# Synthese von Polyolefin/CNT Nanocomposites durch *in situ* Polymerisation mittels Metallocen/MAO Katalyse



### DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des Departments Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Andreas Funck** 

aus Hamburg

Hamburg 2008

Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky Prof. Dr. G. Luinstra

Termin der Disputation: 20.06.2008

Für meine Familie. Für Ihre Liebe und Unterstützung. Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky im Zeitraum von Mai 2005 bis April 2008 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Walter Kaminsky, danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themengebiets, die fördernde Unterstützung und die großzügig gewährte Freiheit bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Zahlreiche Projektpartner haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für die sehr gute Zusammenarbeit und freundliche Unterstützung möchte ich insbesondere folgenden Personen danken:

- JProf. Dr. Christian Klinke (Physikalische Chemie, Uni HH) für die angenehme Zusammenarbeit, EM Aufnahmen, Raman-Messungen und fachliche Beratung bei Nano-Fragen aller Art
- Kirsten Prehn (TU Hamburg-Harburg, AK Schulte) für die vielen vielen SEM-Aufnahmen
- Christian Triebel und Nikolaos Katsikis (Universität Erlangen-Nürnberg, AK Münstedt) für die rheologischen Untersuchungen
- Dr. Reinhold Godehardt (Universität Halle-Wittenberg) für die Zugversuche an den PE/CNT Nanocomposites
- Dr. Alexander Prenzel (TESA AG, Hamburg) für die mechanischen Daten der Folie Clyrell mit CNT
- Prof. Dr. Olaf Jacobs (FH Lübeck) für die tribologischen Untersuchungen sowie für die DMA und TMA Analysen der HMWiPP-Reihe

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises, zahlreichen Instituts- und Departmentmitgliedern für die freundliche und fachliche Unterstützung. Ein besonderes Dankeschön geht an:

- Stefan für Hilfe und das "Mitleiden" mit der GPC sowie die Viso-Messungen
- meine Schwerpunktpraktikanten Julia und Julian für ihren engagierten Einsatz an der Nano-Front
- Burçak und Steffi für die wenigen, aber dafür umso aufwendigeren NMR-Messungen und die nette Arbeitsatmosphäre
- Katrin für die DSC-Messungen
- Herrn Horbaschk für die Instandsetzung meines Reaktors sowie die eine oder andere Lebensweisheit (...dieser Dank ist "wohl das Mindeste")
- Peter Harry für die schnellen und millimetergenauen Anfertigungen meiner Übergangsstücke und Schlenkfritten
- Andreas Kornowski und Kathrin Hoppe (AK Weller) für die EDX- bzw. IR-Messungen
- Holger für das Lösen elektronischer Probleme jeglicher Art
- Kathleen und Klaus für das reibungslose Bestellwesen
- Schrovi und Sven für's Korrekturlesen, die "unterwanderten" Männer-DVD-Abende, und die zahlreichen Diskussionen beim Kaffee

Zu guter letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern, Jasmin, Jeremy und Kilian für ihre Liebe und Unterstützung bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Abkürzungsverzeichnis	8
2.	Zusammenfassung / Summary	11
	2.1 Zusammenfassung	11
	2.2 Summary	14
3.	Einleitung	17
	3.1 Polyolefindarstellung mit Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren	17
	3.1.1 Entdeckung und historische Entwicklung	17
	3.1.2 Mechanismus der Metallocen/MAO Katalyse	19
	3.1.3 Stereochemie der Propeninsertion	20
	3.2 Carbon Nanotubes	21
	3.2.1 Struktur und Eigenschaften	21
	3.2.2 Synthese und Wachstumsmechanismen von CNT	27
	3.2.3 Toxikologische Aspekte der Nanotechnologie	29
	3.3 Nanocomposites	31
	3.3.1 Eigenschaften	31
	3.3.2 Compoundierungsverfahren	33
	3.3.3 Potentielle Anwendungen und Beispiele	35
4.	Aufgabenstellung	36
5.	Hauptteil	38
	5.1 Katalysatoren und konstant gehaltene Versuchsparameter	38
	5.2 Separation und Dispersion von CNT	40
	5.3 Vorbehandlungsmethoden für CNT	41
	5.3.1 Imprägnierung – Standard Vorbehandlung: [Impr.]	43
	5.3.2 Polymerization Filling Technique – Physisorbiertes MAO: [PFT]	43
	5.3.3 Heterogener Cokatalysator – Chemisorbiertes MAO: [Chemisorb. MAO]	44
	5.4 Aktivitäten	48
	5.5 <i>Taktizitaten</i>	49
	5.6 Molmassen und Polyaispersitaten	50
	5.0.1 Zusammentassung	54
	5.7 Morphologie	33
	5.7.1 [Impragmetung]	30
	5.7.2 [Forymenzation Finning Technique, FFT]	59
	5.8 Thermisches Verhalten der Nanocomposites	60
	5.8.1 Kristallinität	69
	5.8.2 Schmelz- und Kristallisationstemperaturen	07
	5.8.3 Kristallisationshalbwertzeit	70
	5 9 Snezielle Asnekte	/ 1
	5.9.1 Seitenwandfunktionalisierung von DW- und MWCNT	05
	5.9.2 Rheologische Eigenschaften von iPP/DWCNT Nanocomposites	101
	5.9.3 Mechanische Eigenschaften von PE/ox. MWCNT Nanocomposites	107
	5.9.4 Mechanische Eigenschaften von HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites	110
	5.9.5 Elektrische Leitfähigkeit von Polyolefin/CNT Nanocomposites	112
	5.9.6 Hochgefüllte iPP/CNT Nanocomposites für Masterbatchapplikationen	114
	5.9.7 Avrami-Analyse von PP/MWCNT Nanocomposites	117

6.	Ausblick	. 122
7.	Experimenteller Teil	. 124
	7.1 Chemikalien	. 124
	7.1.1 Inertgas	. 124
	7.1.2 Monomere	. 124
	7.1.3 Lösungsmittel: Toluol	. 124
	7.1.4 Füllstoff: Kohlenstoff Nanoröhren	. 124
	7.1.5 Metallocenkatalysator	. 125
	7.1.6 Cokatalysator: Methylaluminoxan (MAO)	. 125
	7.1.7 Scavenger: Triisobutylaluminium (TIBA)	. 125
	7.1.8 Quenchlösung	. 125
	7.2 Polymerisationen	. 126
	7.2.1 Versuchsapparatur	. 126
	7.2.2 Dispersion der CNT	. 127
	7.2.3 Vorbehandlungmethoden	. 128
	7.2.4 Durchführung Suspensionspolymerisation	. 129
	7.3 Seitenwandmodifizierungsreaktionen	. 129
	7.3.1 CNT-Ph-NO <sub>2</sub> durch Ad <sub>R</sub> mit Radikalen aus Reduktion von Diazoniumsalzen	. 129
	7.3.2 DWCNT-Ph-NO <sub>2</sub> durch Ad <sub>R</sub> mit Radikalen aus Reduktion von in situgeneriert	en
	Diazoniumsalzen	. 130
	7.3.3 DWCNT-Ph-COOH durch Ad <sub>R</sub> mit Radikalen aus Oxidation von 4-	
	Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid	. 130
	7.3.4 DWCNT-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH durch Ad <sub>R</sub> mit Radikalen aus thermische	
	Peroxidspaltung	. 131
	7.3.5 DWCNT-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH=CH <sub>2</sub> durch Ad <sub>R</sub> F-C-A in Lösung	. 131
	7.3.6 MWCNT-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH=CH <sub>2</sub> durch Ad <sub>R</sub> F-C-A in Schmelze	. 132
	7.4 Polymeranalytik	. 133
	7.4.1 Füllstoffgehalt	. 133
	7.4.2 <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie	. 133
	7.4.3 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)	. 133
	7.4.4 Elektronenmikroskopie	. 134
	7.4.5 EDX-Analyse	. 134
	7.4.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	. 135
	7.4.7 Viskosimetrie	. 136
	7.4.8 Infrarot-Spektroskopie (IR)	. 136
	7.4.9 Raman-Spektroskopie	. 136
	7.4.10 Rheologie	. 136
	7.4.11 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Thermomechanische Analyse	. 138
	7.4.12 Deformationsuntersuchungen an PE/ox. MWCNT Nanocomposites	. 138
	7.4.13 Leitfähigkeitsuntersuchungen	. 139
8.	Sicherheitsdaten und Entsorgung	. 140
9.	Literaturverzeichnis	. 142
10	). Datenanhang	152

# 1. Abkürzungsverzeichnis

α	Mark-Houwink-Konstante
γr,	(Rück-)Deformation
δ	Chemische Verschiebung
3	Dehnung
η	Haptizität
η*	komplexe Viskosität
$\theta_P$	Pyramidalisierungswinkel
σ	(ingenieurmäßige) Spannung
ω	Kreisfrequenz
$ au_0$	Schubspannung (Rheologie)
$\tau_{1/2}$	Kristallisationshalbwertzeit
Ad <sub>R</sub>	Radikalische Addition
Al	Aluminium
Atom%	Atomprozent
c	Konzentration
ca.	circa
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition
[Chemisorb. MAO]	[Chemisorbiertes MAO] Vorbehandlungsmethode
CNT	Carbon Nanotubes (Kohlenstoff-Nanoröhren)
D	Struktur-Defekt Peak (Raman)
d. h.	das heißt
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
DWCNT	Double Walled Carbon Nanotubes
E	E-Modul, Elastizitätsmodul (Young's Modulus)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EOC	Ethen-Octen-Copolymer
F-C-A	Friedel-Crafts-Acylierung
G	Graphit Peak (Raman)
G'	Speichermodul

G''	Verlustmodul
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HMWiPP	hochmolekulares isotaktisches Polypropen
IEP	isoelektrischer Punkt
[Impr.]	[Imprägnierung] Vorbehandlungsmethode
IR	Infrarot
Jr	Kriecherholnachgiebigkeit
K	Mark-Houwink-Konstante
K	Kelvin
K	Kristallisationshalbwertzeit
Lsg.	Lösung
MA	Magic-Angle
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-Gruppe
min	Minuten
$M_{W}$	Gewichtsmittel
MWCNT	(Thin) Multi Walled Carbon Nanotube
n	Avrami Parameter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ox. MWCNT	oxidierte mehrwändige CNT
p	Druck
Pa	Pascal
PE	Polyethen
PEEK	Polyetheretherketon
[PFT]	[Polymerization Filling Technique] Vorbehandlungsmethode
PP	Polypropen
ppm	Parts Per Million
PS	Polystyrol
PTFE	Teflon
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Siemens

SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Scanning-Elektronenmikroskopie
SWCNT	Single-Walled Carbon Nanotube
t	Tonnen
t-Bu	tert-Butyl-Gruppe
T <sub>C</sub>	Kristallisationstemperatur
ТСВ	1,3,5-Trichlorbenzol
TEM	Transmission-Elektronenmikroskopie
Tg	Glasübergangstemperatur
TIBA	Triisobutylaluminium
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
TMA	Thermisch mechanische Analyse
TMA	Trimethylaluminium
UHMWPE	ultrahochmolekulares Polyethen
V	Volumen
V	Volt
v <sub>s</sub>	(Scher-)Geschwindigkeit
W	Watt

# 2. Zusammenfassung / Summary

## 2.1 Zusammenfassung

Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21sten Jahrhunderts. Insbesondere Kohlenstoff Nanoröhren (CNT) sind aufgrund ihres außergewöhnlichen Eigenschaftsprofils in den Fokus des wissenschaftlichen sowie industriellen Interesses gerückt. CNT sind bis zu 135x reißfester als Stahl, besitzen bei Raumtemperatur eine annähernd doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit wie Diamant und weisen eine nur geringfügig kleinere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer auf, wobei allerdings die Strombelastbarkeit um den Faktor 1000 höher ist. Um das volle Potential von Kohlenstoff Nanotubes nutzbar zu machen, ist es notwenig sie homogen in einer Matrix zu dispergieren. Hierin besteht die Kernaufgabe der Compoundierung. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten und Grenzen der *in situ* Polymerisation als Herstellungsmethode für Polyolefin/CNT Nanocomposites untersucht und gegebenenfalls erweitert werden.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, qualitativ hochwertige Füllstoffdispersionen und gute Matrixanhaftungen auch bei hohen CNT-Gehalten und in hochmolekularen Matrices zu erreichen, konnte erfüllt werden.

Für gering bis mittelhoch gefüllte Nanocomposites basierend auf Matrices mit moderaten Molmassen sind die klassischen CNT-Vorbehandlungsmethoden, die eine Imprägnierung oder die Polymerization Filling Technique (PFT) umfassen, ausreichend. Möchte man aber das volle Potential der *in situ* Polymerisation ausschöpfen, d. h. beliebig hochmolekulare Matrices synthetisieren oder Materialien mit sehr hohen Füllstoffgehalten und guter Dispersionsqualität realisieren stoßen die obigen Verfahren schnell an ihre Grenzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, die diese Grenzen überwindet und hochmolekulare sowie hochgefüllte Systeme mit hervorragender Dispersionsqualität und Matrixanhaftung ermöglicht. Die [Chemisorb. MAO] genannte Methode basiert darauf, dass durch Reaktionen zwischen modifizierten CNT und Methylaluminoxan (MAO) ein heterogener Cokatalysator entsteht. Dadurch wird der polymerisationsaktive Komplex in unmittelbarer Nähe zum Nanotube gebildet und das Polymerwachstum findet quasi direkt auf den Nanotubes statt. Durch diese Art der Reaktionsführung war erstmals die Synthese hochgefüllter (bis ca. 40 Gew% CNT) und hochmolekularer Nanocomposites möglich (M<sub>W</sub>  $\approx 1.5^{-10^6}$  g/mol).

Morphologische Untersuchungen mittels SEM und TEM ließen den Schluss zu, dass selbst bei hohen CNT-Gehalten nahezu alle Nanotubes separiert voneinander vorlagen und von einem Polymerfilm umhüllt waren. Darüber hinaus konnte die Matrixanhaftung verbessert werden, sodass kein Pull-out-Effekt, d.h. kein Abgleiten der Matrix vom CNT unter Zugbelastung, mehr auftrat.

Diese Tatsache spiegelte sich unter anderem in den mechanischen Eigenschaften der resultierenden Nanocomposites wieder. So stieg beispielsweise für HMWiPP/ox. CNT [Chemisorb. MAO] mit 2.3 Gew% CNT die Warmformbeständigkeit um ca. 45 % an. Die Biegesteifigkeit konnte ebenfalls stark verbessert werden. Des Weiteren zeigten PE/ox. CNT Nanocomposites bereits bei kleinen CNT-Gehalten eine deutliche Zunahme der Zugfestigkeit und der E-Moduln. Durch das Einmischen von nur 5.8 Gew% CNT wurden die E-Moduln sowie die Festigkeit des Materials im Vergleich zum entsprechenden Homopolymer nahezu verdoppelt, ohne dass gravierende Einschränkungen bezüglich der Reißdehnung in Kauf genommen werden mussten. Hinzu kommt, dass ein solches Material eine elektrische Leitfähigkeit in der Größenordnung aufwies, wie sie für Antistatikanwendungen interessant ist.

Kohlenstoff Nanoröhren wirken als Kristallisationskeime, wodurch sie, abhängig von Menge und Dispersionsqualität, das thermische Verhalten der entsprechenden Nanocomposites beeinflussten. Für PP basierende Composites stieg die Kristallisationstemperatur (T<sub>C</sub>) um bis zu 12 K über den Wert für das reine Polymer, während für PE/CNT-Materialien ein T<sub>C</sub> -Maximum bei ca. 4.5 Gew% gefunden wurde. Ähnlich verhält es sich bei den Kristallisationshalbwertzeiten ( $\tau_{1/2}$ ), einem wichtigen Parameter für Prozesszykluszeiten. Insgesamt konnte nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit selbst geringer Mengen an Kohlenstoff Nanotubes eine signifikante Verkürzung der Kristallisationshalbwertszeit von isotaktischem Polypropen zur Folge hat und  $\tau_{1/2}$  bei höheren Füllstoffgehalten (>5 Gew%) einem unteren Grenzwert entgegen strebt. Stärke und Umfang der  $\tau_{1/2}$ -Reduktion sowie der Grenzwerte waren abhängig von den verwendeten Nanotubes und der Vorbehandlungsmethode.

Bei Nanocomposites auf der Basis von sehr viel schneller kristallisierendem PE dagegen konnte ein Minimum der Kristallisationshalbwertzeit bei 4 - 5 Gew% beobachtet werden. Wahrscheinlich wird hier ab einer gewissen CNT-Konzentration das Kristallitwachstum mehr behindert, als initialisiert.

Ausgewählte iPP/DWCNT Materialien wurden rheologisch vermessen. Es zeigte sich, dass die mechanische Festigkeit der Schmelze mit steigendem CNT-Gehalt zunahm und dass es

12

durch die Anwesendheit von Nanotubes zu einer Fließbehinderung kam. Darüber hinaus nahm die komplexe Viskosität mit dem FG zu. Dieser Trend war vor allem für niedrige Kreisfrequenzen ausgeprägt, so steigerte sich zum Beispiel für  $\omega = 0.063$  rad s<sup>-1</sup> die komplexe Viskosität von einem iPP/DWCNT Nanocomposite mit 3.5 Gew% gegenüber des Referenz-PP um den Faktor 40 von 4500 Pas (@ 0.0 Gew%) bis 180 000 Pas (@ 3.5 Gew%). Bei höheren Kreisfrequenzen ( $\omega = 62.83$  rad s<sup>-1</sup>) wurde dagegen nur noch eine Vervierfachung von  $|\eta^*|$  gemessen. Unter Prozessbedingungen, wie sie beim Spritzguss auftreten ( $v_s > 100$  s<sup>-1</sup>), sollte der Einfluss der Nanotubes weiter zurückgehen. Komplikationen könnten evt. beim Befüllen der Werkzeuge auftreten.

Wie eingangs bereits erwähnt führten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten und angewendeten Methoden zu hochgefüllten Systemen mit exzellenten Dispersionsqualitäten. Daraus ergab sich ein Industrieprojekt mit der TESA AG in dessen Verlauf iPP/ox.MWCNT und iPP/MWCNT Pre- oder Masterbatches, d. h. Konzentrate mit vordispergierten Nanotubes, synthetisiert wurden. Diese wurden dann mittels konventioneller Methoden (Extruder) mit einem für die spezifische Anwendung geeigneten Polymer auf den gewünschten Füllstoffgehalt verdünnt und zu einer Folie verarbeitet. Die entstandene Folie wurde knapp oberhalb ihrer Kristallisationstemperatur um den Faktor 6 monoaxial verstreckt, was eine Orientierung der CNT zur Folge hatte. Das Ergebnis waren hochgradig zugfeste Folien. So erhöhte ein CNT-Gehalt von nur 0.1 Gew% in der verstreckten Folie die Zugfestigkeit um 40 % gegenüber einer reinen PP-Folie.

Zur Bildung eines heterogenen Cokataysators im Sinne der [Chemisorb. MAO] Vorbehandlungsmethode wurden modifizerte CNT benötigt. Kommerziell erhältlich sind derzeit ausschließlich endkappenfunktionalisierte Nanotubes. Der geringe Grad an Funktionalisierung bedingt, dass nur wenig MAO gebunden werden kann, was wiederum aufgrund eines nicht-optimalen Zr/Al-Verhältnisses zu sehr geringen Aktivitäten während der Polymerisation führte. Zur Verbesserung der Polymerisationsaktivitäten, respektive um mehr MAO an die CNT zu binden, wurden Versuche zur Seitenwandfunktionalisierung von DWund MWCNT unternommen. In diesem Zusammenhang konnte die Erkenntnis erlangt werden, dass einstufig verlaufende radikalische Additionsreaktionen zu den optimalsten Ergebnissen führten. Insbesondere durch die Addition von substituierten Arylradikalen aus der Reduktion entsprechender Diazoniumsalze gelang selbst bei MWCNT eine homogene und vollständige Oberflächenmodifizierung. Die in der Literatur oft unvollständige Charakterisierung konnte durch eine Kombination aus IR, Raman, TEM und TGA weiterentwickelt werden. Ferner konnte ein bestehendes Problem, nämlich das starke Verklumpen der Nanotubes durch den Trocknungsprozess gelöst werden, indem die modifizierten CNT anstatt im Vakuumofen, an einer Lyophille gefriergetrocknet wurden. Auf diese Weise wurden die modifizierten Nanotubes als sehr feines und leicht weiterzuverarbeitendes Pulver erhalten.

Die seitenwandmodifizierten CNT konnten nachweislich mehr MAO binden. Dies führte zu Polymerisationsaktivitäten in vergleichbarer Größenordnung, wie sie bei Verwendung von nicht-geträgertem Cokatalysator auftraten.

## 2.2 Summary

Nanotechnology is assumed to be one of the key technologies of the next century. Carbon nanotubes (CNT) are an especially attractive class of fillers for polymers because of their intriguing mechanical and thermal properties. They represent one of the strongest and toughest materials known. The tensile strength of CNT is about 135 times higher than steel. The heat conductivity at room temperature is twice as high as diamante. CNT show electric conductivity, which is lower than metals, but CNT ampacity is about 1000 times higher. Homogeneous distribution and good interfacial adhesion are crucial for the successful preparation of nanocomposites, but often difficult to achieve. The scope of this work was to investigate and expand the limits and capabilities of the in-situ polymerization as a technique for the preparation of polyolefin/CNT nanocomposites.

The principal objective was to synthesize nanocomposites of any molecular weight with a homogeneous CNT dispersion, good wetting, and strong matrix adhesion. Even at high loadings the conventional CNT pre-treatments, containing impregnation or Polymerization Filling Technique (PFT), are sufficient for the production of low and medium filled nanocomposites with moderate molecular masses. To examine the full potential of the in situ polymerization, and to produce highly filled systems with high molecular weight matrixes, the pre-treatments mentioned above were insufficient. This work presents a new pre-treatment method, which makes highly filled (up to 40 wt%) nanocomposites with homogeneous CNT distribution, very good nanotubes separation, and excellent matrix adhesion; independent of the matrix's molecular weight (up to  $1.5 \cdot 10^6$  g/mol). This method anchors MAO covalently to the surface of the nanotubes [Chemisorb. MAO]. Thus a heterogeneous or supported cocatalyst is formed and the polymerization starts directly on the tube surface, which is in turn causes an encapsulation of the CNT with roughly 10 nm of polymer film.

The morphology of the nanocomposites was investigated by using scanning electron microscopy (SEM), while TEM (transmission electron microscopy) was used to prove the coating ability of the pre-treatment methods used and the encapsulation of individual tubes.

In general, EM micrographs showed - even at high loadings – an almost complete separation, good wetting, and an encapsulation of the CNT, but does not contain nanotube pull-out, indicating a good interfacial adhesion and load transfer during stress.

The mechanical properties of the nanocomposites were investigated. The dimensional stability of a high molecular weight isotactic polypropene (HMWiPP) composite containing 2.3 wt% CNT increased by about 45 %. The flexural stiffness was also found to increase. Incorporation of CNT into a PE matrix led to very tough materials, where even at low CNT content distinctive effects on the tensile strength and on the Young's Moduli were found. For a PE based composite with 5.8 wt% CNT, the strength and the E modulus doubles in comparison to the pure polymer, without serious negative effects on the elongation at break. Moreover such a materials exhibit an electrical conductivity in range, which might be interesting for antistatic applications.

The differently loaded nanocomposites were examined according to their crystallization behavior, which plays an important role during the processing of polymeric materials. It is known that CNT act as nucleating agents. Improvements on the crystallization behavior were found and were dependent on the CNT incorporation and dispersion quality. The crystallization temperature ( $T_c$ ) of PP/CNT nanocomposites increased up to 12 K above pure iPP, while for PE/CNT a  $T_c$ -maximum was found at 4.5 wt%.

The half-time of crystallization ( $\tau_{1/2}$ ), which plays an important role during the processing of polymeric materials, was reduced significantly by addition of low amounts of carbon nanotubes. At higher loadings (>5 wt%) a lower  $\tau_{1/2}$ -limit was found for PP based materials. The specific extent of the  $\tau_{1/2}$ - reduction was dependent on the type of nanotubes and the pre-treatment used.

In comparison to PP, the PE/CNT nanocomposites showed no lower limit, but a minimum in the half-time of crystallization at 4 - 5 wt%. Presumably the CNT nucleate crystallite growth, but hinder the spherulite growth of the inherently fast crystallizing PE.

Selected iPP/DWCNT materials rheological poperties were investigated. The mechanical strength of the melt increased with rising nanotube content, and the presence of the CNT induced a flow resistance. The complex viscosity ( $|\eta^*|$ ) increased with the content of nanotubes.

This most dramatic effect is related to small angular frequencies. For example at  $\omega = 0.063$  rad s<sup>-1</sup> the complex viscosity of a nanocomposite containing 3.5 wt% CNT was 40 times higher relative to the pure unfilled polymer.  $|\eta^*|$  changed from 4500 Pas (@ 0.0 wt%) to 180 000 Pas (@ 3.5 wt%). At higher angular frequencies ( $\omega = 62.83$  rad s<sup>-1</sup>) the factor was only about 4. Under processing conditions, like injection molding, the shear rates are even higher ( $v_s > 100$  s<sup>-1</sup>), implying the influence of the nanotubes decrease further.

The [Chemisorb. MAO] pre-treatment led to highly filled nanocomposites of exceptional dispersion quality, offering the possibility to produce CNT concentrates with pre-dispersed CNT. These materials were used as master batches in an industrial cooperation with the TESA AG. The master batches were incorporated in another polymer by simple extrusion, then converted into a film. The film was monoaxial, stretched at  $T_C$  by the factor of 6 which should lead to orientated nanotubes. The tensile strength of the final film, which contained only 0.1 wt% of CNT, was about 40 % higher than it was for the pristine PP film.

For the formation of the heterogeneous cocatalysts the [Chemisorb. MAO] modified nanotubes were required. Few endcap-functionalized CNT are commercially available, and contain a very low degree of functionalization. This means only few MAO units were bonded to the CNT, giving unfavorable Zr/Al ratios and low polymerization activities. In order to increase the activity more MAO must be anchored to the CNT surface. This task was accomplished by CNT sidewall modification.

Single stage radical addition reactions were most promising. A homogeneous and complete sidewall modification was achieved by the addition of substituted arylradicals from reduced diazonium salts. The characterization of the functionalized CNT discussed in literature was often incomplete. We characterized our functionalized CNT by a combination of IR, Raman and TEM to ensure the degree of functionalization, and unambiguously assign our functionalized CNT.

Furthermore, lyophilisation addressed the agglutinated of CNT, which occurs as a result of the drying procedure after modification reactions, yielding the nanotubes as fine-grained loose powder. The sidewall functionalized DW- and MWCNT were able to covalently bind more MAO. This led to higher activities in olefin polymerizations.

# 3. Einleitung

Im Jahr 2005 wurden weltweit 230 Millionen Tonnen Kunststoff produziert<sup>[1]</sup>. Nach aktuellen Prognosen wird der Kunststoff-Verbrauch weltweit weiter steigen: Bis 2010 rechnet man mit einer Steigerung des Pro-Kopf-Verbrauchs um jährlich 4.5 %. Zurzeit werden vor allem im Mittleren Osten und in Südostasien umfangreiche neue Kapazitäten geschaffen.

Entgegen den Prognosen aus den 70er und 80er Jahren haben Polyolefine nicht zuletzt wegen der enormen Weiterentwicklung und Erweiterung ihrer Materialeigenschaften, des sehr guten Preis/Leistungsverhältnisses und ihrer Recyclebarkeit, z. B. durch Pyrolyse<sup>[2,3]</sup>, einen Anteil am Weltmarkt von ca. 60 %. Zudem weisen sie seit Jahrzehnten überdurchschnittliche Wachstumsraten auf.

Die Polyethen (HD-PE) und Polypropen Märkte entwickeln sich nach wie vor dynamisch. So stiegen der HD-PE Verbrauch im Jahre 2007 erstmals über 30 Mio.  $t/a^{[4]}$  und der des PP auf rund 45 Mio.  $t/a^{[5]}$ . In beiden Fällen entspricht dies einem Wachstum in der Größenordnung von 5.5 % gegenüber 2006.

#### 3.1 Polyolefindarstellung mit Ziegler-Natta- und Metallocen-Katalysatoren

#### 3.1.1 Entdeckung und historische Entwicklung

Karl Ziegler entwickelte Anfang der 50er Jahre am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr ein Verfahren mit dem man, anders als beim radikalischen ICI-Prozess aus den 30er Jahren, unter kontrollierbareren Bedingungen Polyethen herstellen konnte<sup>[6]</sup>. 1953 gelang es Ziegler schließlich, Ethen mit einem Gemisch von Titan*tetra*chlorid und *Tri*ethylaluminium (TiCl<sub>4</sub>/Et<sub>3</sub>Al) in guter Ausbeute zu einem hochmolekularen Polymer umzusetzen<sup>[7,8]</sup>. Im Jahre 1954 schaffte es Natta am Polytechnischen Institut in Mailand, das gleiche Katalysatorsystem zur Darstellung von Polypropen zu verwenden<sup>[9]</sup>.

Ziegler–Natta–Katalysatoren sind Heterogenkatalysatoren, die zur Steigerung der Aktivität auf einen unlöslichen Träger, meist Magnesiumdichlorid, aufgebracht werden. Abhängig von der Oberflächenstruktur existieren dann viele unterschiedlich reaktive Zentren, was zum einen eine breite Molmassenverteilung und zum anderen einen hohen Anteil an ataktischer Mikrostruktur bei α-Olefinen bewirkt. Auf der Oberfläche des Katalysators gibt es zahlreiche Unregelmäßigkeiten in Form von Flächen, Kanten und Fehlstellen, an denen die katalytische Aktivität sehr unterschiedlich sein kann. Jedes reaktive Zentrum besitzt seine eigene Kinetik und erzeugt folglich Polymere unterschiedlicher Länge. Außerdem sollten nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vorrangig Polymere mit zufälliger räumlicher Ausrichtung der Seitenketten (ataktisch [10]) entstehen, da so die Entropie maximiert wird.

Lassen sich alle Substituenten in einer Projektion der Kette übereinander legen, hat also jedes asymmetrische Kohlenstoffatom die gleiche relative Konfiguration, so spricht man von einer isotaktischen [11] Struktur. Bei syndiotaktischen [12] Polyolefinen ist die räumliche Ausrichtung der Alkylreste streng alternierend (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: a) isotaktisches, b) syndiotaktisches, c) ataktisches PP

Heutzutage finden in industriellen Prozessen ausschließlich modifizierte Ziegler-Natta-Systeme Verwendung. Moderne Varianten der klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen aus 5 % Titan*tetra*chlorid, geträgert auf Magnesium*di*chlorid 95 % und einer Lewis-Base, z. B. Ethylbenzoat, zum Inhibieren der ataktischen Zentren. Die Aktivierung erfolgt in der Regel durch *Tri*ethylaluminium als Cokatalysator. Auf diese Weise ist es möglich, hoch isotaktisches Polypropen mit guten Aktivitäten herzustellen<sup>[13,14]</sup>.

Im Gegensatz zu heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren sind Metallocen-Katalysatoren löslich und besitzen ein einheitliches, leicht charakterisierbares Katalysatorzentrum. Es handelt sich um sogenannte "Single-Site-Katalysatoren"<sup>[15]</sup>. 1962 waren die ersten Titanocen-Katalysatorsysteme bekannt, die - wenn auch noch bei niedrigen Temperaturen - PP mit einem 90 %igen Anteil an syndiotaktischen Triaden herstellen konnten<sup>[16]</sup>.

Die bereits 1957 von Natta geforderte Chiralität der Katalysatorumgebung zur Erhöhung der Taktizitäten konnte erst 1982 von Brintzinger mit der Synthese von ansa-(Henkel)-Metallocenen realisiert werden<sup>[17,18]</sup>. Bei ansa-Metallocenen sind die beiden  $\pi$ -Liganden durch eine Kohlenstoff- oder Silylbrücke miteinander verbunden, wodurch die Geometrie um das Zentralatom fixiert wird. Auf diese Weise wurden erstmals auch stereoreguläre Polyolefine zugänglich. Ohne eine Verbrückung können Fluktuationen in der Ligandenorientierung auftreten, wodurch sich der ataktische Anteil im Polymer erhöht. In Verbindung mit dem von Sinn und Kaminsky in Hamburg entdeckten Cokatalysator Methylalumoxan (MAO), gebildet durch partielle Hydrolyse von Trimethylalumium<sup>[19,20]</sup>, können mit ansa-Metallocenen verschiedener Struktur sowohl iso-<sup>[21]</sup> als auch syndiotaktische Polyolefine mit hoher Stereospezifität und Aktivität hergestellt werden. Durch weitgreifende Optimierungen an der Katalysatorstruktur konnten die Metallocenkatalysatoren in puncto Aktivität und Vielseitigkeit so weit verbessert werden, dass sie heute die heterogenen Systeme weit hinter sich lassen<sup>[22]</sup>. So ist es beispielsweise durch die Wahl des Katalysators möglich, definierte Molekulargewichte einzustellen und den Grad der Taktizität zu beeinflussen bzw. Stereokontrolle auszuüben<sup>[23,24]</sup>.

#### 3.1.2 Mechanismus der Metallocen/MAO Katalyse

Mit (ansa)-Metallocenen können - in Verbindung mit MAO - sowohl iso- als auch syndiotaktische Polyolefine mit hoher Stereospezifität hergestellt werden. Die eigentliche polymerisationsaktive Spezies von Metallocenkatalysatoren ist ein 14-Elektronen-Komplex des Typs  $[Cp_2MR]^+$ . Das MAO methyliert zunächst das Metallocendihalogenid ( $[Cp_2MCl_2]$  $\rightarrow$   $[Cp_2MMe_2]$ ), um anschließend als Lewis-Säure, durch Eliminierung einer anionischen Methylgruppe, dieses in ein Kation des Typs  $[Cp_2MMe]^+$  zu überführen. Das MAO-Anion ist sehr voluminös und stabilisiert das Metallocenkation. Metallocene kommen nur dann als hochreaktive Katalysatoren in Frage, wenn sie durch Lewis-Basen stabilisiert werden, diese aber nicht die Koordination des Olefins an das Kation blockieren. Solche Lewis-Basen müssen wie z. B. das MAO so voluminös sein, dass sie sich dem positivem Katalysezentrum nicht zu weit nähern können.

Die Steuerung der Kettenstruktur über die Katalysatorstruktur lässt sich nur über einen Insertionsmechanismus erklären. Der stereoreguläre Aufbau wird von der Symmetrie des Metallocens bestimmt. Die Kontrolle der Kettenstereoregularität hängt von der Fähigkeit des katalytischen Zentrums ab, zwischen den beiden prochiralen Seiten des Propens unterscheiden zu können. Aus sterischen Gründen ist die Koordination des Propens in der Weise bevorzugt, dass die Methylgruppe aus dem katalytischen Zentrum hinausgerichtet ist. Es kommt zu einer regioselektiven 1,2-Insertion. Die Insertion erfolgt wahrscheinlich nach dem inzwischen weitgehend akzeptierten Cossee-Arlmann-Mechanismus<sup>[25,2627]</sup> (Abbildung 2). Dabei wird ein

am Katalysezentrum  $\pi$ -kooriniertes Olefin in die Metall-Kohlenstoff-Bindung eines cisständigen Polymerliganden eingeschoben. Die Insertion verläuft regio- und stereoselektiv, wobei die wachsende Polymerkette an das Kohlenstoffatom C2 und das Metall an C1 addiert wird.



Abbildung 2: Cossee-Arlmann-Mechanismus

Unterschieden werden zwei alternative Mechanismen: Folgt ein Insertionsschritt direkt auf den vorhergehenden, dann handelt es sich um einen alternierenden Mechanismus. Findet dagegen nach bzw. vor jedem neuen Insertionsschritt zunächst eine Inversion der Konfiguration am Metallzentrum statt, so spricht man von einem Retentionsmechanismus. Mögliche Kettenabbruchreaktionen<sup>[28]</sup> sind  $\beta$ -Hydrideleminierung,  $\sigma$ -Bindungsmetathese oder Alkylgruppenaustausch.

#### 3.1.3 Stereochemie der Propeninsertion

Die Insertionsorientierung des prochiralen Propens kann sowohl von der Katalysatorsymmetrie (enantiomorphic site control), als auch von der zuletzt in die Polymerkette insertierten Einheit (chain end control) bewirkt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Synthese von PP Matrices ausschließlich Zirkonocene mit zweizähliger Drehachse, also C<sub>2</sub>-Symmetrie, verwendet. Katalysatoren dieser Symmetrie erzeugen allgemein Polypropen mit isotaktischer Mikrostruktur. Mit *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO hergestelltes reines PP hat normalerweise nur wenige Einbaufehler und weist einen ca. 95%igen Anteil an isotaktischen Pentaden auf.

### 3.2 Carbon Nanotubes

#### 3.2.1 Struktur und Eigenschaften

Bereits Mitte der 70er Jahre wurden von Endo die ersten nanoskaligen Kohlenstoff Filamente (d < 10 nm) durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Übergangsmetallen hergestellt<sup>[29]</sup>. Damals fanden keine detaillierten systematischen Untersuchungen bezüglich der Kohlenstoff Nanofilamente statt. Deshalb fand die Entdeckung in wissenschaftlichen Kreisen kaum Beachtung. Dies änderte sich 1985, als der spätere Nobelpreisträger Kroto eine neue Kohlenstoffmodifikation, die Fullerene, entdeckte<sup>[30]</sup>. Sämtliche Kohlenstoffatome in Fullerenen sind sp<sup>2</sup>-hybridisiert. Das C<sub>60</sub>- oder Buckminsterfulleren, benannt nach dem für seine geodätischen Kuppeln weltbekannten Architekten Richard Buckminster Fuller, beispielsweise besteht aus zwölf Fünfecken und 20 Sechsecken, die zusammen ein abgestumpftes Ikosaeder bilden. Das C<sub>60</sub> sieht damit aus wie ein Fußball (Abbildung 3).



Abbildung 3: Fulleren C<sub>60</sub>; Struktur ähnelt einem Fussball

Den Fullerenen sehr ähnlich, mit Ausnahme des großen Aspektverhältnisses, sind die Kohlenstoff Nanoröhren (engl.: Carbon Nanotubes, CNT). Ihre Enden bzw. Kappen bestehen aus hemi-Fullerenen mit passendem Durchmesser. Dazwischen befindet sich eine zylinderartige Sektion, deren Wand eine wabenartige Struktur aus hexagonalen aromatischen Ringen aufweist. Alle Kohlenstoffatome, außer jenen in den fulleren-artigen Kappen, sind energetisch äquivalent. Sie sind sp<sup>2</sup>-hybridisiert, weisen jedoch, anhängig vom Krümmungsradius, einen sp<sup>3</sup>- Anteil von bis zu 30 % auf<sup>[31]</sup>.

Entdeckt wurden die CNT 1991 von Iijima, der zufällig ihre Entstehung im Lichtbogen eines TEM in den NEC Laboratorien in Tsukuba, Japan beobachtete<sup>[32]</sup>.

Der optimale Durchmesser einer einwändigen Nanoröhre (engl: Singel-Walled Carbon Nanotube, SWCNT) liegt im Bereich von ungefähr 1.4 nm. Kleinere Durchmesser würden zu einer sehr starken Wandkrümmung führen, was wiederum ein energetisch ungünstiges, weil sehr gespanntes, sp<sup>2</sup>-System zur Folge hätte. Dennoch konnten bereits erfolgreich SWCNT mit Durchmessern von 0.4 nm synthetisiert werden<sup>[33]</sup>. Auf der anderen Seite ergaben Rechnungen, dass es für SWCNT mit Durchmessern >2.5 nm energetisch günstiger wäre, nicht in einer tubularen Struktur, sondern als planare Bänder vorzuliegen<sup>[34]</sup>. Die Länge von Nanotubes unterliegt keinen allgemeinen Beschränkungen, sondern wird durch die Synthesebedingungen (Temperaturgradient, Verweildauer etc.) bestimmt. Normalerweise werden CNT mit Längen von einigen Mikrometern hergestellt, es sind aber auch schon Längen von über 20 cm erreicht worden.



