Wiebke Sophie Junior

Reibpunktschweißen/ -fügen von thermoplastischem Polymer und Aluminium mit Nanokompositen basierend auf oberflächenfunktionalisierten Nanopartikeln für Leichtbauanwendungen





Cuvillier Verlag Göttingen Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag Reibpunktschweißen/ -fügen von thermoplastischem Polymer und Aluminium mit Nanokompositen basierend auf oberflächenfunktionalisierten Nanopartikeln für Leichtbauanwendungen

Reibpunktschweißen/ -fügen von thermoplastischem Polymer und Aluminium mit Nanokompositen basierend auf oberflächenfunktionalisierten Nanopartikeln für Leichtbauanwendungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie

der Universität Hamburg

genehmigte Dissertation

vorgelegt von Wiebke Sophie Junior

Hamburg, 2015

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9136-1

eISBN 978-3-7369-8136-2

Tag der Disputation:17.04.2015

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Volker Abetz
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Sergio de Traglia Amancio Filho

In minimis deus maximus.

(Augustinus zugeschrieben) Inschrift über dem Eingang des Instituts für Pharmazeutische Biologie der Philipps-Universität Marburg im alten Botanischen Garten

Liste der Veröffentlichungen

W. S. Junior, T. Emmler, C. Abetz, U. A. Handge, J. F. dos Santos, S. T. Amancio-Filho, V. Abetz,

Friction spot welding of PMMA with PMMA/silica and PMMA/silica-g-PMMA nanocomposites functionalized via ATRP.

Polymer 2014; *55* (20): 5146 – 5159. (DOI: 10.1016/j.polymer.2014.08.022)

W. S. Junior, U. A. Handge, J. F. dos Santos, V. Abetz, S. T. Amancio-Filho, Feasibility study of friction spot welding of dissimilar single-lap joint between poly(methyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate)-SiO₂ nanocomposite.

Materials & Design 2014; 64: 246 – 250. (DOI: 10.1016/j.matdes.2014.07.050)

W. S. Junior, S. T. Amancio-Filho, V. Abetz, J. F. dos Santos,

Verfahren zum Herstellen einer leitfähigen Verbindung zwischen einem Metallbauteil und einem Nanokomposit-Bauteil

Europäische Patentanmeldung EP 14183840.9

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit als Doktorandin am Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht. Während dieser Arbeit entwickelte sich zudem eine Kooperation mit dem Institut für Materialforschung, sodass mein Dank einer Vielzahl an Personen gebührt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Volker Abetz für die Übernahme der Betreuung meiner Doktorarbeit und seine stete Unterstützung im Verlaufe dieser. Weiterhin danke ich ihm sehr für sein in mich und mein Dissertationsthema gesetztes Vertrauen, welches mir den Freiraum ließ eigene Ideen zu verfolgen und zu verwirklichen. Unsere interessanten Diskussionen und die Tatsache, dass ich mit meinen Fragen und Ideen bei ihm stets auf ein offenes Ohr gestoßen bin, haben maßgeblich zur Entwicklung meiner Arbeit beigetragen.

Meinem zweiten Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Sergio de Traglia Amancio Filho gilt ebenfalls mein besonderer Dank für die Betreuung meiner Doktorarbeit im Bereich Reibpunktschweißen und –fügen. Dank ihm war es mir möglich, Teile meiner Arbeit in der von ihm geleiteten Nachwuchsgruppe "Advanced Polymer-Metal Hybrid Structures" zu erarbeiten, was meiner Doktorarbeit eine sehr interessante Entwicklung ermöglichte. Ich danke ihm für seine Anregungen, seine stete Diskussionsbereitschaft und die herzliche Aufnahme in seiner Nachwuchsgruppe.

Meinen beiden Doktorvätern danke ich ganz herzlich für das Ermöglichen der Kooperation zwischen den beiden Instituten und für die gute Zusammenarbeit während dieser Zeit.

Dr. Adriana Boschetti-de-Fierro und Dr. Ulrich A. Handge danke ich für die Betreuung meiner Doktorarbeit im Zuge Ihrer Tätigkeit als LeiterIn der Abteilung Materialcharakterisierung und -verarbeitung am Institut für Polymerforschung. Dr.-Ing. Jorge dos Santos danke ich für seine Unterstützung und die Möglichkeit der eigenständigen Nutzung der Maschinen aus der Abteilung Festphase-Fügeprozesse am Institut für Materialforschung.

