

Abstract

In recent years, nanofiller-reinforced polymer composites have attracted considerable interest from numerous researchers, since they can offer unique mechanical, electrical, optical and thermal properties compared to the conventional polymer composites filled with micron-sized particles or short fibers. With this background, the main objective of the present work was to investigate the various mechanical properties of polymer matrices filled with different inorganic rigid nanofillers, including SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 and multi-walled carbon nanotubes (MWNT). Further, special attention was paid to the fracture behaviours of the polymer nanocomposites. The polymer matrices used in this work contained two types of epoxy resin (cycloaliphatic and bisphenol-F) and two types of thermoplastic polymer (polyamide 66 and isotactic polypropylene).

The epoxy-based nanocomposites (filled with nano- SiO_2) were formed *in situ* by a special sol-gel technique supplied by nanoresins AG. Excellent nanoparticle dispersion was achieved even at rather high particle loading. The almost homogeneously distributed nanoparticles can improve the elastic modulus and fracture toughness (characterized by K_{IC} and G_{IC}) simultaneously. According to dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA), the nanosilica particles in epoxy resins possessed considerable "effective volume fraction" in comparison with their actual volume fraction, due to the presence of the interphase. Moreover, AFM and high-resolution SEM observations also suggested that the nanosilica particles were coated with a polymer layer and therefore a core-shell structure of particle-matrix was expected. Furthermore, based on SEM fractography, several toughening mechanisms were considered to be responsible for the improvement in toughness, which included crack deflection, crack pinning/bowing and plastic deformation of matrix induced by nanoparticles.

The PA66 or iPP-based nanocomposites were fabricated by a conventional melt-extrusion technique. Here, the nanofiller content was set constant as 1 vol.%.

Relatively good particle dispersion was found, though some small aggregates still existed. The elastic modulus of both PA66 and iPP was moderately improved after incorporation of the nanofillers. The fracture behaviours of these materials were characterized by an essential work fracture (EWF) approach. In the case of PA66 system, the EWF experiments were carried out over a broad temperature range (23~120 °C). It was found that the EWF parameters exhibited high temperature dependence. At most testing temperatures, a small amount of nanoparticles could produce obvious toughening effects at the cost of reduction in plastic deformation of the matrix. In light of SEM fractographs and crack opening tip (COD) analysis, the crack blunting induced by nanoparticles might be the major source of this toughening.

The fracture behaviours of PP filled with MWNTs were investigated over a broad temperature range (-196~80 °C) in terms of notched impact resistance. It was found that MWNTs could enhance the notched impact resistance of PP matrix significantly once the testing temperature was higher than the glass transition temperature (T_g) of neat PP. At the relevant temperature range, the longer the MWNTs, the better was the impact resistance. SEM observation revealed three failure modes of nanotubes: nanotube bridging, debonding/pullout and fracture. All of them would contribute to impact toughness to a degree. Moreover, the nanotube fracture was considered as the major failure mode. In addition, the smaller spherulites induced by the nanotubes would also benefit toughness.

Kurzfassung

In den letzten Jahren haben nanopartikelverstärkte polymere Verbundwerkstoffe beträchtliches Interesse vieler Wissenschaftler erweckt, denn sie bieten einzigartige mechanische, elektrische, optische und thermische Eigenschaften im Vergleich zu polymeren Verbundwerkstoffen, die mit Mikropartikeln oder Kurzfasern verstärkt sind. Vor diesem Hintergrund war es das Ziel dieser Arbeit, verschiedene mechanische Eigenschaften polymerer Matrices, die mit unterschiedlichen anorganischen, steifen Nanoteilchen gefüllt wurden, zu untersuchen. Als Nanoteilchen dienten SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 und mehrwandige Nanoröhrchen aus Kohlenstoff (multi-walled carbon Nanotubes, MWNT). Überdies wurde dem Bruchverhalten der polymeren Nanokomposite besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die in der Arbeit verwendeten Polymermatrices waren zwei Epoxydharz-Typen (zykloaliphatisches EP und Bisphenol-F) sowie zwei Typen von Thermoplasten (Polyamid 66 bzw. isotaktisches Polypropylen).