Abbildung 4: Single-Walled Carbon Nanotube mit zigzag-Konfiguration

Röhren mit ideal hexagonaler Struktur haben eine einheitliche Dicke und sind linear; es sind aber auch geknickte oder sich verengende Röhren möglich, die fünfeckige Kohlenstoffringe enthalten (Stone Whals Defects, siehe Kapitel 3.2.1). Je nachdem wie das Wabennetz des Graphits zur Röhre gerollt wird ("gerade" oder "schräg"), entstehen verschiedene Nanotubes. Zum einen welche mit Spiegelsymmetrie parallel oder senkrecht zur Röhrenachse und zum anderen CNT mit helikaler (schraubenartig gewundener) Struktur. Letztere werden oft als chiral bezeichnet<sup>[35]</sup>. In der Literatur wird zur Unterscheidung das Indizespaar (n,m) verwendet und zwischen 3 Klassen unterschieden. Diese heißen im Englischen armchair [mit (n,n), achiral, nicht helikal], zig-zag [(n,0), achiral, helikal] und chiral [(n,m), n  $\neq$  m, axialchiral, helikal]. Die ersten beiden Namen beziehen sich auf die Form der Linie, die sich ergibt, wenn man den C-C-Bindungen entlang des Umfangs folgt<sup>[36,37, 38]</sup>.

Mit dem Indizespaar lässt sich auch bestimmen, ob die Röhre ein Halbleiter ist. Wenn (n - m)/3 eine ganze Zahl ist, so ist die Kohlenstoff Nanoröhre metallisch, anderenfalls halbleitend. Somit sind ein Drittel aller denkbaren Röhren metallisch, so auch alle armchair.



Abbildung 5: a) Schema eines 2D-Graphitblattes zur Verdeutlichung des Aufbaus von CNT und zur Bestimmung der Indizespaare n,m (hier: (5,3) Nanotube);  $C_h = roll-up vector = na_1 + ma_2$  b) Armchair Nanotube (5,5), metallisch leitend; c) Zigzag Nanotube (7,0), halbleitend

Sind mehrere Graphitblätter zu konzentrisch ineinander steckenden Röhren zusammengerollt, spricht man von "Multi-Walled Carbon Nanotubs" (MWCNT). Da es theoretisch kein oberes Limit für die Anzahl der Wände gibt, wurden in der Literatur zwei Sonderfälle eingeführt. Diese sind zweiwandige CNT ("Double-Walled Carbon Nanotubes") und "Thin Multi-Walled Carbon Nanotubes". Damit sind MWCNT gemeint, die aus drei bis zwanzig ineinander gesteckten koaxialen Röhren bestehen.



Abbildung 6: Ausschnitt einer vierwandigen Nanoröhre. Gut zu erkennen sind die vier konzentrisch ineinander gesteckten Röhren.

Der Abstand zwischen den einzelnen Röhren beträgt, ähnlich wie in anderen turbostratischen und polyaromatischen Feststoffen, auch 340 pm<sup>[30]</sup> und ist damit etwas größer als der Schichtabstand in perfekten Graphit (335 pm<sup>[39]</sup>).

MWCNT weisen vielfältige äußere und innere Texturen auf, was wiederum ihr Erscheinungsbild, ihre (mech.) Stabilität und Reaktivität beeinflusst. Die Literatur unterscheidet gerade, konzentrische (engl.: concentric, c-MWCNT) und fischgräten-artige (eng.: herringbone h-MWCNT), bei denen alle Wände des CNT relativ zur Röhrenachse abknicken sowie bambus-artige (engl.: bamboo, b-MWCNT) Nanotubes (Abbildung 7). Bei letzteren knicken eine begrenzte Anzahl von Wänden im 90° Winkel zur Tube-Achse ab und bilden dadurch periodisch wiederkehrende Abschnürungen. Mit der Bambus-Struktur geht der Röhrencharakter verloren, weshalb es sich bei b-MWCNT strenggenommen nicht mehr um Nanotubes, sondern um Nanofasern oder faseriges Mehrschicht-Nanofilament handelt<sup>[40]</sup>. Um Missverständnissen vorzubeugen (und da die innere Beschaffenheit der Nanotubes in der vorliegenden Arbeit nicht von entscheidender Bedeutung ist) werden im Folgenden b- cb- und hb-MWCNT weiterhin als Nanotubes bezeichnet.



Abbildung 7: a) concentric c-MWCNT; b) herringbone h-MWCNT; c) bamboo, b-MWCNT

Röhren mit perfekter hexagonaler Struktur (c-MWCNT) haben eine einheitliche Dicke und sind linear. Abweichungen von der idealen Struktur werden durch strukturelle- und topologische Defekte verursacht. Neben dem Einbau von Heteroatomen durch Verunreinigungen während der Synthese, sind u.a. Stone-Wals Defekte für eine Verjüngung des Röhrendurchmessers und eine Biegung des CNT verantwortlich<sup>[41,42]</sup>.

Der Stone-Wals Defekt gehört zur Klasse der topologischen Defekte. Dabei bilden sich aus vier hexagonalen Ringen zwei Fünf- und zwei Siebenringe (siehe Abbildung 8). Neben der Topologie ändern sich auch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften des betreffenden Nanotubes. Letzteres äußert sich in einer deutlichen Abnahme der Flexibilität, Duktilität und Zugfestigkeit<sup>[43]</sup> der betreffenden Nanotubes.



Abbildung 8: Schemata zeigen Ausschnitte aus CNT. Links ist eine perfekte Superzelle gezeigt, während rechts eine mit Stone-Wals-Defekt zu sehen ist.

CNT haben eine Dichte von 1.3 - 1.4 g/cm<sup>3</sup> und eine Zugfestigkeit von bis zu 45 · 10<sup>9</sup> Pascal<sup>[44,45]</sup>. Stahl dagegen hat eine Dichte von mindestens 7.8 g/cm<sup>3</sup> und besitzt eine vergleichsweise geringe Zugfestigkeit von maximal 2 · 10<sup>9</sup> Pascal. Für einzelne Kohlenstoff Nanotubes ergibt sich rein rechnerisch ein ca. 135-mal besseres Verhältnis von Zugfestigkeit zu Dichte als für Stahl. Die Elastizität und Flexibilität von Nanotubes ist ebenfalls außergewöhnlich gut. Sowohl SWCNT als auch MWCNT können entlang ihrer Hauptachse um bis zu 15 % gedehnt werden, bevor sie reißen. Des Weiteren sind CNT im Gegensatz zu Nanofasern flexibel und elastisch. Sie sind bis zu einem Winkel von 110° reversibel verformbar, bevor sie brechen <sup>[46]</sup> (Abbildung 9).



Abbildung 9: Nanotubes unter mechanischer Belastung.

Die Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoff Nanoröhren liegt bei RT mit 6000 W/(m · K), beinahe doppelt so hoch wie die von Diamanten (3320 W/(m · K)). Wie bereits erwähnt, können CNT sowohl Halbleiter, als auch metallisch leitend sein. Die elektrische Leitfähigkeit von MWCNT liegt mit ca.  $10^5$  S/m<sup>[47]</sup> zwar eine Größenordnung unter der von Metallen ( $\sigma > 10^6$  S/m), dafür ist allerdings ist die Strombelastbarkeit ca. 1000mal höher. Zudem tritt bei MWCNT eine sogenannte "ballistische Leitfähigkeit<sup>[48,49,50]</sup> über eine Länge von mehreren Mikrometern auf, d. h. Tubes diesen Typs sind in der Lage, Elektronen über eine gewisse Distanz ohne inneren Leitungswiderstand zu transportieren. Das wiederum macht sie interessant für "Nanokabel".

## 3.2.2 Synthese und Wachstumsmechanismen von CNT

Die ersten MWCNT wurden 1991 von Iijima<sup>[32]</sup> noch zufällig im Lichtbogen eines HRTEM erzeugt. Das Verfahren wurde weiterentwickelt und wird auch heute für die Herstellung technischer Mengen an hochqualitativen, defektfreien, aber kurzen ( $l < 10 \mu m$ ) Whisker-artigen MWCNT benutzt<sup>[51]</sup>.

Ein Verfahren zur Herstellung von Labormengen von ebenfalls nahezu defektfreien SWCNT wurde 1996 von Richard E. Smalley<sup>[52]</sup> veröffentlicht. Dabei werden einzelne Graphitschichten mit einem Laser abgetragen<sup>[53,54]</sup>.

Ein moderneres und kostengünstiges Verfahren, das sich sowohl zur Herstellung von Single als auch von Multi Walled Carbon Nanotubes eignet, stellt die katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (engl.: catalytic chemical vapor deposition (CCVD) dar. Die CCVD-Methode wird von den meisten kommerziellen CNT-Anbietern (z.B. BayerAG, Nanocyl) genutzt, da sich so mehrere Tonnen Nanotubes pro Jahr und Reaktor erzeugen lassen. Die Bayer Material Science AG produziert derzeit ca. 60 t p.a. in zwei Reaktoren und plant für das Jahr 2009 den Start einer zweiten größeren Pilotanlage mit einer Kapazität von ca. 200 t p.a.. Die endgültige Produktionskapazität soll 2011 mittels eines Wirbelschichtreaktors erreicht werden, in dem dann bis zu 3000 t MWCNT pro Jahr synthetisiert werden können<sup>[55]</sup>.

Der CCVD-Prozess läuft unter vergleichsweise milden Bedingungen ab. Während die Temperatur sowohl beim Lichtbogen als auch bei der Laser-Ablation weit über 1000°C beträgt, liegt sie bei der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen nur bei ca. 600°C. Dieser Umstand führt allerdings dazu, dass die strukturellen Fehler der Nanotubes während und nach ihrer Entstehung nicht ausheilen und sie entsprechend defektlastig und mechanisch weniger stabil sind. Nachträgliches Ausheilen bei hohen Temperaturen ist möglich, allerdings bei CNT aus Massenproduktion nicht vorgesehen.

Als Katalysator dienen Übergangsmetallpartikel und als Synthesegase werden oft Methan, Ethen, Ethan oder Kohlenstoffmonoxid eingesetzt<sup>[56,57,58,59]</sup>. Erstere werden meist als verdünnte Suspension auf einen inerten Träger aufgebracht, auf dem dann Felder aus weitgehend parallelen Nanoröhren aufwachsen<sup>[60,61]</sup>.

Das Wachstum von CNT findet sehr schnell statt und ist schwer zu beobachten. Nicht zuletzt deshalb ist der Mechanismus derzeit noch nicht vollständig geklärt und wird sehr kontrovers diskutiert<sup>[62,63]</sup>.

Wahrscheinlich ist, dass der Mechanismus von den Syntheseparametern, vor allem von der Temperatur, abhängt. Dai<sup>[64]</sup> ist es zum Bespiel gelungen mittels eines TEM das Wachstum

eines SWCNT zu beobachten (Abbildung 10c-f). Das CNT-Wachstum geht von der Oberfläche des Eisenkatalysators aus, wobei der Röhrendurchmesser dem des Partikels entspricht. Es wurde aber auch schon von Fällen berichtet, bei denen mehrere CNT auf der Oberfläche eines einzigen größeren Metallpartikels entstanden sind<sup>[65]</sup> (Abbildung 10a/b).





a) Schema eines Fe-C-Alloy; b) TEM Aufnahme [Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Y. Saito] Wachstumsmechanismus nach Dai: Das entstehende CNT besitzt den Durchmesser des Katalysatorpartikels; c) Schema des Mechanismus; d-f) TEM-Aufnahmen zeigen den Fortschritt des CNT-Wachstums [Mit freundlicher Genehmigung von Prof. H. Dai]

Der von Dai postulierte Mechanismus<sup>[66]</sup> beginnt mit einer Kohlenwasserstoffzersetzung auf der Oberfläche des Eisenkatalysators, gefolgt von einer Fe-C-Alloy-Bildung durch Lösen von C und C2 Einheiten im Metall<sup>[67]</sup> (Abbildung 10c). Die Kohlenstoffdiffusion ins Innere des Katalysatorpartikels erfolgt graduell, sodass es nahe der Oberfläche zur Akkumulierung kommt und schließlich eine Kohlenstoffschicht um das Hauptfilament gebildet wird. Diese stellt laut Dai später die beiden hemisphärischen Graphitkappen eines Nanotubes dar<sup>[52]</sup>. Das CNT Wachstum erfolgt am Fe-Partikel zwischen den vorgebildeten Kappen.

#### 3.2.3 Toxikologische Aspekte der Nanotechnologie

In Nanopartikeln und besonders in Carbon Nanotubes steckt ein immens hohes wirtschaftliches Potential. Durch sie werden viele Produkte verbessert oder überhaupt erst möglich. Hinzu kommt, dass sie in immer größeren Mengen zu immer kleineren Preisen verfügbar werden. Nicht zuletzt deshalb wird ihre industrielle Bedeutung in naher Zukunft stark zunehmen.

Trotz großer Anstrengungen und intensiver Forschung auf dem Gebiet der Nanopartikel im Allgemeinen und Kohlenstoff Nanotubes im Besonderen liegen die Gesundheitsrisiken – ob real oder übertrieben – größtenteils im Dunklen. Bisher ist das Gefährdungspotential noch nicht kalkulierbar, entsprechende Untersuchungen oft widersprüchlich. Klar ist jedoch, dass mit zunehmender Bedeutung und Verwendung von Nanopartikeln auch die Exposition durch diese steigen wird. Das Spektrum potentieller Gefahren ist groß, die Öffentlichkeit sensibel gegenüber neuen Technologien und deren Risiken eingestellt. Daher ist es wichtig, durch objektive Studien die biologischen Konsequenzen von künstlichen Nanopartikeln aufzudecken<sup>[68]</sup>.

Um dieser Pflicht nachzukommen, sollten international kollaborierende, interdisziplinierende Forschungsprogramme auf- und ausgebaut werden<sup>[69]</sup>. Sie könnten zum einen die Freisetzung, Umwandlung, Akkumulation, Aufnahme, Abbau und Beseitigung in der Umwelt, sowie im menschlichen Körper, als auch mögliche Krankheiten und Folgeschäden untersuchen, zum anderen aber auch Konzepte zum Schutz und zur Überwachung von Mensch und Umwelt entwickeln<sup>[70]</sup>.

Derzeit existieren noch keine geeigneten Parameter, um die potentiellen Risiken für Arbeiter im Zusammenhang mit der Inhalation von Kohlenstoff Nanoröhren und anderen Nanopartikeln zu vergleichen oder zu quantifizieren. Die meisten Veröffentlichungen basieren auf *in vitro* Experimenten<sup>[71,72,73]</sup>, während *in vivo* Daten nahezu vollständig fehlen.

CNT liegen in der Regel nicht separiert voneinander vor, sondern bilden Agglomerate mit Durchmessern von einigen Mikrometern. Trotz der starken Verschlaufung innerhalb der Agglomerate ist es möglich, dass einzelne Nanotubes den Verbund verlassen und als lungengängige Partikel in die Raumluft gelangen<sup>[74]</sup>.

Wo sich Schwebeteilchen in der Lunge ablagern, hängt maßgeblich von ihrem luftdynamischen Radius ab. Partikel mit hohem Aspektverhältnis, aber kleinem Durchmesser wie Nanotubes (Durchmesser von 2 nm (SWCNT) bis 10 nm(MWCNT)) sind prinzipiell in der Lage, bis zu den Lungenbläschen vorzudringen<sup>[73]</sup>. Nanopartikel können, ebenso wie

29

Feinstaub, negative respiratorische und cardiovasculare Effekte hervorrufen, indem sie oxidativen Stress und Entzündungen auslösen oder verstärken<sup>[75,76]</sup>. Lungenerkrankungen, die in Zusammenhang mit mineralischen Fasern wie Asbest stehen, wurden bereits gut untersucht und konnten maßgeblich auf folgende Faktoren zurückgeführt werden: Länge und Durchmesser<sup>[77]</sup>, Biopersistenz<sup>[78]</sup>, sowie ihre chemische Zusammensetzung, Oberflächenbeschaffenheit<sup>[79,80]</sup> und –reaktivität, welche durch Benetzung mit lungeneigenen oberflächenaktiven Stoffen evt. weitere Modifikation erfährt.

In vitro Untersuchungen mit verschiedenen CNT zeigten, dass je gerader, defektfreier, länger, sowie je weniger agglomeriert die Nanotubes vorliegen, desto höher ist ihr toxisches Potential<sup>[73]</sup>. Aus der Forschung an Asbest ist bekannt, dass die Phagozytose von Partikeln, mit Durchmessern größer als 1.5 µm, durch Makrophagen nur noch unvollständig verläuft. Dringt eine Nanofaser tief in die Lunge ein, versuchen die Fresszellen das körperfremde Partikel an sich zu binden. Dabei umschließen sie den Fremdkörper mit ihrer Zellmembran und schnüren ein Vesikel ins Innere der Makrophage ab. Das so gebildete Phagosom wird nach der Abschnürung mit Säure und Sauerstoffradikalen angereichert, um die phagosomalen Inhalte abzubauen. Ist das CNT länger als 1.5 µm, kommt es zu sogenannten "frustrierten Makrophagen". Sie können das Nanotube nicht vollständig umfließen und es kann entsprechend keine Phagosombildung erfolgen. Trotzdem wird das NADPH Oxidase System zur Bildung von Hyperoxidanionen  $(O_2)$  aktiviert<sup>[81]</sup>. Es kommt zum Austritt von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS, Reactive Oxigen Species) sowie TNF-a, einem entzündungsfördernen Mediator, aus den frustrierten Fresszellen<sup>[82]</sup> und damit zu oxidativen Stress für den Organismus, was wiederum als einer der Hauptfaktoren für Entstehung zahlreicher Lungenerkrankungen nach Asbestfaserexposition diskutiert wird<sup>[83]</sup>.

Die Hyperoxidproduktion der bereits untersuchten Nanotubes ist im Vergleich zu Asbest relativ gering, allerdings höher als bei ultrafeinem Kohlenstoffstaub<sup>[84]</sup>. Daher ist das Ausmaß der pathologischen und toxischen Wirkung von CNT derzeit noch umstritten<sup>[73]</sup>. Unbestritten dagegen ist, dass Nanopartikel aus Übergangsmetallen Radikalquellen darstellen und zu Lungenentzündungen führen können<sup>[85]</sup>, was bedeutet, dass evt. Katalysatorreste aus "crude" Nanotubematerial (Reinheit ca. 80 %) eine Gesundheitsgefahr darstellen. Aufschlüsse hierzu könnten *in vivo* Untersuchungen geben.

Bei der bisherigen Abschätzung des Risikopotentials von Nanotubes wurde davon ausgegangen, dass die CNT bereits in großer Zahl in die Lunge eingedrungen sind. Über die tatsächliche Exposition im Labor oder am Arbeitsplatz ist bisher wenig bekannt. Anders als z.B. das in großen Mengen als Aerosol verarbeitete und seit 1997 in Deutschland verbotene Spritzasbest sind Carbon Nanotubes kürzer, weniger steif und neigen zur Agglomeration. Entsprechend sollte die Partikelzahl pro m<sup>3</sup> Luft deutlich geringer sein. Tatsächlich konnten bei Tests mit Luftreinhaltungs- und -überwachungssystemen an der Universität Cambridge unter Laborbedingungen keine flugfähigen, d.h. einzelnen Nanotubes, nachgewiesen werden. Bis aber das Gefährdungspotential endgültig geklärt ist, sollten Nanotubes dennoch mit Vorsicht behandelt werden.

### 3.3 Nanocomposites

#### 3.3.1 Eigenschaften

Füllstoffe haben in der Polymerisationstechnologie eine lange Tradition. So wird seit fast 100 Jahren Ruß für die Matrixverstärkung von Kautschuken, beispielsweise in Autoreifen, genutzt. Neben (Leitfähigkeits-) Ruß dienen hauptsächlich Calciumcarbonat, Talk und andere silikatische Materialien auf Basis gefällter Kieselgele als Füllstoffe. Im Vordergrund stand damals wie heute eine Optimierung oder Verbesserung der Abriebsfestigkeit, Steifigkeit, Oberflächenanmutung, Verminderung der Schrumpfung oder eine gezielte Veränderung der thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit.

Nanofüllstoffe stellen einen wichtigen Entwicklungsschritt vom "klassischen Bulkpolymer" hin zum "modernen" Compositmaterial dar. Werden statt herkömmlicher Füllstoffe mit Mikrometerdimensionen nanoskalige Füllstoffe eingesetzt, so erhöht sich die Anzahl der Partikel im gleichen Volumenelement um einen Faktor von bis zu 10<sup>9</sup>.

Im Gegensatz zu einem konventionell gefüllten Kunststoff, ist bei einem Nanocomposite nahezu das gesamte Polymer an der Oberfläche der Füllstoffpartikel lokalisiert, weshalb auch der Ausdruck Grenzflächenpolymer gebraucht wird.

Nanopartikel im Allgemeinen und Kohlenstoff Nanoröhren im Besonderen gelten auf Grund ihrer herausragenden Eigenschaften als vielversprechender Füllstoff für Hochleistungskomposite. Nanotubes können nicht zu Formteilen gepresst werden, sondern müssen dazu in eine Polymermatrix eingebettet werden. Zentrale Herausforderung bei der Entwicklung von Nanocomposites ist die Steuerung der fibrilären 3D-Architekturen sowie die effiziente Dispergierung der Teilchen<sup>[86,87]</sup>. Bilden sich große Agglomerate, so gehen die Nanocomposite-Eigenschaften verloren. Nanoröhrchen weisen eine hohe spezifische Oberfläche auf, wodurch eine Agglomeratbildung bereits bei geringfügigen interpartikulären Oberflächenwechselwirkungen auftreten kann. CNT besitzen hohe Oberflächenenergien und neigen sehr stark zur Agglomeratbildung. Die Eigenschaften eines Agglomerats hängen vor allem von Art, Stärke und Reichweite der Haftkräfte, die die Primärpartikel verbinden, ab. Diese Haftkräfte unterliegen einer zeitlichen Änderung, verursacht durch Wechselwirkungen mit dem umgebenen Lösungsmittel, wie Ad- und Desorption, sowie Wärmeübertragung. Vorwiegende Ursache für die Anziehungskräfte zwischen den Nanopartikeln sind van-der-Waals-Kräfte. Trotz ihrer kurzen Reichweite sind diese stets vorhanden. Aber auch ohne direkten Kontakt existieren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Hier spielen vor allem Coulomb-Kräfte eine Rolle, da sie einem geringeren Abstandseinfluss unterliegen. Bei faserförmigen Füllstoffen, wie Carbon Nanotubes, erlaubt die Partikelform zusätzlich zu den Anziehungskräften ein Verschlaufen der Nanoröhren. Die Stabilität der Agglomerate ergibt sich durch Superpositionierung der Beträge aus den einzelnen Haftmechanismen. Um eine gute Füllstoffdispersion zu erreichen, ist es wichtig die bestehenden Agglomerate in

einzelne Partikel zu separieren und eine Reagglomeration zu verhindern.

Carbon Nanotubes und andere Nanopartikel mit hohem Aspekt-Verhältnis neigen dazu, Perlokationsstrukturen auszubilden, was sich zum einen stabilisierend auf die Polymermatrix auswirkt<sup>[88,89]</sup> (Abbildung 11) und zum anderen nach Ausbildung eines vollständigen Netzwerkes zu einem sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Materials führt<sup>[90,91]</sup>. Diese Tatsache wiederum macht CNT-Nanocomposites interessant für Antistatik-Anwendungen <sup>[92]</sup>.



Abbildung 11: Agglomerate werden in separierte CNT zerlegt, bei kleinen Füllstoffgehalten entsteht eine homogen Dispersion, bei höheren FG kommt es zu einer Netzwerkbildung aus Nanopartikeln und die elektrische Leitfähigkeit steigt sprunghaft an

Nanocomposites mit skelettartiger Matrixverstärkung sind beim Deformieren des gesamten Probenvolumen an den für die Energiedispergierung an der Rissspitze wesentlichen mikromechanischen Prozessen beteiligt (multiple plastische Deformation)<sup>[86]</sup>. Entscheidend dabei ist, dass eine gute Adhäsion zwischen Polymer und Füllstoffoberfläche vorliegt, damit die Nanotubes und Polymer unter mechanischer Belastung nicht voneinander abgleiten und die CNT aus der Kunststoffmatrix herausgezogen werden (Pull-Out-Effekt). Ferner sollten die Fasern nicht zu starr in die Matrix eingebettet sein, anderenfalls fände keine Ablenkung der Bruchenergie bei mechanischer Beanspruchung statt, was dann lediglich zu einer unwesentlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber konventionellen Composites führen würde. Eine Erhöhung der mechanischen Kennwerte tritt bei Nanocomposites in der Regel schon bei Füllstoffgehalten zwischen 0.3 und 3 Gew% auf<sup>[93]</sup>, während bei konventionellen Füllstoffen im Mikrometermaßstab vergleichbares erst ab einem Füllstoffgehalt von 10% und höher zu erreichen ist. Bemerkenswert ist, dass sich bei Nanocomposites oft sowohl die Zähigkeit als auch die Steifigkeit verbessert, derweil bei konventionellen Komposit-Materialeien eine Verbesserung der Steifigkeit nur auf Kosten der Zähigkeit zu erreichen ist<sup>[94]</sup>.

Carbon Nanotubes wurden bereits in eine Vielzahl an Matrizes eingebaut, u.a. in amorphe<sup>[95]</sup>, thermoplastische<sup>[96,97]</sup> und wasserlösliche<sup>[98]</sup> Polymere sowie in Co- und Terpolymeren<sup>[99,100]</sup>, Epoxidharze<sup>[101,102]</sup>, Keramiken<sup>[103]</sup> und sogar Metalle<sup>[104]</sup>.

#### 3.3.2 Compoundierungsverfahren

Es existieren verschiedene Methoden für die Herstellung von Nanocomposites, abhängig davon welche Partikel eingearbeitet werden müssen und welche Polymermatrix gewünscht ist. Das meist genutzte und einfachste Verfahren für Thermoplasten und andere nicht-lösliche Polymer ist das sog. Melt-Compounding<sup>[105,106,107]</sup>. Dabei wird das Polymer mit dem Füllstoff zusammenaufgeschmolzen und einer Scherbelastung ausgesetzt, z.B. in einem Extruder. Diese Methode allein führt allerdings nur bei sphärischen und grain-artigen Nanopartikeln zu akzeptablen Dispersionsqualität. Verschlaufte Nanopartikel mit einer großem Aspektverhältnis werden in der Regel nur schlecht voneinander separiert und es verbleiben große Agglomerate im Composite. Vor allem bei hochviskosen Schmelzen sind starke Scherkräfte notwendig, wodurch auch das Polymer und/oder Füllstoff beschädigt werden können. Diverse Modifizierungen der Schmelzcompoundierung, beispielsweise die Zugabe von Dispergatoren oder Haftvermittlern, wie Silane, steigern die Effektivität dieser Methode, sind jedoch mit einer erheblichen Kostensteigerung verbunden<sup>[108]</sup>.

Sollen CNT-haltige Composites hergestellt oder mittels Melt-Compounding weiterverarbeitet werden, so müssen die Nanotubes in Form eines Polymer/CNT-Konzentrats ("Masterbatch"), also bereits vordispergiert, zugegeben werden<sup>[109]</sup>.

Eine weitere Methode stellt das sogenannte "Solution Blending" dar<sup>[110]</sup>. Hierbei werden Polymer- und Füllstofflösung zusammengegeben, vermischt und wieder vom Lösungsmittel befreit. Diese Methode eignet sich ausschließlich für Systeme, in denen Füllstoff und Polymer im gleichen Lösungsmittel dispergierbar bzw. löslich sind. Die Vermischung der gelösten Komponenten kann durch mechanische Verfahren oder Ultraschall verbessert werden.

Während alle bisher beschriebenen Compoundierungsverfahren darauf basieren, einen Füllstoff in eine bereits vorhandene Matrix einzuarbeiten, wird bei der *in situ* Polymerisation das Polymer erst in Gegenwart der (dispergierten) Füllstoffpartikel synthetisiert<sup>[111,112]</sup>. Sie bietet also als einzige Methode die Möglichkeit, die Nanopartikel schon vor der eigentlichen Polymerisation voneinander zu separieren. Dies hat wiederum den Vorteil, das mit recht harschen Methoden, wie etwa Ultraschall, gearbeitet werden kann, da zum Zeitpunkt der Krafteinwirkung keine Polymermatrix existiert, die beschädigt und degradiert werden könnte. Außerdem gibt es theoretisch keine Limitierungen bei dem Molekulargewicht der Matrix, da nicht in einer (hochviskosen) Schmelze gearbeitet werden muss.

Die *in situ* Polymerisation ist besonders für Füllstoffe geeignet, an die der (Co-)Katalysator adsorbieren kann, wie zum Beispiel MAO an modifizierten Kohlenstoff-Nanofasern oder - tubes. Auf diese Weise wird eine Re-Agglomeration der Nanopartikel verhindert (siehe Kapitel 5.2 Separation und Dispersion), wodurch eine homogene Verteilung des Füllstoffs erreicht werden kann.

*In situ* Polymerisationen mit klassischen Ziegler-Natta- und ebenso mit Metallocen/MAO-Katalysator-Systemen wurden bereits mit einer Vielzahl von Füllstoffen und Polymeren erfolgreich durchgeführt. Bereits eingesetzt worden sind nanoskalige Glasfasern, Russ, Monosphers (Silikatkugeln), CNF und CNT<sup>[135]</sup>, sowie Cadmiumselenide, Calciumcarbonate<sup>[113]</sup>, Silikate<sup>[114]</sup> und Bohemit<sup>[115]</sup>. Als Matrices fanden u.a. Polyethen<sup>[116]</sup>, sowie isoals auch syndiotaktisches Polypropen<sup>[117,118]</sup> Verwendung. Mit der *in situ* Polymerisationen wurde dabei vielfach eine homogenere Dispersion des Füllstoffs erreicht, als dies mit Schmelzcompoundierung möglich wäre.

#### 3.3.3 Potentielle Anwendungen und Beispiele

Kohlenstoff Nanoröhren besitzen ein einzigartiges Eigenschaftsprofil, was sie interessant für eine Vielzahl verschiedenster Anwendungen macht.

Die bereits erwähnte hohe Stabilität und Steifigkeit von Nanotubes macht sie zu nützlichen Füllstoffen für die Entwicklung von immer leichteren, dünnwandigeren und stabileren Struktur- und Formteilen<sup>[119,120,121]</sup> Durch die eindimensionale Struktur von CNT wären, wenn es gelänge die Tubes im Material auszurichten, anisotrope Eigenschaftsveränderungen realisierbar<sup>[122]</sup>.

Die elektronischen Eigenschaften der Nanotubes, bzw. die Perkolationsleitfähigkeit der entsprechenden Composites, lässt Anwendungen wie Antistatik-Coatings, leitfähige Polymere<sup>[123,124]</sup>, EMI-Shielding, Sensorik<sup>[125]</sup> oder im Bereich von Brennstoff- oder Solarzellen<sup>[126]</sup> und der Optoelektronik<sup>[127]</sup> zu.

Nanotubes verbessern durch ihre enorme thermische Leitfähigkeit auch die Wärmeleitung eines polymeren Werkstoffes, was seine Anwendbarkeit bei erhöhten Temperaturen begünstig<sup>[128]</sup>.

Es wurde bereits viel Arbeit und hohe Investionen in die Entwicklung von CNT-haltigen Produkten gesteckt, dennoch befinden sich derzeit die meisten Produkte noch in einer (frühen) Entwicklungsphase. Einige Anwendungen, vor allem im Sportbereich, haben aber bereits Marktreife erreicht. Die Firma Easton Sports startet mit dem "Pro Machine SLCO1" den Verkauf des weltweit ersten auf Nanotechnologie basierenden Fahrradrahmen. Dieser wiegt nur 960 g und ist somit 23 % leichter als das bisherige Spitzenprodukt der Firma<sup>[129]</sup>.

# 4. Aufgabenstellung

Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21sten Jahrhunderts. Insbesondere Kohlenstoff Nanoröhren sind aufgrund ihres außergewöhnlichen Eigenschaftsprofils in den Fokus des wissenschaftlichen sowie industriellen Interesses gerückt. Um ihr Potential nutzbar zu machen, müssen die Nanotubes homogen in einer Matrix dispergiert werden. Hierin besteht die Kernaufgabe der Compoundierung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten und Grenzen der *in situ* Polymerisation als Herstellungsmethode für Polyolefin/CNT Nanocomposites untersucht und gegebenenfalls erweitert werden. Zu diesem Zweck sollten Nanocomposites auf Basis von isotaktischem Polypropen, hochmolekularem HMWiPP sowie Polyethen und modifizierten CNT durch *in situ* Polymerisation unter Metallocen/MAO-Katalyse dargestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.

In diesem Zusammenhang sollten zum einen bestehende Polymerisationsmethoden geprüft und auf hiesige Fragestellungen übertragen werden, zum anderen sollten bei Bedarf aber auch völlig neue Ansätze entwickelt werden, um die Leistungsfähigkeit der *in situ* Polymerisation als Compoundierungstechnik zu steigern. Darüber hinaus wurde gewünscht, qualitativ hochwertige Füllstoffdispersionen und gute Matrixanhaftungen auch bei hohen CNT-Gehalten und in beliebig hochmolekularen Matrices zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurde der Einfluss unterschiedlicher CNT Typen, wie DW-, MWCNT sowie endkappen-, als auch seitenwandmodifizierter Nanotubes untersucht.

Besonderes Augenmerk galt dabei den Veränderungen der Aktivität des Katalysatorsystems, ebenso wie den Molmassen, Polydispersitäten und dem Kristallisationsverhalten der entstandenen Composites, was durch DSC-, GPC- und NMR-Messungen ermittelt werden sollte.

Vergleichende Aussagen über CNT-Dispersionsqualität und Morphologie der resultierenden Nanocomposites sollten mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen und Analysen der Kristallisationshalbwertzeiten getroffen werden.

Untersuchungen hinsichtlich einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, aufgrund einer potentiell stärkeren Matrixanhaftung der modifizierten Nanocomposites, sollten ebenso
erfolgen wie eine Analyse der elektrischen Leitfähigkeit sowie der rheologischen Eigenschaften unter Prozessierungsbedingungen.

Bezüglich der seitenwandmodifizierten Nanotubes sollten verschiedene Syntheserouten getestet und geeignete Charakterisierungsmethode gefunden und der Funktionalisierungsgrad quantifiziert werden.

# 5. Hauptteil

#### 5.1 Katalysatoren und konstant gehaltene Versuchsparameter

Wie einleitend bereits dargestellt, ist die *in situ* Polymerisation eine sehr vielversprechende Methode zur Darstellung von Nanocomposites. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grenzen und Möglichkeiten der Metallocen/MAO katalysierten *in situ* Polymerisation untersucht, indem Suspensionspolymerisationen in Gegenwart verschiedener, zum Teil modifizierter Nanotubes, durchgeführt wurden. Des Weiteren wurden Vorbehandlung, Polymermatrix und deren Molmassen variiert.

Molmassen und Mikrostruktur von Polyolefinen können sehr exakt durch entsprechende Wahl der Metallocenkatalysatoren gesteuert werden. Die meisten Polymerisationen wurden mit *rac*-[Dimethylsilyl-bis-(2-methylindenyl)]zirkoniumdichlorid (*rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>) (**1**) und Methylaluminoxan (MAO) durchgeführt. Dieses Zirconocen ist bereits literaturbekannt, gut untersucht<sup>[28]</sup> und kommerziell erhältlich<sup>[130]</sup>. Ausgewählt wurde es, weil es hoch isotaktisches Polypropen mit moderaten Molmassen, bei guter Aktivität und stabiler Kinetik erzeugt, sodass ein evt. Einfluss der Nanotubes eindeutiger hervortritt. Die Literatur gibt unter vergleichbaren Bedingungen für **1** eine Pentadenisotaxie von 95 ± 2 % und Molmassen im Bereich von 320 000 bis 340 000 g/mol an<sup>[28]</sup>, wodurch das Polymer einem kommerziellen Standardprodukt entspricht. Dieses sehr durchschnittliche iPP wurde für die meisten vergleichenden Versuchreihen verwendet. So wurde **1** auf alle Vorbehandlungsmethoden (siehe Kapitel: 5.3 Vorbehandlungsmethoden für CNT), sowie mit allen CNT-Typen (DW-, MWCNT, sowie deren modifizierte Analoga) angewendet.

Daneben sollten Nanocomposites mit einer hochmolekularen, hochisotaktischen Polypropen Matrix (High Molecular Weight isotactic Polypropen, HMWiPP) realisiert werden. Hierzu wurde der Katalysator *rac*-[Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphtyl)indenyl)]zirkonium dichlorid (rac-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind]ZrCl<sub>2</sub>) (**2**), welcher Molmassen von ca. 1 500 000 g/mol bei einer Pentadenisotaxie von > 97 % liefert<sup>[28]</sup>, genutzt. Eine solch hochmolekulare Polymermatrix ist durch klassische Compoundierungsverfahren reinweg nicht zugänglich und setzt selbst bei einer Darstellung durch *in situ* Polymerisation eine speziell entwickelte Vorbehandlungsmethode voraus. Hochmolekulare Polyolefine werden normalerweise schon während der Polymerisation unlöslich und bilden ein Gel, an welches dann die CNT festkleben und agglomerieren. Dieser Vorgang muss und kann durch eine geeignete CNT-Vorbehandlung unterdrückt werden.

Die Versuchsreihen auf Basis der HMWiPP Matrix dienten vor allem zur Veranschaulichung der Leistungsfähigkeit der *in situ* Polymerisation (mit geeigneter Vorbehandlungsmethode).

Neben den beiden C<sub>2</sub>-symmetrischen Katalysatoren **1** und **2**, fand auch ein Zirkonocen mit C<sub>V</sub>-Symmetrie Verwendung (Di(*para*methylphenyl)-methyl(cyclopentadienyl(2,7-bis-*tert*-butylfluorenyl))zirkoniumdichlorid) (**3**). In diesem Fall diente **3** allerdings nicht zur Synthese von sPP mittlerer Masse, sondern zur Herstellung relativ hochmolekularer PE Matrices. Das bei 30°C erzeugte Polyethen hatte eine Molmasse von ca. 800 000 g/mol. Auch hier war nicht jede Vorbehandlungsmethode und jeder CNT-Typ geeignet, sondern es mussten, wie mit **2** auch, kappen- oder seitenwandmodifizierte CNT zusammen mit der Verbehandlungsmethode [Chemisorbiertes MAO] verwendet werden.



Abbildung 12: Katalysatorübersicht. Kat. 1: iPP ( $M_V \approx 330~000~g/mol$ ). Kat. 2: HMWiPP ( $M_V \approx 1~500~000~g/mol$ ). Kat. 3: PE ( $M_V \approx 800~000~g/mol$ )

Die grundlegenden Polymerisationsbedingungen, wie Lösungsmittel, Propenkonzentration und Reaktortemperatur, wurden bei allen Versuchen konstant gehalten, da diese Parameter kaum einen Einfluss auf die Qualität der Füllstoffdispersion in der Polymermatrix haben und im allgemeinen unabhängig von der CNT-Art, deren Modifizierung, sowie der eingesetzten Menge sind. Gestartet wurden die Polymerisationen durch Einbringen der, das voraktivierte Katalysator-System enthaltenen, Füllstoff-Suspensionen.

### 5.2 Separation und Dispersion von CNT

Im Gegensatz zu anderen Verfahren, wie Meltcompounding, bei denen die Nanotubes direkt in der Polymerschmelze separiert und dispergiert werden, bietet die in situ Polymerisation die Möglichkeit bereits im Vorwege Reaktionsmedium dies im der späteren Suspensionspolymerisation, hier Toluol, durchzuführen. Die Vorbehandlung ist entscheidend für Qualität der Füllstoffdispersion im Nanocomposite, da die Polymermatrix erst in Gegenwart der dispergierten CNT synthetisiert wird. Ferner bietet die Vorab-Dispersion den Vorteil, dass das Reaktionsmedium weniger viskos ist, als eine Polymerschmelze, somit ein geringerer Energieeintrag zur Separation der Nanotubes nötig ist und dadurch die Gefahr einer irreversiblen Beschädigung der CNT verringert wird<sup>[131]</sup>. Des Weiteren treten keine Probleme bei der Wärmeabfuhr, wenn mittels Ultraschall dispergiert wird, auf.

Carbon Nanotubes (CNT) besitzen eine hohe Oberflächenenergie und neigen sehr stark zur Agglomeratbildung<sup>[132]</sup>. Die Eigenschaften eines Agglomerats hängen vor allem von Art, Stärke und Reichweite der Haftkräfte, die die Primärpartikel verbinden, ab. Vorwiegende Ursache für die Anziehungskräfte zwischen den Nanopartikeln sind van-der-Waals-Kräfte. Trotz ihrer kurzen Reichweite sind diese stets vorhanden. Aber auch ohne direkten Kontakt existieren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Hier spielen vor allem Coulomb-Kräfte eine Rolle, da sie einem geringeren Abstandseinfluss unterliegen. Bei faserförmigen Füllstoffen, wie Carbon Nanotubes, erlaubt die Partikelform zusätzlich zu den Anziehungskräften das Verhaken und Verschlaufen der flexiblen Röhren. Die Stabilität der Agglomerate ergibt sich durch Superpositionierung der Beträge aus den einzelnen Haftmechanismen.

