

Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in Polymer-Nanokompositen*

Characterization of the State of Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites*

Samuel T. Buschhorn, Malte H.G. Wichmann, Jan Sumfleth, Karl Schulte,
Sven Pegel, Gaurav R. Kasaliwal, Tobias Villmow, Beate Krause, Andreas Gödel, Petra Pötschke*

Adressenangabe:

Dipl.-Ing. S.T. Buschhorn, Dr.-Ing. M. Wichmann, Dr.-Ing. Jan Sumfleth, Prof. Dr. -Ing. K. Schulte (schulte@tu-harburg.de), Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg, Denickestraße 15, D-21073 Hamburg, Germany

Dr.-Ing. M. Wichmann, Momentive Specialty Chemicals Stuttgart GmbH, Fritz-Müller-Straße 114, D-73730 Esslingen, Germany

Dr.-Ing. Jan Sumfleth, Material Development, Advanced Tire Materials Continental, Continental Reifen Deutschland GmbH, Jädekamp 30, D-30419 Hannover, Germany

Dipl.-Ing. S. Pegel, M.Sc.-Ing. G. R. Kasaliwal, Dipl.-Ing. T. Villmow, Dr. rer. nat. B. Krause, Dipl.-Ing. A. Gödel, Dr.-Ing. P. Pötschke, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Germany

1. Abstract

Ziel des Beitrages ist es, einen praxisnahen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes (CNTs, deutsch: Kohlenstoffnanoröhren) in polymerbasierten Nanokompositen zu geben. Die wichtigsten und am weitesten verfügbaren Methoden werden anwendungsorientiert vorgestellt. Einen Schwerpunkt bildet die quantitative Charakterisierung des Dispersionsgrads in festen Proben mittels mikroskopischer Methoden, wie Licht- oder Transmissions-Elektronenmikroskopie. Für Dispersionen von CNTs in wässrigen Medien, Lösungsmitteln oder Monomeren wird die Sedimentationsanalyse vorgestellt, die Aussagen zum Dispergierzustand und zur Dispergierbarkeit von CNTs zulässt. Als indirekte Methoden werden elektrische Leitfähigkeitsmessungen, rheologische Untersuchungen, dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und mechanische Tests diskutiert. Im einleitenden Teil werden grundsätzliche Probleme im Zusammenhang mit der Herstellung und Charakterisierung von CNT basierten Nanokompositen beschrieben.

The aim of this contribution is to give a practical overview of possibilities and limits dispersion grade characterization of carbon nanotubes (CNT) in polymer based nanocomposites. The most important and widely available methods are discussed with practical employment in mind. One focus is the quantitative characterization of the dispersion grade in solid samples using microscopy techniques such as optical microscopy or transmission electron microscopy. For dispersions of CNTs in aqueous media, solvents or monomers a sedimentation analysis is presented. This way

* Basierend auf einem gemeinsamen Vortrag, gehalten von M.H.G. Wichmann anlässlich des Inno.CNT Workshops „Charakterisierung von CNT-Materialien“ am 1.7.2009 an der BAM Berlin

dispersability and dispersion state of CNTs can be assessed. Indirect methods such as electrical conductivity measurements and rheological tests, dynamic differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical test are discussed. In the introduction general problems related to CNT based nanocomposite production and characterization are discussed.

2. Einleitung

In polymeren Nanokompositen spielt die Dispersionsgüte (auch Qualität der Dispersion, Dispersionszustand, Dispergiertgüte oder Dispersion) der Nanopartikel eine entscheidende Rolle bezüglich der erreichbaren Eigenschaftsveränderungen der Matrixpolymere. Dabei umfasst der Begriff der Dispersionsgüte sowohl den Grad der Vereinzelung der Nanopartikel in der Matrix als auch die Güte der Verteilung (Anordnung in der Matrix), was im englischen mittels „dispersion“ und „distribution“ unterschieden, im deutschen aber oft als „Dispersion“ zusammengefasst wird. In Abbildung 1 sind verschiedene Dispersionsgüten schematisch dargestellt.

Dieser Beitrag gibt einen anwendungsorientierten Überblick über die gängigsten Methoden und zeigt die Möglichkeiten und Grenzen existierender Messverfahren auf. Auf die detaillierte Darstellung aufwändiger wissenschaftlicher Methoden, die nur wenigen Forschungseinrichtungen zur Verfügung stehen, wurde bewusst verzichtet. Die diskutierten Methoden sollten prinzipiell auch auf Komposite mit anderen nanoskaligen Partikeln als CNTs übertragbar sein.

CNTs stellen in vielerlei Hinsicht einen der attraktivsten Hochleistungsfüllstoffe für polymere Systeme dar. Neben ihrer geringen Größe zeichnen sie sich durch ein hohes Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Durchmesser), überlegene mechanische Eigenschaften und extrem hohe elektrische und thermische Leitfähigkeiten aus [1]. Da sich dieser Beitrag insbesondere mit CNTs im industriellen Kontext beschäftigt, werden hier in erster Linie mehrwandige Röhren (multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) aus katalytischer Gasphasenabscheidung betrachtet, wie sie kommerziell in größeren Mengen zur Verfügung stehen. Die Struktur der Primärpartikel gleicht einem Röhren, in dessen Wand sich einige Lagen von Graphitebenen befinden, die mit Fulleren-Halbkappen abgeschlossen sind. Zwischen den koaxial angeordneten Röhren bestehen nur schwache Bindungen. Aufgrund ihres sehr hohen Aspektverhältnisses, ihrer Biegsamkeit und ihrer herstellungsbedingten nichtidealen Geometrie (Verkrümmung durch Wachstumsdefekte etc.) neigen CNTs zur Verknäulung. Insbesondere die mittels der katalytischen Gasphasenabscheidung synthetisierten CNTs liegen zumeist in Watte-ähnlichen porösen Agglomeraten (Primäragglomeraten) vor, die sich in der Gasphase um die Katalysatorpartikel bilden (siehe z.B. [2, 3]). Zudem kommt es aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen der CNTs (von ca. 250 m²/g für MWCNTs und bis ca. 1300 m²/g für SWCNTs) zu starken interpartikulären Wechselwirkungen [4], was zu relativ hohen Agglomeratfestigkeiten führen kann (Abschätzungen siehe [5]).

Zum Erreichen einer guten Dispersionsgüte kommt neben den Eigenschaften der Nanotubes und der Polymermatrix auch der Dispergiertechnologie eine Schlüsselrolle zu [6–8]. In duromeren Matrixsystemen oder Lösemittelsuspensionen werden CNTs zumeist mechanisch, evtl. unter Zuhilfenahme von Dispergieradditiven, im Monomer/Lösemittel dispergiert (Rührverfahren, Dreiwalzwerk, Ultraschall etc.) [9–12, 8]. In Thermoplasten erfolgt die Einarbeitung für industrielle Anwendungen meist über die üblichen Compoundierverfahren (Doppelschneckenextruder, Ko-Knetter etc.) [13]. Bezüglich der ablaufenden Prozesse bei der Agglomeratdispergierung spielen insbesondere die Benetzung der Primäragglomerate durch das Polymer (Monomer, Lösung oder Schmelze), das Infiltrieren des Polymers in die Agglomerate, die Zerteilung durch die Prozesse Erosion (Abtrennen von Einzelpartikeln von der Agglomeratoberfläche) oder Agglomeratbruch eine Rolle [5]. Ansätze zur prozessbegleitenden Charakterisierung sind bestehen, sind jedoch in ihrem Anwendungsbereich beschränkt [14-19]. Dazu kommt bei viskosen Suspensionen die Problematik der Zeitstabilität (auch sekundäre Agglomeration oder Flokkulation) hinzu. Aufgrund der starken Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sind Suspensionen unmodifizierter CNTs in der Regel nicht zeitstabil z.B. bei

Lagerung von noch nicht ausgehärteten Harzformmischungen oder während einer Schmelzebevorratung.

Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist, dass der Vorgang der Dispergierung je nach Verfahren zu Veränderungen der Partikel selbst (z.B. Längenkürzung) und damit der sich einstellenden Dispersionsgüte führen kann.

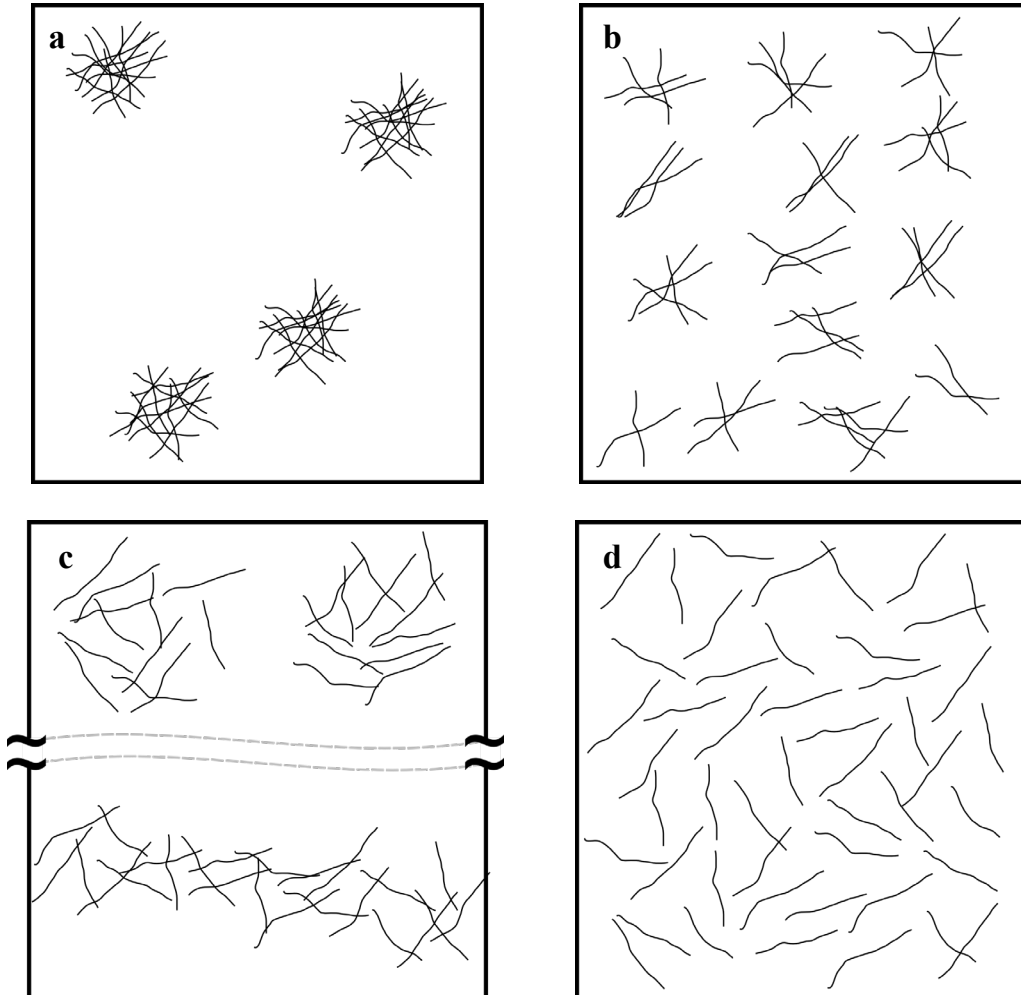


Abb. 1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Dispersionsgüten: einer **a)** sehr geringe Vereinzelung und inhomogene Verteilung, **b)** geringe Vereinzelung und homogene Verteilung, **c)** weitgehende Vereinzelung aber inhomogene Verteilung und **d)** gute Vereinzelung und homogene Verteilung.