Für die Unterstützung innerhalb der Institute für Polymerforschung und Werkstoffforschung geht mein Dank im Speziellen an:

Clarissa, Ivonne, Silke, Natascha, Natalia, Pedro, Thomas, Mauricio, Heinrich, Joachim, Sofia, Prokopios, Maren, Petra, Silvio, Berthold, Lucian, sowie Heike, Muntazim, Mushfequr, Adina, Taida, Maryam, Nazia, Jan und Svenja.

Für den finanziellen Support geht mein Dank an das Landesexzellenzclusters "Integrated Material Systems" und an die Nachwuchsgruppe "Advanced Polymer-Metal Hybrid Structures" (Grant No. VH-NG-626) der Helmholtz Gemeinschaft. Ebenfalls ist an dieser Stelle das EU-Projekt Harcana (Grant No. NMP3-LA-2008-213277) zu nennen, auf dessen Ergebnissen Teile dieser Arbeit aufbauen.

An Maria geht mein herzlicher Dank für ihre Freundschaft und ihre Unterstützung, welche mich zu allen Zeiten meiner Doktorarbeit und auch darüber hinaus begleitet haben. I would like to send special thanks to china to my former office and lab mate, Bing, who became a really close friend of mine during our PhD journey. Thank you, Seyed and André, for your everlasting support, the time they spent with me on the machines, the suggestions, the discussions and the really good time we had together.

Meiner Familie und meinem Freund danke ich aus tiefem Herzen für ihren steten Zuspruch, ihr Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten, ihre Ratschläge und ihren immerwährenden Rückhalt, auch während dieser besonderen Lebensphase.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung			1
	1.1	Motiv	ation		1
	1.2	Aufga	benstellur	ng und Zielsetzung	4
	1.3	Aufba	u der Arb	eit	5
2	Gru	Indlage	n und Sta	and der Technik	7
	2.1	Polym	ere Nanoł	composite	7
	2.2	Nanop 2.2.1	Silica (Si 2.2.1.1 2.2.1.2 2.2.1.2 2.2.1.3	O2) Nanopartikel Struktur Herstellung Eigenschaften	9 11 11 12 13
		2.2.2	Kohlenst 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3	off-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) Struktur Herstellung Eigenschaften	13 14 15 18
	2.3	Funkt	ionalisieru	ıng von Nanopartikeln	19
		2.3.1	Kovalent 2.3.1.1 2.3.1.2	te Funktionalisierung von Nanopartikeln "Grafting-to"-Funktionalisierung "Grafting-from"-Funktionalisierung mittels ATRP	20 20 21
		2.3.2	Nicht-ko	valente Funktionalisierung von Nanopartikeln	24
	2.4	Fügete 2.4.1	echnologie Reibpun 2.4.1.1 2.4.1.2 2.4.1.3 2.4.1.4	en von Kunststoffen ktschweißen (Friction Spot Welding) Reibpunktschweißwerkzeug und Probenhalter Reibpunktschweißen im Sleeve-Plunge-Verfahren. Querschnitt eines Reibschweißpunkts Versagensarten während des Scherzugversuchs	25 27 28 30 32 34
		2.4.2	Reibpun 2.4.2.1 2.4.2.2 2.4.2.3 2.4.2.4	ktfügen (Friction Spot Joining) Reibpunktfügewerkzeug und Probenhalter Reibpunktfügen im "Sleeve-Plunge"-Verfahren Querschnitt eines Reibfügepunkts Versagensarten während des Scherzugversuchs	35 36 37 38 40
3	Exp	erimen	iteller Tei	۱	43
	3.1	PMM	A/SiO2-Na	nokomposite	43