Um eine gute Füllstoffdispersion zu erreichen, ist es wichtig die bestehenden Agglomerate in einzelne Partikel zu separieren und eine Neubildung zu verhindern. Die Haftkräfte können durch einen Energieeintrag von außen überwunden werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung von Ultraschall mittels einer Sonotrode, einer Ultraschalllanze, zur Partikelseparation verwendet. Ultraschall, bzw. die Oszillation der Sonotrodenlanze, erzeugt Druckgradienten im sie umgebenen Lösungsmittel. Dies wiederum führt zur Entwicklung von kleinen Gasblasen, die aber sofort nach ihrer Entstehung wieder kollabieren. Die Druckänderung während eines solchen Kollapses ist so hoch, dass die dabei wirkenden Kräfte groß genug sind, um Füllstoff-Agglomerate in einzelne Partikel zu separieren.

40

#### 5.3 Vorbehandlungsmethoden für CNT

Wie bereits erwähnt, besteht eine starke Korrelation zwischen der Dispersionsqualität der toluolischen CNT-Suspension und der im fertigen Nanocomposite. Die Art der Vorbehandlung ist daher essentiell für die Güte des endgültigen Produktes.

Um festzustellen wie viel Aufwand betrieben werden muss, um im Polymer eine homogene Verteilung voneinander separierter Nanotubes zu erhalten, wurden zunächst Vorversuche auf folgender Überlegung gemacht: Es ist Literaturbekannt, dass Nanotubes als Nucleierungskeime wirken und innerhalb gewisser Grenzen die Kristallisation drastisch beschleunigen können<sup>[133,134]</sup> (siehe Kapitel 5.8.1 Thermisches Verhalten). Die Anwesenheit selbst geringer Mengen an Kohlenstoff Nanoröhren führt zu einer signifikanten Reduzierung der Kristallisationshalbwertszeit ( $\tau_{1/2}$ ) von isotaktischem Polypropen. Die Kristallisation ist umso schneller abgeschlossen, je mehr Nucleierungskeime im Polymer vorliegen, also je homogener die Verteilung und je besser Separation der einzelnen CNT voneinander ist. Abbildung 13 zeigt deutlich den Einfluss der Vorbehandlung anhand eines Vergleichs der Kristallisationshalbwertzeiten für Composites mit einem CNT-Gehalt von jeweils 0.6 Gew%.



Abbildung 13: Kristallisationshalbwertzeiten in Abhängigkeit der Vorbehandlung für Komposite mit jeweils 0.6 Gew% MWCNT .

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine ultraschallforcierte Separation gegenüber nichtbeschallten CNT die Kristallisationshalbwertzeit signifikant verkürzt, während ein Mahlen bei mittlerer mechanischer Beanspruchung der Nanotubes, zu einer Verdichtung der Agglomerate zu führen scheint, wodurch die Separation unvollständiger wird, und sich damit  $\tau_{1/2}$ verschlechtert.

Ferner führt die später in diesem Kapitel diskutierte Polymerization Filling Technique (PFT) zu keiner wesentlichen Verbesserung von  $\tau_{1/2}$  sowohl in Kombination mit, als auch ohne zusätzliche Ultraschallbehandlung. Es liegt nahe, dass beim Aufschlämmen viele MAO-Einheiten wieder in Lösung desorbieren und dort mit dem Zirkonocen den aktiven Katalysatorkomplex bilden, während nur wenig Polymer direkt auf den Nanotubes aufwächst. Diese Annahme konnte durch eine rheologische Analyse bestätigt werden (Theoretische Grundlagen der Rheologie: siehe Kapitel 5.9.2). Im Einschub von Abbilung 13 sind die Kriechnachgiebigkeit und die Erholnachgiebigkeit der Composites zu sehen.

Bezüglich der Kriechnachgiebigkeit unterschieden sich die Composites nicht signifikant. In der Kriecherholung waren jedoch starke Abweichungen feststellbar. Die mittels Imprägnierung hergestellten Nanocomposites wiesen dabei die höchste Gleichgewichtserholnachgiebigkeit mit  $J_e = 2.13 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$  auf.

Bei der Einarbeitung der Nanotubes mittels PFT, sank die Gleichgewichtsnachgiebkeit markant, wobei es keinen Unterschied machte, ob die Nanotubes im Vorfeld gemahlen wurden oder nicht.

Eine noch deutlichere Abnahme war zu verzeichnen, wenn keine Ultraschallbehandlung durchgeführt wurde, die Gleichgewichtserholnachgiebigkeit reduzierte sich dann auf  $J_e = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ , war aber gegenüber dem reinen PP mit einem  $J_e = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$  noch doppelt so hoch und damit insgesamt betrachtet nach wie vor deutlich ausgeprägt.

Die Abnahme in den reversiblen elastischen Eigenschaften ist durch eine schlechtere Dispergierung der Nanotubes durch die PFT-Methode zu erklären. Es stand, trotz konstant gehaltenem CNT-Gehalt, pro Volumen an Nanotubes weniger Oberfläche zur Verfügung (Agglomerate), mit der die Polymermoleküle wechselwirken können.

Aus diesen Vorversuchen ergaben sich drei Vorbehandlungsmethoden, deren Vergleich einen wichtigen Aspekt der vorliegenden Arbeit darstellt (Experimentelle Details in Kapitel 7.2.3 Vorbehandlungsmethoden).

#### 5.3.1 Imprägnierung – Standard Vorbehandlung: [Impr.]

Hierbei handelt es sich um eine modifizierte Version, einer im Arbeitskreis entwickelten Methode<sup>[135]</sup> zur Dispergierung von CNT und anderen Nanopartikeln.

Zunächst erfolgte eine ultraschallforcierte Separation der Agglomerate in Toluol. Die CNT-Suspension wurde unmittelbar nach der Dispergierung mit einer MAO-Lösung versetzt und für ca. 24 Stunden bei RT gerührt (Imprägniert).

In dieser Zeit adsorbiert ein Teil des MAO an den Nanotubes, was wiederum zu einer Stabilisierung der gesamten CNT-Suspension, aufgrund von repulsiven Kräften zwischen den polaren MAO-Einheiten, führt. Dieses Verfahren verhindert wirksam eine Reagglomeration der CNT. Bei der eigentlichen Synthese stehen adsorbiertes und, im überwiegenden Maße, gelöstes MAO zur Verfügung, wodurch der aktive Katalysatorkomplex praktisch ausschließlich durch das sterisch leichter zugängliche MAO in Lösung gebildet wird. Diese Methode eignet sich nicht zur Darstellung von Composites mit hochmolekularer Matrix.

Nach erfolgter Imprägnierung wurde die Katalysatorlösung, zwecks Voraktivierung, hinzugeben und für weitere 20 Minuten gerührt. Die Polymerisation wurde durch Einbringen der CNT-MAO-Katalysator-Suspension in den mit Monomer gesättigten Reaktor gestartet.

### 5.3.2 Polymerization Filling Technique – Physisorbiertes MAO: [PFT]

Die PFT wurde ursprünglich Ende der siebziger Jahre für Ziegler-Natta Polymerisationen entwickelt<sup>[136]</sup>, wurde aber bereits erfolgreich im Zusammenhang mit der *in situ* Polymerisation angewandt<sup>[137,138]</sup>. Sie basiert darauf, dass die CNT in einer cokatalysatorhaltigen Lösung, ähnlich der Standardmethode, suspendiert werden, dann aber das MAO, durch Entfernen des Toluols, zur vollständigen Adsorption auf der Nanotubeoberfläche gezwungen wird. Die CNT mit dem physisorbierten MAO werden erneut aufgeschlämmt, wobei im Idealfall das MAO nahezu vollständig adsorbiert bleibt.

Auch bei der PFT-Methode dient das MAO einer Stabilisation der CNT-MAO-Suspension. Darüber hinaus steht im idealen Falle einer, auch nach Wiederaufschlämmung vollständigen Adsorption, ausschließlich geträgertes MAO zur Ausbildung des aktiven Katalysatorkomplexes zur Verfügung. Dadurch würde das Polymerwachstum in unmittelbarer Nähe zur Tubeoberfläche stattfinden und die Matrixanhaftung sowie Umhüllung verbessern. In der Realität desorbiert ein, wenn auch geringer, Teil (ca. 2 %)<sup>[139]</sup>, des MAO wieder. Die polymerisationsaktive Spezies wird somit auch in Lösung gebildet, wodurch diese Methode ebenfalls nicht für sehr hochmolekulare Polymermatrices, wie sie durch 2 und 3 erzeugt werden, geeignet ist.

Die Polymerisationen der entsprechenden Versuchsreihen wurden durch Einbringen der CNT-MAO-Katalysator-Suspension in den mit Monomer gesättigten Reaktor gestartet.

#### 5.3.3 Heterogener Cokatalysator – Chemisorbiertes MAO: [Chemisorb. MAO]

Die bisherigen Vorbehandlungsmethoden stellten keinerlei spezifische Anforderungen an die zu verwendenden Nanotubes. Bedingung für die im Folgenden beschriebene Methode ist allerdings die Existenz von funktionellen Gruppen (-OH, -COOH, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>) auf der CNT-Oberfläche. Diese Voraussetzung erfüllen bereits gängige, kommerziell erhältliche, d.h. nasschemisch gereinigte (purified) oder kappenmodifizierte und oxidierte Nanotubes (ox. CNT). Noch besser geeignet sind die z.Z. noch nicht kommerziellen seitenwandmodifizierten CNT, da bei diesen die Dichte der funktionellen Gruppen ausgesprochen hoch ist.

Separation der Agglomerate und CNT Imprägnierung sind vergleichbar mit der [Impr.]-Methode, allerdings folgte dann ein Filtrationsschritt, gefolgt von einer Waschprozedur. Im Idealfall reagiert zuvor das MAO mit den funktionellen Gruppen unter Bildung von Aluminiumestern, wodurch es kovalent an die CNT gebunden und somit geträgert wird. Durch Filtration und Waschen wird überschüssiges, d.h. gelöstes oder lediglich adsorbiertes MAO, vollständig entfernt. Die CNT mit dem chemisorbierten Cokatalysator werden aufgeschlämmt und können nun, im Gegensatz zur PFT, erneut durch Ultraschall dispergiert werden. Nach der Voraktivierung mit Katalysator-Lösung steht während der Polymerisation effektiv nur chemisorbiertes MAO zur Bildung des polymerisationsaktiven Komplexes zur Verfügung. Das Polymerwachstum findet nun faktisch auf den CNT statt.

Wie in Kapitel 3.3.2 (Compoundierungsverfahren) bereits erwähnt, unterliegt die *in situ* Polymerisation theoretisch keinerlei Einschränkungen im Hinblick auf das Molekulargewicht der zu synthetisierenden Polymermatrix. Hypothetisch betrachtet ist es egal, ob in Gegenwart des bereits dispergiert vorliegenden Füllstoffs nun ein Polyolefin mit einer Molmasse von 20 000, 200 000 oder 2 000 000 g/mol synthetisiert wird. In der Realität ist dieses enorme theoretische Potential der *in situ* Polymerisation nicht ohne weiteres nutzbar, da es zu präparativen Schwierigkeiten bei hochmolekularen Polyolefinen kommt. Isotaktisches Polypropen mit  $M_W > 1 000 000$  g/mol wird bereits während des Polymerisationsvorgangs unlöslich und bildet ein Gel, das wiederum zu makroskopischen Fäden akkumuliert und sich

um die Rührwelle des Reaktors legt (Abbildung 14a). Träte dieser Gelbildungsprozess in Gegenwart von Nanotubes ein, dann würden die Nanotubes innerhalb kurzer Zeit vollständig an den gequollenen Polymerfäden haften. Das so hergestellte Material wäre kein Komposit, weil die Nanotubes nicht homogen verteilt, sondern akkumuliert in einer Schicht vorliegen würden (Abbildung 14b).



Abbildung 14: a) reines HMWiPP; b) Polymerisation wurde mit gelöstem MAO durchgeführt; Nanotubes liegen akkumuliert als dünne Schicht auf dem iPP vor; kein Composite; c) Polymerisation wurde ausschließlich mit chemisorbiertem MAO durchgeführt; Nanotubes liegen homogen verteilt in der Polymermatrix vor; feinpulvriges Nanocomposite!

Wird die Polymerisation dagegen ausschließlich mit chemisorbiertem MAO, also mit einer Art heterogenem Cokatalysator, durchgeführt, erhält man ein pulverförmiges HMWiPP/CNT Nanocomposite mit homogen verteiltem Füllstoff (Abbildung 14c).

Wie bereits mehrfach angedeutet können funktionelle Gruppen auf endkappen- und seitenwandmodifizierten Nanotubes mit dem Cokatalysator MAO zur Reaktion gebracht werden. Durch die Ausbildung von Aluminium-Sauerstoff-Bindungen wird das MAO kovalent an die Nanotubes gebunden (Abbildung 15a). Es bleibt aber dennoch weiterhin in der Lage mit einem Zirkonocen den katalytisch aktiven Komplex zu formen<sup>[140]</sup>, wobei das Metallocen zwangsläufig zum immobilisierten MAO diffundieren muss. Bei diesem Komplex handelt sich um ein Ionenpaar, wobei das Metallocenkation von einem sehr voluminösen MAO-Anion stabilisiert wird. Da letzteres kovalent an ein CNT gebunden ist, muss sich notwendigerweise auch sein Gegenion, das polymerisationsakive Zirkonocen-Kation, in der Nähe des Nanotubes aufhalten (Abbildung 15b). Das Polymerkettenwachstum findet also praktisch auf der CNT-Oberfläche, oder aber zumindest in unmittelbarer Nähe zu dieser statt.

Die Gelbildung innerhalb des Reaktors wird beim Anwenden dieser CNT-Vorbehandlungsmethode so wirkungsvoll unterdrückt, dass davon ausgegangen werden kann, dass der wachsende Polymerstrang durch die Verwirbelung im Reaktor sich förmlich um das Nanotube herum schlingt und es so allmählich homogen umhüllt (Abbildung 15c).



Abbildung 15: a) Bildung des heterogenen Cokatalysators durch Reaktion zwischen MAO und einer funktionellen Gruppe (hier Hydroxyl) auf einem ox. CNT; b) Bildung des aktiven Katalysatorkomplexes mit Kat. 2; c) Schema des vermuteten Polymerwachstums (wrapping)

Die folgende Abbildung 16 liefert den elektronenmikroskopischen Beweis für die vorangegangene Theorie. Die Aufnahmen zeigen ein sehr frühes Stadium einer Polymerisation mit chemisorbiertem MAO an oxidierten, also endkappenmodifizierten, MWCNT. Der oxidative Abbau eines CNT beginnt an den Endkappen. Entsprechend ist hier auch die größte Dichte an funktionellen Gruppen lokalisiert und das meiste MAO gebunden.

Es ist also zu erwarten, dass hier ebenfalls das Kettenwachstum und der Umhüllungsprozess beginnen. Die in den SEM-Aufnahmen a-c zu sehenden Polymerkonglomerate sind sämtlichst an den Spitzen der oxidierten Nanotubes lokalisiert. Ein vorangeschrittener Umhüllungs- oder Coating-Prozess ist in Abbildung 15b zu sehen. Es ist zu erwarten, dass die CNT nach vollständiger Polymerisation nahezu komplett mit einem dünnen Polymerfilm bedeckt sein werden (Vergleiche Kapitel: 5.7.3 Morphologie von HMWiPP/CNT Nanocomposites).

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass zum Zeitpunkt der Aufnahmen bei weitem nicht alle Nanotubes betroffen waren, was zum einen natürlich am sehr frühzeitigen Abbruch der Polymerisation lag und zum anderen an dem Umstand, dass der Elektronenstrahl des SEM alle kleineren Polymerknäuel während der Scan- und Zoomvorgänge geschmolzen hat.



Abbildung 16: SEM Aufnahmen von ox. MWCNT nach 20 minütigem Coating-Prozess.

Die [Chemisorb. MAO]-Vorbehandlungsmethode ist die aufwendigste, aber auch leistungsfähigste aller Methoden. Nur sie eröffnet das volle Potential der *in situ* Polymerisation.

Die Standardmethode der CNT-Vorbehandlung [Impr.] dagegen ist mit großen CNT Mengen sehr gut durchführbar, bleibt aber auf Matrices mit moderaten Molmassen beschränkt.

Die PFT wird bereits industriell angewendet und stellt eine Art Zwischenstufe zwischen den beiden obigen Methoden dar.

### 5.4 Aktivitäten

Die drei Polymerisationsverfahren wurden sowohl ohne, als auch in Gegenwart verschiedener Mengen an geeigneten Kohlenstoff Nanotubes getestet, wobei sich die im Folgenden genannten Aktivitäten immer auf die entstandene Polymermasse ohne Füllstoffanteil beziehen werden.

Eine Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom CNT-Gehalt oder -Typ wurde nicht gefunden. Die Katalysatoraktivitäten lagen im Durchschnitt in derselben Größenordnung wie beim entsprechenden Homopolymer und diese wiederum entsprachen in etwa den Literaturwerten. Die einzigen Ausnahmen stellten die Versuchsreihen dar, in denen endkappenmodifizierte ox. MWCNT mit der [Chemisorb. MAO] Methode eingearbeitet wurden.

Bei der Homopolymerisation von reinem isotaktischen Polypropen mit Katalysatorsystem **1** wurde eine mittlere Aktivität von 25 000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub>'h'mol<sub>Mon</sub>/L) erreicht. Die Gegenwart von Nanotubes bzw. deren Menge hatte keinen erkennbaren Effekt auf die Aktivität. Festgestellt werden konnte lediglich, wie auch bei allen anderen Katalysatorsystemen und Vorbehandlungsmethoden, eine starke Streuung um diesen Wert. Die Aktivitäten der einzelnen Versuche lagen zwischen 20 000 und 30 000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub>'h'mol<sub>Mon</sub>/L).

Wie bereits erwähnt, stellten die Versuchsreihen bei denen endkappenmodifizierte ox. MWCNT mittels der [Chemisorb. MAO] Methode verarbeitet wurden Ausnahmen dar. Ziel dieser Kombination war es, einen ausschließlich geträgerten, d.h. heterogenen Cokatalysator zur Polymerisation zu nutzen. Der oxidative Abbau von CNT ist vorwiegend auf die CNT-Kappen beschränkt. Entsprechend wenige funktionelle Gruppen zur Anbindung des MAO standen zur Verfügung. Der überwiegende Anteil des MAO konnte keine Aluminium-Ester mit den CNT bilden und wurde im weiteren Verlauf der Vorbehandlung entfernt. Die Aktivität eines gegebenen Katalysatorsystems ist u.a. abhängig vom Al/Zr-Verhältnis und daher proportional zur Anzahl der gebundenen MAO-Einheiten bzw. der zur Esterbildung zur Verfügung stehenden Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen. Das ungünstige AL/Zr-Verhältnis führte zu entsprechend schlechten Aktivitäten von nur 5000 im Vergleich zu 25 000 (im Falle von **Kat. 1**) bzw. 55 000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub>h·mol<sub>Mon</sub>/L) für das Katalysatorsystem **2**.

Analog dazu verhielt es sich auch bei den PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites, welche mit Kat. **3** synthetisiert wurden. Die durchschnittliche Aktivität der Homopolymerisation von PE betrug 28 000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub> h·mol<sub>Mon</sub>/L). Bei Polymerisations-

48

reaktionen mit heterogenisiertem MAO ([Chemisorb. MAO]-Reihe) wurden analog zu den PP basierenden Composites Aktivitäten von ungefähr 5000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub>'h<sup>·</sup>mol<sub>Mon</sub>/L).

Bei den [Chemisorb. MAO]-Reihen bestand die Möglichkeit nach Abschluss der Coating-Phase (üblicherweise nach 1 h) zusätzliches MAO in den Reaktorraum einzubringen und die Katalysatoraktivität dadurch von 5000 auf über 20 000 kg<sub>Pol</sub>/(mol<sub>Zr</sub>h·mol<sub>Mon</sub>/L) zu erhöhen; allerdings auf Kosten der Dispersionsqualität und nicht bei HMWiPP-Matrices. Diese Probleme konnten umgangen werden durch Verwendung von hochfunktionalisierten seitenwandmodifizierten CNT. Im Vergleich zu den endkappenmodifizierten CNT sind deutlich mehr reaktive Gruppen zur MAO Anbindung vorhanden, entsprechend besser ist das Al/Zr-Verhältnis und damit die Aktivität. Letztere lag in der gleichen Größenordnung wie bei den [Impr.]-Reihen.

### 5.5 Taktizitäten

Die Mikrostrukturen ausgesuchter Polymere wurden mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht. Analysiert wurden sowohl Homopolymere, als auch die entsprechenden Nanocomposites mit verschiedenen CNT-Gehalten.

Eine Beeinflussung der Taktizitäten im Vergleich zum jeweiligen Homopolypropen konnte nicht festgestellt werden, sie hingen ausschließlich vom verwendeten Katalysator ab. Es ergab sich z.B. eine für das *rac*-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>]ZrCl<sub>2</sub>/MAO-System (1) typische Pentadenisotaxie von ca. 95 - 96% und für rac-[Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(1-Naph)Ind]ZrCl<sub>2</sub> (2) eine Isotaktizität von 97  $\pm 2 \%^{[23,28]}$ . Die Materialeigenschaften sind also unabhängig vom Füllstoff planbar. Tabelle 1 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Pentadenanalyse.

Tabelle 1: Gemittelte Ergebnisse der Pentadenanalyse für Kat.1 und Kat.2

Katalysator	Polymer	mmmm	mmmr	mmrr	mrmm, rmrr	mrrm
(1)	iPP	95	2	1	1	1
(2)	HMWiPP	97	1	1	1	1

### 5.6 Molmassen und Polydispersitäten

Die Molmassen wurden zum einen via GPC und zum anderen mittels Viskosimetrie gemessen. Generell wiesen die PE und verschiedenen iPP Homopolymere eine mit den Literaturdaten vergleichbare Größenordnung auf, während die Molekulargewichte der Nanocomposites sehr stark um diesen Wert herum schwankten und keine eindeutige Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt offenbarten.

Für das mit 1 hergestellte reine iPP wurde folgende mittlere Molmasse viskosimetrisch gemessen:  $M_V = 330\ 000\ g/mol$ . Die Molmassen der auf diesem Matrixtyp basierenden Nanocomposites schwankten stark um den Referenzwert. Die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabelle 2 zusammengetragen.

Versuchsreihe	Kat.	Ø Mv [g/mol]
Referenz iPP	1	330 000
iPP/MWCNT [Impr.]	1	340 000
iPP/DWCNT [Impr.]	1	330 000
iPP/DWCNT [PFT]	1	330 000
iPP/MWCNT-Ph-NO <sub>2</sub> [Chemisorb. MAO]	1	360 000
iPP/DWCNT-Ph-NO <sub>2</sub> [Chemisorb. MAO]	1	320 000
Referenz HMWiPP	2	1 600 000
HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]	2	1 700 000
Referenz PE	3	840 000
PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]		860 000

Tabelle 2: Mv-Mittelwerte aller Versuchsreihen

Die meisten  $M_V$ -Mittelwerte lagen in vergleichbarer Größenordnung zum reinen iPP. Abweichungen nach oben zeigte nur die Reihe, die auf seitenwandmodifizierten MWCNT basierte. Allerdings ist anzumerken, dass auch innerhalb dieser Reihe einzelne Nanocomposites ein dem Referenz-iPP entsprechendes  $M_V$  aufwiesen und dass, bedingt durch eine geringe Verfügbarkeit der modifizierten CNT, weniger Datenpunkte zur Mittelwertbildung zur Verfügung standen.

Die bisherigen Aussagen gelten analog für die Polymere bzw. Matrices, die mit Kat. **2** und Kat. **3** hergestellt wurden. Für Materialien mit hochmolekularer iPP Matrix wurde ein  $M_{V\emptyset}$  von 1 700 000 g/mol und für PE basierende Nanocomposites ein durchschnittliches  $M_V$  von 860 000 g/mol ermittelt.

Betrachtet man die einzelnen Versuchsreihen genauer, um den Einfluss des CNT-Gehalts auf das Gewichtsmittel  $M_V$  zu untersuchen, fällt zunächst die sehr starke Wertestreuung auf.



Darüber hinaus war kein eindeutiger Trend bzw. Zusammenhang zwischen FG und  $M_V$  ersichtlich (Abbildung 17).

Abbildung 17: Viskosimetrisches Massenmittel in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt für verschiedene iPP/MWCNT [Impr.] und iPP

Die  $M_V$ -Werte der iPP/MWCNT [Impr.] Versuchsreihe streuten über den gesamten Füllstoffgehaltsbereich hinweg mit ± 70 000 g/mol um den Mittelwert, unterdessen schienen die Molmassen der iPP/MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] Reihe mit steigendem FG zuzunehmen und die der Nanocomposites der iPP/DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] Gruppe leicht abzunehmen. Für die Nanocomposites mit HMWiPP oder PE Matrix wurde ähnliches gefunden. Die Molekulargewichte der Polymere aus den jeweiligen Versuchsreihen lagen im Vergleich zum Referenzmaterialien leicht erhöht, streuten aber stark (Abbildung 18).



Abbildung 18: Viskosimetrisches Massenmittel in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt für verschiedene HMWiPP/MWCNT [Chemisorb. MAO] (oben) und PE/MWCNT [Chemisorb. MAO] (unten).

Selbst geringste Mengen an Nanotubes beeinflussen die Viskosität der Kompositschmelze erheblich (vgl. Kapitel 5.8 Thermisches Verhalten und 5.9.2 Rheologie). Wahrscheinlich wurden sie trotz sorgfältiger Filtration nicht vollständig abgetrennt und sorgten somit in der Kapilare bzw. den GPC Säulen für eine Fließbehinderung. Da jedoch ein Einfluss der Nanotubes auf das Molekulargewicht, insbesondere bei den [Chemisorb. MAO] Versuchsreihen wegen des uneinheitlichen Zr/Al Verhältnisses nicht ausgeschlossen werden kann, wurden zusätzlich M<sub>V</sub> gegen die Polymerisationsdauer und gegen die CNT-Einwaage aufgetragen. Ersteres würde einen zeitabhängigen Einfluss der CNT zum Beispiel durch allmähliche Desorption von Katalysatorgiften wie Wasser offenbaren. Wie allerdings in den Abbildungen 19a und b zu sehen ist, ergeben sich für die einzelnen Versuchsreihen scheinbar willkürliche Abhängigkeiten von der Polymerisationsdauer. Gemeinsam war allen Datensätzen lediglich die bereits mehrfach thematisierte starke Streuung.



Abbildung 19: Viskosimetrisches Massenmittel in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer für verschiedene iPP/MWCNT [Impr.] (oben) und PE/MWCNT [Chemisorb. MAO] (unten).

Eine weitere in diesem Zusammenhang interessante Größe ist die CNT-Einwaage. Da der Füllstoffgehalt der fertigen Nanocomposites sowohl über die CNT-Einwaage als auch über die Polymerisationszeit gesteuert wurden, bedeutete eine vergleichsweise kleine CNT-Einwaage nicht zwangsläufig auch einen geringen Füllstoffgehalt und umgekehrt. Da eine eventuelle Verunreinigung bzw. eine Beeinflussung der Molmassen durch die CNT mit zunehmender Menge dieser ebenfalls zunehmen müsste, wurde  $M_V$  mit der CNT-Einwaage unabhängig vom späteren Füllstoffgehalt korreliert (Abbildung 20).



Abbildung 20: Viskosimetrisches Massenmittel in Abhängigkeit von der CNT-Einwaage für verschiedene iPP/MWCNT [Impr.] (oben) und PE/MWCNT [Chemisorb. MAO] (unten).

Abbildung 20 ist zu entnehmen, dass kein direkter oder eindeutiger Zusammenhang zwischen der CNT-Einwaage und dem Molekulargewicht des entsprechenden Nanocomposites bestand. Besonders deutlich wird dies an der iPP/MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] Versuchsreihe. Eingesetzt wurden immer ähnliche CNT-Mengen im Bereich von 40 – 50 mg; dennoch streuten die  $M_V$ -Werte über einen Bereich von über 150 000 g/mol.

### 5.6.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein Einfluss der Nanotubes auf das viskosimetrische Massenmittel  $M_V$  sehr unwahrscheinlich und die starke Streuung der Messwerte eher auf ein verändertes Fließverhalten der Polymerlösungen, durch nicht abgetrennte Nanotubes, in der Kapillare zurückzuführen ist. Dafür spricht ebenfalls die starke Streuung der Werte bei Wiederholungsmessungen ein und derselben Probe.

## 5.7 Morphologie

Zur Untersuchung der Morphologie wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mittels SEM angefertigt. Neben der Morphologie sollte auch das Coating-Vermögen der Vorbehandlung [Chemisorb. MAO] untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden TEM-Aufnahmen angefertigt.

Zuweilen war es schwierig ein scharfes und kontrastreiches SEM-Bild zu erhalten. Insbesondere bei starken Vergrößerungen begannen die Proben zu schwingen, wodurch die Bilder verwackelten. Proben mit geringen MWCNT-Gehalten zeigten, aufgrund ihrer schlechteren elektrischen Leitfähigkeit, Aufladungseffekte an der Polymeroberfläche, die sich in Form von schwarzen Flächen auf den Fotos äußerten. Dieser Effekt konnte durch eine Energiereduzierung des Abtaststrahls verringert werden, was jedoch gleichzeitig zu einem Qualitätsverlust der Aufnahmen führte. Darüber hinaus wurde auf viele Proben, vorwiegend von Nanocomposites mit geringem FG, ein ca. 5-7 nm dicker Goldfilm gesputtert, um Auflandungseffekte zu verringern. Wenn nicht explizit anders erwähnt wurden immer die energieärmeren sekundären Elektronen (SE) zur Bilderstellung verwendet. Für die Topografieaufnahmen wurde der SE2-Detektor verwendet, zur Einschätzung der Dispersionqualität wurde indes meist das Inlens- mit dem SE2-Detektorsignal überlagert. Letzterer befindet sich im Polschuh und ermöglicht sehr kleine Arbeitsabstände. Die primären, d.h. rückgestreuten, Elektronen sind höherenergetisch und eigneten sich daher zur Verfolgung von Nanotubes unter der Polymeroberfläche.

Es wurden vorwiegend Bilder von Bruchkanten (cryofracture) aber auch von pulverförmigen Proben gemacht. Die Bruchkanten wurden durch Schmelzen, anschließendem Abkühlen und Brechen erzeugt.

Die Morphologie wird maßgeblich bestimmt durch die Qualität der CNT-Dispersion und durch die Matrixanhaftung. Relativ unerheblich ist dagegen der CNT-Typus oder ob die Oberfläche funktionalisiert ist. Aus diesem Grund erfolgt die Diskussion der Morphologie geordnet nach den Vorbehandlungsmethoden.

Im Gegensatz zu anderen Compoundierungstechniken wie dem Melt-Compounding müssen bei der *in situ* Polymerisation die Nanofüllstoffe nicht in einer hochviskosen Polymerschmelze in individuelle Partikel zerlegt werden. Die Separation und Dispersion der Nanoteilchen kann bereits im Vorwege der eigentlichen Polymerisation erfolgen. Die Möglichkeit die Nanotubes in vergleichsweise niederviskosen Medien, hier Toluol, und mittels Ultraschall zu dispergieren führt zunächst einmal generell zu sehr guten und

55

homogenen CNT-Suspensionen und damit ebenfalls zu hochwertigen Nanocomposites. Die folgenden Vergleiche finden entsprechend auf einem hohen Niveau statt.

# 5.7.1 [Imprägnierung]

Ausgehend von einer frischen ultraschallforcierten und folglich qualitativ hochwertigen CNT-Dispersion musste es das Ziel sein, eine Reagglomeration der Nanotubes zu verhindern und somit die Suspension zu stabilisieren. Der präparativ einfachste Weg dies zu gewährleisten war die CNT mit MAO in einem kleinen Volumen zu rühren. Ein Teil des MAO wurde auf der Nanotubeoberfläche adsorbiert. Durch repulsive Wechselwirkungen zwischen den polaren MAO-Einheiten wurde eine Reagglomeration erfolgreich unterdrückt und es wurden weitgehend voneinander separierte CNT einpolymerisiert. Infolge dessen erkennt man in Abbildung 21a/b bereits eine qualitativ gute Füllstoffdispersion. Gezeigt ist mit 20 000 facher Vergrößerung eine Übersicht eines iPP/MWCNT Nanocomposites mit einem FG von 2.4 Gew%. Abbildung 21a zeigt die topographische Übersicht, während die Aufnahme (b), entstanden durch Überlagerung des SE2- und des Inlens-Signals, eine bessere Unterscheidung zwischen CNT und umgebener Matrix erlaubt.



Abbildung 21: SEM-Aufnahme eines iPP/MWCNT[Impr.] Nanocomposites mit einem FG von 2.4 Gew%. a) Topographische Übersicht; b) zeigt den gleichen Bildauschnitt, allerding wurden hier das SE2- und das Inlens-Signal überlagert, was eine bessere Unterscheidung zwischen CNT und umgebener Matrix erlaubt.

Die Dispersionsqualität war in weiten Bereichen sehr gut. Pull-out-Effekte waren nicht zu erkennen. Es lagen nur wenige und wenn sehr kleine Agglomerate (Markierungen) vor, wobei jedoch auch Bereiche mit einer sehr niedrigen Nanotubespopulation existierten. Abbildung 21b veranschaulicht diesen Sachverhalt sehr deutlich. Eine genauere Untersuchung der Bereiche mit hoher CNT-Konzentration dagegen ließ den Schluss zu, dass alle Nanotubes mit einer Polymerschicht benetzt und die Agglomerate sehr lose gepackt und von PP durchdrungen waren (Abbildung 22). Dies wiederum spricht für eine gute Adhäsion zwischen PP und Füllstoffoberfläche und erklärt den ausgeprägten Anstieg der Kristallisationstemperatur und die schnelle Kristallisation dieses Materials.



Abbildung 22: SEM-Aufnahme eines iPP/MWCNT[Impr.] Nanocomposites mit einem FG von 1.6 Gew%. Nanotubes liegen separiert voneinander vor und sind mit einem Polymerfilm bedeckt.

Mit steigendem Füllstoffgehalt nahmen auch Anzahl und Größe der Agglomerate zu. Insbesondere bei den DWCNT-haltigen Nanocomposites wurde ab ca. 7-8 Gew% eine Zunahme an Agglomeraten registriert, wobei diese größtenteils immer noch von Polymer durchdrungen waren (Abbildung 23a). Erst ab Füllstoffgehalten von weit über 10 Gew% kam es zur häufigen Bildung von dichten, d.h. nicht oder nicht vollständig von Polymer durchdrungenen CNT-Konglomeraten (Abbildung 23b).



Abbildung 23: a) SEM-Aufnahme eines iPP/MWCNT[Impr.] Nanocomposites mit 7 Gew% CNT-Gehalt. Nanotubes liegen größtenteils separiert voneinander vor, es sind nur wenige Agglomerate erkannbar; b) Material mit einem FG von über 10 Gew%. Es sind deutlich mehr Agglomerate hoher Dichte zu verzeichnen. Die [Impr.]-Methode stößt an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit.

### 5.7.2 [Polymerization Filling Technique; PFT]

In der vorliegenden Arbeit wurden die Nanotubes zunächst via Ultraschall suspendiert. Es werden in der Literatur aber auch Systeme und Verfahren diskutiert bei denen darauf verzichtet wurde [143 Trujillo + weitere Lit]. Prinzipiell kann die Qualität der Füllstoffsuspension durch eine Ultraschallseparation nur besser werden, da die MAO-Einheiten leichter auf individuellen CNT adsorbieren können, als wenn sie erst tief in Agglomerate diffundieren müssen.

Bei der Polymerization Filling Technique wurde durch Entfernen des Toluols praktisch das gesamte MAO auf die CNT-Oberfläche gezwungen. Bei diesem Vorgang entstanden zwar erneut Agglomerate, diese waren allerdings, bedingt durch die repulsiven Kräfte zwischen den MAO-Einheiten, loser gepackt<sup>[141]</sup>. Dazu war es wie bereits erwähnt, sinnvoll die Agglomerate im Vorwege in einzelne Partikel zu zerlegen, da nicht von MAO durchdrungene Agglomerate auch nach der Polymerisation immer noch vorliegen würden.

Die Nanotubes mit dem physisorbierten MAO wurden abermals aufgeschlämmt, konnten allerdings nicht erneut mittels Ultraschall dispergiert werden, da sonst das MAO in großer Menge desorbieren würde. Stünde zu viel in Lösung befindliches MAO zur Verfügung, würde die Polymerisation ausschließlich dort stattfinden, da das MAO dort leichter zugänglich ist. Würde der polymerisationsaktive Komplex dagegen mit heterogenisiertem MAO, also auch im Inneren von Agglomeraten gebildet, so würden die wachsenden Polymerketten die Agglomerate von innen sprengen.

Ein Vergleich der SEM Aufnahmen von iPP/CNT [PFT] Nanocomposites mit ähnlich hochgefüllten Proben, welche mittels der Imprägnierungsmethode synthetisiert wurden ergab, dass die Dispersionsqualität in den [PFT]-Materialen sich ebenfalls auf hohem Niveau befindet, aber mehr Agglomerate vorliegen. Diese blieben wahrscheinlich immer dann bestehen, wenn ein Agglomerat von der wachsenden Matrix eingeschlossen wurde, aber keine Polymerisation im Inneren des Agglomerats selbst stattfand.

In Abbildung 24 ist die Übersichtaufnahme eines mit 5.6 Gew% recht hochgefüllten iPP/DWCNT [PFT] Nanocomposites gegeben. Es lagen Zonen mit guter Verteilung (links) und Bereiche mit sehr großen DWCNT-Agglomeraten vor (Markierungen).



Abbildung 24: SEM Aufnahme eines iPP/DWCNT [PFT] Nanocomposites mit 5.6 Gew% Füllstoffgehalt. Es liegen Bereiche mit homogener CNT-Dispersion aber auch größere CNT-Agglomerate vor.

Die optische Prüfung der Agglomerate ergab, dass einige von Polymer durchdrungen waren, die DWCNT also separiert vorlagen, während in Anderen die Nanotubes kaum mit PP benetzt wurden. Beide Fälle sind in Abbildung 25 zu sehen. In a) lagen die CNT zwar dicht beieinander, waren aber fast immer durch eine Polymerschicht getrennt. Das PP war trotz des Bruchvorganges gut auf die Nanotubes aufgezogen, was für eine akzeptable Matrixanhaftung sprach.Ein solches Agglomerat war nicht wünschenswert, stellte allerdings auch keine ernstzunehmende Schwachstelle innerhalb des Composites dar. Anders das Agglomerat in b). Das PP konnte nur in den Randbereich des CNT-Netzwerkes eingedringen; im Zentrum dagegen waren dichtgepackte Nanotube-Bündel ohne Polymerbenetzung zu erkennen. Solche Agglomerate können in entsprechenden Prüfkörpern zu einer Verringerung der mechanischen Belastbarkeit führen und stellten auch den Grund für das vergleichsweise schlechte thermische Verhalten in Bezug auf T<sub>C</sub> und  $\tau_{1/2}$  der iPP/CNT [PFT]-Reihe dar.



Abbildung 25: SEM Detailaufnahmen (Vergrößerung 50 000x) von Bereichen mit starker Agglomeration. a) zeigt ein von Polymer durchdrungenes Agglomerat; b) Nanotubesnetzwerk innerhalb des Agglomerats ist kaum mit PP benetzt, es liegen keine voneinander separierten DWCNT vor.