Die finalen Eigenschaften eines Nanokomposites hängen empfindlich von der Dispersionsgüte ab, wobei verschiedene Eigenschaftszielstellungen unterschiedliche Anforderungen an die Dispersionsgüten stellen können. So muss z.B. der gewünschte Dispersionszustand für eine hohe elektrische Leitfähigkeit in einer Polymermatrix nicht mit dem Dispersionszustand für optimale mechanische Eigenschaften identisch sein. Während für eine mechanische Verbesserung polymerer Werkstoffe eine hohe Dispersionsgüte (möglichst vollständige Vereinzelung und homogene Verteilung (Abb. 1d) angestrebt wird, ist für elektrische Leitfähigkeit die Ausbildung perkolierter Netzwerkstrukturen notwendig (Abb. 1c), siehe auch Abschnitt 4) [18, 19], was auch mit teilweise agglomeriert vorliegenden Nanotubes erreicht werden kann. Abbildung 1a und 2b zeigen Verteilungen, wie sie typisch für unvollständige Dispergierung sind.

3. Mikroskopische Charakterisierungsmethoden

Die Anwendung mikroskopischer Verfahren ist die gängigste Methode der Charakterisierung der Dispersionsgüte und wird vielfach angewandt, wobei in der Praxis meist lediglich eine qualitative Beurteilung erfolgt. Dabei dienen lichtmikroskopische (LM) Untersuchungen zur Detektion verbliebener Primäragglomerate im Mikrometerbereich. Naturgemäß können damit jedoch keine Aussagen zum Dispersionszustand im Nanobereich getroffen werden. Dafür können beispielsweise transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen herangezogen werden. Das damit erfasste Volumen ist allerdings so klein, dass mikroskopische Agglomerate „übersehen“ werden können. Im Größenbereich zwischen LM und TEM befinden sich Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (RKM), wobei sich REM [20-26], wenn an Kryobrüchen ausgeführt, auch zur Charakterisierung der Phasenhaftung eignet. Um die Dispersionsgüte möglichst vollständig zu erfassen, empfiehlt sich generell die Untersuchung auf unterschiedlichen Größenskalen durch Kombination der verschiedenen Techniken.

Mikroskopische Maßzahlen bieten auch die Möglichkeit der Quantifizierung der Dispersionsgüte, wobei eine Größe allein den Komposit nicht vollständig charakterisiert. Bei Nutzung von rechnergestützten Auswerterroutinen (quantitative Bildauswertung) sind morphologische Kenndaten schnell und zuverlässig ermittelbar.

3.1 Quantitative Charakterisierung der Dispersionsgüte

Allgemein lässt sich der Dispersionszustand von Füllstoffen in Kompositen am einfachsten durch den Dispersionsgrad D charakterisieren. Dabei handelt es sich um den relativen Anteil des dispergierten Füllstoffs, der bei Mikroskopiertechniken aus volumenspezifischen Kenngrößen abgeleitet wird (Gleichung 1). Die Größe $V_{V,D}$ bezeichnet dabei den Volumenanteil der dispergierten (dispersen) Teilchen und $V_{V,G}$ den Volumenanteil der insgesamt in den Komposit eingebrachten Füllstoffteilchen.

$$D = \frac{V_{V,D}}{V_{V,G}}. \quad (1)$$

Der Volumenanteil $V_{V,G}$ der insgesamt beigemengten Füllstoffe ergibt sich aus dem Dichteverhältnis $v = \rho_{Matrix} / \rho_{Füllstoff}$ und dem Gewichtsteil $w = m_{Füllstoff} / m_G$ und errechnet sich wie folgt:

$$V_{V,G} = \frac{v \cdot w}{1 + v \cdot w - w}. \quad (2)$$

Für MWCNTs wird in der Praxis oft ein Dichtewert von 1.75 g/cm^3 verwendet, der aus [22] herrührt.

Der Volumenanteil $V_{V,D}$ der dispersen Füllstoffteilchen lässt sich auf unterschiedliche Arten ermitteln. Für den Fall von CNTs in Kompositen eignen sich sowohl LM- als auch TEM-Untersuchungen.

Die Auswertung der Gefügebildungen erfolgt in der Regel durch digitale Bildverarbeitung wobei Techniken zur Segmentierung von Gefügebildungen und Partikelanalyse in [26] näher erläutert sind.

Der Dispersionsgrad kann ebenfalls über die Massenanteile der dispergierten bzw. nicht dispergierten Füllstoffteilchen erfolgen (bei Suspensionen beispielsweise durch Abfiltrieren der Restagglomerate).

3.1.1. Lichtmikroskopische Auswertung

Zur lichtmikroskopischen Auswertung des Dispersionsgrades D_{LM} wird der Volumenanteil der Agglomerate $V_{V,Agg}$ herangezogen. Der Volumenanteil der in Agglomeraten gebundenen CNTs ist durch das Produkt aus Packungsdichte f und Agglomeratvolumenteil $V_{V,Agg}$ gegeben. Der dispergierte Volumenanteil $V_{V,D}$ entspricht der Differenz $V_{V,G} - f \cdot V_{V,Agg}$ und es gilt:

$$D_{LM} = 1 - \frac{f \cdot V_{V,Agg}}{V_{V,G}}. \quad (3)$$

Alle CNTs die in Agglomeraten unterhalb der Auflösungsgrenze (1 μm) vorliegen werden bei dieser Methode der dispersen (dispergierten) Fraktion zugeordnet.

Für eine ausreichende Anzahl ebener Schnitte (Anschnitte in Auflichtmikroskopie) lässt sich $V_{V,Agg}$ direkt aus dem mittleren Flächenanteil der Agglomerate $\bar{A}_{A,Agg}$ abschätzen, da $V_{V,Agg} \approx \bar{A}_{A,Agg}$ gilt [27]. Häufig lassen sich jedoch keine auswertbaren Aufnahmen von Anschnitten anfertigen, weil beispielsweise die Kontraste zu gering sind. In diesen Fällen besteht die Möglichkeit $V_{V,Agg}$ anhand von Schnittserien (Dünnschnitte mit unterschiedlicher Dicke) und Durchlichtmikroskopie zu bestimmen. Wenn sich die Agglomerate im Schnittbild nur wenig überlappen gilt:

$$\bar{A}_{A,Agg} = \frac{S_{V,Agg}}{4} \cdot t + V_{V,Agg}. \quad (4)$$

Das bedeutet, $\bar{A}_{A,Agg}$ verhält sich proportional zu Schnittdicke t . Die Proportionalitätskonstante beträgt $\frac{1}{4}$ der volumenspezifischen Agglomeratgrenzfläche $S_{V,Agg}$. Die Extrapolation von Gleichung 4 zu $t \rightarrow 0$ führt zu $V_{V,Agg} = \bar{A}_{A,Agg}$ und damit zum gesuchten Volumenanteil der Agglomerate.

Neben dem Volumenanteil der Agglomerate $V_{V,Agg}$ wird die Packungsdichte f zur Bestimmung des lichtmikroskopischen Dispersionsgrades benötigt. Diese hängt vom verwendeten CNT-Material und den Prozessbedingungen ab. In bisherigen Untersuchungen wurde für f oft 0,25 eingesetzt [28–30], was als Näherung zu betrachten ist. So können Nanotubes mit geringer Schüttdichte niedrigere Werte aufweisen und hohe Drücke zu einer Verdichtung der Primäragglomerate während der Verarbeitung führen.

Beispiel 1:

In Abbildung 2 sind repräsentative Gefügeaufnahmen von zwei Kompositen mit 1 Ma.-% ($\approx 0,67$ Vol.-%) MWCNT (Nanocyl™ NC7000) in Polycarbonat PC dargestellt, die unter unterschiedlichen Bedingungen gemischt wurden (Durchlichtmikroskopie $t=25 \mu\text{m}$). Die unterschiedlichen Dispersionszustände der Probe 1 (Abb. 2a) und Probe 2 (Abb. 2b) sind offensichtlich. Die Auswertung von mehreren Aufnahmen (jeweils bei Schnittdicken von 5, 15 und 25 μm) führt zu den in Abbildung 3 dargestellten Abhängigkeiten der beobachtbaren Agglomeratfläche von der Schnittdicke. Die Extrapolation zu einer Schnittdicke von $t=0$ ergibt für Probe 1 $V_{V,Agg}=0,6\pm 0,1$ Vol.-% und für Probe 2 $V_{V,Agg}=2,79\pm 0,05$ Vol.-%, wobei die Standardfehler durch instrumentale Gewichtung der Einzelwertstreuungen ermittelt wurden. Die beiden Diagramme verdeutlichen, dass der Flächenanteil der projizierten Agglomerate $\bar{A}_{A,Agg}$ stark von der Schnittdicke abhängig sein kann. Bei wenigen, vergleichsweise großen Agglomeraten nimmt $\bar{A}_{A,Agg}$ mit der Schnittdicke weniger stark zu, als bei vielen kleinen Agglomeraten (siehe Gleichung 4).

Die hier untersuchten CNT liegen im Ausgangszustand als relativ lose gepackte Strukturen vor. Die minimale Packungsdichte f_{min} wurde mittels einer Infiltrationsmethode zu $f \approx 0,061$ ermittelt.

Aus der erreichbaren maximalen Verdichtung (Druck von etwa 25 kN auf etwa 140 mm²) konnte eine maximale Packungsdichte f_{max} von 0,25 gemessen werden. Das heißt, die Packungsdichte im Komposit liegt zwischen diesen beiden Grenzen und es kann ein Mittelwert von $f \approx 0,16$ (mit einem Standardfehler von 0,09) angenommen werden. Damit ergibt sich für Probe 1 $D_{LM} = 0,87 \pm 0,08$ und für Probe 2 $D_{LM} = 0,33 \pm 0,40$ wobei der größte Fehler aus der relativ ungenauen Abschätzung der Packungsdichte f resultiert.

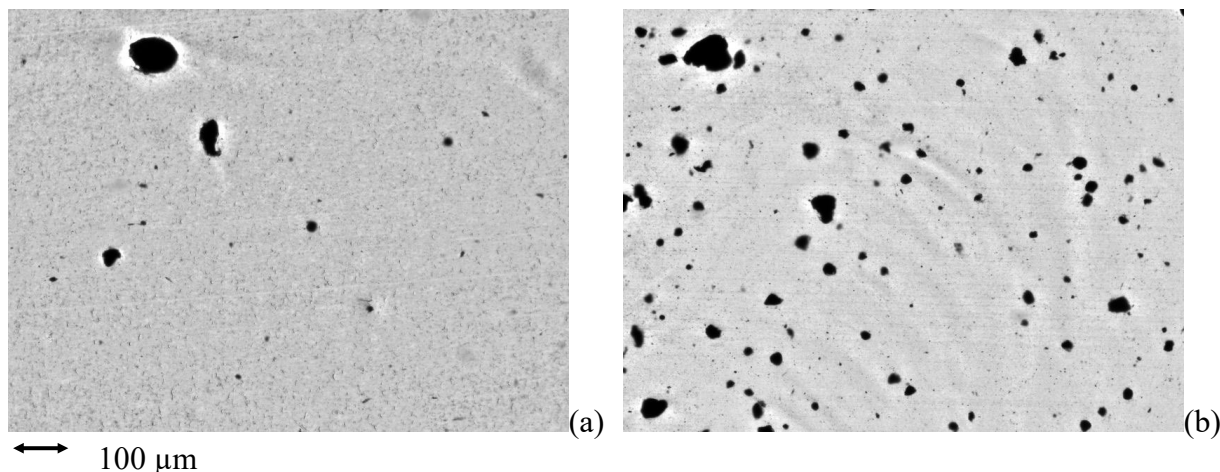


Abb. 2: Gefügeaufnahmen von zwei Kompositen mit 1 Ma.-% CNT in PC, die unter unterschiedlichen Mischbedingungen verarbeitet wurden und eine augenscheinlich unterschiedliche Füllstoffdispersion aufweisen (Durchlichtmikroskopie $t = 25 \mu\text{m}$).

