

## Kurzfassung

Sphärische keramische Nanopartikel können die Eigenschaften von Thermoplasten signifikant positiv verändern. Eine gute Dispersität von Nanopartikeln in einer polymeren Matrix ermöglicht z.B. eine außergewöhnliche Steigerung der Zähigkeit. Allerdings neigen die Nanoadditive wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche zur Agglomeration, was der Verbesserung der Eigenschaften entgegenwirkt. Dies stellt eine der größten Herausforderungen der Nanokompositforschung dar. Da industriell hergestellte Nanokomposite von steigendem Interesse für vielerlei Anwendungen sind, ist es ingenieurwissenschaftlich relevant, Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Nanokompositen mit kommerziell erhältlichen Nanopartikeln genauer zu verstehen. Dies erlaubt eine gezielte Steuerung bzw. Einstellung der Materialeigenschaften.

In den bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten zu thermoplastischen Nanokompositen mit sphärischen keramischen Nanofüllstoffen ist die Dispersität der Nanokomposite nicht hinreichend gut quantifiziert worden, was zur Folge hat, dass verschiedene Herstellungsmethoden nicht miteinander verglichen werden können. Diese Arbeit zielt darauf ab, thermoplastische Polyamid 6-Nanoverbundwerkstoffe mit guter Dispersität mittels Extrusion herzustellen und zu untersuchen. Dabei werden drei Herstellungsmethoden und die dabei erreichten Dispersionsqualitäten und Eigenschaftsprofile betrachtet. Dafür werden Verbundwerkstoffe aus einer PA6-Matrix und keramischen Nanofüllstoffen ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) - als Pulver oder als Nanopartikeldispersion - generiert. Die erzeugten Komposite werden mit TEM-, REM- und  $\mu$ -CT-Analysen morphologisch analysiert. Die Materialeigenschaften werden durch DSC-, DMTA-, GPC-, Viskositätsuntersuchungen erfasst. Weiterhin werden Kerbschlagbiege- und Zugversuche durchgeführt.

In einem ersten Schritt wird eine häufig angewendete Herstellungsmethode untersucht, bei der Nanopartikelpulver zum Extrusionsprozess zugegeben werden. Es ist nicht möglich alle Agglomerate durch die Bearbeitung im Extruder aufzubrechen. Die Agglomeratfestigkeit für die verwendeten Partikel wird aus den Verläufen der Dispersität bei mehrfacher Extrusion erfolgreich bestimmt. Die Untersuchung der Vorgänge bei der Deagglomeration anhand eines Modells zeigt, dass das Verhältnis zwischen Agglomeratbruch und Erosion von einzelnen Partikeln von der Oberfläche des Agglomerates für die Materialeigenschaften von maßgeblicher Bedeutung ist. Trotz sehr guter Dispersionsqualität der  $\text{TiO}_2$ -Komposite und einer guten Partikel-Matrix-Anbindung lassen sich nur die Festigkeit und Steifigkeit steigern, während die Kerbschlagzähigkeit

nicht erhöht ist. Die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel weisen eine relativ geringe Agglomeratfestigkeit (0,1 MPa) auf, und die Erosion spielt neben Bruch eine wichtige Rolle im Deagglomerationsmechanismus, weshalb für diese Partikel die Zugabe als Pulver zu empfehlen ist. Restagglomerate führen jedoch zu Spannungskonzentrationen im Material, was eine Zähigkeitssteigerung verhindert.  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel dagegen können bei den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen nicht als Füllstoffe empfohlen werden. Ihre Agglomerate weisen eine so hohe Festigkeit auf, dass diese überwiegend zerbrechen.  $\text{BaSO}_4$  sollte als Pulver nicht verwendet werden, denn es kann mittels Extrusion kaum dispergiert werden.

In der zweiten Bearbeitungsphase werden die Materialeigenschaften bei der Zugabe der Nanopartikel als wässrige Dispersion untersucht. Dabei wird die Partikeldispersion drucklos zugegeben; das Dispersionsmedium kann an der Zugabestelle direkt verdampfen. Zusammengefasst ist festzustellen, dass Agglomeration an der Zugabestelle zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften führt.

Im dritten Schritt werden wässrige Nanopartikeldispersionen unter Druck in den Extruder gepumpt, um zu erreichen, dass sich eine Mischung aus flüssiger Dispersion und Polymerschmelze bildet. Dabei tritt zum einen Diffusion der Partikel in die Polymerschmelze auf, zum anderen kommt es zu Tropfenverkleinerung durch die Scherspannung im Extruder. Bei der theoretischen Untersuchung der Zerkleinerung der Dispersionstropfen wird festgestellt, dass das Verhältnis der Viskositäten der zu mischenden Medien, deren Oberflächenspannungen und die Scherspannung im Extruder den Vorgang bestimmen. Die so ermittelte Größe der kleinsten Agglomerate liegt nicht im Nanometerbereich. Infolge der geringen Mischdauer nach der Verdunstung des Dispergiermediums sind die Agglomerate schlecht an die Matrix angebunden. Weiterhin bilden sich sehr kompakte Agglomerate. Aufgrund dessen steigert sich der E-Modul des Nanokomposits kaum bei einer gleichzeitig reduzierten Zähigkeit. Als Dispersion zugegeben diffundieren die  $\text{SiO}_2$ -Partikel kaum und es bilden sich relativ große Agglomerate. Da insbesondere bei  $\text{TiO}_2$  und  $\text{BaSO}_4$  außergewöhnlich kleine Agglomerate ( $<100$  nm) bzw. sogar Primärpartikel gefunden werden, ist davon auszugehen, dass für diese beiden Nanoadditive auch Diffusion von Bedeutung ist. Nanokomposite mit diesen Füllstoffen sollten über die Methode der Zugabe von wässrigen Dispersionen unter Druck hergestellt werden. Diese Arbeit bildet mit systematischen Untersuchungen von industriell relevanten Prozessen zur Herstellung von Nanokompositen, den Mechanismen, die dabei ablaufen, und den erzielbaren Materialmorphologien und Materialeigenschaften die Grundlage für maßgeschneiderte Nanokomposite.