## 5.7.3 [Chemisorbiertes MAO]

Bei dieser Vorbehandlungsmethode wird das MAO kovalent auf den Nanotubes geträgert. Dazu wurden die (funktionalisierten) CNT zunächst analog zur Imprägnierungsmethode mit MAO-Lösung über Nacht gerührt, in diesem Fall mit dem Ziel einen heterogenen Cokatalysator durch Reaktionen zwischen den MAO-Einheiten und den Oberflächenfunktionen der modifizierten CNT zu erhalten. Das unreagierte, d.h. gelöste MAO wurde durch eine Filtrations- und Waschprozedur entfernt. Danach war es im Gegensatz zur [PFT] möglich die Nanotubes mit dem kovalent gebundenen MAO erneut durch Ultraschall zu suspendieren. Auf diese Weise lagen ausschließlich individuelle CNT mit fest angebundenem MAO vor, wodurch die Polymerisation in unmittelbarer Nähe zu den Nanotube-Oberflächen 5.3.3 stattfand (vgl. Kapitel: Vorbehandlungsmethode [Chemisorb.MAO]). Des Weiteren wurde durch die Chemisorbtion sichergestellt, dass kein MAO desorbieren und entsprechend auch keine Polymerisation in der Lösung stattfinden konnte. Dadurch wurde wiederum das für hochmolekulare Polyolefine typische Ausfallen bzw. Unlöslichwerden und damit die störende Gelbildung im Reaktor erfolgreich unterdrückt. Diese Vorbehandlungsmethode erlaubte als einzige, der in dieser Arbeit diskutierten Techniken, die Ausnutzung des vollständigen Potentials der *in situ* Polymerisation. Mit Hilfe der [Chemisorb. MAO]-Methode wurden, nach bestem Wissen des Autors, erstmals qualitativ hochwertige Nanocomposites auf Basis von hochmolekularem iPP möglich.

Wie erwartet fand das Kettenwachstum bei den mit chemisorbierten MAO präparierten Nanocomposites direkt auf den Nanoröhren statt, was zu einer homogenen Bedeckung der einzelnen CNT mit einem Polymerfilm führte. In Abbildung 26 ist eine TEM Aufnahme eines HMWiPP/ox. MWCNT mit 13.7 Gew% CNT-Anteil zu sehen. Trotz des sehr hohen Füllstoffgehalts lagen alle Nanoröhren separiert voneinander vor und man erkennt, dass nahezu alle Nanotubes vollständig und ebenmäßig von einem ca. 10 nm HMWiPP-Film umhüllt waren. Die Ausschnitte b) und c) zeigen Details des exponierten CNT aus a). Dabei ist in b) ein Teil der CNT-Endkappe zu sehen. Nanotubes werden üblicherweise nasschemisch mit einem Säuregemisch oxidiert. Der Abbau beginnt gewöhnlich an Defektstellen und vor allem an den Endkappen eines CNT. Die in Abbildung 26b dargestellte Kappe ist nicht vollständig geöffnet und demonstriert daher sehr gut wie wenige funktionelle Gruppen ausreichen, um die [Chemisorb. MAO]-Vorbehandlung erfolgreich durchzuführen und gleichermaßen, wie schwierig eine korrekte aussagekräftige analytische Beschreibung von endkappenfunktionalisierten Nanotubes ist. Ausschnitt b) zeigt einen konzentrischen Teil aus dem Mittelteil des Nanotubes. Neben der gleichmäßigen homogenen Umhüllung mit HMWiPP fallen die zahlreichen Defektstellen (vgl. Stone-Wals-Defect; Kapitel: 3.2.1 Struktur und Eigenschaften) ins Auge. Obwohl sie allesamt Schwachstellen innerhalb des CNT darstellen und die max. Zugfestigkeit des individuellen MWCNT herabsetzen werden, wurden mit den HMWiPP/Ox.MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites dennoch respektable Eigenschaftsverbesserungen in Bezug auf die mechanische Belastbarkeit erzielt. Genauso verhielt es sich mit den auf die selbe Art und Weise hergestellten, PE/ox.MWCNT Materialien (siehe Kapitel: 5.9.3 Mechanische Eigenschaften).



Abbildung 26: TEM-Aufnahme eines HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites mit einem CNT-Gehalt von 14 Gew%.:

a) Vergrößerung ca. 200 000x; nahezu jedes CNT ist von einem ca. 8-10 nm dicken PP-Film umhüllt; b) Vergrößerung ca. 900 000x; die Detailaufnahme zeigt einen Ausschnitt des Mittelteils eines defektstellenlastigen CNT, dass mit PP umhüllt; c) Vergrößerung ca. 500 000x; zu sehen ist eine unvollständig geöffnete CNT-Kappe, die ebenfalls homogen vom HMWiPP umschlossen ist. In Abbildung 27 ist ein weiterer Beleg für die Leistungsfähigkeit dieser Vorbehandlungsmethode gegeben. Die HRTEM Aufnahme zeigt die Spitze eines durch Oxidation geöffneten Nanotubes mit ca. 800 000facher Vergrößerung. Gut zu erkennen sind die einzelnen Wände, die trichterförmige Öffnung und das umgebene Polymer, welches eine ca. 8 nm starke Hülle um das Nanotube herum bildet.



Abbildung 27: HRTEM-Aufnahme (800 000x Vergrößerung). Oxidativ geöffnetes MWCNT ist umhüllt von einem ca. 8 nm dickem Polymerfilm ("Encapsulation").

Nicht nur die TEM Aufnahmen, sondern auch die SEM-Bilder der Bruchkanten beweisen die außergewöhnlich gute Verteilung und Matrixanhaftung innerhalb der Nanocomposites, welche durch [Chemisorb. MAO] hergestellt wurden. Abbildung 28 zeigt ein auf HMWiPP basierendes Material mit einem ox.MWCNT-Anteil von ca. 1.6 Gew%. Zahlreiche individuelle, d.h. nicht agglomerierte oder gebündelte Nanotubes ragten aus der Bruchoberfläche.



Abbildung 28: SEM-Aufnahme eines HMWiPP/ox.MWCNT [Chemisorb. MAO] mit 1.6 Gew% CNT. Gut zu erkennen sind die hervorragende Separation der Nanotubes und die homogene Verteilung. Des Weiteren ist kein "Pull-out" zu sehen.

Auch bei sehr hohen CNT-Gehalten waren die Nanotubes weitestgehend von einander separiert und von einem Polymerfilm bedeckt. So zu sehen in Abbildung 29. Das dort abgebildete Material wies einen ox. MWCNT-Gehalt von 13.7 Gew% auf, es bestand aus einem losen Netzwerk aus PP-bedeckten Nanotubes. Dichte Agglomerate waren äußerst selten, sodass sich dieses Material sehr gut für Anwendungen als "Masterbatch" eignen würde (Eine genauere Diskussion bezüglich hochgefüllter Masterbatches: siehe Kapitel 5.9.6).



Abbildung 29: SEM-Aufnahme eines HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] mit 13.7 Gew% CNT. Dieses hochgefüllte System besteht aus einem losen Netzwerk aus iPP-bedeckten Nanotubes. Trotz des hohen Füllstoffgehalts sind keine Agglomerate zu erkennen.

Die hervorragende Matrixanhaftung wird durch die folgende Abbildung 30 abermals bestätigt. Gezeigt ist die zerfurchte Oberfläche eines HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites mit einem FG von 3.7 Gew%. Die CNT waren trotz des Bruchvorganges mit Polymer benetzt, was für starke Adhäsionskräfte zwischen CNT und Polymermatrix spricht. Dieser Sachverhalt wird besonders anhand des Detailausschnitts (100 000x Vergrößerung) deutlich: Die Matrixanhaftung ist dann besonders gut, wenn das Polymer auch unter starker mechanischer Beanspruchung nicht von den Nanotubes abgleitet (Pull-Out). Der Ausschnitt wiederum zeigt, dass das Nanotube auch nach dem Bruchvorgang nahezu vollständig mit Polymer bedeckt war (Das bare CNT ist lediglich an der durch den Pfeil markierten Position zu erkennen). Während des Bruchvorganges wurde das das CNT umgebene Polymer weggerissen, die Adhäsion dagegen war stark genug, um das Polymer am Nanotube zu halten.



Abbildung 30: SEM-Aufnahme eines HMWiPP/ox.MWCNT [Chemisorb. MAO] mit 3.7 Gew% CNT. Ein separiertes Nanotube ragt aus der Bruchkante heraus. Es ist trotz des Bruch- und Reißvorgangs mit Polymer benetzt. Indiz für eine hervorragende Matrixanhaftung.

Die bisherige Diskussion beschränkte sich hauptsächlich auf Nanocomposites auf Basis von hochmolekularem PP. Es sollte aber nicht unerwähnt bleiben, dass alle Materialen, deren Polymerisationen mit chemisorbiertem MAO stattgefunden haben, eine vergleichbare Qualität in Sachen Separation, Dispersion und Anhaftung aufwiesen. In Abbildung 31 sind interessante Details aus diesen Materialien mit PE und iPP Matrix sowie mit seitenwandmodifizierten CNT zusammengetragen.



Abbildung 31: Zusammenstellung interessanter Details aus SEM-Aufnahmen verschiedener mittels der [Chemisorb. MAO] Methode hergestellter Nanocomposites: a) iPP/<u>M</u>WCNT-Ph-NO<sub>2</sub>, Vergrößerung 10 000x, FG = 3.8 Gew%, sehr gute homogene Verteilung, keine Agglomerate;

b) iPP/<u>D</u>WCNT-Ph-NO<sub>2</sub>, Vergrößerung 50 000x, FG = 11.5 Gew%, der Riss wird von Nanotubes überspannt und stabilisiert. Die einzelnen CNT sind immer noch mit Polymer be- bzw. vernetzt (siehe Ausschnitt in c), Vergrößerung 100 000x);

d) HMWiPP/ox. MWCNT, Vergrößerung 50 000x, FG = 13.7 Gew%, gute Separation, trotz hohem FG, sehr gute Benetzung, kein Pull-Out-Effekt;

e) iPP/<u>D</u>WCNT-Ph-NO<sub>2</sub>, Vergrößerung 150 000x, FG = 3.1 Gew%, individuelles Nanotube, welches aus

der Oberfläche herausragt, das PP ist gut auf die Röhre aufgezogen, was ein Indiz für eine außerordentlich gute Matrixanhaftung darstellt;

f) <u>PE</u>/ox. <u>M</u>WCNT, Vergrößerung 100 000x, gute Matrixanhaftung nicht nur auf PP Matrices beschränkt, sondern auch für PE basierte Nanocomposites möglich;

g) HMWiPP/ox. MWCNT, Vergrößerung 30 000x, FG = 13.7 Gew%, Aufgenommen mit "back-scattermode", Rückstreuung durch CNT verändert, dadurch kann der Verlauf des gezeigten Nanotubes unter der PP-Oberfläche weiterverfolgt werden;

h) iPP/<u>D</u>WCNT-Ph-NO<sub>2</sub>, Vergrößerung 150 000x, FG = 3.1 Gew%, auch die zur Bündelung neigenden DWCNT können mit der [Chemisorb. MAO] Methode separiert und gleichmäßig im Polymer dispergiert werden, DWCNT sind gut benetzt und das Polymer ist auf die Röhren aufgezogen.

#### 5.8 Thermisches Verhalten der Nanocomposites

Kohlenstoff Nanoröhren können als Kristallisationskeime wirken<sup>[142,143]</sup>, weshalb eine Untersuchung ihres Einflusses auf das Kristallisationsverhalten des gesamten Composites von Interesse ist. Wichtig in industriellen Prozessen sind neben der Kristallisationsgeschwindigkeit vor allem auch die Kristallisationsund Schmelztemperaturen, sowie die Kristallitgestalt und deren Größe.

Ist die Kristallisationshalbwertszeit kurz, härtet ein Material z.B. im Spritzgussverfahren schneller oder bereits bei einer höheren Temperatur aus. Die Zykluszeiten bei Fertigungsprozessen werden verkürzt und die Produktivität gesteigert.

### 5.8.1 Kristallinität

Eine Quantifizierung des kristallinen Anteils eines Polymers ist durch nicht-isotherme DSC-Messungen zu leisten. Dazu wird die experimentell bestimmte Kristallisationsenthalpie in Relation zu derjenigen einer 100% kristallinen Referenz gesetzt. In der Literatur werden zum Teil sehr unterschiedliche Werte für 100% kristalline Polymere diskutiert. Verwendet wurde die von Wang *et al.* veröffentlichte Enthalpie von 207 J/g für iPP<sup>[144]</sup> und 293.6 J/g für PE<sup>[145,146]</sup>.

Für das iPP mittlerer Molmasse (**Kat. 1**) ergab sich eine durchschnittliche Kristallinität von  $41 \pm 2$  %. Die Kristallinitäten der auf dieser Matrix basierenden Nanocomposites waren leicht erhöht gegenüber der Referenz, streuten aber in den meisten Fällen stärker. Ferner konnte kein Zusammenhang zwischen dem CNT-Gehalt und dem kristallinen Anteil des PP festgestellt werden. Für iPP/DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> Nanocomposites wurde eine mittlere Kristallinität von  $43 \pm 3$  % gemessen, während die MWCNT-Analoga eine etwas höhere Kristallinität von  $45 \pm 2$  % aufwiesen. Isotaktisches Polypropen gefüllt mit nicht-

modifizierten MWCNT zeigte einen kristallinen Anteil, je nach Vorbehandlung von  $44 \pm 4$  % [Standard] bzw. von  $46 \pm 2$  % [PFT].

Indessen wurden sowohl für reines HMWiPP, als auch für die entsprechenden Nanocomposites unabhängig vom CNT-Gehalt, Kristallinitäten von  $44 \pm 3$  % gemessen.

Insgesamt führt die Gegenwart von Nanotubes in einer iPP Matrix dazu, dass sich der kristalline Anteil des Polymers leicht erhöht.

Vergleichbares wurde für PE/CNT Nanocomposites gefunden. Hier lag die Kristallinität des reinen Polymers bei 46  $\pm$  3 % und in den Composites bei 48  $\pm$  3 %. Wie schon bei den iPP/CNT Materialen bestand auch bei den PE basierenden Nanocomposites keine Korrelation zwischen der Kristallinität und dem Füllstoffgehalt.

#### 5.8.2 Schmelz- und Kristallisationstemperaturen

Die Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) wurden im Rahmen der Messungenauigkeiten ausschließlich von der jeweiligen Polymermatrix bestimmt. Es bestanden keine signifikanten Unterschiede darin, ob die Composites auf DW-, MWCNT oder ihren modifizierten Analoga basierten, noch ob oder welche Art von Vorbehandlung sie durchliefen. Es wurde für alle iPP/CNT Nanocomposites, die mit Kat. 1 synthetisiert wurden, eine Schmelztemperatur von 155 ± 2°C gemessen. Das hoch- molekulare iPP hatte erwartungsgemäß eine höhere  $T_m$  (160 ± 2°C).

Nanocomposite auf PE-Basis lieferten ebenfalls CNT-Typ- und Füllstoffgehalt unabhängige Schmelztemperaturen von  $137 \pm 1^{\circ}$ C.

Im Gegensatz zu  $T_m$  wird die Kristallisationstemperatur ( $T_C$ ) in deutlich stärkerem Maße von den Nanotubes beeinflusst, da Nanotubes bekanntermaßen als Kristallisationskeime wirken<sup>[147,148]</sup>. Für kleine CNT-Gehalte setzte die Kristallisation aller Matrices generell schon bei deutlich höheren Temperaturen ein. Unterschiede im thermischen Verhalten zeigten sich bei höheren Füllstoffgehalten zwischen iPP/CNT und PE/CNT Composites.

Bei den iPP/CNT Nanocomposites stellte sich ab einem bestimmten Füllstoffgehalt ein konstantes  $T_C$  ein. Das Abflachen der Kurve und die Bildung eines Plateaus könnte ein Resultat der Agglomeratbildung bei hohen Füllstoffgehalten sein. Die Nanoröhren liegen nicht mehr ausreichend separiert voneinander vor, um individuelle Nucleierungskeime zu sein, sondern nur noch das Agglomerat als ganzes wirkt als Keim. Evtentuell hindern sich auch die Kristallite gegenseitig am Wachstum. Ab welchem Gehalt die  $T_C$ -Konstanz eintrat und wie hoch dieses Plateau über der Kristallisationstemperatur von reinem isotaktischem PP lag, hing stark von den verwendeten Nanotubes und der Vorbehandlungsmethode ab. So

führte bereits ein Gehalt von nur 0.05 Gew% DWCNT, verarbeitet nach der Standard Vorbehandlung, zu einer Erhöhung von T<sub>C</sub> um 7 K gegenüber dem reinen Polypropen  $(T_C = 110 \degree C)$ . Höhere CNT-Gehalte führten zu einer weiteren der Steigerung Kristallisationstemperatur bis bei ca. drei Gewichtsprozenten ein oberer Grenzwert von 124°C erreicht wurde. Dies entspricht einem um 14 K erhöhten T<sub>C</sub>, gegenüber der ungefüllten Referenz. Noch größere CNT-Gehalte führten zu keiner weiteren Verbesserung der Kristallisationstemperaturen. Vielmehr stellte sich für den gesamten Messbereich eine T<sub>C</sub>-Konstanz ein. Das Plateau für iPP/CNT [Impr.] lag bei ca. 124°C. Die identische Composite-Zusammenstellung, aber unter Verwendung der PFT als Vorbehandlungsmethode, zeigte einen vergleichbaren Kurvenverlauf von T<sub>C</sub> gegen den DWCNT-Gehalt. Allerdings stellte sich schon bei ca. 2 Gew% die max. T<sub>C</sub>-Erhöhung von 120°C gegenüber 110°C des Homopolymeren ein (Abbildung 32). Da für beide Versuchsreihen die gleiche DWCNT-Charge verwendet wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die Nanotubes in den iPP/DWCNT [PFT] Nanocomposites inhomogener verteilt sind, da diese Materialien einen geringeren Nucleierungseffekt und somit kleinere T<sub>C</sub>-Grenzwerte aufweisen. Es scheint, als würde eine frische ultraschallforcierte Separation von Nanotubes zu mehr individuellen CNT und damit mehr Nucleierungskeimen führen, als die Aufschlämmung von Nanotubes mit physisorbiertem MAO. Dieser Sachverhalt muss noch weiter mittels  $\tau_{1/2}$ -Analysen geklärt werden.



Abbildung 32: T<sub>C</sub> in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für verschiedene iPP/DWCNT Nanocomposites.

Ebenfalls in Abbildung 32 zu sehen ist die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur vom Gehalt an seitenwandmodifizierten DWCNT in iPP/DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> Composites, die ausschließlich mit chemisorbietem MAO als Cokatalysator synthetisiert wurden. Man sieht auch hier eine rasche, wenn auch weniger ausgeprägte Zunahme von  $T_C$  im Bereich kleiner FG. Der Plateauwert liegt mit ca. 120°C in der gleichen Größenordnung, wie bei den mittels PFT hergestellten Nanocomposites, wobei der Grenzwert erst bei Gehalten größer zwei Gewichtsprozent ereicht wird, also deutlich später als bei der iPP/DWCNT [PFT] Reihe.

Entweder ist die Qualität der CNT-Dispersion in den iPP/DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] Composites schlechter als in den PFT-Analoga, wogegen allerdings der gleiche Plateauwert spricht, oder aber die modifizierten Nanotubes besitzen ein geringeres Nucleierungsvermögen, als ihre nicht funktionalisierten Pendants. Für letzteres spricht, dass die seitenwandfunktionalisierten CNT mit dem kovalent gebundenem MAO nach dem Entfernen des überschüssigen Cokatalysators erneut durch Ultraschall separiert werden. Dies sollte die Dispersionsqualität eigentlich mindestens auf das Niveau der Standard Imprägnierungsvorbehandlung heben.

Wurden mehrwandige Nanotubes statt zweiwandiger DWCNT eingesetzt, so ergaben sich die gleichen Zusammenhänge. Den ausgeprägtesten Einfluss auf die Kristallisationstemperatur besitzen nicht modifizierte CNT, die lediglich mit MAO nach der Standard-Methode imprägniert wurden. Die  $T_C$  steigt für solche Nanocomposites exponentiell mit FG um bis zu 13 K auf 123°C. Bei den auf modifizierten MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> basierenden Composites steigt  $T_C$  max. auf 117°C, womit die Kristallisationstemperatur immer noch gut 7 K über der Polypropen-Referenz liegt.

Betrachtet man Nanocomposites auf der Basis von hochmolekularem HMWiPP und ox. MWCNT so fällt auf, dass – wenn Oberflächenfunktionen überhaupt Einfluss auf das Nucleierungspotential von CNT besitzen – diese nur bei Seitenwandfunktionalisierung, nicht aber bei Endkappenoxiation auftreten. Die HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites wurden zwar mit chemisorbiertem MAO synthetisiert, dennoch wurde eine der iPP/DW- und MWCNT [Standard] Reihen vergleichbare Erhöhung der Kristallisationstemperatur gemessen. Reines HMWiPP hat eine T<sub>C</sub> von etwa 113°C. Die Zugabe von nur 0.9 Gew% ox. MWCNT führte zu einer Erhöhung um ca. 7 K auf 120°C. Bei höheren Füllstoffgehalten stieg T<sub>C</sub> schnell und pendelte sich ab FG > 3 Gew% auf eine Temperatur von 12 K über der von reinem HMWiPP ein (Abbildung 33). An dieser Stelle ist kein Vergleich zwischen den verschiedenen Vorbehandlungsmethoden möglich, da HMWiPP/CNT Nanocomposites ausschließlich durch chemisorbiertes MAO zugänglich waren. Ferner wurden keine
seitenwandfunktionalisierten CNT in eine HMWiPP Matrix eingebettet, da die zur Verfügung stehende Menge an modifizierten CNT sehr begrenzt war und die resultierenden Composites schwierig, z.B. für mechanischen Messungen, zu präparieren sind.

Neben den Nanocomposites mit HMWiPP-Matrix wurde auch eine Versuchsreihe auf Polyethen-Basis, gefüllt mit ox. MWCNT, hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Wie zu Anfang dieses Abschnitts kurz erwähnt zeigten alle Polyolefin-Nanocomposites bei kleinen Füllstoffgehalten eine Anhebung der Kristallisationstemperatur. Für das Referenz-PE wurde ein T<sub>C</sub> von ca. 114°C gemessen; 0.6 Gew% ox. MWCNT führten zu einer Anhebung um ca. 1.5 K. Im Falle von PE näherte sich T<sub>C</sub> keinem Grenzwert, sondern durchlief bei einem Füllstoffgehalt von ca. 5 Gew% ein Maximum, welches bei etwa 117.5°C und damit 3.5 K über der Kristallisationstemperatur von reinem PE lag. Die T<sub>C</sub>-Erhöhung war mit 3.5 K im Vergleich zu PP/CNT Nanocomposites ( $\Delta T_C \approx 12$  K) nicht annähernd so ausgeprägt. Größere CNT-Gehalte führten wieder zu einer Verringerung von T<sub>C</sub>, wobei die Werte im gesamten untersuchten Bereich aber über dem T<sub>C</sub> des Homopolymeren lagen. Beispielsweise wurde für ein PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] mit einem FG von 18 Gew% eine Kristallisationstemperatur von 115.5°C gemessen (Abbildung 33).



Abbildung 33: Tc in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für HMW iPP/ox. MWCNT und PE/ox. MWCNT Nanocomposites. Bei beiden Versuchsreihen kam die [Chemisorb. MAO] Methode zum Einsatz. Nucleierungsverhalten der CNT im PP ausgeprägter. Darüber hinaus zeigten sich für PP und PE verschiedene Abhängikeiten vom Füllstoffgehalt.

### 5.8.3 Kristallisationshalbwertzeit

Die Kristallisationshalbwertszeit ( $\tau_{1/2}$ ) ist als die Zeit definiert, bei der 50 % des kristallisierbaren Anteils eines Polymers kristallisiert sind. Die entsprechenden Parameter können durch isotherme DSC-Messungen erhalten werden, wenn das Polymer bei der eingestellten Temperatur kristallisiert, die Kristallisation im beobachteten Zeitintervall abgeschlossen, d. h. die (exotherme) Enthalpiekurve auf die Basislinie zurückgekehrt, und die Kristallinität zu jeder Zeit t proportional zum Integral der Enthalpie ist.

Bei der Kristallisation handelt es sich um einen exothermen Vorgang, sodass die DSC während des Kristallisationsvorgangs weniger Energie zuführen muss, um die gewählte Temperatur zu halten. Dieser Umstand resultiert in einem Absinken der Enthalpiekurve, dass umso stärker ist, desto mehr Energie durch die Kristallisation frei wird, also desto höher die Kristallisationsgeschwindigkeit ist. Die Kristallinität ist proportional zur Fläche unterhalb der Enthalpiekurve einer isothermen Messung und das Verhältnis der partiellen Integrale zum Gesamtintegral ergibt die relative Kristallinität zum jeweiligen Zeitpunkt. Die Kristallisationshalbwertszeit  $\tau_{1/2}$  entspricht der Zeit t die benötigt wird zum Erreichen der Hälfte des Gesamtintegrals (Abbildung 34).



Abbildung 34: Graph zur Ermittlung der Kristallisationshalbwertszeit aus (isothermen) Enthalpiekurven

Es wurden Composites mit verschiedenen Füllstoffgehalten unter isothermen Bedingungen zur Kristallisation gebracht. Nanotubes wirken als Kristallisationskeime, entsprechend sollte die Kristallisation umso schneller abgeschlossen sein, desto mehr Keime im Material vorliegen. Somit ergibt sich eine Korrelation zwischen der  $\tau_{1/2}$  und dem Füllstoffgehalt bzw. der Dispersionsqualität bei gleichem FG und identischem CNT-Typ.

Es zeigten sich abermals signifikante Unterschiede zwischen Materialien mit PP- und PE-Matrix.

Im Folgenden werden zunächst wieder die Ergebnisse der iPP/CNT Nanocomposites hinsichtlich des verwendeten Typs/Modifizierung und Vorbehandlungsmethode verglichen und diskutiert. In der Literatur wurde häufig ein linearer Zusammenhang zwischen der Kristallisationshalbwertzeit und dem CNT-Gehalt für Nanocomposites mit iPP Matrix gefunden<sup>[149,150]</sup>. Betrachtet man allerdings  $\tau_{1/2}$  über weitere Füllstoffgehaltsbereiche hinweg, fällt auf, dass eher ein exponentiell abfallendes Verhalten mit unterer Grenze vorliegt. Abbildung 35 zeigt die Kristallisationshalbwertzeit von iPP/DWCNT [Impr.] Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen. Dabei ist zu beachten, dass in den folgenden Abbildungen Datenpunkte fehlen können, wenn die Kristallisation im Falle kleiner FG zu langsam war oder umgekehrt zu hohe CNT-Gehalte zu so kurzen Zeiten und damit nicht auswertbaren Enthalpiekurven führten. Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass kein direkter Vergleich zum Referenz-PP möglich war. Reines PP kristallisiert nicht bei den angegebenen Temperaturen, während bei Temperaturen, bei denen PP zur Kristallisation gebracht werden kann, selbst kleinste CNT-Gehalte von 0.1 Gew% zu einer solchen Beschleunigung der Kristallisation führen, dass keine sinnvollen Werte für  $\tau_{1/2}$  angegeben werden können.



Abbildung 35: Kristallisationshalbwertzeit von iPP/DWCNT [Impr.] Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen.

Aus Abbildung 35 geht hervor, dass selbst geringe Mengen an DWCNT zu einer signifikanten Reduktion der Kristallisationshalbwertzeit führten. Beispielsweise betrug  $\tau_{1/2}$  bei einer Temperatur von 133°C für ein iPP/DWCNT [Impr.] mit einem FG von < 0.1 Gew% länger als 30 min (Messzeitgrenze), mit 0.4 Gew% dagegen nur noch ca. 3.5 Minuten. Durch den Einbau von 2.3 Gew% DWCNT wurde die Kristallisationshalbwertzeit sogar auf 1.5 min verringert. Höhere Füllstoffgehalte führten zu nicht exakt auswertbaren Kurven, die Größenordnung von  $\tau_{1/2}$  lag aber weiterhin im Bereich von 1.5 Minuten. Würde man nur die Daten der Füllstoffgehalte von 0.4 bis 2.3 Gew% betrachten, so könnte man auf einen linearen Zusammenhang zwischen  $\tau_{1/2}$  und FG schließen. Erst durch Untersuchungen bei höheren isothermen Kristallisationstemperaturen wurde deutlich, dass sich eine  $\tau_{1/2}$ -Konstanz für CNT-Gehalte ab ca. 2.5 Gew% einstellte. Der Grund hierfür lag in den insgesamt längeren Halbwertzeiten für höhere Temperaturen und damit in der leichteren Auswertbarkeit bei entsprechenden Enthalpiekurven, gerade bei hohen FG.

Bei 135°C und einem FG von 0.3 Gew% wurde ein  $\tau_{1/2}$  von 6.3 min gemessen. Mit der Erhöhung der CNT-Menge um nur 0.1 auf 0.4 Gew% sank die Kristallisationshalbwertzeit um eine volle Minute auf 5.3 min. Die Verkürzung von  $\tau_{1/2}$  setzte sich fort bis zu einem FG von ca. drei Gewichtsprozent, wo sie schließlich nur noch etwa zwei Minuten betrug. Für größere Füllstoffgehalte wurde keine weitere Abnahme der Halbwertzeit beobachtet, vielmehr schien zwei Minuten die untere Grenze für diese Temperatur zu sein.

Die Kurvenverläufe für 137 und 139°C bestätigen den bisherigen Trend: Bis zu einem DWCNT-Gehalt von etwa 3 Gew% fällt die Kristallisationshalbwertzeit exponentiell mit dem FG, danach bleibt  $\tau_{1/2}$  unabhängig von der eingearbeiteten Nanotubemenge auf einem konstant niedrigen Niveau. Diese zeitliche Untergrenze ist wiederum proportional zur (isothermen) Temperatur bei der die Nanocomposites zur Kristallisation gebracht wurden. Die  $\tau_{1/2}$ -Grenzwerte steigen mit T<sub>iso</sub>. Für die Versuchsreihen ergaben sich folgende kleinstmögliche Halbwertzeiten von ca. 1.5 min (133°C), 2 min (135°C), 3 min (137°C) und 5.5 min (139°C).

Des Weiteren fällt in Abbildung 35 auf, dass bei höheren Kristallisationstemperaturen die Kurven leicht nach rechts verschoben sind. Der Grund hierfür lag darin, dass Nanocomposites mit kleinen Füllstoffgehalten, ähnlich dem reinen PP, ab bestimmten Temperaturen nicht mehr im betrachteten Zeitraum von 30 min zur Kristallisation gebracht werden konnten. Während es z. B. bei 130°C 1.9 min dauert bis die Hälfte des kristallisierbaren Anteils eines Composites mit 0.3 Gew% DWCNT kristallisiert war, brauchte das gleiche Material bei 133°C bereits 3.9 min und 6.8 min bei 135°C (Abbildung 36). Bei 137°C ist zwar noch ein Verlassen der Enthalpiekurve von der Basisline zu erkennen, aber die Kristallisation war nicht innerhalb der Messzeit abgeschlossen, betrug also länger als 30 min. Bei 139°C fand keine Kristallisation mehr statt; die Enthalpiekurve ist deckungsgleich mit der Basisline. Bei letzter Temperatur lieferten erst Füllstoffgehalte, die höher als ein Gewichtsprozent waren, verlässliche Ergebnisse.



Abbildung 36: Enthalpiekurven eines iPP/DWCNT [Standard] bei verschiedenen T<sub>iso</sub>

Im Folgenden sollen die Kristallisationshalbwertzeiten von iPP/DWCNT Nanocomposites, die mittels PFT hergestellt wurden, betrachtet werden. Die Datenpunkte lassen auf den ersten Blick einen linearen Zusammenhang zwischen  $\tau_{1/2}$  und dem DWCNT Gehalt wahrscheinlich erscheinen. Es darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass Nanocomposites mit sehr geringem Füllstoffanteil wieder zu langsam für eine verlässliche Quantifizierung von  $\tau_{1/2}$ kristallisierten und die vergleichsweise geringe Anzahl und starke Streuung der Datenpunkte den Trend streitbar werden lassen. Aus diesem Grunde wird wieder von einem exponentiellen Abfall und anschließender Grenzwertbildung ausgegangen.

Ein Vergleich zwischen iPP/DWCNT Composites, die mittels [Impr.] und [PFT] erzeugt wurden, ergab, dass die Kristallisationshalbwertzeiten der iPP/DWCNT [Impr.] Proben deutlich kürzer waren (Abbildung 37). Die unteren  $\tau_{1/2}$ -Grenzen der iPP/DWCNT [PFT] lagen dagegen weit höher als die, der mit Imprägnierung hergestellten Nanocomposites (2min/1.5min @133°C; 3.5min/2min @135°C; 5.5min/3min @135°C). Des Weiteren kristallisieren die iPP/DWCNT [Impr.] über einen größeren Temperaturbereich hinweg, was insgesamt den Schluss zulässt, dass die Imprägnierungsmethode zu einer besseren Dispersionsqualität als die PFT führte (siehe Kapitel: 5.7.2 Morphologie [PFT]).



Abbildung 37: Kristallisationshalbwertzeit von iPP/DWCNT [PFT] Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen. Nucleierungseffekt nicht so stark ausgeprägt, wie bei der [Impr.]-Reihe

Die HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites kristallisierten über einen weiten Temperaturbereich hinweg und gaben verlässliche Datensätze bis zu  $T_{iso} = 140^{\circ}C$  (Abbildung 38). Es zeigte sich bei allen Temperaturreihen die typische starke  $\tau_{1/2}$ -Reduktion für kleine CNT-Gehalte und danach eine Konztanz der Kristallisationshalbwertzeit ab etwa 4 Gew%. Dieser Grenzwert wurde bei den DWCNT-haltigen Proben hin in der Regel schon bei kleineren FG erreicht; generell kristallisierten DWCNT Nanocomposites schneller als ihre MWCNT-Analoga mit gleichem Füllstoffgehalt. Beispielsweise beträgt die Kristallisationshalbwertzeit eines iPP/DWCNT Materials mit 0.9 Gew% ca. 4.2 min, unterdessen wies ein mit 0.9 Gew% gefülltes iPP/ox. MWCNT Nanocomposite einen  $\tau_{1/2}$ -Wert von 4.5 min auf. Die Grenzwerte für die kürzestmöglichen  $\tau_{1/2}$ -Werte lagen für die Composites beider CNT-

Typen auf sehr ähnlichem Niveau. Bei 135°C wurde jeweils zwei Minuten als Grenzwert gefunden. Zu erklären ist dieser Sachverhalt damit, dass der Füllstoffgehalt in Gewichtsprozent angegeben wurde und bei gleichem FG entsprechend mehr zweiwandige CNT als MWCNT, die über 20 und mehr Wände verfügen können, vorlagen. Das Nucleierungspotential beider CNT-Typen ist als gleich zu bewerten.



Abbildung 38: Kristallisationshalbwertzeit von HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen.

Die Kristallisationshalbwertzeiten der Nanocomposites mit endkappenund seitenwandmodifizierten CNT aus den [Chemisorb. MAO]-Versuchsreihen passen gut zu den Ergebnissen der T<sub>C</sub>-Analyse. Die  $\tau_{1/2}$ -Reduktionen der endkappenfunktionalisierten HMWiPP/ox. MWCNT Proben lagen, wie beschrieben, in vergleichbarer Größenordnung zu den iPP/CNT [Impr.]. Unterdessen war die Verringerung der Kristallisationshalbwertzeit in den Materialien mit Seitenwandmodifizierungen weit weniger stark ausgeprägt. Die gleichen iPP/CNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] wiesen  $\tau_{1/2}$ -Reduktionen in der Größenordnung wie die der PFT-Reihe auf, wobei wieder der bereits diskutierte Unterschied zwischen DW-und MWCNT (Rechtsverschiebung der Kurve) auftrat.

Es konnte bereits gezeigt werden, dass Composites mit seitenwandmodifizierten Nanotubes zu einer vgl. schwachen Anhebung von  $T_C$  mit steigendem FG führten. Genauso verhielt es sich auch mit den Kristallisationshalbwertzeiten; es wurde nur ein vergleichsweise schwacher Einfluss beobachtet (Abbildung 39).

Entweder es lag in den iPP/CNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO] Proben eine vergleichbare Qualität der Füllstoffdispersion, wie in den nach der PFT-Methode hergestellten Nanocomposites vor, oder aber das Nuclierungsvermögen der CNT-Ph-NO<sub>2</sub> wird durch die große Anzahl an funktionellen Gruppen beeinträchtigt bzw. verändert. Eine elektronenmikroskopische Betrachtung und ein Vergleich der Morphologie werden in Kapitel 5.7 vorgenommen.



Abbildung 39: Kristallisationshalbwertzeit verschiedener Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von 135°C zum leichteren Vergleich.

Eingangs wurde bereits erwähnt, dass signifikante Unterschiede hinsichtlich der Kristallisationshalbwertzeit zwischen Nanocomposites mit PP- und PE-Matrix bestanden<sup>[151,152]</sup>. Einer der Hauptunterschiede lag darin, dass PE-Nanocomposites, egal welchen Füllstoffgehalts, nicht bei höheren Temperaturen als das Referenz-PE zur Kristallisation gebracht werden konnten. Eine Untersuchung war ausschließlich bei der Temperatur von  $T_{iso} = 123^{\circ}$ C möglich. Darüber hinaus zeigte sich, dass die relative Verkürzung von  $\tau_{1/2}$  und damit der Nucleierungseffekt bei kleinen FG sehr viel weniger stark ausgeprägt war, als in vergleichbaren PP-Nanocomposites.

Reines PE benötigte bei 123°C ca. 3.4 min bis 50 % seines kristallinen Anteils kristallisiert war. Ein Gehalt von 0.6 Gew% MWCNT verringerte diese Zeit auf 1.9 min. Im Folgenden verringerte sich die Kristallisationshalbwertzeit weiter, bis zwischen drei und vier Gewichtsprozent ein Minimum von etwa 1.4 min auftrat. Die Kristallisation schritt hier ca. 2.5mal schneller voran als im einen PE.

Höhere CNT-Gehalte führten im Gegensatz zu den PP-Nanocomposites wieder zu einer Verlangsamung der Kristallisation und somit zu einem Anstieg von  $\tau_{1/2}$ . Für Füllstoffgehalte von über 10 Gew% wurde sogar fast das Ausgangsniveau der Kristallisationshalbwertzeit erreicht (Abbildnug 40).



Abbildung 40: Kristallisationshalbwertzeit von PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von 123°C. Versuchsreihe auf PE-Basis wies ein  $\tau_{1/2}$ -Minimum bei ca. 4 Gew% auf.

#### Zusammenfassung

Insgesamt konnte nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit selbst geringer Mengen an Kohlenstoff-Nanotubes eine signifikante Verkürzung der Kristallisationshalbwertszeit von isotaktischem Polypropen zur Folge hat und  $\tau_{1/2}$  bei höheren Füllstoffgehalten einem Grenzwert entgegen strebt. Stärke und Umfang der  $\tau_{1/2}$ -Reduktion sowie Grenzwerte waren abhängig von den verwendeten Nanotubes und der Vorbehandlungsmethode.

In der Literatur wurden vergleichbare Reduktionen der Kristallisationshalbwertzeit bereits für viele Systeme diskutiert. L. Valentini berichtete davon, dass bei einem PP/EPDM/SWCNT-Nanocomposite, das durch Schmelzcompoundierung hergestellt wurde, ein Minimum der Kristallisationshalbwertszeit bei 0.5 Gew% Füllstoff auftrat. Er vermutete, dass die

verwendeten SWCNT, ab einer gewissen Konzentration, das Kristallitwachstum mehr behindern, als initialisieren<sup>[153]</sup>. Ein ähnlicher Sachverhalt wurde in der vorliegenden Arbeit für das von Natur aus sehr schnell kristallisierende PE, nicht aber für PP-Matrices gefunden.

# 5.9 Spezielle Aspekte

### 5.9.1 Seitenwandfunktionalisierung von DW- und MWCNT

Die chemische Funktionalisierung von CNT wird genutzt, um deren Löslichkeit und Wechselwirkungen mit anderen Materialien zu steigern<sup>[154]</sup>, Reagglomerationen zu verringern oder, wie im Falle dieser Arbeit, eine Trägerung des MAO zu erreichen.

Bei Nanotubes handelt es sich um chemisch außerordentlich inerte aromatische Makromoleküle, was ihre chemische Modifikation sehr schwer macht. Möglich wird eine chemische Umsetzung überhaupt erst durch das Vorhandensein lokaler Spannungen im CNT-Gerüst, hervorgerufen durch die Krümmung des eigentlich planaren sp<sup>2</sup>-Systems und durch Fehlausrichtungen einiger  $\pi$ -Orbitale zwischen angrenzenden Paaren von konjugierten Kohlenstoffatomen<sup>[155,156]</sup>.