	3.1.1	Materiali	en	. 43
	3.1.2	Funktion	alisierung der SiO2-Nanopartikel	. 45
		3.1.2.1	Silanisierung der SiO2-Oberfläche	. 46
		3.1.2.2	Anbringen des ATRP-Initiators	. 46
		3.1.2.3	"Grafting from" PMMA via ATRP	. 47
	3.1.3	Herstellu	ng und Verarbeitung der PMMA/ SiO2-	
		Nanokon	nposite	. 47
		3.1.3.1	Lösungsmischen	. 48
		3.1.3.2	Extrudieren der Nanokomposite	. 49
		3.1.3.3	Spritzgießen der Prüfkörper	. 50
		3.1.3.4	Heißpressen der Prüfkörper	. 51
3.2	PC/M	WCNT Na	nokomposite	. 52
	3.2.1	Materiali	en	. 52
	3.2.2	Funktion	alisierung der MWCNT	. 54
		3.2.2.1	Synthese von Pyren-POSS	. 55
		3.2.2.2	Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS	. 56
	3.2.3	Herstellu	ng und Verarbeitung der PC/ MWCNT	
		Nanokon	nposite	. 56
		3.2.3.1	Lösungsmischen	. 56
		3.2.3.2	Extrudieren	. 57
		3.2.3.3	Heißpressen von Prüfkörpern	. 57
3.3	Fügem	ethoden		. 58
0.00	3.3.1	Reibpunk	xtschweißen der PMMA 6N/SiO2-Nanokomposite mi	t
		PMMA C	SS	. 58
	3.3.2	Reibpunk	ktfügen der PC/MWCNT Nanokomposite mit AA6082	. 59
		3.3.2.1	Vorbehandlung der Oberfläche von AA6082	. 59
		3.3.2.2	Reibpunktfügen	. 60
3.4	Charal	cterisierur	gsmethoden	. 61
	3.4.1	Charakte	risierung der funktionalisierten Nanopartikel	. 61
		3.4.1.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	. 61
		3.4.1.2	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IF	R)61
		3.4.1.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	. 62
	3.4.2	Charakte	risierung der Nanokomposite	. 62
		3.4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	. 62
		3.4.2.2	Rheologische Untersuchungen	. 63
		3.4.2.3	Zugversuch	. 63
		3.4.2.4	Wärmeleitfähigkeitsmessung	. 64
		3.4.2.5	Ermittlung des elektrischen Widerstands mittels	
			Vierpunktmethode	. 65
	3.4.3	Charakte	risierung der Schweiß- / Fügepunkte	. 66

	5.1	Chara	kterisieru	ng der funktionalisierten MWCNT	109
5	Erg	ebnisse	e der PC/	MWCNT-Nanokomposite	109
	4.5	Anwe	ndungspo	tential	108
	4.4	Zusan	nmenfassu	ıng	105
			deren Fu des Schv	unktionalisierung auf die mechanischen Eigensch veißpunkts	naften 102
		4.3.3	Untersu	chung des Einflusses von SiO ₂ -Nanopartikeln und	
			4.3.2.2	Untersuchung von Materialfluss und –vermisch mittels Raman-Spektroskopie	nung 96
			deren Fu Material 4.3.2.1	unktionalisierung auf die Mikrostruktur und den fluss innerhalb des Schweißpunkts Untersuchung der Mikrostruktur mittels	
		4.3.2	Untersue	nposit chung des Einflusses von SiO2-Nanopartikeln und	84 l
		4.3.1	Untersuc einen Sch	chung des Einflusses der Rotationsgeschwindigke hweißpunkt aus PMMA GS mit PMMA 6N/SiO2-	it auf
	4.3	Reibp PMM	unktschw A GS	eißen der PMMA 6N/SiO2-Nanokomposite mit	
		4.2.3	Untersuc 6N/SiO2-	chung der mechanischen Eigenschaften der PMMA - Nanokomposite mittels Zugversuch	A 81
		4.2.2	Rheolog Nanokoi	ische Untersuchung der PMMA 6N/SiO2- mposite	
	4.2	Chara 4.2.1	kterisieru Morphol	ng der hergestellten PMMA/ SiO2-Nanokomposite logische Untersuchung der Nanokomposite mitte	te 76 els
		4.1.3	gepfropf Untersuc	ften PMMA-Ketten chung der Molmasse der gepfropften PMMA-Kette	73 en 75
		4.1.1 4.1.2	Untersuo Untersuo	chung der gepfropften PMMA-Ketten chung der Masse und Zersetzungstemperatur der	
-	4.1	Polym	ermodifik	cation der SiO2-Nanopartikel mit PMMA via ATI	RP 71
4	Era	ebnisse	e der PMN	MA 6N/SiO ₂ -Nanokomposite	71
			3.4.3.4 3.4.3.5	Raman Spektroskopie Scherzugversuch	
			3.4.3.3	Lasermikroskopie	
			3.4.3.2	Lichtmikroskopie	
			3.4.3.1	Herstellung der plastographischen Schliffe für mikroskonische Untersuchungen	66