## Abstract

Ceramic spherical nanoparticles can significantly increase the properties of thermoplastic polymers. Well-dispersed nanoparticles can exceptionally increase the material toughness of polymers. However, agglomeration, which occurs because of an extremely large specific surface area of the particles, can counteract this behavior. This is one of the major challenges in nanocomposite science. As industrially produced nanocomposites are of increasing interest for all kinds of applications, the research of process-structure-property-relationships of nanocomposites with commercially available nanoparticles is crucial in engineering science. This allows the control of the material properties.

Most existing publications about thermoplastic nanocomposites with ceramic spherical nanofillers do not quantify the dispersity of the products sufficiently. Consequently, the different production methods cannot be compared. This work studies thermoplastic polyamide 6 nanocomposites that were produced by extrusion processing in order to achieve a good dispersion quality. To complete this task, three production methods were applied and the resulting dispersion quality was analyzed. For this, nanocomposites consisting of a PA6 matrix and  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{SiO}_2$ - and  $\text{BaSO}_4$ -nanofillers - as powders or as dispersions - were produced. Structural analysis was performed by electron microscopy and computer tomography. DSC, DMTA, GPC, and viscosity measurements were executed, and impact and tensile tests conducted.

In a first step, the traditional production method of thermoplastic nanocomposites, where nanoparticle powders are incorporated in the polymer melt, was analyzed. It was found that it was impossible to reduce all agglomerates by extrusion. The agglomerate strength was successfully determined from the dispersion quality when multiple extrusion was applied. Furthermore, a model revealed the appearing mechanisms of erosion of single nanoparticles from the agglomerate surface and agglomerate breakage. It was found that breakage was the dominant mechanism of deagglomeration. Despite very good dispersion quality of the  $\text{TiO}_2$ -composites and a strong particle matrix interaction, only material stiffness and strength could be increased, while the impact energy was not increased.  $\text{TiO}_2$ -nanoparticles are favourable for powdery addition, due to their relatively small agglomerate strength (0,1 MPa) and the important part that erosion also played in the deagglomeration mechanisms. Remaining agglomerates behaved as large single particles and acted as initiation sites for brittle crack behavior.  $\text{SiO}_2$ -nanoparticles are

not recommended as powdery fillers, because they built very strong agglomerates, that only exhibit breakage as deagglomeration mechanism.  $\text{BaSO}_4$  is not recommended as filler in powder form because of the lack of deagglomeration.

In a second step, the material properties were examined, when the nanocomposites were produced by unpressurized insertion of aqueous nanoparticle dispersions into the polymer melt. The dispersion media evaporated immediately after insertion. However, agglomerates generated during extrusion resulted in reduced mechanical properties.

In a third step, aqueous nanoparticle dispersions were incorporated using enough pressure to build a blend consisting of dispersion and polymer melt. Two mechanisms occurred during this process. On the one hand, particles diffused from the dispersing agent into the polymer melt. On the other hand, bigger drops of the aqueous nanoparticle dispersion were reduced to smaller ones by shear stresses during extrusion. The smallest drop size occurring in the latter process could be determined. This size was affected by the ratio of the viscosity of the media, their surface tensions and the shear stresses in the extruder. The such calculated smallest agglomerate size was not smaller than 100 nm in the pursued range. As a result of the short mixing duration after evaporation of the dispersion fluid, agglomerates were poorly bonded to the matrix. Furthermore, very dense agglomerates were formed. Thus, the toughness was reduced while the Young's modulus could hardly be increased. As dispersions,  $\text{SiO}_2$ -particles did not undergo a diffusion mechanism ending up in big remaining agglomerates. As remarkably small nanoparticle agglomerates ( $<100$  nm for  $\text{TiO}_2$ ) and primary particles ( $\text{BaSO}_4$ ) could be found, it could be assumed that the diffusion mechanism also occurred. Thus, the pressurized insertion of nanoparticle dispersions represents an adequate production method for nanocomposites with  $\text{BaSO}_4$  and  $\text{TiO}_2$  as fillers.

This work can be considered as a systematic research on production methods for nanocomposites, the mechanisms playing a part and the material structures and properties that are gained. Within the new results and findings of this work it is possible to tailor nanocomposites.