Die bevorzugte Geometrie eines sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs ist die trigonal planare, was einem Pyramidalisierungswinkel von  $\theta_P = 0^\circ$  entspricht (Abbildung 41). Im Vergleich dazu, weisen sp<sup>3</sup>-Hybride einen Pyramidalisierungswinkel von  $\theta_P = 19.47^\circ$  auf. In einem idealen C<sub>60</sub> Fulleren gilt für alle Kohlenstoffatome  $\theta_P = 11.6^\circ$ , was einer sehr starken Verzerrung des sp<sup>2</sup>-Gerüsts hin zu einer tetraedrischen Struktur entspricht<sup>[157]</sup>. Wird in einem solchen gespannten planaren System, durch eine Additionsreaktion, ein sp<sup>2</sup>- in ein sp<sup>3</sup>-Zentrum, mit  $\theta_P = 19.47^\circ$ , umgewandelt<sup>[158]</sup>, so entspannt sich nicht nur das reagierende Kohlenstoffatom, sondern das gesamte C<sub>60</sub>-System wird entlastet. Die Triebfeder der Reaktion, des eigentlich sehr inerten, da aromatischen Fullerens, ist der Abbau der geometriebedingten Spannung im gekrümmten sp<sup>2</sup>-System.



Abbildung 41: Pyramidalisierung von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffen in gespannten Systemen.

Die Endkappen von Nanotubes sind in Struktur und Reaktivität mit der von Fullerenen vergleichbar. Dies gilt allerdings nicht für die CNT-Seitenwände, da hier, selbst in einem SWCNT mit einem Durchmesser von d = 1 nm, die Krümmung nicht so stark wie in den Kappen und die induzierte Pyramidalisierung entsprechend weniger ausgeprägt ist  $(\theta_P \approx 6^{\circ})^{[159]}$ . Der bei einer Additionsreaktion freiwerdende Energiebetrag, durch Umwandlung eines sp<sup>2</sup>- in ein sp<sup>3</sup>-Zentrum und somit die Triebkraft der Reaktion, ist ebenfalls entsprechend kleiner, die CNT-Seitenwand also wesentlich unreaktiver, als die hemisphärischen Endkappen oder ein vergleichbares Fulleren. Für SWCNT mit größeren Durchmessern, DWCNT und insbesondere mehrwandigen Kohlenstoff Nanoröhren, mit typischen durchschnittlichen Durchmessern von mehr als 10 nm, bedeutet dies eine weitere Abnahme der Reaktivität. Die Stärke der Krümmung der aromatischen Seitenwände verhält sich umgekehrt proportional zum Tube-Durchmesser, wodurch der Pyramidalisierungswinkel ebenfalls immer kleiner wird. Die Reaktivität eines MWCNT ist eher mit Graphit ( $\theta_P = 0^{\circ}$ ) vergleichbar, als mit der eines SWCNT.

Die präparativ einfachste Art und Weise eine Oberflächenfunktionalität einzuführen ist die nasschemische Oxidation der Nanotubes mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure<sup>[160,161]</sup>. Man macht sich dabei die unterschiedliche Stabilität von Ruß, Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren zu Nutze<sup>[162]</sup>. Der oxidative Abbau durch die Säuren beginnt an strukturellen Defekten und vor allem an den Enden der Nanotubes, da an den fullerenartigen Kappen die Spannung und damit die Reaktivität, am größten ist<sup>[31]</sup>.



Abbildung 42: Oxidation von CNT

Die Oxidation selbst folgt der bekannten Reihe  $-CH_3 \rightarrow -CH_2$ -OH  $\rightarrow -CHO \rightarrow -COOH^{[163]}$ . An den reaktiveren Defektstellen und insbesondere an den Endkappen, daher auch die Bezeichnung kappenmodifizierte CNT, entsteht dementsprechend eine Mischung aus Hydroxy-, Carbonyl- und Carboxylfunktionen. Kommerziell erhältliche oxidierte CNT (ox. CNT; z.B. Nanocyl®3101 series), weisen einen COOH-Funktionalisierungsgrad von < 4 % auf<sup>[164]</sup>.

Wird eine größere Dichte an Oberflächenfunktionen gewünscht wie hier, um mehr MAO zu trägern - was wiederum das Al/Zr-Verhältnis während der Polymerisation verbessert und somit zu höheren Katalysatoraktivitäten führt - ist eine chemische Modifikation der unreaktiveren CNT-Seitenwände unumgänglich.

Margrave berichtete 1998 erstmals über eine erfolgreiche Seitenwandmodifizierung an SWCNT, mittels Fluorierung<sup>[165,166]</sup>. Danach folgten zahlreiche weitere, u.a. mittels Radikalen aus Aryl-Diazonium Salzen<sup>[167,168,169]</sup>, Peroxiden<sup>[170]</sup> und Hydrazinderivaten<sup>[171]</sup>, daneben noch mit Azomethin Yliden<sup>[172]</sup>, Carbenen<sup>[173]</sup>, Nitrenen<sup>[174]</sup>, Kaliumpermanganat<sup>[175]</sup>, Suzuki-Kupplung<sup>[176]</sup> und Friedl-Crafts-Acylierung<sup>[177,178]</sup>. In der Regel wurden SWCNT mit besonders kleinem Durchmesser funktionalisiert, wobei die meisten Autoren Mengen um 5 – 20 mg verwendet haben. Veröffentlichungen mit DW- oder MWCNT, oder auch größeren Ansätzen sind dagegen selten zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Wege und Reaktionstypen zur Seitenwandfunktionalisierung von Nanotubes im Hinblick auf eine Eignung für größere Mengen (ca. 300 – 500 mg) und DW-, sowie MWCNT, getestet. Auf die Funktionalisierung von SWCNT wurde bewusst verzichtet, da diese für kommerzielle Füllstoffapplikationen zu teuer wären. Ferner wurden ausschließlich einstufige Reaktionen gewählt, da die Reinigung der Nanotubes sehr (zeit)aufwendig ist. Darüber hinaus sollten bei den Reaktionen möglichst

wenig salzartige Nebenprodukte anfallen, um die Aufarbeitung nicht zusätzlich zu erschweren. Alle im Folgenden beschriebenen Nanotubes wurden gefriergetrocknet, also lyophillisiert. Diese Methode zur Trocknung von Nanotubes eignet sich hervorragend, weil ein Verklumpen zu sehr großen, dichten, schwer wieder aufzutrennenden CNT-Agglomeraten auf diese Weise verhindert wird. Ferner wurde entgegen der gängigen Praxis konsequent auf Suspensionsstabilisatoren, wie SDS, verzichtet, da diese kaum von den Nanotubes heruntergewaschen werden können und meist Katalysatorgifte darstellen.

#### 5.9.1.1 Verwendete Nanotubes für die Funktionalisierung

Die Funktionalisierungsversuche wurden an zwei verschiedenen Nanotubetypen durchgeführt. Bei diesen handelte es sich zum einen um DWCNT mit einem kleinen Durchmesser von durchschnittlich 4.7 nm und Längen von bis zu mehreren Mikrometern. Hergestellt wurden sie durch einen CCVD Prozess, d.h. sie weisen relativ wenig Defektstellen auf. Zum anderen wurden MWCNT verwendet, die per CCVD Prozess in einem Wirbelschichtreaktor hergestellt wurden. Ihr mittlerer Außendurchmesser beträgt 16-18 nm bei einer Länge von bis zu 100 µm.

Die MWCNT stammen aus einer großtechnischen Produktion (Baytubes® C150 H) und weisen zahlreiche Defekte, wie Abknicke und bambusartige Einschlüsse, auf. An diesen Defektstellen ist das aromatische System gestört und die Reaktivität heraufgesetzt (Abbildung 43). Die DWCNT weisen zwar weniger Defekte auf, haben dafür aber deutlich kleinere Durchmesser, dem entsprechend eine stärkere Krümmung und Pyramidalisierung ihres sp<sup>2</sup>-Gerüsts und somit eine wahrscheinlich höhere Reaktivität im Vergleich zu den MWCNT<sup>[179]</sup>.



Abbildung 43: TEM-Detailaufnahme eines b-MWCNT mit zahlreichen Defekten

#### 5.9.1.2 Radikalische Additionsreaktionen (Ad<sub>R</sub>)

Um das aromatische System der CNT-Seitenwand zur Reaktion zu bringen, bzw. lokal zu zerstören, bedarf es hochreaktiver Reagenzien. Eine Möglichkeit hochreaktive Moleküle zu erhalten ist die Erzeugung von Radikalen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Radikale durch Reduktion von Diazoniumsalzen<sup>[167,180]</sup>, Oxidation von Hydrazinderivaten<sup>[171]</sup> und thermische Zersetzung von Bernsteinsäureperoxid<sup>[170]</sup> generiert und jeweils mit DW- und MWCNT zur Reaktion gebracht.



Abbildung 44: Schema der radikalischen Addition an CNT

Als eine mögliche Radikalquelle wurde das kommerziell erhältliche *para*-Nitrobenzoldiazonium Tetrafluoroborat verwendet. Es wurde, gelöst in Acetonitril, zu einer wässrigen DW- und MWCNT-Suspension hinzugetropft. Die Reaktionssuspension wurde bei RT für 14 Tage gerührt, über eine D4-Filterfritte filtriert und mit einem Wasser/Aceton-Gemisch gewaschen. Die funktionalisierten Nanotubes wurden schließlich in bidestilliertem Wasser mittels Ultraschall suspendiert, eingefroren und an der Lyophille gefriergetrocknet (Abbildung 45).

Daneben wurde *in situ* generiertes Diazoniumsalz aus Isopentylnitrit und 4-Aminobenzoesäure verwendet<sup>[181]</sup>. Es entstanden große Mengen an salzartigen Nebenprodukten, die sich nicht vollständig entfernen ließen (evt. endohederale Einlagerung). Somit war diese Methode im Gegensatz zur Ersten, ungeeignet für größere Mengen an CNT.



Abbildung 45: Nitrofunktionalisierung von CNT via  $\mathrm{Ad}_{\mathrm{R}}$  mittels Radikalen aus reduzierten Diazoniumsalzen

Hydrazin und seine Derivate stellen eine weitere Radikalquelle dar. Aus 4-Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid wurden unter Rückfluss durch Oxidation mit Luftsauerstoff die für die Additionsreaktion benötigten Arylradikale erzeugt, wobei als Nebenprodukte elementarer Stickstoff und Wasser entstehen (Abbildung 46). Durch die toluolische Reaktionssuspension wurde für 12 Tage unter Rückfluss bei 130 °C gerührt. Während der gesamten Reaktionsdauer wurde Sauerstoff über eine Kanüle eingeleitet. Anschließend wurde überschüssiges 4-Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid hydrolysiert, die CNT abfiltriert, gewaschen und lyophillisiert.



Abbildung 46: Carboxylfunktionalisierung von CNT via Ad<sub>R</sub> mittels Radikalen aus Oxidation von Hydrazinderivaten.

Peroxide sind ebenfalls für die Radikalgenerierung geeignet, da sie sich thermisch spalten lassen. In dieser Arbeit wurde hierzu zunächst aus Bernsteinsäure und Wasserstoffperoxid das Bernsteinsäureperoxid synthetisiert, welches dann durch Wärmezufuhr in Gegenwart von Nanotubes zu zwei Äquivalenten Kohlenstoffdioxid, sowie zwei Propansäure-Radikalen zerfiel (Abbildung 47) welche dann unter Ad<sub>R</sub> mit DWCNT reagieren sollten.



Abbildung 47: Carboxylfuntionalisierung von CNT via Ad<sub>R</sub> mittels Radikalen aus Zersetzung von Peroxiden.

#### 5.9.1.3 Friedel-Crafts-Acylierung

Neben Radikalen eignen sich auch Carbeniumionen als hochreaktive Spezies zum Funktionalisieren von SWCNT. Gewählt wurde in diesem Zusammenhang eine Friedel-Crafts-Acylierung (F-C-A), da sie sich unter den nötigen harschen Bedingungen gut durchführen lässt. Es wurde versucht diese Reaktion, die bereits bei SWCNT erfolgreich für kleine Mengen an CNT eingesetzt worden ist, auch für DWCNT und größere Ansätze durch Verschärfung der Versuchbedingungen und -dauer anwendbar zu machen. Bei der F-C-A handelt es sich um eine elektrophile aromatische Addition bei der ein Keton erhalten wird. Als Acylierungsmittel dient 10-Undecenoylchlorid, welches durch Wechselwirkung mit dem Friedel-Crafts-Katalysator (AlCl<sub>3</sub>) das elektrophile Carbeniumion bildet. Es folgt eine Additionreaktion, ausgelöst durch einen nucleophilen Angriff der  $\pi$ -Elektronen des CNT auf das Carbeniumion. Nach erfolgter Hydrolyse liegen die funktionalisierten Nanotubes und als Nebenprodukte Chlorwasserstoff und der Katalysator Aluminiumtrichlorid vor (Abbildung 48). Die F-C-A wurde sowohl in Lösung, bei 180°C in Nitrobenzol, als auch in der Salzschmelze, bei 165°C in AlCl<sub>3</sub> und NaCl, durchgeführt. In beiden Fällen ließen sich die, in großen Mengen anfallenden, salzartigen Nebenprodukte nicht vollständig entfernen.

Aktivierung des Säurechlorids:



Abbildung 48: Mechanismus der F-C-A an einem CNT.

#### 5.9.1.4 Charakterisierung der Funktionalisierten Nanotubes

Eine korrekte analytische Beschreibung von Nanotubes, insbesondere DW- und MWCNT, ist nicht trivial. Nanotubes sind trotz Funktionalisierung in fast allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, ferner bereiten ihre Inhomogenität und die geringe Anzahl an nachweisbaren funktionellen Gruppen im Verhältnis zur Gesamtoberfläche große Nachweisprobleme. In dieser Arbeit wurde eine Kombination von Infrarot-, Raman- und EDX-Spektroskopie, sowie TGA- und SEM/TEM-Analyse verwendet. Für sich allein genommen stellen alle Methoden nur eine unzureichende Charakterisierung dar, weil z.B. IR-Signale nicht zwischen kovalent gebundenen oder lediglich adsorbierten Stoffen unterscheiden. Das gleiche gilt für TEM und EDX. Raman-Spektroskopie dagegen liefert zwar Informationen über eine Umhybridisierung von sp<sup>2</sup> Zentren, aber keine über die addierten Gruppen selbst.

#### nIR-Spektroskopie an CNT

Für die nIR-Spektroskopie<sup>[182,183]</sup> wurden, um eine ausreichende Transmission zu gewährleisten, KBr-Pellets mit sehr geringem CNT-Anteil gepresst. Dadurch sind viele Messungen nötig und zusammen mit der geringen Anzahl an funktionellen Gruppen können oft Signale, die durch Funktionalisierung hinzugekommen sind, nicht eindeutig erkannt werden. Dies gilt auch für normalerweise sehr intensive und leicht zu identifizierende -COOH oder NO<sub>2</sub>-Banden. Dennoch ist ein Unterschied zwischen den reinen und den funktionalisierten Nanotubes zu beobachten: Es zeigte sich eine leichte Intensivierung der Banden bei den funktionalisierten im Vergleich zu denen der reinen CNT, insbesondere im Bereich zwischen 1400 und 1800 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 49).



Abbildung 49: Übersicht über IR-Spektren von reinen und funktiomalisierten DW- und MWCNT.

Solche Spektren stellen keinen Beweis, sondern lediglich einen Hinweis für eine Funktionalisierung dar, zumal bei den Signalen nicht unterschieden werden kann, ob sie von gebundenen funktionellen Gruppen, oder von nicht reagierten und lediglich adsorbierten Edukten oder Nebenprodukten stammen. Bei den, entgegen dem Trend, sehr intensiven Signalen des Endprodukts aus der F-C-A handelte es sich um nicht ausgewaschenes NaHCO<sub>3</sub>. CH<sub>2</sub>- oder =C-H-Valenzen konnten dagegen nicht identifiziert werden (Abbildung 50a). Ebenso waren die normalerweise sehr intensiven Signale von Carbonyl-Kohlenstoffen, wie sie bei der Modifizierung mit p-Carboxylphenylhydrazin hätten auftreten müssen, nicht eindeutig zu erkennen (Abbildung 50b) Gut zu identifizieren waren dagegen die NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungssignale bei 1520 und 1350 cm<sup>-1</sup> sowie die =C-H-Deformationsschwingung von den Phenylringen bei 850 cm<sup>-1</sup> der entsprechend funktionalisierten DW- und MWCNT (Abbildung 50b).



Abbildung 50: IR-Banden im Detail: a) NaHCO<sub>3</sub> aus F-C-A Aufarbeitung; b) gelb markierter Bereich in dem –COOH-Valenzen normalerweise auftreten: kein eindeutiger Hinweis, ob die Funktionalisierungsreaktion mit p-Carboxylphenylhydrazin erfolgreich gewesen ist (blaue Line); NO<sub>2</sub>-Valenzen aus Reaktion p-Nitroarylradikalen sind dagegen eindeutig zu identifizieren

#### **Raman-Spektroskopie**

Eine Verifikation der bisherigen Ergebnisse fand mittels Raman-Spektroskopie statt. Ein Raman-Spektrum von Kohlenstoff Nanoröhren gliedert sich grob in drei Teile. Erstens, den sogenannten Radial-Breathing-Mode, der für die hier diskutierte Fragestellung allerdings nicht entscheidend ist. Daneben existieren noch zwei weitere Banden, der "Disorder Peak" oder "Struktur-Defekt Peak" (D)" von ca. 1250 – 1450 cm<sup>-1</sup> und den "Graphit Peak (G)" von 1500 – 1640 cm<sup>-1</sup>. Dabei repräsentiert die Intensität von G den Anteil (graphitgleichen)

sp<sup>2</sup>-Zentren des CNT, während die Intensität von D für CNT-Störstellen in Form sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffen steht <sup>[184]</sup>. Ein perfektes SWCNT sollte dementsprechend keinen Disorder Peak aufweisen. Tatsächlich ist es so, dass DW- und insbesondere MWCNT ein nicht unerheblicher Anteil an Fehlstellen innewohnt, so dass eine entsprechende Referenz nötig ist. Werden nun durch eine erfolgreiche Additionsreaktion funktionelle Gruppen auf dem CNT eingeführt, so erhöht sich damit auch der Anteil der sp<sup>3</sup>-Zentren, wodurch sich die Intensität von D relativ zu G ändert. Abbildung 51a zeigt das Spektrum einer erfolgreich verlaufenden Seitenwandfunktionalisierung von DWCNT mit p-Nitrophenylgruppen. Man sieht deutlich anhand der Intensitätszunahme des Struktur-Defekt Peaks, dass zahlreiche sp<sup>2</sup>-Zentren durch Additionen am aromatischen System eine Umhybridisierung zu sp<sup>3</sup> erfahren haben.

Nicht so eindeutig sind dagegen die Raman-Spektren der p-Nitrophenyl-modifizierten Multiwalled Nanotubes und das Spektum der Funktionalisierungsprodukte, der mit p-Carboxylphenylhydrazin umgesetzten DWCNT. Bei letzteren zeigte sich keine Zunahme der Intensität von D, was darauf schließen lässt, dass hier keine signifikante Anzahl an Additionsreaktionen stattgefunden hat (Abbildung 51b). Das gleiche galt für CNT aus Funktionalisierungsversuchen via F-C-A.

Bei den untersuchten MWCNT hingegen ist keine eindeutige Aussage über eine Funktionalisierung möglich, da schon die reinen unbehandelten CNT einen sehr hohen Grad an Defektstellen aufweisen, sodass D und G etwa gleich intensiv sind. Bei einem Vergleich der Spektren fällt auf, dass die Zahl der sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffe nach der Funktionalisierungsreaktion eher abgenommen zu haben scheint; dies ist nicht möglich und ein weiterer Hinweis für die extreme Inhomogenität der verwendeten MWCNT (Abbildung 51c).



Abbildung 51: Raman-Spektren von potentiell funktionalisierten Nanotubes und der jeweiligen Referenz. a) DWCNT / DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub>; b) DWCNT / DWCNT-Ph-COOH; c) MWCNT / MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub>

#### **Optische Analyse via TEM**

TEM Aufnahmen werden in der Literatur oft als Nachweis für erfolgreiche Modifizierungen an Nanotubes herangezogen, haben aber den Nachteil, dass wie bei der IR-Spektroskopie, nicht zwischen kovalenter Funktionalisierung und Physisorption unterschieden werden kann und das keine sichtbaren Informationen bezüglich der chemischen Zusammensetzung geliefert werden. Dies kann leicht zu Verwechslungen führen, wenn Suspensionsstabilisatoren wie Natriumdodecylsulfat (SDS), verwendet werden (was in dieser Arbeit nicht geschehen ist). Die Elektronenmikroskopie ist nichtsdestotrotz eine ideale Ergänzung zur Raman Untersuchung, da sich das Aussehen der Nanotubes vor und nach der Funktionalisierung stark unterscheidet. Betrachtet man Abbildung 52, so bemerkt man sofort die Unterschiede zwischen den a) reinen nicht-modifizierten Tubes, b) teilweise modifizierten CNT und c) den Nanotubes mit vollständiger Oberflächenfunktionalisierung.



Abbildung 52: TEM Aufnahmen von a) reinen CNT; b) teilweise modifizierten CNT und c) Nanotubes mit vollständiger Oberflächenfunktionalisierung.

Die Abbildung 52c stammt von DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> aus der Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazonium. Wie die nIR- und Raman-Spektren bereits andeuteten, zeigt auch die optische Prüfung eine Funktionalisierungsevidenz. Noch besser zu erkennen ist sie in Abbildung 53, dort ist ein größerer Ausschnitt gezeigt. Alle DWCNT sind homogen mit einer ungleichmäßigen Struktur überzogen. Da keine Suspensionstabilisatoren verwendet wurden, kann es sich nur um die gewünschten Nitrophenyl-Gruppen handeln.



Abbildung 53: TEM Detailaufnahme von homogen und vollständig funktionalisierten DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub>.

Die gleiche Reaktion wurde auch mit MWCNT durchgeführt. Hier zeigte sich ebenfalls eine nahezu vollständige Bedeckung der Nanotubes mit organischem Material. Wahrscheinlich handelt es sich auch hierbei um die gewünschte Ph-NO<sub>2</sub>-Seitenwandmodifizierung, obwohl durch das Raman-Spektrum keine Zunahme an sp<sup>3</sup>-Zentren belegt werden konnte.

Die DWCNT-Ph-COOH aus der Umsetzung von DWCNT mit p-Carboxylphenylhydrazin wurden ebenfalls mit einem TEM untersucht. Es hat, wie in Abbildung 52b und 54 zu sehen, wenn überhaupt eine unvollständige Funktionalisierung stattgefunden. Die Ergebnisse aus den IR- und Raman-Untersuchungen bedingen den Schluss, dass keine Umsetzung stattgefunden hat, während die TEM Aufnahmen zumindest eine Modifizierung an strukturellen Defekten denkbar werden lassen. Das aromatische System eines CNT ist an Knicken und in Regionen starken Abwinkelns gestört und kann dort leichter zur Reaktion gebracht werden. Insbesondere Abbildung 54 zeigt die potentielle Modifizierung in exakt diesen Regionen. Möglicherweise wurden nicht genug Carboxylaryl-Radikale addiert, um eine signifikante Änderung der D- und G-Peaks im Raman-Spektrum zu erzeugen und entsprechendes gilt dann auch für die infrarotspektroskopische-Analyse.



Abbildung 54: TEM Detailaufnahme von partiell funktionalisierten DWCNT-Ph-COOH. Die Funktionalisierung hat hauptsächlich an Knicken und strukturellen Defekten stattgefunden.

#### **Energiedispersive Röntgen Analyse (EDX)**

Kohlenstoff Nanoröhren bestehen, wie der Name bereits sagt, maßgeblich aus Kohlenstoff, daneben kommen Eisen aus Katalysatorresten und Wasserspuren als Verunreinigungen in Frage. Die eingeführten Oberflächenfunktionen setzten sich ebenfalls aus den gleichen Elementen zusammen, was die Einführung eines anderen durch EDX-Untersuchungen gut zugänglichen Stoffes nötig machte. Die Seitenwandmodifikationen stellten für den weiteren Verlauf dieser Arbeit eine wichtige Methode zum Binden und Trägern von MAO auf CNT ([Chemisorb. MAO]) dar. Aus diesem Grund wurde das im MAO vorhandene Aluminium als Bezug für die EDX-Analyse gewählt. Dazu wurden sowohl reine DW- und MWCNT, als auch DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub>, DWCNT-Ph-COOH und MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> mit MAO imprägniert. MAO kann mit allen eingeführten Gruppen, wie -NO<sub>2</sub> und -COOH unter Bildung von Aluminiumestern reagieren. Durch die kovalente Anbindung an die Oberfläche der modifizierten Nanoröhren ist es möglich überschüssiges und adsorbiertes MAO abzufiltrieren bzw. auszuwaschen (siehe Kapitel 5.3.3 [Chemisorb. MAO]). Abbildung 55 zeigt u.a. die wahrscheinlichsten Strukturen von Methylaluminoxan. Sinn und Kaminsky<sup>[185,186]</sup> sagten für MAO die Summenformel (Al<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (mit n = 4) voraus. Neuere Rechnungen von Eilertsen<sup>[187,188]</sup> von der Universität Trondheim ergaben die allgemeine Formel Al<sub>12</sub>O<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>18</sub>.



Abbildung 55: Mögliche Strukturen des Methylaluminoxans: a) Kettenstruktur; b) Ringstruktur; c) dreidimensionale Struktur nach Sinn; d)  $C_{3h}$ -symmetrische Struktur nach Eilertsen

Jede gebundene MAO-Einheit enthält also im Durchschnitt zwölf Aluminiumatome, entsprechend kommt auf jedes Mol funktioneller Gruppen mit denen das MAO auf der Oberfläche der (modifizierten) CNT reagiert die zwölffache Anzahl analytisch nachweisbarer Äquivalente Aluminium. Der Nachweisgrenzwert wurde also stark angehoben, hinzu kommt, dass sich Aluminium auch in Spuren relativ genau mittels EDX nachweisen und quantifizieren lässt.

Die mit MAO imprägnierten Tubes wurden zu Pellets verpresst, um Streuungen der Röntgenquanten an einer ungleichmäßigen pulvrigen Oberfläche zu vermeiden, und mittels EDX auf ihren Aluminiumgehalt hin analysiert. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse im Überblick.

Probe	Element	Gew%	Atom%
DWCNT	Al	17	10
DWCNT-Ph-COOH	Al	17	11
DWCNT-Ph-NO <sub>2</sub>	Al	22	14
MWCNT	Al	14	14
ox. MWCNT.	Al	26	14
MWCNT-Ph-NO <sub>2</sub>	Al	21	13

Tabelle 3: Ergebnisse EDX-Analyse (vollständige Datensätze befinden sich im Anhang)

Der Aluminium-Gehalt setzt sich aus adsorbiertem, endohederal eingelagertem und gebundenem Aluminium zusammen. Durch die uneinheitliche Struktur des MAO sind keine quantitativen Aussagen möglich, dennoch zeigen die Ergebnisse qualitativ den erwarteten Verlauf. Bei den DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> wurde ein ca. 40 % erhöhter Al-Gehalt gegenüber den reinen Nanotubes gefunden, die Modifikation war erfolgreich. Die DWCNT-Ph-COOH weisen wenn dann nur einen leicht höhren Al-Gehalt auf, was mit den bisherigen Ergebnissen auf gering ausgeprägte Defektstellenfunktionalisierung schließen lässt. Tatsächlich wiesen diese Tubes bei Polymerisationen mit der später beschriebenen Vorbehandlungsmethode "Heterogener Cokatalysator – Chemisorbiertes MAO" eine messbare, aber äußerst geringe Polymerisationsaktivität auf.

Bei den MWCNT scheinen sowohl die reinen, als auch die Endkappen- (ox.MWCNT), sowie die Seitenwandfunktionalisierten Nanotubes Aluminiumgehalte in ähnlicher Größenordnung zu haben – obwohl IR und TEM eine –Ph-NO<sub>2</sub>-Modifizierung belegten. Bei späteren Polymerisationsversuchen der Versuchsreihen mit heterogenisiertem, geträgertem MAO waren die reinen MWCNT inaktiv, die imprägnierten ox. MWCNT zeigten eine akzeptable Aktivität, während die die MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> eine, den Versuchen ohne geträgertes MAO, vergleichbare Polymerisationsaktivität aufwiesen (siehe Kapitel 5.4 Aktivitäten).

#### Zusammenfassung

Die Zusammenfassung der Gesamtergebnisse der CNT-Funktionalisierung und ihre Eignung im Hinblick auf eine maximal mögliche Trägerung von MAO zur Bildung eines heterogenen Cokatalysators finden sich in nachfolgender Tabelle.

CNT	Rkt- typ	Reaktion	eingeführte Modifikation	geeignet für DWCNT und Ansatzgr. (300mg)	Anmerkung
DWCNT	Ad <sub>R</sub>	Red. Diazoniumsalzen	-Ph-NO <sub>2</sub>	ja	
DWCNT	Ad <sub>R</sub>	In situ Generation und red. Diazoniumsalzen	-Ph-NH <sub>3</sub>	nein	3)
DWCNT	Ad <sub>R</sub>	Ox. Hydrazinderivaten	-Ph-COOH	bedingt	2)
DWCNT	Ad <sub>R</sub>	Therm. Zersetz. Peroxiden	-CH_CH2-COOH	nein	1)
DWCNT	Ad <sub>E</sub>	F-C-A; Lsg	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> =CH <sub>2</sub>	nein	1); 2)
DWCNT	Ad <sub>E</sub>	F-C-A; Schm.	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> =CH <sub>2</sub>	nein	1); 2)
CNT	Rkt- typ	Reaktion	eingeführte Modifikation	geeignet für MWCNT und Ansatzgr. (300mg)	Anmerkung
MWCNT	Ad <sub>R</sub>	Red. Diazoniumsalzen	-Ph-NO <sub>2</sub>	ja	
MWCNT	Ad <sub>R</sub>	Ox. Hydrazinderivaten	-Ph-COOH	nein	1)

Tabelle 4: Ergebisse der CNT-Funktionalisierung

1) Keine Funktionalisierung nachweisbar

2) Modifikation nur unvollständig

3) Nicht vollständig abtrennbare salzartige Nebenprodukte

## 5.9.2 Rheologische Eigenschaften von iPP/DWCNT Nanocomposites

#### 5.9.2.1 Dynamisch-mechanische Untersuchung

Bei einer dynamisch-mechanischen Untersuchung wird eine Polymerschmelze einer oszillatorischen Scherbelastung unterworfen. Die Messung liefert den Speicher- und den Verlustmodul, G' und G'', der Schmelze. Beide Größen hängen von der Anregungsfrequenz v ab und sind im linear viskoelastischen Fall (kleine Deformationen, kleine Spannungen) von der Belastung unabhängig. Aus beiden Größen lässt sich der Absolutwert der dynamischen Viskosität  $|\eta^*|$  errechnen:

$$\left|\eta^{*}(\omega)\right| = \frac{1}{\omega}\sqrt{G'(\omega)^{2} + G''(\omega)^{2}}$$

#### Gleichung 1: Dynamische Viskosität. Dabei ist $\omega = 2\pi v$ die Kreisfrequenz der Anregung.

Durch den Speichermodul G' wird das elastische Verhalten der Messprobe repräsentiert. G' gilt als Maß für die während des Scherprozesses in der Substanz gespeicherten Deformationsenergie. Diese Energie steht nach einer Entlastung wieder vollständig zur Verfügung und wirkt somit als Triebfeder der Rückdeformation, welche die vorhergehende Deformation vollkommen ausgleicht. Deshalb zeigen idealelastische Substanzen reversibles Deformationsverhalten. Sie liegen nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus in unveränderter Form vor<sup>[189]</sup>.

Durch den Verlustmodul G'' wird das viskose Verhalten der Messprobe repräsentiert. G'' gilt als Maß für die während des Scherprozesses in der Messprobe verbrauchte und danach für die Substanz verlorene Deformationsenergie. Diese Energie wird entweder zur Veränderung der Probenstruktur aufgebraucht und/oder an die Umgebung in Form von Wärme abgegeben. Idealviskose Substanzen zeigen daher irreversibles Deformationsverhalten; sie liegen nach einem Belastungs-/Entlastungs-Zyklus in veränderter Form vor<sup>[189]</sup>.

Die dynamisch-mechanischen Messungen wurden bei 180°C und einer konstanten Spannung von 100 Pa, welche im linear viskoelastischen Bereich liegt (kleine Deformationen, kleine Spannungen), durchgeführt. Die Messfrequenz f überstrich einen Bereich von 0.01 bis 10 Hz, was einem Kreisfrequenzbereich  $\omega$  von 0,063 bis 62,83 rad/s entspricht. Untersucht wurden Proben von iPP/DWCNT [Impräg.] mit Füllstoffgehalten von 0 – 3.5 Gew%.

Für das reine Polypropen wurde eine Nullviskosität von ca. 4900 Pas ermittelt, wohingegen bei den gefüllten Systemen aufgrund einer mit dem FG ansteigenden Fließbehinderung keine Nullviskosität bestimmt werden konnte. Aus ist aber ersichtlich, dass der Betrag der komplexen Viskosität ( $|\eta^*|$ ) in Abhängigkeit des DWCNT-Gehalts zunahm. Dieser Trend war vor allem für niedrige Kreisfrequenzen ausgeprägt, so steigerte sich für  $\omega = 0.063$  rad's<sup>-1</sup> die komplexe Viskosität vom Referenz-PP zum höchstgefüllten Nanocomposite um den Faktor 40 von 4500 (@ 0.0 Gew%) bis 180 000 (@ 3.5 Gew%). Bei höheren Kreisfrequenzen ( $\omega = 62.83$  rad's<sup>-1</sup>) wurde dagegen nur noch eine Vervierfachung von  $|\eta^*|$  gemessen (Abbildung 56).



Abbildung 56: Komplexe Viskosität über der Kreisfrequenz für verschiedene iPP/DWCNT [Impr.] Nanocomposites; Temperatur 172°C;  $\tau_0$ =100Pa.

Bei der Extrusion von Poylmerschmelzen treten Schergeschwindigkeiten knapp oberhalb von  $v_S \approx 100 \text{ s}^{-1}$  auf. Da es bei einer Kreisfrequenz von 62.83 rad/s, was vergleichbar mit einer Schergeschwindigkeit von 62 s<sup>-1</sup> ist, zu einer  $|\eta^*|$ -Steigerung um den Faktor 4 kommt, muss von einem merklichen Einfluss der Nanotubes auf das Fließverhalten bei der Verarbeitung ausgegangen werden. Das Fließen der Schmelze wird durch CNT erschwert, so dass sich bei gleichen Geräteeinstellungen der Durchsatz verringern würde. Während des Spritzgusses treten deutlich höhere Schergeschwindigkeiten auf ( $v_S \gg 100 \text{ s}^{-1}$ ). Es ist zu erwarten, dass der Einfluss der DWCNT unter diesen Prozessbedingungen noch weiter zurückgeht. Denkbar sind aber Komplikationen beim Füllen von Werkzeugen durch starke Fließbehinderung der iPP/CNT Nanocomposites, besonders in dünnwandigen Kavitäten.

Ein weiterer Beleg für die Fließbehinderung der Nanocomposites ist die Verringerung der Steigung des Speichermodul G'. Bei einer Fließgrenze geht die Steigung gegen Null.

Das Speichermodul des reinen iPP zeigte den für ein terminales Fließgebiet typischen Verlauf mit einer Steigung von fast 2 (1.85) für G' gegenüber der Steigung 2 in doppeltlogarithmischer Auftragung von G' über  $\omega$ . Die Messungen an den gefüllten Systemen dagegen wiesen eine deutliche Zunahme der Moduln auf, wobei die Abweichungen gegenüber dem ungefüllten PP bei niedrigen Kreisfrequenzen stärker ausgeprägt sind als bei hohen. Die Steigung des Verlaufs von G' sinkt mit steigendem FG bis auf einen Wert von 0.59 (@ 3.5 Gew%) ab (Abbildung 57a). Aus der Tatsache, dass der Verlustmodul G'' ebenfalls ansteigt, kann gefolgert werden, dass die mechanische Festigkeit der Schmelze insgesamt steigt (b). Ob dies auch für die entsprechenden Festkörper gilt müsste durch DMTA-Messungen ermittelt werden.



Abbildung 57: Speicher- und Verlustmoduln (G' und G'') für verschiedene iPP/DWCNT [Impr.] Nanocomposites; Temperatur 172°C;  $\tau_0$ =100Pa.

#### 5.9.2.2 Kriechversuche

Das elastische Verhalten einer Polymerschmelze kann neben G' auch durch die Kriecherholnachgiebigkeit  $J_r(t_0,t_r)$  ausgedrückt werden. Hierzu wird ein Kriechversuch in Scherung mit einer konstanten Spannung  $\tau_0$  durchgeführt. Hieraus ergibt sich die Kriechnachgiebigkeit  $J_{cr}(t)$  als Quotient aus der Scherdeformation  $\gamma$  und der aufgebrachten Spannung. Für lange Kriechzeiten stellt sich ein stationäres Kriechen ein, bei dem die viskosen Eigenschaften der Probe dominieren, wodurch man die Nullviskosität der Probe bestimmen kann. Am Ende des Kriechversuches zum Zeitpunkt t=t<sub>0</sub> wird die Schubspannung auf Null gesetzt. Als Antwort erhält man die reversible Rückdeformation  $\gamma_r(t_0, t_r)$  der Probe, die sich aus der Differenz der Deformation am Ende des Kriechversuches  $\gamma(t_0)$  und der gemessenen Deformation  $\gamma(t_0,t_r)$  zusammensetzt. Dividiert man diese Größe durch die angelegte Spannung Kriechversuch erhält die Materialkenngröße im man  $\tau_0$ 

Kriecherholnachgiebigkeit  $Jr(t_0,t_r)$ . Der stationäre Endwert der Kriecherholnachgiebigkeit ist die reversible Gleichgewichtsnachgiebigkeit  $J_e$  und ist ein Maß für die elastischen Eigenschaften der Schmelze.

Die Abbildung 58 zeigt den Verlauf von Kriechnachgiebigkeit und Erholnachgiebigkeit eines ungefüllten und eines mit 3.5 Gew% CNT gefüllten Systems. Aufgrund der niedrigeren Viskosität des reinen iPP ist die Deformation und damit die Kriechnachgiebigkeit deutlich höher als bei den gefüllten Nanocomposites. Während die ungefüllte Probe stationäres Kriechen erreicht, weist das iPP/DWCNT Nanocomposite eine deutliche Fließbehinderung auf (vgl. Abbildung 57a). Für das ungefüllte PP ergibt sich eine Nullviskosität von  $\eta_0$  = 4880 Pas. Für einige gefüllte Materialen lassen sich aufgrund von Fließbehinderung die durch die Partikel verursacht werden, insbesondere bei hohen Füllstoffkonzentrationen, aus dem Kriechversuch keine Nullviskositäten bestimmen. Generell können die elastischen Eigenschaften aus dem Kriecherholversuch nicht direkt mit Materialgrößen aus der Verarbeitung korreliert werden, da hier Spannungen im nichtlinearen Bereich wirken. Zudem kann etwa bei der Extrusion durch eine Düse eine Orientierung der Partikel während der Verarbeitung auftreten, etwa durch die hohen Dehnströmungen in der Düse.

Die Strangaufweitung nach der Düse, d.h. eine für die Verarbeitung wichtige elastische Größe wird hierdurch aber auch beeinflusst.



Abbildung 58: a) Kriechnachgiebigkeit und Kriecherholnachgiebigkeit von reinem iPP und von einem iPP/DWCNT [Impr.] Nanocomposite mit 3.5 Gew% CNT, aufgetragen über der Messzeit; b) Auftragung von t<sub>cr</sub>/J über der Kriechzeit zur Ermittlung der Nullviskosität. Die hochgefüllten Systeme zeigten eine Fließbehinderung, so dass keine Nullviskosität bestimmt werden konnte

Eine Übersicht aller Kriechkurven zur Bestimmung der Viskosität der Schmelze findet sich in Abbildung 58. Nur für reines iPP sowie die Nanocomposites mit 0.06 und 0.3 Gew% CNT lassen sich Nullviskositäten bestimmen. Die Kurvenverläufe der höher gefüllten Proben wiesen ebenso wie die dynamisch-mechanischen Untersuchungen auf eine Fließbehinderung hin. Die Kriecherholnachgiebigkeit des ungefüllten iPP lieferte einen stationären Endwert, aus welchem die reversible Gleichgewichtsnachgiebigkeit zu  $J_e = 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$  bestimmt werden konnte. Auch für die Proben mit 0.06 und 0.3 Gew% CNT ließen sich Gleichgewichtswerte bestimmen, während bei den höher gefüllten Nanocomposites die Erholzeit nicht ausreichte, um einen Gleichgewichtswert zu erreichen. Da es sich um einen steigenden Kurvenverlauf handelt, liegt der Gleichgewichtswert auf jeden Fall über den ermittelten J<sub>r</sub>-Werten, in Abbildung 59 wird dieser Sachverhalt durch Pfeile angedeutet.