Inhaltsverzeichnis

		5.1.1	Untersuchung der erfolgreichen Synthese von Pyren-POSS mittels ATR-FT-IR
		5.1.2	Untersuchung der erfolgreichen Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS mittels FT-IR
		5.1.3	Untersuchung der Masse und der Zersetzungstemperatur der Pyren-POSS-Funktionalisierung mittels TGA
	5.2	Charak	cterisierung der hergestellten PC/MWCNT Nanokomposite 113
		5.2.1	Morphologische Untersuchung der PC/MWCNT-
			Nanokomposite mittels TEM113
		5.2.2	Rheologische Untersuchung der PC/MWCNT Nanokomposite. 115
		5.2.3	Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit der PC/MWCNT
			Nanokomposite
		5.2.4	Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der PC/MWCNT
			Nanokomposite
		5.2.5	PC/MWCNT Nanakampacita mittala Zugwarsuch 120
	5.3	Reibpu	inktfügen der PC/MWCNT Nanokomposite mit AA6082
		5.3.1	die Mikrostruktur des Eigenunkte
		532	Einfluss des Füllstoffgehalts und der Funktionalisierung von
		0.0.2	MWCNT auf die Mikrostruktur des Fügenunkts 130
		533	Einfluss des Füllstoffgehalts und der Funktionalisierung von
		0.0.0	MWCNT auf die mechanischen Eigenschaften des Fügepunkts 134
		5.3.4	Untersuchung des elektrischen Widerstands durch den
			Fügepunkt
	5.4	Zusam	menfassung 142
	5.5	Anwer	ndungspotential
6	Zusa	ammer	fassung und Ausblick 149
	6.1	Zusam	menfassung 149
	6.2	Ausbli	ck 152
7	Sum	nmary.	
8	Lite	raturve	rzeichnis 157
9	Anh	ang	
	9.1	Sicher	heitshinweise der verwendeten chemischen Substanzen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verschiedene Arten von Nanofüllstoffen (in Anlehnung an [7]) 9
Abbildung 2:	Schematische Darstellung von a) kristallinem und b) amorphem
	Silica (in Anlehnung an [19]) 11
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der verschiedenen
	Aufrollmöglichkeiten einer Graphenschicht mit den
	Einheitsvektoren a1 und a2 (in Anlehnung an [30])15
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der a) "grafting to" und der
	b) "grafting from"-Funktionalisierung von Nanopartikeln
Abbildung 5:	Darstellung der ATRP-Reaktion [42] 22
Abbildung 6:	Schematische Darstellung des Polymerisationsumsatzes
	während der ATRP-Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit bei
	halblogarithmischer Auftragung
Abbildung 7:	Einteilung der Schweißverfahren von Kunststoffen anhand der
	Quelle der eingebrachten Wärmeenergie nach DIN 1910 [56] 27
Abbildung 8:	Reibpunktschweißwerkzeug bestehend aus a) Stift, Hülse und
	Klemmring, welche b) koaxial gelagert das gesamte Werkzeug
	darstellen
Abbildung 9:	Aufbau für das Reibpunktschweißen mit Probenhalter
Abbildung 10:	Schritte des Reibpunktschweißens im "Sleeve-Plunge"-
	Verfahren: a) Polymerplatten sind zwischen Klemmring und
	Kolben fixiert, Hülse und Stift starten mit Rotieren, b) die Hülse
	taucht in die Polymerplatten ein während der Stift sich zurück
	zieht und eine Kavität für das erweichte Polymer bildet, c) der
	Stift presst das erweichte Polymer zurück in den Schweißpunkt
	während die Hülse sich zurück zieht, d) die Rotation stoppt, die