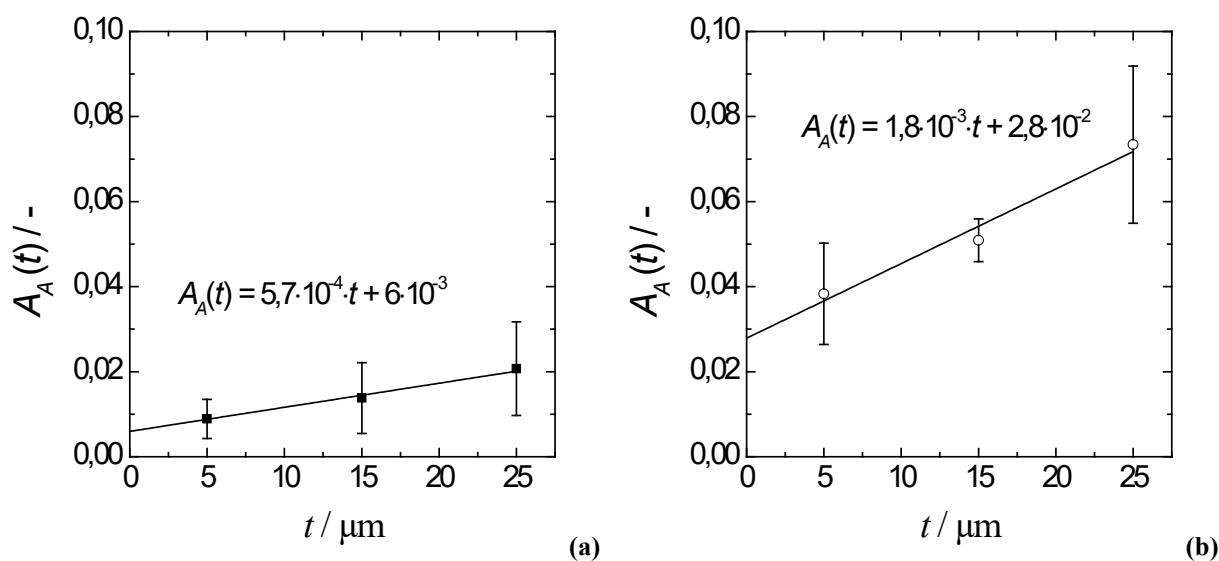


Abb. 3: Auswertung von $\bar{A}_{A,Agg}$, dem mittleren Flächenanteil der Agglomerate für Proben 1 (a) und Probe 2 (b) bei unterschiedlichen Schnittthicken. Die Extrapolation $t \rightarrow 0$ führt zum Volumenanteil der Agglomerate.

3.1.2 Elektronenmikroskopische Auswertung

Die Annäherung der dispersen bzw. in Agglomeraten vorliegenden CNTs als isotropes Fasersystem ermöglicht eine direkte Abschätzung des Volumenanteils $V_{V,D}$ mit

elektronenmikroskopischen Verfahren, so dass der Dispersionsgrad entsprechend Gleichung 1 direkt aus Volumenanteil der dispergierten (dispersen) Teilchen und dem Volumenanteil der insgesamt in den Komposit eingebrachten Füllstoffteilchen $V_{V,G}$ berechnet werden kann.

Der Volumenanteil $V_{V,D}$ ergibt sich dabei als $V_{V,D}=J_V \cdot A_0$, aus der volumenspezifischen Gesamtlänge des Fasersystems J_V und dem mittleren Nanotubequerschnitt A_0 . Zur Bestimmung von J_V lassen sich sowohl ebene Schnitte, als auch Dünnschnitte verwenden. Für einen zufällig gelegten ebenen Schnitt durch ein isotropes Fasersystem gilt: $J_V=2 \cdot P_A$. Mit P_A ist dabei die flächenspezifische Anzahl der Schnittpunkte mit der Schnittebene bezeichnet. Die Auswertung der Schnitte kann dann entweder mittels REM oder RKM erfolgen, sofern auswertbare einzelne Nanotubes erkennbar sind.

Für Komposite mit geringen Füllstoffanteilen eignen sich Untersuchungen an Dünnschnitten jedoch besser, da die geringe räumliche Dichte an sichtbaren Nanotubes die Untersuchung von relativ großen Schnittflächen erfordert. Die flächenspezifische Länge L_A eines projizierten isotropen Fasersystems ist durch das Produkt aus J_V , t und dem Mittelwert von $\sin(\theta)=\pi/4$ gegeben, wobei θ den Winkel zwischen den Fasersegmenten und einer beliebigen Bezugsachse beschreibt. Demnach gilt:

$$J_V = \frac{4 \cdot L_A(t)}{\pi \cdot t} \quad (5)$$

Die Größe L_A lässt sich beispielsweise mit einem System von Testlinien bestimmen [31]. Die Anzahl der Schnittpunkte N mit einem Testliniensystem der Länge L ist mit L_A über Gleichung 6 verknüpft. In Abbildung 3 ist das entsprechende Prozedere schematisch veranschaulicht.

$$L_A = \frac{\pi \cdot N}{2 \cdot L} \quad (6)$$

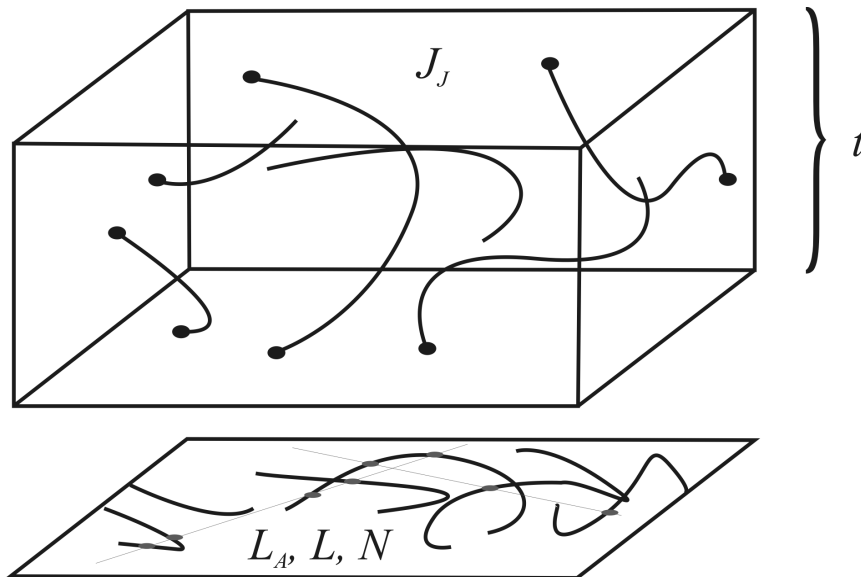


Abb. 4: Schema zu Abschätzung der volumenspezifischen Faserlänge J_V aus einer ebenen Projektion eines Dünnschnittes mit der Dicke t mit einem System von Testlinien der Gesamtlänge L . L_A ist dabei die flächenspezifische Faserlänge in der Projektion und N die Anzahl der Schnittpunkte mit dem Testliniensystem.

Mit speziellen Bildverarbeitungsalgorithmen [32] ist eine vergleichsweise genaue Abschätzung des mittleren Nanotubequerschnitts A_0 möglich. Der größte, nur schwer vermeidbare Fehler bei der Bestimmung des entsprechenden Dispersionsgrades D_{TEM} ergibt sich aus dem Standardfehler bei der Schnittdickenbestimmung. Die Abschätzung der Schnittdicke anhand der Interferenzfarben, erlaubt eine Genauigkeit von etwa ± 10 nm [33]. Sind die anderen Fehler vernachlässigbar nimmt der Gesamtfehler mit zunehmender Schnittdicke ab und mit dem Produkt aus A_0 und L_A zu.

Beispiel 2:

In Abbildung 5 sind zwei repräsentative TEM-Aufnahmen von Kompositen mit 1 Ma.-% MWCNT (Nanocyl NC 7000) in Polycarbonat dargestellt, die unter unterschiedlichen Bedingungen verarbeitet wurden. Die Schnittdicke beträgt in beiden Fällen in etwa 120 nm. Offensichtlich sind im Komposit 1 (a) wesentlich mehr MWCNT vereinzelt als im Komposit 2 (b). Entsprechend führt die statistische Auswertung von mehreren Schnittbildern zu $D_{TEM}=0,77\pm 0,13$ für Komposit 1 und $D_{TEM}=0,28\pm 0,06$ für Komposit 2.

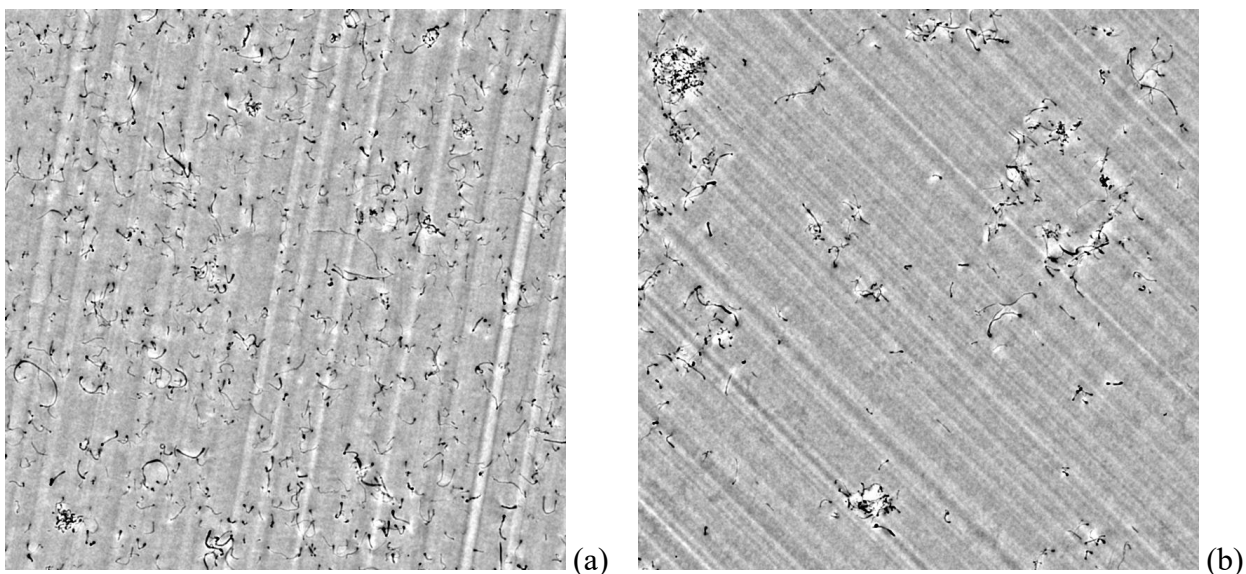


Abb. 5: Repräsentative TEM-Aufnahmen (≈ 120 nm) von zwei unterschiedlich Dispergierten Kompositen aus Polycarbonat mit 1 Ma.-% CNT: (a) Komposit 1 mit augenscheinlich besserer Dispersion als (b) Komposit 2.

3.2 Agglomeratgrößenverteilungen

Neben dem Dispersionsgrad D bietet die Ermittlung von Agglomeratgrößenverteilungen eine Möglichkeit, die Dispersionsgüte zu veranschaulichen und zweidimensional zu quantifizieren. Dies wird üblicherweise mittels Lichtmikroskopie an Anschnitten oder Dünnschnitten durchgeführt (Abb. 6). Dabei werden die beobachteten Agglomerate (Abb. 6a) mittels eines Bildauswerteprogramms (z.B. Image J) erfasst, ihre Fläche in einen kreisäquivalenten Durchmesser umgerechnet und anhand vorgegebener Durchmesserbereiche eine Klassifizierung vorgenommen (Abb. 6b). Dabei können anzahlbezogene (Abb. 6c) oder Summenhäufigkeitsverteilungen dargestellt werden. Aus den Summenhäufigkeitsverteilungen können spezifische Partikeldurchmesserwerte wie x_{10} , x_{50} oder x_{90} abgeleitet werden, die angeben dass 10%, 50% oder 90% der Partikel kleiner als diese Durchmesser sind. Der mittlere anzahlbezogene Partikeldurchmesser entspricht x_{50} . Die Gesamtzahl der Agglomerate pro Flächeneinheit sowie die Gesamttagglomeratfläche können ebenfalls abgeleitet werden. Aus der Gesamttagglomeratfläche kann, wie in 3.1.1. beschrieben, der Dispersionsgrad D_{LM} ermittelt werden.

Bei der Verwendung von Dünnschnitten ist wiederum die in Abb. 3 gezeigte Abhängigkeit der Agglomeratflächen von der Schnittdicke zu beachten; bei Verwendung konstanter Schnittdicken ist jedoch ein relativer Vergleich zwischen verschiedenen Verarbeitungsvarianten zulässig. Beispiele für die Verwendung von Teilchengrößenverteilungen und daraus abgeleiteten Werten finden sich in [30, 29, 34].

