeführte Nachbehandlung.

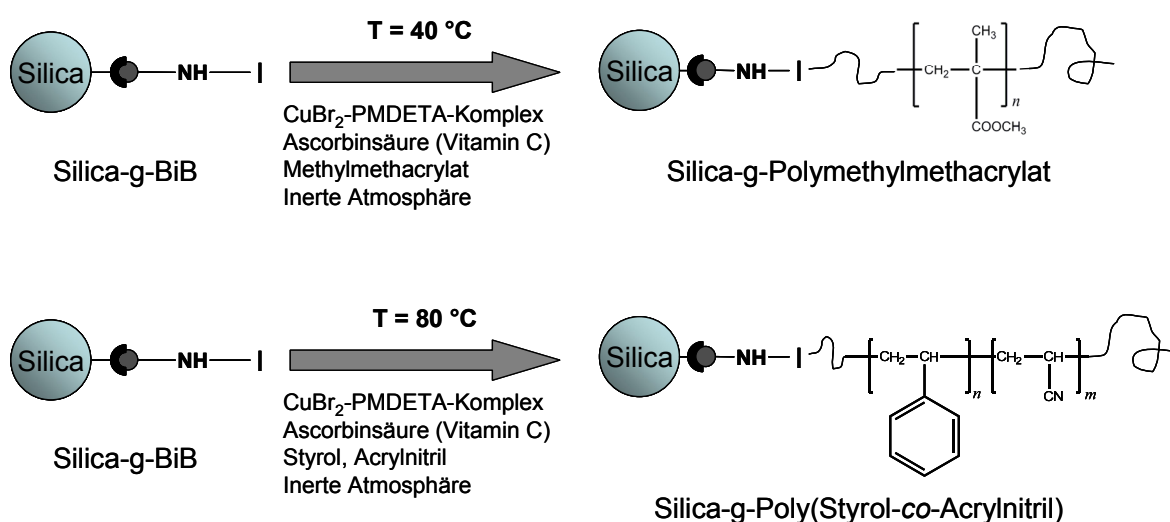
#### 4.3.4 „Grafting from“-Synthese mittels ARGET ATRP

Die Kombination der ARGET ATRP-Polymerisation und der „grafting from“-Technik wurde in dieser Arbeit zur Polymermodifikation von Silica-Nanopartikeln mit Polymethylmethacrylat und Poly(styrol-co-acrylnitril) eingesetzt, das Schema dieser Reaktion ist in Abbildung 4.6 aufgeführt.

Die ARGET ATRP von Methylmethacrylat wurde mit den in den Tabellen 4.6 und 4.7 aufgeführten Molar- und Mengenverhältnissen durchgeführt. Dazu wurde die Anisol-Silica-Dispersion, das Monomer Methylmethacrylat, Kupfer(II)-bromid ( $\text{CuBr}_2$ ) und Ascorbinsäure in einen Rundkolben gegeben. Der Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und das Gemisch für 1 h mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40°C aufgeheizt und durch Zugabe des Liganden PMDETA wurde die Reaktion gestartet.

Die ARGET ATRP von Styrol-Acrylnitril wurde mit den in der Tabelle 4.8 aufgeführten Molar- und Mengenverhältnissen durchgeführt. Dazu wurde die Anisol-Silica-Dispersion, die Monomere Styrol und Acrylnitril, Kupfer(II)-bromid ( $\text{CuBr}_2$ ) und Ascorbinsäure in einen Rundkolben gegeben. Der Rundkolben wurde mit einem Septum verschlossen und das Gemisch für 1 h mit Stickstoff gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $80^\circ\text{C}$  aufgeheizt und durch Zugabe des Liganden PMDETA die Reaktion gestartet.

Alle Reaktionen wurden beendet, indem sie gegenüber Sauerstoff exponiert und umgehend in Ethanol gefällt wurden. Während des Fällungsprozesses wurde ein Magnetrührer verwendet. Die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel wurden filtriert und, wie in Kapitel 4.3.5 aufgeführt, nachbehandelt.



**Abbildung 4.6:** Schema der in dieser Arbeit angewandten ARGET ATR-Polymerisation in Kombination mit der „grafting from“-Technik zur Polymermodifikation von Silica-Nanopartikeln mit Polymethylmethacrylat und Poly(Styrol-co-Acrylnitril).

**Tabelle 4.6:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA mit Silica-g-AP3MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 500:1:0,1:X:Y für MMA:BiB:CuBr<sub>2</sub>:PMDETA:Asac.

Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	C <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	MMA (ml)	CuBr <sub>2</sub> (mg)	X (l)	PMDETA (ml)	Y (l)	Asac. (mg)
6	200	4,5	9,4	210	88	0,4	0,33	0,4	278
7	200	5,2	10,6	214	90	0,2	0,08	0,2	71

**Tabelle 4.7:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA mit Silica-g-AP1MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 500:1:0,1:X:Y für MMA:BiB:CuBr<sub>2</sub>:PMDETA:Asac.

Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	C <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	MMA (ml)	CuBr <sub>2</sub> (mg)	X (l)	PMDETA (ml)	Y (l)	Asac. (mg)
8	200	3,8	7,8	95	40	0,5	0,19	0,5	158
9	200	4,2	8,8	98	41,3	0,25	0,09	0,25	81

**Tabelle 4.8:** Silica- und Lösungsmittelmengen zur ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation von SAN mit Silica-g-AP3MS-BiB Partikeln gemäß einem Molarverhältnis von 300:200:1:0,1:X:Y für S:AN:BiB:CuBr<sub>2</sub>:PMDETA:Asac.

Nr.	V <sub>disp</sub> (ml)	C <sub>Silica</sub> (%)	m <sub>Silica</sub> (g)	S (ml)	AN (ml)	CuBr <sub>2</sub> (mg)	X (l)	PMDETA (ml)	Y (l)	Asac. (mg)
10	200	4,52	9,4	136	52	88	0,5	0,41	0,5	348
11	200	4,52	9,4	136	52	88	0,15	0,12	0,15	104
12	200	4,72	9,8	138	53	90	0,5	0,42	0,5	354
13	200	4,72	9,8	138	53	90	0,15	0,13	0,15	106
14	200	4,72	9,8	138	53	90	0,1	0,084	0,1	71

### 4.3.5 Nachbehandlung polymermodifizierter Silica-Nanopartikel

Die PMMA und SAN oberflächenmodifizierten Silica-Nanopartikel wurden auf drei unterschiedliche Arten nachbehandelt. Es sollte zum einen geprüft werden, ob bei der Synthese „freies Polymer“ [11] entstanden ist, also ob das Produkt auch Polymerketten enthält, welche nicht kovalent an Partikeloberflächen gebunden sind. Ein weiterer Punkt ist die Produktreinigung vom Übergangsmetallkatalysator (Kapitel 2.3.2). Bereits existierende Trennverfahren sind im vorliegenden Fall weniger oder gar nicht geeignet, da sie überwiegend für kleine Produktmengen (< 10 g) und reines Polymer, also nicht für polymermodifizierte Nanopartikel geeignet sind [90].

Zum Nachweis von freiem Polymer wurden die nach der Synthese gefällten und filtrierten Silica-Nanopartikel in THF dispergiert. Die entstandene Partikeldispersion wurde zentrifugiert, das Zentrifugat dekantiert und den sedimentierten Hybridpartikeln wurde eine analytische Probenmenge entnommen. Der Zentrifugations-/Redispergierungsvorgang wurde insgesamt zweimal durchgeführt.

Zur Reinigung vom Kupferkatalysator wurden die nach der Synthese gefällten Silica-Nanopartikel zunächst im Fällungsgefäß belassen. Durch Abschalten des Magnetrührers, sedimentieren die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel auf den Boden des Fällungsgefäßes. Im Folgenden wurden die flüssigen Anteile dekantiert. In das Fällungsgefäß wurden 800 ml einer Ethanol-Salzsäuremischung (700 ml Ethanol, 100 ml Salzsäure 37%) dazugegeben. Die entstandene Mischung wurde für 10 Minuten gerührt, filtriert und die Produktpartikel erneut mit reinem Ethanol gewaschen.

Alle polymermodifizierten Silica-Nanopartikel wurden bei 60°C für 48 h im Vakuumofen getrocknet.

### 4.3.6 Abkopplung („degrafting“) der Polymerketten

Zur Charakterisierung der reinen Polymerketten sind diese von den Silica-Nanopartikeln zu trennen (engl. degrafting). In Anlehnung an die von *Nyström et al.* [24] berichtete Prozedur wurden 100 mg polymermodifizierte Silica-Nanopartikel in 30 ml THF dispergiert. Der Dispersion wurden 3 ml Flusssäure (48 wt% in Wasser,  $\geq$

99,99% metallbasierend) hinzugefügt. Die Dispersion wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die abgetrennten Polymere wurden in Methanol gefällt und filtriert, wobei das Polymer während der Filtration mit frischem Ethanol gespült wurde. Anschließend erfolgte die Trocknung des Polymers im Vakuumofen (Temperatur: 60°C, Dauer: 24 h).



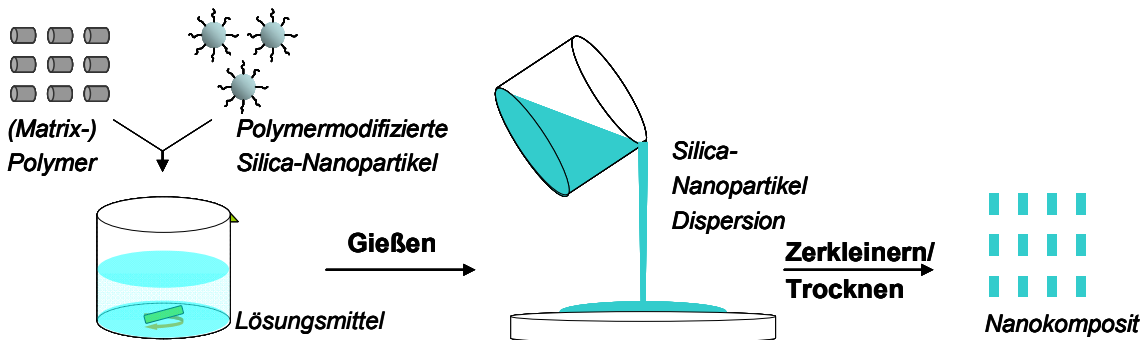
#### 4.4 Herstellung von Nanokompositen

Die im Rahmen dieser Arbeit mit PMMA und SAN oberflächenmodifizierten Silica-Nanopartikel (Kapitel 4.3) wurden, gemeinsam mit den thermoplastischen Kunststoffen PC, PET-G, SAN und PMMA (Kapitel 4.1), zu Nanokompositen verarbeitet. Dabei wurden Prüfkörper in den folgenden Formen hergestellt:

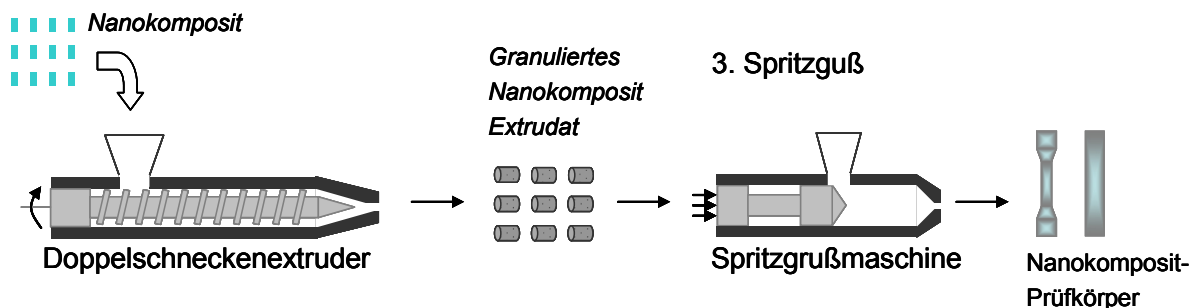
- a) **Zugprüfstäbe** – Prüfkörper Typ 1BA gemäß DIN EN ISO 527 [103, 104], durch direkte Formgebung (Spritzguß);
- b) **Schlagbiegeprüfkörper** – Prüfkörper Typ 1 gemäß DIN EN ISO 179 [105], gekerbt und ungekerbt, beide durch direkte Formgebung (Spritzguß);
- c) **Probenplättchen** (Breite x Höhe x Länge = 10 x 3 x 10 mm<sup>3</sup>) gemäß DIN ISO 7148-2 für das Prüfverfahren D: Kugel/ Prisma [106] durch indirekte Formgebung basierend auf den hergestellten Schlagbiegeprüfkörpern (Punkt b));
- d) **Zylindrische Plättchen** (Durchmesser = 10 mm, Höhe = 2 mm) durch indirekte Formgebung basierend auf den hergestellten Zugprüfstäben, (Punkt a));

Alle Nanokomposite sind mit einem Füllstoffgehalt von 2% Silica-Nanopartikeln (Massenanteil abzüglich der Polymerhülle („Graft“-Polymer) hergestellt worden. Der gewählte Füllstoffgehalt orientiert sich somit an den typischerweise gewählten Füllstoffgraden für Nanokomposite [6, 39]. Beispielsweise berichtete *Chakkalakal et al.* [25], dass eine optimale Verbesserung der Schlagzähigkeitseigenschaften von PMMA-Nanokompositen mit einem Füllstoffgehalt von 1,5% polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln (Massenanteil) erreicht werden konnte. Bei gleichem Füllstoffgehalt konnte *Lietz et al.* [117] eine Verbesserung der Kriecheigenschaften für Nanokomposite aus SBS-Triblock-Copolymeren mit Nanoschichtsilikaten nachweisen. Die Autoren *van Zyl et al.* [118] fanden die Möglichkeit zur Steigerung des Elastizitätsmodul für Polyamid-Silica-Nanokomposite mit Füllstoffgehalten von 0 bis 5% (Massenanteil).

### 1. Lösungsmittelmischen



### 2. Extrusion und Granulierung



**Abbildung 4.7:** Verarbeitungsschema zur Herstellung von Nanokomposit-Prüfkörpern.

Das Schema, nach welchem in dieser Arbeit Nanokomposit-Prüfkörper hergestellt wurden, ist in Abbildung 4.7 dargestellt, die einzelnen Schritte sind in den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.4 aufgeführt.

#### 4.4.1 Lösungsmittelmischverfahren

Die Herstellung von Nanokompositen mit einem Massenanteil von 2% Silica (abzüglich der Polymerhülle) erfolgte in einem ersten Schritt durch Mischen der verwendeten Matrixpolymere und der polymermodifizierten Silica-Nanopartikel über ein Lösungsmittelmischverfahren. *Vollenberg et al.* [119] zeigten für die meisten der hier verwendeten Matrixpolymere, dass sich das Lösungsmittelmischverfahren zur Herstellung von Polymer/Silica-Nanokompositen eignet.

Zur Anfertigung einer Nanokomposit-Charge wurde 300 bis 400 g des entsprechenden Matrixpolymers mit 1 bis 1,4 l Lösungsmittel in einem Glasbecher und eingeschaltetem Magnetrührwerk vermischt. Für die Matrixpolymere PC, PET-G

und SAN wurde technisches Chloroform und für PMMA technisches THF verwendet. In einem separaten Glasbecher wurden die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel (Einsatzmengen: 10 bis 20 g) in 200 bis 300 ml Lösungsmittel dispergiert. Entsprechend wurden für die Partikeldispersionen und die Matrixpolymere identische Lösungsmittel gewählt. Die Mischungen wurden bei 60°C über Nacht durch Rühren homogenisiert. Danach wurde die jeweilige Partikeldispersion dem gelösten Matrixpolymer beigemischt und für weitere 15 Minuten durch Rühren homogenisiert. Die gelöste Nanokompositmischung wurde in eine Abdampfschale aus Polypropylen gegossen und für 4 bis 6 Tage in einem eingeschalteten Laborabzug gelagert. Nach dem Abdampfen eines Großteils des Lösungsmittels konnte das Nanokomposit zerkleinert und weiterhin für 14 Tage bei 90°C in einem Umluftofen (mit Frischluftzufuhr) getrocknet werden.

#### 4.4.2 Extrusion und Granulierung

Das zerkleinerte Nanokompositmaterial (Kapitel 4.4.1) wurde zur weiteren Homogenisierung und Granulierung in einem Extruder verarbeitet. Zu diesem Zweck wurde ein Haake Rheocord Doppelschneckenextruder (Typ Rheomex, gleichläufig, Schneckendurchmesser  $D_S = 16$  mm, Längen-Durchmesser-Verhältnis  $L_S / D_S = 25$ ) verwendet. Alle Nanokomposite wurden anhand der in Tabelle 4.9 aufgeführten Parameter extrudiert und zu einem handelsüblichen Granulat verarbeitet.

**Tabelle 4.9:** Parameter zur Extrusion der Nanokomposite

<b>Matrixpolymer</b>	<b>T<sub>Profil</sub><sup>1)</sup></b>	<b>n<sub>Ext</sub><sup>2)</sup></b>	<b>M<sub>Ext</sub><sup>3)</sup></b>
	<b>(°C)</b>	<b>(U/ min.)</b>	<b>(Nm)</b>
PC	190 - 230	70	~ 50
PET-G	180 - 200	100	40 - 50
SAN	220 - 200	125	40 - 50
PMMA	230 - 200	100	40 - 50

<sup>1)</sup> Temperaturprofil vom Einlasstrichter zur Düse; <sup>2)</sup> n<sub>Ext</sub> = Drehzahl der Extruderschnecken;

<sup>3)</sup> M<sub>Ext</sub> = Drehmoment an den Extruderschnecken;

### **4.4.3 Spritzgießen von Standardprüfkörpern**

Die extrudierten Nanokomposit-Granulate (Kapitel 4.4.2) sind im Spritzgußverfahren zu standardisierten Zug- und Schlagbiegeprüfkörpern (Kapitel 4.4) weiterverarbeitet worden. Als Spritzgussmaschine ist eine Babyplast 6/16P von Christmann Kunststofftechnik GmbH (Kierspe) verwendet worden. Dazu wurden zunächst die Spritzgußparameter mit reinem Matrixpolymer ermittelt und im Anschluß das Kompositmaterial auf dieser Basis verarbeitet. Die Spritzgußparameter werden in Kapitel 6 diskutiert.

### **4.4.4 Konditionierung der Prüfkörper**

Alle in dieser Arbeit hergestellten Standardprüfkörper (gefüllt und ungefüllt) wurden nach ihrer Herstellung in geschlossenen Gefäßen aus Polypropylen gelagert. Darüber hinaus waren die Prüfkörper ca. 24 h vor und anschließend während der in den Kapiteln 4.5.6 bis 4.5.9 aufgeführten Prüfungen normalklimatischen Bedingungen 23/50 (23°C, 50% r. F.) [111] ausgesetzt.

## 4.5 Prüfung und Charakterisierung

### 4.5.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde dazu verwendet, um die Belegungsmengen der Silica-Nanopartikel mit Anker- und Initiatorgruppen, sowie den Polymeren PMMA und SAN zu bestimmen. Hierfür wurde eine TG 209F1 Iris von NETZSCH Gerätebau GmbH (Selb) verwendet. Des Weiteren wurde das Prinzip der TGA angewandt, um die Konzentration von Silica-Nanopartikeln in einer hergestellten Dispersion zu ermitteln. Für diese Konzentrationsbestimmungen kam das Gerät Sartorius Moisture Analyzer MA35 der Sartorius AG (Göttingen) zum Einsatz.

Die organischen Belegungsmassen der funktionalisierten Silica-Nanopartikel wurden bestimmt, indem die Proben unter Stickstoffatmosphäre mit einer Masse von  $20 \pm 5$  g von Raumtemperatur ausgehend, mit einer konstanten Heizrate von  $10 \text{ K/ min.}$ , bis zu einer Endtemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurden und die Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wurde. Zur Analyse der Massenänderungen wurde das differentielle Messsignal  $dm/ dt$  herangezogen [120].

Die Menge des an die Silicaoberfläche gebundenen Materials ist als Konzentration  $\delta$  in mol pro g Silica berechnet worden mit

$$\delta = m_v / M_{OM}, \quad (\text{Gl. 8})$$

wobei  $m_v$  der relative Masseverlust, hervorgerufen durch den Abgang des an der Silicaoberfläche gebundenen, organischen Materials und  $M_{OM}$  das darauf zu beziehende Molargewicht in g/ mol ist. Ebenso wurde die Flächendichte  $\Gamma$  von kovalent-gebundenem, organischem Material auf die Oberfläche der Silicapartikel bezogen, mit

$$\Gamma = \delta / S_o, \quad (\text{Gl. 9})$$

wobei  $S_o$  die spezifische Oberfläche in  $\text{m}^2/ \text{g}$  ist [11]. Die spezifische Oberfläche  $S_o$  ist mit der Gleichung

$$S_o = 3/r * \rho \quad (\text{Gl. 10})$$

bestimmt worden, hierbei ist  $r$  der Partikelradius in m und  $\rho$  die Dichte in  $\text{g}/\text{m}^3$  [49]. In dieser Arbeit wurde für den Partikelradius  $r = d_{50}/2$  und für die Partikeldichte  $\rho = \rho_{\text{SiO}_2}$  gemäß Kapitel 4.1 verwendet.

#### 4.5.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) wurde im ATR (abgeschwächte Totalreflexion, engl. Attenuated Total Reflection) Verfahren mit aminosilanisierten, initiator-funktionalisierten und polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem ALPHA FT-IR-Spektrometer von BRUKER Optik GmbH (Ettlingen), ausgestattet mit einer Diamant ATR Zelle (Spektralbereich: 375 bis 5500  $\text{cm}^{-1}$ , Auflösung: 2  $\text{cm}^{-1}$ ), durchgeführt. Vor den Messungen wurden die aminosilanisierten und initiator-funktionalisierten Silica-Nanopartikel bei 110°C für 48 h und die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel bei 60°C für 48 h im Vakuumofen getrocknet.

#### 4.5.3 Magnetische Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ )

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers SAN verwendet. Die  $^1\text{H-NMR}$  Messungen erfolgten mit dem Spektrometer AVANCE-300 von Bruker BioSpin GmbH bei 300 MHz. Zur Probenpräparation wurden  $\sim 10$  mg einer reinen SAN-Probe – nach der Trennung vom Silicapartikel (Kapitel 4.3.6) - in 0,6 ml Dichloromethan- $d_2$  gelöst.

#### 4.5.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen der in dieser Arbeit verwendeten Polymere ist die Gelpermeationschromatografie, auch Ausschlußchromatografie genannt (engl. Size Exclusion Chromatography – SEC), verwendet worden. Das gesamte Messsystem bestand aus einem Injektionssystem von Waters (AS717plus), einer Pumpe von Hitachi (L2130), einem PSS Säulensystem des Typs SDV (10/ 10/ 100/ 1000 Å 5 $\mu$  und SDV-Vorsäule) und zwei Detektoren (RI-Detektor: Waters 2410<sup>TM</sup>; UV-Detektor: Waters 486<sup>TM</sup>, Messungen bei 254 nm). Zur Probenpräparation wurden  $\sim 5$  mg eines Matrixpolymers oder einer reinen

**Tabelle 4.10:** Lösungsmittel, Standards und Detektorsignale zur GPC-Analyse

<b>Polymer</b>	<b>Detektorsignal</b>	<b>Standard</b>	<b>Lösungsmittel</b>
PC	UV	PS	Chloroform
PET-G	UV	PS	Chloroform
SAN	UV	PS	THF
PMMA	RI	PMMA	THF

„Graft“-Polymerprobe – nach der Trennung vom Silicapartikel (Kapitel 4.3.6) – mit 4 ml des entsprechenden GPC-Lösungsmittels gemischt. Die weiteren Auswertungsparameter zur GPC-Analyse sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

#### **4.5.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde als bildgebende Charakterisierungsmethode dazu verwendet, die Dispersionen von Silica-Nanopartikeln in der jeweils verwendeten Matrix zu evaluieren. Alle TEM-Analysen wurden mit einem FEI Tecnai<sup>TM</sup> G<sup>2</sup> F20 (Arbeitsspannung: 200 kV, Hellfeldmodus) durchgeführt. Zur TEM-Analyse wurden aus dem Bereich der Messlänge der hergestellten Zugprüfstäbe (Kapitel 4.4) ausgewählter Nanokomposite ultra-dünne Proben (50 nm für PC-, PMMA- und SAN-Proben und 70 nm bei PET-G-Proben) geschnitten. Die Probenentnahmen erfolgten mit einem Leica ULTRACUT UCT Mikrotom für PC, PMMA und SAN Nanokomposite bei Raumtemperatur und für PET-G unter Kryo-Bedingungen.

#### **4.5.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, DSC)**

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC) wurde dazu verwendet, um Einflüsse der Silica-Nanopartikel auf das thermische Verhalten der Matrixpolymere zu überprüfen. Alle DDK-Untersuchungen wurden mit dem Gerät DSC Phönix von NETZSCH Gerätebau GmbH (Selb) durchgeführt. Zur DDK-Analyse wurden Proben mit Einwaagemengen im Bereich von 10 bis 20 mg verwendet, die zuvor den spritzgegossenen Standardprüfkörpern entnommen wurden. Eine weitere Proben-

**Tabelle 4.11:** Messparameter zur DDK-Analyse

<b>Polymer</b>	<b>T<sub>g</sub><sup>1)</sup></b>	<b>T<sub>m</sub><sup>2)</sup></b>	<b>T<sub>Start</sub><sup>3)</sup></b>	<b>T<sub>Ende</sub><sup>3)</sup></b>
	<b>(°C)</b>	<b>(°C)</b>	<b>(°C)</b>	<b>(°C)</b>
PC	145	-		200
PET-G	70 - 80	250 - 260	25 ± 2	150 (300) <sup>4)</sup>
SAN	95 - 105	-		170
PMMA (Plexiglas <sup>®</sup> 6N/ 7H)	105 - 120	-		170

Probenmasse: 10 bis 20 mg; Heiz-/ Kühlrate: 10 K/ min.

<sup>1)</sup> Glasübergangstemperatur laut Literatur [120]; <sup>2)</sup> Schmelztemperatur bei nicht modifiziertem PET laut Literatur [120]; <sup>3)</sup> gewählte Start-/ Endtemperatur;

<sup>4)</sup> einmalige Analyse von reinem PET-G;

vorbereitung erfolgte durch Einkapselung in Standardaluminiumtiegel (50 µl). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur gestartet und die Heizrate (Kühlrate) für alle Proben auf 10 K/ min. festgelegt. Des Weiteren wurde eine Endtemperatur gewählt, die mindestens 50 K oberhalb des zu bestimmenden Effektes (Glasübergang) liegt. Eine Besonderheit diesbezüglich war die DDK-Analyse von reinem PET-G, bei der zusätzlich zum Glasübergang überprüft werden sollte, ob das Ausgangspolymer Kristallinität aufweist. Bei nicht modifiziertem PET tritt zwischen 250 und 260°C ein Schmelzen von Kristalliten auf [120]. Alle DDK-Messparameter sind in Tabelle 4.11 zusammenfassend dargestellt. Die Auswertungen aller DDK-Messungen wurden anhand der Ergebnisse des zweiten Aufheizprozesses vorgenommen.

#### 4.5.7 Zugversuch

In dieser Arbeit wurden Zugversuche mit spritzgegossenen Zugprüfkörpern des Typs 1BA (Kapitel 4.4) in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 [103, 104] durchgeführt. Zur Prüfung der Festigkeits- und Deformationseigenschaften ist die Zugprüfmaschine Zwick/Roell Typ Z020 (und MFA 25 Wegaufnehmer) verwendet worden. Alle Zugversuche fanden unter normalklimatischen Bedingungen 23/50 (23°C, 50%r.F.) statt [111]. Eine Prüfkörperserie bestand aus 5 Einzelprüfkörpern. Der Elastizitäts-



**Tabelle 4.12:** Prüfparameter aller durchgeführten Zugversuche

Matrixpolymer	$v_{T, E\text{-Modul}}^{1)}$	$v_T^{2)}$
	(mm/ min)	(mm/ min)
PC		5
PET-G		20
SAN	1	1
PMMA (Plexiglas® 6N)		1
PMMA (Plexiglas® 7H)		5

Alle Zugversuche wurden unter normalklimatischen Bedingungen 23/50 (23°C, 50% r. F.) durchgeführt; Prüfkörperanzahl n = 5 je Prüfsérie;

<sup>1)</sup> Prüfgeschwindigkeiten zur Bestimmung des E-Modul im Deformationsbereich 0,05 bis 0,25%;

<sup>2)</sup> Alle Prüfgeschwindigkeiten (außer E-Modul);

modul wurde als Sekantenmodul im Deformationsbereich 0,05 bis 0,25% der normativen Dehnung zwischen den Messfühlern ausgewertet. Die gewählten Prüfgeschwindigkeiten zur Bestimmung des Elastizitätsmodul  $v_{T, E\text{-Modul}}$ , sowie der übrigen Festigkeits- und Deformationseigenschaften  $v_T$ , sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

#### 4.5.8 Schlagbiegeversuch

Es wurden Schlagbiegeversuche zur Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften an spritzgegossenen gekerbten und ungekerbten Prüfkörpern des Typs 1 (Kapitel 4.4) in Anlehnung an die DIN EN ISO 179-2 [105] (instrumentiert) durchgeführt. Zur Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften wurde das Prüfgerät Zwick/Roell Typ BPI-5.5COMOC verwendet, das Gerät war mit einem 4 J Pendelhammer ausgerüstet. Für ungefüllte und gefüllte Matrixpolymere des Typs Polycarbonat und glykol-modifiziertes Polyethylenterephthalat wurden gerkerbte Prüfkörper verwendet, die Kerbe wurde auf direktem Wege während des Spritzgussvorgangs, durch Wahl einer Spritzgussform mit Kerbe, eingebracht. In allen weiteren Fällen sind ungekerbte Prüfkörper eingesetzt worden. Eine Prüfkörperserie bestand aus 10

Einzelprüfkörpern. Alle Schlagbiegeversuche fanden unter normalklimatischen Bedingungen 23/50 (23°C, 50%r.F.) statt [111].

#### 4.5.9 Tribologische Prüfung

In Anlehnung an den Standard DIN ISO 7148-2 [106] und Verwendung des Prüfverfahren D: Kugel/ Prisma wurde der Einfluss von Silica-Nanopartikeln, auf die verwendeten Matrixpolymere (Kapitel 4.1), tribologisch untersucht. Hierbei bestand eine Prüfserie aus drei Probekörperpaaren. Die Probekörper zur tribologischen Prüfung wurden basierend auf dem Prüfkörper des Typs 1 (Kapitel 4.4) hergestellt. Die tribologischen Prüfungen wurden mit einem Kugel-Prisma-Tribometer „Tribodata“ des Herstellers Dr. Tillwich GmbH Werner Stehr (Horb-Ahldorf) ausgestattet mit Stahlkugeln (Material: X5CrNi18-10 (KGM); Rauheit Rz 0,8 µm; Härte 374 HV) durchgeführt. Der Aufbau des Kugel-Prisma-Tribometers ist in Abbildung 4.8 skizziert und die Anordnung der Proben und der Kugel im Prisma ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei der tribologischen Prüfung wird der Weg  $y_g$  unter 45° zur Probenoberfläche gemessen und anschließend in eine Eindringtiefe  $y$  senkrecht zur Oberfläche umgerechnet mit

$$y = -(y_g - y_{g0}) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2}, \quad (\text{Gl. 11})$$

wobei  $y_{g0}$  der vom Prüfgerät angezeigte Weg zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist. Unter Berücksichtigung, dass die Verschleißtiefe klein gegenüber dem Kugelradius ist, lässt sich der Gleitweg  $s$ , wie folgt, approximieren [121]:

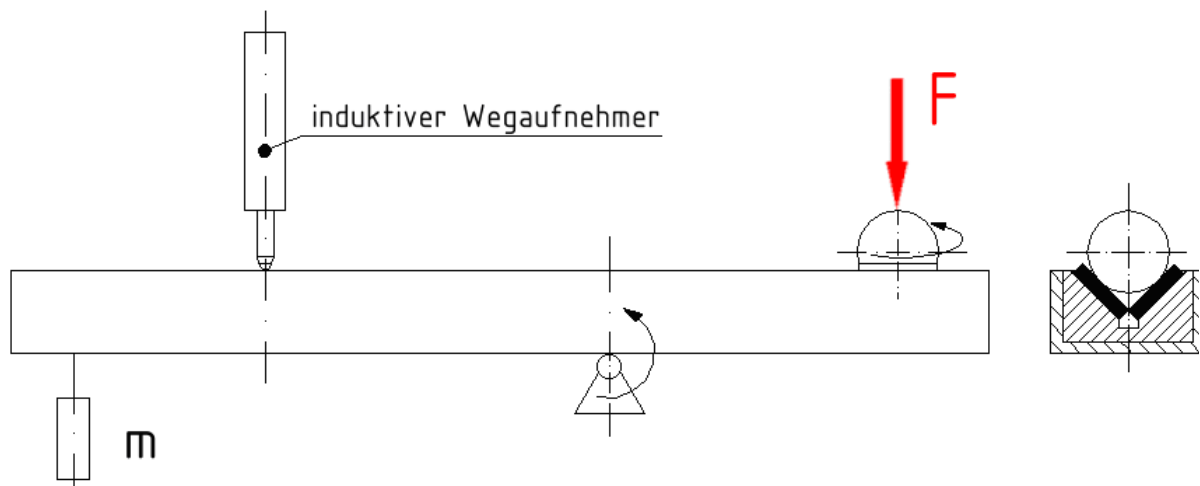
$$s = \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot \pi \cdot d \cdot t \cdot n_{\text{tribo}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Es ist  $d$  der Kugeldurchmesser (hier 12,7 mm) und der Drehfrequenz  $n_{\text{tribo}}$  in Hz. Das Verschleißvolumen in Form einer Kugelkalotte ergibt sich aus [121]:

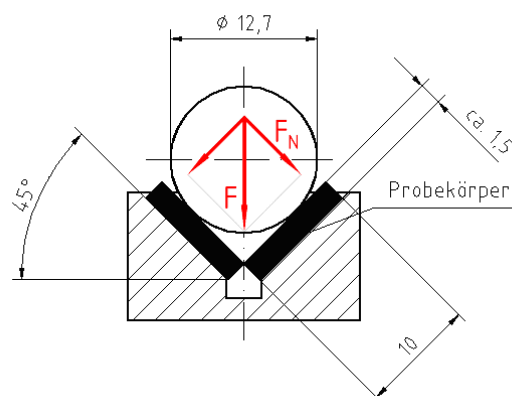
$$V = y^2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{d}{2} - \frac{y}{3} \right) \quad (\text{Gl. 13})$$

Die hier durchgeführte tribologische Prüfung unterteilte sich in zwei Versuchsabschnitte. Der erste Abschnitt bestand aus einem Kriechversuch, bei dem die Stahlkugel des Tribometers unter konstanter Normalkraft  $F_N = 20,21$  N für einen

Zeitraum von 65 h (ohne Rotationsbewegung der Kugel) auf der Probenoberfläche platziert wurde. Hierbei drang die Stahlkugel in die Prüfkörper ein, der entsprechende Kriechweg  $y_{\text{Kriechen}}$  wurde über die Versuchszeit  $t$  von 65 h gemessen. Nach dem Kriechversuch begann der Verschleißversuch durch Einschalten der Kugelrotation. Durch Wahl der Drehfrequenz von  $n_{\text{tribo}} = 1$  Hz und einer Versuchszeit  $t$  von 60 h ergibt sich daraus nach Gleichung Gl. 12 ein Verschleißweg von ca. 6094 m.



**Abbildung 4.8:** Prinzipskizze des Kugel-Prisma-Tribometers (Prismenöffnungswinkel von  $90^\circ$ ) in Anlehnung an *Friedrich et al.* [121].



**Abbildung 4.9:** Anordnung der Proben und Kugel im Prisma in Anlehnung an *Friedrich et al.* [121].

### 4.5.10 Rheologische Prüfung

Die rheologische Prüfung wurde im Rahmen dieser Arbeit an einer reinen PC (Makrolon® 3105) und einer darauf basierenden Silica-Nanokompositprobe durchgeführt. Das Ziel dieser Prüfung war, einen qualitativen Vergleich der Molekulargewichte der jeweiligen Proben zu erhalten.