Abbildung 59: Spezifische Leitfähigkeit der Schmelze bei 180°C und Kriecherholnachgiebigkeit der Proben im Vergleich

In Abbildung 59 sind die Kriecherholnachgiebigkeit und die spezifische Leitfähigkeit bei 180°C gegen den Füllstoffgehalt aufgetragen.

Die spezifische Leitfähigkeit stieg von  $1.4 \cdot 10^{-12}$  bis auf  $2.5 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Die Perkolationsschwelle lag bei etwa 1 Gew% DWCNT. Bei einer Füllstoffkonzentration von nur 0.06 Gew% hat sich entsprechend noch kein Perkolationsnetzwerk gebildet, alle Nanotubes lagen separiert und durch Polymer getrennt vor. Aus dem Umstand, dass bei

diesem Füllstoffgehalt die Gleichgewichtserholnachgiebigkeit bereits um den Faktor 5.4 zugenommen hat ergibt sich, dass nicht nur reine Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, sondern starke Füllstoff und Polymer Wechselwirkungen vorgelegen haben müssen. Dieser Sachverhalt untermauert die aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen gewonnene Annahme, dass die hier diskutierten Nanocomposites eine sehr gute Adhäsion und Matrixanhaftung aufweisen.

## 5.9.3 Mechanische Eigenschaften von PE/ox. MWCNT Nanocomposites

Es wurden in Zusammenarbeit mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (AK Prof. Michler) Deformationsuntersuchungen an PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden Nanocomposites mit 1, 1.6, 4.0, 5.8 und 10 Gew% CNT sowie reines HDPE untersucht. Dies geschah aufgrund geringer verfügbarer Materialmengen unter Verwendung von Miniaturprüfkörpern (Abbildung 60a).



Abbildung 60: Skizzierter Ausschnitt der Pressform mit schwarz dargestellten erhabene Bereichen; Grau unterlegt ist die resultierende Form eines Miniaturprüfkörpers.

Beim Zugversuch werden die Prüfkörper bis zum Bruch gedehnt. Gemessen wird dabei in Abhängigkeit von der Zeit die Zugkraft F(t) und der Verfahrweg s(t) der Einspannklemmen. Dargestellt sind die Ergebnisse der Zugversuche als Spannungs ( $\sigma$ )-Dehnungs ( $\epsilon$ )-Kurven. Aufgetragen werden normalerweise die nominelle (ingenieurmäßige) Spannung  $\sigma_N = F/A_0$ und als Dehnung  $\epsilon = (L/L_0)$ -1 die relative Änderung der (freien) Probenlänge L zwischen den Einspannklemmen. Da jedoch der Ausgangsquerschnitt der Probe in der Nähe der Einspannungen größer wird, was sich besonders kritisch bei den hier verwendeten Miniaturprüfkörpern auswirkt, wurden nur die gleichförmigen Teile der Prüfkörper berücksichtigt ( $\epsilon = (1/l_0)$ -1). Zu diesem Zweck wurde den Miniaturprüfkörpern Gittermuster aufgedampft, welche ausgehend von der Prüfkörpermitte einen Bereich mit  $l_0$ =160µm bedeckten und deren Längenänderung l mittels eines Mikroskops verfolgt wurden.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in der folgenden Abbildung zusammen getragen. Auffällig ist zunächst, dass das reine PE keinen oder einen nur sehr schwach ausgeprägten Fließberg zeigte (schwarze Kurve). Normalerweise würde sich die Probe bei Dehnungen, die größer sind als beim Erreichen des Maximums des Fließbergs, beginnen einzuschnüren. Es kommt zu einer plastischen Verformung und einer Orientierung der Polymerketten und somit (nach Durchschreiten eines Spannungsminimums) zu einer Verfestigung des Materials (Steigen der Spannungskurve). Das synthetisierte PE zeigte eine gleichmäßige Verformung über einen weiten Streckbereich hinweg und brach bei ca. 500 % Dehnung. Sämtliche Nanocomposites wiesen im Vergleich zum reinen PE eine verbesserte Festigkeit auf. Die Kurven waren proportional zum Füllstoffgehalt noch oben verschoben, d. h. die Materialien konnten höhere Spannungen aufnehmen. Um das reine PE um beispielsweise 50 % zu dehnen, bzw. das Material dann noch weiter zu verstrecken, musste eine Spannung von ca. 15 MPa aufgewendet werden. Ein Gehalt von nur einem Gewichtsprozent CNT bewirkte, dass die nötige Spannung um 5 MPa auf 20 MPa stieg. Eine Verdopplung der Zugfestigkeit konnte bereits mit ca. 6 Gew% ox. MWCNT realisiert werden, die vom Material aufgenommene Spannung betrug dann ca. 28 MPa. Dabei ist festzuhalten, dass sich bei diesem Füllstoffgehalt noch keine gravierende Beeinträchtigung der Reizdehnungseigenschaften feststellen ließ.

Ein PE/ox. MWCNT Nanocomposites [Chemisorb. MAO] mit einem CNT-Gehalt von 5.8 Gew% ist immer noch um 400 % dehnbar, gegenüber 600 % für reines PE. Hinzukommt, dass die Bruchfestigkeit (47 MPa) ebenfalls erhöht wurde und die Perkolationsschwelle für die hier diskutierten Materialien knapp unter 5 Gew% CNT liegt, also ein Nanocomposite mit 5.8 Gew% zusätzlich zur Verfestigung auch noch Antistatik-Funktion erhält. Anwendungsgebiete für ein solches Material liegen im Bereich von Gehäuseteilen für elektrische Anlagen oder im Automobilbereich (z.B. Benzintank mit Antistatikausrüstung). Zudem eignen sie sich für die Herstellung von Formteilen, die lackiert werden sollen, da Lacke und Farben auf statisch aufgeladenen Oberflächen nicht oder nur unzureichend haften. Sehr hoch gefüllte Nanocomposites wiesen nochmals deutlich höhere Zugfestigkeiten auf. So kann ein PE/ox. MWCNT Nanocomposite mit einem FG von 10 Gew% bei einer Dehnung von 50 % eine Spannung von ungefähr 47 MPa aufnehmen. Dies entspricht einer
Festigkeitsverbesserung um über 220 % gegenüber dem ungefüllten PE. Allerdings ging bei sehr hohen Füllstoffgehalten die Erhöhung der Zugfestigkeit stark zu Lasten der Reizdehnung, d.h. das Material wird deutlich spröder und die vermessene Probe riss bereits bei einer Verlängerung um das 1.7 fache.



Abbildung 61: Spannung-Dehnung-Kurven von PE/ox.MWCNT [Chemisorb. MAO]. Man sieht, dass ca. 5 Gew% CNT genügen, um das Polymer deutlich fester zu machen, ohne das die Reißdehnungseigenschaften gravierend beeinträchtigt werden.

Der positive Einfluss der Nanotubes auf die Stabilität des Polymers trat schon bei sehr kleinen Dehnungen im linear-elastischen Bereich, d.h. bei Dehnungen, die vollständig reversibel sind, auf. Die E-Moduln der Nanocomposites stiegen mit zunehmendem CNT-Gehalt an. Bedingt durch die Messapparatur, bzw. durch das auf die Miniaturprüfkörper aufgedampfte Gittermuster und dessen Längenänderungsmessung via Mikroskop, sind die Messdaten im linear-elastischen Bereich noch relativ ungenau. Deshalb wird an dieser Stelle auf eine exakte Quantifizierung verzichtet. Es kann jedoch festgehalten werden, dass der E-Modul des reinen PE ca. 500 MPa betrug und sich durch die Zugabe von 5.8 Gew% etwa verdoppelte, während 10 Gew% sogar zu einer Verdreifachung führten.

#### 5.9.4 Mechanische Eigenschaften von HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites

Ausgewählte HMWiPP/ox. MWCNT Nanocomposites [Chemisorb. MAO] wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper aus reinem HMWiPP und aus Nanocomposites mit 0.9, 1.6, 2.3 sowie 3.7 Gew% CNT-Gehalt angefertigt. Diese wurden mittels DMA und TMA untersucht. Bei der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) wurde der frei schwebende Teil des jeweiligen Prüfkörpers mit einem konstanten Druck belastet. Gemessen wurde die Durchbiegung in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 62).



Abbildung 62: Ergebnisse der Dynamisch Mechanischen Analyse von HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]. Aufgetragen ist die Anfangsdurchbiegung gegen die Temperatur. Die Tabelle zeigt die Daten für 23°C.

Vergleicht man die Durchbiegung bei 23°C, so fällt auf, dass das Referenz-PP die stärkste Durchbiegung (-487.8 µm) bzw. die geringste Biegesteifigkeit aufwies. Die Biegesteifigkeit wird durch die Einmischung der Nanotubes stark verbessert. 3.7 Gew% CNT im Polymer reduzierten die Durchbiegung um mehr als die Hälfte auf -230.5 µm im Vergleich zum reinen HMWiPP. Dieses Verhalten korreliert mit den Ergebnissen für die PE basierenden Nanocomposites und spricht ebenfalls für eine Erhöhung der Festigkeit.

Neben der dynamisch mechanischen wurden die Materialen auch einer thermomechanischen Analyse unterzogen, um die Warmformbeständigkeit zu ermitteln. Dazu wird der jeweilige Probenkörper einer Dreipunktbelastung unterworfen. Die Enden liegen auf und in der Mitte des Prüfkörpers wird von oben mittels eines Stempels mit einer konstanten Kraft gepresst. Dies erzeugt auf der Unterseite der Probe eine Dehnung und entsprechend eine Spannung, die sogenannte Randfaserspannung, welche eigentlich konstant gehalten wurde während der Versuchsdauer und 1.8 MPa betrug. In Abbildung 63 aufgetragen ist die Auslenkung gegen die Temperatur. Markiert sind die Temperaturen bei denen der jeweilige Prüfkörper eine Durchbiegung um 30 µm (korreliert bzw. normiert auf die Probendicke) erfahren hat. Während reines HMWiPP diese Durchbiegung bereits bei 49°C aufzeigte, blieben die Nanocomposites bis zu höheren Temperaturen Formstabil. Zum Beispiel führte der Einbau von lediglich 2.3 Gew% CNT zu einer Erhöhung der Warmformbeständigkeit um 22 K auf 71°C, was einer Verbesserung um über 40 % entspricht.



Abbildung 63: Ergebnisse der Thermomechanischen Analyse von HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]. Aufgetragen ist die Durchbiegung gegen die Temperatur. Die Tabelle zeigt die Warmformbeständigkeit (Auslenkung von 30 μm bei einer Randfaserspannung von 1.8 MPa) für verschieden Nanocomposites.

### 5.9.5 Elektrische Leitfähigkeit von Polyolefin/CNT Nanocomposites

Die Perkolationstheorie (engl. percolation - die Durchsickerung) beschreibt allgemein das Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten bei zufallsbedingtem Besetzen von Strukturen. Durch diese Theorie kann die elektrische Leitfähigkeit Polymer/CNT Nanocomposites beschrieben werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegt die elektrische Leitfähigkeit reiner CNT etwa eine Größenordnung unter der von Kupfer, allerdings weisen sie eine um den Faktor 1000 gesteigerte Strombelastbarkeit sowie eine ballistische Leitfähigkeit auf. In einem polyolefinbasierten Nanocomposite mit homogener CNT-Dispersion liegen demnach je nach Füllstoffgehalt mehr oder weniger viele willkürlich verteilte elektrisch leitende Cluster (CNT) in einem Isolator (Polymer) vor. Ab einer bestimmten minimalen Volumenfraktion an CNT wird sich ein kontinuierliches, fibriläres, elektrisch leitfähiges Netzwerk durch das gesamte Material ausbilden. Unterhalb dieser sog. Perkolationsschwelle verhält sich das Nanocompoiste wie ein Isolator, oberhalb der Schwelle wird die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigen, bzw. der spezifische Widerstand sprunghaft sinken.

Die Höhe der Perkolationsschwelle hängt unmittelbar vom CNT-Gehalt sowie von der Dispersionsqualität ab. Inhomogen verteilte CNT bzw. Agglomerate tragen nicht effektiv zur Bildung eines Leitfähigkeitsweges durch das Polymer bei.

Für PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Systeme lag die Perkolationsschwelle im Bereich von ca. 4-5 Gew% (Abbildung 64). Bei kleineren Füllgraden wurden spezifische Widerstände in der Größenordnung zwischen  $10^{14}$  und  $10^{11}$   $\Omega$ /cm gemessen, was einer elektrischen LF von  $10^{-14}$  bis  $10^{-11}$  S/cm entspricht. Oberhalb von 5 Gew% verringerte sich der spez. Widerstand sprunghaft um fünf Größenordnungen auf ca.  $10^{6}$   $\Omega$ /cm, die Leitfähigkeit lag demnach im Bereich von  $10^{-6}$  S/cm).



Abbildung 64: Elektrische Leitfähigkeit von PE/ox. MWCNT Nanocomposites. Perkolationsschwelle liegt im Bereich von etwa vier Gewichtsprozent.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die [Impr.]-Methode zu einer hoheren Dispersionsqualität führte als die Polymerization Filling Technique. Neben Verbesserungen bezüglich der Kristallisationshalbwertzeit wurden stärker ausgebildete elastische Eigenschaften festgestellt. Auch beim Vergleich der elektrischen Eigenschaften unterschieden sich die Composites nach der jeweiligen Herstellungsart signifikant, wie aus Abbildung 65 zu entnehmen ist.

Während bei der [Impr.]-Methode eine Perkolationsschwelle bei etwa 0.5 Gew% zu erkennen ist, bei der die Leitfähigkeit sprunghaft um mehrere Größenordnungen ansteigt, ist bei den [PFT]-basierten Materialien ein kontinuierlicher Anstieg zu beobachten. Der Absolutbetrag der spezifischen Leitfähigkeit liegt bei den PP/CNT [PFT] Nanocomposites etwa vier Größenordnungen unterhalb der der PP/CNT [Impr.], was auf eine deutlich schlechtere Dispergierung der Nanotubes hindeutet.

Sowohl PE als auch PP können durch Kohlenstoff Nanoröhren antistatisch ausgerüstet werden, was diese Materialien interessant für Applikationen im Bereich Verpackung und im Automobilsektor macht.



Abbildung 65: Spezifische Leitfähigkeit in der Schmelze (T=172°C) der Nanocomposites in Abhängigkeit vom DWCNT-Gehalt.

#### 5.9.6 Hochgefüllte iPP/CNT Nanocomposites für Masterbatchapplikationen

Die *in situ* Polymerisation eröffnet in Verbindung mit einer effektiven Vorreaktion die Möglichkeit hochgefüllte Systeme mit vordispergierten Nanotubes zu synthetisieren. Diese können dann als Konzentrate oder Masterbatches verwendet und mit Polyolefinen oder anderen Polymeren, gemischt und auf herkömmlichem Wege (z.B. Extrudierung) weiterverarbeitet werden. Masterbatches können auch eingesetzt werden um Nanocomposites herzustellen, deren Matrices normalerweise nicht durch *in situ* Polymerisation zugänglich sind, wie Polycarbonate oder Polyamide [190]. So wurde z. B. ein PE/CNT Masterbatch mit 40 Gew% erfolgreich mit einem Ethen-Vinylacetat-Polymer (EVA) zu einem EVA/CNT Nanocomposite mit 3 Gew% CNT umgesetzt [191].

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der TESA AG wurden hochgefüllte iPP/CNT Nanocomposites für die Verwendung als Masterbatches synthetisiert. Hergestellt wurden Konzentrate mit Anteilen von 15, 27 und 39 Gew% an vordispergierten Nanotubes. Diese Master- oder Prebatches wurden mit einem zur Folienherstellung geeigneten Basis-PP mittels eines Extruders auf den gewünschten Füllstoffgehalt verdünnt und zu einer Folie verarbeitet. Die entstandene Folie wurde knapp oberhalb ihrer Kristallisationstemperatur um den Faktor 6 monoaxial verstreckt. Ziel war die Verbesserung der Zugfestigkeit durch Orientierung der Nanotubes innerhalb der verstreckten Folie. Die Masterbatches wurden chargenweise aufgebaut, wobei die geringer konzentrierten Masterbatches (15 und 27 Gew%) durch [Imprägnierung] zugänglich waren, während der mit 39 Gew% höchstgefüllte nur noch mittels der [Chemisorb. MAO]-Methode zu realisieren war, um eine akzeptable Füllstoffdispersion und Benetzung zu gewährleisten.

In Abbildung 66 a-c sind SEM-Aufnahmen einzelner Chargen unterschiedlichster CNT-Konzentration einander gegenübergestellt. Für die Übersichten wurden jeweils Vergrößerungen von 20 000x verwendet, für die Detailausschnitte 100 000x. Ausschnitt a zeigt ein Composite mit 20 Gew% CNT. Die Dispersionsqualität ist sehr gut, die Nanotubes sind mit Polymer benetzt, was für eine gute Adhäsion zwischen PP und Füllstoffoberfläche spricht. Es lagen nur wenige und sehr kleine Agglomerate (Markierungen) vor. Die CNT-Agglomerate ihrerseits sind fast vollständig mit Polymer durchdrungen und entsprechend "gelockert", so dass sie bei der Weiterverarbeitung, z. B. im Extruder, vollständig zu separierten Tubes werden sollten. Abbildung 66b zeigt eine Charge mit 39 Gew% an MWCNT. Bei dem Material mit 40 Gew% liegen im Wesentlichen zwei Bereiche vor. Zum einen Gebiete mit sehr guter Separation und hoher Dispersionsqualität und zum anderen Sektionen mit großen Agglomeraten. Im Vergleich zur vorhergehenden Probe finden sich einige wenige Nanotube-Konglomerate, die nicht vollständig von Polymer durchdrungenen sind. Dies kann, wenn die Agglomerate zu dicht oder zu groß sind und somit die mechanische Einwirkung während des Extrudierens des Masterbatches überstehen, in einem endgültigen Produkt eine Schwachstelle darstellen. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der 60 Gew% CNT enthaltenen Charge (c) ergab gegenüber der Probe mit 40 Gew% eine starke Zunahme unbenetzten MWCNT Agglomeraten.



Abbildung 66: SEM Aufnahmen zum Vergleich der Morphologie von unterschiedlich hoch gefüllten PP/CNT Masterbatches.

20 Gew% CNT-Gehalt: Sehr gute Dispersionsqualität, Nanotubes sind mit Polymer benetzt, wenige (von Polymer durchdrungene, d.h. aufgelockerte) Agglomerate (siehe Detailausschnitt)

40 Gew% CNT-Gehalt: Es liegen sowohl Bereiche mit sehr guter Dispersionsqualität vor, daneben existieren aber auch Sektionen mit großen Agglomeraten, die meisten Agglomerate sind wenigstens partiell von PP durchdrungen

60 Gew% CNT-Gehalt: Material besteht quasi aus einem großen, partiell von Polymer durchdrungenem Agglomerat, viele feste Bereiche sind zu sehen, eine Verarbeitung dieses Materials mittels Extrudierung ist nicht möglich

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Dispersionsqualität, wie zu erwarten war, umgekehrt proportional zum Füllstoffgehalt verhielt und dass in Konzentraten mit deutlich mehr als 40 Gew% keine ausreichende CNT-Vordispergierung mehr gewährleistet ist. Gleichzeitig bestand der Anspruch möglichst hochgefüllte Systeme als Masterbatches einzusetzen. Zum einen, um einen möglichst hohen Anteil des für die spezifische Anwendung geeigneten Basispolymers im Endprodukt sicherzustellen. Und zu Anderen wegen der Kosteneffizienz. Aus diesen Forderungen ergaben sich Masterbatches mit 15, 27 und 39 Gew% CNT-Gehalt. Während der Prozessierung wurden alle Masterbatches mit einem kommerziell erhältlichen PP (Clyrell RC 514L) gemischt und so zu Nanocomposites mit CNT-Gehalten von 0.1, 0.3, 0.5 und 1.0 Gew% verdünnt.

Obwohl die SEM-Aufnahmen des Konzentrats mit 40 Gew% auf eine akzeptable Vordisperdierung und Separation der Nanotubes deutete, konnte dieses Material trotz mehrmaliger Durchläufe im Extruder nicht homogen mit dem anderen PP gemischt werden, was in inhomogenen Folien resultierte. Insgesamt erwies sich der Prebatch mit 15 Gew% CNT-Gehalt als vielversprechenster Aspirant. Das auf den gewünschten FG verdünnte Composite wurde durch eine Schlitzdüse zu einer Folie gezogen, welche dann bei 120°C monoaxial um den Faktor 6 verstreckt wurde.

Die resultierenden Folien wiesen - je nach Dispersionsqualität im verwendeten Prebatch unterschiedliche Qualitäten auf. Folien, welche auf besonders hoch gefüllten Prebatches basierten, zeigten zahlreiche Agglomerate, deren Durchmesser zum Teil größer als die Foliendicke war, was wiederum zu strukturellen Schwachpunkten in der verstreckten Folie und entsprechend schlechten Zugfestigkeiten führte. Optimale Ergebnisse wurden dagegen mit dem 15 Gew% CNT enthaltenen Prebatch, bzw. mit der daraus hergestellten Folie mit 0.1 Gew% erhalten.

Hier lagen die Nanotubes sehr homogen verteilt, vollständig separiert voneinander und wahrscheinlich in Streckrichtung orientiert vor. Die bereits mehrmals thematisierte gute Matrixanhaftung sowie die gute Lastübertragung führten dazu, dass die Einmischung von nur 0.1 Gew% CNT genügte, um die Zugfestigkeit gegenüber einer ungefüllten Folie um 40 % zu steigern.

Dieses hervorragende Ergebnis zeigt abermals die Leistungsfähigkeit der in situ Polymerisation als Methode zur Synthese von Nanocomposites.

Zum Vergleich sei ein PP/CNT Nanocomposite (FG = 0.6 Gew%), welches mittels Schmelzcompoundierung und anschließendem (dynamisch verdichteten) Spritzguss hergestellt wurde, aufgeführt. Die Zugfestigkeit steigerte sich trotz des sechsfach höheren CNT-Gehalts nur um ca. 15 % gegenüber dem reinen Polypropen<sup>[192]</sup>.

### 5.9.7 Avrami-Analyse von PP/MWCNT Nanocomposites

Die von Avrami et al. entwickelte Theorie ermöglicht es aus isothermen DSC-Messungen vielfältige Informationen über Kinetik und Kristallwachstum zu erhalten<sup>[193,194,195,196]</sup>. Die

Avrami-Gleichung besitzt ihre Gültigkeit vor allem für Anfangsstadien der Kristallisation und kleine Kristallinitäten.

 $1 - X_c = e^{-Kt^n}$ 

### **Gleichung 2: Avrami-Gleichung**

Die Entwicklung der kristallinen Phase  $(X_c)$  mit der Zeit kann durch die Kristallisationsgeschwindigkeitskontante (K) beschrieben werden. Je größer der Wert von K ist, desto schneller kristallisiert das Polymer. Der Avrami-Exponent (n) beschreibt die Dimensionalität des Kristallitwachstums.

Beide Parameter können durch isotherme DSC-Messungen erhalten werden. Dazu muss die experimentell ermittelte Enthalpiekurve partiell integriert werden, was beispielhaft in Abbildung 66 gezeigt ist. Das ist nur dann möglich, wenn das Polymer bei der eingestellten Temperatur kristallisiert, die Kristallisation im beobachteten Zeitintervall abgeschlossen, d. h. die (exotherme) Enthalpiekurve auf die Basislinie zurückgekehrt, und die Kristallinität zu jeder Zeit t proportional zum Integral der Enthalpie ist.



Abbildung 67: Partiell integrierte Enthalpiekurve zur Avrami-Auswertung

Das Verhältnis der partiellen Integrationen zum Gesamtintegral ergibt die relative Kristallinität zum jeweiligen Zeitpunkt. Wird diese in einer doppelt logarithmierten Form der

Avrami-Gleichung gegen die Zeit aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Gleichung 3).

 $\ln[-\ln(1-X_c)] = \ln K + n \cdot \ln t$ 

### **Gleichung 3: Avrami-Plot**

Der Wert der Kristallisationsgeschwindigkeitskontante (K) ergibt sich aus der entlogarithmierten Form des y-Achsenabschnitts. Die Steigung der Geraden gibt Auskunft über das Kristallisationsverhalten, entspricht also dem Avrami-Exponenten (n).

Der Avrami-Exponent kann Werte zwischen eins und vier annehmen. Jede Zahl steht für einen anderen Nucleierungs- und Wachtumsmechanismus. Die originale Theorie sagt für n nur ganze Zahlen (n = 1, 2, 3, 4) voraus. Die Wachstumsmechanismen entsprechen dann denen in Tabelle 5. Reale Datensätze führen jedoch oft zu reellen Zahlen, dies ist meistens darauf zurückzuführen, dass die Onset-Temperatur nicht korrekt gewählt wurde<sup>[197]</sup>.

AVRAMI-EXPONENT (n)	NUCLEIERUNGS- UND WACHSTUMSMECHANISMUS
3 + 1 = 4	Sphärisches Wachstum + zufällige Keimbildung
3 + 0 = 3	Sphärisches Wachstum + unverzögerte (sofortige) Keimbildung
2 + 1 = 3	Scheibenförmiges Wachstum + zufällige Keimbildung
2 + 0 = 2	Scheibenförmiges Wachstum + unverzögerte (sofortige) Keimbildung
1 + 1 = 2	Stabförmiges Wachstum + zufällige Keimbildung
1 + 0 = 1	Stabförmiges Wachstum + unverzögerte (sofortige) Keimbildung

 Tabelle 5: Wachstumsmechanismen und Keimbildungseffekte

Abbildung 68 zeigt die, durch Avrami-Analysen ermittelten, Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten verschieden gefüllter HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposites. Der Auswertung lagen isotherme DSC-Experimenten bei 130, 133 und 135°C zu Grunde.

Reines HMWiPP kristallisierte bei den Temperaturen noch nicht, weshalb K hierfür einen Wert von null annehmen würde. Bei allen gezeigten Temperaturen war der Nucleierungseffekt der Nanotubes erkennbar. Zum Beispiel bewirkte ein Füllstoffgehalt von nur 0.2 Gew%, dass das entsprechende Composite überhaupt bei 130°C kristallisierte. Höhere Füllstoffanteile führten zu stark gesteigerten Kristallisationsgeschwindigkeiten. Ferner kann Abbildung 67 entnommen werden, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit bei konstantem

FG mit steigender Temperatur fällt. Ein HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO] Nanocomposite mit 1 Gew% CNT-Gehalt kristallisiert bei 130°C ca. sechsmal schneller, als bei 133°C. Bei 135°C verlief die Kristallisation bereits so langsam, dass keine verlässlichen Daten mehr vorlagen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einem Großteil an Literatur bezüglich des Einflusses von Nanopartikeln auf die Kristallisationsgeschwindigkeit<sup>[118,197,198]</sup>. Einige Autoren fanden allerdings auch Maxima für K<sup>[100]</sup> oder, wie im Falle von Octadecylamin modifizierten PP/SWCNT Nanocomposites, keine Beeinflussung von K<sup>[142]</sup>.



Abbildung 68: Kristallisationsgeschwindigkeitskostante in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt sowie der (isothermen) Kristallisationstemperatur. (Fehlende Daten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Datensätze auf die angegebenen Gew% interpoliert)

Die Veränderung des Avrami-Exponenten (n) in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt sowie von der Temperatur ist in Abbildung 69 zu sehen. Die Werte von n weisen auf eine leichte Veränderung der Dimensionalität des Kristallitwachstums bzw. des Nucleierungsmechanismus hin. Dieser Effekt wird in der Literatur ebenfalls kontrovers diskutiert<sup>[100,118,198]</sup>. In dieser Arbeit führten sowohl höhere Temperaturen, als auch höhere Füllstoffgehalte zu höherdimensionalem Kristallitwachstum. Sandler et.al. berichteten dagegen von einer Reduzierung des Avrami-Exponenten bei Zugabe von MWCNT zu iPP<sup>[196]</sup>.

Für ein iPP/MWCNT [Impr.] Nanocomposite mit 0.5 Gew% CNT-Gehalt wurde der Avrami-Parameter auf  $n_{133^{\circ}C} = 2.40$  berechnet. Ein Material der gleichen Reihe, aber mit einem FG von 3 Gew% zeigte einen Wert von  $n_{133^{\circ}C} = 2.81$ . Darüber hinaus zeigte zum Beispiel ein iPP/MWCNT [Impr.] Nanocomposite mit 1.0 Gew% CNT-Gehalt folgende Temperaturabhängigkeit:  $n_{1.0Gew\%} = 2.28$  (@130°C),  $n_{1.0Gew\%} = 2.42$  (@133°C) und  $n_{1.0Gew\%} = 2.56$  (@135°C). Insgesamt ergab die Analyse des Avrami Parameters in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und der Kristallisationstemperatur eine Veränderung der Nucleierung von scheibenförmigem Wachstum mit unverzögerter Keimbildung hin zu zufälliger Keimbildung oder von stabförmigem Wachstum zu einem scheibenförmigen Wachstum (+ zufällige Keimbildung).



Abbildung 69: Einfluss des CNT-Gehalts und der isothermen Kristallisationstemperatur auf den Avrami Parameter und damit auf die Dimensionalität des Kristallitwachstums sowie des Nucleierungsmechanismus. (Fehlende Daten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Datensätze auf die angegebenen Gew% interpoliert)

### 6. Ausblick

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, qualitativ hochwertige Füllstoffdispersionen und gute Matrixanhaftungen auch bei hohen CNT-Gehalten und in beliebig hochmolekularer Matrix zu erreichen, wurde erfüllt. Dies wurde durch die neu entwickelte Vorhandlungsmethode [Chemisorb. MAO], die darauf basiert, dass durch Reaktion zwischen CNT und MAO ein heterogener Cokatalysator entsteht und das Polymerwachstum direkt auf den Nanotubes stattfindet, ermöglicht. Durch diese Art der Reaktionsführung war erstmals die Synthese hochgefüllter (bis ca. 20 Gew% CNT) und hochmolekularer Nanocomposites möglich. Allerdings wurden die Materialen ab einem Füllstoffgehalt von über 10 Gew% sehr steif und spröde, was, wenn es nicht um eine Anwendung als Pre- oder Masterbatch geht, von Nachteil sein kann. In diesem Zusammenhang wäre es interessant Nanocomposites mit inhärent flexibleren Matrices zu synthetisieren, wie zum Beispiel auf Basis eines Ethen-Okten-Copolymers. Überhaupt beschränken sich derzeit die meisten Untersuchungen auf Homopolymere wie PP und PE mit moderaten Molekulargewichten. Es wäre daher aufschlussreich, insbesondere unter Verwendung der *in situ* Polymerisation, wie Nanotubes sich in Co- und Terpolymeren auswirkten.

Durch Deformationsuntersuchungen an PE/CNT Nanocomposites wurde festgestellt, dass, im Vergleich zu einem ungefüllten PE, 5 Gew% Füllstoffgehalt zu einer Verdopplung der Festigkeit führten, ohne dass eine gravierende Beeinträchtigung der Reizdehnungseigenschaften auftrat. Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob eine solche Verbesserung sogar für UHMWPE, wie es für medizinische Spezialprodukte (künstliche Gelenke etc.) verwendet wird, zu realisieren ist. Die *in situ* Polymerisation zusammen mit der [Chemisorb. MAO]-Vorbehandlungsmethode bietet hierfür die besten Voraussetzungen.

Trotz der Leistungsfähigkeit der [Chemisorb. MAO]-Vorbehandlungsmethode muss man bei Verwendung von endkappenmodifzierten oxidierte CNT in Punkto Aktivität einige Einschränkungen in Kauf nehmen. Die Aktivität solcher Systeme sinkt aufgrund eines nichtoptimalen Zr/Al-Verhältnisses stark ab. Dieses Problem konnte durch eine entsprechende Funktionalisierung der gesamten CNT-Außenwand gelöst werden, aber die Resultierenden Nanocomposites zeigten ein vergleichsweise geringes Nucleierungsvermögen. Auch wenn SEM Untersuchungen keinen Hinweis auf eine inhomogene CNT-Dispersion lieferten, so sollten dennoch von diesen Materialen rheologische und mechanische Analysen vorgenommen werden, um eine schlechte Dispersionsqualität als Grund für die geringe Verbesserung der thermischen Eigenschaften ausschließen zu können. In Zusammenarbeit mit der TESA AG wurden 0.5 und 1.0 Gew% haltige monoaxialverstreckte Folien hergestellt und untersucht. Hier wären noch höhere CNT-Gehalte in der Folie, evt. oberhalb der Perkolationsschwelle, sinnvoll.

### 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Chemikalien

### 7.1.1 Inertgas

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad  $\geq$  99.996 % verwendet, welches mittels einer Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt wurde.

### 7.1.2 Monomere

Das verwendete Propen (Firma Gerling, Holz & Co.) sowie das Ethen (Linde) besitzen Reinheiten von  $\geq$  95 %. Sie wurden vor dem Einbringen in den Reaktor durch zwei Reinigungskolonnen geleitet, um Sauerstoff- und Schwefelspuren zu beseitigen.

Die beiden Säulen haben eine Dimension von 5 <sup>·</sup> 200 cm, einen Betriebsdruck von 8.5 bar, eine Betriebstemperatur von 25°C und gewährleisten einen Volumenstrom von ca. 10 L min<sup>-1</sup>. Die erste Säule ist mit Cu-Katalysator (BASF R3-11) und die zweite mit Molekularsieb (10 Å) gefüllt.

### 7.1.3 Lösungsmittel: Toluol

Für die Polymerisationen, sowie zum Ansetzen von Katalysator- und Cokatalysatorstammlösungen wurde Toluol der Firma Riedel-de-Haën mit einem Reinheitsgrad  $\geq$  99,5 % verwendet. Es wurde mehrere Tage über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, entgast und anschließend über Molekularsieb (4 Å) und Cu-Katalysator (BASF R3-11) getrocknet.

### 7.1.4 Füllstoff: Kohlenstoff Nanoröhren

In der vorliegenden Arbeit wurden DWCNT, MWCNT sowie oxidierte MWCNT verwendet. Die gereinigten (purified) Nanotubes hatten eine vom Hersteller (Nanocyl S. A., Belgien) garantierte Reinheit von  $\geq$  95 %. Herstellungsprozess: CVD-Verfahren. Ihr Durchmesser betrug 15 – 25 nm. Die Länge wurde mit bis zu 50  $\mu$ m angegeben. Die oxidierten MWCNT weisen darüber hinaus  $\leq$  4 % Hydroxyl- und Carboxylfunktionen auf.

### 7.1.5 Metallocenkatalysator

Die Metallocene rac-Dimethylsilyl-bis-(2-methylindenyl)-Zirkoniumdichlorid (1) und *rac*-Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-Zirkoniumdichlorid (2) wurden von der Firma Boulder Scientific Company bezogen. Zur Polymerisation wurde von 1 eine  $1 \cdot 10^{-3}$  und von 2 eine  $5 \cdot 10^{-4}$  molare toluolische Stammlösungen eingesetzt. Das für die PE Polymerisation verwendete Metallocen Di(paramethylphenyl)-methyl(cyclopentadienyl(2,7-bis-tert-butylfluorenyl)) Zirkoniumdi-chlorid (3) wurde in der Arbeitsgruppe synthetisiert und als  $4 \cdot 10^{-4}$  molare toluolische Stammlösungen eingesetzt. Alle Stammlösungen wurden bei -15 °C gelagert.

### 7.1.6 Cokatalysator: Methylaluminoxan (MAO)

Es wurde stabilisierte 10 %ige Methylaluminoxan-Lösung der Firma Witco verwendet. Vor Benutzung wurden Toluol und TMA von dem MAO abkondensiert. Der resultierende Feststoff wurde als toluolische Lösung mit einer Konzentration von 100 g/L eingesetzt.

### 7.1.7 Scavenger: Triisobutylaluminium (TIBA)

Es wurde TIBA der Firma Aldrich verwendet. Eingesetzt wurde der Scavanger als toluolische Lösung mit c = 1.0 mol/L.

### 7.1.8 Quenchlösung

Die verwendete Quenchlösung wurde aus 200 ml HCl (37%), 425 ml Ethanol und 1450 ml demineralisiertem Wasser hergestellt.

### 7.2 Polymerisationen

Die Arbeitsanweisungen entsprachen, wenn nicht explizit anders im Text vermerkt, den hier folgenden allgemeinen Arbeitsvorschriften. Alle Arbeitsschritte die Zirkonocen, MAO oder beinhalteten wurden unter strikten Schlenkbedingungen durchgeführt.

### 7.2.1 Versuchsapparatur

Die Homopolymerisationen sowie Nanocomposites wurden halbkontinuierlich in einem 1 L Borsilikatglasautoklaven der Firme Büchi (BEP 280) durchgeführt (Abbildung 70). Der doppelwandige Glasreaktor (1) lässt sich durch Stahlverschraubungen gasdicht mit der Deckelplatte verschrauben und ermöglicht so einen Druck von bis zu 6 bar. Durch einen Impeller-Rührer (2), der über eine Büchi bmp 300 Magnetkupplung (4) indirekt mit 350 U<sup>-</sup>min<sup>-1</sup> vom Rührmotor (5) angetrieben wird, erfolgt die Durchmischung der Reaktionslösung. Die isotherme Reaktionsführung wird durch den Einsatz eines Lauda E 200-Thermostaten (7) gewährleistet, der sowohl die Deckelplatte als auch den Reaktor mit  $\pm 0.1$ °C temperiert. Durch die in die Reaktionslösung reichende Thermometerhülse (3) lässt sich mit Hilfe eines Thermoelementes die Temperaturführung verfolgen. Der Druck wird zum einen lokal über ein Manometer (14) und erfasst. Temperatur und Druck werden online an einen PC übertragen. Der Monomerdruck wird mit einem Feindruckminderer (21) eingestellt, dessen Speisung über eine zentrale Hausversorgung erfolgt. Durch einen Brooks 5850 TR Mass Flow-Controller (15) lassen sich sowohl die Sättigung der Reaktionslösung mit dem Monomer vor der Reaktion als auch der Monomerverbrauch während der Reaktion erfassen und bilanzieren. Dieser Parameter wird ebenfalls über den Datenlogger aufgenommen, so dass sich am PC mit Hilfe einer selbstgeschriebenen Software (PolyControl) das jeweilig geflossene Monomervolumen, der Monomerumsatz und die Masse des synthetisierten Polymers online verfolgen lassen. Die CNT-MAO-Katalysator-Suspensionen wurden über eine Hochdruckschleuse (V = 40 mL) (9) in den Reaktorraum eingeschossen.



Abbildung 70: Schematischer Aufbau der Polymerisationsapparatur.

### 7.2.2 Dispersion der CNT

Grundsätzlich wurde, unabhängig vom CNT-Typ oder der Funktionalisierung, die eingewogene Menge an CNT in ein Schlenkgefäß überführt, welches dann zweimal mehrere Minuten lang mit einem Heißluftfön unter vermindertem Druck ausgeheizt wurde.

Für 5 – 25 mg zu dispergierenden Füllstoffmasse wurde ein Schlenkrohr verwendet und nach dem Ausheizen 12 mL Toluol im Argongegenstrom hinzugegeben. Für 50 - 100 mg Nanotubes war ein Toluolvolumen von 40 mL nötig, größere Mengen wurden in einem 250 mL Kolben in 130 mL Toluol dispergiert.

Die CNT wurden mittels einer Sonotrode (Bandelin) ausgerüstet mit einer Kegelspitze (KE76) bei 10 %iger Amplitude (20 W) für 60 min beschallt, wobei das Schlenkgefäß durch ein Eisbad gekühlt wurde.

### 7.2.3 Vorbehandlungmethoden

#### 7.2.3.1 Imprägnierung [Impr.]

In die Suspension der frisch dispergierten Nanotubes wurden 2.0 mL einer toluolischen MAO-Lösung (c = 100g/L) im Argongegenstrom eingespritzt und anschließend für ca. 24 Stunden gerührt. Nach dieser Heterogenisierungszeit wurde die entsprechende Metallocenlösung (1, V = 0.3 mL, c =  $10^{-3}$  mol/L; 3, V = 0.3 mL, c =  $4^{-1} 10^{-4}$  mol/L) ebenfalls unter Schutzgas, hinzugegeben und die Suspension zur Katalysatorvoraktivierung für weitere zehn Minuten gerührt.