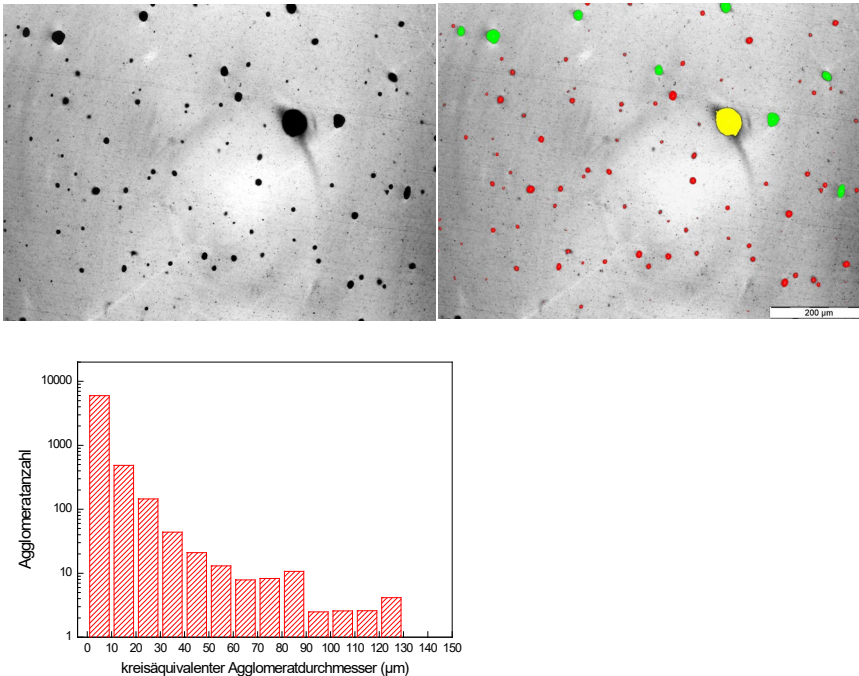


Abb. 6: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines schmelzegemischten Komposits; Originalbild, (b) verarbeitetes Bild mit Klassifizierung der Teilchen in Größenklassen (hier in unterschiedlichen Farben), und (c) Histogramm der anzahlbezogenen absoluten Häufigkeitsverteilung des flächenäquivalenten Agglomeratdurchmessers.

4. Dispersionsgüte und elektrische Leitfähigkeit

Eine herausragende Eigenschaft von CNTs ist die Möglichkeit, antistatische Eigenschaften mit sehr geringen Füllstoffanteilen erzielen zu können. Die elektrische Leitfähigkeit von CNT/Polymer-Nanokompositen kann mit der Perkolations-theorie beschrieben werden [18]. Abb. 7 zeigt schematisch die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Füllstoffvolumengehalt. Charakteristisch für das Perkolationsverhalten ist der drastische Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen bei einem kritischen Volumengehalt, der sogenannten Perkolationschwelle Φ_c . An der Perkolationschwelle bilden sich die ersten durchgängigen elektrisch leitfähigen Pfade in der isolierenden Matrix aus, was zu dem sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit um bis zu mehr als zehn Größenordnungen führt [35]. Wie in Abb. 7 dargestellt, hängt die Perkolationschwelle signifikant von der Geometrie des leitfähigen Füllstoffpartikels ab. Durch das hohe Aspektverhältnis der CNTs können sich leitfähige Pfade bei deutlich niedrigeren Konzentrationen ausbilden als bei sphärischen Füllstoffpartikeln (z.B. Leitfähigkeitsruße). Befinden sich die CNTs in einer niedrigviskosen Suspension, wie in einem Monomer, kann durch dynamische Perkolations (Sekundär-agglomeration, Flokkulation) die Perkolationschwelle weiter herabgesenkt werden. Dabei entstehen netzwerkartige Strukturen, ähnlich denen in Abb 8c, die bereits bei so geringen Konzentrationen wie 0,0025 Ma.-% zur Perkolations führen [9]. Solch eine Reagglomeration wird auch in hochviskosen Schmelzen beobachtet, allerdings verläuft die Kinetik hier sehr viel langsamer [36]. Daher sind die in

Duromeren beobachteten Perkolationsschwellen in der Regel deutlich geringer als in Thermoplasten [18].

Die Herstellung eines eindeutigen Zusammenhangs zwischen der Dispersionsgüte und der elektrischen Leitfähigkeit ist jedoch nicht direkt zulässig. Oftmals wird fälschlicherweise davon ausgegangen, dass eine hohe elektrische Leitfähigkeit ein Maß für eine hohe Dispersionsgüte sei. Die Vereinzelnung und Verteilung der CNTs und Restagglomerate auf der Nano- und Mikroebene führen immer dann zu einer messbaren elektrischen Leitfähigkeit, wenn sich im Probenvolumen eine ausreichende Anzahl an leitfähigen Pfaden gebildet hat, also eine perkolierte Morphologie vorliegt. Diese können aber, wie in Abb. 8 dargestellt, von unterschiedlicher Struktur sein, wobei in Abb. 8a zunächst die stark agglomerierte Struktur dargestellt ist. So kann z.B. eine hohe elektrische Leitfähigkeit vorliegen, wenn es zu einer Netzbildung aus Agglomeraten kommt (sog. Cluster-Cluster Perkolation, Abb. 8b). Idealerweise besteht das elektrisch leitfähige Netzwerk aus gut dispergierten CNTs (Abb. 8d). Wie oben erwähnt, ist eine rein zufällige Verteilung der CNTs im Materialvolumen für die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerkes keineswegs eine notwendige Voraussetzung. Für eine optimale Ausnutzung der Nanoröhren und die Einstellung möglichst niedriger Perkolationsschwellen ist jedoch eine Struktur anzustreben, bei der möglichst viele CNTs effektiv ins Netzwerk eingebaut sind. In realen Nanokompositen liegt zumeist eine Verteilung aus individuell dispergierten CNTs und Restagglomeraten vor (Abb. 8c), welche ebenfalls eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen kann. Umgekehrt deutet das Nichtvorhandensein einer elektrischen Leitfähigkeit nicht zwangsläufig auf eine schlechte Dispersion hin. Tatsächlich kann auch eine „zu gute“ Dispersion vorliegen, bei der die Partikel untereinander keine elektrischen Kontakte mehr ausbilden können (Abb. 8e). Eine Beschichtung der leitfähigen Nanotubes durch isolierende Verträglichkeitsvermittler (sogenannte Dispersionshilfen) oder chemisch gebundene Polymerketten können bei Dicken größer der sogenannten „hopping“ oder „tunneling“ Abstände, die in der Größenordnung von wenigen Nanometern diskutiert werden (siehe z.B. [37]), ebenfalls dazu führen, dass der Komposit trotz guter Verteilung der Nanotubes elektrisch isolierend wird. Auch haben weitere verarbeitungsbedingte Faktoren, wie die Orientierung der CNTs oder die Bildung isolierender Randschichten im Halbzeug, z.B. im Spritzgießprozess [38], einen starken Einfluss auf die resultierende Leitfähigkeit und können auch zu starken lokalen Schwankungen der Leitfähigkeit führen.

Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit allein ist somit kein Maß für die Dispersionsgüte, auch wenn bestimmte Zusammenhänge bestehen. So konnte in [5] gezeigt werden, dass der Anteil an Restagglomeraten, ermittelt über Lichtmikroskopie, in einem bestimmten Bereich einen linearen Zusammenhang zur elektrischen Leitfähigkeit aufweist (Abb. 9).

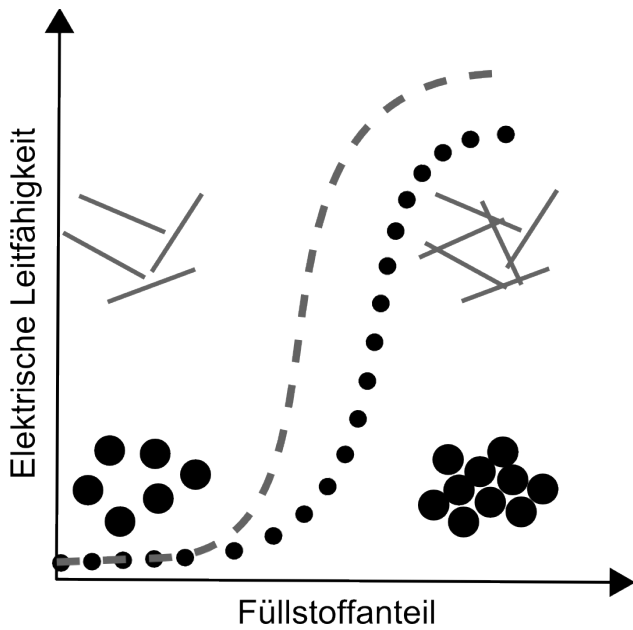


Abb. 7: Schematische Darstellung des Perkolationsverhaltens unterschiedlicher Partikelgeometrien.

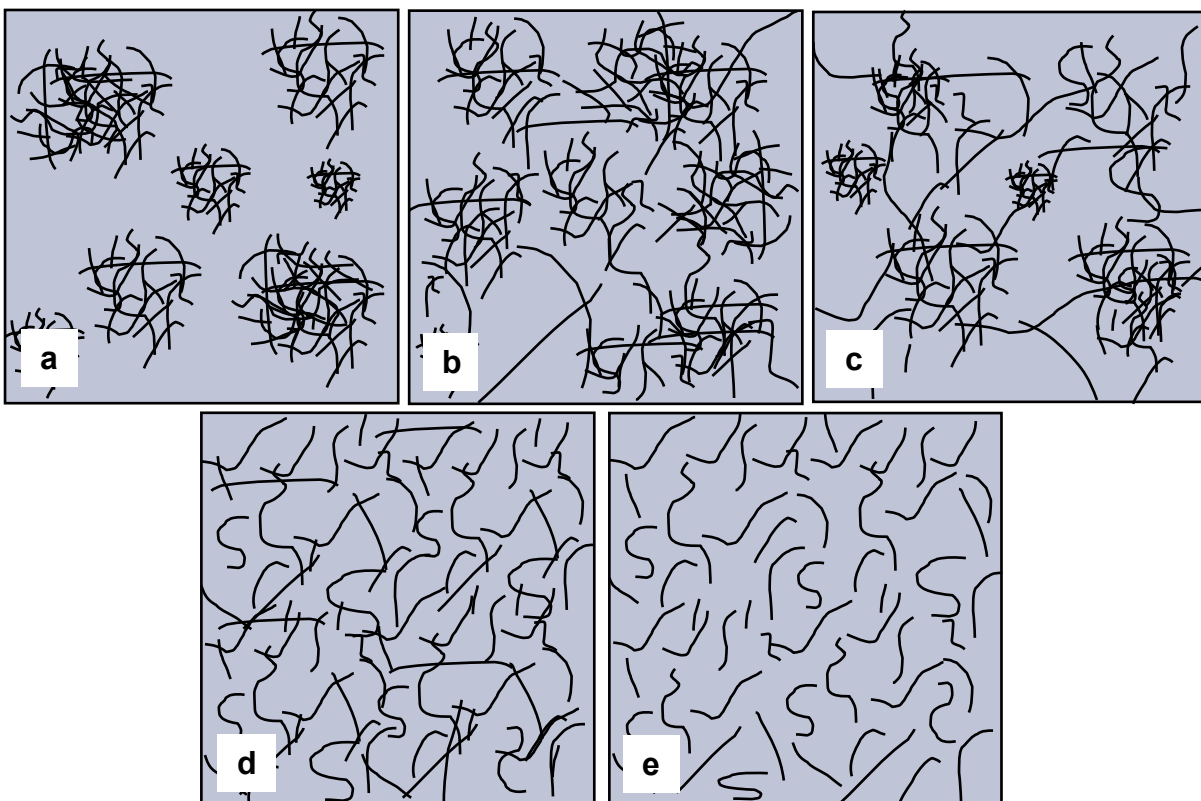


Abb. 8: Schematische Darstellung perkolierter (b-d) und nicht perkolierter (a,e) Strukturen: **a)** stark agglomerierte Struktur, **b)** Cluster-Cluster Perkolations, **c)** Mischung aus dispergierten CNTs und Restagglomeraten, **d)** perkolierte Struktur gut dispergierter Nanoröhren, **e)** vollständig dispergierte CNTs, aus [39].