Für die Schernullviskosität  $\eta_0$  einer polymeren Schmelze ist bekannt, dass bei niedrigen Frequenzen

$$\eta_0 = \frac{G''}{\omega}, \quad (\text{Gl. 14})$$

wobei  $G''$  der Verlustmodul  $\omega$  die Kreisfrequenz ist. Des Weiteren gilt für die Schernullviskosität  $\eta_0$  der Zusammenhang

$$\eta_0 \propto M^\nu \quad (\text{Gl. 15})$$

in Bereichen oberhalb des Entanglement-Molekulargewichts (mit  $\nu = 3 \dots 3,6$ ) [41].

Die Prüfung erfolgte mit jeweils einer Probe in der Form eines zylindrischen Plättchens (siehe Kapitel 4.4). Die Proben wurden vor der Prüfung bei 50°C für 48 h in einem Vakuumofen konditioniert. Zur Prüfung wurde das Gerät ARES des Herstellers Rheometric Scientific™ (Piscataway (New Jersey, USA)) eingesetzt. Die Durchführung der rheologischen Prüfung erfolgte bei einer Prüftemperatur von 240°C unter Stickstoffatmosphäre in der geometrischen Anordnung Platte-Platte und einem Gap von 1,90 mm. Zum Aufschmelzen der Probe wurde eine Zeit von 8 min verwendet. Des Weiteren wurde für die Kreisfrequenz ein Messbereich von 100 bis 0,01 rad/ s festgelegt, wobei eine konstante Deformationsamplitude  $\gamma_0 = 10\%$  verwendet wurde.

## 5 Oberflächenmodifikation von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln

### 5.1 Einführung

Die verwendeten Silica-Nanopartikel wurden zur Vorbereitung auf die „grafting from“ ATR-Polymerisation zunächst mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (AP3MS) und alternativ mit (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan (AP1MS) silanisiert (Kapitel 4.3.1). Durch eine sich anschließende Kopplungsreaktion der silanisierten Silica-Nanopartikel mit  $\alpha$ -Bromoisobuttersäurebromid (BiB) wurde ein ATRP-Initiator auf der Silicaoberfläche immobilisiert (Kapitel 4.3.2). Die jeweiligen Zwischenprodukte sind mittels TGA (Kapitel 4.5.1) und FT-IR (Kapitel 4.5.2) charakterisiert worden.

In darauf folgenden Schritten wurden die initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikel zur „grafting from“-Synthese verwendet. Es wurden Silica-Nanopartikel mit dem Homopolymer Polymethylmethacrylat, sowie dem statistischen Copolymer Poly(styrol-co-acrylnitril) oberflächenmodifiziert. Zur Synthese beider Polymere kamen sowohl die klassische ATR-Polymerisation (Kapitel 4.3.3) als auch die ARGET ATR-Polymerisation (Kapitel 4.3.4) zum Einsatz.

Die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel wurden im Anschluss mittels thermogravimetrischer Analyse (Kapitel 4.5.1) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (Kapitel 4.5.2) charakterisiert. Zur Charakterisierung der reinen Polymere wurden diese durch eine Trennungsreaktion von der Silicaoberfläche (Kapitel 4.3.6) abgekoppelt. Daraufhin konnten das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung durch Anwendung der Gelpermeationschromatographie (Kapitel 4.5.4) bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Copolymeren Poly(styrol-co-acrylnitril) wurde mittels magnetischer Kernresonanzspektroskopie (Kapitel 4.5.3) untersucht.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 Silanisierung und Initiatorfunktionalisierung der Silicaoberfläche

Ein erster Nachweis einer kovalenten Verbindung zwischen den verwendeten Aminosilanen (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (AP3MS), (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan (AP1MS) und der Silicaoberfläche erfolgte mittels Infrarotspektroskopie (Kapitel 4.5.2). In Abbildung 5.1 ist das Infrarotspektrum der verwendeten Nanopol® XP 20/171 Silica-Nanopartikel aufgeführt. Die Si-O-Si-Gerüstschiwingung mit breiter Bande und starker Intensität ist von 850 bis 1300  $\text{cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Die Infrarotspektren von reinen Nanopol® XP 20/171 Silica-Nanopartikeln, im Vergleich zu AP1MS und  $\alpha$ -Bromoisobuttersäurebromid (BiB) funktionalisierten Nanopol® XP 20/171 Silica-Nanopartikeln, sind in Abbildung 5.2 aufgeführt. Analog hierzu werden die Infrarotspektren von reinem Nanopol® XP 20/171, Nanopol® XP 20/171 mit AP3MS und BiB in Abbildung 5.3 gezeigt. Aufgrund der starken Intensität der Si-O-Si-Gerüstschiwingung wird der Wellenzahlenbereich 850 bis 1300  $\text{cm}^{-1}$  beim Nachweis kovalent-gebundener Gruppen in den Abbildungen 5.2 und 5.3, nicht

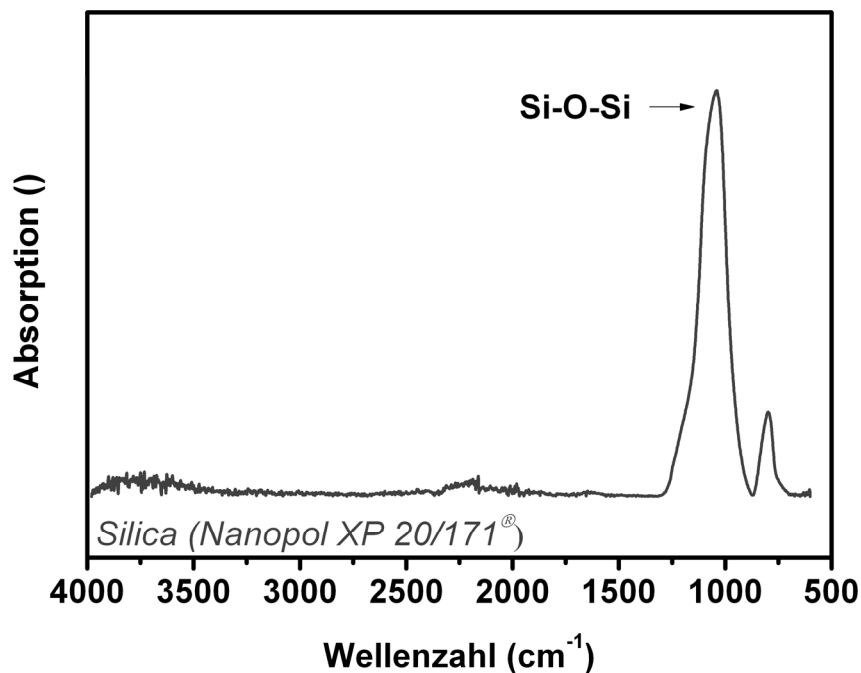


Abbildung 5.1: Infrarotspektrum von Nanopol® XP 20/171.

dargestellt. Des Weiteren sind in den zuvor genannten Abbildungen nur die Schwingungen mit relativ starker und mittlerer Intensität markiert. Einen Überblick aller identifizierten Absorptionsbanden (Si-O-Si-Gerüstschwingung ausgelassen) der silanisierten und initiatorfunktionalisierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikel enthält die Tabelle 5.1. Grundsätzlich ist erkennbar, dass es eine große Übereinstimmung bei den FT-IR Ergebnissen der AP1MS und AP3MS silanisierten, sowie die in beiden Fällen nachfolgend initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln, existiert. Es sind Streckschwingungen mit einem Maximum und mittlerer Intensität der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Bindungen für AP1MS funktionalisierte Silica-Nanopartikel bei 2940 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Im Vergleich weisen die AP3MS funktionalisierten Silica-Nanopartikel das Maximum für die Streckschwingungen der CH<sub>2</sub>-Bindungen bei 2930 cm<sup>-1</sup> auf. Die Absorptionsbanden des primären Amins konnten einmal mit einem breiten Maximum von 1630 bis 1600 cm<sup>-1</sup> (Silica-g-AP1MS) und im anderen Fall von 1630 bis 1560 cm<sup>-1</sup> (Silica-g-AP3MS) zugeordnet werden. Nach der Initiatorfunktionalisierung zeigen die FT-IR Spektren beider Funktionalisierungswege (Silica-g-AP1MS-BiB und Silica-g-AP3MS-BiB) den charakteristischen Peak der Carbonylgruppe (beide bei 1655 cm<sup>-1</sup>) und der Amidbindung (beide bei 1540 cm<sup>-1</sup>). Das Maximum der Streckschwingung einer Carbonyl-Bindung kann je nach Verbindungsstruktur in einem Wellenzahlenbereich von 1780 bis 1650 cm<sup>-1</sup> erscheinen. Die Tatsache, dass das Maximum der Carbonylgruppe in beiden aufgeführten Fällen bei 1655 cm<sup>-1</sup> auftritt, belegt den Einfluß der vorhandenen Amidbindung. Diese charakteristische Verschiebung wird durch das Stickstoffatom der Amidbindung verursacht. Es werden Elektronen in Richtung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms verschoben, was dazu führt, dass weniger Energie als üblich für die Streckschwingung der Carbonyl-Bindung benötigt wird [122]. Weiterhin lassen sich in den Spektren der initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikel die relativ schwachen Biegeschwingungen der Bindungen CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> bei 1455 cm<sup>-1</sup> und CH<sub>3</sub> bei 1380 cm<sup>-1</sup> identifizieren.

**Tabelle 5.1:** Charakteristische FT-IR Absorptionsbanden von (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (AP3MS), (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan (AP1MS) und  $\alpha$ -Bromoisobuttersäurebromid (BiB) funktionalisierten Silica-Nanopartikeln

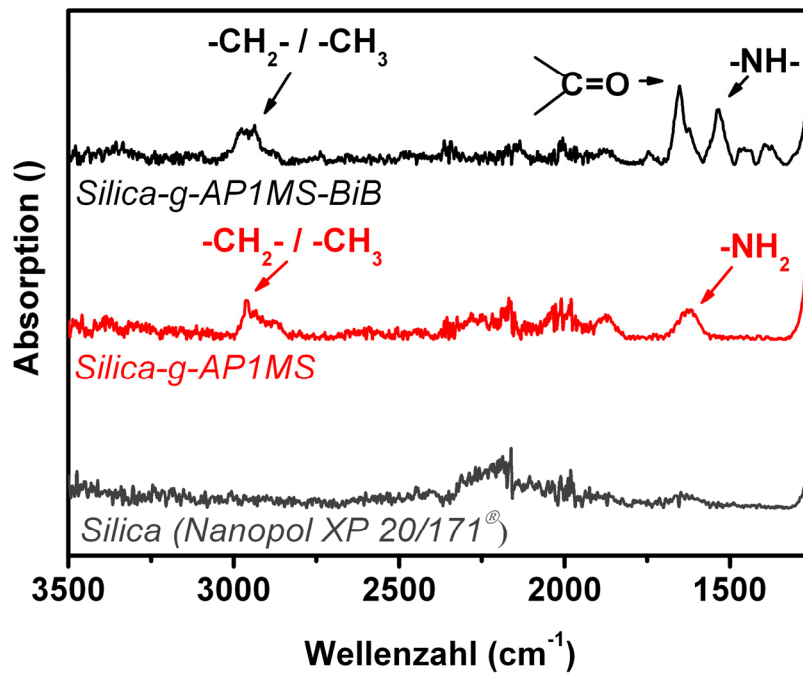
Bindungs- typ	Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Schwingungs- art	Silica-g- AP1MS	Silica-g- AP3MS	Silica-g- BiB
CH <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub>	2960 (2940)	I	++	-	(++)
CH <sub>2</sub>	2930	I	-	++	-
C=O	1655	I	-	-	+++
NH <sub>2</sub>	1630-1600 (1630-1560)	I	++	(++)	-
NH	1540	I	-	-	+++
CH <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub>	1455	II	-	-	+
CH <sub>3</sub>	1380	II	-	-	+

I = Streckschwingung, II = Biegeschwingung;

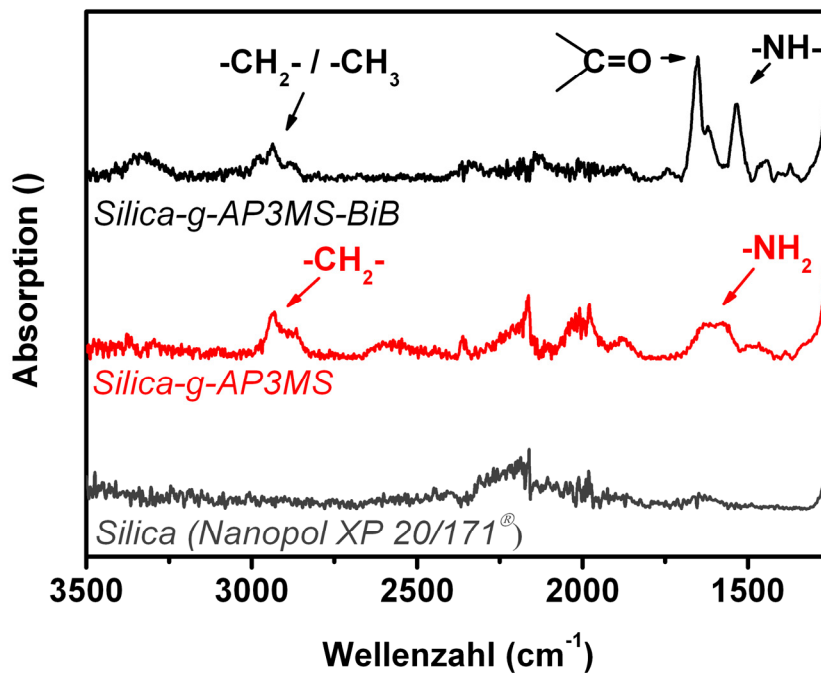
- = nicht vorhanden, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark;

( ) = bezieht sich auf Zahlenwert der gleichen Zeile in Klammern;





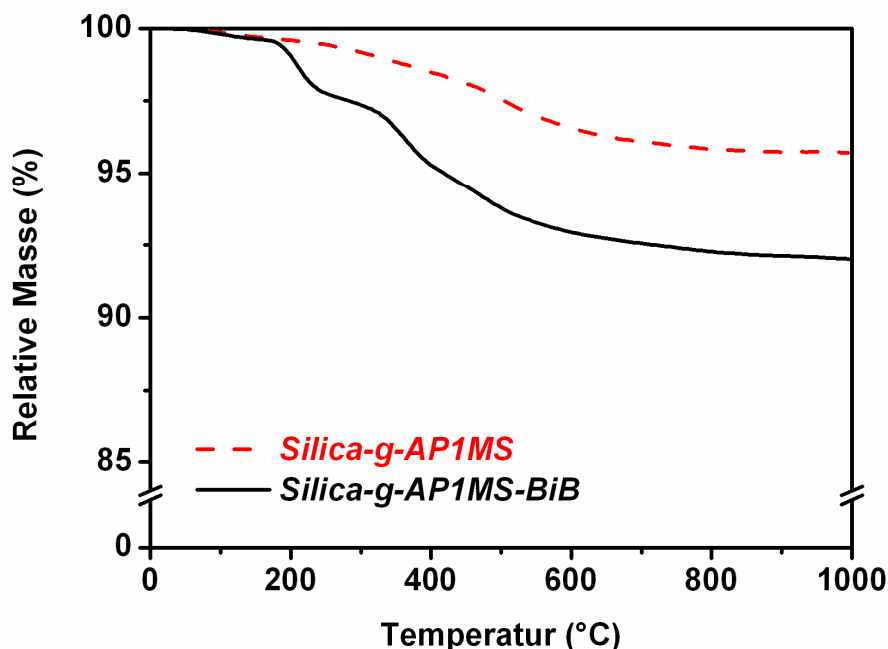
**Abbildung 5.2:** Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertes Aminosilan AP1MS und daran gekoppelter Initiator BiB.



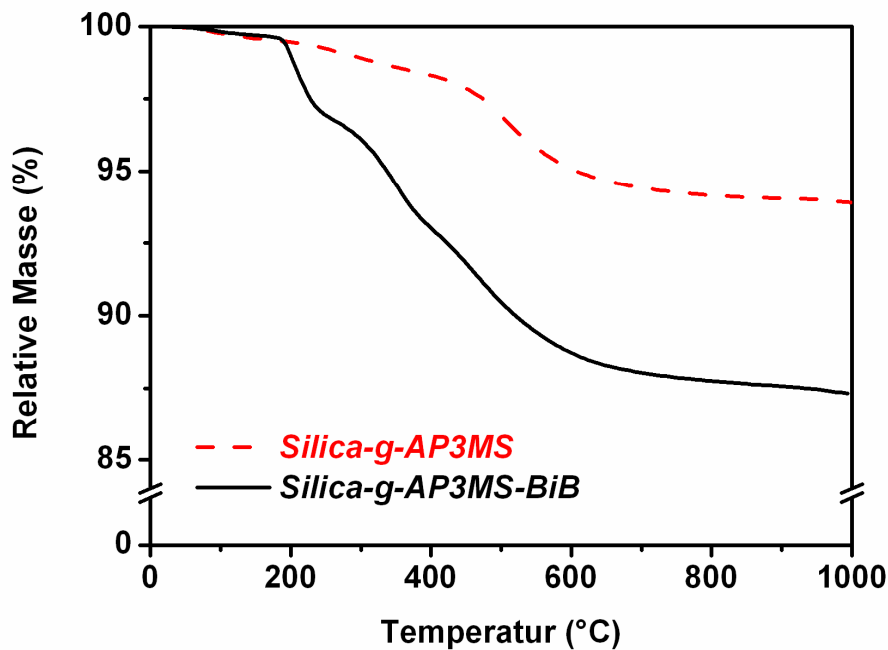
**Abbildung 5.3:** Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertes Aminosilan AP3MS und daran gekoppelter Initiator BiB.

Die Charakterisierung der silan- und initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikel mit der thermogravimetrischen Analyse lieferte die notwendigen Informationen zur Bestimmung von organischen Belegungsmassen auf den Silicaoberflächen. Diese Informationen wurden dazu verwendet, die Konzentration des ATRP-Initiators  $\delta_i$  in mol pro Gramm Silica zu bestimmen. Auf der Basis der Initiatorkonzentration  $\delta_i$  und der molaren Verhältnisse (Kapitel 4.3.3 und 4.3.4) wurden die Mengen des Monomeren (der Monomere), des Katalysators und des Liganden (plus Reduktionsmittel bei der ARGET ATRP) ausgelegt.

Die nachfolgend aufgeführten TGA-Kurven zeigen das Degradationsverhalten der kovalent gebundenen Silan- und Initiatorschichten auf den verwendeten Silica-Nanopartikeln. In einem Fall wurde der Initiator BiB mit der Ankergruppe AP1MS (Abbildung 5.4) und im anderen Fall mittels AP3MS (Abbildung 5.5) immobilisiert, die jeweiligen TGA-Kurven zeigen den relativen Masseverlust als eine Funktion der Temperatur. Die aufgeführten TGA-Kurven verdeutlichen, dass vom Start der Messung bei 30°C bis zum Beginn der Degradation organischen Materials bei 185°C ein geringer Masseverlust von  $\sim 0,5\%$  auftreten kann.



**Abbildung 5.4:** TGA-Kurve von (3-Aminopropyl)dimethylmethoxysilan (AP1MS) silanisierten und AP1MS plus 2-Bromoisobuttersäurebromid (BiB) funktionalisierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln.



**Abbildung 5.5:** TGA-Kurve von (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (AP3MS) silanisierten und AP3MS plus 2-Bromoisobuttersäurebromid (BiB) funktionalisierten Nanopol® XP 20/171 Silica-Nanopartikeln.

Dieser Masseverlust ist auf die Fähigkeit der Feuchtigkeitsspeicherung von Silicapartikeln zurückzuführen, wie es bereits von *Zettlemoyer et al.* [123] beschrieben wurde. Im nachfolgenden Temperaturbereich von 185°C bis 750°C degradiert das kovalent gebundene, organische Material auf der Silicaoberfläche. Der relative Massenverlust in diesem Temperaturbereich wird im weiteren Verlauf mit  $m_{v, \text{Silan}}$  für das Ergebnis einer silanisierten und  $m_{v, \text{Initiator}}$  für das einer initiatorgekoppelten Silicaprobe verwendet. Die Differenz aus  $m_{v, \text{Initiator}} - m_{v, \text{Silan}}$  entspricht exakt dem Massenanteil an organischem Material, der ausschließlich durch die kovalente Anbindung von Initiator-molekülen, mit auf der Silicaoberfläche bereits angebondenen Anker-molekülen (Aminosilanen), zustande gekommen ist. Die entsprechende molare Masse  $M_{\text{OM}}$  ist die molare Masse eines Initiator-moleküls ( $M_{\text{BiB}} = 229,9 \text{ g/mol}$ ), abzüglich der Molmasse eines Brom- ( $M_{\text{Br}} = 79,9 \text{ g/mol}$ ) und eines Wasserstoffatoms ( $M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$ ), die als Nebenprodukt Wasserstoffbromid aus der Initiatorkopplungsreaktion (Kapitel 4.3.2) resultieren. Ein Einsetzen der Differenz aus  $m_{v, \text{Initiator}} - m_{v, \text{Silan}}$  für den Masseverlust  $m_v$  und  $M_{\text{OM}} = 150 \text{ g/mol}$  in Gleichung Gl. 8 liefert die Initiatorkonzentrationen  $\delta_i$  der in dieser Arbeit initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikel. Eine weitere Verwendung der Ergebnisse für die Initiator-

konzentrationen  $\delta_i$  mit Gleichung Gl. 9 ermöglichte die Umrechnung in die Flächendichte  $\Gamma_i$ . Die gemessenen Massenverluste und die daraus berechneten Werte für die Initiatorkonzentration  $\delta_i$  und die Initiatorflächendichte  $\Gamma_i$  sind in Tabelle 5.2 zusammenfassend aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung der zwei unterschiedlichen Aminosilane AP1MS und AP3MS bei gleichem Molarverhältnis (Kapitel 4.3.1 und 4.3.2) in jeweils unterschiedlichen Belegungsmassen und immobilisierten Initiatormengen resultieren. Die Kombination von AP3MS mit BiB führt zu einer Initiatorkonzentrationen  $\delta_i$  von 0,41 bis 0,44 mmol/ g und einer Initiatorflächendichte  $\Gamma_i$  von 3,68 bis 3,86  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Bei ausschließlicher Betrachtung der Kopplungsmengen des Initiators BiB konnte in Bezug auf die verwendeten Lösungsmittel Chloroform und Toluol kein Unterschied erkannt werden. Allerdings wurde die Beobachtung gemacht, dass initiatorfunktionalisierte Silica-Nanopartikel in Toluol sedimentieren. Eine Partikelsedimentation in Toluol war bereits nach einer Stunde ohne optische Hilfsmittel sichtbar, während die identischen Partikel in Chloroform zu Dispersionen führten, die optisch über Monate stabil blieben. Ein weiterer Vergleich erfolgte in Bezug auf die Kombination aus Anker-molekül und Initiator. Es konnte festgestellt werden, dass gleiche Silan- und Initiatoreinsatzmengen in Kombination aus AP1MS mit BiB zu einer Initiatorkonzentrationen  $\delta_i$  von 0,22 bis 0,23 mmol/ g und einer Initiatorflächendichte  $\Gamma_i$  von 1,93 bis 2,02  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  führten. Folglich konnte unter identischen Reaktionsverhältnissen die nahezu doppelte Initiatormenge mit AP3MS und BiB im Vergleich zu AP1MS und BiB immobilisiert werden. *Fadeev et al.* [124] untersuchten den Effekt unterschiedlicher Silanschichten bei Reaktionen von Chlorosilanen mit Siliziumdioxidwavern und zeigten, dass die Monochlorosilane nur dünne, dafür aber sehr geordnete Schichten, Di- und Trichlorosilane darüber hinaus auch ungeordnete (Mehrfach-)Schichten bilden können. Die in dieser Arbeit erzielten Initiatorkonzentrationen (Tabelle 5.2) sind in großer Übereinstimmung mit den Resultaten von *Böttcher et al.* [18], die Autoren immobilisierten den ATRP-Initiator (11'-Chlorodimethylsilylundecyl)-2-chloro-2-phenylacetate erfolgreich auf der Oberfläche von Silica-Nanopartikeln. Dieser Vergleich zeigt, dass mithilfe von Aminosilanen identische Initiatorkonzentration, wie mit Chlorosilanen auf der Silica-Oberfläche immobilisiert werden können.

Der zuvor genannte Effekt, dass monofunktionale Organosilane ausschließlich zu dünnen (Einfach-)Schichten führen und mit mehrfachfunktionalen Organosilanen

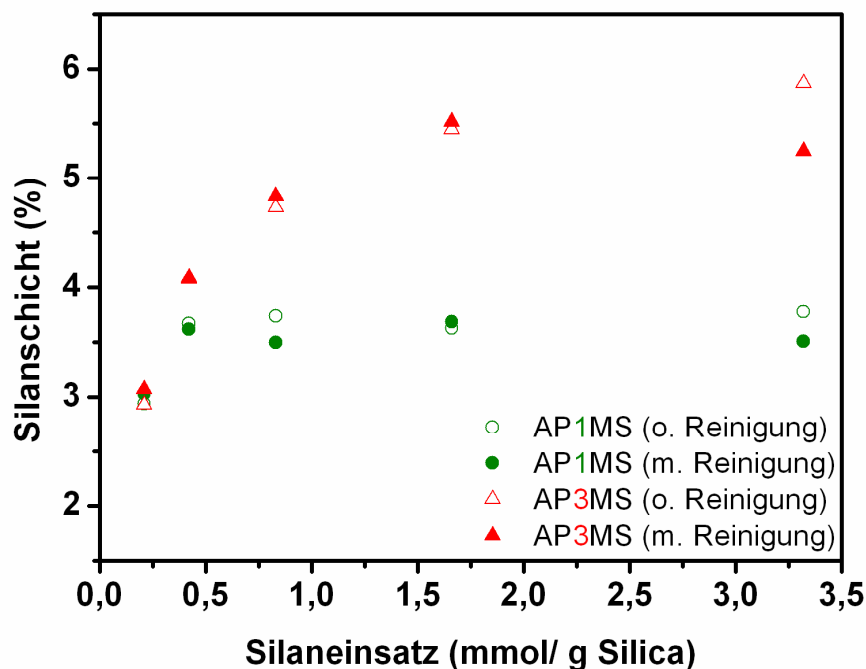
darüber hinaus auch dicke (Mehrfach-)Schichten erreicht werden [124], wurde für die hier verwendeten Aminosilane näher betrachtet. Dabei wurde die in dieser Arbeit standardmäßig festgelegte Silaneinsatzmenge von 1,66 mmol/ g Silica variiert und die daraus resultierende organische Belegungsmasse, mittels TGA bestimmt. Es wurde jede Probe zweifach gemessen. Die erste Messung erfolgte mit Nanopartikeln, die ausschließlich nach der Reaktion zentrifugiert und getrocknet wurden (o. Reinigung). Für die zweite Messung wurde ein Teil der Probe einem erneuten Redispergierungs-/ Zentrifugationsschritt (Kapitel 4.3.1) unterworfen (m. Reinigung). Die aufgeführte, zweifache Messung einer Probe sollte zeigen, ob Silanmoleküle möglicherweise nicht kovalent mit der Silicaoberfläche verbunden sind. Die TGA-Ergebnisse der silanisierten Silicaproben (o. Reinigung/ m. Reinigung) sind in Abbildung 5.6 grafisch zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass die Silanschichten bei Verwendung des monofunktionalen AP1MS ab einer ungefähren Silaneinsatzmenge von 0,8 mmol/ g Silica ein konstantes Niveau von 3,6 bis 3,7% erreicht haben und sogar der Einsatz der vierfachen Silanmenge von 3,3 mmol/ g Silica zu keiner größeren Silanschicht führt.

**Tabelle 5.2:** Relativer Massenverlust, Initiatorkonzentration und -flächendichten gemäß TGA von silanisierten und initiatorgekoppelten Silica-Nanopartikelproben

Nr.	Art der Funktionalisierung	$m_{v, \text{Silan}}$ (%)	$m_{v, \text{Initiator}}$ (%)	$\delta_i$ (mmol/ g)	$\Gamma_i$ ( $\mu\text{mol/ m}^2$ )
1		5,24	11,65	0,43	3,77
2	Silica-g-AP3MS-BiB	6,12	12,30	0,41	3,60
3		5,18	11,48	0,42	3,68
4 <sup>1)</sup>		5,96	12,49	0,44	3,86
5	Silica-g-AP1MS-BiB	3,78	7,19	0,23	2,02
6		3,60	6,94	0,22	1,93

<sup>1)</sup> Reaktion zur Immobilisierung des Initiators BiB wurde in Toluol anstatt Chloroform durchgeführt;

Im Vergleich dazu ist beim Einsatz des trifunktionellen AP3MS eine deutliche Zunahme der Silanschicht bis 1,66 mmol/ g zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass eine Zunahme von AP3MS-Silanschichten oberhalb von ungefähr 4% durch Mehrschichten (vertikale Polymerisation, engl. vertical polymerization [124]) realisiert werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich bei AP3MS-/ AP1MS-Einsatzmengen bis 1,66 mmol/ g Silica keine messbar vorhandenen, physikalisch adsorbierten, Silanmoleküle auf der Silicaoberfläche befinden. Bis zu der AP3MS-/ AP1MS-Einsatzmengen von 1,66 mmol/ g Silica betrug der gemessene Unterschied der Silanschicht von gereinigten zu ungereinigten Partikeln maximal 0,2%. Auch mehrfache Wiederholungen von Reinigungszyklen (Redispergierung/ Ultraschallbehandlung/ Zentrifugation) mit silaniserten und analog initiatorfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln (gemäß den in Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 aufgeführten Prozeduren) führten zu keiner deutlich erkennbaren Änderung der Messergebnisse von Belegungsmassen.



**Abbildung 5.6:** Silanschichten mit AP1MS und AP3MS in Abhängigkeit der Silaneinsatzmenge.

### 5.2.2 Polymermodifikation der Silicaoberfläche mit PMMA

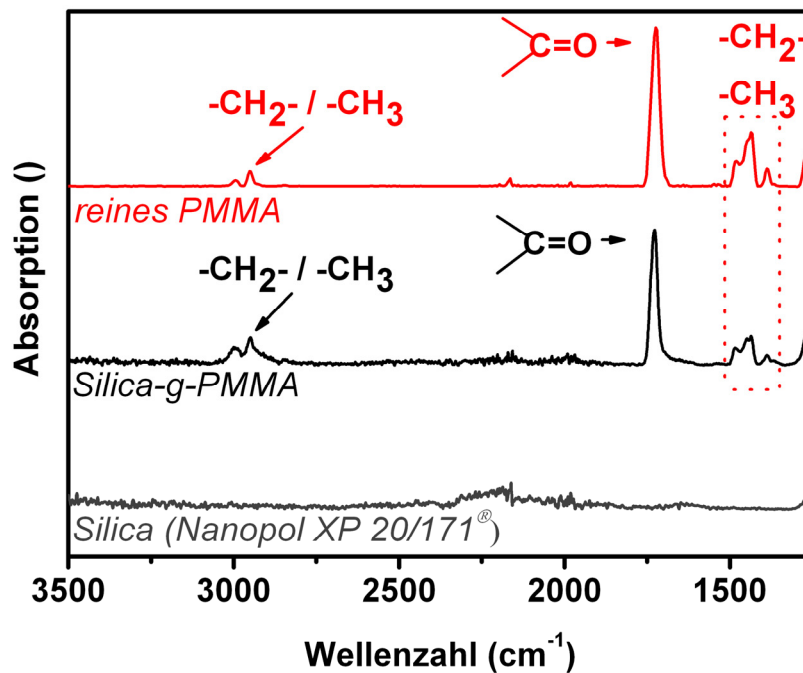
Ein erster Nachweis einer erfolgreichen Oberflächenmodifizierung der Silica-Nanopartikel mit PMMA erfolgte mittels FT-IR (Kapitel 4.5.2) mit getrockneten (Kapitel 4.3.5), pulverförmigen Partikelproben. Die entsprechend identifizierten, charakteristischen FT-IR Absorptionsbanden sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Weiterhin sind die Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertem PMMA und reinem PMMA nach der Abkopplung (Kapitel 4.3.6) in der Abbildung 5.7 dargestellt. Die Infrarotspektren von reinem PMMA und an Silica-Nanopartikel gekoppeltes PMMA weisen beide Streckschwingungen der Kohlenwasserstoffbindungen der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen mit relativ geringer Intensität auf, ihr Maximum befindet sich bei einer Wellenzahl von 2950 cm<sup>-1</sup>. Ebenso ist in beiden Fällen die Absorption durch die Carbonylgruppe erkennbar, das Maximum befindet sich bei 1730 cm<sup>-1</sup>. Diese für den Carbonylpeak üblich auftretende Wellenzahl beweist, dass es sich um die Carbonylgruppe eines Esters handeln muss, denn die Elektronen der Carbonyldoppelbindung sind lokalisiert und absorbieren relativ mehr Energie als im Vergleich zur Anbindung an eine Amidgruppe (Kapitel 5.2.1) [122].

**Tabelle 5.3:** Charakteristische FT-IR Absorptionsbanden von reinem PMMA und Silica (Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171) oberflächenmodifiziert mit PMMA

Bindungstyp	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Schwingungs- art	Reines PMMA	Silica-g- PMMA
CH <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub>	2950	I	+	+
C=O	1730	I	+++	+++
CH <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub>	1430	II	+	+
CH <sub>3</sub>	1390	II	+	+

I = Streckschwingung, II = Biegeschwingung;

- = nicht vorhanden, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark;

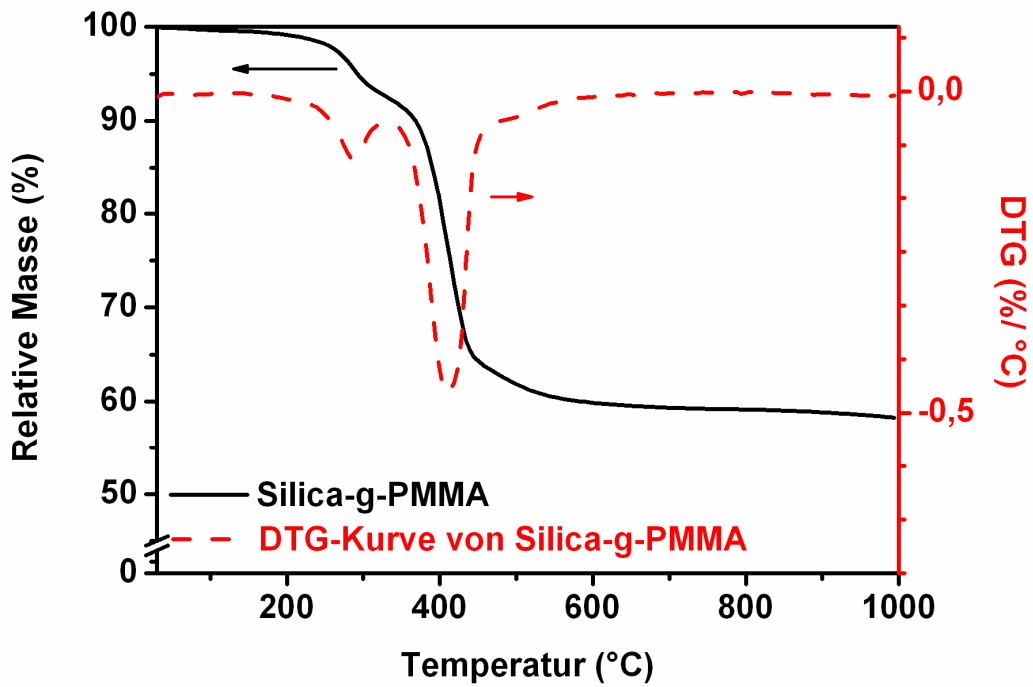


**Abbildung 5.7:** Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertes PMMA und reines PMMA nach der Abkopplungsreaktion (engl. degrafting).