Die auf Epoxydharz basierenden und mit nano- SiO_2 (Quarz) gefüllten Nanokomposite wurden über *in situ*-Prozesse im Sol-Gel-Verfahren hergestellt und von der Firma nanoresins AG geliefert. Eine exzellente Dispergierung der Nanopartikel wurde erreicht, selbst bei sehr hohen Füllgraden. Die fast homogen verteilten Nanopartikel konnten den Elastizitätsmodul und die Bruchzähigkeit (charakterisiert durch K_{IC} und G_{IC}) simultan verbessern. Den Ergebnissen der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA) zufolge, besaßen die Quarz-Nanopartikel im Epoxydharz, aufgrund von Interphasen, einen beträchtlichen "effektiven Volumenanteil" im Vergleich zu ihrem tatsächlichen, theoretischen Volumenanteil. Außerdem wiesen Untersuchungen mit dem AFM und dem hoch auflösenden Elektronenmikroskop darauf hin, dass die Quarz-Nanopartikel mit einer Polymerschicht bedeckt sind. Dies deutet auf eine Kern-Schale-Struktur von Partikel und Matrix hin. Fraktographische Untersuchungen gaben Hinweise auf Mechanismen, die verantwortlich für die Zähigkeitsverbesserungen sind, einschließlich Rissablenkung, Riss-Stop (crack pinning) und Beugung der Rissfront sowie eine von Nanopartikeln induzierte plastische Deformation der Matrix.

Die PA66- bzw. iPP-basierenden Nanokomposite wurden mit konventionellen Techniken der Schmelzextrusion hergestellt. Der Gehalt an Nanofüllstoffen wurde als konstant eingestellt und betrug 1 Vol.%. Eine relativ gute Dispergierung der Nanopartikel wurde gefunden, obwohl noch einige kleine Agglomerate vorkamen. Die Elastizitätsmoduln sowohl von PA66, als auch von iPP, zeigten sich nach Beimischung der Nanofüllstoffe mäßig verbessert. Das Bruchverhalten dieser Materialien wurde durch die Methode der „essentiellen Brucharbeit“ (essential work of fracture, EWF) charakterisiert. Im Fall des PA66-Systems wurden die Experimente innerhalb eines breiten Temperaturspektrums (23~120°C) durchgeführt. Dies ergab, dass die EWF-Parameter stark von der jeweiligen Temperatur abhängen. Bei fast allen Temperaturen bewirkte die geringe Menge an Nanopartikeln zähigkeitssteigernde Mechanismen offensichtlich auf Kosten einer Reduktion der plastischen Matrixdeformation. Im Lichte fraktographischer Analysen (REM) und von Untersuchungen der Rissöffnungsverschiebung (COD) erschien die von Nanopartikeln induzierte Rissabstumpfung (crack blunting) als maßgeblicher Ausgangspunkt der Zähigkeitssteigerung.

Das Bruchverhalten des MWNT-gefüllten PP wurde ebenfalls in einem breiten Temperaturbereich (-196~80°C) in Form der Kerbschlagzähigkeit untersucht. Dies ergab, dass MWNT's die Schlagzähigkeit der PP-Matrix deutlich erhöhen können, sobald die Prüftemperatur die Glasübergangstemperatur (T_g) des PP überschreitet. In diesem Temperaturbereich zeigte sich, dass mit wachsender Länge der MWNT's auch die Kerbschlagzähigkeit ansteigt. Basierend auf elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten sich aufgrund der Nanoröhrchen drei Versagensmodi im Material präsent, z.B. die Überbrückung (nanotube bridging) der Rissfront, das Ablösen/Herausziehen (debonding/pullout) sowie der Bruch von Nanoröhrchen. All diese Mechanismen sollten zur Kerbschlagzähigkeit mehr oder weniger beitragen. Darüber hinaus wurde der Bruch von Nanoröhrchen als besonders wichtiger Versagensmodus eingestuft. Zusätzlich bewogen Nanoröhrchen das Polymer, kleinere Sphärolite auszubilden, welche die Zähigkeit des Materials ebenfalls begünstigen.