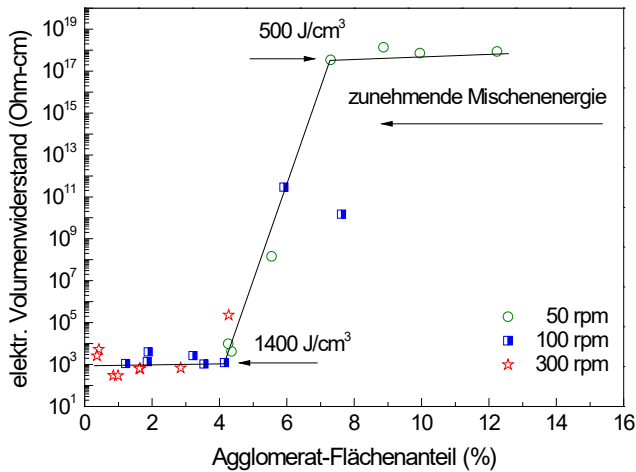


Abb. 9: Zusammenhang zwischen Agglomeratflächenanteil $\bar{A}_{A,Agg}$ (aus Lichtmikroskopie, $t=20$ μm) und elektrischem Volumenwiderstand für eine Probe aus PC mit 1 Ma.-% MWCNT gemischt unter verschiedenen Mischbedingungen (Mischenenergien variiert über Drehzahl und Mischzeit), aus [5].

5. Rheologie

Das rheologische Verhalten von CNT-Dispersionen in wässrigen Medien, Lösungsmitteln, Monomeren oder Polymerschmelzen kann als indirektes Verfahren genutzt werden, um den Dispersionszustand zu charakterisieren. Dabei wird ausgenutzt, dass bei guter Vereinzelung höhere Wechselwirkungen mit dem Matrixmedium bestehen, die die rheologische Antwort des Systems auf eine mechanische Verformung insbesondere bei kleinen Schergeschwindigkeiten (struktur-rheologischer Bereich) verändern. Während bei geringen Füllgraden und geringen Wechselwirkungen die Antwort des Systems überwiegend durch die Matrix bestimmt wird, reagiert bei höheren Füllgraden bzw. guter Dispersion und hohen Wechselwirkungen das System in kombinierter Weise durch gemeinsame Netzwerkbildung von Matrix und Füllstoff [40, 41]. Ähnlich wie bei den elektrischen Messungen kann daher eine „rheologische Perkolations“ detektiert werden, die meist in der Nähe der elektrischen Perkolations liegt, aber aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen nicht zwangsläufig identisch sein muss [42]. Bei der rheologischen Perkolations ändert das System seine rheologische Antwort von der einer Flüssigkeit zu der eines Festkörpers, was sich in Nicht-Newton'schen Verhalten und einer ausgeprägten Elastizität des Systems insbesondere bei kleinen Schergeschwindigkeiten zeigt. Typische Messungen sind oszillations- oder rotationsrheologische, frequenz- oder scherratenabhängige Messungen im linear-viskoelastischen Bereich in parallelen oder konischen Spaltgeometrien; aber auch der Schmelzflussindex kann bereits erste Anhaltspunkte über die Dispersionsgüte liefern.

In der Literatur wurde beschrieben, dass das rheologische Verhalten von flüssigen CNT-Harzsuspensionen als qualitatives Verfahren genutzt werden kann, um die Verteilung und Vereinzelung von CNTs in duromeren Harzsystemen zu beurteilen [43–46]. Grundlage hierfür ist die Ausbildung eines elastischen Netzwerks an CNTs und/oder CNT-Agglomeraten im Harzsystem, was zu einem signifikanten Anstieg von charakteristischen rheologischen Parametern führt [47, 48]. So kann es z.B. durch die Zugabe von weniger als 1 Ma.-% CNTs zu einem Anstieg der Nullscherviskosität η_0 von mehreren Größenordnungen kommen [48, 49]. Abbildung 10 zeigt die Veränderung der Viskosität einer mit 0,3 Ma.-% MWCNT gefüllten Epoxidharzsuspension nach der Verarbeitung mittels eines Labordreiwälzwerks. Dieses Dreiwälzwerk bietet die Möglichkeit in den zwei Deformationsspalten sehr hohen Scherraten (bis zu 200.000 s^{-1}) zu erzeugen, welche nötig sind, um die CNTs effektiv in niedrigviskosen Harzen zu dispergieren. Die Dispersionsgüte

konnte für CNTs höherer Schüttdichte hierbei im Vergleich zu konventionellen Rührverfahren signifikant verbessert werden [50, 51]. Manuell vordispersierte CNT-Harzsuspensionen mit großen Primäragglomeraten werden in den Spalten zwischen den Walzen gedehnt und geschert. Dies führt zur Deformation der Primäragglomerate, was eine weitere Vereinzelnung der CNTs erlaubt. Basis dieses Dreiwalzwerkprozesses ist zudem die schrittweise Verringerung der Spaltabstände zwischen den Walzen, was wiederum zu einer schrittweisen Erhöhung der Dehn- und Scherraten führt. Abbildung 10b zeigt hierbei, dass nach dem dritten Prozessschritt mit einem Spaltabstand von 40 und 13 μm ein deutlicher Anstieg der Viskosität zu beobachten ist. Nach diesem Schritt entsteht ein kombiniertes Netzwerk aus CNT-Agglomeraten und der Matrix. Nach einer weiteren Verringerung der Spaltabstände (Prozessschritt 4 und 5) kann die Dispersion von CNTs nachweislich weiter verbessert werden, wodurch die CNT-Agglomeratnetzwerke jedoch teilweise abgebaut werden und sich die Viskosität wieder verringert. In der Literatur wurde dies damit erklärt, dass Agglomerate aus CNTs als große strukturell gebundene Partikel einen mitunter stärkeren Einfluss auf das Fließverhalten besitzen als gut vereinzelt CNTs [43]. Ein ähnlicher Viskositätsverlauf während der Dispergierung konnte ebenfalls mit anderen Verfahren (Ultraschall und Rührwerk) für unterschiedliche Kunststoffsysteme beobachtet werden [46, 52]. Neben einer verbesserten Dispersion kann bei längerer Prozesszeit auch eine Verkürzung der CNTs erfolgen, wodurch die Viskosität ebenfalls abnehmen kann [53]. Des Weiteren können rheologische Untersuchungen erfolgreich für den Vergleich des Effekts unterschiedlicher Mischprozesse oder Mischbedingungen eingesetzt werden.

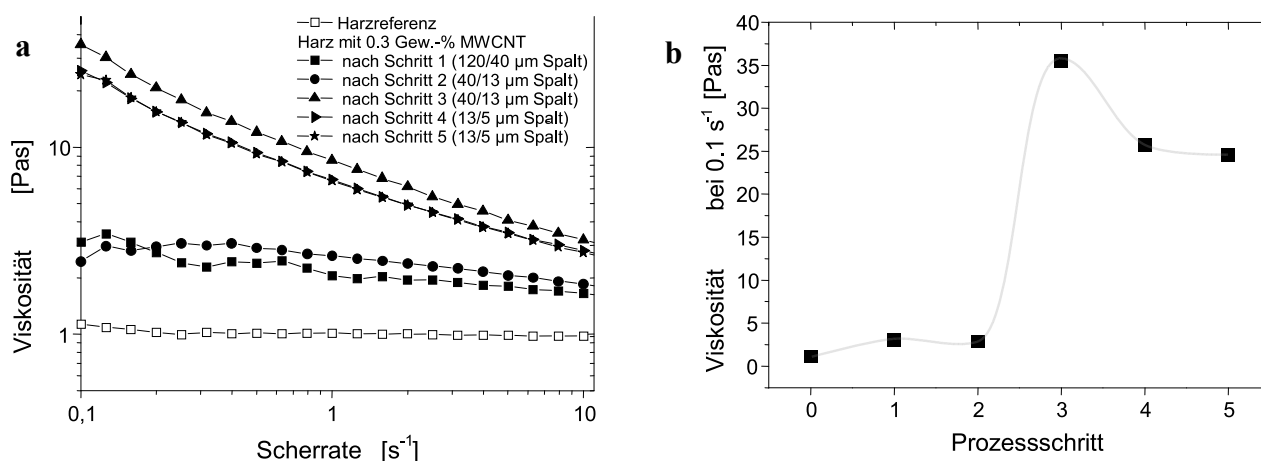


Abb. 10: (a) Viskositätskurven (Rotationsrheometer) einer Harzdispersion mit 0,3 Ma.-% MWCNT, (b) dargestellt für Scherraten von 0,1 s⁻¹ nach den unterschiedlichen Prozessschritten im Dreiwalzwerk.

Für duromere Kunststoffe erlauben die beschriebenen rheologischen Tests nur die Analyse im nicht ausgehärteten Zustand, da noch kein Härter zugeführt wurde. Insgesamt stellt sich jedoch die Vergleichbarkeit zwischen der Dispersion im flüssigen und ausgehärteten Zustand als problematisch dar, da es während der Verarbeitung, Lagerung oder Aushärtung zu signifikanten Umordnungs- und Netzwerkbildungsprozessen der CNTs kommen kann [19, 55, 18].

Für CNTs in niederviskosen Medien wurde die rheologische Perkolationschwelle, abhängig vom CNT-Typ, der Matrix und der Dispergierungsmethode, im Bereich von ca. 0,1 bis 0,5 Ma.-% [49, 56] gefunden. Unterhalb der Perkolationschwelle sind bei abhängig von der Dispersionsgüte nur geringe Veränderungen messbar. In der Regel sind Newtonsche Fließkurven auf leicht erhöhtem Viskositätsniveau zu beobachten. Mit geeigneten Messeinrichtungen lassen sich jedoch auch dort Korrelationen mit der Dispersionsgüte feststellen. Das rheologische Verhalten nahe und oberhalb der Perkolationschwelle zeigt jedoch deutlich stärkere Unterschiede mit Änderung der Dispersion.

Daher ist es häufig erfolversprechender, perkolierte Systeme mittels Rheologie indirekt morphologisch zu charakterisieren, als Systeme unterhalb der Perkolationsschwelle.

Für thermoplastische Systeme ist die Abhängigkeit schmelzerheologischer Eigenschaften vom Gehalt an CNTs und dem sich ausbildenden Netzwerkzustand für unterschiedliche Systeme relativ umfassend beschrieben (siehe z.B. [40, 41, 53, 57]). Während für die rheologische Charakterisierung der Verteilungsgüte von Schichtsilikaten über die Ermittlung eines Fließexponenten bei kleinen Messfrequenzen eine Vielzahl von Publikationen existiert (siehe z.B. [58]), ist ein Vergleich der rheologischen Antwort für CNT-Komposite bei konstanter CNT-Konzentration, aber unterschiedlicher Dispersionsgüte, nur wenig beschrieben. Ein Beispiel findet sich bei [41] für Poly(methyl methacrylat) Komposite mit 1 Ma.-% SWCNTs, bei denen in den besser dispergierten Kompositen ein Plateau im Speichermodul G' und in der schlecht verteilten Probe ein Abfall in G' mit abnehmender Messfrequenz beobachtet wurde. In [45] werden für zwei Polystyren-Komposite mit MWCNTs und carboxylierten MWCNTs höhere Viskositäts- und Speichermodulwerte für die besser verteilten modifizierten Nanotubes (hier 5 Ma.-%) berichtet. In Abbildung 11 ist ein Beispiel für Komposite basierend auf Polycaprolacton mit 0,5 Ma.-% MWCNTs dargestellt, bei dem die Dispersionsgüte durch Variation der Drehzahl beim Einmischen mittels eines konischen Doppelschneckencompounders (DSM Xplore 5) variiert wurde.