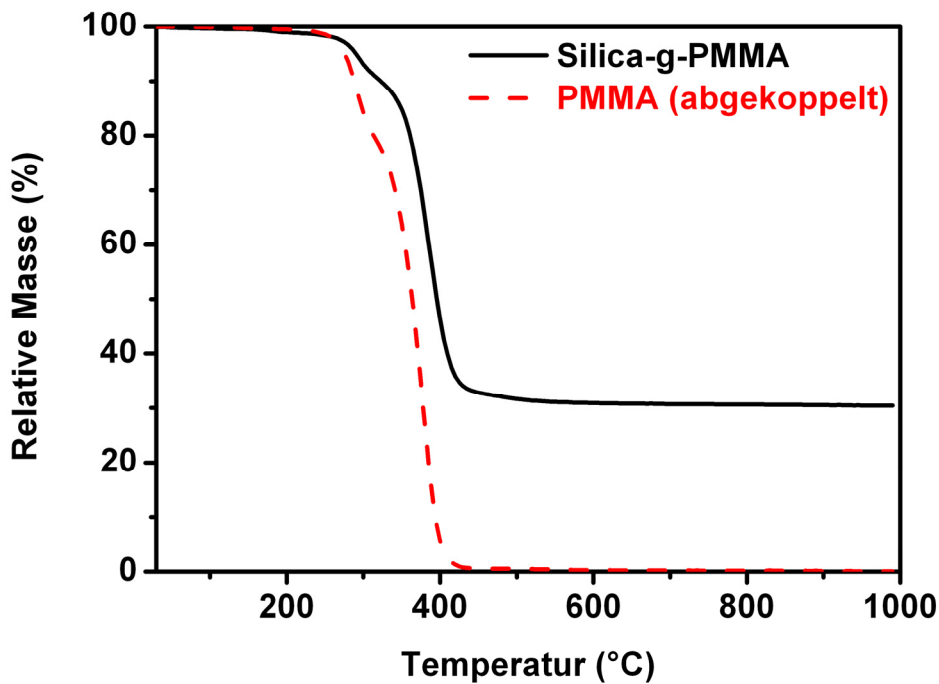
Des Weiteren sind die Absorptionen durch die Biegeschwingungen der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen mit schwacher Intensität und einem Maximum bei 1430 cm<sup>-1</sup> erkennbar, daran schließt sich die Biegeschwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe mit ebenfalls schwacher Intensität bei 1390 cm<sup>-1</sup> an.

In einem nächsten Schritt wurde die Zersetzung der organischen Belegungsmasse mittels thermogravimetrischer Analyse charakterisiert (TGA) (Kapitel 4.5.1). Die Abbildung 5.8 zeigt die relative Massenänderung einer Probe von Silica-Nanopartikeln, dessen Oberfläche mit PMMA modifiziert wurde. Des Weiteren ist zur unterstützenden Auswertung ebenfalls das differentielle Messsignal (DTG-Kurve in (%/ °C)) aufgeführt. Es ist erkennbar, dass PMMA in zwei Stufen auf der Silicaoberfläche degradiert. Die Degradation beginnt mit der ersten Stufe bei ~ 240°C, daran schließt sich eine zweite Stufe beginnend bei ~ 340°C an und endet bei ~ 480°C. Ein Vergleich der Degradationsverläufe von immobilisiertem PMMA gegenüber abgekoppeltem PMMA (nach „degrafting“, siehe Kapitel 4.3.6) lieferte zwei zusätzliche Informationen (Abbildung 5.9). Zum einen konnte gezeigt werden,





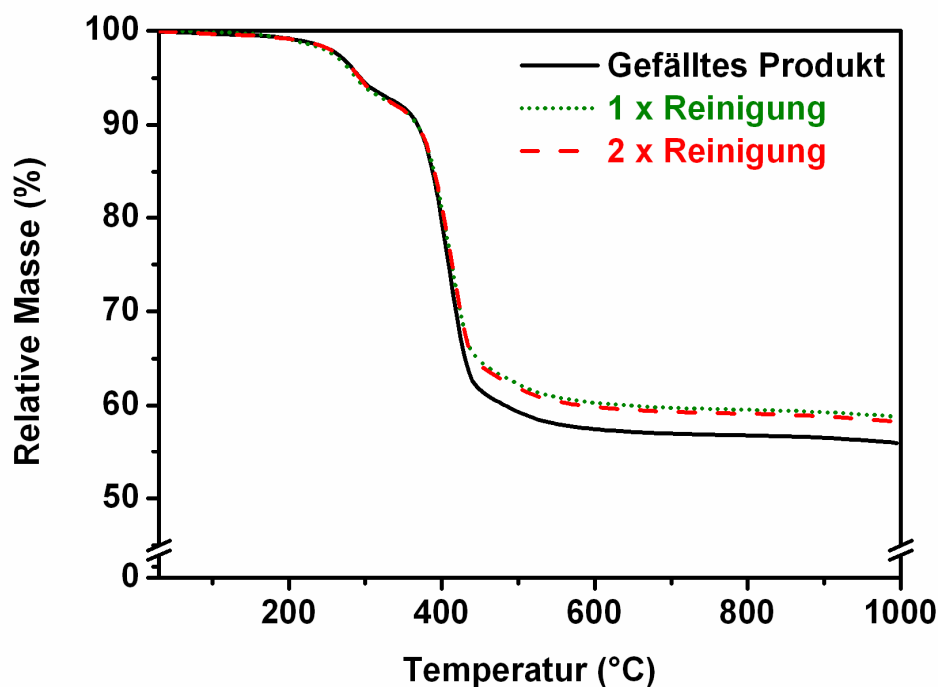
**Abbildung 5.8:** TGA-Kurve von PMMA-modifizierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln inklusive des differentiellen Messsignals (DTG-Kurve in (%/°C)).



**Abbildung 5.9:** TGA-Kurve von PMMA-modifizierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln und abgekoppeltem (degrafted) PMMA der gleichen Ausgangsprobe.

dass die zweistufige Zersetzung nicht durch die Immobilisierung des Polymeren auf der Silicaoberfläche hervorgerufen wurde. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass das immobilisierte PMMA ein moderat verzögertes Degradationsverhalten aufweist. Basierend auf der gleichen Ausgangsprobe verschiebt sich der Beginn der Degradation von gekoppeltem PMMA um  $\sim 15^\circ\text{C}$  zu höheren Temperaturen.

*Kashivagi et al.* [125] untersuchten das Degradationsverhalten von radikalisch und anionisch polymerisiertem PMMA mittels TGA und berichteten, dass radikalisch polymerisiertes PMMA in drei Stufen, anionisch polymerisiertes PMMA einstufig degradiert. Die Autoren zeigten, dass ein mehrstufiger Zersetzungsprozess bei radikalisch polymerisiertem PMMA auf das Vorhandensein von weniger stabilen „Head-Head“-Bindungen (1. Zersetzungsstufe) und ungesättigten Kettenenden (2. Zersetzungsstufe) zurückzuführen ist. In einer dritten Stufe kommt es zu einer willkürlichen Spaltung entlang der Polymerkette. Anionisch polymerisiertes PMMA besitzt eine geordnete Struktur und gesättigte Kettenenden, so dass eine thermische Zersetzung einstufig stattfindet [125]. Der hier dargestellte Zersetzungsprozess zeigt,



**Abbildung 5.10:** TGA-Messungen zur Bestimmung des relativen Masseanteils an freiem Polymer bei PMMA-modifizierten Nanopoli® XP 20/171 Silica-Nanopartikeln.

dass teilweise auch ungesättigte Kettenenden vorliegen, was auf den radikalischen Charakter der ATRP zurückgeführt werden kann. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde weiterhin zum Nachweis (Kapitel 4.3.5) von freiem Polymer verwendet. *Prucker* [11] wies daraufhin, dass es bei radikalisch-basierten „grafting from“ Polymerisationen zu Übertragungsreaktionen des wachsenden oberflächen-gebundenen Makroradikals kommen kann. Die Übertragungsreaktionen führen zur Bildung von freien, d.h. nicht an die Oberfläche gebundenen Polymerketten. Ob und wie viel freies Polymer in den hier durchgeführten Polymerisationen entstanden ist, wurde durch eine Nachbehandlung der polymermodifizierten Silica-Nanopartikel (Kapitel 4.3.5) evaluiert. Hierbei wurde das freie Polymer von den polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln separiert und die TGA-Kurven von behandelten und unbehandelten Proben miteinander verglichen (Abbildung 5.10). Der Vergleich der TGA-Kurven (Abbildung 5.10) einer gefällten PMMA-Probe mit denen der nach Kapitel 4.3.5 gereinigten Proben zeigt, dass die Probe ~ 2% freies Polymer enthalten hat. Weitere stichprobenartige Überprüfungen bei anderen Proben wiesen das Vorhandensein von freien Polymerketten in der gleichen Größenordnung auf. Diese Ergebnisse sind dabei in guter Übereinstimmung mit denen von *Sonmez et al.* [126], die die ATRP dazu verwendeten, PMMA auf der Oberfläche von vernetzten Polystyrol-Kugeln zu polymerisieren und ebenso 2% freies Polymer nachweisen konnten. Die Evaluierung von freiem Polymer erfolgte stichprobenartig, da diese geringen Mengen an freiem Polymer in Bezug auf die sich anschließende Herstellung von Nanokompositen (Kapitel 4.4) vernachlässigt wurden.

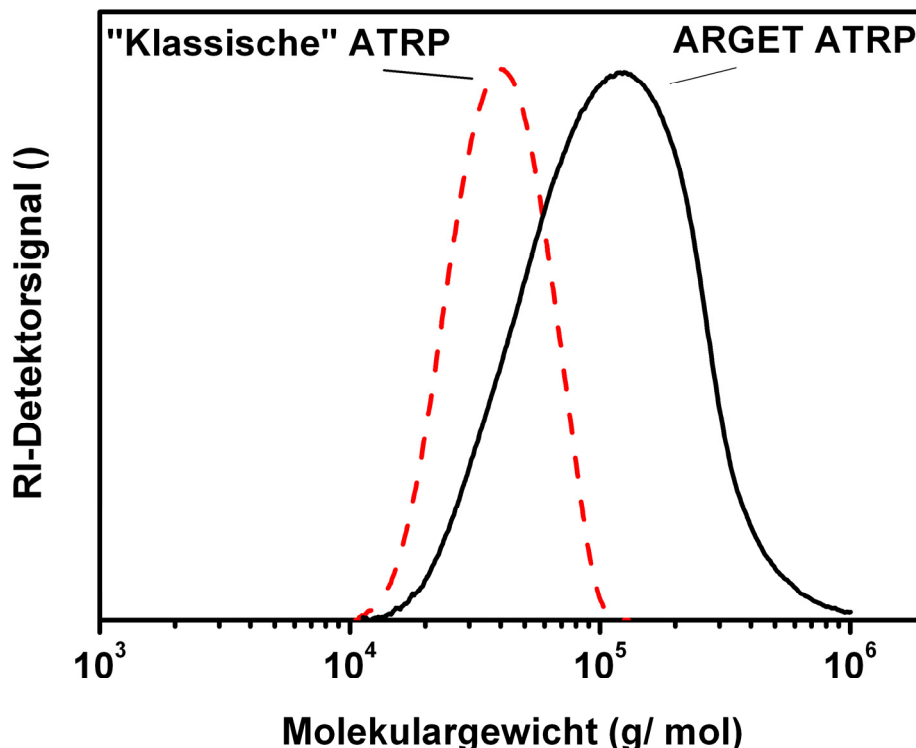
Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen wurden des Weiteren dazu verwendet, die Flächendichte  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  von PMMA-Polymerketten auf der Silicaoberfläche zu ermitteln (Kapitel 4.5.1). Unter Berücksichtigung der DTG-Kurve (Abbildung 5.8) wurde der relative Massenverlust resultierend aus der PMMA Polymermodifikation bestimmt und durch Einsatz in die Gleichungen Gl. 8 und Gl. 9 in die Flächendichte  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  überführt. Die Ergebnisse der Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  der „klassischen“ und ARGET ATR-Polymerisationen sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgelistet. Die Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  von „klassisch“ ATR „grafting from“ polymerisierten PMMA-Polymerketten liegen im Bereich von 0,07 bis 0,1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Tabelle 5.4). Im Vergleich dazu betragen die Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  der mittels ARGET ATR „grafting from“ polymerisierten PMMA-Polymerketten einheitlich 0,05

$\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Tabelle 5.4). Zunächst ist zu erkennen, dass die Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  unabhängig vom Silan-Initiator-Anker zum Partikel vergleichbare Größenordnungen einnehmen, obwohl die Initiatordichten unterschiedlich ausfallen (Kapitel 5.2.1). Eine Erklärung dieses Ergebnisses lässt sich möglicherweise auf sterische Unterschiede zurückführen, die von einer mehr oder weniger geordneten Struktur der Anker-moleküle verursacht werden (Kapitel 5.2.1) [124]. Das bedeutet, dass die Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  nicht nur von der Quantität des an die Oberfläche gekoppelten Initiators abhängen, sondern auch von seiner räumlichen Anordnung und letztlich der sterischen Möglichkeit, Kettenwachstum zu initiieren.

Eine weitere Gegenüberstellung der erzielten Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  ist zwischen den gewählten Polymerisationsmethoden zu vollziehen. Unter Anwendung der klassischen „grafting from“ ATRP im Vergleich zur ARGET „grafting from“ ATRP sind bis zu doppelt so große Werte für die Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  erzielt worden. Die gewählten Reaktionsbedingungen der beiden ATRP Varianten waren in Bezug auf Einsatzmengen, Molarverhältnisse, Temperaturen und Zeit nahezu identisch. Ein bedeutender Unterschied war die Einsatzmenge des Übergangsmetallkomplexes. Bei der ARGET ATRP betrug die molare Einsatzmenge des Kupferkatalysators lediglich 1/10 der Initiatormenge, wohingegen bei den meisten „klassisch“ durchgeführten ATR-Polymerisationen (Tabellen 4.3, 4.4, 4.6 und 4.7) gleiche Mol-Anteile verwendet wurden. Allerdings liegen die eingesetzten Kupfermengen in einer für die ARGET ATRP üblicherweise verwendeten Größenordnung, teilweise konnten die Kupfermengen noch weiter herabgesetzt werden [95, 96]. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten die Ergebnisse von *Prucker* [11], der für sein „grafting from“-System zeigen konnte, dass die Flächendichten  $\Gamma$  von Polystyrolketten auf einer Siliziumdioxidoberfläche nicht nur von der Initiatordichte, sondern auch von der Polymerisationszeit abhängig sind [11]. *Prucker* [11] berichtete, dass die Flächendichten  $\Gamma$  von Polystyrolketten auf den von ihm modifizierten Siliziumdioxidoberflächen für Polymerisationszeiten von 1,5 bis 14 h im Bereich von 0,03 bis 0,2  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  variierten.

In diesem Zusammenhang wird an die Betrachtung der erzielten Molekulargewichte der synthetisierten Oberflächenpolymere angeknüpft. Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels GPC (Kapitel 4.5.4) nach der Abkopplung der Polymere von der Silicaoberfläche (Kapitel 4.3.6) bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgeführt. In der Abbildung 5.10 sind

exemplarisch die GPC-Kurven einer „klassisch“ und einer ARGET ATR „grafting from“ polymerisierten Probe aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die ARGET „grafting from“ ATR-Polymerisation in vergleichbarer Reaktionszeit zu höheren Molekulargewichten, aber auch zu einer breiteren Verteilung von Molekulargewichten geführt hat. Folglich hatten die ARGET ATRP basierten Synthesen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, was zwar in vergleichbarer Zeit zu höheren Molekulargewichten, aber eben auch zu geringeren Flächendichten  $\Gamma_{\text{PMMA}}$  geführt hat. Dieser Zusammenhang konnte auch bei der Modifikation der Silica-Nanopartikel mit SAN beobachtet werden (Kapitel 5.2.3). Eine Gegenüberstellung der Molekulargewichtsverteilungen zeigt, dass die Polymerisationen mittels ARGET „grafting from“ ATRP mit Polydispersitäten von 1,5 und 1,7 erkennbar größer als die Polydispersitäten nach „klassischer“ Reaktionsführung mit 1,2 bis 1,3 sind. Generell gilt für ein ATRP-Reaktionssystem, dass ein abnehmender Kupfereinsatz zu breiteren Verteilungen führt [81]. Molekulargewichtsverteilungen von 1,1 bis 1,8 sind



**Abbildung 5.10:** GPC-Kurven von „klassisch“ und ARGET ATR „grafting from“-polymerisierten PMMA-Proben nach der Abkopplung (degrafting) von der Silicaoberfläche.

**Tabelle 5.4:** Ergebnisse der „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA bei 40°C

Probe <sup>1)</sup>	K <sup>2)</sup>	$\bar{M}_n$	PDI	$t_r$	$m_{v, \text{Polymer}}$	$\Gamma_{\text{PMMA}}$
		(kg/ mol)				
PMMA <sub>(3)37</sub>	1	37	1,3	30	32,7	0,08
PMMA <sub>(3)30</sub>	2	30	1,2	30	28,4	0,08
PMMA <sub>(3)31</sub>	3	31	1,2	30	26,4	0,07
PMMA <sub>(1)43</sub>	4	43	1,2	120	47,6	0,10
PMMA <sub>(1)36</sub>	4	36	1,2	60	36,9	0,09
PMMA <sub>(1)33</sub>	4	33	1,2	45	32,2	0,09

<sup>1)</sup> Anker Silica zu Polymer: (1) = Silica-g-AP1MS-BiB; (3) = Silica-g-AP3MS-BiB;

<sup>2)</sup> „K“ = Konditionen der Reaktion gemäß Tabellen 4.3 und 4.4 (Kapitel 4.3.3);

**Tabelle 5.5:** Ergebnisse der ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA bei 40°C

Probe <sup>1)</sup>	K <sup>2)</sup>	$\bar{M}_n$	PDI	$t_r$ <sup>2)</sup>	$m_{v, \text{Polymer}}$	$\Gamma_{\text{PMMA}}$
		(kg/ mol)				
PMMA <sub>(3)55</sub>	6	55	1,7	60	33,9	0,05
PMMA <sub>(3)83</sub>	7	83	1,7	60	48,0	0,05
PMMA <sub>(1)57</sub>	8	57	1,5	60	32,3	0,05
PMMA <sub>(1)56</sub>	9	56	1,5	60	31,6	0,05

<sup>1)</sup> Anker Silica zu Polymer: (1) = Silica-g-AP1MS-BiB; (3) = Silica-g-AP3MS-BiB;

<sup>2)</sup> „K“ = Konditionen der Reaktion gemäß Tabelle 4.6 und 4.7 (Kapitel 4.3.4)

für ARGET „grafting from“ ATR-Polymerisationen jedoch üblich [95, 96, 127]. Als Herausforderung bei der ARGET ATRP gilt die Abschätzung der exakt benötigten Menge des Reduktionsmittels, denn der Einsatz zu großer Mengen kann zu unkontrollierten Reaktionsbedingungen führen, wohingegen zu geringe Mengen eine Reaktion verhindern können [95]. Die Variation der hier eingesetzten Mengen an Ascorbinsäure (Tabelle 4.5 und 4.6) bewirkte keine deutlich erkennbaren Unterschiede bei den erzielten Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen (Tabelle 5.5). Eine weitere Absenkung ist demnach realisierbar.

### 5.2.3 Polymermodifikation der Silicaoberfläche mit SAN

Analog zu den vorangegangenen zwei Kapiteln erfolgte ein erster Nachweis zur erfolgreichen Oberflächenmodifikation mittels FT-IR (Kapitel 4.5.2) mit getrockneten (Kapitel 4.3.5), pulverförmigen Partikelproben. Die entsprechend identifizierten, charakteristischen FT-IR Absorptionsbanden von SAN-modifizierten Silica-Nano-

**Tabelle 5.6:** Charakteristische FT-IR Absorptionsbanden von reinem SAN und Silica (Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171) oberflächenmodifiziert mit SAN

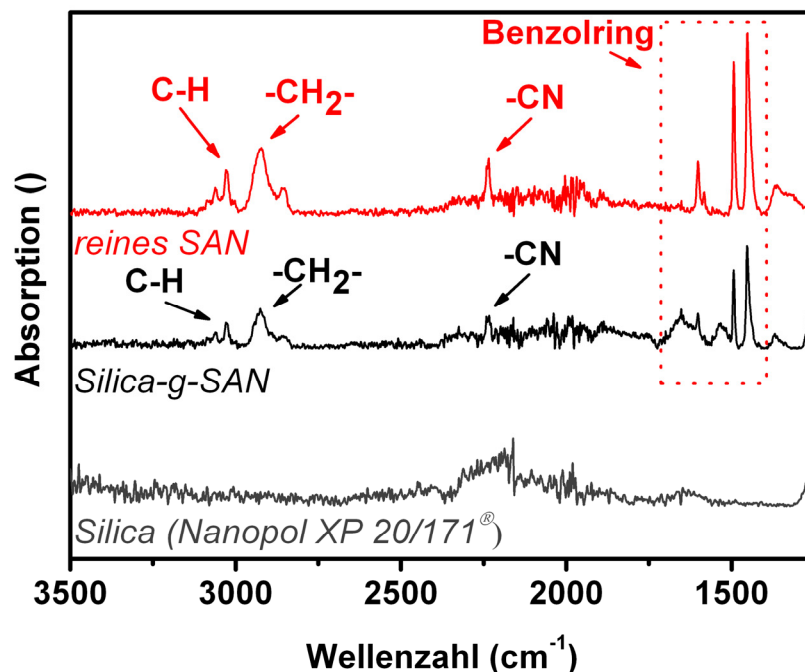
Bindungstyp	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Schwingungs- art	Reines SAN	Silica-g-SAN
CH	3030	I	+	+
CH <sub>2</sub> / CH	2930	II	++	++
CN	2235	II	+	+
NH	1650	I	-	+
	1600	III	+	+
Benzolring	1500	III	+++	+++
	1450	III	+++	+++

I = Streckschwingung (Aromatisch), II = Streckschwingung (aliphatisch),

III = Ringschwingung;

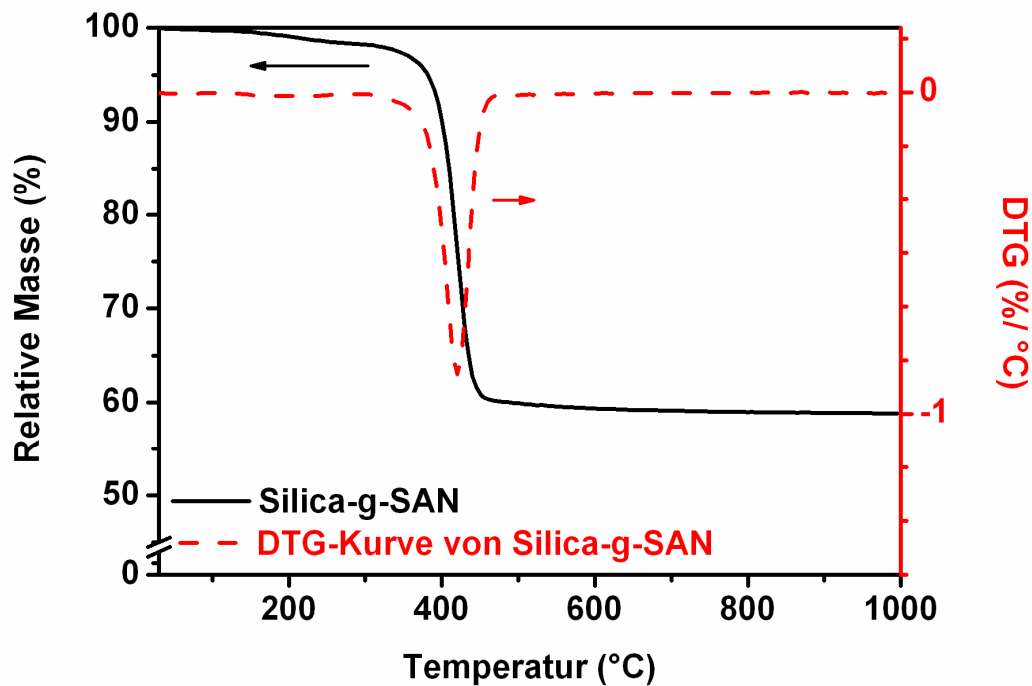
- = nicht vorhanden, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark;

partikeln in Gegenüberstellung zu abgekoppelten SAN sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Weiterhin sind die Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertem SAN und reines SAN nach der Abkopplung (engl. degrafting) (Kapitel 4.3.6) in der Abbildung 5.11 dargestellt. Sowohl im Spektrum der reinen SAN-Probe, als auch der SAN-oberflächenmodifizierten Silica-Nanopartikel lassen sich mit relativ schwacher Intensität C-H Streckschwingungen dem Benzolring zuordnen. Das entsprechende Maximum befindet sich bei einer Wellenzahl von 3030  $\text{cm}^{-1}$ . Direkt unterhalb der Wellenzahl von 3000  $\text{cm}^{-1}$  folgt die Energieabsorption, hervorgerufen durch die Streckschwingungen der Bindungen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}$ . Das Maximum dieser Absorption befindet sich mit mittlerer Intensität bei 2930  $\text{cm}^{-1}$ . Ein weiterer charakteristischer Peak erscheint sowohl bei der reinen SAN als auch der immobilisierten Silica-g-SAN Probe bei 2235  $\text{cm}^{-1}$ . Hierbei handelt es sich um die Streckschwingung der Nitrilgruppe mit relativ schwacher Intensität. Beide Proben zeigen ebenso deutlich erkennbare Absorptionsbanden der Ringschwingungen mit Maxima bei 1600, 1500 und 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Außerdem ist im Infrarotspektrum der SAN-modifizierten Silicaprobe (Silica-g-SAN)



**Abbildung 5.11:** Infrarotspektren von Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171, auf Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 immobilisiertes SAN und reines SAN nach der Abkopplungsreaktion (degrafting).

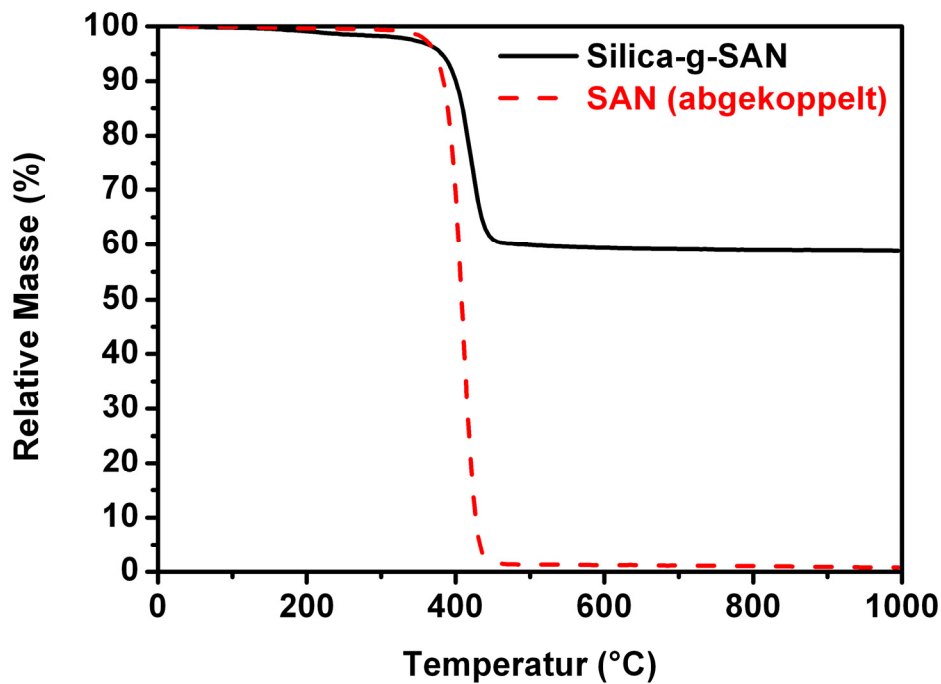




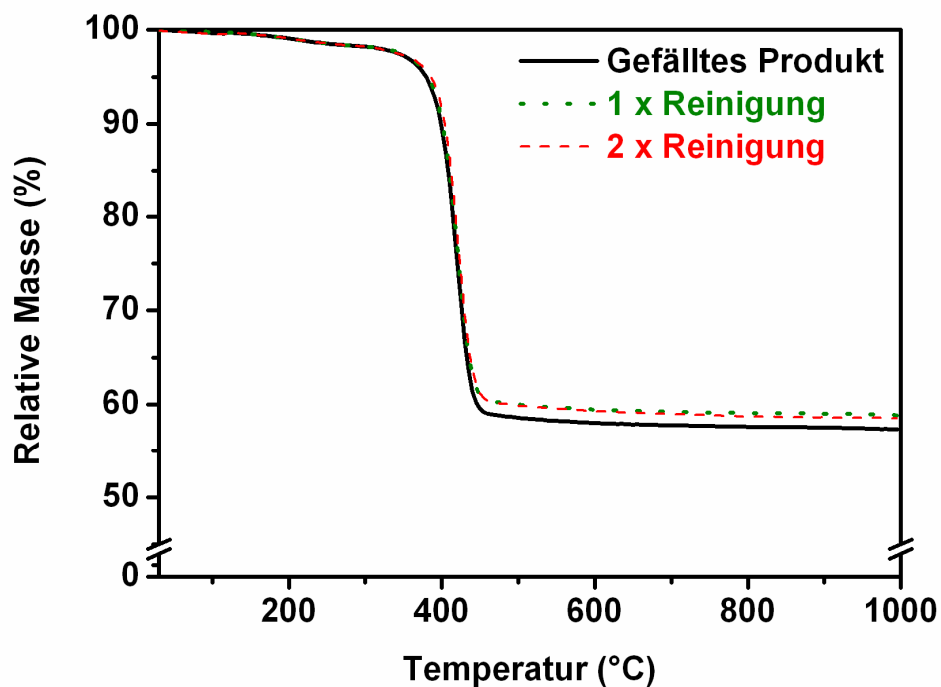
...  
**Abbildung 5.12:** TGA-Kurve von SAN-modifizierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln inklusive des differentiellen Messsignals (DTG-Kurve in (%/°C)).

eine Absorption mit schwacher Intensität und einem Peak bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, was auf die Streckschwingung einer Amidbindung zurückzuführen ist. Da dieses Signal nach der Abkopplung der SAN-Polymerketten im Infrarotspektrum nicht mehr identifiziert werden kann, wird es sich hierbei um die Absorption der Amidbindung des Ankermoleküls zur Silicaoberfläche handeln.

In einem nächsten Schritt erfolgte die Charakterisierung der SAN-modifizierten Silica-Nanopartikel durch Anwendung der thermogravimetrischen Analyse (TGA) (Kapitel 4.5.1). Die Abbildung 5.12 zeigt die relative Massenänderung einer Silicaprobe mit einer SAN-modifizierten Oberfläche. Zur weiteren Auswertung der SAN-Belegungsmasse wurde das differentielle Messsignal unterstützend herangezogen (DTG-Kurve in (%/°C)). Es ist erkennbar, dass das immobilisierte SAN einstufig degradiert. Die Zersetzung beginnt bei  $365^\circ\text{C}$  und endet bei  $450^\circ\text{C}$ . Ein Vergleich der Degradationsverläufe von immobilisiertem und abgekoppeltem SAN der gleichen Ausgangsprobe lässt eine Verschiebung der Starttemperatur der Zersetzung in der Größenordnung von  $15^\circ\text{C}$  erkennen (Abbildung 5.13). Eine moderate Verschiebung des Degradationbeginns von immobilisierten SAN-Ketten hin zu höheren



**Abbildung 5.13:** TGA-Kurve von SAN-modifizierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln und abgekoppeltem (degrafted) SAN der gleichen Ausgangsprobe.



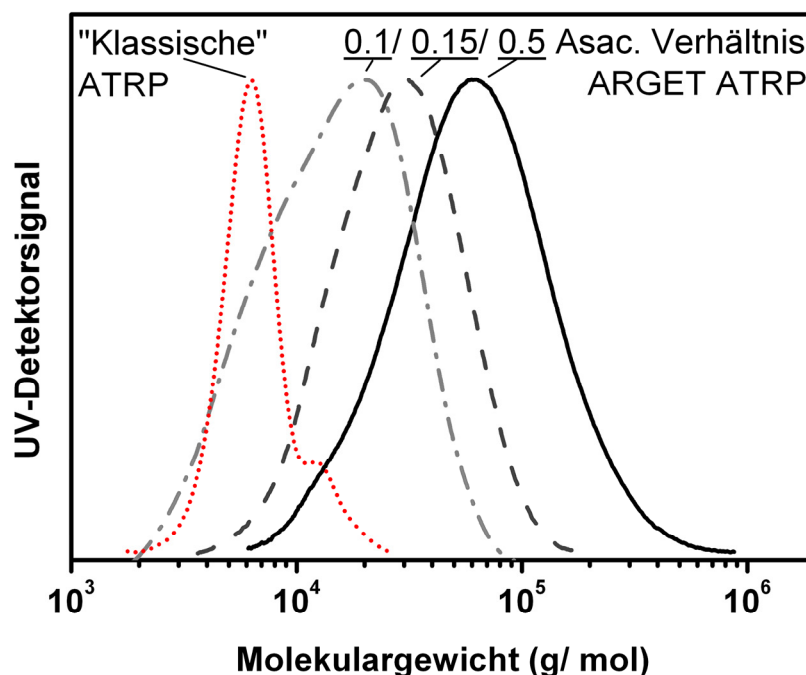
**Abbildung 5.14:** TGA-Messungen zur Bestimmung des relativen Masseanteils an freiem Polymer bei SAN-modifizierten Nanopol<sup>®</sup> XP 20/171 Silica-Nanopartikeln.

Temperaturen konnte bereits im Rahmen der thermogravimetrischen Analyse von PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikel beobachtet werden (Kapitel 5.2.2, Abbildung 5.9). Die Kombination aus TGA und einer Nachbehandlung (Kapitel 4.3.5) der SAN-modifizierten Silica-Nanopartikel ermöglichte, die Bildung von freiem Polymer nachzuweisen. Die Abbildung 5.14 zeigt zum einen die TGA-Kurve einer Silica-g-SAN-Probe nach der Fällung und Trocknung und zwei TGA-Kurven, die nach der Befreiung von freiem Polymer (Kapitel 4.3.5) gemessen wurden. Es ist zu erkennen, dass die Differenz des relativen Massenverlustes zwischen der unbehandelten und der ein- und zweifach nachbehandelten (gereinigten) Probe in einer Größenordnung von  $\sim 1\%$  liegt. Demzufolge ist der Anteil an freiem Polymer mit  $\sim 1\%$  nach der SAN-Oberflächenmodifikation geringer, als er im Fall der PMMA-Modifikation gewesen ist. Der Anteil von freiem Polymer bei der PMMA-Oberflächenmodifikation betrug  $\sim 2\%$  (Kapitel 5.2.2). Aus diesem Grund wurde eine Berücksichtigung der freien Polymere bei der Herstellung von Nanokompositen mit SAN-modifizierten Silica-Nanopartikeln ebenso wie bei der PMMA-Modifikation (Kapitel 5.2.2) vernachlässigt.