	Fixierung öffnet sich und die geschweißten Polymerplatten
	können entnommen werden
Abbildung 11:	Schematische Darstellung einer Einzel-
	Überlappungsschweißung für die Untersuchung der
	Scherzugfestigkeit
Abbildung 12:	Schematische Darstellung der verschiedenen Zonen im
	Querschnitt einer Reibpunktschweißung: Rührzone (SZ),
	wärmebeeinflusste Zonen (HAZ) und Basismaterial (BM) 33
Abbildung 13:	Schematische Darstellung der möglichen Versagensfälle einer
	Reibpunktschweißung von Thermoplasten im Scherzugversuch:
	a) Separation der Platten, b) Versagen eines Schweißpartners, c)
	komplettes oder d) partielles Ausknöpfen
Abbildung 14:	Aufbau für das Reibpunktfügen mit Probenhalter und
	Probenfixierung
Abbildung 15:	Schritte des Reibpunktfügens im "Sleeve-Plunge"-Verfahren: a)
	Metall- und Polymerplatte sind zwischen Klemmring und
	Zylinder fixiert, Hülse und Stift starten mit Rotieren, b) die Hülse
	taucht in die Metallplatte ein während der Stift sich zurück zieht
	und eine Kavität für das erweichte Metall bildet, c) der Stift
	presst das erweichte Metall zurück in den Fügepunkt während
	die Hülse sich zurück zieht, d) die Rotation stoppt, die Fixierung
	öffnet sich und die gefügten Platten können entnommen werden. 38
Abbildung 16:	Schematische Darstellung der verschiedenen Zonen im
	Querschnitt einer Reibpunktfügung: Rührzone (SZ), thermo-
	mechanisch beeinflusste Zone (TMAZ), wärmebeeinflusste Zone
	(HAZ) und Basismaterial (BM) 39
Abbildung 17:	a) Bruchflächen von Polymer und Metall nach Versagen
	während des Scherzugversuchs durch Separation der gefügten
	Platten, b) verschiedene, detektierbare Zonen an den

	Bruchflächen: AZ = Adhäsionszone, TZ = Übergangszone, PDZ =
	plastisch deformierte Zone
Abbildung 18:	Schematische Darstellung der Reaktion: a) SiO2-Nanopartikel,
	b) Silanisierung und c) Brominitiatoranbringung an die SiO2-
	Nanopartikel und d) anschließende Funktionalisierung mit
	PMMA-Ketten via ATRP (in Anlehnung an [72])45
Abbildung 19:	Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der SiO2-
	Nanokomposite: a) Lösen des Matrixpolymers PMMA 6N in
	THF, b) Einarbeiten der SiO2-Nanopartikel in THF und c)
	anschließendes Dispergieren der Partikel im Ultraschallbad, d)
	Zusammenführen von gelöstem Matrixpolymer und
	dispergierten SiO2-Nanopartikeln e) Filmgießen der
	Nanokompositlösung und anschließendes f) Eindampfen von
	THF; nach der Trocknung im Vakkumofen erfolgte das g)
	Extrudieren der Nanokomposite und mit dem hergestellten
	Granulat wurden h) Prüfkörper spritzgegossen bzw.
	heißgepresst
Abbildung 20:	Schematische Darstellung des Reaktionsschemas: a) Synthese
	von APiB-POSS und Pyrenbuttersäure zu b) Pyren-POSS, c) mit
	Pyren-POSS funktionalisierte MWCNT 54
Abbildung 21:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur
	Wärmeleitfähigkeitsmessung 64
Abbildung 22:	Aufbau zur Messung der Impedanz an a) einer einzelnen
	Probenplatte und b) an einer Überlappungsfügung im
	Faradayschen Käfig65
Abbildung 23:	Schematische Darstellung (exemplarisch für einen
	Reibschweißpunkt) der Schnittebene A – A' für die Präparation
	von Querschnittschliffen, sowie der nach dem Polieren
	tatsächlichen Querschnittebene B – B'(Mitte des Schweißpunkts). 67