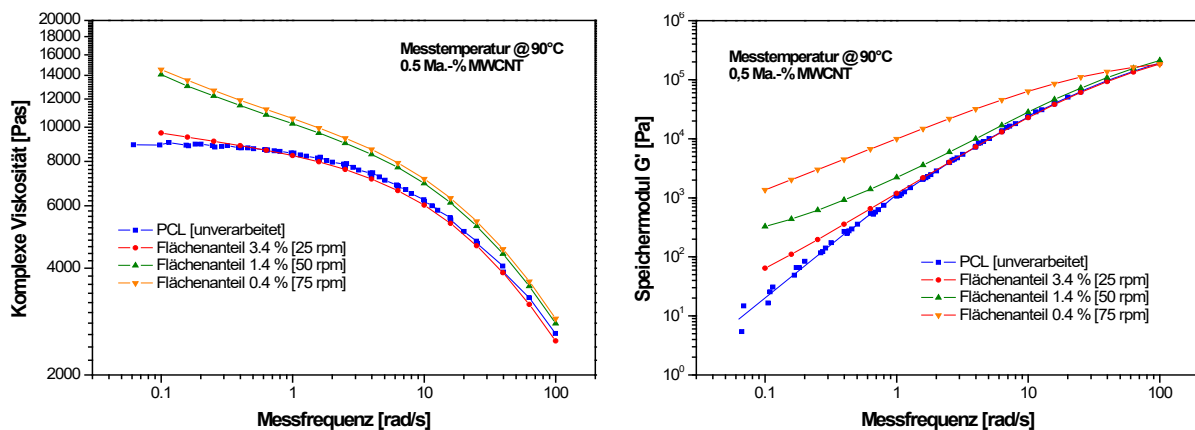


Abb. 11: Komplexe Viskosität (links) und Speichermodul G' (rechts) von PCL-Kompositen mit 0,5 Ma.-% MWCNT (Oszillationsrheometer) hergestellt unter Variation der Drehzahl (2 min Mischzeit bei 90°C), unterschiedliche Dispersionsgüten über den Flächenanteil an Restagglomeraten $\bar{A}_{A,Agg}$ mittels Lichtmikroskopie charakterisiert (Schnittdicke 20 μm).

Es zeigen sich deutliche Unterschiede sowohl in der Viskosität als dem Speichermodul zwischen den bei unterschiedlichen Drehzahlen gemischten Kompositen. Diese Unterschiede sind beim Speichermodul G' deutlicher ausgeprägt sind als bei der Schmelzeviskosität. Ein deutlicher Anstieg des Speichermoduls bei niedrigen Messfrequenzen mit zunehmender Mischzeit von PP mit 3.5 Ma.-% MWCNTs wurde in [59] als Indikator für eine Verbesserung der Dispersionsgüte interpretiert. Allerdings wurde diese Vermutung nicht durch morphologische Untersuchungen unterstützt.

Es muss jedoch bei schmelzerheologischen Untersuchungen in Betracht gezogen werden, dass auch während der Probenäquilibrierung (thermische Gleichgewichtsherstellung) und Messung selbst (Dauer je nach Wahl der Bedingungen bis zu 10 min je Messlauf) Veränderungen in der Probe, u. a. sekundäre Agglomeration auftreten können, die das Messergebnis verfälschen.

Ähnlich der Dispersionsanalyse mittels elektrischer Leitfähigkeit kann auch für rheologische Messergebnisse kein exakter quantitativer Zusammenhang zur Dispersionsgüte angenommen

werden, da die rheologische Antwort in kombinierter Weise die sich ausbildenden CNT-Strukturen sowie spezifische CNT/Polymer-Wechselwirkungen reflektiert. Extrem gut verteilte Nanotubes können, wenn keine Wechselwirkungen untereinander oder über die Polymerketten vorliegen, zu geringeren Effekten führen als Überstrukturen aus CNT-Agglomeraten [43–62]. Andererseits sind rheologische Effekte bei höheren Polymer/CNT-Wechselwirkungen ausgeprägter (z.B. bei Verwendung oberflächenfunktionalisierter CNTs [44, 45] oder als in Systemen mit längeren Polymerketten [41]). Rheologie ist vor allem für vergleichende Messungen geeignet, wenn bestimmte Stoffsysteme unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden und deren Effizienz eingeschätzt werden soll. Absolute Werte bezüglich der Dispersionsgüte lassen sich nicht ableiten.

6. Sedimentationsanalyse

Die Sedimentationsanalyse, vorrangig angewandt für Dispersionen von CNTs in wässrigen Medien, Lösungsmitteln oder Monomeren, bietet die Möglichkeit, den Verteilungszustand innerhalb der Dispersionen und die Verteilbarkeit von CNTs schnell und quantitativ zu charakterisieren. Hierbei wird das zeitabhängige Sedimentationsverhalten der Partikel beobachtet und quantifiziert. Dies kann sowohl visuell nach längerer Standzeit erfolgen, als auch unter beschleunigenden Kräften.

Bei Verwendung einer analytischen Zentrifuge (LumiFuge[®], LumiSizer[®], L.U.M. GmbH, Berlin) werden Zentrifugalkräfte ausgenutzt, die zu einer beschleunigten Bewegung der Partikel oder Agglomerate führen. Ein ähnliches Prinzip findet in Scheibenzentrifugen Anwendung (siehe [63]). Die analytische Zentrifuge detektiert die inhärente physikalische Stabilität der Proben. Zur Detektion der Destabilisierungsprozesse wird die Intensität des transmittierten Lichtes aus einer NIR-Lichtquelle zeit- und ortsabhängig (entlang der Proben-Küvette) ermittelt. Die Transmission wird in vorgewählten Zeitabständen gemessen und die Änderung der lokalen Konzentration der dispergierten Partikel quantifiziert, wenn sie eine detektierbare Schwächung des eingestrahlt Lichtes bewirkt. Zur Auswertung wird neben den Transmissionsprofilen (Abb. 12 links) die daraus berechnet integrale Transmission (Abb. 12 rechts) herangezogen.

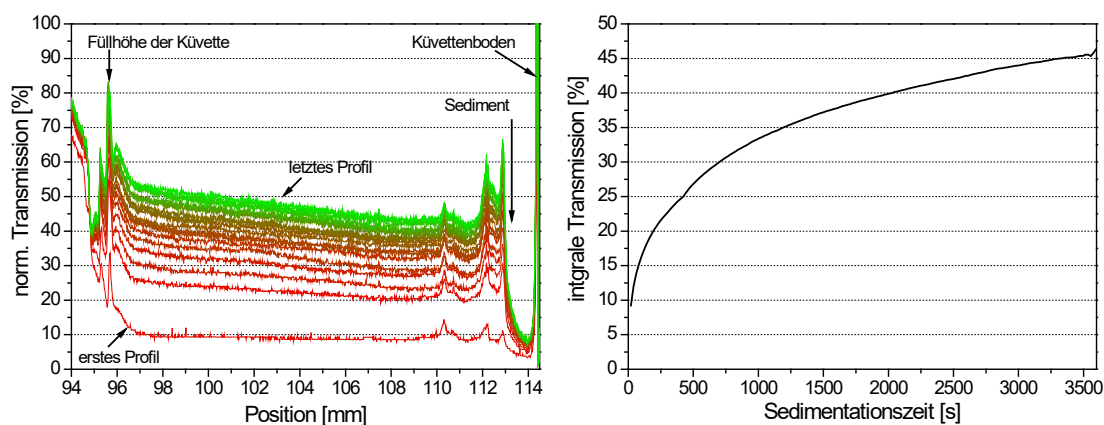


Abb. 12: Transmissionsprofile in Abhängigkeit von der Position in der Küvette (links), integrale Transmission in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für eine tensidhaltige MWCNT-Dispersion (rechts)

Anhand der Transmissionsprofile kann der Sedimentationstyp ermittelt werden. In einer polydispersen Dispersion mit sehr geringer Partikelkonzentration erfolgt die Sedimentation unbehindert und die Primärpartikel sedimentieren aufgrund der eigenen Größe, woraus sich horizontale Transmissionsprofile ergeben (s. Abb. 12 links). Bei höherer Partikelkonzentration werden Cluster bzw. Netzwerke gebildet, die sich gegenseitig behindern und schneller

sedimentieren als die Primärpartikel, was als Zonensedimentation bezeichnet wird. Bei einer derartigen Sedimentation bestehen die Transmissionsprofile aus parallelen senkrechten Kurven (nicht gezeigt). Außerdem können mittels der Transmissionsprofile Aussagen zur Bildung und Beschaffenheit eines Sedimentes getroffen werden. So kann beurteilt werden, ob ein Sediment mit der Zeit stetig anwächst oder ob es verdichtet wird (s. Abb. 12 links).

Die integrale Transmission wird zur Charakterisierung der Stabilität der Dispersion herangezogen. Aus einem starken Anstieg der integralen Transmission mit der Sedimentationszeit kann auf eine niedrige Stabilität der Dispersion geschlossen werden, da die Lösung aufklart und somit die Konzentration der dispergierten Partikel in der Dispersion sinkt (s. Abb. 12 rechts).

Im folgenden Beispiel wurden CNTs in wässrige Tensid-Lösung eingebracht und mittels Ultraschallbehandlung dispergiert [64]. Wenn eine gute Vereinzelung erreicht ist und alle CNTs mit dem Tensid benetzt sind, besitzt die Dispersion eine hohe Stabilität. Im Falle einer ungenügenden Vereinzelung werden ganze Agglomerate vom Tensid umhüllt und sedimentieren deutlich schneller. Anhand dieser Untersuchungen [65] konnte gezeigt werden, dass CNTs, die eine gute Stabilität in der tensidhaltigen Dispersion aufweisen, auch in einer thermoplastischen Matrix sehr gut dispergierbar sind. Diese Dispergierbarkeit der CNTs ist eine Voraussetzung für die Bildung eines leitfähigen Netzwerkes bei niedrigen CNT-Gehalten. Bei der Gegenüberstellung von CNTs mit vergleichbaren Eigenschaften ist für die CNTs mit der besseren Verteilbarkeit in der tensidhaltigen Dispersion auch eine geringere elektrische Perkolationschwelle im Polymer zu erwarten. Als Beispiel ist in Abb. 13 der Vergleich von zwei unterschiedlichen Chargen eines CNT-Produkts dargestellt [64, 65], wobei die 2. Charge besser dispergierbar ist.

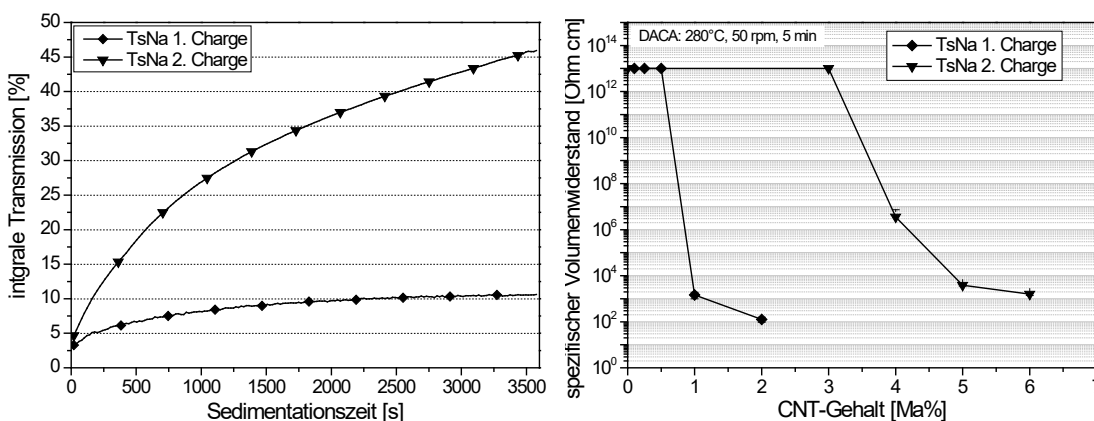


Abb. 13: Integrale Transmission in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit für zwei tensidhaltige MWCNT-Dispersionen mit CNTs aus 2 unterschiedlichen Chargen (links), spezifischer elektrischer Volumenwiderstand von schmelzegemischten Polyamid66 Kompositen in Abhängigkeit vom MWCNT-Gehalt (rechts).