### 7.2.3.2 Polymerization Filling Technique [PFT]

In die Suspension der frisch dispergierten Nanotubes wurden 2.0 mL pro 100 mg CNT einer toluolischen MAO-Lösung (c = 100g/L) im Argongegenstrom eingespritzt. Danach wurde das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert, anschließend die CNT mit dem adsorbierten MAO wieder in Toluol aufgeschlämmt, mit Katalysatorlösung versetzt (1, V = 0.3 mL, c =  $10^{-3}$  mol/L) und für 10 min, zwecks Voraktivierung, gerührt.

### 7.2.3.3 Heterogenisiertes MAO [Chemisorb. MAO]

Die oxidierten MWCNT sowie die seitenwandmodifizierten DW- und MWCNT wurden analog zur Methode [Impr.] 24 Stunden mit MAO Lösung gerührt. Danach wurden die CNT über einer D4-Filterfritte filtriert, mehrmals mit heißem Toluol gewaschen und erneut mittels Ultraschall dispergiert. Danach wurde die Suspension mit der entsprechenden Metallocen-Lösung versetzt (**2**: V = 0.3 mL,  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/L; **3**: V = 0.5 mL,  $c = 4 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und für 10 min gerührt.

### 7.2.4 Durchführung Suspensionspolymerisation

Zuerst erfolgte eine Druck- und Dichtigkeitsprüfung derart, dass ein auf den Reaktorraum gegebener Argondruck von 4 bar mehrere Minuten konstant bleiben musste. Bei erfolgreicher Prüfung wurde dann eine Stunde bei 90°C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und dabei mehrmals mit Argon gespült. Nach dem Abkühlen wurden 200 mL Toluol über eine Bürette in den Reaktorraum eingelassen und 2.0 mL einer 1 molaren TIBA-Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 2.0 bar Propen- bzw. Ethendruck mit Monomer gesättigt. Nach der Sättigung wurde die das voraktivierte Katalysatorsystem enthaltene Reaktionssuspension über eine Hochdruckschleuse in die Reaktionslösung eingespritzt und die Polymerisation somit gestartet. Sättigung und Nachdosierung des Monomers während einer laufenden Polymerisation konnten mittels eines Massflow-Contollers gesteuert werden. Alle Polymerisationen wurden bei einer konstanten Temperatur von 30°C durchgeführt.

Beendet wurden die Polymerisationen durch Hydrolyse des Metallocens, was durch einbringen von ca. 5 mL Ethanol erreicht wurde, zudem wurde das Monomergas in den Abzug entlassen.

Die Reaktionssuspension mit dem gequollenen Polymer wurde dann über Nacht mit 200 mL Quenchlösung gerührt, abfiltriert, mit einem Wasser/Ethanol-Gemisch neutral gewaschen, vorgetrocknet und schließlich bis zur Gewichtskonstanz bei 50°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 7.3 Seitenwandmodifizierungsreaktionen

# 7.3.1 <u>CNT-Ph-NO<sub>2</sub></u> durch $Ad_R$ mit Radikalen aus Reduktion von Diazoniumsalzen

Es wurden 300 mg DWCNT bzw MWCNT in 250 mL demineralisiertem Wasser suspendiert und mittels Ultraschall (Sonotrode; Energieeintrag 20 W) für eine Stunde dispergiert. Dann wurden 4.67 g (20 mmol) para-Nitrobenzoldiazonium Tetrafluoroborat, gelöst in 75 mL Acetonitril, langsam und unter Rühren hinzugetropft. Die Reaktionssuspension wurde für 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei alle zwei Tage weitere 0.5 g para-Nitrobenzoldiazonium Tetrafluoroborat, gelöst in 10 mL Acetonitril, hinzugetropft wurden. Zur Reinigung der funktionalisierten Nanotubes wurde die Suspension über eine D4 Filterfritte filtriert und mit einem Wasser/Aceton Gemisch (anfangs 1:1, dann 1:4) gewaschen. Um die funktionalisierten Nanotubes zu isolieren wurden sie in bidestilliertem Wasser ultraschallforciert dispergiert. Die wässrige Suspension wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an einer Lyophille gefriergetrocknet.

#### **Charakterisierung:**

IR (CNT in KBr-Pellet):  $1520 \text{ cm}^{-1}$  –NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung;  $1350 \text{ cm}^{-1}$  –NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung;  $850 \text{ cm}^{-1}$  =C–H -Deformationsschwingung.

# 7.3.2 <u>DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub></u> durch Ad<sub>R</sub> mit Radikalen aus Reduktion von *in situ* generierten Diazoniumsalzen

300 mg DWCNT wurden in 250 mL ortho-Dichlorbenzol mittels Ultraschall (Ampl.: 10 % (20 W), Dauer: 15 min) dispergiert. Dann wurden zu der DWCNT-Suspension 13.8 g (100 mmol) Para-Aminobenzoesäure, gelöst in 180 mL Acetonitril, hinzugetropft. Anschließend wurden 20.1 mL (150 mmol) Isopentylnitrit hinzugegeben. Die Reaktionssuspension wurde zunächst bei 60°C für 15 h, dann bei 75°C für weitere sechs Tage gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Suspension über eine D4-Filterfritte filtriert und mit reichlich DMF gewaschen.

Keine vollständige Abtrennung der Nebenprodukte möglich. Keine auswertbaren IR-Signale. Keine MAO-Trägerung möglich.

# 7.3.3 <u>DWCNT-Ph-COOH</u> durch $Ad_R$ mit Radikalen aus Oxidation von 4-Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid

Es wurden 300 mg CNT in 150 mL Toluol aufgenommen und 30 Minuten mittels Sonotrode (Ampl.: 10 % (20 W)) beschallt. Dann wurden 2 g (10.5 mmol) 4-Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid hinzugegeben und die Reaktionssuspension drei Tage unter Rückfluss bei 130°C gerührt, wobei über den gesamten Zeitraum hinweg Sauerstoff eingeleitet wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige 4-Carboxyphenylhydrazin Hypochlorid durch Zugabe von etwa 100 mL Ethanol hydrolysiert. Die Suspension wurde filtriert, die funktionalisierten Nanotubes mehrmals mit Ethanol gewaschen, bis das Filtrat klar wurde. Dann wurden die modifizierten CNT in Wasser suspendiert und gefriergetrocknet.

### **Charakterisierung:**

IR: keine eindeutige Bandenzuordnung möglichRaman: Steigerung der Intensität des D-Peaks gegenüber GTEM: teilweise (Defektstellen-) Funktionalisierung erkennbar

# 7.3.4 <u>DWCNT-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH</u> durch $Ad_R$ mit Radikalen aus thermische Peroxidspaltung

Es wurden 10 g (100 mmol) Bernsteinsäureanhydrid in 20 mL  $H_2O_2$  (8 %ig) aufgenommen und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine weiße gelartige Suspension erhalten wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel abfiltriert und das Bernsteinsäureperoxid, ein farbloser Feststoff, mit wenig Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 6 g (25 mmol).

Zur Funktionalisierung wurde eine Suspension aus 300 mg Nanotubes in ortho-Dichlorbenzol bei 85°C für 10 Tage gerührt und täglich mit etwa 0.7 g des hergestellten Peroxids versetzt. Zur Reinigung der funktionalisierten Nanotubes wurde die Suspension über eine D4 Filterfritte filtriert und mit einem Wasser/Aceton Gemisch (anfangs 1:1, dann 1:4) gewaschen. Um die funktionalisierten Nanotubes zu isolieren wurden sie in bidestilliertem Wasser ultraschallforciert dispergiert. Die wässrige Suspension wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an einer Lyophille gefriergetrocknet.

### **Charakterisierung:**

IR: keine Zuordnung möglichRaman: Keine Änderung des Intensitätsverhältnisses von D und G erkennbarTEM: keine Funktionalisierung erkennbar

### 7.3.5 <u>DWCNT-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH=CH<sub>2</sub></u> durch Ad<sub>R</sub> F-C-A in Lösung

Unter Schlenkbedingungen 6.4 g (48 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 80 mL Nitrobenzol vorgelegt. Dazu wurden langsam unter kräftigem Rühren und Kühlen 4 mL (42 mmol) 10-Undecenoylchlorid, gelöst in 40 mL Nitrobenzol, hinzugetropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 103 mg

DWCNT dispergiert in 30 mL Nitrobenzol (Sonotrode: 10 min, 10 % Amplitude (20 W)) schnell zur Reaktionslösung gegeben.

Die Reaktionssuspension wurde dann zunächst für 6.5 Stunden bei 180°C gerührt und abschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Das erhaltene viskose Reaktionsgemisch wurde auf 100 g Eis, versetzt mit 2 mL konz. Salzsäure, gegeben. Die nach dem Schmelzen erhaltene sehr kompakte Emulsion wurde über eine PTFE-Membran (0.45 µm) filtriert und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und viel Wasser gewaschen. Produkt enthielt trotz gründlichen Waschens viel Nebenprodukt.

IR: Nur Banden von Natriumhydrogencarbonat zu identifizieren

Raman: keine Messung möglich, durch Nebenprodukte

TEM: Keine Funktionalisierung erkennbar

## 7.3.6 MWCNT-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH=CH<sub>2</sub> durch Ad<sub>R</sub> F-C-A in Schmelze

Unter Schlenkbedingungen wurden 3.40 g (26 mmol) AlCl<sub>3</sub> und 1.54 g (26 mmol) NaCl bei  $160 - 165^{\circ}$ C geschmolzen. Dann wurden langsam, unter starkem Rühren, 2 mL 10-Undecenoylchlorid zugetropft. Zu dieser Reaktionsschmelze wurden 51 mg getrocknete MWCNT schnell zugegeben, das Reaktionsgemisch für 4.5 h bei 180°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde die Schmelze in etwa 100 mL Salzsäure aufgenommen und für drei Tage gerührt. Zur Reinigung und Isolation der Nanotubes wurde über eine PTFE-Membran (0.45 µm) filtriert und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen.

### **Charakterisierung:**

IR: Keine Produktsignale identifizierbarRaman: keine Messung möglich, durch NebenprodukteTEM: Keine Funktionalisierung erkennbar

### 7.4 Polymeranalytik

### 7.4.1 Füllstoffgehalt

Ausgehend davon, dass die gesamte eingesetzte Menge an CNT vollständig in das Polymer eingebaut wurde, bezieht sich die Füllstoffmenge immer auf die Gesamtmasse des getrockneten Composites (Gew%).

## 7.4.2<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aller Polymere wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt mit einem Bruker Ultrashield 400-Spektrometer bei 100°C aufgenommen. Die Messparameter sind in der folgenden Tabelle 6 dargestellt:

Entkopplung	BB
Messfrequenz	100.62 MHz
Anzahl der Scans	1024
Pulswinkel	60°
Relaxationszeit	5 s
Sweep-Weite:	25126 Hz

Tabelle 6: Parameter der NMR-Messungen

Zur Bereitung der Proben wurden 250 mg Polymer in ein 10 mm NMR-Röhrchen (Wilmad 513-5-PP-8) eingewogen und in 5 g Trichlorbenzol und 1.0 g TCE-d2 bei 100°C gelöst. Die chemische Verschiebung wurde auf das Signal von TCE-d2 bei 74.24 ppm bezogen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm SpecView von ACD.

### 7.4.3 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen zur Bestimmung der Schmelztemperatur  $T_m$  wurden mit einer DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium ( $T_m = 156.6^{\circ}$ C), Cyclopentan ( $T_m = -93.9^{\circ}$ C) und Wasser ( $T_m = 0.0^{\circ}$ C).

Zur Analyse wurden ca. 5.5 mg Substanz in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20°C/min im Temperaturbereich von -50°C bis 200°C vermessen. Von den durch zweimaliges Aufheizen mit dazwischenliegendem Abkühlen (-20 K/min) erhaltenen Daten wurden die des zweiten Aufheizens verwendet.

Zur Bestimmung der Kristallisationstemperaturen  $T_K$  wurden die gleichen Proben bei 200°C für fünf Minuten aufgeschmolzen und dann mit einer Abkühlrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 200°C bis 50°C vermessen.

Die Experimente zur Ermittlung der Kristallisationshalbwertzeit  $\tau_{1/2}$  fanden unter isothermen Bedingungen statt. Zunächst wurde das zu untersuchende Composite für fünf Minuten bei 200°C geschmolzen und dann schnell (Abkühlrate 40 K/min) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Proben wurden bei 128 (nur PE und PE/CNT), 130, 133, 135, 137, 139 und 140°C untersucht.

### 7.4.4 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten an einem Rasterelektronenmikroskop 1530 FE-REM der Firma Leo an der Technischen Universität Harburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schulte sowie an einem 1550 FE-REM der Firma Leo im Institut für Physikalische Chemie von JProf. C. Klinke.

Zur Untersuchung von Bruchkanten wurden 10 mg Probe für 5 min bei 200°C geschmolzen, anschließend in flüssigem Stickstoff auf ca. -180°C abgekühlt und dann zerbrochen. Pulverförmige Proben wurden direkt mit einem leitfähigen Kleber auf Kohlenstoffbasis auf den Aluminiumträgern befestigt. Proben, die weniger als 4 Gew% CNT enthielten, wurden bei Bedarf mit Leitfähigkeitssilver bestrichen und/oder mit ca. 10 nm Gold "besputtert".

Die Messspannung und der Probenabstand variierten und sind den jeweiligen Abbildungen zu entnehmen.

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde an einem JEOL JEM-1011 in Arbeitskreis Weller der Physikalischen Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

### 7.4.5 EDX-Analyse

Die EDX Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop 1550 FE-REM der Firma Leo im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller angefertigt. Die Messspannung betrug 20 kV und der Probenabstand 4.0 mm.

Proben, die kein MAO beinhalteten, wurden mit heißem bedestillierten Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck mit Heißluft getrocknet und unter vermindertem Druck zu einem Pellet gepresst (Pressdruck  $p = 10 \text{ t/cm}^2$ , Dauer t = 20 min)

Die MAO-haltigen Proben wurden zunächst unter vermindertem Druck ausgeheizt, in Toluol dispergiert, dann mit MAO (2.0 mL, c = 100 g/L) imprägniert, nach 24 h Heterogenisierungszeit filtriert, mehrmals mit heißem Toluol gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Die trockenen, imprägnierten CNT wurden dann unter Einhaltung der Schlenkbedingungen unter vermindertem Druck zu Pellets gepresst (Pressdruck p = 10 t/cm<sup>2</sup>, Dauer t = 20 min). Für die EDX-Messungen wurden zunächst zwecks Kalibrierung Standards der zu erwarteten Elemente vermessen. Für Kohlenstoff wurden bekannte Proben von Calciumcarbonat, für Sauerstoff Siliziumdioxid und für Aluminium Aluminiumoxid verwendet.

### 7.4.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Molekulargewichtsverteilung und Polydispersität wurden mittels GPC (Waters GPCV 2000 Alliance System) in TCB bei 140 °C untersucht. Das Verfahren beruht auf einer Diffusion von Polymermolekülen in Kapillar-Hohlräume eines porösen Stoffes, der in Form kleiner Kügelchen in einer Kolonne vorliegt (Styragel-Säulensatz; Partikeldurchmesser = 10  $\mu$ m; Porengrößen: 10<sup>3</sup> Å (HT3), 10<sup>4</sup> Å (HT4), and 10<sup>6</sup> Å (HT6)). Zur Ermittlung der Verteilungsfunktion lässt man eine verdünnte Lösung (6-7 mg Polymer in 7 mL TCB) der Probe durch die gefüllte Kolonne strömen. Aus einer GPC-Kolonne treten zuerst die Anteile mit hohem Molekulargewicht aus und zuletzt die Anteile mit dem geringsten. Zu erklären ist dies damit, dass die Füllkörperporen für die größten Moleküle zu klein sind, so dass sie vom Diffusionsvorgang ausgeschlossen sind und die Kolonne ohne Aufenthalt in den Füllkörpern durchwandern. Je kleiner die Moleküle dagegen sind, d. h. je mehr Poren und Kapillaren für sie zugänglich sind, desto öfter und entsprechend länger werden sie sich in den Kapillaren aufhalten.

Meistens wird das Elutionsverhalten der Makromoleküle zusätzlich durch Wechselwirkung mit der Gelphase beeinflusst. Die Detektion erfolgt aus den Daten von RI- (refraktiv index) und Visco-Detektor. Die Mark-Houwink Konstanten k und  $\alpha$  wurden automatisch bei

Verwendung beider Detektoren durch die Millenium- und EMpower-Software von Waters errechnet.

### 7.4.7 Viskosimetrie

Zur viskosimetrischen Molmassenbestimmung wurde ein Ubbelohde Viskosimeter verwendet, welches mit einer Kappilare des Typs 0a,  $K = 0.005 \text{ mm}^2/\text{s}^2$  ausgerüstet war. Vermessen wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von ca. 1 mg/ml in Decahydronaphthalin bei 135°C. Die Lösungen der Nanocomposites wurden vor der Messung filtriert.

### 7.4.8 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die seitenwandmodifizierten CNT-Proben wurden im Hochvakuum ausgeheizt und getrocknet. Die Analyse im nIR erfolgte an einem Bruker IR-Spektrometer Equinox55 im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller. Die CNT-Proben wurden in Form von sehr verdünnten KBr-Presslingen vermessen, um eine ausreichende Transmission zu gewährleisten.

### 7.4.9 Raman-Spektroskopie

Die seitenwandmodifizierten CNT-Proben wurden zunächst getrocknet und anschließend in einem Jobin-Yvon Micro-Raman System U1000, das mit einem Spectra-Physics Ar-Ionen Laser Stabilite 2016 ( $\lambda = 514$  nm) bei einer Laserleistung von 10 mW vermessen. Durchgeführt wurden die Raman-Messungen von JProf C. Klinke im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg.

### 7.4.10 Rheologie

Das pulverförmige Ausgangsmaterial wurde mit einem Stabilisator der Firma Ciba (Irganox 1010 und Irgafos 168) versetzt. Anschließend wurde mittels einer Schmelzepresse bei 190°C und einem Druck von ca. 200 bar zylindrische Plättchen mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 1 mm hergestellt. Diese Proben wurden dann für die

rheologischen Untersuchungen eingesetzt. Verwendet wurde hierfür ein schubspannunggesteuertes Rheometer CSM50 der Firma Bohlin (heute Malvern Instruments) mit einer Platte-Platte Geometrie. Die Versuchstemperatur betrug für alle Untersuchungen 180°C. Nach dem Einbau der Probe wurde vor Testbeginn zehn Minuten zur Relaxation der Spannungen und Einstellung des Temperaturgleichgewichts in der Probe gewartet. Die dynamischmechanischen Messungen wurden bei einer konstanten Spannung von 100 Pa, welche im linear viskoelastischen Bereich liegt, durchgeführt. Es wurde ein Messfrequenzbereich f von 0.01 Hz bis 10 Hz überstrichen, was einem Kreisfrequenzbereich  $\omega$  von 0.063 bis 62.83 rad/s entspricht.

Die Kriecherholversuche wurden bei einer konstanten Schubspannung  $\tau_0$  von 50 Pa durchgeführt. Die Kriech- und Erholzeiten betrugen jeweils 4000 s.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeiten an iPP/DWCNT Nanocomposites wurde mit dem gleichen (modifizierten) Gerät gemessen. Die Messanordnung, d. h. Rotor und untere Platte sind durch eine PEEK-Folie elektronisch vom Rest des Gerätes getrennt. Die elektrische Leitfähigkeit wird über ein pico-Amperemeter wie im folgenden Schemata abgegriffen.



Abbildung 71: Schematischer Aufbau des modifizierten Rheometers.

# 7.4.11 Dynamisch Mechanische Analyse (DMA) und Thermomechanische Analyse (TMA)

Das Probenmaterial wurde in Zugprüfformen gefüllt und mittels einer Heizpresse zunächst kalt verdichtet. Dies wurde so lange wiederholt, bis eine Masse von ca. 1 g erreicht war. Das vorverdichtete Material wurde in der Presse drucklos auf  $245^{\circ}$ C erhitzt, kurz mittels eines Stempels in Form gepresst (p = 10 t) abgekühlt und abschließend entformt. Die Mittelstücke der Zugprüfstäbe wurden zuerst für DMA-Untersuchungen benutzt und im Anschluss wurden die Reststücke für die TMA-Analysen verwendet.

### 7.4.12 Deformationsuntersuchungen an PE/ox. MWCNT Nanocomposites

Von allen Materialien wurden zunächst in einer Heizpresse (T = 190 °C) ca. 0.45 mm dicke Platten gepresst, von denen ausgehend sind mittels einer speziellen Pressform dann Miniaturprüfkörper gepresst worden. Die jeweilige Dicke d<sub>0</sub> der Prüfkörper wurde mit Mikrometerschraube ausgemessen (zwischen 0.245 mm und 0.280 mm). Die Ausgangsbreite b<sub>0</sub> ist jeweils 1 mm. Auf den gleichförmigen Mittelteil der Prüfkörper wurde dann ein Gitter (10 · 10 µm Dots) über einen Bereich von  $l_0 = 160 µm$  aufgedampft, dessen Verstreckung unter Zugbelastung gemessen wurde (Abbildung 72a-c). Der Geräteaufbau entspricht dem in (72d) gezeigten Bild. Es handelt sich um einen Eigenbau des AK Michler (Universität Halle). Das Zugmodul stammt von der Firma Kammrath und Weiss, die zwei Lichtmikroskope von Leica.



Abbildung 72: a) unverstreckter Minaturprüfkörper mit aufgedampften Gitter; b,c) Verstreckung unter Zugbelastung; d) Versuchsaufbau (Pfeil markiert die Position des Probenkörpers)

### 7.4.13 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Für die Überprüfung der elektrischen Leitfähigkeit der PE/ox. MWCNT wurden aus den jeweiligen Nanocomposites Platten gepresst und aus diesen Scheiben mit einem Durchmesser von 8 mm ausgestanzt. Der Durchgangswiderstand in Richtung der Scheibendicke wurde gemessen. Für die hochohmigen Bereiche wurde ein Terraohmmeter mit einer Prüfspannung von 85 V benutzt. Die Messwerte für reines PE und niedrig gefüllte (1.0 und 1.6 Gew%) Nanocomposites lagen im Grenzbereich der Messmöglichkeiten, im Perkolationsbereich war die Messgenauigkeit jedoch ausreichend gut. Für die Widerstandsmessung an den Proben mit 10 CNT und 18.4 Gew% CNT wurde eine Wheatstonemessbrücke mit einer Prüfspannung von 4.5 V benutzt.

# 8. Sicherheitsdaten und Entsorgung

Die Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Sicherheitsdaten

Chemikalien	Einstufung	R-Satz	S-Satz
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	16-36/37
AlCl <sub>3</sub>	С	34	7/8-28.1-45
Aminobenzoesäure	-	-	22
Bernsteinsäureanhydrid	Xi	36/37	25
4-Carboxyphenylhydrazin	Xi	36/37/38	26-36
Hypochlorid			
CNT	Т	48/23-36/38	22-29-36/37/39
o-Dichlorbenzol	Xn, N	22-36/37/38-50/53	23.2-60-61
Ethanol	F	11	(2)-7-16
Ethen	$\mathbf{F}^+$	12	(9)-12-16-33
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	С	34	3-26-36/37/39-45
konz. HCl	С	34-37	26-36/37/39-45
Isopentylnitrit	F, Xn	11-20/22	16-24-46
Isopropanol	F	11	7-16
Kaliumhydroxid	С	35	2-26-37/39-45
Methylaluminoxan (MAO)	F, C, Xn	14/15-17-35	16-23-30-36-43
Natriumdodecylsulfat (SDS)	F, Xn	11-21/22-36/37/38	26-36/37
Nitrobenzol	T, N	223/24/25-40-	28.3-36/37-45-61
		48/23/24-51/53-62	
p-Nitrobenzoldiazonium	Xn	20/21/22-36/37/38	22-24/25-36/39
Tetrafluoroborat			
1-Propen	F	13	9-16-33
Salpetersäure	С	35	23.2-26-36/37/39-45
Salzsäure, >25 %	С	34-37	2-26
Schwefelsäure	С	35	26-30-45
TCE-d2	T+	26/27-51/53	38-45-61
THF	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33

Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33
1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)	Xn,N	22-36/37/38-51/53	26-61
Triisobutylaluminium (TIBA)	F,C	11-14-17-34-48/20	16-26-36/37/39-43-45
10-Undecenoylchlorid	С	34-37	26-36/37/39-45

Die verwendeten Gefahrstoffe wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung [*Gefahrstoffverordnung und Chemikaliengesetz, Anhang I-IV, MAK-Werte Liste etc., Technische Regeln für Gefahrstoffe*, Verlagsgesellschaft Weinheim, mbH, **1991**.] entsorgt.

Nach der Trennung in halogenhaltig, halogenfrei und wässrig schwermetallhaltig wurden die verwendeten Lösungsmittel in die vorgesehenen Sammelbehälter überführt.

Die Entsorgung von MAO und TIBA und dessen Lösungen erfolgte nach Verdünnen mit Toluol unter Argonatmosphäre durch vorsichtiges Hydrolysieren zuerst mit 2-Propanol, Ethanol und nachfolgend mit Wasser. Nach dem Ansäuern mit wässriger Salzsäure wurden die beiden Phasen getrennt und Lösungen wie oben beschrieben in die Sammelbehälter gegeben.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden nach dem Trocknen in den dafür vorgesehenen Behältern gesammelt.

### 9. Literaturverzeichnis

- [1] http://www.vke.de/de/markt/kunststoffglobal/index.php?PHPSESSID=be141a4169b302e4 9a4953bb66a6efb4
- [2] Mertinkat J., Kirsten A., Predel M., Kaminsky, W., Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process, *J. Analyt. Appl. Pyrolysis* 1999, 49(1), 87-95.
- [3] Kaminsky W., Predel M., Sadiki A., Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed, *Polym. Degrad. Stability* **2004**, 85, (3), 1045-1050.
- [4] Freudenstein M., Trendbericht PE-HD, Kunststoffe 2007, 10, 54 58.
- [5] Mantel R., Trendbericht PP, Kunststoffe 2007, 10, 64 68.
- [6] Ziegler K., Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe, *Angew. Chem.* **1952**, 64 (12), 323-329.
- [7] Ziegler K., Breil H., Matin H., Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547.
- [8] Ziegler K., Folgen und Werdegang einer Erfindung Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963, *Angew. Chem.* **1964**, 76 (13), 545-553.
- [9] Natta G., J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 541.
- [10] Huggins M.L., Natta G., Desreux V., Mark H., Report on nomenclature dealing with steric regularity in high polymers, *J. Polymer Sci.* **1962**, *56*, 153-161.
- [11] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G., Moraglio G., Crystalline high polymers of α-olefins, *Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [12] Natta G., Corradini P., The structure of crystalline 1,2-polybutadiene and of other "syndyotactic polymers", *J. Polymer Sci.* **1956**, *20*, 251-266.
- [13] P. Corradini, The discovery of isotactic polypropylene and its impact on pure and applied science, *J. Polymer Sci. A* **2004**, 42, 391-395.
- [14] Resconi L., Polypropylene Handbook, E. Moor Ed., Carl Hansa Verlag: München, Vienna, New York, **1996**.
- [15] Breslow D.S., Newburg N.R., Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride-alkylaluminum complexes as soluble catalysts for the polymerization of ethylene , *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 81-86.
- [16] Natta G., Pasquon I., Zambelli A., Stereospecific catalysts for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 1488.

- [17] Wild F.R.W.P., Zsolnai L., Huttner G., Brintzinger H.H., ansa-Metallocene Derivatives: IV. Synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232 (3), 233-247.
- [18] Wild F.R.W.P., Wasiucionek M., Huttner G., Brintzinger H.H., ansa-Metallocene derivatives : VII. Synthesis and crystal structure of a chiral ansa-zirconocene derivative with ethylene-bridged tetrahydroindenyl ligands, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288 (1), 63-67.
- [19] Andresen A., Cordes H.G., Herwig J., Kaminsky W., Merck A., Mottweiler R., Pein J., Sinn H., Vollmer H.-J., Extrem verzerrte Bindungswinkel bei Organozirconium-Verbindungen, die gegen Ethylen aktiv sind, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688-689; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **1976**, 15, 630-632.
- [20] Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R., Living polymers" with Ziegler catalysts of high productivity, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396-402.
- [21] Brintzinger H.H., Kaminsky W., Küpler K., Wild F.R.W.P., Polymerisation von Propen und Buten mit einem chiralen Zirconocen und Methylaluminoxan als Cokatalysator, *Angew*. *Chem.* **1985**, 97, 507-508.
- [22] Sinn H.J., Kaminsky W., Vollmer H.J., Woldt R. (Universität Hamburg, BASF AG)DE-Patent 3007725, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 187927].
- [23] Spaleck W., Kueber F., Winter A., Rohrmann J., Bachmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F., The influence of aromatic substituents on the polymerization behaviour of bridged zirconocene catalysts, *Organometallics* **1994**, 13 (3), 954-963.
- [24] Brintzinger H.-H., Fischer D., Mülhaupt R., Rieger B., Waymouth R., Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255-1283.
- [25] Cossee P., On the reaction mechanism of the ethylene polymerization with heterogeneous ziegler-natta catalysts, Tetrahedron Lett. **1960**, 17 (38), 12–16.
- [26] Cossee P., The formation of isotactic polypropylene under the influence of ziegler-natta catalysts, Tetrahedron Lett. **1960**, 17 (38), 17–21.
- [27] Bochmann M., Nachr. Chem. Techn. Lab., 41, 1993, 1220.
- [28 Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F., Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253-1345.
- [29] Endo, M.; PhD thesis, Nagoya University, Japan, (1978).
- [30] Kroto H.W., Heath R.J., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature* **1985**, 318, 162-163.

- [31] Bhushan B., *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 41, **2004**
- [32] Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature 1991, 354 (6348), 56-58.
- [33] Wang N., Tang Z.K., Li G.D., Chen J.S., Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays, *Nature* **2000**, 408, 50-51.
- [34] Tersoff J., Ruoff R.S., Structural properties of a carbon-nanotube crystal, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 676-679.
- [35] Li L.J., Nicholas R.J., Deacon R.S., Shields P.A., Chirality assignment of single-walled carbon nanotubes with strain, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93(15), 156104-1-156104-4.
- [36] Ajayan P.M., Nanotubes from carbon, Chem. Rev. 1999, 99, 1787-1799.
- [37] Charlier J.-C., Defects in carbon nanotubes, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 1063-1069.
- [38] Xie S.S., Chang B.H., Li W.Z., Pan Z.W., Sun L.F., Mao J.M., Chen X.H., Qian L.X., Zhou W.Y., Synthesis and Characterization of Aligned Carbon Nanotube Arrays, *Adv. Mater.* 1999, 11 (13), 1135-1138.
- [39] Huheey J.E., *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gryter Berlin New York ,760, **1988**.
- [40] Rodriguez N.M., Chambers A., Baker R.T., Catalytic engineering of carbon nanostructures, *Langmuir* **1995**,11, 3862–3866.
- [41] Yoon M., Howe J., Tibbetts G., Eres G., Zhang Z., Polygonization and anomalous graphene interlayer spacing of multi-walled carbon nanofibers, *Phys. Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2007**, 75(16), 165402/1-165402/6.
- [42] Dinadayalane T.C., Leszczynski J., Stone-Wales defects with two different orientations in (5,5) single-walled carbon nanotubes: A theoretical study, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 434 (1-3), 86-91.
- [43] Ertekin E., Daw M.S., Chrzan D.C., Transferrable continuum description of the Stone-Wales defect formation energy in graphene and carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2006, submitted.
- [44] Wei C., Cho K., Srivastava D., Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 2003, 67(11), 115407-1 11540-6.
- [45] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, *Science* **1997**, 277 (5334), 1971-1975.
- [46] Iijima S., Brabec C., Maiti A, Bernholc J., Structural flexibility of carbon nanotubes", J. Chem. Phys. 1996, 104 (5), 2089-2092.
- [47] Kim Y.J., Shin T.S., Choi H.D., Kwon J.H., Chung Y.C., Yoon H.G., Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon* **2005**, 43 (1), 23-30.
- [48] Berger C., Poncharal P., Yi Y., de Heer W., Ballistic conduction in multiwalled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.* **2003**, 3 (1-2), 171-177.
- [49] Urbina A., Echeverria I., Perez Garrido A., az-Sanchez A., Abellan J., Quantum conductance steps in solutions of multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90 (10), 945-953.
- [50] Poncharal P., Berger C., Yi Y., Wang Z.L., de Heer W.A., Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (47), 12104-12118.
- [51] Jung S.H., Kim M.R., Jeong S.H., Kim S.U., Lee O.J., Lee K.H., Suh J.H., Park C.-K., High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen, *Appl. Phys. A-Materials Science & Processing* **2003**, 76 (2), 285-286.
- [52] Dai H., Rinzler A., Nikolaev P., Thess A., Colbert T., Smalley R.E., Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260(3,4), 471-475.
- [53] Guo T., Nikolaev P., A.G. Rinzler, Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E., Self-assembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10694–10697.
- [54] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., Catalytic growth of singlewalled nanotubes by laser vaporisation, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 243, 49–54.
- [55] http://www.baytubes.com/product\_production/baytubes\_capacities.html
- [56] Boehm H.P., Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts, morphological studies and possible growth mechanisms, *Carbon* **1973**, 11, 583-590.
- [57] Audier M., Oberlin A., Coulon M., Crystallographic orientations of catalytic particles in filamentous carbon; Case of simple conical particles, *J. Cryst. Growth* **1981**, 55, 546–549.
- [58] Audier M., Coulon M., Kinetic and microscopic aspects of catalytic carbon growth, *Carbon* **1985**, 23, 317–323.
- [59] Audier M., Oberlin A., Coulon M.: Study of biconic microcrystals in the middle of carbon tubes obtained by catalytic disproportionation of CO, *J. Cryst. Growth* **1981**, 57, 524–534.
- [60] Ivanov V., Nagy J.B., Lambin P., Lucas A., Zhang X.B., Zhang X.F., Bernaerts D., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Van Landuyt J., The study of nanotubules produced by catalytic method, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 329–335.

- [61] Wei Y.Y., Eres G., Merkulov V.I., Lowdens D.H., Effect of film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1394–1396.
- [62] Saito Y., Okuda M., Fujimoto N., Yoshikawa T., Tomita M., Hayashi T., Single-wall carbon nanotubes growing radially from Ni fine particles formed by arc evaporation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, L526–L529.
- [63] Bernholc J., Brabec C., Buongiorno Nardelli M., Malti A., Roland C., Yakobson B.J., Theory of growth and mechanical properties of nanotubes, *Appl. Phys.* **1998**, 67, 39–46
- [64 Dai H., Carbon Nanotubes: Synthesis, integration, and properties, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1035–1044.
- [65] Saito Y., Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon* 1995, 33, 979–988.
- [66] Dai L., Carbon Nanotechnology, Elsvier, 120, 2006.
- [67] Baker T.T.K., Harris P.S, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 14, Eds. Walker P.S., Thrower P.A., Dekker M., NY **1978**.
- [68] Hamilton Jr R.F., Buford M.C., Wood M.B., Arnone B., Morandi M., Holian A., Engineered carbon nanoparticles alter macrophage immune function and initiate airway hyper-responsiveness in the BALB/c mouse model, *Nanotoxicology* **2007**, 1 (2), 104 117.
- [69] Maynard A.D., Nanotechnology: A research strategy for adressing risk, Woodrow Wilson Internat. Center for Scholars, Washington DC, **2006**.
- [70] Maynard A. D., Aitken R. J., Butz T., Colvin V., Donaldson K., Oberdoerster G., Philbert M. A., Ryan J., Seaton A., Stone V., Tinkle S. S., Tran L., Walker N. J., Warheit D. B., Safe handling of nanotechnology, *Nature* 2006, 444 (7117), 267-269.
- [71] Wick P., Manser P., Limbach L. K., Dettlaff-Weglikowska U., Krumeich F., Roth S., Stark W. J., Bruinink A., The degree and kind of agglomeration affect carbon nanotube cytotoxicity, *Toxicology Letters* **2007**, 168(2), 121-131
- [72] Donald K., Stone V., Toxicological properties of nanoparticles and nanotubes, *Issues Environm. Sci. and Tech.* **2007**, 24, 81-101
- [73] Brown D. M., Kinloch I. A., Bangert U., Windle A. H., Walter D. M., Walker G. S., Scotchford C. A., Donaldson K., Stone V., An in vitro study of the potential of carbon nanotubes and nanofibres to induce inflammatory mediators and frustrated phagocytosis, *Carbon* 2007, 45(9), 1743-1756.
- [74] Maynard A.D., Baron P.A., Foley M., Shvedova A.A., Kisin E.R, Castranova V., Exposure to carbon nanomaterial I: Aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material, *J. Toxicol. Environ. Health* **2004**, 67(1), 87-107.

- [75] Ferin J., Oberdoster G., Penney D.P., Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats, *Am. J. Cel. Mol. Biol.* **1992**, 6, 535-542.
- [76] Utell M.J., Frampton M.W., Acute health effects of ambient air pollution: the ultrafine particle hypothesis, *J. Aerosol Med.* **2000**, 13, 355-359.
- [77] Donaldson K., Miller B.G., Sara E., Slight J., Brown R.C., Asbestos fibre lengthdependent detachment injury to alveolar epithelial cells in vitro; role of a fibronectin-binding receptor, *Int. J. Exp. Pathol.* **1993**, 74, 243-250.
- [78] Hart G.A., Kathman L.M., Hesterberg T.W., In vitro cytotoxicity of asbestos and manmade vitreous fibres: role of fibre lenght, diameter and composition, *Carcinogenesis* 1994, 15, 971-977.
- [79] Donaldson K., Biological activity of respirable industrial fibres threated to mimic residence in the lung, *Toxicol. Lett.* **1994**, 72, 299-305.
- [80] Donaldson K., Aitken R., Tran L., Stone V., Duffin R., Forrest G. Alexander A., Carbon Nanotubes: A Review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace Safety, *Toxicological Sciences* 2006, 92(1), 5-22.
- [81] Channock S.J., El Benna J., Smith R.M. Babior B.M., The respiratory burst oxidase, J. Biol. Chem. 1994, 269, 24519 – 24522.
- [82] Hill I.M., Beswick P.H., Donaldson K., Differential release of superoxide anions by macrophages treated with long and short fibre amosite asbestos as a consequence of differential affinity for opsonin, *Occup. Environ. Med.* **1995**, 52, 92-96.
- [83] Kamp D.W., Graceffa P., Pryor W.A., Weitzman S.A., The role of free radicals in asbestos-induced diseases, *Free Ra. Biol. Med.* **1992**, 12, 293-315.
- [84] Stone V., Shaw J., Brown D.M., MacNee W., Faux S.P., Donaldson K., The role of oxidative stress in the prolonged inhibitory effect of ultrafine carbon black on epithelial cell function, *Toxicol. In Vitro* **1998**, 12, 649-6599.
- [85] Lam C.W., McCluskey R., Hunter R.L., Pulmonary toxicity of single-walled carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation, *Toxicol. Sci.* 2004, 77, 126-134.
- [86] Mülhaupt R., Engelhardt T., Schall N., Nanocomposites auf dem Weg zur Anwendung, *KU Kunststoffe*, 91, **2001**, 178-190.
- [87] Sennett M., Welsh E., Wright J.B., Li W.Z., Wen J.G., Ren Z.F., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2003**, 76 (1), 111-113.

- [88] Pukansky B., *Polypropylene: stucture, blends and composites*, vol. 3, 11, Chapman and Hall, London, **1995**.
- [89] Weisenberger M.C., Grulke E.A., Jacques D., Rantell T., Andrews R., Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers, *J. Nanosc. Nanotech.* **2003**, 3 (6), 535-539.
- [90] Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites, *Polymer* **2003**, 44 (19), 5893-5899.
- [91] Wang L., Dang Z.M., Carbon nanotubes composites with high dielectric constant at low percolation threshold, *App. Phys. Lett.* **2005**, 87 (4).
- [92] http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=5#\_New\_Applications
- [93] Tang W.Z., Santare M.H., Advani S.G., Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films, *Carbon* **2003**, 41 (14), 2779-2785.
- [94] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R., Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, 275, 8-17.
- [95] Xu H.M., Li D., Liang J., Study on electrical and thermal properties of PMMA/aligned carbon nanotubes composites, *Chinese J. Inorg. Chem* **2005**, 21 (9), 1353-1356.
- [96] Kaminsky W., Funck A., Wiemann K., Nanocomposites by in situ polymerization of olefins with metallocene catalysts, *Macromol. Symp.* **2006**, 239, 1-6.
- [97] Mylvaganam K., Zhang L.C., Chemical bonding in polyethylene-nanotube composites: A quantum mechanics prediction, *J. Phy. Chem. B* **2004**, 108 (17), 5217-5220.
- [98] Xu G.Y., Wu W.T., Wang Y.S., Pang W.M., Wang P.H., Zhu G.R., Lu F., Synthesis and characterization of water-soluble multiwalled carbon nanotubes grafted by a thermoresponsive polymer, *Nanotech.* **2006**, 17 (10), 2458-2465.
- [99] Peeterbroeck S., Lepoittevin B., Pollet E., Benali S., Broekaert C., Alexandre M., Bonduel D., Viville P., Lazzaroni R., Dubois P., Polymer layered silicate/carbon nanotube nanocomposites: The catalyzed polymerization approach, *Polym. Engineering Sci.* 2006, 14, 1022-1030.
- [100] Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., López Manchado MA., Physical and mechanical behavior of single-walled carbon nanotube/polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 2657-2663.