Abbildung 24:	Beispiel für die Lasermikroskopieaufnahme eines Schliffs im 3D-
	Modus zum Detektieren der SZ 68
Abbildung 25:	ATR-FT-IR Spektrum von reinem SiO2 Ludox HS 40,
	silanmodifiziertem SiO2, bromiertem SiO2, SiO2-g-PMMA und
	reinem PMMA72
Abbildung 26:	Relativer Masseverlust der SiO2-Nanopartikel a) vor der
	Funktionalisierung und nach b) Silanisierung, c) Bromierung
	und d) "Grafting from" PMMA; e) DTG-Kurve von SiO2-g-PMMA
	(Heizrate: 20 K/min) aufgetragen über die Temperatur
Abbildung 27:	TEM-Aufnahme von a) PMMA 6N/2%SiO2-pur und b) PMMA
	6N/2%SiO ₂ -g-PMMA77
Abbildung 28:	TEM-Aufnahme von a) PMMA 6N/2%SiO2-pur und b) PMMA
	6N/2%SiO ₂ -g-PMMA nach dem Extrusionsprozess
Abbildung 29:	Rheologische Untersuchungen von a) Speichermodul G´,
	b) Verlustmodul G'' und c) komplexer Viskosität $ \eta^* $ von
	PMMA GS, PMMA 6N und PMMA 6N/ SiO2-Nanokompositen
	als Funktion der Kreisfrequenz bei 190 °C 79
Abbildung 30:	a) Zugfestigkeit und b) Auslenkung bei Höchstlast von PMMA
	6N, PMMA 6N/2%SiO2-pur und PMMA 6N/2%SiO2-g-PMMA 82
Abbildung 31:	Lichtmikroskopie Aufnahmen von PMMA GS/2%SiO2-pur
	geschweißt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von a) 1000 rpm,
	b) 2000 rpm, c) 3000 rpm
Abbildung 32:	PMMA GS/2%SiO2-pur Reibpunktschweißung mit einer
	Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm geschweißt: a)
	lichtmikroskopische Aufnahme, b) Aufnahme mit
	Polarisationslichtmikroskopie mit markierter äußeren HAZ, c)
	lasermikroskopische Aufnahme mit zusätzlich markierter SZ
	und innerer HAZ (schwarzer Pfeil)

Abbildung 33:	a) Schematische Zeichnung von einer PMMA GS/PMMA 6N-	
	2 wt% SiO2 pur Reibpunktschweißung; die weißen Rechtecke	
	indizieren die mit stärkerer Vergrößerung untersuchten	
	Bereiche. b, d, f) Vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahmen	
	des unteren Bereichs der SZ und c, e,g) der Schweißpunktmitte	
	der untersuchten Reibpunktschweißungen	38
Abbildung 34:	Lichtmikroskopieaufnahmen der Querschnitte von	
	Reibpunktschweißungen aus a) PMMA GS/PMMA 6N, b)	
	PMMA GS/2%SiO2-pure und c) PMMA GS/2%SiO2-g-PMMA	
	hergestellt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm) 2
Abbildung 35:	a) Beispiel der berechneten Fläche an erweichtem Polymer im	
	oberen Bereich der SZ: wobei y die mittlere Dicke des erweichten	
	Polymers darstellt und x den äußeren Durchmesser des Stifts	
	markiert. Verschiedene mikrostrukturelle Zonen in den	
	Reibpunktschweißungen von: b) PMMA GS/PMMA 6N, c)	
	PMMA GS/2%SiO ₂ -pur und d) PMMA GS/2%SiO ₂ -g-PMMA. Die	
	dunkelgraue Zone markiert die SZ, die hellgraue Zone markiert	
	die innere HAZ, wohingegen die Punktlinie die äußere HAZ	
	schematisch darstellt	94
Abbildung 36:	Schematische Darstellung des Materialflusses (weiße Pfeile) und	
	der –vermischung in einer Reibpunktschweißung; die obere	
	Platte stellt das PMMA GS und die untere Platte das PMMA	
	6N/2%SiO2-Nanokomposit dar, wobei die weißen Punkte die	
	SiO2-Nanopartikel repräsentieren	96
Abbildung 37:	Raman-Spektren von PMMA GS und PMMA 6N mit deutlich	
	erkennbaren Unterschieden in der Peak-Intensität. Der schwarze	
	Kasten markiert den für die Auswertung der Raman-Mappings	
	ausgewählten Peak von 270 – 325 cm ⁻¹	9 7