In [66] wurde die Verteilbarkeit von verschiedenen kommerziellen MWCNTs in tensidhaltiger wässriger Lösung verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass eine gute Verteilbarkeit sowohl mit geringer Agglomeratfestigkeit als auch mit geringer Schüttdichte der Nanotube-Pulver korreliert.

7. Bewertung über DSC und andere indirekte Methoden

Die Dispersionsgüte von CNTs in einer Matrix spiegelt sich auch in anderen Größen indirekt wieder. Ein Beispiel sind Wärmestrommessungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) an Kompositen mit teilkristalliner Matrix. Hier wirken CNTs als Kristallisationskeime. Die Kristallisationsenthalpie kann mit der für die

Kristallisationsinduzierung zur Verfügung stehenden Oberfläche korreliert werden. Diese ist umso höher, je höher die Dispersionsgüte ist [67].

Ein Beispiel ist in Abbildung 14 für zwei Komposite aus Polylactid mit 7,5 Ma.-% MWCNT gezeigt, die unter unterschiedlichen Bedingungen mittels eines Doppelschneckenextruders hergestellt wurden (Details zur Herstellung siehe [68]).

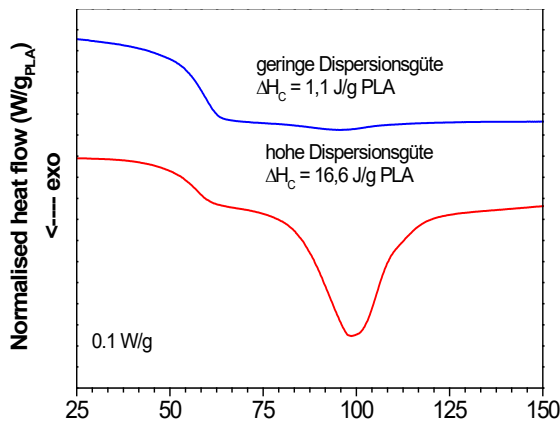


Abb. 14: DSC-Abkühlkurven für zwei PLA-Komposite mit 7,5 Ma.-% MWCNT, hergestellt unter verschiedenen Extrusionsbedingungen [34].

Es ist deutlich zu sehen, dass die Kristallisationsenthalpie ΔH_c im Falle der besser dispergierten Probe ($\bar{A}_{A,Agg} = 1,3\%$, Mischdrehzahl 500 rpm) deutlich höher ist als bei der weniger gut verteilten ($\bar{A}_{A,Agg} = 8,4\%$, Mischdrehzahl 200 rpm).

Ein ähnlicher Befund wurde kürzlich von [67] für Polypropylen basierte Komposite mit 5 Ma.-% beschrieben. In diesen Proben wurde eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur als Indikator für bessere Dispersionsgüte bewertet.

Indirekt reagieren auch mechanische Messungen sehr empfindlich auf die Dispersionsgüte. Da Agglomerate rissinitierend wirken, besitzen Komposite mit schlechter Dispersionsgüte ein geringeres und häufig stärker streuendes Deformationsvermögen. Dies zeigt sich beispielsweise im Zugversuch. Dort bewirken gut dispergierte CNTs eine stärkere Erhöhung des Elastizitätsmoduls als wenn sie in agglomerierter Form vorliegen [69]. Als Beispiel sind in Abb. 15 Kraft-Dehnungskurven eines Polycarbonat (PC) basierten Polymerblends dargestellt, in denen die MWCNTs unter verschiedenen Extrusionsbedingungen in das PC eingebracht wurden.

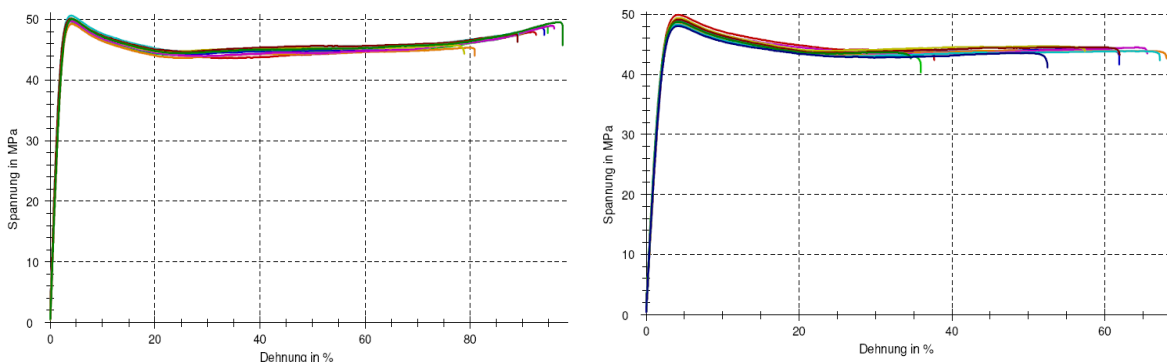


Abb. 15: Kraft-Dehnungskurven von jeweils 10 Prüfkörpern eines Kompositblends basierend auf Polycarbonat mit 2 Ma.-% MWCNT, welche durch Masterbatchverdünnung (links: hohe

Dispersionsgüte) oder mittels Direktextrusion (rechts: niedrige Dispersionsgüte) hergestellt wurden (Extruder Berstorff ZE 25).

Für die Blends zeigen sich bei besserer MWCNT-Verteilung höhere und weniger schwankende Messwerte, insbesondere bei der Bruchdehnung, als bei den Proben mit schlechterer Dispersionsgüte.

Weitere Möglichkeiten zur Charakterisierung der CNT-Dispersionsgüte an Festkörpern bestehen in orts aufgelösten spektroskopischen Messungen, wie orts aufgelöste RAMAN-Spektroskopie [32] oder Röntgenstreuexperimente [59]. Diese Methoden sind jedoch nicht allgemein zugänglich und sehr aufwändig, so dass sie für eine praxisnahe, einfache Charakterisierung weniger geeignet sind.

8. Zusammenfassung

Obwohl die finalen Eigenschaften eines Nanokomposits empfindlich vom Dispersionszustand des Nanofüllstoffes abhängen, stellt die Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in polymeren Systemen ein noch unzureichend geklärtes Problemfeld dar. Dabei ist zunächst festzustellen, dass verschiedene Eigenschaftszielstellungen unterschiedliche Anforderungen an die Dispersionsgüte stellen können. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin den Begriff „Dispersionsgüte“ eindeutig zu definieren. Man kann zwar den Dispersionsgrad D als den relativen Anteil des dispergierten Füllstoffes definieren, die quantitative Ermittlung eines derartigen Wertes bereitet jedoch praktische Schwierigkeiten.

Die einfachste und gängigste Methode zur Charakterisierung der Dispersionsgüte stellt neben der visuellen Beurteilung die Anwendung mikroskopischer Verfahren dar, die sowohl an Festkörpern (Dünn- oder Anschnitte, dünne Filme) als auch an geeignet präparierten Dispersionen in wässrigen Medien, Lösungsmitteln oder Monomeren durchgeführt werden können. Dabei ist zu beachten, dass der Dispersionszustand in flüssigen Medien über der gewählten Lagerzeit oder während einer Untersuchung ggf. nicht stabil ist und sich während des Herstellungsprozesses des finalen Nanokomposits ebenfalls verändern kann. In der Praxis erfolgt anhand von lichtmikroskopischen oder elektronenmikroskopischen Bildern meist eine qualitative Beurteilung, die in vielen Fällen und bei großen Unterschieden bereits wichtige Anhaltspunkte über den Anteil an verbliebenen Restagglomeraten bzw. den Dispersionszustand auf Nanoebene liefert. In diesem Beitrag werden quantitative Auswerteverfahren vorgestellt, die den Dispersionsgrad berechnen und dazu Beispiele gezeigt. Einfach durchzuführende LM-Untersuchungen dienen zur Detektion verbliebener Primäragglomerate im Mikrometerbereich, wobei naturgemäß damit jedoch keine Aussagen zum Dispersionszustand im Nanobereich getroffen werden können. Aus TEM-Untersuchungen lässt sich der Dispersionsgrad anhand des Volumenanteils der dispergierten (dispersen) CNTs berechnen, was jedoch vom präparativen Aufwand her erheblich aufwändiger ist und das Vorhandensein entsprechender Technik erfordert. Daher können sich für dieselbe Probe auch unterschiedliche Dispersionsgrade, bestimmt aus LM und TEM ergeben. Für die exakte Bestimmung des Dispersionsgrades ist des Weiteren zu beachten, dass bei LM die Dichte der CNTs in den Agglomeraten bekannt sein oder abgeschätzt werden muss. Bei der Verwendung von Dünnschnitten besteht eine Abhängigkeit des detektierten Agglomeratflächenanteils von der Schnittdicke. Bei konstanter Schnittdicke sind jedoch vergleichende Untersuchungen des Dispersionsgrades, des Agglomeratflächenanteils oder von Agglomeratgrößenverteilungen zulässig und sinnvoll, um die Strukturen zu quantifizieren und objektive Vergleiche zu ermöglichen.

Als indirekte Methoden werden oft elektrische Leitfähigkeitsmessungen und rheologische Untersuchungen diskutiert. Beide stellen relativ einfache Methoden dar und werden vielfach im Laboralltag zur Materialcharakterisierung durchgeführt. Es ist zu beachten, dass beide Methoden die Dispersionsgüte nicht direkt widerspiegeln. Die elektrische Leitfähigkeit reflektiert das Vorhandensein eines leitfähigen Pfades gebildet durch die CNTs, dessen

Existenzwahrscheinlichkeit zwar mit einem höheren Grad vereinzelter Nanotubes höher wird, aber nicht zwangsläufig eine bessere Dispersionsgüte reflektiert. Daher sind elektrische Messungen nur bedingt geeignet die Dispersionsgüte zu charakterisieren, auch wenn in bestimmten Bereichen Zusammenhänge gefunden werden. In ähnlicher Weise kann auch für rheologische Messergebnisse kein exakter quantitativer Zusammenhang zur Dispersionsgüte angenommen werden, da die rheologische Antwort in kombinierter Weise die sich ausbildenden CNT-Strukturen sowie spezifische CNT/Polymer-Wechselwirkungen reflektiert.

Für eine teilkristalline polymere Matrix kann die DSC, ebenfalls eine gängige Analyseverfahren, geeignet sein. Da CNTs kristallisationsinduzierend wirken, kann die Kristallisationsenthalpie oder Kristallisationstemperatur mit der für die Kristallisationsinduzierung zur Verfügung stehenden CNT-Oberfläche korreliert werden. Diese ist umso höher, je höher die Dispersionsgüte ist. Allerdings konnte dieser Zusammenhang bisher erst an zwei Beispielen (mit PP und PLA) gezeigt werden und es ist ggf. keine Allgemeingültigkeit gegeben.

Für niederviskose Dispersionen eignet sich eine Sedimentationsanalyse zur Charakterisierung der Stabilität, die mit der Dispersionsgüte korreliert. Während eine optische Beurteilung einfach möglich ist, ggf. aber sehr lange dauert, können quantitative Aussagen relativ schnell mittels analytischer Ultrazentrifugen gewonnen werden, die allerdings nicht jedem Labor zur Verfügung stehen.

Ein weiteres indirektes Indiz für die Dispersionsgüte kann aus mechanischen Messungen, insbesondere der Streuung der Bruchdehnung im Zugversuch gezogen werden, auch hier ist nur ein relativer Vergleich, nicht aber die Ableitung eines Wertes für die Dispersionsgüte möglich.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass direkte mikroskopische Methoden die Dispersionsgüte am zuverlässigsten widerspiegeln und das indirekte Methoden, wie Leitfähigkeitsmessungen und rheologische Untersuchungen bedingt herangezogen werden können. Es ist weiterer Forschungsaufwand notwendig, um die Zusammenhänge zwischen der Dispersionsgüte und Eigenschaften von CNT-Nanokompositen besser zu verstehen.