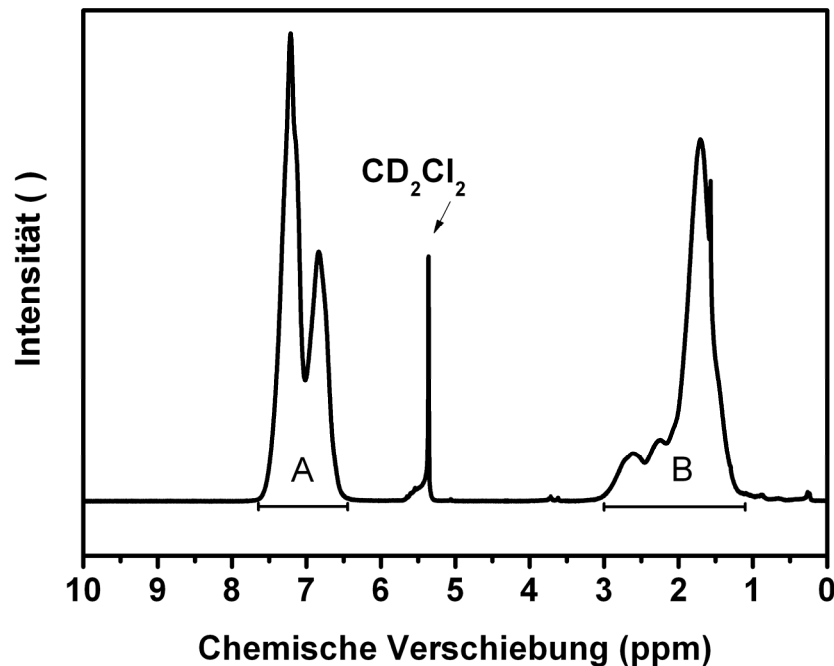
Des Weiteren wurden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse dazu verwendet, die relativen Massenverluste und die Flächendichten  $\Gamma_{\text{SAN}}$  von SAN-Ketten auf der Oberfläche der Silica-Nanopartikel zu ermitteln (Kapitel 4.5.1). Die relativen Massenverluste der SAN-Belegungsmassen wurden unter Berücksichtigung der DTG-Kurven bestimmt, so dass durch Einsetzen in die Gleichungen Gl. 8 und Gl. 9 die Flächendichten  $\Gamma_{\text{SAN}}$  berechnet werden konnten. Die Ergebnisse der relativen Massenverluste und berechneten Flächendichten  $\Gamma_{\text{SAN}}$  sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgeführt. Die Flächendichten  $\Gamma_{\text{SAN}}$  die aus den klassischen ATR „grafting from“ Polymerisationen resultieren, betragen  $0,49$  und  $0,52 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Im Vergleich hierzu liegen die Flächendichten  $\Gamma_{\text{SAN}}$  bei den ARGET ATR „grafting from“ polymerisierten Silica-Nanopartikel in einer Größenordnung von  $0,12$  bis  $0,14 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Unter Berücksichtigung der Reaktionszeiten und erreichten Molekulargewichte (Tabelle 5.7 und 5.8) wird deutlich, dass sich auch im Falle der Oberflächenmodifikation mit SAN die Beobachtungen von *Prucker* [11], dass die Flächendichten trotz identischer Initiatorkonzentrationen von der Polymerisationszeit abhängen, widerspiegeln.

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung der an die Silicaoberfläche gekoppelten SAN-Polymere wurden nach dem Abkoppeln (Kapitel 4.3.6) mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Die Ergebnisse der GPC-

Charakterisierung sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgeführt. Die „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisationen führten nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zu Molekulargewichten von 6,2 und 6,5 kg/ mol und Polydispersitätsindices (PDI) von 1,16 und 1,22. *Pietrasik et al.* [27] berichteten, dass die ATRP von SAN mit hohen Molekulargewichten limitiert ist, höhere Molekulargewichte jedoch mittels ARGET ATRP erzielt werden können. *Matyjaszewski* [128] zeigte für das ATRP-System, dass bei den Polymerisationen der Homopolymere Styrol und Acrylnitril OSET (engl. outer-sphere electron-transfer) Reaktionen auftreten können. In diesen Reaktionen verursacht das Übergangsmetall Kupfer entweder eine Oxidation von Polystyrolradikalen zu Carbokationen oder eine Reduktion von Polyacrylnitrilradikalen zu Carbanionen. Diese Prozesse limitieren die erzielbaren Molekulargewichte [128-132]. In dieser Arbeit führte ein Wechsel der Polymerisationsmethode zur ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation, unter möglichst identischen Bedingungen (Tabellen 4.5, 4.8), zu erheblich höheren Molekulargewichten von 11 bis 39 kg/ mol mit PDI von 1,5 bis 1,7. Bei der



**Abbildung 5.15:** GPC-Kurven von „klassisch“ und ARGET ATR „grafting from“ polymerisierten SAN-Proben nach der Abkopplung (degrafting) von Silicaoberfläche.



**Abbildung 5.16:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von abgekoppeltem (degrafted) SAN

Anwendung der ARGET ATRP gilt die Abschätzung adäquater Mengen an Reduktionsmittel als schwierig [95]. Bei den hier durchgeführten ARGET ATR „grafting from“ Polymerisationen von SAN konnte ein deutlicher Einfluss der verwendeten Ascorbinsäuremengen auf das erzielte Molekulargewicht festgestellt werden. Neben den Ergebnissen in der Tabelle 5.8 ist dieser Zusammenhang auch grafisch in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Zusammensetzung des „grafting from“ polymerisierten Poly(styrol-co-acrylnitril) wurde mittels magnetischer Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) untersucht (Kapitel 4.5.3). Die  $^1\text{H-NMR}$  Analysen wurden mit von der Silicaoberfläche abgekoppelten (Kapitel 4.3.6) SAN-Proben durchgeführt. Das Spektrum einer derartigen Probe ist exemplarisch in der Abbildung 5.16 aufgeführt. Das verwendete Lösungsmittel Dichloromethan-d<sub>2</sub> kann mit einem Peak bei 5,36 ppm identifiziert werden. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 6,25 bis 7,85 ppm und zwei Peaks bei 6,83 und 7,21 ppm wird durch die Resonanz der fünf Protonen des Benzolsringes hervorgerufen. Ein weiteres Signal kann zwischen 1,0 und 3,1 ppm mit dem höchsten Peak bei 1,7 ppm erkannt werden, dieses ist auf die Resonanz der aliphatischen Protonen zurückzuführen. Dabei sind die aliphatischen Protonen den Wiederholungseinheiten des Styrols (3 Wasserstoffkerne) und des Acrylnitrils (3 Wasserstoffkerne) zuzuordnen. Die

Zusammensetzung des Copolymeren wurde bestimmt, indem die Fläche A (5 alizyklische Protonen) in ein Verhältnis zur Fläche B (6 aliphatische Protonen) gesetzt wurde. Unter Berücksichtigung der Molmassen der Wiederholungseinheiten wurde die Copolymerzusammensetzung in Massenprozent bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgeführt. Den Tabellen ist zu entnehmen, dass die Copolymere aus Massenanteilen von 27 bis 29% Acrylnitril und entsprechend 71 bis 73% Styrol zusammensetzten. Das Molarverhältnis der Monomere S:AN zu Beginn der durchgeführten ATR „grafting from“ Polymerisationen betrug einheitlich 300:200, was einem Verhältnis in Massenprozent von 75:25 entspricht. Bei einem Vergleich des Styrol-Acrylnitril Verhältnisses zu Synthesebeginn mit den Verhältnissen nach der Polymerisation (Tabellen 5.7 und 5.8) ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung des Copolymeren moderat von Acrylnitril dominiert wird. In Bezug auf die gewählte Syntheseart („klassische“ oder ARGET ATRP), die Reaktionszeit und die Menge an verwendetem Reduktionsmittel konnte kein deutlich erkennbarer Einfluss auf die Zusammensetzung des Copolymeren festgestellt werden.

**Tabelle 5.7:** Ergebnisse der „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation bei 80°C

<b>Probe<sup>1)</sup></b>	<b>K<sup>2)</sup></b>	<b><math>\bar{M}_n</math></b> <b>(kg/ mol)</b>	<b>PDI</b>	<b>tr</b> <b>(h)</b>	<b>m<sub>v, Polymer</sub></b> <b>(%)</b>	<b>S/AN</b> <b>(%)</b>	<b><math>\Gamma_{SAN}</math></b> <b>(<math>\mu\text{mol}/ \text{m}^2</math>)</b>
SAN <sub>(3)6</sub>	5	6.2	1.16	24	36,2	72 / 28	0,52
SAN <sub>(3)7</sub>	5	6.5	1.22	24	35,4	72 / 28	0,49

<sup>1)</sup> Anker Silica zu Polymer: (3) = Silica-g-AP3MS-BiB; <sup>2)</sup> „K“ = Konditionen der Reaktion gemäß Tabellen 4.5 (Kapitel 4.3.3);

**Tabelle 5.8:** Ergebnisse der ARGET ATR “grafting from” Polymerisation bei 80°C

<b>Probe<sup>1)</sup></b>	<b>K<sup>2)</sup></b>	<b><math>\bar{M}_n</math></b> <b>(kg/ mol)</b>	<b>PDI</b>	<b>t<sub>r</sub></b> <b>(min)</b>	<b>m<sub>v, Polymer</sub></b> <b>(%)</b>	<b>S/AN</b> <b>(%)</b>	<b><math>\Gamma_{SAN}</math></b> <b>(<math>\mu\text{mol}/ \text{m}^2</math>)</b>
SAN <sub>(3)38</sub>	10	38	1.7	45	58,2	73 / 27	0,13
SAN <sub>(3)20</sub>	11	20	1.6	45	34,8	73 / 27	0,14
SAN <sub>(3)39</sub>	12	39	1.6	60	59,6	73 / 27	0,14
SAN <sub>(3)23</sub>	13	23	1.5	90	36,9	72 / 28	0,13
SAN <sub>(3)27</sub>	13	27	1.5	60	39,6	72 / 28	0,12
SAN <sub>(3)11</sub>	14	11	1.6	45	22,8	71 / 29	0,14

<sup>1)</sup> Anker Silica zu Polymer: (3) = Silica-g-AP3MS-BiB; <sup>2)</sup> „K“ = Konditionen der Reaktion gemäß Tabellen 4.8 (Kapitel 4.3.4);

## 6 Verarbeitungsverhalten der Silica-Nanokomposite

### 6.1 Einführung

Die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel (Kapitel 5) wurden durch Kombination mit den Matrixpolymeren PMMA, SAN, PC und PET-G, gemäß dem in Kapitel 4.4 aufgeführten Verfahren, zu Nanokompositen verarbeitet. Zu diesem Zweck wurden zunächst im Lösungsmittelmischverfahren (Kapitel 4.4.1) Nanokomposite in Form von Platten hergestellt. Die Platten wurden zerkleinert und zwecks Homogenisierung und Herstellung eines spritzgussfähigen Granulats in einem Extruder weiter verarbeitet (Kapitel 4.4.2). Nach der Herstellung eines Granulats wurden Nanokomposite in Form von Zug- und Schlagbiegeprüfkörper (gekerbt und ungekerbt) spritzgegossen (Kapitel 4.4.3). Eine Evaluierung der Extrusionsparameter erfolgte zunächst mit den reinen Thermoplasten. Auf der Basis der gefundenen Parameter (Tabelle 4.8) konnten anschließend die Nanokompositproben extrudiert und granuliert werden. Beim Spritzguss konnte jedoch teilweise beobachtet werden, dass die verwendeten Füllstoffe einen Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten besitzen. Die Ermittlung der Spritzgussparameter ist für die jeweiligen Silica-Nanokomposite nachfolgend aufgeführt worden, die Daten beziehen sich auf die Einstellungswerte für die verwendete Spritzgussmaschine Babyplast 6/16P (Kapitel 4.4.3). Die Parametrierung des Spritzgussprozesses erfolgte iterativ während des Versuchs.

### 6.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 6.2.1 PMMA und SAN basierte Nanokomposite

Zur direkten Formgebung von PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N und 7H) aus der Schmelze empfiehlt der Hersteller Evonik Industries AG die Verwendung einer Werkzeugtemperatur im Bereich von 60 bis 90°C und eine Schmelztemperatur von 220 bis 260°C [133]. Zum gleichen Zweck wird für SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) vom Hersteller BASF SE eine Werkzeugtemperatur im Bereich von 40 bis 80°C und eine Schmelztemperatur von 220 bis 260°C empfohlen [134]. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche konnten die in der Tabelle 6.1 aufgeführten Werte ermittelt werden. Die Verarbeitungsparameter in Tabelle 6.1 lieferten für die reinen



Kunststoffe PMMA und SAN, sowie für die darauf basierten Silica-Nanokomposite, optisch einwandfreie Prüfkörper. Insbesondere bei der Herstellung der PMMA Prüfkörper war eine relativ große Toleranz bei verschiedenen Parametern gegeben. Ein stabiler Spritzgussprozess konnte für Einspritzdrücke von 40 bis 70 bar für die erste Druckstufe und 60 bis 80 bar für die zweite Druckstufe gefunden werden, ein Einfluss auf die Prüfkörperbeschaffenheit war in diesen Druckbereichen nicht erkennbar. Allerdings trat bei Einspritzgeschwindigkeiten von über 60% bei den

**Tabelle 6.1:** Parameter zum Spritzguss von reinen und mit polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln gefüllten PMMA und SAN Standardprüfkörpern der Typen 1 und 1BA

Parameter	Polymethylmethacrylat		Poly(styrol-co-acrylnitril)	
	Typ 1BA (ungefüllt und Komposit)	Typ 1	Typ 1BA (ungefüllt und Komposit)	Typ 1
Dosierweg (mm)	27,0	44,0	28,0	44,2
Kühlzeit (sec)	14,0	20,0	12,0	20,0
Druck 1. Druckstufe (bar)	40 bis 70		45	50
Zeit 1. Druckstufe (sec)	5,0	5,0	3,0	2,0
Druck 2. Druckstufe (bar)	60 bis 80		40	30
Zeit 2. Druckstufe (sec)	1,5	1,5	0,0	0,0
Nachdruck (mm)	1,5	1,5	0,0	0,0
Dekompression (mm)	1,0	1,0	2,0	0,0
Einspritzgeschwindigkeit (%)	35 bis 55	60	75	80
Nachdruckgeschwindigkeit (%)	35 bis 55	60	60	60
Umschaltzeitpunkt Nachdruck (mm)	3,0	3,0	3,5	1,0
<b>Temperaturen (°C)</b>				
H1 / H2 / H3 / H4	230 / 225 / 225 / -		230 / 225 / 215 / -	
Werkzeugtemperatur (°C)	25		25	

Anmerkungen: Typ 1 = Schlagbiegeprobe; Typ 1BA = Zugprobe (siehe Kapitel 4.4);

Schlagbiegeproben (Typ 1) ein Klemmen der Probe im Werkzeug auf. Das hatte zur Folge, dass Prüfkörper durch die Auswerfereinheit oftmals plastisch deformiert und folglich aussortiert werden mussten. Das Temperaturprofil in der Plastifizier- und Spritzeinheit betrug in Richtung zur Düsenöffnung bei PMMA (ungefüllt/ Komposit) 230 bis 225°C und bei SAN (ungefüllt/ Komposit) 230 bis 215°C. Eine zusätzliche Beheizung direkt an der Düsenöffnung (H4 = „-“) erfolgte nicht. Des Weiteren waren die gewählten Schmelztemperaturen (PMMA und SAN ungefüllte wie Kompositproben) im Vergleich zu den Herstellerempfehlungen in einem unteren Bereich. Die Wahl dieser Temperaturprofile erfolgte hauptsächlich aus Rücksichtnahme vor Materialverlusten, da bei höheren Temperaturen ein stärkerer, permanenter Materialaustritt aus der Düse auch bei zurückgefahrener Spritzeinheit registriert werden konnte.

### 6.2.2 PC basierte Nanokomposite

Für den Spritzgussprozess mit Polycarbonat (Makrolon<sup>®</sup>, Bayer MaterialScience AG) sind Werkzeugtemperaturen von 80 bis 100°C und Schmelztemperaturen von 280 bis 320°C als Anhaltswerte veröffentlicht [134]. Unter Berücksichtigung der mittels TGA beobachteten Zersetzungsprozesse von SAN und PMMA (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3) wurde versucht, die Verarbeitung von PC (ungefüllt und Komposit) mit möglichst niedrigen Temperaturen durchzuführen. Die in Tabelle 6.2 aufgeführten Parameter zur Herstellung ungefüllter PC-Prüfkörper führte mit einem Temperaturprofil in der Plastifizier- und Spritzeinheit in Richtung Düsenöffnung von 275 bis 270°C (ohne zusätzliche Beheizung des Düsenaustritts) zu einem stabilen Prozess und einer guten Beschaffenheit der Prüfkörper. Ein Materialwechsel von ungefülltem zu gefülltem Polycarbonat unter gleichen Verarbeitungsbedingungen lieferte Probekörper mit einer intensiven, bräunlichen Verfärbung. Die Verfärbung der Prüfkörper ist grundsätzlich auf Rückstände des aus der ATRP stammenden Kupferkatalysators zurückzuführen und wird in Kapitel 7.2.2 fortführend diskutiert. Während der Prozessführung wurde durch eine Herabsetzung der Verarbeitungstemperatur auf 245°C (Tabelle 6.2), eine deutliche Abnahme der Verfärbung der spritzgegossenen Prüfkörper erreicht. Allerdings führte die Reduzierung des Temperaturprofils auch dazu, dass der Siegelpunkt herabgesetzt wurde, so dass ein komplettes Füllen der Werkzeugkavität zunächst nicht mehr gewährleistet werden konnte [135]. Der Einspritzdruck hatte in 1. und 2. Stufe mit

**Tabelle 6.2:** Parameter zum Spritzguss von reinen und mit polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln gefüllten PC Standardprüfkörpern der Typen 1 und 1BA

Parameter	Polycarbonat			
	Typ 1BA (ungefüllt)	Typ 1	Typ 1BA (Komposit)	Typ 1
Dosierweg (mm)	26,4 – 27,4	43,5 – 44,0	26,5 – 27,6	43,5 – 44,0
Kühlzeit (sec)	8,0	18,0	8,0	16,0
Druck 1. Druckstufe (bar)	130	130	130	130
Zeit 1. Druckstufe (sec)	1,0	1,0	1,0	1,0
Druck 2. Druckstufe (bar)	130	130	130	130
Zeit 2. Druckstufe (sec)	2,0	3,0	2,0	1,5
Nachdruck (mm)	1,5	5,0	2,0	0,5
Dekompression (mm)	1,5	1,0 – 1,5	0,0	0,0
Einspritzgeschwindigkeit (%)	35	30	65 – 75	85 – 95
Nachdruckgeschwindigkeit (%)	90	100	100	100
Umschaltpunkt Nachdruck (mm)	13,0	25,0	13,0	25,0 – 27,5
<b>Temperaturen (°C)</b>				
H1 / H2 / H3 / H4	275 / 270 / 270 / -		245 / 245 / 245 / -	
Werkzeugtemperatur (°C)	90		90	

Anmerkungen: Typ 1 = Schlagbiegeprobe; Typ 1BA = Zugprobe (siehe Kapitel 4.4);

130 bar bereits den Maximalwert der Babyplast 6/16P Spritzgussmaschine erreicht. Ebenso war die Temperatur des Werkzeugs mit 90°C bei ihrem Maximalwert. Das vollständige Füllen der Kavität konnte nur durch eine Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit gewährleistet werden. Die Einspritzgeschwindigkeiten mussten für den Prüfkörpertyp 1BA von 35% auf 65 bis 75% und für den Prüfkörpertyp 1 von 30% auf 85 bis 95% gesteigert werden, um eine gute Beschaffenheit der Prüfkörper erzielen zu können.

### 6.2.3 PET-G basierte Nanokomposite

Für das Spritzgussverfahren mit Eastar™ Copolyester Produkten empfiehlt der Hersteller (Eastman Chemical Company) den Einsatz von Temperaturen für das Werkzeug von 15 bis 40°C und die Schmelze von 250 bis 270°C [133]. Es konnten ungefüllte PET-G Prüfkörper mit guter Beschaffenheit mit einem Temperaturprofil in der Plastifizier- und Spritzeinheit in Richtung Düsenöffnung von 235 bis 240°C (ohne zusätzliche Beheizung des Düsenaustritts) spritzgegossen werden. Das ungefüllte PET-G zeigte bei der Verarbeitung im zuvor genannten Temperaturprofil einen relativ

**Tabelle 6.3:** Parameter zum Spritzguss von reinen und mit polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln gefüllten PET-G Standardprüfkörpern der Typen 1 und 1BA

Parameter	Polyethylenterephthalat-G			
	Typ 1BA (ungefüllt)	Typ 1	Typ 1BA (Komposit)	Typ 1
Dosierweg (mm)	27,0	44,0	26,5	44,0
Kühlzeit (sec)	8,0	18,0	8,0	18,0
Druck 1. Druckstufe (bar)	60	60	60	60
Zeit 1. Druckstufe (sec)	10,0	4,0	10,0	4,0
Druck 2. Druckstufe (bar)	80	100	60	100
Zeit 2. Druckstufe (sec)	1,0	2,0	1,0	2,0
Nachdruck (mm)	0,5	1,5	0,5	1,5
Dekompression (mm)	1,0	1,0	1,0	1,0
Einspritzgeschwindigkeit (%)	100	50	45 – 55	50
Nachdruckgeschwindigkeit (%)	100	80	45 – 55	80
Umschaltpunkt Nachdruck (mm)	1,0	25,0	1,0	25,0
<b>Temperaturen (°C)</b>				
H1 / H2 / H3 / H4	240 / 240 / 235 / -		225 / 225 / 220 / -	
Werkzeugtemperatur (°C)	30		30	

Anmerkungen: Typ 1 = Schlagbiegeprobe; Typ 1BA = Zugprobe (siehe Kapitel 4.4);

starken, permanenten Materialaustritt aus der Spritzgußdüse, der insbesondere bei zurückgefahrener Spritzeinheit wahrgenommen werden konnte. Eine Produktion von ungefüllten Prüfkörpern konnte mit den in Tabelle 6.3 aufgeführten Parametern gewährleistet werden. Nach einem Materialwechsel von ungefülltem zu gefülltem PET-G unter gleichen Verarbeitungsbedingungen war eine sichtbare Zunahme des Materialverlustes (Auslaufen an der Düsenöffnung) zu erkennen. Den Beobachtungen entsprechend entstand der Eindruck, dass die SAN-modifizierte Silica-Nanopartikel einen Einfluß auf das Fließverhalten von PET-G besitzen. Als Maßnahme gegen den prozessbedingten Materialverlust wurde das Temperaturprofil auf 225 bis 220°C herabgesetzt (Tabelle 6.3), was aber nur zu einer moderaten Reduktion des Materialaustritts an der Düsenöffnung führte. Des Weiteren musste beim Prüfkörpertyp 1BA die Einspritz- und Nachdruckgeschwindigkeit auf jeweils 45 bis 55% herabgesetzt werden, da oberhalb von 55% (ungefüllte PET-G Typ 1BA (Zugstab)) überstehende Spritzhäute auftraten. Dieses Problem war beim Prüfkörper Typ 1 (Schlagbiegeprobe) nicht zu erkennen. Die in Tabelle 6.3 aufgeführten Parameter lieferten zwar eine ausreichende Anzahl prüfbarer Probekörper, allerdings konnte bei den Kompositproben kein dauerhaft-stabiler Produktionsprozess erreicht werden. Obwohl Abschnittsweise mit konstanten Parameter verfahren wurde, traten Fluktuationen im Prozess auf. Diese Änderungen hatten zur Folge, dass Prüfkörper zeitweise in guter Beschaffenheit, teils überspritzt (Spritzhäute oder Klemmen der Probe im Werkzeug) oder unvollständig gefüllt, produziert wurden.

## 7 Eigenschaften der Silica-Nanokomposite

### 7.1 Einführung

Der Einfluss der polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf die Eigenschaften der Matrixpolymere PC, PET-G, SAN und PMMA wurde mit verschiedenen Methoden überprüft (Kapitel 4.5). Zu Beginn dieses Kapitels werden die Ergebnisse einer Mischbarkeitsprognose für die Blendsysteme PC/ SAN und PET/ SAN Blendsysteme anhand der ermittelten Wechselwirkungsparameter  $\chi$  (Kapitel 4.2 und 7.2.1) dargelegt und diskutiert. Diese Ergebnisse boten eine erste Einschätzung zur Kompatibilität von polymerfunktionalisierten (SAN) Silica-Nanopartikeln mit den Matrixpolymeren PC und PET-G. Weiterhin war es möglich, die erstellte Mischbarkeitsprognose mit den morphologischen Eigenschaften hergestellter PET-G- und PC-Nanokomposite abzugleichen. Durch diesen Abgleich konnten Rückschlüsse auf erzielte Partikelverteilungen gezogen werden (Kapitel 7.2.8).

Des Weiteren wurden die nach dem Herstellungsprozess der Silica-Nanokomposite (Kapitel 4.4 und 6) teils unterschiedlich zu beobachtenden Erscheinungsbilder von Nanokomposit-Prüfkörpern aufgeführt und erläutert (Kapitel 7.2.2). Die Art der Beobachtungen veranlasste einen Degradationstest durchzuführen. Mit dem Degradationstest war es möglich, einen eventuell herstellungsbedingten Abbau von Matrixpolymerketten auszuschließen (Kapitel 4.5.10 und 7.2.3).

Einen Einfluss von polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf die thermischen Eigenschaften (Glasübergangstemperaturen) der verwendeten Matrixpolymere wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie DDK getestet (Kapitel 4.5.6 und 7.2.4). Des Weiteren wurden mit mechanischen Prüfungen die Schlageigenschaften nach Charpy, die Zug- und tribologischen Eigenschaften der hergestellten Silica-Nanokomposite charakterisiert (Kapitel 4.5.7 bis 4.5.9). Hier ist anzumerken, dass anhand der Art der durchgeführten tribologischen Prüfung (Kapitel 4.5.9) auch Ergebnisse zur Kriechdeformation von Silica-Nanokompositen gewonnen werden konnten (Kapitel 7.2.7).

## 7.2 Ergebnisse und Diskussion

### 7.2.1 Mischbarkeitsprognose von PC/ SAN und PET/ SAN durch Ermittlung des $\chi$ -Parameters

Zur Mischbarkeitsprognose von PC/ SAN und PET/ SAN wurden in einem ersten Schritt die molaren Gruppenanziehungskonstanten für eine Wiederholungseinheit des jeweils beteiligten Polymers gemäß den Werten von *Hoy* [111] addiert. Die Berechnung der molaren Gruppenanziehungskonstanten des Copolymers SAN wurde in Anlehnung an *Krause* [109] separat für eine Styrol- und Acrylnitril-Wiederholungseinheit durchgeführt. Durch Einsetzen der berechneten Werte für die molaren Gruppenanziehungskonstanten in Gleichung Gl. 4 konnten die in Tabelle 7.1 aufgeführten Löslichkeitsparameter  $\delta_L$  ermittelt werden. Die hier berechneten Werte für die einzelnen Löslichkeitsparameter  $\delta_L$  sind in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur. *Krause* [109] gibt auf der Basis der hier verwendeten Berechnungsmethode für Polystyrol den Wert  $\delta_L = 9,0$  und für Polyacrylnitril den Wert  $\delta_L = 12,7$  jeweils in  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  an. Vergleichbare Daten werden von *Kressler et al.* [103] berichtet, es sind für Polymethylmetacrylat  $\delta_L = 9,3$ , Polystyrol  $\delta_L = 9,1$  und Polyacrylnitril  $\delta_L = 13,0$  in  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  aufgeführt worden. Ein Vergleich mit experimentell bestimmten Daten liefert erwartungsgemäß (Kapitel 4.2) größere Abweichungen. So gibt *van Krevelen* [108] für verschiedene Polymere ganze Wertebereiche an. Beispielsweise ist für Polyacrylnitril ein Wertebereich für  $\delta_L$  von 25,5 bis 31,5 in  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  angegeben, den der hier berechnete Wert von  $\delta_L = 26,5$   $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  jedoch einschließt. Weiterhin konnten für Polycarbonat der Wert  $\delta_L = 19,7$   $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  und für Polyethylenterephthalat der Wertebereich  $\delta_L = 20$  bis 22  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$  gefunden werden [108]. Somit weichen die hier berechneten Löslichkeitsparameter

**Tabelle 7.1:** Berechnete molare Gruppenanziehungskonstanten und Löslichkeitsparameter

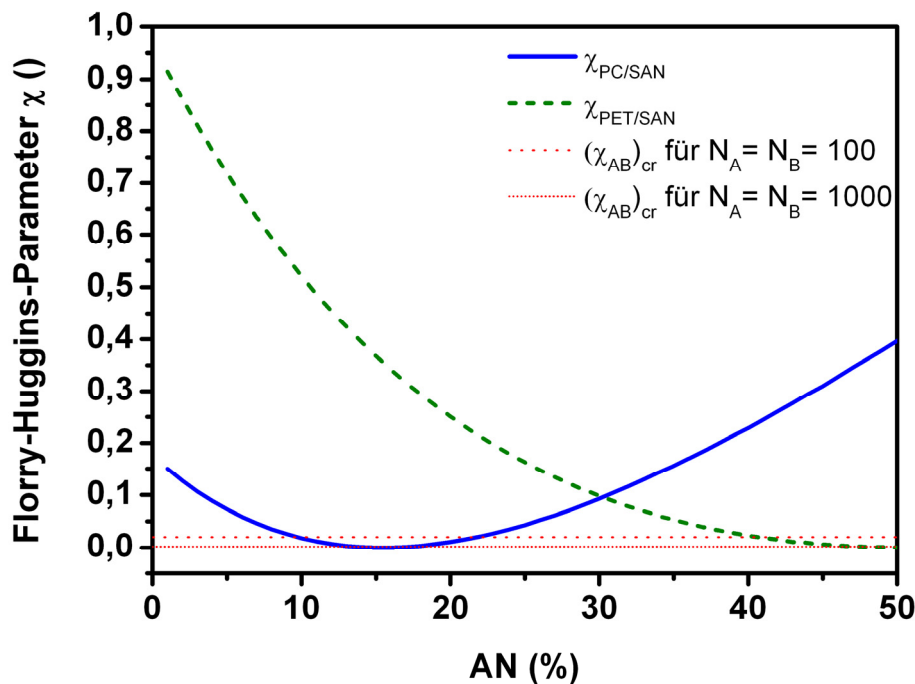
	PC	PET	PMMA	PS	PAN
$\sum F_i ((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol})$	2131,4	1598,8	785,7	897,8	572,1
$\delta_L ((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$	10,1	11,7	9,3	9,0	12,9
$\delta_L ((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$	20,6	23,8	19,1	18,5	26,5

für Polycarbonat und Polyethylenterephthalat nur moderat von den experimentellen Daten aus der Literatur ab.

Die berechneten Löslichkeitsparameter (Tabelle 7.1) wurden in einem nächsten Schritt dazu verwendet, die segmentalen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  zu bestimmen. Durch Einsetzen in Gleichung Gl. 5 wurden für die segmentalen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  im Falle einer PC/ SAN Mischung für  $\chi_{12} = 0,17$ ,  $\chi_{13} = 1,4$ ,  $\chi_{23} = 2,5$  und einer PET/ SAN Mischung für  $\chi_{12} = 0,97$ ,  $\chi_{13} = 0,24$ ,  $\chi_{23} = 2,2$ , berechnet. Die segmentalen Wechselwirkungsparameter wurden nachfolgend in Gleichung Gl. 6 eingesetzt, womit in Abhängigkeit vom Acrylnitril-Anteil die binären Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  der Mischungen PC/ SAN und PET/ SAN bestimmt werden konnten. Das Ergebnis ist in grafischer Auswertung in Abbildung 7.1 aufgeführt. Der Abbildung 7.1 kann ebenfalls der kritische Wechselwirkungsparameter  $(\chi_{AB})_{cr}$  für die Situationen, dass die Polymerisationsgrade der beiden Polymere des Blendsystems  $N_A = N_B = 100$  oder  $1000$  sind, entnommen werden. Im Fall  $N_A = N_B = 100$  beträgt  $(\chi_{AB})_{cr} = 0,02$  und folglich bei  $N_A = N_B = 1000$  ergibt sich für  $(\chi_{AB})_{cr} = 0,002$  [109]. Gemäß den hier erfolgten Berechnungen und festgelegten Bedingungen wäre eine Kompatibilität für ein PC/ SAN Blendsystem zu erwarten, wenn der Acrylnitril-Anteil im Copolymer SAN ungefähr 10 bis 20% (Massenanteil) beträgt. Im Vergleich dazu ist eine Kompatibilität für ein PET/ SAN Blendsystem gegeben, wenn der Acrylnitril-Anteil im Copolymer SAN oberhalb von 40% (Massenanteil) liegt. In den aufgeführten Fällen tritt für den berechneten binären Wechselwirkungsparameter die Situation  $\chi_{AB} < (\chi_{AB})_{cr}$  ein.

Aus Gleichung Gl. 4 wird deutlich, dass der Löslichkeitsparameter  $\delta_L$  von der Dichte  $\rho_P$  beeinflusst wird, die wiederum von der Temperatur abhängt. Die Temperatur fließt ebenso in Gleichung Gl. 5 zur Bestimmung des segmentalen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  ein. Die durchgeführten Berechnungen erfolgten für eine erste Prognose mit der Bedingung  $T = 298,15$  K (Kapitel 4.2). Üblicherweise wird die Mischung von polymeren Komponenten unter thermisch-mechanischem Einfluss durchgeführt, wie auch in dieser Arbeit zur Herstellung der Silica-Nanokomposite (Kapitel 4.4) verfahren wurde. *Kammer et al.* [102] und *Kressler et al.* [103] zeigten experimentell für das Blendsystem PMMA/ SAN, dass oberhalb einer kritischen





**Abbildung 7.1:** Der Wechselwirkungsparameter  $\chi$  für die Polymermischungen PC/SAN und PET/SAN in Abhängigkeit vom Acrylnitril-Anteil im Copolymer SAN bei einer Temperatur von  $T = 298,15$  K.

Temperatur (LCST, Lower Critical Solution Temperature) eine Phasenseparation möglich ist.

Die in diesem Kapitel aufgeführte Prognose veranschaulicht für PC/SAN- und PET/SAN-Mischungen mit jeweils freien Polymerketten, dass bei Raumtemperatur attraktive Wechselwirkungen auftreten können. Es wird deutlich, dass neben der Temperatur und dem Molekulargewicht der Mischungskomponenten auch die Zusammensetzung des Copolymers SAN (Abbildung 7.1) zu berücksichtigen ist. Das Ergebnis der Mischungsprognose lässt in erster Annahme den Rückschluss zu, dass durch eine Modifikation von Silica-Nanopartikeln mit SAN die Kompatibilität gegenüber den Matrixpolymeren PC und PET-G erhöht werden kann. Jedoch ist im vorliegenden Fall zu bedenken, dass die SAN-Copolymerketten auf den sphärischen Silica-Nanopartikeln kovalent-gebunden vorliegen. Somit liegt eine Einschränkung der Bewegungsmöglichkeit der „Graft“-Polymerketten vor, die in der Kalkulation des Wechselwirkungsparameters nicht berücksichtigt werden konnte. Die Kompatibilität der eingesetzten Hybridfüllstoffpartikel zur jeweils eingesetzten Polymermatrix kann

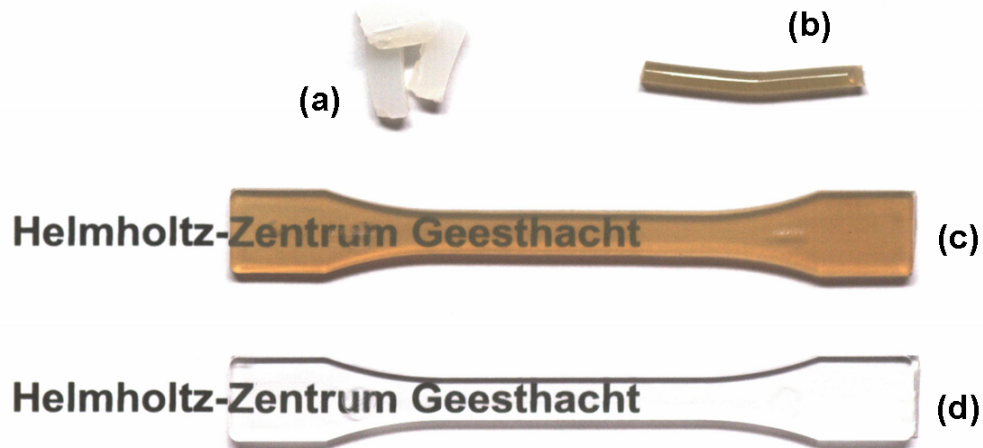
zusätzlich durch Faktoren wie die Kettenlänge der „Graft“-Polymere, die Dichte der gepfropften Polymerketten auf den Partikeln und dem Molekulargewichtsverhältnis von „Graft“- zu Matrixpolymer beeinflusst werden. Je nach Bedingung und Zustand können unterschiedlich starke Wechselwirkungen und Interpenetration von „Graft“- zu Matrixpolymer auftreten („wet brush“ gegenüber „dry brush“) [136]. Eine Separation von Partikel und Matrix ist auch dann möglich, wenn „Graft“- und Matrixpolymer in reinem Zustand mischbar wären, dieser Effekt wird beispielsweise durch das Modell der Entmischung durch Verarmung beschrieben (engl. „depletion demixing“) [4]. Die Komplexität der vorliegenden Mischungssysteme macht eine präzisere Prognose kaum möglich, so dass diese Diskussion der Mischbarkeit im Kapitel 7.2.8 anhand experimenteller Ergebnisse erneut aufgegriffen werden soll.