- [101] Wichmann M.H.G., Sumfleth J., Fiedler B., Gojny F.H., Schulte K., Multiwall carbon nanotubes /epoxy composites produced by a masterbatch process, *Mech. Comp. Mat.* 2006, Vol. 42(5), 395-406.
- [102] Wang S.R., Liang Z.Y., Liu T., Wang B., Zhang C., Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites, *Nanotech.* 2006, 17 (6), 1551-1557.
- [103] Poyato R., Vasiliev A.L., Padture N.P., Tanaka H., Nishimura T., Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics, *Nanotech*. 2006, 17 (6), 1770-1777.
- [104] Zhan G.D., Kuntz J.D., Wan J.L., Mukherjee A.K., Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, *Nature Materials* 2003, 2 (1), 38-42.
- [105] Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 423-430.
- [106] Rodney A., Jacques D., Minot M., Rantell T., Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 395-403.
- [107] Zhang Q.H., Rastogi S., Chen D.J., Lippits D., Lemstra P.J., Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique, *Carbon* **2006**, 44 (4), 778-785.
- [108] Poetschke P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Goering H., Composites of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes produced by melt mixing, *ACS Symposium Series* 2005, 898 (Advances in Polycarbonates), 148-163.
- [109] Pötschke P., Pegel S., Claes M., Bonduel D., A novel strategy to incorporate carbon nanotubes into thermoplastic matrices, *Macromol. Rapid Comm.* **2008**, 29, 244-251.
- [110] Safadi B., Andrews R., Grulke E.A., Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films, *J. App. Polym. Sci.* **2002**, 84 (14), 2660-2669.
- [111] Dong X., Wang L., Jiang G., Sun T., Zhao Z., Yu H., Chen T., Preparation of nanopolyethylene wire with varbon nanotubes-supported Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalyst, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 1291-1294.
- [112] Liang F., Beach J.M., Kobashi K., Sadana A.K., Vega-Cantu Y.I., Tour J.M., Billups W. E., In situ polymerization initiated by single-walled carbon nanotube salts, *Chem. Mater.* 2006, 18, 4764-4767.

- [113] Scharlach K., Kaminsky W., PE/CaCO<sub>3</sub>-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization, *J. Zhejiang Uni. Sci. A* **2007**, 8(7), 987-990.
- [114] Scharlach K., Kaminsky W., New polyolefin-nanocomposites by in situ polymerization with metallocene catalysts, *Macromol, Symp.* **2008**, 261 (Advanced Materials and Polymer Reaction Engineering, 10-17.
- [115] Halbach T.S., Muelhaupt R., Boehmite-based polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization, *Polymer* **2008**, 49(4), 867-876.
- [116] Chaichana E., Jongsomjit B., Praserthdam P. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> particle size on the formation of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposite synthesized via the in situ polymerization with metallocene catalyst, *Chem. Engineer. Sci.* **2007**, 62(3), 899-905.
- [117] Kaminsky W., Wiemann K., Polypropene nanocomposites by metallocene/MAO catalysts, *Composite Interfaces* **2006**, 13, (4-6), 365–375.
- [118] Wiemann K., Kaminsky W., Gojny F.H., Schulte K., Synthesis and properties of syndiotactic poly(propylene)/carbon nanofiber and nanotube composites prepared by in situ polymerization with metallocene/MAO catalysts, *Macromol. Chem. Phy.* 2006, 206, 1472-1478.
- [119] Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B., Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite, *Comp. Sci.Tech.* **2002**, 62 (15), 1993-1998.
- [120] Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S., A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in poly acrylonitrile fiber, *Polymer* 2005, 46 (24), 10925-10935.
- [121] Tang W.Z., Santare M.H., Advani S.G., Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films, *Carbon* **2003**, 41 (14), 2779-2785.
- [122] Garmestani H., Al-Haik M. S., Dahmen K., Tannenbaum R., Li D.S., Sablin S.S., Hussaini M.Y., Polymer-mediated alignment of carbon nanotubes under high magnetic fields, *Adv. Mat.* 2003,15 (22), 1918-1921.
- [123] Ramasubramaniam R., Chen J., Liu H.Y., Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Appl. Phy. Lett.* **2003**, 83 (14), 2928-2930.
- [124] Hu G.J., Zhao C.G., Zhang S.M., Yang M.S., Wang Z.G., Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multiwalled carbon nanotubes, *Polymer* **2006**, 47 (1), 480-488.

- [125] Chen Y.J., Zhu C.L., Wang T.H., The enhanced ethanol sensing properties of multiwalled carbon nanotubes/SnO2 core/shell nanostructures, *Nanotech.* **2006**, 17 (12), 3012-3017.
- [126] Landi B.J., Castro S.L., Ruf H.J., Evans C.M., Bailey S.G., Raffaelle R.P., CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells, *Solar Energy Mat. Solar Cells* **2005**, 87 (1-4), 733-746.
- [127] Grzelczak M., Correa-Duarte M.A., Salgueirino-Maceira V., Giersig M., Diaz R., Liz-Marzan L.M., Photoluminescence quenching control in quantum dot-carbon nanotube composite colloids using a silica-shell spacer, *Adv. Mat.* **2006**, 18 (4), 415-419.
- [128] Song P.C., Liu C.H., Fan S.S., Improving the thermal conductivity of nanocomposites by increasing the length efficiency of loading carbon nanotubes, *Appl. Phy. Lett.* 2006, 88 (15), 47-58.
- [129] http://www.nanotechproject.org/index.php?id=44&action=view&product\_id=1186
- [130] Boulder Scientific
- [131] Lu K., Lago M.R., Chen K.Y., Green M.L.H., Harris P.J.F., Tsang S.C., Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, *Carbon* **1996**, 34 (6), 814-816.
- [132] Reichert K.H., Schoeppel W., Ewangelidis S., Bednarz J., Leute U. (Siemens AG), Thermally conductive and electrically insulating thermoplastic compositions, *Eur. Pat. Appl.*, EP 167000, **1986**.
- [133] Santosh D., Wanjale J.P.J., Crystallization and phase transformation kinetics of poly(1butene)/MWCNT nanocomposites, *Polymer* 2006,47, 6414-6421.
- [134] Xu J.-T., Zhao Y.-Q., Wang Q., Fan Z.-Q., Isothermal crystallization of intercalated and exfoliated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization, *Polymer* 2005, 46, 11978–11985.
- [135] Wiemann K., Dissertation, Universität Hamburg, 2004.
- [136] Howard EG. US Pat. 4 097 447, 1978.
- [137] Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J. M., Jerome R., Polyethylene.layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique : Synthesis and mechanical properties, *Polymer* **2002**, 43, 2123-2132.
- [138] http://www.nanocyl.com/products/research/3100.php
- [139] Bonduel D., Mainil M., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P., Supported coordindation polymerization : A unique way to potent polyolefin carbon nanotubes nanocomposites, *Chem. Comm.* **2005**, 6, 781 783.

- [140] Funck A., Kaminsky W., Polypropylene carbon nanotube composites by in-situ polymerization, *Composites Sci. Tech.* **2007**, 67(5), 906-915.
- [141] Funck A., Diplomarbeit, Universität Hamburg, S.51ff, 2005.
- [142] Grady B.P., Pompeo F., Shambaugh R.L., Resasco D.E., Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5852 5858.
- [143] Trujillo M., Arnal M.L., Laredo E., Bredeau St., Bonduel D., Dubois Ph., Müller A.J., Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by in situ polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes, *Macromolecules* 2007, 40, 6268-6276.
- [144] Wang Z.G., Wang X.-H., Hsiao B.S., Philips R.A., Medellin-Rodriguez F.J., Srinivas S., Wang H., Han C.C., Structure and morphology development in syndiotactic polypropylene during isothermal crystallization and subsequent melting, *J. Polymer Sci. B* 2001, 39, 2982-2995.
- [145] http://web.utk.edu/~athas/datenbank/intro.html
- [146] Flory P.J., Vrij J., Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons, *Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3548-3552.
- [147] Assouline E., Lustiger A., Barber A.H., Cooper C.A., Klein E., Wachtel E., Wagner H.D., Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2003, 41, 520-527.
- [148] Valentini L., Biagiotti J., López-Manchado M. A., Santucci S., Kenny J.M., Effects of carbon nanotubes on the crystallization behavior of polypropylene, *Polym. Engineering Sci.* 2004, 44 (2), 303-311.
- [149] Li H., Gao X., Tong Y., Non-isothermal crystallization kinetics of PP/multiwall carbon nanotube composites, *Hecheng Shuzhi Ji Suliao* **2006**, 23(2), 28-31.
- [150] Li S.-N., Li Z.-M., Yang M.-B., Hu Z.-Q., Xu X.-B., Huang R., Carbon nanotubes induced nonisothermal crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer, *Mat. Lett.* 2004, 58(30), 3967-3970.
- [151] Kaminsky W., Funck A., In situ polymerization of olefins with nanoparticles by metallocene-catalysis, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 1-8.
- [152] Trujillo M., Arnal M.L., Müller A.J., Laredo E., Bredeau St., Bonduel D., Dubois Ph., Thermal and morphological characterization of nanocomposites prepared by in-situ polymerization of high-density polyethylene on carbon nanotubes, *Macromolecules* 2007, 40, 6268-6276.

- [153] Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., López Manchado A. M., Physical and Mechanical Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube/Polypropylene/Ethylene– Propylene–Diene Rubber Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 2657-2663.
- [154] Sun Y.-P., Fu K., Huang W., Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1096-1104.
- [155] Niyogi S., Hamon M.A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M.E., Haddon R.C., Chemistry of single-walled carbon nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35 (12), 1105-1113.
- [156] Haddon R.C., Measure of nonplanarity in conjugated organic molecules: Which structurally characterized molecule displays the highest degree of pyramidalization?, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3385-3389.
- [157] Haddon R.C., Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules, *Science* **1993**, 261, 1545-1550.
- [158] Taylor R., Walton D.M.R., The chemistry of the Fullerenes, *Nature* 1993, 363, 685.
- [159] Hamon M.A., Itkis M.E., Niyogi S., Alvaraez T., Kuper C., Menon M., Haddon R.C., Effect of rehybridization on the electronic structure of single-walled carbon nanotubes, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11292-11293.
- [160] Kim B., Sigmund W.M., Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites, *Langmuir* **2004**, 20 (19), 8239-8242.
- [161] Kong H., Gao C., Yan D., Functionalization of multi-walled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization and defunctionalization of the products, *Macromolecules* 2004, 37, 4022-4030.
- [162] Hollemann A.F., Wiberg E., *Lehrbuch der anorg. Chemie*, 101. verb. u. erw. Aufl., Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **1995**.
- [163] Vollhard K.P.C., Schore N.E., *Organische Chemie*, 3. Auflage (Hrsg: H. Butenschön),Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 294f.
- [164] http://www.nanocyl.com/products/research/3100.php
- [165] Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G, Smalley R.E., Hauge R.H., Margrave J.L., Fluorination of single-wall carbon nanotubes , *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 188-194.
- [166] Stevens J.L., Huang A.Y., Peng H., Chiang I.W., Khabashesku .N., Margrave J.L., Sidewall amino-functionalization of single-walled nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines, **2003**, 3 (3), 331-336.

- [167] Bahr J.L., Yang J., Kosynkin D.V., Bronikowski M.J., Smalley R.E., Tour J.M., Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- [168] Kooi S.E., Schlecht U., Burghard M., Kern K., Electrochemical modification of single carbon nanotubes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1353-1355.
- [169] Klinke C., James H.B., Ali A., Phaedon A., Charge transfer induced polarity switching in carbon nanotube transistors, *Nano Lett.*, **2005**, 5 (3), 555 -558.
- [170] Peng H., Reverdy P., Khabashesku V.-N., Margrave J.-L., Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides, *Chem. Comm.* **2003**, 4, 362-363.
- [171] J. Liu, M. Rodriguez, Zubiri I., Dossot M., Vigolo B., Sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) through aryl free radical addition, *Chem. Phys. Lett.* 2006, 430 (1-3), 93-96.
- [172] Georgakilas V., Kordatos K., Prato M., Guldi D.M., Holzinger M., Hirsch A., Organic functionalization of carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 760-761.
- [173] Chen Y., Haddon R.C., Fang S., Rao A.M., Eklund P.C., Lee W.H., Dickey E.C., Grulke E.H., Chemical attachment of organic functional groups to a single-walled carbon nanotube material, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2423-2431.
- [174] Holzinger M., Abraham J., Whelan P., Graupner R., Ley L., Hennrich F., Kappes M., Hirsch A., Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)Oxycarbonyl nitrenes *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8566-8580.
- [175] Aitchison T.J., Ginic-Markovic M., Matisons J.G., Simon G.P., Fredericks P.M., Purification, cutting, and sidewall functionalization of multiwalled carbon nanotubes using potassium permanganate solutions, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2440-2446.
- [176] Cheng F., Adronov A., Suzuki coupling reactions for the surface functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Mat.* **2006**, 18 (23),
- [177] Balaban T.S., Balaban M.C., Malik S., Hennrich F., Fischer R., Rösner H., Kappes M.M., Polyacylation of single-walled carbon nanotubes under Friedel-Craft conditions: An efficient method for functionalization, purifying, decoration and linking carbon allotropes, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2763-2767.
- [178] Baek J.-B., Lyons C.B., Tan L.-S., Covalent modification of vapour-grown carbon nanofibers via direct Friedel-Crafts acylation in polyphosphoric acid, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2052-2056.

- [179] Lukic B., Seo J.W., Bacsa R.R., Delpeux S., Beguin F., Bister G., Fonseca A., Nagy J.B., Kis A., Jeney S., Kulik A.J., Forro L., Catalytically grown carbon nanotubes of small diameter have a high young's modulus, *Nano Lett.* 2005, 5 (10), 2074-2077.
- [180] Heald C.G.R., Wildgoose G.G., Jiang L., Jones T.G.J., Compton R.G., Chemical derivatisation of multi-walled carbon nanotubes using diazonium salts, *Chem. Phys. Chem.* 2004, 5, 1794-1799.
- [181] Bahr J.L., Tour J.M., Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823-3824.
- [182] Krupke R., Hennrich F., Hampe O., Kappes M.M., Near-infrared absorbance of singlewalled carbon nanotubes dispersed in dimethylformamide, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (24), 5667-5669.
- [183] Xia H., Wang Q., Qiu G., Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in situ emulsion polymerization, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3879-3886.
- [184] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R., Single nanotube Raman spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1070-1078.
- [185] von Lacroix K., Heitmann B., Sinn, H.J., Behavior of differently produced methyl alumoxanes in the phase separation with diethyl ether and molecular weight estimations, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 137-142.
- [186] Sinn H., Schimmel I., Ott M., von Thienen N., Harder A., Hagerdorf W., Heitmann B., Haupt E., *Metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation: Recent results by Ziegler-Natta and metallocene invertigations* (Hrsg.: Kaminsky, W.) Springer-Verlag: Berlin, **1999**, 105-122.
- [187] Eilertsen J.L., Dissertation, Technisch–Naturwissenschaftliche Universität Trondheim, **2000.**
- [188] Yistenes M., Eilertsen J.L., Liu J., Ott T., Rytter E., Støvneny J.A., Experimental and theoretical investigations of the structure of methylaluminoxane (MAO) cocatalysts for olefin polymerization *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3106-3127.
- [189] Mezger T., Das Rheologie-Handbuch, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- [190] Pötschke P., Pegel S., Claes M., Bonduel D., A novel strategy to incorporate carbon nanotubes into thermoplastic matrices, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 244–251.
- [191] Peeterbroeck S., Lepoittevin B., Pollet E., Benali S., Broekaert C., Alexandre M., Bonduel D., Viville P., Lazzaroni R., Dubois P., Polymer layered silicate/carbon nanotube nanocomposites: The catalyzed polymerization approach, *Polym.Engineering Sci.* 2006, 46 (8), 1022-1030.

- [192] Xiao Y., Zhang X., Cao W., Wang K., Tan H., Zhang Q., Du R., Fu Q., Dispersion and mechanical properties of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites obtained via Dynamic Packing Injection Molding, *J. Pol. Sci: Part B: Polymer Physics* 2006, 44, 864 - 878.
- [193] Avrami M., Kinetics of phase change. I. General theory, J. Chem. Phys. 1939, 7, 1103-1112.
- [194] Avrami M., Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212-224.
- [195] Supaphol P., Spruiell J.E., , J. Macromol. Sci-Phys. 2000, B39(2), 257-277.
- [196] Supaphol P., Spruiell J.E., , J. Macromol. Sci-Phys. 2000, B39(5&6), 775-792.
- [197] Sandler J., Broza K.G., Nolte M., Schulte K., Kam Y-M., Shaffer M.S.P., Crystallization of Carbon Nanotube and Nanofiber Polypropylene Composites, *J. Macromol. Sci. B*, 42, **2003**, 478-488.
- [198] Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H., Smalley R.E., Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite, *Polymer* **2003**, 44, 2373-2377.

# 10. Anhang

# HMWiPP/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]

FG [Gew%]	Einwaage CNT [mg]	Aktivität	Mv [a/mol]	Tm լԸլ	Xc [%]	Tc ا℃ا	τ <sub>1/2</sub> 135℃ [min]	τ <sub>1/2</sub> 137℃ [min]	τ <sub>1/2</sub> 139℃ [min]	τ <sub>1/2</sub> 140℃ [min]
0.0	0	5.57E+04	1.87E+06	160.2	43.9	112.5				
0.0	0	5.51E+04	1.43E+06	160.0	43.8	112.8				
0.2	5	5.50E+03	1.84E+06	160.0	44.1	117.8				
0.5	12	4.80E+03	1.72E+06	161.6	45.3	118.9				
0.9	50	4.30E+03	1.91E+06	161.3	45.7	120.0	4.48	6.29		
1.6	90	3.82E+03	1.84E+06	160.9	47.5	123.7	3.90	5.83		
2.2	100	7.56E+03	2.33E+06	162.2	47.0	123.4	2.36	4.1	7.15	8.11
2.3	103	4.57E+03	2.46E+06	161.0	46.4	122.3	2.53	4.3		
3.7	105	4.23E+03	1.59E+06	161.3	45.4	124.9	2.33	4.17	7.13	7.99
4.0	101	5.37E+03	1.84E+06	160.6	43.6	125.5	2.11	3.96		
4.6	53	3.52E+03	1.31E+06	161.2	46.1	125.2	2.12	3.81	5.90	7.31
5.6	76	2.89E+03	1.50E+06	161.8	40.4	123.3	2.26	4.1	6.06	7.1
11.1	150	4.85E+03	1.84E+06	160.4	43.7	124.7	2.23	3.93	5.77	
13.7	100	8.46E+03		159.1	28.5	124.4	2.32	4.13	6.43	6.8
25.3	95	6.26E+03		159.0	43.7	125.7	1.71	3.23	5.21	6.57

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten.

FG	Einwaage CNT	Aktivität*	Mv	Tm	Xc	Tc	τ <sub>1/2</sub> 123℃	τ <sub>1/2</sub> 124℃
[Gew%]	[mg]		[g/mol]	[°C]	[%]	[°C]	[min]	[min]
0.0	0	2.91E+04	8.00E+05	139.0	43.6	107.3		
0.0	0	2.78E+04	8.90E+05	138.9	42.6	108.0		
0.0	0	2.77E+04	6.99E+05	136.8	46.8	107.6		
0.0	0	2.81E+04	7.10E+05	136.5	49.0	106.8		
0.6	20	2.33E+03	9.90E+05	139.8	48.7	115.5	1.95	3.82
0.8	35	2.35E+04	8.51E+05	138.2	48.4	116.6	1.89	4.23
1.0	90	2.10E+04	5.72E+05	139.2	47.8	115.9	1.84	
1.0	18	5.80E+03	8.18E+05	139.8	44.7	116.3	1.66	3.17
1.6	42	6.90E+03	7.92E+05	138.3	47.9	116.8	1.63	3.56
1.6	100	5.00E+03	1.00E+06	138.6	50.1	116.5	1.55	3.27
1.6	100	1.99E+04	7.46E+05	138.7	49.7	116.8	1.76	3.75
2.1	190	3.95E+03	1.05E+06	137.4	46.4	116.6		4.29
3.3	150	5.89E+03	7.76E+05	136.5	50.7	116.9		4.51
4.0	100	5.36E+03	6.78E+05	138.7	46.1	117.1	1.43	3.47
4.9	5	1.56E+03	1.04E+06	136.3	49.4	117.7		2.63
5.8	190	6.80E+03	6.48E+05	136.2	50.7	117.4	1.61	3.93
6.3	198	4.90E+03	7.48E+05	135.4	45.2	116.5	2.49	6.18
8.6	190	5.10E+03	8.82E+05	135.7	45.1	116.9		
10.0	200	4.98E+03	7.80E+05	136.7	42.6	115.7	3.21	
12.2	50	6.23E+03	5.69E+05	136.0	48.2	116.2		
18.4	200	4.65E+03		136.6	45.2	115.4	3.01	

# PE/ox. MWCNT [Chemisorb. MAO]

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ 

Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten.

Die hohen Aktivitätswerte sind eine Folge von zusätzlich eingespritztem MAO. Die Aktivität wurde in diesen Fällen über die gesamte Polymerisationsdauer gemittelt.

# PP/DWCNT [Impr.]

FG	Einwaage	Aktivität*	Mv	Tm	Xc	Тс	τ <sub>1/2</sub> 130℃	τ <sub>1/2</sub> 133℃	τ <sub>1/2</sub> 135℃	τ <sub>1/2</sub> 137℃	τ <sub>1/2</sub> 139℃
[Gew%]	CNT [mg]		[g/mol]	[°C]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[min]	[min]	[min]
0.0	0	2.78E+04	3.13E+05	149.8	35.0	109.9					
0.05	9	2.60E+04	2.96E+05	152.9	45.2	116.9	6.20				
0.3	21	2.49E+04	3.43E+05	153.9	47.8	120.8	1.90	3.9	6.3		
0.3	19	2.83E+04		156.8	44.7	120.4		3.59	6.32		
0.4	40	2.83E+04		155.3	44.9	121.0		3.4	5.51	10.24	
0.4	9	2.10E+04	3.98E+05	156.1	44.2	121.7			5.1		
0.6	43	2.76E+04		155.7	48.7	121.3		3.06	5.21	8.59	
0.9	51	2.54E+04	1.99E+05	155.6	47.0	121.9		2.6	4.3		
1.1	50	2.50E+04		155.6	37.6	122.0		2.37	3.88	7.44	
1.6	103	2.69E+04		156.4	44.8	122.0		2.4	4.35	7.13	7.30
1.8	105	2.70E+04	3.86E+05	154.3	46.1	122.9		2.1	3.7	5.9	
2.0	100	2.43E+04		157.2	42.6	122.8			2.83	4.83	
2.1	105	2.40E+04		156.0	47.0	123.4		1.7	3.1	5.5	
2.2	95	2.26E+04		156.4	45.5	121.7		2.7	4.2		
2.3	65	2.60E+04	3.68E+05	157.5	43.7	123.6		1.54	2.59	3.9	5.90
2.7	103	2.81E+04				123.2			2.64	4.15	6.00
3.5	140	2.39E+04		156.4	43.3	124.2			3		
4.4	207	2.92E+04		157.3	42.9	123.5			2.36	4.08	
4.4	195	2.43E+04		156.9	40.8	124.7			1.94	3.62	
6.1	142	2.10E+04	3.51E+05	156.8	42.4	124.5			1.91	2.95	5.50
6.3	149	2.54E+04	3.84E+05	155.8	44.0	125.5			1.81	2.9	5.80
7.6	93	2.36E+04	3.72E+05	160.4	40.0	124.2			1.65	2.7	5.20
11.6	300	2.87E+04									
13.0	305.0	2.90E+04									

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination. Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen

Füllstoffgehalten.

#### **PP/DWCNT** [PFT]

	Einwaage									
FG	CNT	Aktivität*	Mv	Tm	Xc	Tc	τ <sub>1/2</sub> 130℃	τ <sub>1/2</sub> 133℃	τ <sub>1/2</sub> 135℃	τ <sub>1/2</sub> 137℃
[Gew%]	[mg]		[g/mol]	[°C]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[min]	[min]
0.0	0	2.84E+04	3.39E+05	156.8	41.0	112.0	8.86			
0.2	21	2.59E+04	3.33E+05	155.0	46.3	120.1		4.6	6.8	
0.8	60	2.70E+04	3.21E+05	154.7	45.6	121.1		4.1	7.2	
1.8	50	2.92E+04	3.42E+05	154.7	45.7	118.8	3.20	6.3	6	
2.2	94	2.50E+04	3.40E+05	156.7	45.2	121.2		2.8	4.42	8.09
2.4	105	2.69E+04	3.13E+05	155.0	44.5	121.3		2.9	4.9	
3.3	104	2.83E+04	3.50E+05	156.0	44.2	121.4		2.7	4.3	6.1
5.6	50	2.49E+04		156.0	44.0	119.4		1.9	3.5	6.7

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ 

Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten.

FG	Einwaage CNT	Aktivität*	Mv [g/mol]	Tm		Tc	τ <sub>1/2</sub> 130℃	τ <sub>1/2</sub> 133℃	τ <sub>1/2</sub> 135℃
[Gew%]	[mg]		[g/moi]		[70]	[0]	[min]	[mm]	[mm]
0.0	0	2.84E+04	3.39E+05	156.8	41.0	112.0			
0.4	68	2.61E+04	3.51E+05	155.0	43.1	118.4	2.90		
1.0	67	2.82E+04	3.64E+05	156.2	48.0	118.8		5.47	
1.1	95	2.67E+04	3.42E+05	154.6	47.5	120.3		2.98	5.74
2.6	184	2.19E+04	3.46E+05		45.8	121.6		2.92	4.31
5.4	970		3.61E+05						
12.2	990		3.28E+05					2.19	3.3
14.2	1000		2.65E+05	157.0	45.6		1.93		2.62
19.5	990		3.51E+05	157.8	44.6				
32.7	1000			155.5	42.9				
33.0	1050			154.2	41.5				
45.0	1000								
48.0	1100								
50.0	2000								
60.0	2000.0								

# PP/MWCNT [Impr.]

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ 

Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten.

Eine verlässliche Quantifizierung der Aktivität wurde z.T., bedingt durch sehr große CNT-Mengen, und daraus resultierenden langen Injektionszeitspannen verhindert.

FG	Einwaage CNT	Aktivität*	Mv	Tm	Xc	Tc	τ <sub>1/2</sub> 128℃	τ <sub>1/2</sub> 130℃	τ <sub>1/2</sub> 133℃	τ <sub>1/2</sub> 135℃
[Gew%]	[mg]		[g/mol]	[°C]	[%]	[°C]	[min]	[min]	[min]	[min]
0.0	0	2.84E+04	3.39E+05	156.8	41.0	112.0	8.86			
0.3	11	2.11E+04	2.94E+05	155.6	43.1	114.4	5.48			
0.3	20	1.89E+04	2.89E+05	153.2	37.0	115.5				
0.4	13	2.44E+04	3.32E+05	155.2	43.0	114.5	3.53	4.61		
1.0	25	2.70E+04	3.01E+05	156.9	43.4	115.4	3.38	6.01		
1.0	29	2.69E+04	3.31E+05	154.3	42.5	114.6		1.93	3.63	6.07
1.7	37	2.40E+04	3.21E+05	153.7	42.5	119.6			3.88	6.31
2.1	95	2.81E+04	3.48E+05	154.9	42.8	119.9	1.91	3.33	4.83	
3.1	59	2.76E+04	3.39E+05	155.2	40.5	118.7		2.67	4.55	6.23
5.2	48	2.66E+04		154.6	40.8	120.7		1.59	3.52	5.5
11.5	47	2.59E+04		154.7	47.1	121.6			3.2	5.31
20.0	14	2.15E+04		148.8	44.2	119.7				

# PP/DWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO]

# PP/MWCNT-Ph-NO<sub>2</sub> [Chemisorb. MAO]

FG [Gew%]	Einwaage CNT [mg]	Aktivität*	M∨ [g/mol]	Tm [℃]	Xc [%]	Tc [℃]	τ <sub>1/2</sub> 128℃ [min]	τ <sub>1/2</sub> 130℃ [min]
0.0	0	2.84E+04	3.39E+05	156.8	41.0	112.0		
0.3	36	2.47E+04	3.19E+05	153.0	43.5	112.1		
0.4	38	2.56E+04	2.87E+05	152.3	46.6	113.2		
1.4	45	2.90E+04	3.54E+05	155.3	43.4	116.8	2.86	4.26
3.8	52	2.70E+04	4.29E+05	154.2	45.2	116.6	3.1	4.44
7.1	50	2.27E+04	3.93E+05	155.3	47.1	116.9	2.82	4.55

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}h mol_{Mon}/L)]$ Fehlende Daten in den  $\tau_{1/2}$ -Spalten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Fehlende Daten in der Mv-Spalte erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten.

## TESA MASTERBATCH (MB 1, FG = 40 Gew%); PP/ox. MWCNT-COOH [Chemisorbiertes MAO]

FG	Einwaage CNT	Aktivität*	Mv	Tm	Xc	Tc
[Gew%]	[mg]		[g/mol]	[°C]	[%]	[°C]
2.9	400	2.57E+04	3.38E+05	157.0	44.3	
11.0	495			155.6	43.9	
11.4	400			155.4	42.5	
20.0	410			158.3	47.5	
32.0	490			154.8	44.5	
37.0	495			157.1		
39.0	505			155.9		
40.3	480			154.3		
50.0	515					
55.0	515					

\*  $[kg_{Pol}/(mol_{Zr}hmol_{Mon}/L)]$ 

Fehlende Daten erklären sich durch analytische Schwierigkeiten bei sehr hohen Füllstoffgehalten sowie lange Injektionszeitspannen (bedingt durch große CNT-Mengen), die eine verlässliche Quantifizierung der Aktivität verhinderte.

Mechanise	Mechanische Daten: Folie Clyrell mit CNT																	
	Master-	**	Dicke	E- Modul	Dehnung max.	F <sub>max</sub>	F <sub>max</sub>	F1%	F1%	F2%	F2%	F3%	F3%	F4%	F4%	F5%	F10%	F10%
	batch	λ	μm		ε <sub>max</sub>													
				Мра	%	N/cm	N/mm <sup>2</sup>	N/cm	N/mm <sup>2</sup>	N/cm	N/mm <sup>2</sup>	N/cm	N/mm <sup>2</sup>	N/cm	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/cm	N/mm <sup>2</sup>
Clyrell																		
RC514L	\	6	30	3137	34.5	95.0	271.0	9.2	26.4	15.0	42.8	20.2	57.7	25.2	71.9	85.4	50.9	145
Clyrell + 0,1% CNT	MB 3	6	24	3518	26.5	95.8	383.0	9.0	36.1	15.4	61.7	21.2	84.8	26.9	107.7	130.1	56.0	224
Clyrell + 0,3% CNT	MB 1	6			zuviele Agglomerate Prüfung nicht möglich!													
Clyrell + 1,0% CNT	MB 2	6	nicht messbar	2462	28.4	102.5	227.7	10.7	23.8	17.8	39.5	23.8	52.9	29.	6 65.9	78.0	59.2	131

MWCNT	FG	Tm	Xc	Tc	τ <sub>1/2</sub> 130℃		Vorbehandlung
	[Gew%]	[°C]	[%]	[°C]	[min]		
Baytubes	0.4	153.9	43.1	118.4	2.90	as arrived	Beschallung + Imprägnierung
Baytubes	0.5	154.4	45.0	119.0	2.60	as arrived	Beschallung + Imprägnierung
					2.70		
Baytubes	0.6	154.5	42.0	117.0	2.90	as arrived	Beschallung + Imprägnierung + PFT
Baytubes	0.8	154.1	42.5	119.2	2.81	as arrived	Beschallung + Imprägnierung + PFT
					2.90		
Baytubes	0.6	153.4	42.7	117.3	3.87	gemahlen	Beschallung + Imprägnierung + PFT
Baytubes	0.5	154.1	44.0	117.0	3.98	gemahlen	Beschallung + Imprägnierung + PFT
					3.93		
Baytubes	0.5	154.1	44.5	116.4	5.78	as arrived	keine Beschallung + Imprägnierung + PFT
Baytubes	0.6	154.4	44.5	118.1	5.00	as arrived	keine Beschallung + Imprägnierung + PFT
					5.39		
Baytubes	1.0	154.1	43.5	116.9	5.30	gemahlen	keine Beschallung + Imprägnierung + PFT
Baytubes	0.5	154.3	45.0	116.1	6.25	gemahlen	keine Beschallung + Imprägnierung + PFT
					6.25		
Baytubes	1.9	156.2	41.7		5.70	as arrived	keine Beschallung + Imprägnierung
Nanocyl							
Crude MWCNT	1.0	155.0	44.6	115.3	5.60	as arrived	keine Beschallung + Imprägnierung + PFT
Nanocyl							
Crude MWCNT	1.2	157.0	44.9	121.2	1.38	as arrived	Beschallung + Imprägnierung
Nanocyl							
Crude MWCNT	0.4	156.9	42.2	119.9	8.76	as arrived	Beschallung + Imprägnierung
Nanocyl							
	0.5	157.1	42.3	117.9	2.84	as arrived	Beschallung + Impragnierung
Nanocyl							
	0.4	153.8	41.1	118.6	4.15	as arrived	Beschallung + Impragnierung
Nanocyl Danifi ad MiniONIT	0.4	455.0	40.0	440.0	0.04		Desete llane et les eviseres e
	0.4	155.0	43.0	119.8	ð.ð1	as arrived	Deschallung + Impraghlerung
	0.4	154.0	44.0	1170	2 4 0		Reschallung i Imprägnierung
Purified IVIVVCN1	0.4	154.8	41.0	117.9	3.10	as arrived	Beschallung + Impragnierung

# Datentabelle für Abbildung 13

# Datentabelle für Avrami Analyse von PP/CNT [Chemisorb. MAO] (Abbildungen 68 und 69)

FG	K 130℃	n 130℃	K 133℃	n 133℃	K 135℃	n 135℃
[Gew%]	[min <sup>-n</sup> ]		[min⁻ <sup>n</sup> ]		[min⁻ <sup>n</sup> ]	
0	0		0		0	
0.2	0.010235	2.046				
0.5	0.016515	2.031		2.4069		
1	0.027095	2.29	0.0047	2.4221	0.000118	2.56
2			0.0119	2.7252	0.001214	2.73
3				2.8114		2.913
5			0.0146		0.003586	

Fehlende Daten haben ihre Ursache in einer zu schnellen oder zu langsamen Kristallisation bei der jeweiligen FG-Temperatur-Kombination.

Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Datensätze auf die angegebenen Gew% interpoliert)

### **EDX-Analyse**

	С	С	0	0	Al	Al
CNT	[Massen%]	[Atom%]	[Massen%]	[Atom%]	[Massen%]	[Atom%]
DWCNT	46.72	64.96	21.71	22.66	16.91	10.47
DWCNT-Ph-COOH	42.23	58.86	26.35	27.57	17.19	10.67
DWCNT-Ph-NO2	37.3	53.58	29.89	32.23	21.71	13.88
MWCNT	58.98	77.81	14.43	14.29	13.07	7.67
ox. MWCNT	47.26	55.37	35.01	30.8	26.37	13.75
MWCNT-Ph-NO2	44.17	58.84	27.85	27.85	20.85	13.36

#### Erklärung

Hiermit erkläre ich, Andreas Funck, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, im April 2008

Andreas Funck

Hiermit erkläre ich, Andreas Funck, an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, im April 2008

Andreas Funck

#### Publikationsliste

- Kaminsky W., Funck A., Wiemann K., Nanocomposites by in situ polymerization of olefins with metallocene catalysts, *Macromol. Symp.* **2006**, 239, 1-6.
- Funck A., Kaminsky W., Polypropylene carbon nanotube composites by in-situ polymerization, *Composites Sci. Tech.* **2007**, 67(5), 906-915.
- Kaminsky W., Funck A., In situ polymerization of olefins with nanoparticles by metallocene-catalysis, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 1-8.
- Kaminsky W., Funck A., Klinke C., In situ polymerization of olefins on nanoparticles or fibers by metallocene catalysts, *Top. Catal.* **2008**, Online verfügbar: DOI 10.1007/s11244-008-9044-9

#### **Buchbeitrag**

- Kaminsky W., Funck A., Scharlach K., In situ generation of polyolefin nanocomposites, In: Thomas S. (Ed.), Recent Advances in Polymer Nanocomposites, *accepted*.

#### Poster

- Funck A., Wiemann K., Kaminsky W., Polypropylene carbon nanotube composites by insitu polymerization, *CNT Net-Meeting*, Hamburg, **2005**.
- Kaminsky W., Funck A., Scharlach K., Nano-Composites durch in situ Polymerisation, *Hamburger Makromolekulares Symposium*, Hamburg, **2005**.
- Kaminsky W., Funck A., Hochmolekulare iPP/MWCNT Nanocomposites durch in situ Polymerisation, *ACHEMA*, Frankfurt, **2006**.
- Funck A., Kaminsky W., Capability and advantage of the in situ polymerization of olefins as a technique for the preparation of nanocomposites, *CNT Net-Meeting*, Cambrigde (UK), **2007**
- Funck A., Derlin S., Kaminsky W., Capability and advantage of the in situ polymerization of olefins as a technique for the preparation of nanocomposites, *Pacific Polymer Conference* (*PPC10*), Kobe (Japan), 2007.

# Lebenslauf

#### Name: Andreas Stefan Funck

Geburtsdatum: 10.10.1979 in Hamburg

#### Schulbildung

1986 – 1990:	Grundschule Maschen
1990 – 1992:	Orientierungsstufe Maschen
1992 – 1999:	Gymnasium Meckelfeld
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

#### Hochschulausbildung

1999 – 2005:	Studium der Chemie an der Universität Hamburg Abschluss: Diplom. Note: sehr aut					
	Diplomarbeit wurde angefertigt im Arbeitskreis von Prof. Dr. W.					
	Kaminsky (Universität Hamburg) mit dem Titel: "In situ Polymerisation von Nanocomposites auf der Basis von iPP und modifizierten MWCNT"					
2005 – 2008:	<b>Promotion</b> im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky (Universität Hamburg) mit dem Titel: "Synthese von Polyolefin/CNT					
	Nanocomposites durch <i>in situ</i> Polymerisation mittels Metallocen/MAO Katalyse"					

#### Kooperationen

- AK Prof. Münstedt, **Universität Erlangen**, Rheologisches Verhalten von PP/CNT Nanocomposites
- JProf. Klinke, **Universität Hamburg**, Synthese und Charakterisierung von modifizierten DWund MWCNT
- AK Prof. Schulte, **Technische Universität Hamburg Harburg**, Elektronmikroskopische Charakterisierung von Nanocomposites
- AK Prof. Jacobs, **Fachhochschule Lübeck**, Tribologie an HMWiPP/MWCNT Nanocomposites
- AK Prof. Micher, **Universität Halle**, (Mikro-)mechanische Eigenschaften von PE und PP/CNT Composites

Bayer Material Science, Eignung von Baytubes® für Füllstoffapplikationen

**TESA AG**, Synthese von hochgefüllten iPP/MWCNT Nanocomposites als Prebatch für monoaxial verstreckte Folien

#### Beruflicher Werdegang

2003 – 2004:	Studentische	Hilfskraft	am	Institu	ıt für	· A	ngewandte	und	
	Anorganische Chemie, Universität Hamburg.								
2005 - 2008:	Wissenschaftli	cher Mitark	beiter	am Ir	nstitut	für	Technische	und	

**Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg:

- Organisation und Leitung des Chemie-I-Praktikums für Verfahrenstechniker der Technischen Universität Hamburg/Harburg
- Wahlpflicht und Schwerpunktpraktikum Hauptstudium Chemie in Technischer und Makromolekularer Chemie
- Betreuung und Wartung einer GPC (Gel Permeation Chromatography)
- 2008 heute: Entwicklungschemiker bei der nanoresins AG (Geesthacht).