Symbole und Formelzeichen

$\bar{A}_{A,Agg}$	-	Mittlerer Flächenanteil der CNT-Agglomerate
D	-	Dispersionsgrad
D_{LM}	-	Mittels Lichtmikroskopie bestimmter Dispersionsgrad
D_{TEM}	-	Mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmter Dispersionsgrad
η_0	Pa s	Nullscherviskosität
f	-	Packungsdichte
f_{max}	-	Maximale Packungsdichte
f_{min}	-	Minimale Packungsdichte
J_v	m ⁻²	Volumenspezifische Faserlänge
L	m	Gesamtlänge eines Testliniensystems
L_A	m ⁻¹	Flächenspezifische Faserlänge
$m_{Füllstoff}$	kg	Füllstoffmasse
m_G	kg	Gesamtmasse
N	-	Anzahl der Schnittpunkte eines Fasersystems mit einem Testliniensystem
P_A	m ⁻²	Flächenspezifische Punktdichte
Φ_c	Ma.-%, Vol.-%	Perkolationsschwelle (kritischer Füllstoffanteil)
$\rho_{Füllstoff}$	kg/m ³	Dichte des Füllstoffs
ρ_{Matrix}	kg/m ³	Dichte der Matrix

$S_{V,Agg}$	m^{-1}	Volumenspezifische Oberfläche
t	m	Schnittdicke
v	-	Dichteverhältnis ($v = \rho_{Matrix} / \rho_{Füllstoff}$)
$V_{V,D}$	-	Volumenanteil des dispergierten Füllstoffs
w	-	Massenanteil ($w = m_{Füllstoff} / m_G$)

Literaturverzeichnis

- [1] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K., *Carbon* **2006**, *44* (9), 1624-1652. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.
- [2] Tessonnier, J. P., et al., *Carbon* **2009**, *47* (7), 1779–1798. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.02.032.
- [3] Krause, B., et al., *Composites Science and Technology* **2010**, *70* (1), 151–160. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.09.018.
- [4] Heinze, G., *Handbuch der Agglomerationstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [5] Kasaliwal, G. R., et al., *Polymer* **2010**, *51* (12), 2708–2720. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.02.048.
- [6] Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W., *Composites Science and Technology* **2001**, *61* (13), 1899-1912.
- [7] Thostenson, E. T.; Li, C. Y.; Chou, T. W., *Composites Science and Technology* **2005**, *65* (3-4), 491–516.
- [8] Fiedler, B., et al., *Composites Science and Technology* **2006**, *66* (16), 3115–3125.
- [9] Sandler, J. K., et al., *Polymer* **2003**, *44* (19), 5893–5899.
- [10] Gojny, F. H.; Schulte, K., *Composites Science and Technology* **2004**, *64* (15), 2303–2308.
- [11] Thostenson, E. T.; Chou, T. W., *Carbon* **2006**, *44* (14), 3022–3029.
- [12] Bryning, M. B.; Islam, M. F.; Kikkawa, J. M.; Yodh, A. G., *Advanced Materials* **2005**, *17* (9), 1186–1196.
- [13] Wagenknecht, U., et al., *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, *80* (11), 1683–1699.
- [14] Battisti, A.; Skordos, A. A.; Patridge, I. K., *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (10), 1516–1520. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.05.012.
- [15] Alig, I.; Lellinger, D.; Engel, M.; Skipa, T.; Pötschke, P., *Polymer* **2008**, *49* (7), 1902-1909. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.073.
- [16] Bauhofer, W.; et al. , *Polymer* **2010**, *51* (22), 5024-5027. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.09.013.
- [17] Alig, I.; Skipa, T.; Lellinger, D.; Bierdel, M.; Meyer, H., *physica status solidi (b)* **2008**, *245* (10), 2264-2267. DOI: 10.1002/pssb.200879622.
- [18] Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z., *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (10), 1486–1498. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- [19] Martin, C. A., et al., *Composites Science and Technology* **2004**, *64* (15), 2309–2316. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.01.025.
- [20] Chang L.; Friedrich, K.; Ye, L.; Toro, P., *Journal of Materials Science* **2009**, *44* (15), 4003–4012. DOI: 10.1007/s10853-009-3551-3.
- [21] Li, W.; Buschhorn, S. T.; Schulte, K.; Bauhofer, W., *Carbon* **2011**, *49* (6), 1955–1964. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.12.069.
- [22] Jeon, K.; et al., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, *48* (19), 2084–2096. DOI: 10.1002/polb.22089.
- [23] Socher, R.; et al., *Composites Science and Technology* **2011**, *71* (3), 306–314. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.11.015.
- [24] Noll, A.; Burkhart, T., *Composites Science and Technology* **2011**, *71* (4), 499–505. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.026.
- [25] Sandler, J., et al., *Polymer* **1999**, *40* (21), 5967–5971.
- [26] Russ, J. C.; Russ, J. C., *Image Processing Handbook Fifth Edition*, The, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla. **2007**.
- [27] Stoyan, D.; Kendall, W. S.; Mecke, J., *Stochastic geometry and its applications*, Repr., Wiley, Chichester **1989**.
- [28] Le, H. H.; Kasaliwal, G.; Ilisch, S.; Radusch, H. J., *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2009**, *62* (6), 326–333.

- [29] Gaurav Kasaliwal; Andreas Gödel; Pötschke, P., *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112* (6), 3494–3509. DOI : 10.1002/app.29930.
- [30] Krause, B.; Pötschke, P.; Häußler, L., *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (10), 1505–1515. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.07.007.
- [31] Ham, R. K., *Philosophical magazine* **1961**, *6* (69), 1193. DOI: 10.1080/14786436108239683.
- [32] Gommès, C., et al., *Carbon* **2003**, *41* (13), 2561–2572.
- [33] Michler, G. H.; Michler, G. H.; Lebek, W., *Ultramikrotomie in der Materialforschung*, Hanser, München **2004**.
- [34] Villmow, T., et al., *Polymer* **2008**, *49* (16), 3500–3509. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.06.010.
- [35] Kilbride, B. E., et al., *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (7), 4024-4030.
- [36] Skipa, T., et al., *Polymer* **2010**, *51* (1), 201–210. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.11.047
- [37] Li, C. Y.; Thostenson, E. T.; Chou, T. W., *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (22). DOI: 10.1063/1.2819690.
- [38] Villmow, T.; Pegel, S.; Pötschke, P.; Wagenknecht, U., *Composites Science and Technology* **2008**, *68* (3-4), 777–789. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.08.031.
- [39] Kasaliwal, G. **2007**. Master thesis, Martin Luther University Halle-Wittenberg.
- [40] Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A., *European Polymer Journal* **2004**, *40* (1), 137–148. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2003.08.008.
- [41] Du, F. M., et al., *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 9048–9055. DOI: 10.1021/ma049164g.
- [42] Sumfleth, J.; Buschhorn, S. T.; Schulte, K., *Journal of Materials Science* **2011**, *46* (3), 659–669. DOI: 10.1007/s10853-010-4788-6
- [43] Song, Y. S.; Youn, J. R., *Carbon* **2005**, *43* (7), 1378–1385. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.01.007.
- [44] Kim, J. A.; Seong, D. G.; Kang, T. J.; Youn, J. R., *Carbon* **2006**, *44* (10), 1898–1905. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.026.
- [45] Zhang, Q., et al., *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (40), 12606–12611. DOI: 10.1021/jp802708j.
- [46] Battisti, A.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K., *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (10), 1516–1520. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.05.012.
- [47] Pötschke, P., et al., *Polymer* **2004**, *45* (26), 8863–8870. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.040.
- [48] Rahatekar, S. S., et al., *Journal of Rheology* **2006**, *50* (5), 599–610. DOI: 10.1122/1.2221699.
- [49] Yang, Y.; Grulke, E. A.; Zhang, Z. G.; Wu, G., *Journal of Applied Physics* **2006**, *99* (11). DOI: 10.1063/1.2193161.
- [50] Gojny, F. H., et al., *Composites Science and Technology* **2004**, *64* (15), 2363-2371. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.04.002.
- [51] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Composites Science and Technology* **2005**, *65* (15-16), 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.04.002.
- [52] Huang, Y. Y.; Ahir, S. V.; Terentjev, E. M., *Physical Review B* **2006**, *73* (12). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.125422.
- [53] Fan, Z. H.; Advani, S. G., *Journal of Rheology* **2007**, *51* (4), 585–604. DOI: 10.1122/1.2736424.
- [54] Kovacs, J. C.; Velagala, B. S.; Schulte, K.; Bauhofer, W., *Composites Science and Technology* **2007**, *67* (5), 922–928. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.02.037.
- [55] Josef Z Kovacs, et al., *Nanotechnology* **2009**, *20* (15), 155703. DOI: 10.1088/0957-4484/20/15/155703.
- [56] Shaffer, M. S. P.; Fan, X.; Windle, A. H., *Carbon* **1998**, *36* (11), 1603–1612. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00130-4.

- [57] Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R., *Polymer* **2002**, *43* (11), 3247–3255. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00151-9.
- [58] Wagener, R.; Reisinger, T. J. G., *Polymer* **2003**, *44* (24), 7513–7518. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.01.001.
- [59] Pujari, S., et al., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2009**, *47* (14), 1426–1436. DOI: 10.1002/polb.21744.
- [60] Sumfleth, J., et al., *Composites Science and Technology*, *70* (1), 173–180.
- [61] Seyhan, A. T.; Gojny, F. H.; Tanoglu, M.; Schulte, K., *European Polymer Journal* **2007**, *43* (7), 2836–2847. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.04.022.
- [62] Rosca, I. D.; Hoa, S. V., *Carbon* **2009**, *47* (8), 1958–1968. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.039.
- [63] Nadler, M., et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, *40* (6-7), 932–937.
- [64] Krause, B.; Petzold, G.; Pegel, S.; Pötschke, P., *Carbon* **2009**, *47* (3), 602–612. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.040.
- [65] Pegel, S., et al., *Polymer* **2008**, *49* (4), 974–984.
- [66] Krause, B.; Mende, M.; Pötschke, P.; Petzold, G., *Carbon* **2010**, *48* (10), 2746–2754. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.04.002.
- [67] Logakis, E., et al., *Chemical Physics Letters* **2010**, *498* (1-3), 125–128. DOI: doi:10.1016/j.cplett.2010.08.045.
- [68] Brühwiler, P. A., et al., *Journal of Materials Research* **2010**, *25* (6), 1118–1130. DOI: 10.1557/JMR.2010.0139.
- [69] Schaefer, D. W.; Justice, R. S., *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8501–8517. DOI: 10.1021/ma070356w.



Prof. Dr. Karl Schulte ist seit 1992 Universitätsprofessor an der TUHH. Leiter des Instituts für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe. Nach einer Lehre als Starkstromelektriker und dem Studium des Maschinenbaus mit Schwerpunkt Werkstoffkunde an der Ruhr-Universität Bochum wiss. Mitarbeiter beim DLR in Köln. 1979 Promotion in Bochum auf dem Gebiet Bruchmechanik/Rissfortschritt in Luftfahrtwerkstoffen. Von 1981–19982 Gastwissenschaftler, Virginia Polytechnic Institute and State University in Blacksburg, VA, USA. 1998 Gastprofessur an der University of Cambridge, UK, sowie By-Fellow des Churchill College, Cambridge. Forschungsschwerpunkte auf dem Gebiet der Nanomaterialien in Polymeren und Faserverbundwerkstoffen. Der Bogen der Forschungen reicht von der Herstellung von CNTs bis zu deren Anwendung in Faserverbundbauteilen. Die Forschungsaktivitäten sind durch zahlreiche nationale und internationale Kooperationen mit Ländern wie Japan, USA, England, Kanada, Frankreich, Polen, Spanien etc. geprägt und in weit über einhundert Veröffentlichungen dokumentiert. Herausgeber der Zeitschrift "Composites Science and Technology" (European Editor).



Samuel T. Buschhorn studierte Materialwissenschaft mit Schwerpunkt Funktionale Nanomaterialien an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Seit 2008 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Er bearbeitet in der Inno.CNT Initiative Themen aus den Bereichen der Verarbeitung und Dispergierung von Carbon Nanotubes in Kunststoffen.