## 7.2.2 Optisches Erscheinungsbild der Silica-Nanokomposite

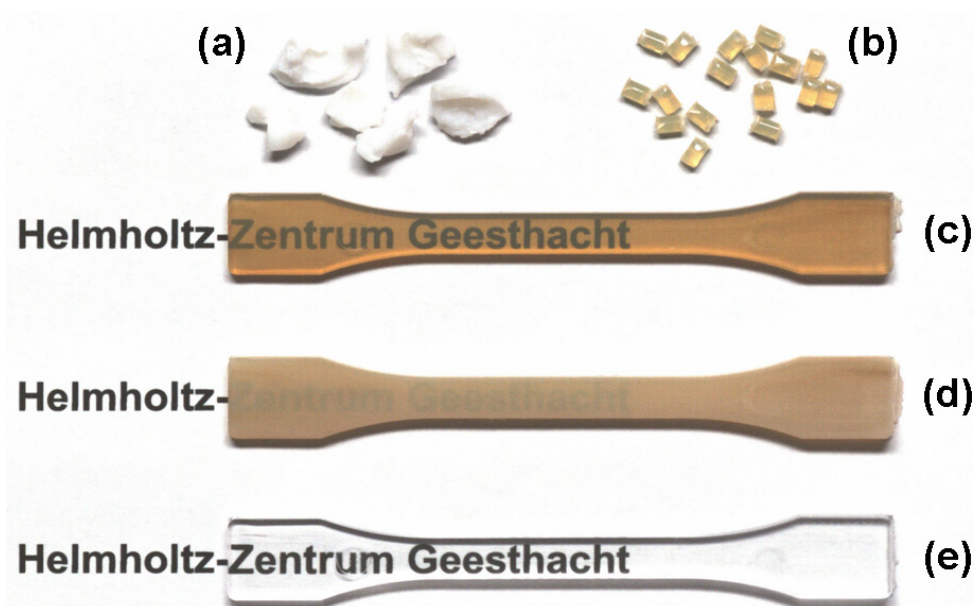
Im Rahmen der Herstellung von reinen und mit Nanopartikeln gefüllten Probekörpern (Kapitel 4.4) konnten Unterschiede im optischen Erscheinungsbild der jeweiligen Materialtypen beobachtet werden. Die nachfolgenden fotografischen Abbildungen 7.2



**Abbildung 7.2:** (a – c) PMMA (Plexiglas<sup>®</sup>) Prüfkörper Typ 1BA mit 2% Silica-Nanopartikeln PMMA-modifiziert: (a) mittels „klassischer“ ATRP, (b) mittels ARGET ATRP, (c) mittels „klassischer“ ATRP und Partikelbehandlung mit HCl-Ethanol (gemäß Kapitel 4.3.5). (d) Prüfkörper Typ 1BA aus reinem Plexiglas<sup>®</sup>.



**Abbildung 7.3:** (a – c) PET-G (Eastar™ 6763) mit 2% Silica-Nanopartikeln SAN-modifiziert mittels „klassischer“ ATRP und Partikelbehandlung mit HCl-Ethanol (gemäß Kapitel 4.3.5): (a) nach dem Lösungsmittelmischen, (b) nach der Extrusion, (c) nach dem Spritzguss (Probekörpertyp 1BA). (d) Reines Eastar™ 6763 als Probekörpertyp 1BA.



**Abbildung 7.4:** (a – d) PC (Makrolon® 3105) mit 2% Silica-Nanopartikeln polymer-modifiziert mittels „klassischer“ ATRP und Partikelbehandlung mit HCl-Ethanol (gemäß Kapitel 4.3.5): (a) nach dem Lösungsmittelmischen<sup>1)</sup>, (b) nach der Extrusion<sup>1)</sup>, (c) nach dem Spritzguss (Probekörpertyp 1BA)<sup>1)</sup>, (d) nach dem Spritzguss (Probekörpertyp 1BA)<sup>2)</sup>. (e) Reines Makrolon® 3105 als Probekörpertyp 1BA.

Anmerkung: Füllstoffpartikel sind <sup>1)</sup> SAN-modifiziert oder <sup>2)</sup> PMMA-modifiziert;



**Abbildung 7.5:** (a, b) SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) als Prüfkörpertyp 1BA:  
 (a) mit 2% Silica-Nanopartikeln SAN-modifiziert („klassischer“ ATRP) und  
 Partikelbehandlung mit HCl-Ethanol (Kapitel 4.3.5), (b) ohne Füllstoff.

bis 7.5 zeigen die verwendeten reinen und gefüllten Matrixpolymere, wie PMMA, PET-G, PC und SAN in Form der hergestellten Standardprüfkörper. Teilweise sind auch Zwischenprodukte der Nanokomposite als Granulate abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass in jeder der Abbildungen 7.2 bis 7.5 mindestens eine Nanokompositprobe aufgeführt ist, die ein gelbes oder gelb-braunes Erscheinungsbild aufweist. Diese Verfärbungen können auf eine Kontamination der Silica-Nanopartikel [90], deren „Graft“-Polymere [90, 137] und letztendlich auch der Nanokomposite mit dem verwendeten Kupferkatalysator ( $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ) aus den ATR-Polymerisationen zurückgeführt werden. Die Art der Verfärbung ist einer Oxidationsreaktion des Kupfers zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  zuzuordnen, die durch den Einfluss der hohen Temperaturen im Extrusions- und Spritzgussprozess stark beschleunigt abläuft [138]. Mithilfe rheologischer Messungen konnte gezeigt werden, dass die entstandenen Verfärbungen nicht auf eine Degradation von Polymeren zurückzuführen sind (Kapitel 7.2.3).

In den Abbildungen 7.2 bis 7.5 sind auch Prüfkörper aufgeführt, bei denen eine Reduzierung oder gar Vermeidung von Verfärbungen durch den Kupferkatalysator erzielt werden konnte. Zunächst ist zu erwähnen, dass alle Silica-Nanopartikel nach der Polymerfunktionalisierung (Kapitel 4.3.3 und 4.3.4) in einem polaren Lösungsmittel Ethanol gefällt und abfiltriert (einschließlich Nachspülen mit frischem Ethanol) wurden. Es ist bekannt, dass der verwendete Kupferkatalysator eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol aufweist [90]. Die Verfärbungen bei hergestellten PMMA-Nanokompositen zeigen jedoch, dass trotz Reinigung der Silica-Nanopartikel nach der „klassischen“ ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA (Kapitel 4.3.3) mit Ethanol, das Produkt nicht ausreichend dekontaminiert werden

konnte (Abbildung 7.2 (a)). Mithilfe einer Reduzierung der Einsatzmenge des Kupferkatalysators (Verwendung der ARGET „grafting from“ ATRP (Kapitel 4.3.4)) wurde bei PMMA-Nanokompositen die Verfärbungen nahezu vollständig vermieden (Abbildung 7.2 (b)). Ein vergleichbares Resultat konnte auch erzielt werden (bei „klassischer“ ATR „grafting from“ Polymerisation von PMMA), indem die Füllstoffpartikel mit einer Ethanol-HCl Lösung (Kapitel 4.3.5) behandelt wurden (Abbildung 7.2 (c)). Die resultierenden Proben zeigten dem Augenschein nach keine oder nur sehr geringfügige Tendenzen zur Verfärbung.

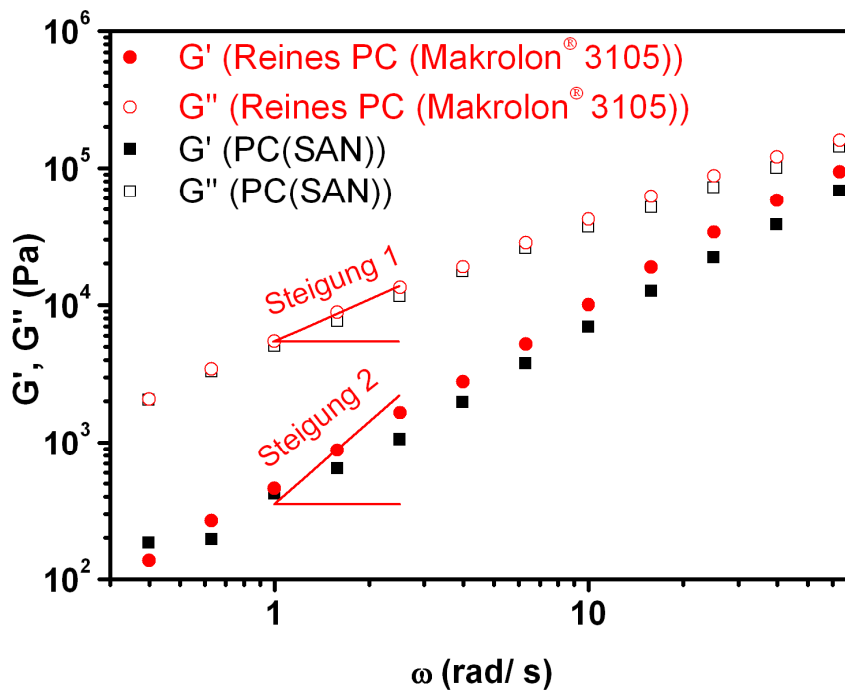
Eine andere Beobachtung wurde für den Fall von SAN-modifizierten Partikeln und den damit entstandenen Nanokompositen gemacht. Somit konnte mit einer Ethanol-HCl Nachbehandlung von SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln nicht der gleiche Dekontaminationseffekt wie bei PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln erzielt werden. Bei Nanokompositen, mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikel als Füllstoff, konnte in keinem Fall eine gelbe oder gelb-braune Verfärbung vermieden werden (Abbildungen 7.3 (c), 7.4 (c) und 7.5 (a)). Ein wesentlicher Grund hierfür basiert voraussichtlich auf dem unterschiedlichen Verhalten von PMMA und SAN gegenüber alkoholischen Lösungsmitteln. Alkoholische Lösungsmittel in Konzentrationen > 10% besitzen eine lösende oder quellende Wirkung auf PMMA. Im Vergleich hierzu ist SAN sowohl gegenüber polaren Lösungsmitteln wie Ethanol, als auch gegenüber verdünnten Säuren beständig [114]. Ein effektives Auslösen von Kupferrückständen konnte mit den verwendeten Methoden bei SAN-modifizierten Silica-Nanopartikeln nicht erzielt werden. Zur Fortführung der hier verwendeten Methode wäre ein Lösungsmittel oder -gemisch zu verwenden, welches eine anlösende oder quellende Wirkung auf SAN und eine gut lösende Wirkung auf Kupfer besitzt. Lösungsmittel mit starker Lösungseigenschaft gegenüber SAN könnten sich allerdings als problematisch erweisen wenn, wie in dieser Arbeit erfolgt, die Filtration als Trennungsmethode verwendet würde. Eine weitere Alternative bestünde in dem Versuch, die Menge des eingesetzten Kupferkatalysators für die ARGET ATR „grafting from“ Polymerisation, weiter herabzusenken.

Die Kombination aus Polycarbonat als Matrixpolymer und PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikeln führte, im Gegensatz zu allen anderen hergestellten Komposit-Probekörpern, zu Nanokompositen mit opaken Eigenschaften (Abbildung 7.4 (d)).

Probekörperanalysen mittels TEM (Kapitel 7.2.8) belegen adäquate Verteilungen von PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikeln in der Polycarbonatmatrix. Daraus folgend beruht die auftretende Opazität nicht auf der Agglomeration von Silica-Nanopartikeln. Als weitere Ursache einer Opazität können Unterschiede in den Brechungsindices zwischen Matrix- und „Graft“-Polymeren angeführt werden. In Korrelation zum optischen Erscheinungsbild von Polycarbonat, gefüllt mit SAN-modifizierten (Abbildung 7.4 (c)) und PMMA-modifizierten (Abbildung 7.4 (d)) Silica-Nanopartikeln stehen die jeweiligen Differenzen der Brechungsindices. Die Differenz zwischen dem Brechungsindex von PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105)  $n_{D, PC} = 1,586$  [139] und SAN  $n_{D, SAN} = 1,575$  [140] ist deutlich geringer als der zwischen PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PMMA  $n_{D, PMMA} = 1,491$  [140].

### 7.2.3 Degradationstest mittels rheologischer Prüfung

In dieser Arbeit sind rheologische Versuche (Kapitel 4.5.10) mit einer PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und einer darauf basierenden Silica-Nanokompositprobe durchgeführt worden. Der Anlass dieser Prüfung basiert auf den in Kapitel 7.2.2 zu beobachtenden Verfärbungen einiger Silica-Nanokomposite. Es konnte bereits gezeigt werden, dass diese Art der Verfärbungen grundsätzlich auf die Oxidation von Rückständen des Kupferkatalysators zurückzuführen sind (Kapitel 7.2.2). Ergänzend kann anhand der Ergebnisse der rheologischen Prüfung (Abbildung 7.6) eine größere Degradation von Polymerketten ausgeschlossen werden. Die Abbildung 7.6 zeigt den Speichermodul  $G'$  und den Verlustmodul  $G''$  einer reinen PC- und einer PC-Silica-Nanokompositprobe als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  bei einer Prüftemperatur von 240°C und einer Scheramplitude von  $\gamma_0 = 10\%$ . Es ist zu erkennen, dass sowohl der Speichermodul  $G'$  als auch der Verlustmodul  $G''$  der jeweiligen Probe in dem geprüften Kreisfrequenzbereich von 0,03 bis 80 rad/ s identische Werte annehmen. Es ist bekannt, dass die Schernullviskosität  $\eta_0$  einerseits dem Quotienten aus Verlustmodul  $G''$  und Kreisfrequenz  $\omega$  (siehe Gleichung Gl. 14) entspricht und andererseits proportional zum exponentiellen Molekulargewicht ist (siehe Gleichung Gl. 15). Folglich kann ausgesagt werden, dass bei der Herstellung des Silica-Nanokomposits kein erkennbarer Molekulargewichtsabbau stattgefunden hat.



**Abbildung 7.6:** Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit der Kreisfrequenz  $\omega$  einer reinen PC (Makrolon 3105) und einer mit SAN funktionalisierten Silica-Nanopartikel modifizierten Probe (PC(SAN)) bei einer Prüftemperatur von  $240^\circ\text{C}$  und einer Scheramplitude  $\gamma_0 = 10\%$ .

#### 7.2.4 DDK (DSC) Analyse der Silica-Nanokomposite

Die thermische Analyse von Silica-Nanokompositen erfolgte mittels dynamischer Differenzkalorimetrie DDK (engl. DSC) (Kapitel 4.5.3). Ein möglicher Einfluss der funktionalisierten Silica-Nanopartikel auf die Glasübergangstemperatur stand hierbei im Focus der DDK-Analysen. Veränderungen der Glasübergangstemperatur ermöglichen, erste Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Füllstoffpartikeln und deren Einflüsse auf die Mobilität von Matrixpolymerketten zu ziehen [1]. Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  wurden als aussagekräftige Größe in der Form von Mittelpunktstemperaturen (in der Literatur auch als  $T_{mg}$  abgekürzt) bestimmt [120]. Die Ergebnisse aller ermittelten Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sind in den Tabellen 7.2 bis 7.5 aufgeführt.

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen von reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) und PMMA basierten Silica-Nanokomposite sind der Tabelle 7.2 zu entnehmen. Proben,

**Tabelle 7.2:** Glasübergangstemperatur von reinem PMMA (Plexiglas® 6N) und PMMA basierten Silica-Nanokompositen

Probe <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2)</sup> (°C)
PMMA <sub>6N</sub>	97,6
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)30</sub> )	96,6
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)55</sub> )	98,5
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)33</sub> )	95,9
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)43</sub> )	97,2
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)56</sub> )	97,6
PMMA <sub>6N</sub> (SAN <sub>(3)20</sub> )	104,7

<sup>1)</sup> PMMA<sub>6N</sub> = Plexiglas® 6N; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.4, 5.5 und 5.8; <sup>2)</sup> T<sub>g</sub> – Auswertung als Mittelpunktstemperatur T<sub>mg</sub> (halbe Stufenhöhe) im zweiten Aufheizvorgang;

**Tabelle 7.3:** Glasübergangstemperatur von reinem SAN (Luran® 358N) und einem SAN basierten Silica-Nanokomposit

Probe <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2)</sup> (°C)
SAN	107,1
SAN(SAN <sub>(3)6</sub> )	104,1

<sup>1)</sup> SAN = Luran® 358N; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabelle 5.7; <sup>2)</sup> T<sub>g</sub> – Auswertung als Mittelpunktstemperatur T<sub>mg</sub> (halbe Stufenhöhe) im zweiten Aufheizvorgang;

bei denen die Silicafüllstoffpartikel mit PMMA modifiziert wurden, weisen nur moderate Veränderungen der Glasübergangstemperatur auf. Die Glasübergangstemperaturen der PMMA-Nanokomposite weichen um 1 bis 2°C von der Glasübergangstemperatur des ungefüllten PMMA (Plexiglas® 6N) ab. Bei der Probe PMMA<sub>6N</sub>(SAN<sub>(3)20</sub>) wurden mit SAN-funktionalisierte Füllstoffpartikel verwendet. Auffallend bei dieser Probe ist ein deutlicher Anstieg der Glasübergangstemperatur von 7,1°C relativ zur ungefüllten PMMA (Plexiglas® 6N) Probe, der auf eine Abnahme der Mobilität der Matrixpolymere durch den Füllstoff zurückgeführt wird [1]. In Tabelle 7.3 sind die Glasübergangstemperaturen von reinem SAN (Luran® 358N) und einer



Silica-Nanokompositprobe, deren Füllstoffpartikel mit SAN-funktionalisiert wurde, aufgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Proben zeigt eine moderate Abnahme der Glasübergangstemperatur der gefüllten Probe SAN(SAN<sub>(3)6</sub>) von 3°C und lässt somit auf eine geringe Mobilitätszunahme der Matrixpolymere schließen.

Die Glasübergangstemperaturen von PC (Makrolon® 3105) und PC basierten Silica-Nanokompositen sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Bei allen PC-Nanokompositproben ist eine Abnahme der Glasübergangstemperatur relativ zur ungefüllten PC (Makrolon® 3105) Probe erkennbar. Den relativ größten Abfall von 5,6°C der Glasübergangstemperatur weist die Probe PC(SAN<sub>(3)6</sub>) mit dem niedrigsten „Graft“-Molekulargewicht (6,2 kg/ mol) von SAN auf. Eine eindeutige Abhängigkeit zwischen den Glasübergangstemperaturen und den Molekulargewichten der SAN-Oberflächenpolymere ist jedoch nicht zu erkennen. Einen guten Erklärungsansatz liefern im vorliegenden Fall Ergebnisse von Untersuchungen zum PC/SAN-Mischungssystem. *Kolarik et al.* [141] zeigten, dass mit einer Zugabe von SAN zu PC, analog auch eine Annäherung der Glasübergangstemperaturen von denen des PC hin zu denen des reinen SAN stattfindet. Eine Abnahme der Glasübergangstemperaturen ist somit nicht ausschließlich auf einen Einfluss der Silica-Nanopartikel, sondern auch auf die SAN-Ketten an der Silicaoberfläche zurückzuführen. Weiterhin ist eine geringe Abnahme der Glasübergangstemperatur von 1,3°C für die Probe PC(PMMA<sub>(3)37</sub>) gemessen worden. Diese Veränderung des T<sub>g</sub>-Wertes ist zwar sehr gering, dennoch sollen an dieser Stelle auf die Ergebnisse von *Magida* [142] hingewiesen werden. Es wurde berichtet, dass die Glasübergänge von PC/ PMMA Polymermischungen in den Grenzen der Glasübergangstemperaturen der Einzelkomponenten stattfinden [142]. Folglich wird mit der Wahl von PMMA oder SAN als „Graft“-Polymer in Kombination mit PC als Matrixpolymer ein Absinken von T<sub>g</sub> unter den entsprechenden Wert von reinem PC begünstigt.

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen T<sub>g</sub> von PET-G und PET-G basierten Silica-Nanokompositen sind in Tabelle 7.5 aufgelistet. Vorab ist anzumerken, dass für reines PET-G wie für die PET-G basierten Nanokomposite keinerlei Kristallinität nachgewiesen werden konnte. Der Tabelle 7.5 ist zu entnehmen, dass die Werte für T<sub>g</sub> um 3,1 bis 3,4°C niedriger sind, als die gemessene Glastemperatur für reines PET-G. Eine Veränderung der Glasübergangstemperatur von PET-G durch eine

**Tabelle 7.4:** Glasübergangstemperatur von reinem PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PC basierten Silica-Nanokompositen

Probe <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2)</sup> (°C)
PC	143,6
PC(SAN <sub>(3)6</sub> )	138,0
PC(SAN <sub>(3)23</sub> )	141,1
PC(SAN <sub>(3)39</sub> )	139,9
PC(PMMA <sub>(3)37</sub> )	142,3

<sup>1)</sup> PC = Makrolon<sup>®</sup> 3105; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.4, 5.7 und 5.8; <sup>2)</sup> T<sub>g</sub> – Auswertung als Mittelpunktstemperatur T<sub>mg</sub> (halbe Stufenhöhe) im zweiten Aufheizvorgang;

**Tabelle 7.5:** Glasübergangstemperatur von reinem PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763) und PET-G basierten Silica-Nanokompositen

Probe <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> <sup>2)</sup> (°C)
PET-G	78,6
PET-G(SAN <sub>(3)7</sub> )	75,2
PET-G(SAN <sub>(3)27</sub> )	75,5
PET-G(SAN <sub>(3)38</sub> )	75,3

<sup>1)</sup> PET-G = Estar<sup>™</sup> 6763; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.7 und 5.8;

<sup>2)</sup> T<sub>g</sub> – Auswertung als Mittelpunktstemperatur T<sub>mg</sub> (halbe Stufenhöhe) im zweiten Aufheizvorgang;

Modifikation mit den SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln fällt folglich moderat aus. Jedoch ist die Tatsache hervorzuheben, dass es tendenziell zu einem Absinken und nicht zu einem Ansteigen der Glasübergangstemperatur kommt. Die Tatsache dass die Glasübergangstemperatur von SAN deutlich oberhalb der von PET-G liegt, würde tendenziell zu einer gegenteiligen Prognose verleiten. Andererseits sind die hier aufgeführten Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Benson et al.* [143]. Die Autoren führten thermische Untersuchungen an Mischungen aus dem Copolymer Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA) (T<sub>g</sub> = 113°C) und PET (T<sub>g</sub> =

86°C) durch. Für die untersuchten ASA/ PET Mischungen wurden Glasübergangstemperaturen zwischen 86 und 113°C erwartet, stattdessen wurden Werte für  $T_g$  um bis zu 20°C unterhalb des Wertes von PET gefunden [143].

Die DDK-Analysen der Silica-Nanokomposite haben gezeigt, dass in den vorliegenden Fällen nur eine geringfügige Beeinflussung der Glasübergänge (Veränderungen von  $T_g < 10^\circ\text{C}$ ) durch polymerfunktionalisierte Silica-Nanopartikel festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse (Tabelle 7.2 bis 7.5) lassen jedoch die Schlussfolgerung zu, dass Einflüsse auf die Glasübergangstemperaturen der Nanokomposite vorrangig durch die Kombination von „Graft“- zu Matrixpolymertyp und in geringerem Maße durch die Anwesenheit der Silica-Nanopartikel verursacht wurden. Eine Veränderung von  $T_g$  war in den vorliegenden Fällen tendenziell größer, wenn „Graft“- und Matrixpolymertyp unterschiedlich waren. Des Weiteren wird in der Literatur berichtet, dass ein Einfluss unfunktionalisierter Silica-Nanopartikel auf den Glasübergang von Matrixpolymerketten bei Füllstoffgraden  $< 10$  bis 20% kaum nachzuweisen sei. Trotz identischer Glasübergänge der reinen Polymere und der Nanokomposite, konnten verschiedene Autoren teilweise jedoch signifikante Veränderungen bei den mechanischen Eigenschaften feststellen [144-146]. Für reine Blends aus sich mischenden Polymeren ist hingegen bekannt, dass in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis eine Verschiebung von  $T_g$  relativ in Richtung des Glasübergangsbereichs der jeweils dominierenden Komponente stattfinden kann [26]. In der Tendenz ist dieser Annäherungseffekt der Glasübergänge bei den PMMA- und PC-Nanokompositen mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln erkennbar (Tabellen 7.2, 7.4). Daraus kann auf attraktive Wechselwirkungen und folglich vorhandenen Kohäsionskräften zwischen den „Graft“-Polymeren- und Matrixpolymerketten geschlossen werden. Die Absenkung des Glasübergangs bei den PET-G-Silica-Nanokompositen unter das Niveau von reinem PET-G (Tabelle 7.5) ist ebenfalls auf derartige Wechselwirkungen zurückzuführen. In diesem Fall führen sie zu einer Zunahme der Beweglichkeit der PET-G-Polymerketten. Aufgrund der relativ gleichmäßigen Partikelverteilung (Abbildung 7.25), werden verstärkt-abstoßende Wechselwirkungen zwischen Partikel und Matrix ausgeschlossen. Zukünftige Forschungsaktivitäten könnten dahingehend anknüpfen, die hier angeführten Ergebnisse durch eine Variation der Silica-Füllstoffgehalte zu ergänzen.

### 7.2.5 Charpy-Schlageigenschaften der Silica-Nanokomposite

Der Einfluss der polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikel auf die Schlagzähigkeit (PMMA- und SAN-Nanokomposite) und die Kerbschlagzähigkeit (PET-G- und PC-Nanokomposite) wurde mit der Versuchsanordnung nach Charpy (Kapitel 4.5.8) geprüft. Die Resultate aus den entsprechenden Versuchen mit ungefüllten und gefüllten Prüfkörpern sind in den Tabellen 7.6 bis 7.9 aufgeführt.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die (Kerb-)Schlagzähigkeit aller hier geprüften Silica-Nanokomposite tendenziell abnimmt. Für ungefülltes PMMA des Typs Plexiglas<sup>®</sup> 6N (ungekerbter Prüfkörper) wurde eine durchschnittliche Schlagzähigkeit  $a_{cU}$  von 14,7 kJ/ m<sup>2</sup> bestimmt und bei PMMA des Typs Plexiglas<sup>®</sup> 7H

**Tabelle 7.6:** Charpy-Schlagzähigkeit von reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup>) und PMMA basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$a_{cU}$ <sup>2)</sup> (kJ/ m <sup>2</sup> )
PMMA <sub>6N</sub>	14,7 ± 1,6
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)30</sub> )	12,7 ± 1,1
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)55</sub> )	12,0 ± 0,9
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)33</sub> )	13,6 ± 1,3
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)43</sub> )	10,5 ± 0,9
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)56</sub> )	14,6 ± 0,5
PMMA <sub>6N</sub> (SAN <sub>(3)20</sub> )	13,0 ± 1,3
PMMA <sub>7H</sub>	21,3 ± 1,0
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(3)31</sub> )	18,9 ± 1,0
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(3)83</sub> )	18,7 ± 0,9
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(1)33</sub> )	18,6 ± 0,3
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(1)57</sub> )	19,8 ± 0,5

<sup>1)</sup> PMMA<sub>6N</sub> = Plexiglas<sup>®</sup> 6N; PMMA<sub>7H</sub> = Plexiglas<sup>®</sup> 7H; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.4, 5.5 und 5.8; <sup>2)</sup>  $a_{cU}$  = Charpy-Schlagzähigkeit (schmalseitige Anordnung des Prüfkörpers);

(ungekerbter Prüfkörper) wurde ein Durchschnittswert  $a_{cU}$  von 21,3 kJ/ m<sup>2</sup> ermittelt (Tabelle 7.6). Die auf PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) basierenden Silica-Nanokomposite weisen größtenteils um bis zu 18% geringere Schlagzähigkeiten auf. Der Schlagzähigkeitsverlust liegt somit oftmals noch im Bereich der Standardabweichung von dem Ergebnis der ungefüllten Plexiglas<sup>®</sup> 6N Prüfkörper. In einem Einzelfall, der Probe PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(1)43</sub>), ist eine Absenkung der Schlagzähigkeit von 29% zu verzeichnen. Eine Möglichkeit der Zuordnung des abweichenden Ergebnisses der Probe PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(1)43</sub>) war nicht gegeben. Somit wird dieses Resultat als eine Ausnahme bei den PMMA-Silica-Nanokompositen betrachtet.

Eine Gegenüberstellung der Schlagzähigkeiten von reinem zu den entsprechend gefüllten PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 7H) Silica-Nanokompositen bestätigen die zuvor genannten Resultate. Die durchschnittlichen Schlagzähigkeiten  $a_{cU}$  der Silica-Nanokomposite basierend auf PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 7H) liegen im Bereich von 18,6 bis 19,8 kJ/ m<sup>2</sup>, dieses entspricht einer Abnahme der Schlagzähigkeit von 7 bis 13%.

Die durchschnittliche Schlagzähigkeit  $a_{cU}$  von SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) konnte mit 15,5 kJ/ m<sup>2</sup> bestimmt werden. Nach der Mischung von SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln wurde ein Schlagzähigkeitswert  $a_{cU}$  von 11,5 kJ/ m<sup>2</sup> ermittelt, das entspricht einem Zähigkeitsverlust von 26%.

Die Kerbschlagprüfung von reinen PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) lieferte einen Durchschnittswert für  $a_{cN}$  von 9,6 kJ/ m<sup>2</sup>. Im Vergleich hierzu konnten für die PC basierten Silica-Nanokomposite durchschnittliche Zähigkeitswerte für  $a_{cN}$  im Bereich von 6,3 kJ/ m<sup>2</sup> bis 7,1 kJ/ m<sup>2</sup> bestimmt werden. Daraus folgt ein Verlust der Kerbschlagzähigkeit von 26 bis 34%. Anzumerken ist, dass eine Funktionalisierung

**Tabelle 7.7:** Charpy-Schlagzähigkeit von reinem SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) und einem SAN basierten Silica-Nanokomposit bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$a_{cU}$ <sup>2)</sup> (kJ/ m <sup>2</sup> )
SAN	15,5 ± 0,9
SAN(SAN <sub>(3)6</sub> )	11,5 ± 0,7

<sup>1)</sup> SAN = Luran<sup>®</sup> 358N; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabelle 5.7; <sup>2)</sup>  $a_{cU}$  = Charpy-Schlagzähigkeit (schmalseitige Anordnung des Prüfkörpers);

**Tabelle 7.8:** Charpy-Schlagzähigkeit von reinem PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PC basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$a_{cN}$ <sup>2)</sup> (kJ/ m <sup>2</sup> )
PC	9,6 ± 1,0
PC(SAN <sub>(3)6</sub> )	6,3 ± 0,2
PC(SAN <sub>(3)23</sub> )	6,9 ± 0,7
PC(SAN <sub>(3)39</sub> )	6,5 ± 0,2
PC(PMMA <sub>(3)37</sub> )	7,1 ± 0,5
PC(PMMA <sub>(1)36</sub> )	6,7 ± 0,1

<sup>1)</sup> PC = Makrolon<sup>®</sup> 3105; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabelle 5.4, 5.7 und 5.8;

<sup>2)</sup>  $a_{cN}$  = Charpy-Kerbschlagzähigkeit (schmalseitige Anordnung des Prüfkörpers);

**Tabelle 7.9:** Charpy-Schlagzähigkeit von reinem PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763) und PET-G basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$a_{cN}$ <sup>2)</sup> (kJ/ m <sup>2</sup> )
PET-G	6,0 ± 0,7
PET-G(SAN <sub>(3)7</sub> )	3,6 ± 0,5
PET-G(SAN <sub>(3)27</sub> )	3,4 ± 0,2
PET-G(SAN <sub>(3)38</sub> )	3,6 ± 0,2

<sup>1)</sup> PET-G = Estar<sup>™</sup> 6763; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.7 und 5.8;

<sup>2)</sup>  $a_{cN}$  = Charpy-Kerbschlagzähigkeit (schmalseitige Anordnung des Prüfkörpers);

der Silica-Nanopartikel mit SAN oder PMMA zu Ergebnissen in identischer Größenordnung geführt hat. Die Prüfung der Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  von reinen, gekerbten PET-G-Probekörpern ergab einen durchschnittlichen Wert von 6,0 kJ/ m<sup>2</sup>. Nach der Herstellung von Nanokompositen aus PET-G- und SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln lieferte die Prüfung der Kerbschlageigenschaften einen Zähigkeitsverlust von 40 bis 43%, welches zu durchschnittlichen Werten für die Kerbschlagzähigkeit  $a_{cN}$  von 3,4 bis 3,6 kJ/ m<sup>2</sup> geführt hat.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Zähigkeitsverluste entsprechen den generellen Prognosen der Literatur. Demzufolge sind üblicherweise Eigenschaftsverluste im Bereich der Energieabsorption unter schlagartiger Beanspruchung polymerer Materialien zu erwarten, wenn diese mit anorganischen Füllstoffpartikeln modifiziert werden [1, 147]. Die in diesem Kapitel durchweg zu verzeichnende Abnahme der Schlagzähigkeiten ist ein Beleg für die ausnahmslos rigiden Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffpartikel. Die verwendeten Kern-Schale-Partikel bestehend aus einem Silica-Kern und einer PMMA- oder SAN-Schale fungierten wie Defekte in den jeweils verwendeten Polymermatrices. Diese Defekte sind unter den im Schlagbiegeversuch schlagartig auftretenden Beanspruchungen, Punkte an denen Spannungskonzentrationen aufgetreten sind. Die Energie aus den Spannungskonzentrationen konnte von den eingesetzten Füllstoffpartikeln nicht absorbiert werden und begünstigte in der Folge die Bildung von Rissen (vorzugsweise bei Agglomeraten) oder Poren (vorzugsweise bei gleichförmig verteilten Partikeln). Im Ergebnis wurde ein beschleunigtes Versagen der Nanokompositproben beobachtet. Bei weiterer Betrachtung der Ergebnisse (Tabelle 7.6 und 7.9) fällt auf, dass die PC- und PET-G-Nanokomposite prozentual größere Eigenschaftsverluste im Vergleich zu den ungefüllten Prüfkörpern aufweisen, als dies beispielsweise bei den PMMA-basierten Proben der Fall ist. Diese Unterschiede lassen den Rückschluss zu, dass der Polymertyp der Partikelschale einen wesentlichen Einfluss auf die erzielbaren Schlagzähigkeitseigenschaften besitzt. So ist bekannt, dass SAN und PMMA deutlich weniger Schlagenergie absorbieren können, als die Polymere PC oder PET [148]. Daraus erklärt sich, dass hier die Schlagzähigkeit von PC und PET-G durch eine Modifikation mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln so erkennbar reduziert wurde. Bewährte Strategien zur Zähigkeitssteigerung bestehen deshalb darin, gummiartige Füllstoffmaterialien oder Hybridpartikeln mit rigidem Kern und gummiartiger Hülle zu verwenden [25, 147]. Die Intergration einer gummiartigen Komponente in die SAN-Partikelschale bietet insbesondere für die PC-Matrix eine naheliegende Möglichkeit zur Modifikation. Anstelle von SAN wäre beispielsweise eine „grafting from“-Synthese des statistischen Terpolymers ASA (Acrylester-Styrol-Acrylnitril) denkbar. Das Terpolymer ASA ist kompatibel mit PC und eignet sich zur Steigerung von dessen Schlagzähigkeit. [149].

## 7.2.6 Zugeigenschaften der Silica-Nanokomposite

Der konventionelle Zugversuch (Kapitel 4.5.7) wurde dazu verwendet, die Zugeigenschaften der reinen Matrixpolymere PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N und 7H), SAN (Luran<sup>®</sup> 358N), PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105), PET-G (Eastar<sup>™</sup> 6763), sowie die darauf basierend hergestellten Nanokomposite, zu charakterisieren. Die Resultate aus den entsprechenden Versuchen mit ungefüllten und gefüllten Prüfkörpern sind in den Tabellen 7.10 bis 7.13 aufgeführt. Des Weiteren sind exemplarisch Spannungs-Dehnungs-Diagramme der reinen Matrixpolymere und der jeweils entsprechenden Nanokomposite in den Abbildungen 7.7 bis 7.11 gegenübergestellt.

Den Ergebnissen der Zugversuche von reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) und SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) sowie den darauf basierenden Silica-Nanokompositen ist zu ent-

**Tabelle 7.10:** Zugeigenschaften von reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup>) und PMMA basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

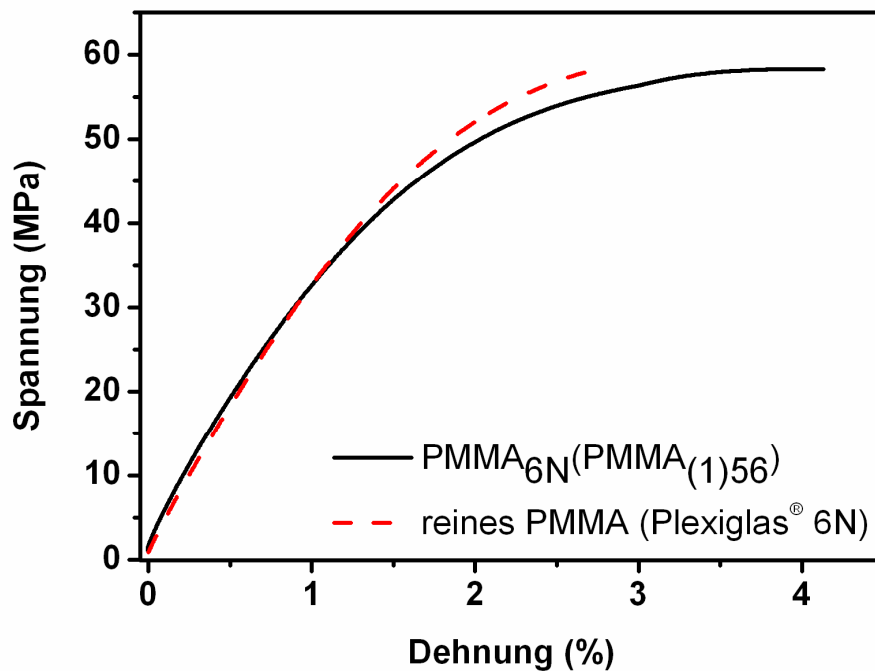
Probe <sup>1)</sup>	$E_t$ (MPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\epsilon_Y$ (%)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_M$ (%)
PMMA <sub>6N</sub>	3552 ± 31	-	-	50,1 ± 6,0	2,1 ± 0,5
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)30</sub> )	3340 ± 73	-	-	51,4 ± 1,1	2,4 ± 0,3
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(3)55</sub> )	3834 ± 81	-	-	56,5 ± 1,4	2,9 ± 0,5
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)33</sub> )	3542 ± 73	-	-	55,3 ± 1,6	3,1 ± 0,5
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)43</sub> )	3680 ± 163	-	-	53,9 ± 3,9	2,4 ± 1,0
PMMA <sub>6N</sub> (PMMA <sub>(1)56</sub> )	3578 ± 96	-	-	56,1 ± 1,2	3,0 ± 0,4
PMMA <sub>6N</sub> (SAN <sub>(3)20</sub> )	3498 ± 40	-	-	56,6 ± 0,5	3,2 ± 0,1
PMMA <sub>7H</sub>	3684 ± 95	-	-	71,7 ± 0,7	4,5 ± 0,1
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(3)31</sub> )	3614 ± 105	-	-	72,9 ± 0,3	4,1 ± 0,2
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(3)83</sub> )	3770 ± 77	-	-	72,5 ± 0,3	4,6 ± 0,1
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(1)33</sub> )	3754 ± 131	-	-	72,9 ± 0,5	4,5 ± 0,1
PMMA <sub>7H</sub> (PMMA <sub>(1)57</sub> )	3752 ± 72	-	-	71,7 ± 0,7	4,4 ± 0,1

<sup>1)</sup> PMMA<sub>6N</sub> = Plexiglas<sup>®</sup> 6N; PMMA<sub>7H</sub> = Plexiglas<sup>®</sup> 7H; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.4, 5.5 und 5.8;

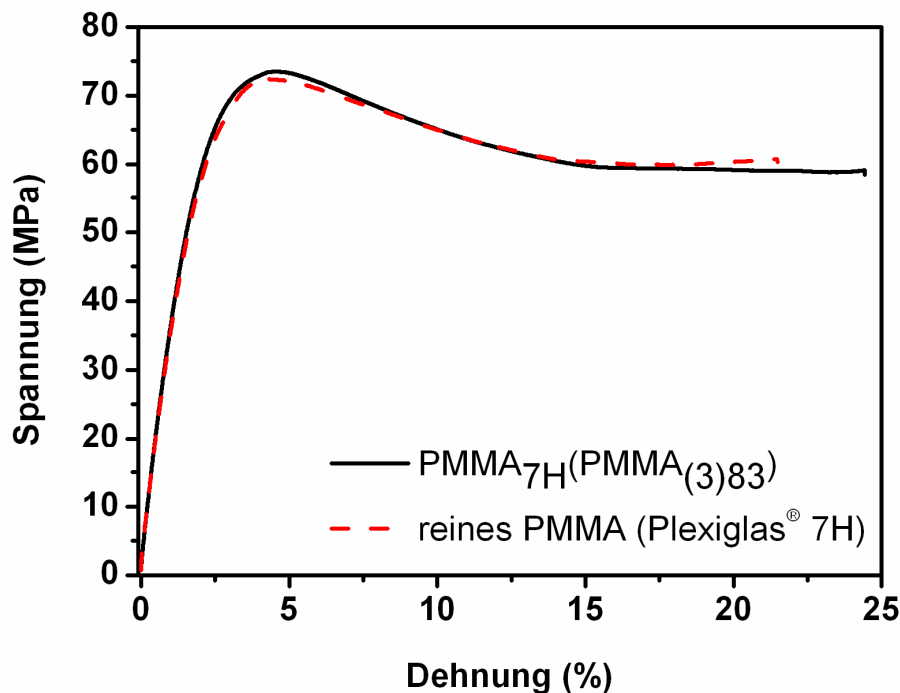


nehmen (Tabellen 7.10 und 7.11, Abbildungen 7.7 und 7.9), dass diese Probekörper ein spröde brechendes Werkstoffverhalten aufweisen. Bei reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 7H) und den entsprechenden Silica-Nanokompositen ist ein Übergang zu duktilem Werkstoffverhalten erkennbar (Tabellen 7.10, Abbildung 7.7), nach Erreichen der Streckspannung  $\sigma_Y$  kommt es zum Kaltfließen in Verbindung mit einem Spannungsabbau bis zum Bruch der Probe. Es kann für alle PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N und 7H), SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) und den darauf basierenden Nanokompositen die Aussage getroffen werden, dass die Streckspannung  $\sigma_Y$  der Zugfestigkeit  $\sigma_M$  und die Streckdehnung  $\varepsilon_Y$  der Dehnung bei der Zugfestigkeit  $\varepsilon_M$  entspricht [148].

Der Elastizitätsmodul ( $E$ -Modul) der PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) Nanokomposite verbleibt im Vergleich zu ungefülltem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) nahezu unverändert. Eine Ausnahme macht die Probe PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(3)55</sub>), in diesem Fall kann ein Anstieg um 8% registriert werden. Eigenschaftsverbesserungen zeigen sich im Bereich der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  und der Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\varepsilon_M$  bei PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) Nanokompositen. Die durchschnittlichen Werte der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  weisen eine Steigerung um bis zu 13% auf, allerdings ist hier anzumerken, dass



**Abbildung 7.7:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß dem Zugversuch von PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) und der Nanokompositprobe PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(1)56</sub>).

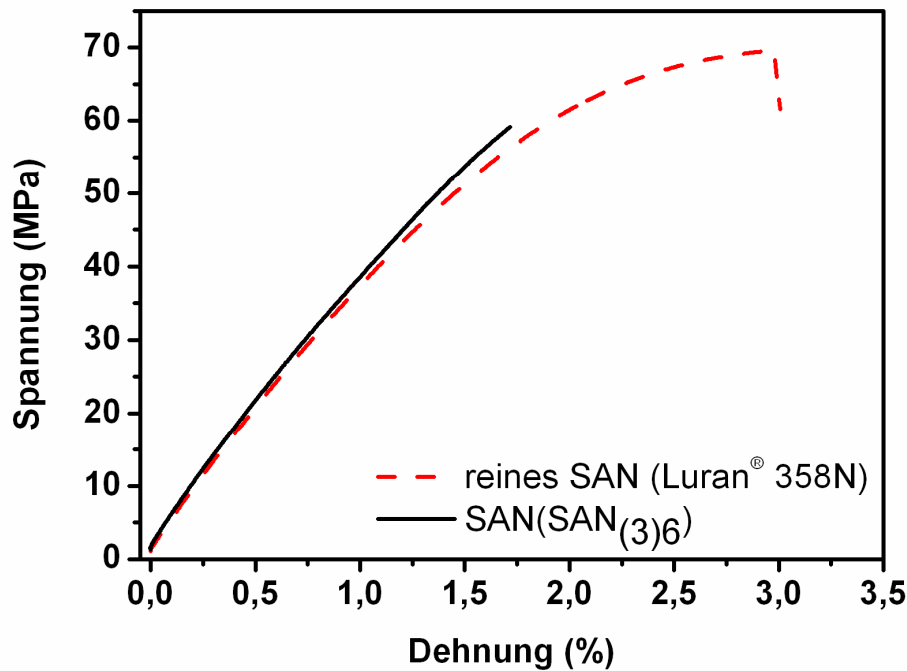


**Abbildung 7.8:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß dem Zugversuch von PMMA (Plexiglas® 7H) und der Nanokompositprobe PMMA<sub>7H</sub>(PMMA<sub>(3)83</sub>).

die meisten Steigerungen sich noch im oberen Bereich der Standardabweichung der Prüfergebnisse von ungefülltem PMMA (Plexiglas® 6N) befinden. Die Durchschnittswerte der Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  konnten durch die Modifikation mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikel um bis zu 52% gesteigert werden. Die Steigerung der Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  sind ebenso an einer Veränderung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme ersichtlich. Hier ist erkennbar, dass die Zugkurven bei Erreichen der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  vielfach einen plateauartigen Verlauf anstreben, exemplarisch ist das in Abbildung 7.7 erkennbar.

Kaum Veränderungen der Zugeigenschaften konnten bei den PMMA (Plexiglas® 7H) Nanokompositen nachgewiesen werden. Eine moderate Tendenz zur Steigerung des  $E$ -Modul ( $\sim 4\%$ ) ist bei allen PMMA (Plexiglas® 7H) Nanokompositen feststellbar, Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  und Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  verbleiben nahezu unverändert.

Eine Modifikation von SAN (Luran® 358N) mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikel führte zu einer moderaten Steifigkeitssteigerung, die Zunahme des



**Abbildung 7.9:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß dem Zugversuch von SAN (Luran® 358N) und der Nanokompositprobe SAN(SAN<sub>(3)6</sub>).

$E$ -Modul beträgt  $\sim 4\%$  (Tabelle 7.11, Abbildung 7.8). Andererseits sind deutliche Abnahmen der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  und Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  geprüft worden. Durchschnittlich verringerte sich die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  um bis zu 19%, die Abnahme der durchschnittlichen Dehnung bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  betrug 43%.

Die Zugversuche von reinem PC (Makrolon® 3105), reinem PET-G (Estar™ 6763) und den jeweils entsprechenden Silica-Nanokompositen zeigten ausnahmslos ein duktileres Deformationsverhalten (Abbildungen 7.10 und 7.11). Alle reinen und mit

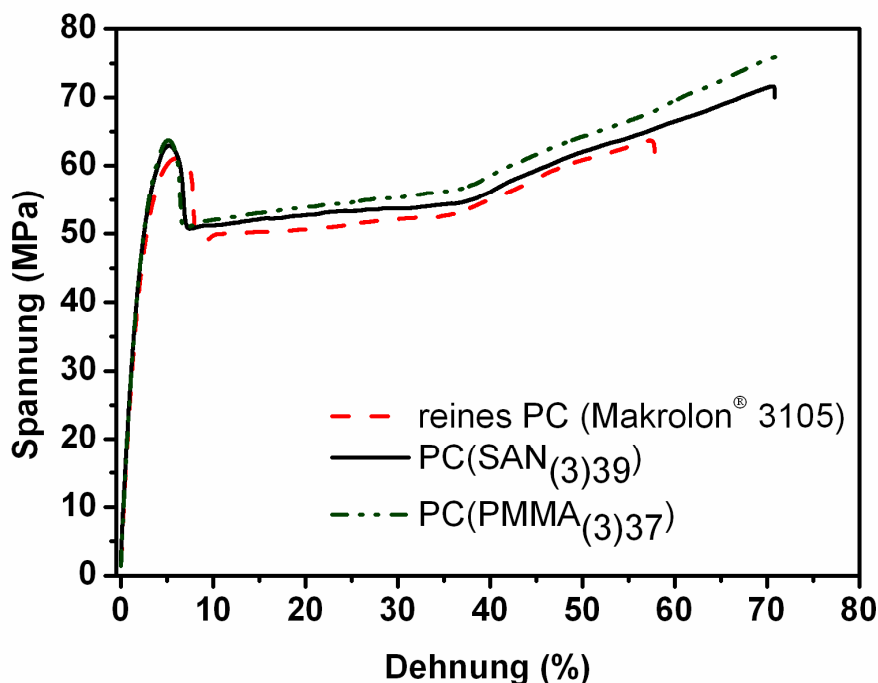
**Tabelle 7.11:** Zugeigenschaften von reinem SAN (Luran® 358N) und einem SAN basierten Silica-Nanokomposit bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$E_t$ (MPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\epsilon_Y$ (%)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_M$ (%)
SAN	3916 ± 51	-	-	67,9 ± 0,3	2,8 ± 0,1
SAN(SAN <sub>(3)6</sub> )	4060 ± 62	-	-	55,2 ± 2,4	1,6 ± 0,1

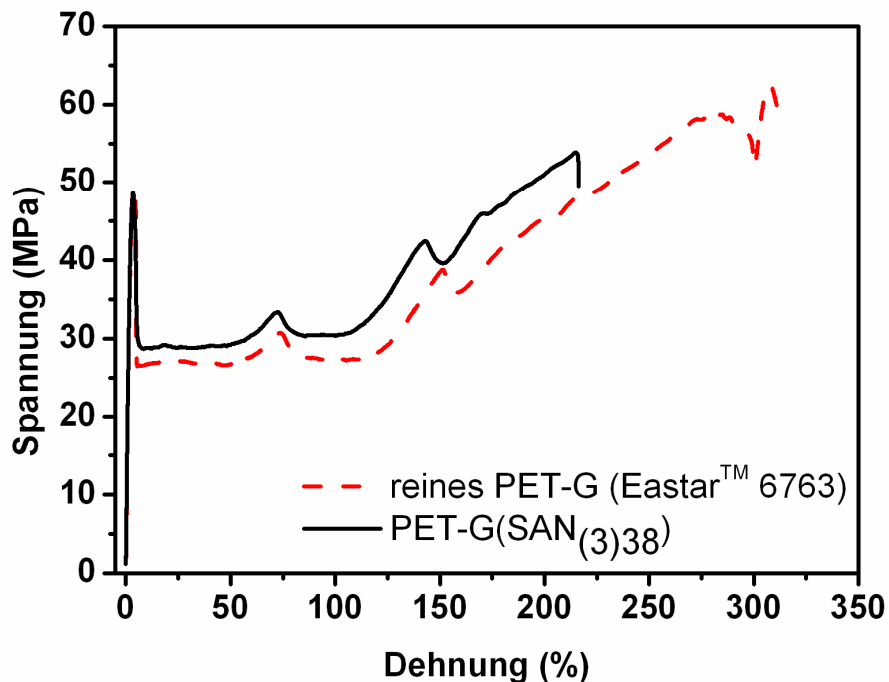
<sup>1)</sup> SAN = Luran® 358N; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabelle 5.7;

Silica-Nanopartikeln modifizierten PC und PET-G Prüfkörper wiesen eine ausgeprägte Streckgrenze auf. Es folgt ein kalter Fließvorgang mit zunächst abnehmenden Spannungsniveau und sich anschließender Fließverfestigung bis zum Versagen des Prüfkörpers. In nahezu allen Fällen wurde die maximale Zugfestigkeit  $\sigma_M$  beim Bruch des Prüfkörpers registriert, so dass die Situation Zugfestigkeit  $\sigma_M$  gleich Bruchspannung  $\sigma_B$  gegeben war [148].

Die PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) basierten Silica-Nanokomposite besitzen im Vergleich zu reinem PC ein nahezu unverändertes Niveau bezüglich des Elastizitätsmodul ( $E$ -Modul). In diesem Zusammenhang ist jedoch erwähnenswert, dass die PC-Nanokomposite eine moderat angestiegene Streckgrenze (bis  $\sim 4\%$ ) schon bei 13 bis 17% kleineren Dehnungswerten für  $\varepsilon_Y$  aufweisen, was auf eine Zunahme der Materialsteifigkeit hinweist. Bei alleiniger Betrachtung der Ergebnisse des  $E$ -Moduls ist eine Zunahme der Steifigkeit im vorliegenden Fall nicht zu erkennen. Weiterhin konnten durchschnittliche Steigerungen der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  von bis zu 13% gemessen werden. Parallel zum Anstieg der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  sind Zunahmen der



**Abbildung 7.10:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß dem Zugversuch von PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und der Nanokompositprobe PC(SAN<sub>(3)39</sub>).



**Abbildung 7.11:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm gemäß dem Zugversuch von PET-G (Eastar™ 6763) und der Nanokompositprobe PET-G(SAN<sub>(3)38</sub>).

Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  von bis zu 15% zu verzeichnen. Tendenziell bewirken höhere Molekulargewichte der gepropften SAN-Ketten eine Steigerung der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  und der Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$ . In Bezug auf die Veränderungen der Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  und der Dehnungen bei der Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  ist des Weiteren hervorzuheben, dass die deutlichsten Steigerungen bei PC- ist Nanokompositen erreicht wurden, die mit PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikel modifiziert wurden.

Der  $E$ -Modul der PET-G (Eastar™ 6763) Nanokomposite ist im Vergleich zu ungefülltem PET-G auf identischem Niveau, im Falle der Probe PET-G(SAN<sub>(3)38</sub>) ist ein moderater Anstieg von 8% zu erkennen. Vergleichbar mit den PC-Nanokompositen wird die Streckspannung  $\sigma_Y$  bereits bei geringeren Dehnungswerten gemessen, die Reduktion der Streckdehnungen  $\epsilon_Y$  beträgt 8% und ist somit weniger ausgeprägt als bei den PC-Nanokompositen. Deutlich abweichend zu den Beobachtungen mit modifiziertem PC ist, dass bei den PET-G-Nanokompositen die Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  durchschnittlich um bis zu 10% und die Dehnung bei der

Zugfestigkeit  $\epsilon_M$  in Abhängigkeit des Molekulargewichts der „Graft“-SAN-Polymerketten durchschnittlich um bis zu 17% abnimmt.

Die meisten Zugeigenschaften der hier untersuchten PMMA-, SAN-, PET-G- und PC-Nanokomposite im Vergleich zu den jeweils reinen Matrixpolymeren veränderten sich in einem moderaten Ausmaß. Größtenteils entspricht jedoch die Art und Weise der veränderten Eigenschaften den generellen Prognosen für technische Thermoplaste, die mit anorganischen Partikeln modifiziert wurden. Beispielsweise wurde bei den PC-Nanokompositen, aber auch bei PET-G- und SAN-Nanokompositen, eine

**Tabelle 7.12:** Zugeigenschaften von reinem PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PC basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$E_t$ (MPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\epsilon_Y$ (%)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_M$ (%)
PC	2792 ± 68	60,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	63,9 ± 0,9	59 ± 2
PC(SAN <sub>(3)6</sub> )	2670 ± 40	61,6 ± 0,2	5,2 ± 0,1	67,2 ± 1,7	65 ± 4
PC(SAN <sub>(3)23</sub> )	2622 ± 109	60,8 ± 0,2	5,1 ± 0,3	65,4 ± 4,6	62 ± 9
PC(SAN <sub>(3)39</sub> )	2790 ± 72	61,5 ± 0,3	5,1 ± 0,2	68,0 ± 3,6	66 ± 7
PC(PMMA <sub>(1)36</sub> )	2718 ± 112	62,5 ± 0,2	5,0 ± 0,2	70,4 ± 1,5	67 ± 2
PC(PMMA <sub>(3)37</sub> )	2850 ± 48	62,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	72,5 ± 1,9	68 ± 3

<sup>1)</sup> PC = Makrolon<sup>®</sup> 3105; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabelle 5.4, 5.7 und 5.8;

**Tabelle 7.13:** Zugeigenschaften von reinem PET-G (Eastar<sup>™</sup> 6763) und PET-G basierten Silica-Nanokompositen bei 23°C (50% r. F.)

Probe <sup>1)</sup>	$E_t$ (MPa)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\epsilon_Y$ (%)	$\sigma_M$ (MPa)	$\epsilon_M$ (%)
PET-G	2290 ± 19	48,3 ± 0,3	3,7 ± 0,0	53,8 ± 5,4	242 ± 58
PET-G(SAN <sub>(3)7</sub> )	2320 ± 148	47,6 ± 0,2	3,4 ± 0,1	49,8 ± 3,4	230 ± 12
PET-G(SAN <sub>(3)27</sub> )	2310 ± 82	47,1 ± 0,6	3,4 ± 0,0	48,3 ± 1,3	220 ± 16
PET-G(SAN <sub>(3)38</sub> )	2480 ± 52	48,2 ± 0,3	3,4 ± 0,0	52,2 ± 5,5	202 ± 29

<sup>1)</sup> PET-G = Eastar<sup>™</sup> 6763; ( ) = polymerfunktionalisierte Partikelprobe gemäß Tabellen 5.7 und 5.8;

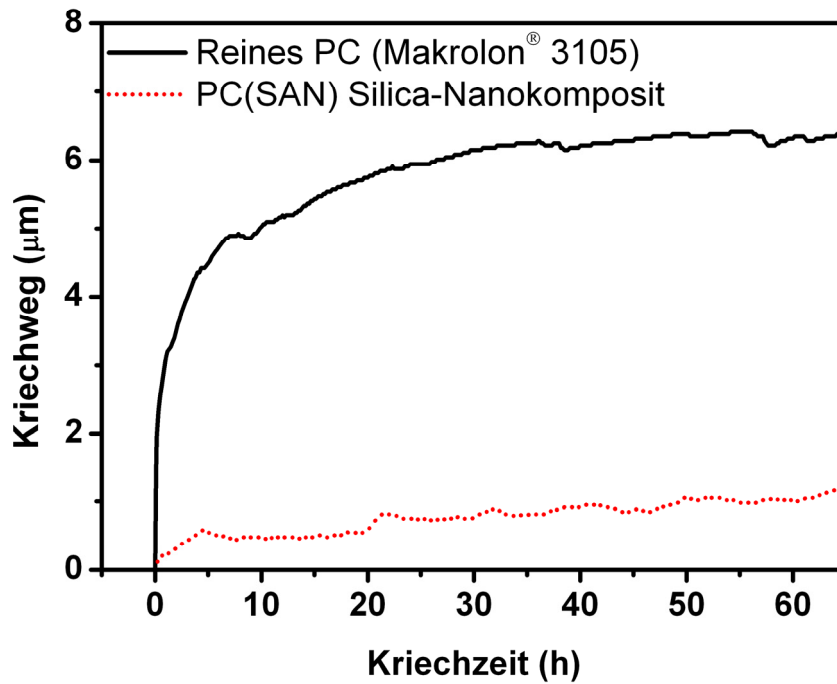
Zunahme der Steifigkeit registriert. PC- und PMMA-Nanokomposite weisen moderat erhöhte Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  auf. Die Begleiterscheinung, dass erhöhte Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  mit einer Verbesserung der Werkstoffduktilität einhergehen und in einer erhöhten Streckdehnung  $\varepsilon_M$  resultieren (ebenfalls PMMA- und PC Nanokomposite) führen *Schadler et al.* [1] auf die Auswirkung von gut verteilten Silica-Nanopartikeln in einer polymeren Matrix zurück. In Bezug auf den  $E$ -Modul konnten bei allen hier geprüften Proben keine eindeutigen Veränderungen durch die erfolgten Partikelmodifikationen erkannt werden. Der  $E$ -Modul wurde in dieser Arbeit standardmäßig bei allen Proben bis zu Deformationen  $< 0,25\%$  gemessen, ein Bereich in dem feste Polymere sich rein elastisch, teilweise auch schon linear-viskoelastisch, verhalten. Ein Einfluss der eingesetzten Silica-Nanopartikel auf Veränderungen der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel unter Zugbeanspruchung konnte folglich nicht erkannt werden. Unterschiede zwischen den Zugeigenschaften von ungefüllten zu gefüllten Proben sind jedoch erkennbar, wenn Veränderungen von  $\sigma_Y$  und  $\varepsilon_Y$ , beziehungsweise  $\sigma_M$  und  $\varepsilon_M$  betrachtet werden. In diesen Bereichen wird die Deformation von Polymeren zunehmend von viskosem bis plastischem Verhalten (hier insbesondere PC, PET-G, teilweise bei PMMA) bestimmt. Daraus ist abzuleiten, dass der Einfluss der hier eingesetzten polymermodifizierten Silica-Nanopartikel relativ größer ist, wenn es bei den Polymermatrixen zu einer Relativverschiebung ganzer Molekülsequenzen und sich anschließenden Gleitvorgängen von Polymerketten kommt. Allerdings sind die Auswirkungen der eingesetzten Silica-Nanopartikel auf die jeweilige Polymermatrix nicht identisch. Die Kombination aus SAN- oder PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln und PC ist durch einen Anstieg der Zugeigenschaften (begünstigt durch ein höheres Molekulargewicht der gepfropften Ketten bei SAN-Modifizierung) geprägt. Die PC-Nanokomposite weisen im Vergleich zu ungefülltem PC eine erhöhte Steifigkeit ( $\sigma_Y/\varepsilon_Y$  ist angestiegen), Zugfestigkeit  $\sigma_M$  und Dehnung bei der Zugfestigkeit  $\varepsilon_M$  auf. Diese veränderten Eigenschaften sind zum einen auf ein Wirken der verwendeten Silica-Nanopartikel entgegen einer Relativverschiebung von Molekülsequenzen zurückzuführen, was in geringerem Ausmaß auch für die PET-G-Nanokomposite zu erkennen ist. Ab dem Punkt der Einschnürung (oberhalb  $\sigma_M$ ), tritt ein zusätzlicher Effekt auf. Bei einem einsetzenden Gleitvorgang der PC-Polymerketten wirken die Silica-Nanopartikel zusätzlich der Entstehung von Scherbändern oder Crazes entgegen. *Michler et al.* [147] berichteten von dem Effekt,

bei dem Kern-Schale-Partikel während des Prozesses plastischer Deformation in einer polymeren Matrix ein Zusammenfließen von Fehlstellen bewirken können. Diese Beobachtung konnte in dieser Arbeit jedoch nur bei PC- und ansatzweise bei PMMA-Nanokompositen gemacht werden. Bei der Kombination aus SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln und PET-G wurde ein gegenläufiger Trend erkannt. Die eingesetzten Füllstoffpartikel begünstigen im Fall plastischer Deformation die Entstehung von Scherbändern und führen insbesondere zu einer Abnahme der Dehnung bei der Maximalspannung  $\epsilon_M$  (befördert durch ein höheres „Graff“-SAN Molekulargewicht).

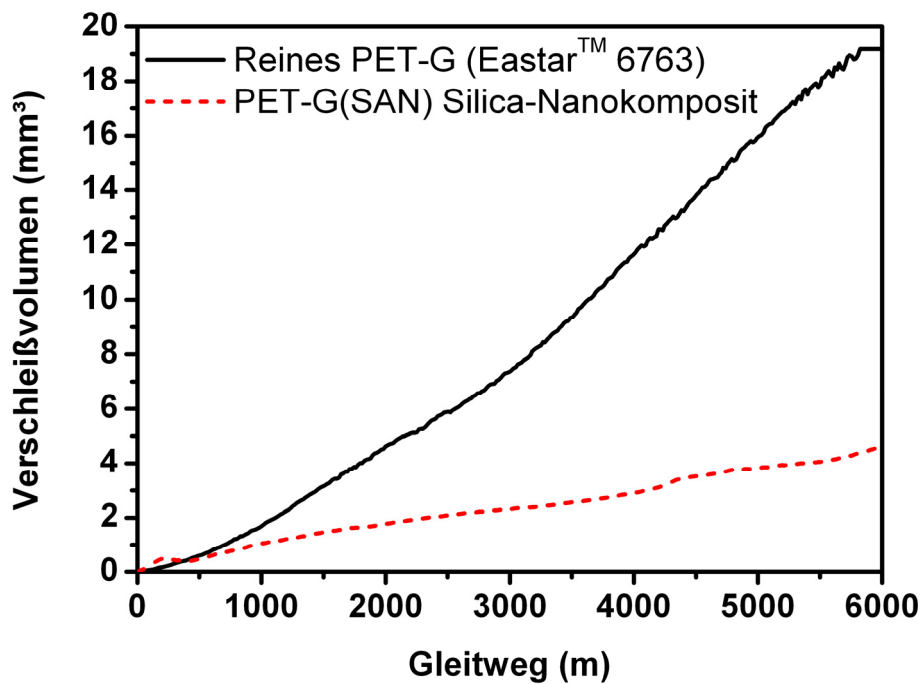
### 7.2.7 Ergebnisse der tribologischen Prüfung der Silica-Nanokomposite

Es wurden reine PMMA (Plexiglas® 6N), PC (Makrolon® 3105) und PET-G (Estar™ 6763) und die darauf basierenden Silica-Nanokomposite einer tribologischen Prüfung (Kapitel 4.5.9) unterzogen. Im ersten Versuchsabschnitt der tribologischen Prüfung erfolgte ein Kriechversuch. Der Verlauf des Kriechversuchs wird als Kriechweg der Stahlkugel des Tribometers (ohne Rotationsbewegung der Kugel) gegen die Kriechzeit induktiv aufgezeichnet. Dieser erste Versuchsabschnitt (Kriechversuch) ist exemplarisch für eine reine PC (Makrolon® 3105) Probe und eine PC (Makrolon® 3105) Probe Silica-Nanokomposit-Probe in der Abbildung 7.12 aufgeführt. Der zurückgelegte Kriechweg nach der Versuchskriechzeit von 65 h wurde für jede Prüfserie zu einem Mittelwert zusammengefasst und in der Form von Säulendiagrammen mit Standardabweichung in den Abbildungen 7.14 bis 7.16 ausgewertet. Der zweite Teil der tribologischen Prüfung umfasste den Verschleißversuch, der im Anschluss an den Kriechversuch durch Einschalten der Kugelrotation gestartet wurde. Die gemessene Eindringtiefe  $y_g$  nach der Versuchszeit  $t$  kann durch Anwendung der Gleichungen Gl. 11 bis Gl. 13 direkt in das Verschleißvolumen  $V$  in Abhängigkeit vom Gleitweg  $s$  umgerechnet werden. Exemplarisch ist das Versuchsergebnis einer reinen PET-G (Estar™ 6763) und einer PET-G (Estar™ 6763) Silica-Nanokomposit-Probe in der Abbildung 7.13 aufgeführt. Während der hier durchgeführten tribologischen Prüfungen zeigte sich, dass Proben teilweise den induktiv-messbaren Bereich des Prüfgerätes überschritten hatten. Als Folge wurde zwar die Verschleißprüfung bei allen Proben bis zum Ende der Versuchszeit von 60 h durchgeführt, jedoch stoppte die Messung der Eindringtiefe  $y_g$  teilweise vor dem Ende der Versuchszeit. Zur Berücksichtigung aller





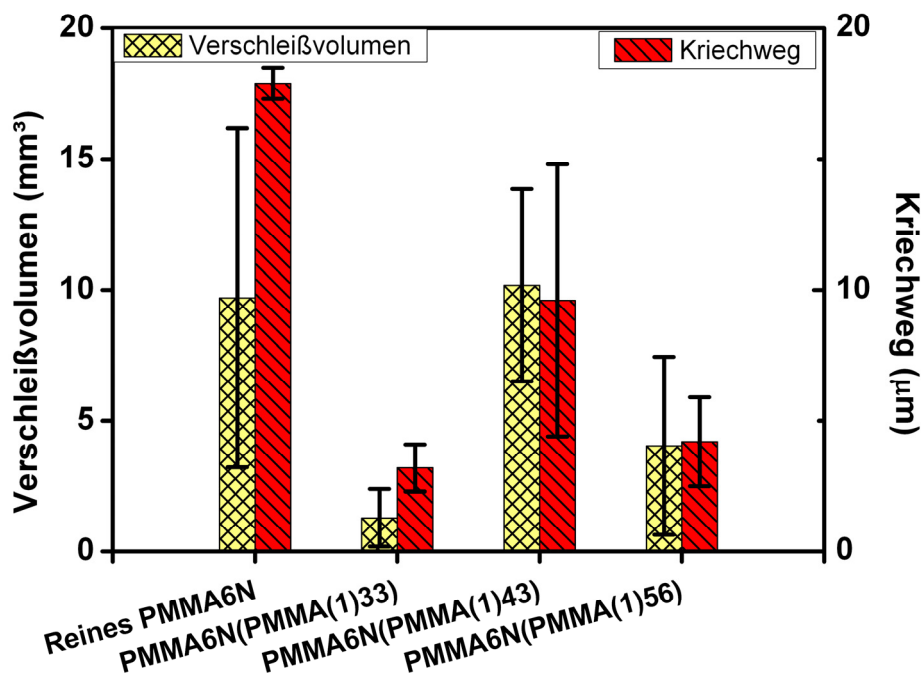
**Abbildung 7.12:** Kriechweg gegen Kriechzeit einer reinen PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und einer PC-Silica-Nanokompositprobe (PC(SAN)).



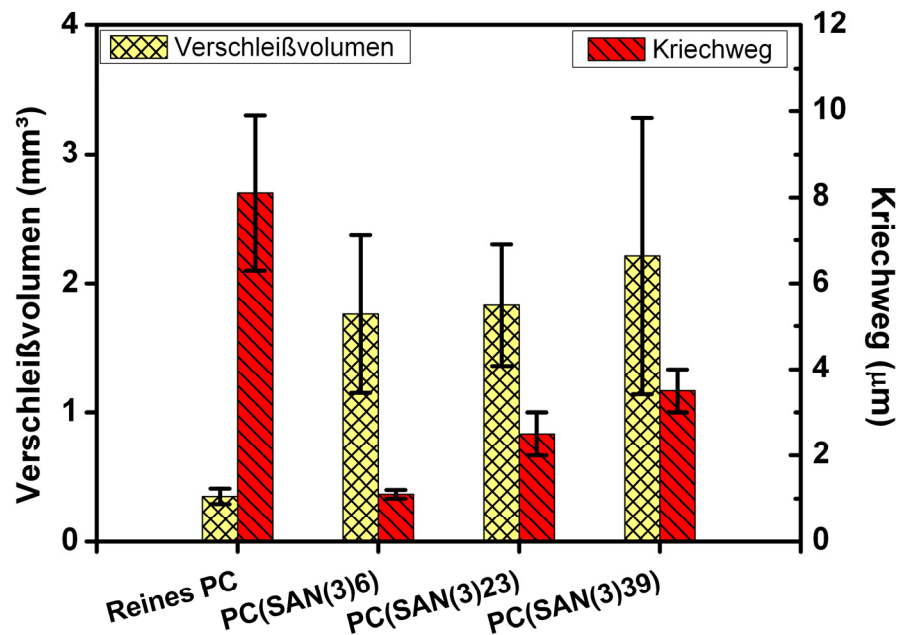
**Abbildung 7.13:** Verschleißvolumen gegen Gleitweg einer reinen PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763) und einer PET-G-Silica-Nankompositprobe (PET-G(SAN)).

Probekörper je Prüfserie wurde das endgültige Verschleißvolumen (bei  $t = 60$  h) einheitlich anhand einer manuellen Eindringtiefenmessung bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine Messuhr (Meteor C mit 0,01 mm Skaleneinteilungswerten) verwendet.

In der Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse der tribologischen Prüfung von PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) und den darauf basierenden Silica-Nanokompositen zusammengefasst. Der Abbildung 7.14 ist zu entnehmen, dass durch die Modifikation von PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) mit PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln teilweise eine Tendenz zur Verbesserung tribologischer Eigenschaften zu beobachten ist. Insbesondere ist für die Probe PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(1)33</sub>) ein durchschnittlich um bis zu 85% reduziertes Verschleißvolumen geprüft worden. Jedoch ist hervorzuheben, dass die Ergebnisse der Verschleißprüfung für alle PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) Proben (reine wie Nanokomposite) relativ große Standardabweichungen aufweisen. Daher kann an dieser Stelle ausschließlich von einer tendenziellen und nicht von einer eindeutigen Verbesserung tribologischer Eigenschaften von PMMA durch eine Modifikation mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln gesprochen werden. Beobachtungen



**Abbildung 7.14:** Tribologische Prüfung – Verschleißvolumen und Kriechwege von reinem PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N) und darauf basierenden Silica-Nanokompositen; „( )“ = Füllstoffpartikel gemäß Tabellen 5.4 und 5.5.

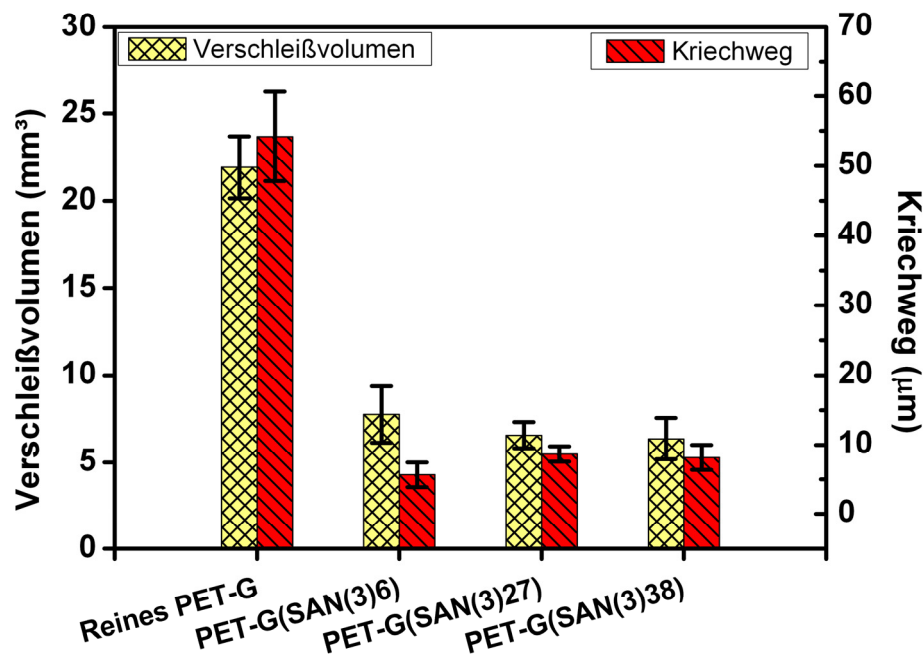


**Abbildung 7.15:** Tribologische Prüfung – Verschleißvolumen und Kriechwege von reinem PC (Makrolon® 3105) und darauf basierenden Silica-Nanokompositen; „( )“ = Füllstoffpartikel gemäß Tabellen 5.7 und 5.8.

dieser Art wurden im Rahmen tribologischer Prüfungen von PMMA und PMMA-Nanokompositen auch schon von *Brostow et al.* [150] berichtet.

Bezugnehmend auf das Kriechverhalten ist bei allen PMMA (Plexiglas® 6N) basierten Silica-Nanokompositen eine um über 80% verringerte Kriechdeformation zu beobachten. Die deutlichste Kriechminderung konnte, analog den tribologischen Ergebnissen, bei der Probe mit dem kleinsten „Graft“-PMMA Molekulargewicht (PMMA<sub>6N</sub>(PMMA<sub>(1)33</sub>)) beobachtet werden. Die Ergebnisse der ausgewerteten Kriechwege und Verschleißvolumina von reinem PC (Makrolon® 3105) und den darauf basierenden Silica-Nanokompositen sind in der Abbildung 7.15 aufgeführt.

Eine Gegenüberstellung der Verschleißvolumina von reinem zu gefülltem PC (Makrolon® 3105) zeigt, dass der Verschleiß von PC deutlich mit der Modifikation durch SAN-funktionalisierte Silica-Nanopartikeln zugenommen hat. So ist das Verschleißvolumen durchschnittlich um bis zu sechsmal größer als bei reinem PC (Makrolon® 3105). Demgegenüber ist eine Abnahme der Kriechdeformation um



**Abbildung 7.16:** Tribologische Prüfung – Verschleißvolumen und Kriechwege von reinem PET-G (Eastar™ 6763) und darauf basierenden Silica-Nanokompositen; „()“ = Füllstoffpartikel gemäß Tabellen 5.7 und 5.8.

durchschnittlich bis zu 80% zu verzeichnen. Für den ermittelten Verschleiß und für die Kriechdeformation der geprüften PC-Nanokomposite hat sich gezeigt, dass ein kleines „Graft“-Molekulargewicht tendenziell zu kleineren Werten führt.

Die ermittelten Kriechwege und Verschleißvolumina von reinem PET-G (Eastar™ 6763) und den darauf basierenden Silica-Nanokomposite sind in der Abbildung 7.16 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass durch eine Modifikation von PET-G mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln das Kriech- und das Verschleißverhalten erkennbar verbessert hat. Die Abnahme des Kriechweges weist eine durchschnittliche Reduktion der Kriechdeformation um bis zu 80% auf. Das Verschleißvolumen konnte im Vergleich zu reinem PET-G (Eastar™ 6763) um bis zu 70% reduziert werden, tendenziell erweist sich hier ein höheres „Graft“-Molekulargewicht als vorteilhaft.

Im Allgemeinen werden die tribologischen Eigenschaften von Kompositmaterialien durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst: Die Größe, der Füllgrad, die Anbindung an den Grenzflächen zwischen Partikel und Matrix, die Orientierung und Verteilung

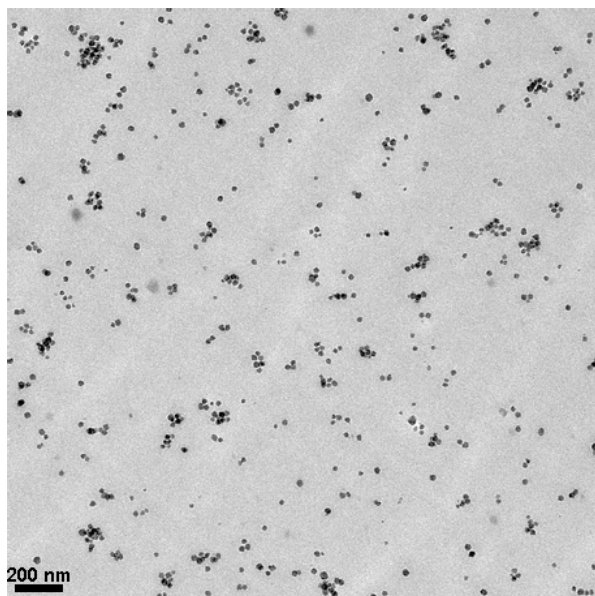
der Füllstoffe gelten als wichtige Einflussparameter [151]. Bezugnehmend auf den Füllgrad wurde für Silica-Nanopartikel in einer Größenordnung von 2% Füllstoffgehalt in unterschiedlichen polymeren Matrices, wie Dimethacrylate [151], Polyamide [152] und Bisphenol-A Epoxidharze [153] berichtet, dass tribologische Eigenschaften verbessert werden konnten. Für gute Anbindungen der Silica-Nanopartikeln an die polymere Matrix wurde in der Folge gezeigt, dass sich während der Verschleißprüfung ein Schutzfilm formiert, der einen weiteren Materialabtrag entgegen wirkt [152]. Hingegen kommt es im Fall einer unzureichenden Anbindung der Füllstoffpartikel an die Matrix zu größeren Partikelaustritten. Dadurch wird dann ein Materialverschleiß zusätzlich befördert [151, 152]. Das Kriterium einer Orientierung ist bei den verwendeten sphärischen Silica-Nanopartikeln nicht relevant. Ebenso liefert der Aspekt der Partikeldispersion keine Erklärung für die unterschiedlichen tribologischen Ergebnisse von PC und PET-G basierten Silica-Nanokomposite, denn deren Füllstoffe sind identisch gut dispergiert (siehe Kapitel 7.2.8). Verbleibend ist der Aspekt einer verschieden starken Anbindung von Silica-Nanopartikeln zur jeweiligen Matrix. Folglich ist eine Anbindung von PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikeln an eine PMMA-Matrix und SAN-modifizierten Silica-Nanopartikeln an eine PET-G-Matrix in der Art erzielt worden, dass es überwiegend zu einer Verbesserung der tribologischen Eigenschaften geführt hat. Diese Verbesserung wird im Wesentlichen darauf zurückgeführt, dass die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel die Bildung eines Transferfilms begünstigt haben. Bei den PMMA- und PET-G-Nanokompositen hat dieser Transferfilm eine adhäsive Zwischenschicht gebildet. Diese Zwischenschicht führte zu einer Reduktion der realen Kontaktfläche zwischen den Reibpartnern und fungierte darüber hinaus als eine Art Festschmierstoff. Im Gegensatz dazu wirkte sich das abgetragene Material - insbesondere die darin enthaltenen SAN-modifizierten Silica-Nanopartikel - bei den PC-Nanokompositen wie eine abrasiv-fördernde Zwischenschicht aus. Dieser Effekt hatte eine eindeutige Verschlechterung der tribologischen Eigenschaften zur Folge. Des Weiteren ist im Zusammenhang zwischen dem „Graft“-Molekulargewicht und den beobachtenden Eigenschaftsveränderungen erkennbar, dass sich bei PMMA und PC basierten Silica-Nanokompositen kleinere Molekulargewichte tendenziell vorteilhafter auswirken. Die PET-G basierten Nanokomposite lassen diesbezüglich keinen deutlichen Zusammenhang erkennen. Bemerkenswert ist weiterhin, dass bei allen Nanokompositprüfkörpern eine deutliche Reduktion kriechbedingter Deformation

beobachtet werden konnte. Bereits in der Ergebnisdiskussion der Zugversuche (Kapitel 7.2.6) konnte aufgezeigt werden, dass die verwendeten Silica-Nanopartikel einer viskoelastischen Deformation unter quasi-statischer Zugbeanspruchung entgegenwirken können. Aus den Ergebnissen der Kriechversuche lässt sich nun weiterhin ableiten, dass die polymermodifizierten Silica-Nanopartikel die Relativbewegung von Matrixpolymerketten bei konstanter Beanspruchungshöhe und zunehmender Belastungsdauer unterdrücken können. Zur weiteren Verifizierung der Ergebnisse der hier erfolgten Kriechversuche empfiehlt es sich, zukünftig Zeitstandversuche unter Zug-, Biege- oder Druckbeanspruchung durchzuführen, in denen die Nanokompositprüfkörper eine Versuchszeit von mindestens  $10^3$  h ohne Bruch überstehen [148].

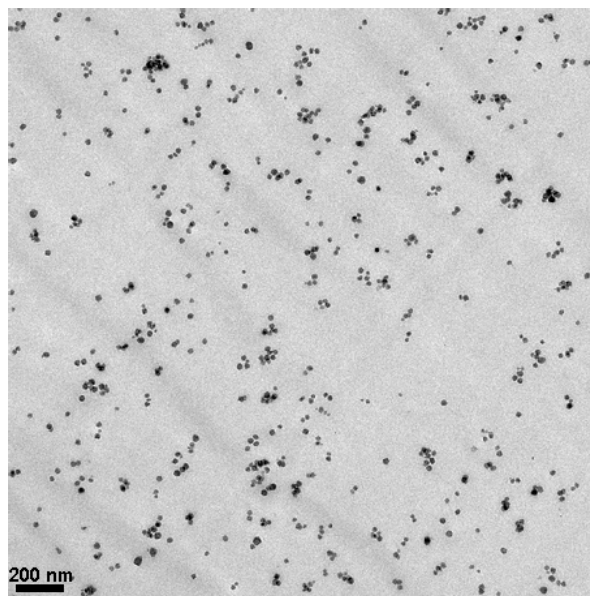
### 7.2.8 Morphologische Eigenschaften der Silica-Nanokomposite

Die morphologischen Eigenschaften der hergestellten PMMA (Plexiglas<sup>®</sup> 6N/ 7H), SAN (Luran<sup>®</sup> 358N), PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105) und PET-G (Eastar<sup>™</sup> 6763) basierten Silica-Nanokomposite wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (Kapitel 4.5.5) charakterisiert. Der Schwerpunkt der Charakterisierung wurde auf die Analyse der Verteilung polymermodifizierter Silica-Nanopartikel in der jeweiligen Polymermatrix gelegt. Diesbezüglich wurde detaillierter untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen der Größe des „Graft“-Molekulargewichts und der Qualität der vorherrschenden Partikeldispersion vorliegt.

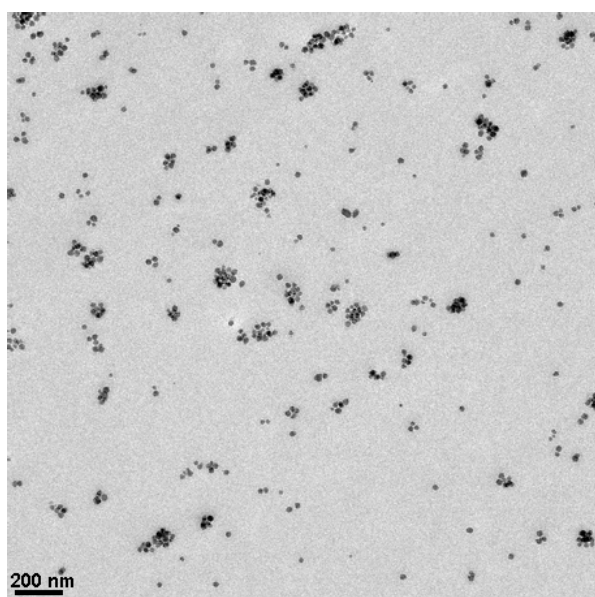
Die Abbildungen 7.17 und 7.18 zeigen TEM-Aufnahmen von PMMA-Nanokompositen auf der Basis von Plexiglas<sup>®</sup> 6N als Matrixpolymer mit einem Molekulargewicht von 50 kg/ mol (Tabelle 4.1). Die „Graft“-PMMA Molekulargewichte der aufgeführten Proben  $\text{PMMA}_{6\text{N}}(\text{PMMA}_{(1)33})$  und  $\text{PMMA}_{6\text{N}}(\text{PMMA}_{(1)56})$  betragen 33 und 56 kg/ mol. Des Weiteren sind in den Abbildungen 7.19 und 7.20 die TEM-Aufnahmen von PMMA-Nanokompositen auf der Basis von Plexiglas<sup>®</sup> 7H als Matrixpolymer mit einem Molekulargewicht von 85 kg/ mol (Tabelle 4.1) aufgeführt. Die „Graft“-PMMA Molekulargewichte der dargestellten Proben  $\text{PMMA}_{7\text{H}}(\text{PMMA}_{(1)33})$  und  $\text{PMMA}_{7\text{H}}(\text{PMMA}_{(1)57})$  betragen 33 und 57 kg/ mol und sind nahezu identisch mit



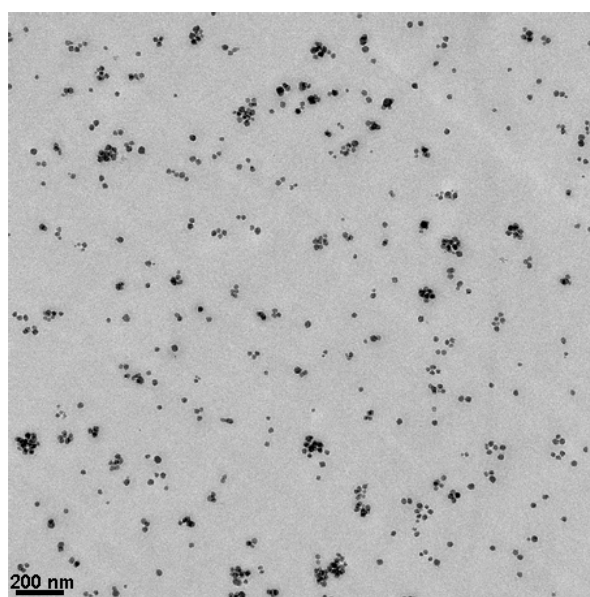
**Abbildung 7.17:** TEM-Aufnahme der Probe  $\text{PMMA}_{6\text{N}}(\text{PMMA}_{(1)33})$



**Abbildung 7.18:** TEM-Aufnahme der Probe  $\text{PMMA}_{6\text{N}}(\text{PMMA}_{(1)56})$



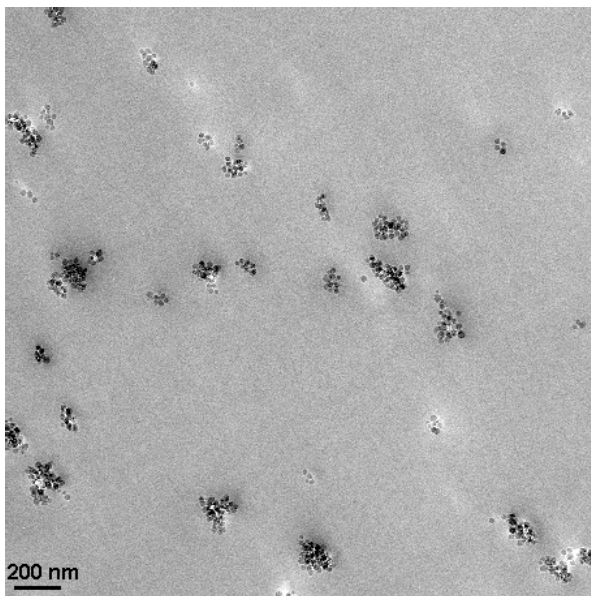
**Abbildung 7.19:** TEM-Aufnahme der Probe  $\text{PMMA}_{7\text{H}}(\text{PMMA}_{(1)33})$



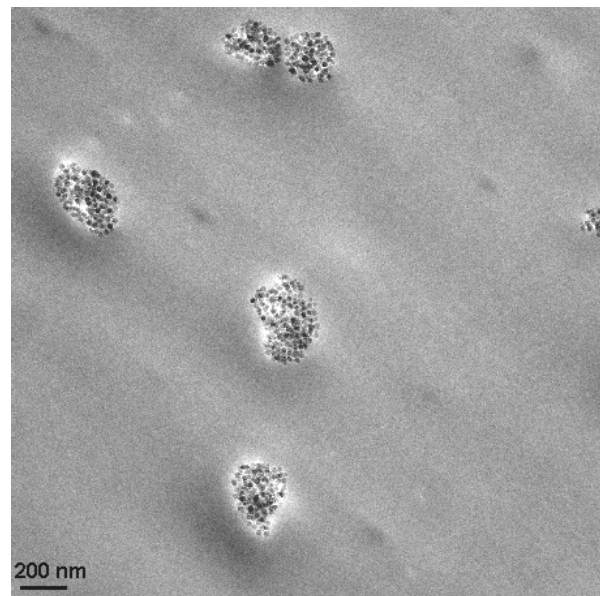
**Abbildung 7.20:** TEM-Aufnahme der Probe  $\text{PMMA}_{7\text{H}}(\text{PMMA}_{(1)57})$

denen, der zuvor genannten Proben. Alle genannten Abbildungen zeigen eine große Übereinstimmung der Verteilungen von einzelnen Silica-Nanopartikeln und kleineren Partikelclustern bis zu einer Größenordnung von ungefähr 150 nm. Eine Korrelation zwischen „Graft“-Molekulargewicht, bzw. Matrix-Molekulargewicht und dem Charakter der Partikelverteilung ist bei den PMMA-Nanokompositen nicht zu erkennen. Im Rahmen der gewählten Modifikationsbedingungen konnten sich überwiegend attraktive Wechselwirkungen zwischen den PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikeln und den verwendeten PMMA-(Plexiglas® 6N und 7H)-Matrices einstellen. Die attraktiven Wechselwirkungen, basierend auf Kohäsionskräften (bspw. Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte) zwischen PMMA-„Graft“- und PMMA-Matrixpolymeren, ermöglichen ein Durchdringen und Verknäulen der beteiligten Polymerketten. Der Volumenausschluss wird somit nicht mehr zur vorherrschenden Triebkraft, so dass in der Folge adäquate Partikelverteilungen begünstigt werden.

Die Aufnahmen aus den TEM-Analysen von PC (Makrolon® 3105), modifiziert mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln, sind in den Abbildungen 7.21 und 7.22 aufgeführt. Bei erster Betrachtung der Abbildung 7.21 (Probe PC(SAN<sub>(3)6</sub>)) ist eine

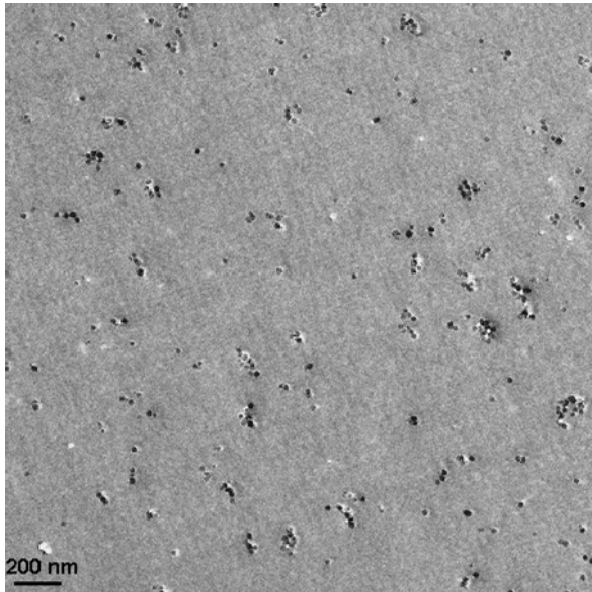


**Abbildung 7.21:** TEM-Aufnahme der Probe PC(SAN<sub>(3)6</sub>)

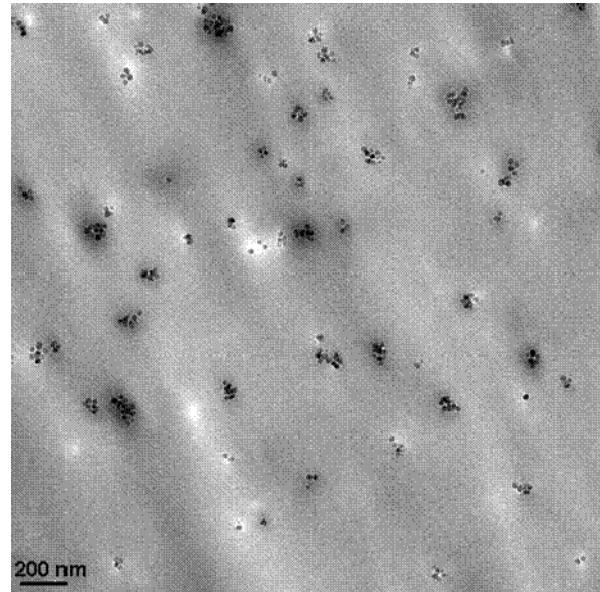


**Abbildung 7.22:** TEM-Aufnahme der Probe PC(SAN<sub>(3)39</sub>)





**Abbildung 7.23:** TEM Aufnahme der Probe SAN(SAN<sub>(3)6</sub>)



**Abbildung 7.24:** TEM Aufnahme der Probe PC(PMMA<sub>(3)37</sub>)

gleichmäßige Verteilung von einzelnen Silica-Nanopartikeln und kleineren Partikelaggregaten bis zu einer Größe von ungefähr 200 nm zu erkennen. Eine Gegenüberstellung mit der Probe PC(SAN<sub>(3)39</sub>) (Abbildung 7.22) zeigt, dass eine Erhöhung des „Graft“-Molekulargewichts von 6 kg/ mol zu 39 kg/ mol, in einer Veränderung der Morphologie resultiert. Eine Erhöhung des „Graft“-Molekulargewichts führte zu einer stärkeren Separation von SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln gegenüber der PC-Matrix. Bei der Probe PC(SAN<sub>(3)39</sub>) sind Silica-Partikelaggregate zu erkennen (Abbildung 7.22), die in einer Größenordnung von ungefähr 200 bis 500 nm liegen.

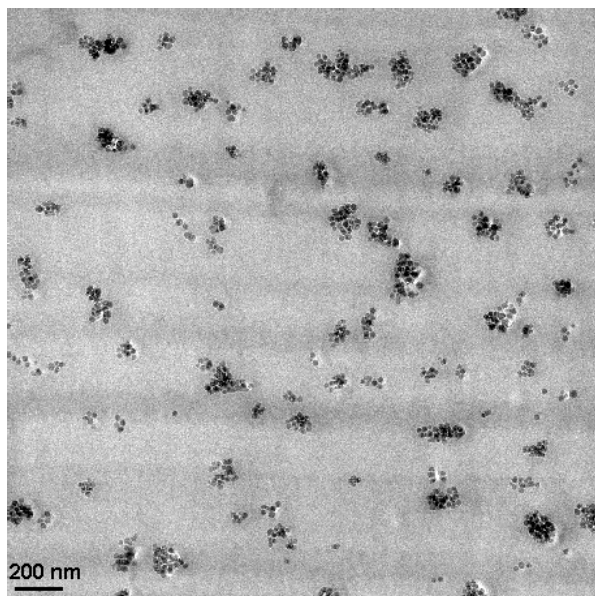
Es wird hier ausgeschlossen, dass die zu beobachtenden Partikelaggregate (Abbildungen 7.21 und 7.22), auf eine Agglomeration von Silica-Nanopartikeln vor dem Herstellungsprozess der Silica-Nanokomposite (Kapitel 4.4) zurückzuführen sind. Als Ausschlußkriterium wird Abbildung 7.23 herangeführt. Die Abbildung 7.23 zeigt die TEM-Aufnahme einer SAN (Luran<sup>®</sup> 358N) basierten Silica-Nanokompositprobe SAN(SAN<sub>(3)6</sub>), die ebenfalls SAN-funktionalisierte Silica-Nanopartikel enthält. Bei den Proben PC(SAN<sub>(3)6</sub>) und SAN(SAN<sub>(3)6</sub>) wurden als Füllstoff Silica-Nanopartikel der gleichen Ausgangsprobe verwendet. Bei der Probe SAN(SAN<sub>(3)6</sub>) dominieren gleichmäßig verteilte Einzelpartikel das Erscheinungsbild. Teilweise sind kleinere Partikelaggregate zu erkennen, diese nehmen eine Größenordnung von weniger als 100 nm ein.

Die Vergrößerung der Partikelaggregate (Probe PC(SAN<sub>(3)6</sub>) zu PC(SAN<sub>(3)39</sub>) gemäß den Abbildungen 7.21 und 7.22) steht somit in Korrelation mit dem angestiegenen SAN-Graft-Molekulargewicht und belegt, dass es in diesem Zusammenhang zu einer Zunahme von repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Hybridpartikeln und dem Matrixpolymer gekommen ist. Der Grund für diese repulsiven Wechselwirkungen soll anhand zweier möglicher Ursachen betrachtet werden. Hierfür werden die Effekte einer Entmischung durch Verarmung (engl. depletion demixing) und Entmischung durch Inkompatibilität angeführt. Eine Entmischung durch Verarmung (engl. depletion demixing) wird durch das qualitative Modell von *Lindenblatt et al.* [4] beschrieben. Gemäß diesem Modell wirkt es sich fördernd auf eine gleichförmige Verteilung von polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln in einer polymeren Matrix aus, wenn das „Graft“-Molekulargewicht mindestens die Größe (oder größer) des Molekulargewichts des Matrixpolymers besitzt. Insbesondere für Zustände, bei denen das „Graft“-Molekulargewicht kleiner als das des Matrixpolymers ist, wird eine Entmischung der Partikel von der polymeren Matrix begünstigt. Eine Gegenüberstellung des Molekulargewichts der PC-Matrix von 28 kg/ mol (Tabelle 4.1) und der des „Graft“-SAN (Tabellen 5.7 und 5.8) zeigt allerdings, dass die resultierenden Partikeldispersionen (Abbildungen 7.21 und 7.22) im Gegensatz zum Modell der Entmischung durch Verarmung (engl. depletion demixing) stehen [4]. Die bessere Verteilung der SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikel wurde für die Situation „Graft“-Molekulargewicht < Matrixmolekulargewicht erzielt. Allerdings ist anzumerken, dass das qualitative Modell von *Lindenblatt et al.* [4] auf Beobachtungen mit „Graft“- und Matrixpolymer der gleichen Art (beide Polystyrol) sowie sehr enger Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex (PDI) < 1,04) beruht.

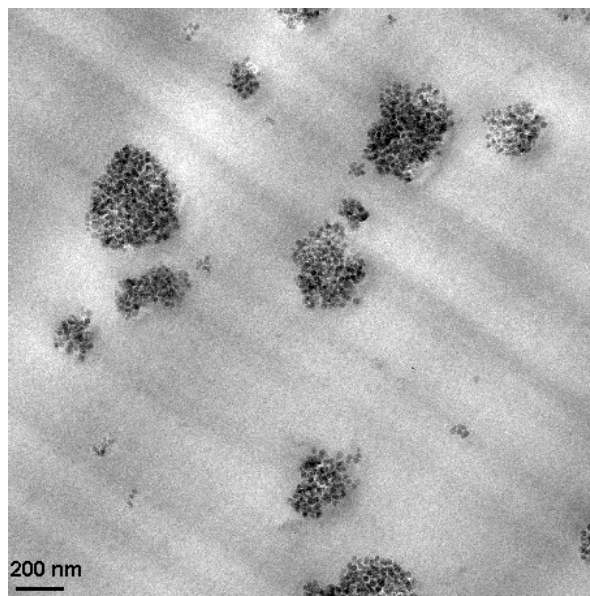
Im vorliegenden Fall ist wegen der unterschiedlichen Polymertypen („Graft“- zu Matrixpolymer) unbedingt eine Betrachtung der Kompatibilitäten einzubeziehen. Eine Bestimmung des  $\chi$ -Parameters für ein Gemisch aus PC/SAN (wie in Kapitel 7.2.1 veranschaulicht) liefert unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des „Graft“-Copolymeren (Tabelle 5.7 und 5.8) Werte für  $\chi_{PC/SAN}$  im Bereich von 0,06 bis 0,08. Der kritische Interaktionsparameter  $(\chi_{AB})_{cr}$  strebt gegen null (siehe Gleichung Gl. 7), wenn das Molekulargewicht der zu mischenden Polymerkomponenten größer wird. Bereits bei Polymerisationsgraden von  $N_A = N_B = 1000$  beträgt  $(\chi_{AB})_{cr} = 0,002$  (Abbildung 7.1). Aus dem Verhältnis von  $\chi_{PC/SAN}$  zu  $(\chi_{AB})_{cr}$  erklärt sich, dass mit

ansteigendem Molekulargewicht der SAN-Graft-Polymere auch zunehmend repulsive Wechselwirkungen zur Matrix auftreten und eine Partikelagglomeration begünstigen. Des Weiteren kann die Beobachtung gemacht werden, dass eine Kombination aus PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln und PC (Makrolon<sup>®</sup> 3105), zu einer gleichmäßigen Verteilung von einzelnen Silica-Nanopartikeln und kleineren Partikelaggregaten (bis ungefähr 150 nm) geführt hat (Abbildung 7.24). Eine Bestimmung des  $\chi$ -Parameters für eine polymere Mischung aus PMMA und PC liefert gemäß Gleichung Gl. 5 unter Verwendung der Löslichkeitsparameter aus Tabelle 7.1 einen Wert von  $\chi_{PC/PMMA} = 0,14$ . Trotz  $\chi_{PC/PMMA} > \chi_{PC/SAN}$  ist eine mindestens gleichwertige Verteilung von PMMA-funktionalisierten zu SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln in der verwendeten PC-Matrix zu erkennen. Für den angeführten Vergleich der Parameter  $\chi_{PC/PMMA}$  und  $\chi_{PC/SAN}$  ist zu berücksichtigen, dass die Berechnungen für Raumtemperaturbedingungen vorgenommen wurden. Eine direkte Gegenüberstellung der  $\chi$ -Parameter mit den entsprechenden TEM-Aufnahmen (Abbildung 7.22 und 7.24) ist nur mit Einschränkungen möglich. Denn alle hier aufgeführten TEM-Aufnahmen basieren auf extrudierten und spritzgegossenen Proben, die anteilig immer auch einen „eingefrorenen“ Zustand - resultierend der gewählten Verarbeitungsbedingungen - beinhalten können. Gleich wenn mit den PMMA-modifizierten Silica-Nanopartikeln relativ gleichmäßige Partikelverteilungen in der PC-Matrix erzielt wurden, kann diese Kombination nur eine bedingte Alternative zu einer SAN-Modifikation darstellen. Hier ist zu berücksichtigen, dass trotz adäquater Partikelverteilung (Abbildung 7.24), dem vorherrschenden Potential Zugeigenschaften zu verbessern (Kapitel 7.2.6), die Modifikation von PC mit PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln zu einer erheblichen Beeinträchtigung des transparenten Charakters von PC geführt hat (Abbildung 7.4).

Die Aufnahmen der TEM-Analysen von Silica-Nanokompositen aus PET-G (Estar<sup>™</sup> 6763) und SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln sind in den Abbildungen 7.25 und 7.26 aufgeführt. Die Abbildung 7.25 repräsentiert die Verteilung der SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikel in der PET-G-Matrix mit einem relativ kleinen „Graft“-Molekulargewicht (7 kg/ mol). In der Abbildung 7.26 beträgt das „Graft“-Molekulargewicht 38 kg/ mol. Aus der Gegenüberstellung der Abbildungen 7.25 und 7.26 wird deutlich, dass es zu einer vergleichbaren Separation von Silica-Nanopartikeln und Matrixpolymer mit größeren „Graft“-Molekulargewicht kommt, wie



**Abbildung 7.25:** TEM Aufnahme der Probe PET-G(SAN<sub>(3)7</sub>)



**Abbildung 7.26:** TEM Aufnahme der Probe PET-G(SAN<sub>(3)38</sub>)

es bereits bei den PC-Nanokompositen beobachtet werden konnte (Abbildungen 7.21 und 7.22). Für den Wechselwirkungsparameter  $\chi$  einer Mischung aus SAN und PET konnte, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des „Graft“-Copolymeren (Tabelle 5.7 und 5.8), ein Wertebereich  $\chi_{\text{PET/SAN}}$  von 0,10 bis 0,13 bestimmt werden (siehe auch Kapitel 7.2.1 und Abbildung 7.1). Aus diesem Grund wird hier die Separation von Partikel und Matrix - wie auch bei den PC-Nanokompositen - auf sich vergrößernde, repulsive Wechselwirkungen zwischen Matrix- und „Graft“-Polymer bedingt durch ein ansteigendes „Graft“-Molekulargewicht zurückgeführt.

In diesem Kapitel wird im Wesentlichen aufgezeigt, dass die Partikelverteilung von polymermodifizierten Silica-Nanopartikeln in einer polymeren Matrix deutlich von der Kompatibilität zwischen der Polymerschale und der Matrix beeinflusst wird. PET-G- und PC-Silica-Nanokomposite weisen gleichmäßige Verteilungen von SAN-modifizierten Silica-Nanopartikel bei SAN-Graft-Molekulargewichten  $< 10 \text{ kg/mol}$  auf, die auf attraktive Wechselwirkungen zwischen „Graft“- und Matrixpolymer zurückgeführt werden. Ein Durchdringen und Verknäulen von „Graft“- und Matrixpolymeren ist unter diesen Bedingungen möglich, die Triebkräfte für einen Volumenausschluss sind tendenziell gering. Bei höheren „Graft“-Molekulargewichten ( $\sim 40 \text{ kg/mol}$ ) werden in beiden Matrices Partikelagglomerationen begünstigt, die auf eine Zunahme repulsiver Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die Triebkräfte

---

für einen Volumenausschluß haben sich verstärkt. In Anlehnung an die in Kapitel 7.2.1 aufgeführte Mischbarkeitsprognose (und den dort aufgeführten Einschränkungen) hat sich dennoch bestätigt, dass grundsätzlich eine SAN-Modifikation von Silica-Nanopartikeln zu attraktiven Wechselwirkungen mit einer PET-G- und PC-Matrix führen kann. So könnte eine weitere Anpassung der SAN-Copolymerzusammensetzung der Polymerschale (derzeit 71 bis 73 % Styrol und 27 bis 29 % Acrylnitril) an das jeweilige Matrixpolymer (siehe Abbildung 7.1), zu einer Erhöhung attraktiver Wechselwirkungen und folglich weiteren Verbesserung der Verteilung von SAN-modifizierten Silica-Nanopartikeln führen.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird in einem ersten Abschnitt veranschaulicht, wie handelsübliche Silica-Nanopartikel des Typs Nanopol® XP 20/171 mit einem Makroinitiator ausgestattet und anschließend ausgehend von der Partikeloberfläche („grafting from“-Technik) polymerfunktionalisiert werden. Als Synthesemethode wurde die ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) eingesetzt. Diesbezüglich wurde die „klassische“ ATRP durch die noch junge ARGET (Activators Regenerated by Electron Transfer) ATRP ergänzt. Für die Funktionalisierung der Silicaoberflächen wurden die Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly(styrol-co-acrylnitril) (SAN) ausgewählt, wobei für PMMA Molekulargewichte im Zahlenmittel von 30 bis 83 kg/ mol (PDI 1,2 bis 1,7) und für SAN von 6 bis 38 kg/ mol (PDI 1,2 bis 1,7) synthetisiert werden konnten.

Bei der „grafting from“ ATR-Polymerisationen von PMMA und SAN wurde gezeigt, dass durch Verwendung der ARGET ATRP eine Reduktion der eingesetzten Katalysatormenge um den Faktor 10 gegenüber der „klassischen“ ATRP realisiert werden konnte. Insbesondere bei der Polymerisation von SAN ermöglichte die ARGET ATRP, eine Limitierung des synthetisierbaren Molekulargewichts bei der „klassischen“ ATRP zu überwinden. Hier konnte eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem erzielten Molekulargewicht und der eingesetzten Menge des Reduktionsmittels Ascorbinsäure (Vitamin C) beobachtet werden. Ein Einfluss der Syntheseart („klassische“ oder ARGET ATRP), der Reaktionszeit oder der Menge des Reduktionsmittels auf die Zusammensetzung des Copolymeren SAN war hingegen nicht zu festzustellen.

In einem weiteren Arbeitsabschnitt wird dargelegt, wie unter Einsatz des Extrusions- und Spritzgußverfahrens die zuvor mit PMMA- und SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikel mit den Matrixpolymeren PMMA, SAN, PET-G und PC zu standardisierten Prüfkörpern verarbeitet wurden. Deutliche Unterschiede im Verarbeitungsverhalten zwischen reinem PMMA und SAN einerseits, sowie den entsprechenden Silica-Nanokompositen andererseits, konnten nicht erkannt werden.

Bei PC und PET-G war hingegen eine Anpassung der Verarbeitungsparameter nach der Modifikation mit SAN-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln erforderlich. Es zeigte sich, dass eine Modifikation der Spritzgussdüse mit einem automatischen Verschlusssystem - insbesondere für die Verarbeitung von PET-G und PET-G-

Nanokompositen - den Spritzgussprozess zukünftig verbessern würde. Beim Extrusionsprozess von Nanokompositen ist die Ausstattung des Extruders mit einer gravimetrischen Zudosierung für Nanopartikel empfehlenswert, so dass auf den Arbeitsschritt des Lösungsmittelmischverfahrens verzichtet werden kann.

Die hergestellten Silica-Nanokomposite waren nahezu alle transparent. Ein transluzentes Erscheinungsbild wurde lediglich für PC-Nanokomposite mit PMMA-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln gefunden, was in diesem Fall auf die Differenz der Brechungsindices von Matrix- zu „Graft“-Polymer zurückgeführt wurde. Bei der Verarbeitung der Nanokomposite zeigte sich weiterhin, dass thermisch-induzierte Oxidationsreaktionen von ATRP-Katalysatorrückständen Verfärbungen verursachten. Für die PMMA-Nanokomposite wurde hier dargelegt, wie einerseits die Anwendung der ARGET ATRP, aber auch ein Reinigungsprozess von polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln dazu geeignet ist, Verfärbungen zu vermeiden. Bei thermischen Untersuchungen von Silica-Nanokompositen mittels DDK-Analyse (engl. DSC) wurden überwiegend geringe Einflüsse auf Glasübergangstemperaturen durch Silica-Nanopartikel beobachtet. Bei der Kombination unterschiedlicher „Graft“- und Matrixpolymertypen konnten attraktive Wechselwirkungen durch tendenzielle Verschiebungen der Glasktemperatur erkannt werden. Die Überprüfung der Charpy-Schlageigenschaften von Silica-Nanokompositen zeichnete sich grundsätzlich durch eine generelle Abnahme der Schlagzähigkeiten im Vergleich zu ungefüllten Prüfkörpern aus. Die Ergebnisse bestätigen, dass harte Silica-Nanopartikel mit einer spröde-brüchigen Polymerfunktionalisierung unter schlagartiger Beanspruchung überwiegend als Defektstellen in der Polymermatrix fungieren und folglich ein ultimatives Werkstoffversagen begünstigen. Quasi-statische Zugversuche zeigten mehrheitlich moderate Verstärkungseffekte durch die Modifikation mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln. Die eingesetzten Füllstoffpartikel sind in der Lage, einer Relativverschiebung von Matrix-Polymerketten entgegenzuwirken. In Bereichen plastischer Deformation wird davon ausgegangen, dass ein Zusammenfließen von Fehlstellen nach der Modifikation begünstigt werden kann. Beispielsweise wurde bei PMMA-Nanokompositen unabhängig vom Molekulargewicht der „Graft“-Polymere eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 13% und der Dehnungen bei der Zugfestigkeit um bis zu 52% gefunden. Ebenso konnte eine moderate Verbesserung der Zugeigenschaften für PC-Nanokomposite beobachtet werden. Hier wurde eine durchschnittliche Erhöhung der Zugfestigkeit um 13% und

der Dehnungen bei der Zugfestigkeit um bis zu 15% registriert. Das größte Potential zeigte sich bei höheren „Graft“-SAN-Molekulargewichten und bei einer PMMA-Funktionalisierung der Silica-Nanopartikel. Eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften vieler Nanokomposite wurde gegenüber kriechbedingter Deformation und teilweise gegenüber abrasivem Verschleiß beobachtet. Bei PMMA-Nanokompositen konnten bis zu 85% und bei PET-G-Nanokompositen bis 70% geringere Verschleißvolumina geprüft werden. Eine relativ starke Streuung der Verschleißergebnisse der PMMA-Nanokomposite führt zu der Empfehlung, für diesen Materialtyp zukünftig größere Probekörperzahlen zu verwenden. Tendenziell haben sich geringere „Graft“-Molekulargewichte während der tribologischen Prüfung als vorteilhaft herausgestellt, bei den PET-G-Nanokompositen zeigte sich diesbezüglich keinerlei Präferenz. Die beobachteten Leistungssteigerungen gegenüber abrasivem Verschleiß werden auf die Bildung eines adhäsiven Transferfilms zurückgeführt, der als eine Art Festschmierstoff zwischen den Reibpartnern fungieren kann. Für alle Nanokomposite wurden weiterhin reduzierte Kriechdeformationen von bis zu 80% beobachtet. Zur Absicherung der Ergebnisse aus den Kriechversuchen wird empfohlen, eine Verifizierung durch standardisierte Langzeitexperimente (Prüfungen von mindestens  $10^3$  h ohne Bruch [148]) vorzunehmen. Die morphologischen Untersuchungen von PMMA- und SAN-Nanokompositen zeigen, dass die polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikel überwiegend als Einzelpartikel und teilweise in kleineren Clustern im Nanometerbereich in die jeweilige Matrix dispergiert werden konnten. Im Rahmen der verwendeten Molekulargewichte der „Graft“- oder Matrixpolymere konnten hier keine Einflüsse auf die Partikeldispersionen nachgewiesen werden. Folglich konnte für die gewählten Bedingungen, bei denen „Graft“- und Matrixpolymertyp identisch waren, überwiegend attraktive Wechselwirkungen zwischen den Mischungskomponenten beobachtet werden. Für PET-G- und PC-Nanokomposite wurden - insbesondere für kleinere „Graft“-Molekulargewichte (6 bis 7 kg/mol) - gleichförmige Verteilungen von einzelnen Silica-Nanopartikeln und kleineren Clustern (bis  $\sim 200$  nm) erzielt. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass größere „Graft“-Molekulargewichte des Copolymers SAN eine Entmischung zur PET-G- oder PC-Matrix begünstigen, was auf eine Zunahme repulsiver Wechselwirkungen zwischen den Mischungskomponenten zurückgeführt wird. Potentiale zur weiteren Anpassung der Partikeldispersionen liegen insbesondere in einer matrix-spezifischen Anpassung der SAN-Zusammensetzung.



## 9 Quellenverzeichnis

- [1] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [2] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, "Effect of Reducible Properties of Temperature, Rate of Strain, and Filler Content on the Tensile Yield Stress of Nylon 6 Composites Filled with Ultrafine Particles," *Journal of Macromolecular Science-Physics*, vol. B22, pp. 601-618, 1983.
- [3] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Nylon 6-clay hybrid," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 171, pp. 45-50, 1990.
- [4] G. Lindenblatt, W. Schärfl, T. Pakula, and M. Schmidt, "Synthesis of polystyrene-grafted polyorganosiloxane microgels and their compatibility with linear polystyrene chains," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 9340-9347, Dec 12 2000.
- [5] G. Lindenblatt, W. Schärfl, T. Pakula, and M. Schmidt, "Structure and dynamics of hairy spherical colloids in a matrix of nonentangled linear chains," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 1730-1736, Mar 13 2001.
- [6] H. W. Kammer, "On Stability of Polymer Nanocomposites," *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1136, pp. 425-429, 2009.
- [7] C. Triebel, N. Katsikis, H. Stara, and H. Munstedt, "Investigations on the quality of dispersion of nanofillers in poly(methyl methacrylate) composites by creep-recovery experiments," *Journal of Rheology*, vol. 54, pp. 407-420, Mar-Apr 2010.
- [8] S. M. Ilett, A. Orrock, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey, "Phase-Behavior of a Model Colloid-Polymer Mixture," *Physical Review E*, vol. 51, pp. 1344-1352, Feb 1995.
- [9] G. Kickelbick, "Homogeneous, but quite heterogeneous - Nanocomposites: Inorganic plus organic," *Chemie in Unserer Zeit*, vol. 39, pp. 46-53, Feb 2005.
- [10] P. Uhlmann, N. Houbenov, L. Ionov, M. Motornov, S. Minko, and M. Stamm, "Oberflächen passen sich an - bürstenartige Polymermoleküle an Oberflächen mit schaltbaren Eigenschaften," *Nanowelt*, vol. 56, p. 5, 2007.
- [11] O. Prucker, "Molekular dünne Schichten aus kovalent gebundenem Polystyrol über immobilisierte Azoinitiatoren," Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Bayreuth, 1995.
- [12] O. Prucker and J. Rühle, "Polymer layers through self-assembled monolayers of initiators," *Langmuir*, vol. 14, pp. 6893-6898, Nov 24 1998.
- [13] M. Sawamoto, M. Kato, M. Kamigaito, and T. Higashimura, "Living Cationic and Radical Polymerizations Via Reversible Activation of Carbon-Halogen Bonds," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 209, pp. 180-POLY, Apr 2 1995.
- [14] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, "Polymerization of Methyl-Methacrylate with the Carbon-Tetrachloride Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium(II) Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System - Possibility of Living Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 1721-1723, Feb 27 1995.
- [15] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. S. Wang, "Controlled Radical Polymerizations - the Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 2093-2095, Mar 13 1995.

- [16] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, pp. 5614-5615, May 24 1995.
- [17] T. von Werne and T. E. Patten, "Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 7409-7410, Aug 18 1999.
- [18] H. Böttcher, M. L. Hallensleben, S. Nuss, and H. Wurm, "ATRP grafting from silica surface to create first and second generation of grafts," *Polymer Bulletin*, vol. 44, pp. 223-229, Mar 2000.
- [19] J. Pyun and K. Matyjaszewski, "Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 3436-3448, Oct 2001.
- [20] J. Rühle, J. D. J. S. Samuel, and O. Prucker, "Polymer brushes grown at solid surfaces.," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 221, pp. U438-U438, Apr 1 2001.
- [21] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, and J. Rühle, "Controlled growth of PMMA brushes on silicon surfaces at room temperature," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 23, pp. 612-616, Jul 24 2002.
- [22] G. L. Chakkalakal, M. Alexandre, C. Abetz, A. Boschetti-de-Fierro, and V. Abetz, "Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization from Silica Nanoparticles with High Initiator Density," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 513-528, 2012.
- [23] Q. Lan, L. F. Francis, and F. S. Bates, "Silica nanoparticle dispersions in homopolymer versus block copolymer," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 45, pp. 2284-2299, Aug 15 2007.
- [24] D. Nyström, P. Antoni, E. Malmström, M. Johansson, M. Whittaker, and A. Hult, "Highly-ordered hybrid organic-inorganic isoporous membranes from polymer modified nanoparticles," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 26, pp. 524-528, Apr 6 2005.
- [25] G. L. Chakkalakal, M. Alexandre, A. Boschetti-de-Fierro, and V. Abetz, "Effect of Silica-Coated Poly(butyl methacrylate)-block-poly(methyl methacrylate) Double-Shell Particles on the Mechanical Properties of PMMA Composites," *Macromol. Mater. Eng.*, p. Ahead of Print.
- [26] A. Franck, *Kunststoff-Kompendium : Herstellung, Aufbau, Verarbeitung, Anwendung, Umweltverhalten und Eigenschaften der Thermoplaste, Polymerlegierungen, Elastomere und Duroplaste*, 7. Aufl.. ed. Würzburg: Vogel, 2011.
- [27] J. Pietrasik, H. C. Dong, and K. Matyjaszewski, "Synthesis of high molecular weight poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymers with controlled architecture," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 6384-6390, Sep 19 2006.
- [28] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, and R. F. T. Stepto, "Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials - (IUPAC recommendations 2004)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, pp. 1985-2007, Nov 2004.
- [29] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications*. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [30] C. Borchard-Tuch, "Neue Werkstoffe für den Airbus A380," *Chemie Unserer Zeit*, vol. 40, p. 3, 2006.

- [31] G. Marsh, "Airbus takes on Boeing with reinforced plastic A350 XWB," *Reinforced Plastics*, vol. 51, p. 4, 2007.
- [32] L. Lopéz-Remón. *Additive zur Performanceverbesserung von Silica Reifen*. Available: [http://corporate.lanxess.com/uploads/tx\\_lxsmatrix/Rubber\\_Day\\_Germany\\_Presentation\\_Lopez-Remon.pdf](http://corporate.lanxess.com/uploads/tx_lxsmatrix/Rubber_Day_Germany_Presentation_Lopez-Remon.pdf)
- [33] K. J. Kim and J. L. White, "Silica agglomerate breakdown in three-stage mix including a continuous ultrasonic extruder," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 6, pp. 372-379, Nov 2000.
- [34] M. C. M. Branciforti, A.L. Kobayashi, M. Ambrosio, J.D. Monteiro, M.R. Nobre, A.D., "Wood Polymer Composites Technology Supporting the Recovery and Protection of Tropical Forests: The Amazonian Phoenix Project," *Sustainability*, vol. 1, p. 12, 2009.
- [35] L. Petersson and K. Oksman, "Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2187-2196, Oct 2006.
- [36] K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1317-1324, Jul 2003.
- [37] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1189-1224, Jul 2001.
- [38] G.-M. Kim, "Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen," Dr. rer. nat. habil. Habilitationsschrift, Naturwissenschaftlichen Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2007.
- [39] R. A. Vaia and H. D. Wagner, "Framework for nanocomposites," *materialstoday*, vol. 7, pp. 32-37, 2004.
- [40] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, and I. Jasiuk, "Experimental trends in polymer nanocomposites - a review," *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 393, pp. 1-11, Feb 25 2005.
- [41] G. R. Strobl, *The physics of polymers : concepts for understanding their structures and behavior*, 3rd. rev. and expanded ed. Berlin ; New York: Springer, 2007.
- [42] R. Turton, *The physics of solids*. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2000.
- [43] SRU, "Vorsorgestrategien für Nanomaterialien," <http://www.umweltrat.de2011>.
- [44] R. Bacon, "Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers," *Journal of Applied Physics*, vol. 31, pp. 283-290, 1960.
- [45] S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, Nov 7 1991.
- [46] S. N. Bhattacharya, M. R. Kamal, and R. K. Gupta, *Polymeric nanocomposites : theory and practice* Munich, Cincinnati, Ohio: Carl Hanser Publishers; Hanser Gardner Publications, 2008.
- [47] U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stockelhuber, and G. Heinrich, "Polymer nanocomposite with inorganic functional bulking agent," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 80, pp. 1683-1699, Nov 2008.

- [48] P. Judeinstein and C. Sanchez, "Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, pp. 511-525, Apr 1996.
- [49] E. F. Vansant, P. v. d. Voort, and K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1995.
- [50] R. K. Iler, *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: Wiley, 1979.
- [51] H. E. Bergna and W. O. Roberts, *Colloidal silica : fundamentals and applications*. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis, 2006.
- [52] K. K. Unger, *Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography*. Amsterdam ; New York: Elsevier Scientific, 1979.
- [53] D. Barby, *Silicas*. London ; New York: Academic Press, 1976.
- [54] W. F. Stöber, A. Böhm, E., "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, p. 8, 1968.
- [55] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
- [56] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 33-72, Jan-Feb 1990.
- [57] "ASTM D4473 - 08 Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Cure Behavior.."
- [58] C.-s. Wu, *Handbook of size exclusion chromatography and related techniques*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [59] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [60] Agzamkho.Aa, E. A. Aripov, Narmetov.Gr, and M. U. Umarov, "Participation of Surface Hydroxyl-Groups of Adsorbents during Adsorption of Naphthenic Acids," *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 48, pp. 2042-2044, 1974.
- [61] E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, 2nd ed. New York: Plenum Press, 1991.
- [62] W. C. K. Poon, S. M. Ilett, and P. N. Pusey, "Phase-Behavior of Colloid-Polymer Mixtures," *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics*, vol. 16, pp. 1127-1139, Aug 1994.
- [63] A. Halperin, M. Tirrell, and T. P. Lodge, "Tethered Chains in Polymer Microstructures," *Advances in Polymer Science*, vol. 100, pp. 31-71, 1992.
- [64] R. A. L. Jones and R. W. Richards, *Polymers at surfaces and interfaces*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1999.
- [65] R. C. Advincula, *Polymer brushes : synthesis, characterization, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [66] M. Stamm, *Polymer surfaces and interfaces : characterization, modification and applications*. Berlin: Springer, 2007.
- [67] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, and J. Sokolov, "Surface-initiated anionic polymerization of styrene by means of self-assembled monolayers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 1016-1022, Feb 10 1999.
- [68] R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y. M. Chou, and O. Nuyken, "Nanocomposites by surface-initiated living cationic polymerization of 2-oxazolines on

- functionalized gold nanoparticles," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 1606-1611, Mar 13 2001.
- [69] B. Zhao and W. J. Brittain, "Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules," *Progress in Polymer Science*, vol. 25, pp. 677-710, Jun 2000.
- [70] I. Luzinov, S. Minko, V. Senkovsky, A. Voronov, S. Hild, O. Marti, and W. Wilke, "Synthesis and behavior of the polymer covering on a solid surface. 3. Morphology and mechanism of formation of grafted polystyrene layers on the glass surface," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 3945-3952, Jun 16 1998.
- [71] M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, and C. J. Hawker, "Controlled synthesis of polymer brushes by "Living" free radical polymerization techniques," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 1424-1431, Mar 9 1999.
- [72] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, and T. Pakula, "Polymers at interfaces: Using atom transfer radical polymerization in the controlled growth of homopolymers and block copolymers from silicon surfaces in the absence of untethered sacrificial initiator," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 8716-8724, Dec 28 1999.
- [73] P. C. Hiemenz and T. Lodge, *Polymer chemistry*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [74] I. Luzinov, A. Voronov, S. Minko, R. Kraus, W. Wilke, and A. Zhuk, "Encapsulation of fillers with grafted polymers for model composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, pp. 1101-1109, Aug 15 1996.
- [75] J. Pyun, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski, "Synthesis of polymer brushes using atom transfer radical polymerization," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 24, pp. 1043-1059, Dec 8 2003.
- [76] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, and W. Devonport, "Initiating systems for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations: Synthesis and evaluation," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 5245-5254, Jul 29 1996.
- [77] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 2071-2074, Mar 23 1999.
- [78] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, and S. H. Thang, "Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 6977-6980, Oct 19 1999.
- [79] K. Matyjaszewski and J. H. Xia, "Atom transfer radical polymerization," *Chemical Reviews*, vol. 101, pp. 2921-2990, Sep 2001.
- [80] K. Matyjaszewski, "Macromolecular engineering by controlled/living ionic and radical polymerizations," *Macromolecular Symposia*, vol. 174, pp. 51-67, Aug 2001.
- [81] K. Matyjaszewski, "Controlled Radical Polymerization: State of the Art in 2008," *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in Atrp*, vol. 1023, pp. 3-13, 2009.
- [82] K. Matyjaszewski, American Chemical Society. Division of Polymer Chemistry., and American Chemical Society. Meeting, *Advances in controlled/living radical polymerization*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2003.

- [83] V. Percec, A. V. Popov, E. Ramirez-Castillo, M. Monteiro, B. Barboiu, O. Weichold, A. D. Asandei, and C. M. Mitchell, "Aqueous room temperature metal-catalyzed living radical polymerization of vinyl chloride," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 4940-4941, May 8 2002.
- [84] M. Wakioka, K. Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Possibility of living radical polymerization of vinyl acetate catalyzed by iron(I) complex," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 330-333, Jan 15 2002.
- [85] X. P. Chen, B. A. Sufi, A. B. Padias, and H. K. Hall, "Controlled/"living" reverse atom transfer radical polymerization of a monocyclic olefin, methyl 1-cyclobutenecarboxylate," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 4277-4281, May 21 2002.
- [86] T. E. Patten and K. Matyjaszewski, "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials," *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 901-+, Aug 20 1998.
- [87] K. Matyjaszewski, "Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization," *Chemistry-a European Journal*, vol. 5, pp. 3095-3102, Nov 1999.
- [88] T. E. Patten and K. Matyjaszewski, "Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization," *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, pp. 895-903, Oct 1999.
- [89] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
- [90] Y. Q. Shen, H. D. Tang, and S. J. Ding, "Catalyst separation in atom transfer radical polymerization," *Progress in Polymer Science*, vol. 29, pp. 1053-1078, Oct 2004.
- [91] W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, "Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 4139-4146, May 17 2005.
- [92] S. Faucher and S. P. Zhu, "Fundamentals and development of high-efficiency supported catalyst systems for atom transfer radical polymerization," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 45, pp. 553-565, Feb 15 2007.
- [93] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, and J. H. Xia, "Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, pp. 674-680, Jan 29 1997.
- [94] W. Jakubowski, K. Min, and K. Matyjaszewski, "Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 39-45, Jan 10 2006.
- [95] K. Matyjaszewski, H. C. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, and A. Kusumo, "Grafting from surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the presence of air," *Langmuir*, vol. 23, pp. 4528-4531, Apr 10 2007.
- [96] S. Hansson, E. Ostmark, A. Carlmark, and E. Malmström, "ARGET ATRP for Versatile Grafting of Cellulose Using Various Monomers," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, pp. 2651-2659, Nov 2009.
- [97] S. M. Paterson, D. H. Brown, T. V. Chirila, I. Keen, A. K. Whittaker, and M. V. Baker, "The Synthesis of Water-Soluble PHEMA via ARGET ATRP in Protic Media," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 48, pp. 4084-4092, Sep 15 2010.

- [98] H. C. Dong, W. Tang, and K. Matyjaszewski, "Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 2974-2977, May 1 2007.
- [99] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Ithaca,: Cornell University Press, 1953.
- [100] M. L. Huggins, *Physical chemistry of high polymers*. New York,: Wiley, 1958.
- [101] H. W. Kammer, "Thermodynamics of Polymer Miscibility," *Acta Polymerica*, vol. 37, pp. 1-6, Jan 1986.
- [102] H. W. Kammer and J. Kressler, "Miscibility and Phase-Separation in Polymer Blends Studied by Laser-Light Scattering," *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, vol. 18, pp. 63-76, May 1988.
- [103] J. Kressler, H. W. Kammer, and K. Klostermann, "Phase-Behavior of Poly(Methylmethacrylate) and Poly(Styrene-Co-Acrylonitrile) Blends," *Polymer Bulletin*, vol. 15, pp. 113-119, Feb 1986.
- [104] D. Bikiaris, V. Karavelidis, and G. Karayannidis, "A new approach to prepare poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 1199-1205, Aug 2 2006.
- [105] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, 3d ed. New York,: Reinhold Pub. Corp., 1950.
- [106] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, 3d ed. New York,: Dover Publications, 1964.
- [107] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer handbook*, 4th ed. New York: Wiley, 1999.
- [108] D. W. v. Krevelen and K. t. Nijenhuis, *Properties of polymers : their correlation with chemical structure : their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [109] S. Krause, "Polymer Compatibility," *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. C 7, pp. 251-&, 1972.
- [110] P. A. Small, "Some Factors Affecting the Solubility of Polymers," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, pp. 71-80, 1953.
- [111] K. L. Hoy, "New Values of Solubility Parameters from Vapor Pressure Data," *Journal of Paint Technology*, vol. 42, pp. 76-&, 1970.
- [112] G. Tenbrinke, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, "Phase-Behavior in Co-Polymer Blends - Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) and Halogen-Substituted Styrene Co-Polymers," *Macromolecules*, vol. 16, pp. 1827-1832, 1983.
- [113] D. R. Paul and J. W. Barlow, "A Binary Interaction-Model for Miscibility of Copolymers in Blends," *Polymer*, vol. 25, pp. 487-494, 1984.
- [114] J. E. Mark, *Polymer data handbook*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [115] J. D. Jeyaprakash, S. Samuel, R. Dhamodharan, and J. Ruhe, "Polymer brushes via ATRP: Role of activator and deactivator in the surface-initiated ATRP of styrene on planar substrates," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 23, pp. 277-281, Mar 14 2002.
- [116] E. Asenath-Smith and W. Chen, "How To Prevent the Loss of Surface Functionality Derived from Aminosilanes," *Langmuir*, vol. 24, pp. 12405-12409, Nov 4 2008.
- [117] S. Lietz, J. L. Yang, E. Bosch, J. K. W. Sandler, Z. Zhang, and V. Altstädt, "Improvement of the mechanical properties and creep resistance of SBS block

- copolymers by nanoclay fillers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 292, pp. 23-32, Jan 5 2007.
- [118] W. E. van Zyl, M. Garcia, B. A. G. Schrauwen, B. J. Kooi, J. T. M. De Hosson, and H. Verweij, "Hybrid polyamide/silica nanocomposites: Synthesis and mechanical testing," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 287, pp. 106-110, Feb 18 2002.
- [119] P. H. T. Vollenberg and D. Heikens, "Particle-Size Dependence of the Young Modulus of Filled Polymers .1. Preliminary Experiments," *Polymer*, vol. 30, pp. 1656-1662, Sep 1989.
- [120] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2., völlig überarb. Aufl.. ed. München: Hanser, 2003.
- [121] K. Friedrich and A. K. Schlarb, *Tribology of polymeric nanocomposites : friction and wear of bulk materials and coatings*, 1st ed. Oxford ; New York: Elsevier, 2008.
- [122] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, 6th ed. Boston: Prentice Hall, 2011.
- [123] A. C. Zettlemoyer and H. H. Hsing, "Water on Silica and Silicate Surfaces .3. Hexamethyldisilazane-Treated Silica Surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 55, pp. 637-644, 1976.
- [124] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy, "Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon," *Langmuir*, vol. 16, pp. 7268-7274, Sep 5 2000.
- [125] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, and E. Masuda, "Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 2160-8, 1986.
- [126] S. H. Bulbul and N. Bicak, "An alternative approach for grafting of acrylate esters from crosslinked polystyrene beads by ATRP and their modification for selective mercury extraction," *React. Funct. Polym.*, vol. 61, pp. 33-41, 2004.
- [127] M. Jonsson, D. Nystrom, O. Nordin, and E. Malmström, "Surface modification of thermally expandable microspheres by grafting poly(glycidyl methacrylate) using ARGET ATRP," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 2374-2382, Aug 2009.
- [128] K. Matyjaszewski, "Inner sphere and outer sphere electron transfer reactions in atom transfer radical polymerization," *Macromol. Symp.*, vol. 134, pp. 105-118, 1998.
- [129] K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, and M. L. Wei, "Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene," *Tetrahedron*, vol. 53, pp. 15321-15329, Nov 10 1997.
- [130] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, and D. A. Shipp, "An investigation into the CuX/2,2'-bipyridine (X = Br or Cl) mediated atom transfer radical polymerization of acrylonitrile," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 6431-6438, Oct 5 1999.
- [131] J. F. Lutz and K. Matyjaszewski, "Nuclear magnetic resonance monitoring of chain-end functionality in the atom transfer radical polymerization of styrene," *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, vol. 43, pp. 897-910, Feb 15 2005.
- [132] J. F. Lutz and K. Matyjaszewski, "Kinetic modeling of the chain-end functionality in atom transfer radical polymerization," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, pp. 1385-1395, Jul 29 2002.



- [133] *Produktinformation Plexiglas® 7H*. (2011). Available: [http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%207H\\_D.pdf](http://www.plexiglas-polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%207H_D.pdf)
- [134] *Produktinformation Luran® 358 N*. (2011). Available: [http://www.styrolution.net/wa/EU~de\\_DE/Catalog/eStyrolution\\_EU/doc4/BASF/PRD/30037942/.pdf?title=&asset\\_type=ps/pdf&language=DE&urn=urn:documentum:eCommerce\\_sol\\_EU:09007bb280094174.pdf](http://www.styrolution.net/wa/EU~de_DE/Catalog/eStyrolution_EU/doc4/BASF/PRD/30037942/.pdf?title=&asset_type=ps/pdf&language=DE&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb280094174.pdf)
- [135] C. Jaroschek, *Spritzgießen für Praktiker*, 2. Aufl.. ed. München: Hanser, 2008.
- [136] L. Yezek, W. Schaertl, Y. Chen, K. Gohr, and M. Schmidt, "Influence of Hair Density and Hair Length on Interparticle Interactions of Spherical Polymer Brushes in a Homopolymer Matrix," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4226-4235, 2003.
- [137] J. Tom, B. Hornby, A. West, S. Harisson, and S. Perrier, "Copper(0)-mediated living radical polymerization of styrene," *Polymer Chemistry*, vol. 1, pp. 420-422, Jun 2010.
- [138] L. Q. Pham, J. H. Sohn, C. W. Kim, J. H. Park, H. S. Kang, B. C. Lee, and Y. S. Kang, "Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: Effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 365, pp. 103-109, Jan 1 2012.
- [139] *Produktinformation Makrolon® 3105*. (2012). Available: [https://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/produkt/makrolon/datenblaetter/Makrolon\\_3105\\_ISO/gradeld-9648/datasheethtml.jsp](https://plastics.bayer.com/plastics/emea/de/produkt/makrolon/datenblaetter/Makrolon_3105_ISO/gradeld-9648/datasheethtml.jsp)
- [140] H.-G. Elias. (2003). *Makromoleküle 4 Volume Set (6. vollst. überarb. Aufl. ed.)*.
- [141] J. Kolarik, F. Lednicky, G. Locati, and L. Fambri, "Ultimate properties of polycarbonate blends: Effects of inclusion plastic deformation and of matrix phase continuity," *Polymer Engineering and Science*, vol. 37, pp. 128-137, Jan 1997.
- [142] M. M. Magida, "Study of structural and thermal properties of electron beam irradiated polymethylmethacrylate/bisphenol-A-polycarbonate blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, p. Ahead of Print.
- [143] C. M. Benson and R. P. Burford, "Morphology and properties of ASA/PET blends," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 1425-1430, Mar 15 1996.
- [144] T. Mahrholz, J. Stangle, and M. Sinapius, "Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes," *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 235-243, Mar 2009.
- [145] C. Hub, S. E. Harton, M. A. Hunt, R. Fink, and H. Ade, "Influence of sample preparation and processing on observed glass transition temperatures of polymer nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 45, pp. 2270-2276, Aug 15 2007.
- [146] M. Mizuno, K. Nakamura, T. Konishi, and K. Fukao, "Glass transition and thermal expansivity in silica-polystyrene nanocomposites," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 594-597, Jan 15 2011.
- [147] G. H. Michler and F. J. Baltá-Calleja, *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis, 2005.
- [148] W. Grellmann and S. Seidler, *Polymer testing*. Cincinnati, Ohio: Hanser, 2007.
- [149] H. Domininghaus and P. Elsner, *Kunststoffe : Eigenschaften und Anwendungen ; mit 275 Tabellen*, 8., neu bearb. und erw. Aufl.. ed. Heidelberg {[u.a]: Springer, 2012.

- 
- [150] W. Brostow, M. Dutta, J. R. de Souza, P. Rusek, A. M. de Medeiros, and E. N. Ito, "Nanocomposites of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and montmorillonite (MMT) Brazilian clay: A tribological study," *Express Polymer Letters*, vol. 4, pp. 570-575, Sep 2010.
- [151] D. Devaprakasam, P. V. Hatton, G. Mobus, and B. J. Inkson, "Nanoscale Tribology, Energy Dissipation and Failure Mechanisms of Nano- and Micro-silica Particle-filled Polymer Composites," *Tribol. Lett.*, vol. 34, pp. 11-19, 2009.
- [152] M. Garcia, M. de Rooij, L. Winnubst, W. E. van Zyl, and H. Verweij, "Friction and wear studies on nylon-6/SiO<sub>2</sub> nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, pp. 1855-1862, May 5 2004.
- [153] M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu, B. Wetzel, and K. Friedrich, "Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites," *Wear*, vol. 253, pp. 1086-1093, Nov 2002.