Abbildung 38:	a) Übersicht über den Querschnitt einer Reibpunktschweißung;
	der rote Kasten markiert den untersuchten Bereich in der
	Schweißpunktmitte; b), d) und f) lichtmikroskopische
	Aufnahmen, sowie c), e) und g) Raman Mapping Aufnahmen
	der untersuchten Bereiche
Abbildung 39:	a) Übersicht über den Querschnitt einer Reibpunktschweißung;
	der rote Kasten markiert die untersuchte Zone im unteren
	Bereich der SZ; b), d) und f) lichtmikroskopische Aufnahmen,
	sowie c), e) und g) Raman-Mapping-Aufnahmen der
	untersuchten Bereiche
Abbildung 40:	a) Scherzugfestigkeit der Reibpunktschweißungen von PMMA
	und PMMA/SiO2-Nanokompositen verglichen mit anderen
	verfügbaren PMMA Schweißtechniken, b) Auslenkung der
	Reibpunktschweißproben bei Höchstlast 103
Abbildung 41:	Einzel-Überlappungsproben nach dem Scherzugversuch von a)
	PMMA GS/PMMA 6N, b) PMMA GS/2%SiO2-pur und c) PMMA
	GS/2%SiO ₂ -g-PMMA mit Versagen im PMMA 6N Basismaterial. 104
Abbildung 42:	ATR-FT-IR-Spektren von Pyrenbuttersäure, APiB-POSS und
	Pyren-POSS zur Darstellung einer erfolgreichen Synthese von
	Pyren-POSS110
Abbildung 43:	FT-IR-Spektren von Pyren-POSS, reinen MWCNT und Pyren-
	POSS-funktionalisierten MWCNT 111
Abbildung 44:	TGA-Kurven von MWCNT vor und nach der Funktionalisierung
	mit Pyren-POSS
Abbildung 45:	TEM-Aufnahmen der hergestellten Nanokomposite:
	a) PC/1%MWCNT, b) PC/1%PyP-MWCNT, c) PC/3%MWCNT

Abbildung 46:	Ergebnisse der rheologischen Messungen an PC und den
	PC/MWCNT-Nanokompositen bei einer Temperatur von 250 °C
	im Frequenzbereich von 100 – 0,01 rad/s 116
Abbildung 47:	Ergebnisse des Zugversuchs für PC, sowie der PC/MWCNT-
	Nanokomposite: a) E-Modul und b) Auslenkung der Proben bei
	Höchstlast 121
Abbildung 48:	Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt eines
	Reibfügepunkts von AA6082/PC gefügt mit den
	Versuchsbedingungen a) 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm,
	Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s), b) 2
	(erhöhte Fügezeit: 5 s) und c) 3 (erhöhter Fügedruck: 2,5 bar) 125
Abbildung 49:	Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt eines
	Reibfügepunkts von AA6082/3%MWCNT gefügt mit den
	Versuchsbedingungen a) 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm,
	Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s), b) 2
	(erhöhte Fügezeit: 5 s) und c) 3 (erhöhter Fügedruck: 2,5 bar) 126
Abbildung 50:	a) Beispiel für die mikroskopische Aufnahme des Querschnitts
	eines Reibfügepunkts, der schwarze Kasten indiziert den mit
	höherer Vergrößerung untersuchten Bereich für die Proben: b),
	d) und f) AA6082/PC und c), e) und g) AA6082/3%MWCNT,
	gefügt mit den Versuchsbedingungen 1, 2, 3 aus Tabelle 11 in
	Kapitel 3.3.2
Abbildung 51:	Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt eines
	Reibfügepunkts hergestellt mit Versuchsbedingung 1
	(Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5
	mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s): a) AA6082/PC,
	b) AA6082/1%PyP-MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT,
	d) AA6082/3%PyP-MWCNT, e) AA6082/3%MWCNT 131

Abbildung 52:	Vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahme von der Mitte eines
	Reibfügepunkts hergestellt mit Versuchsbedingung 1
	(Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5
	mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s): a) AA6082/PC,
	b) AA6082/1%PyP-MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT,
	d) AA6082/3%PyP-MWCNT, e) AA6082/3%MWCNT 133
Abbildung 53:	Ergebnisse des Scherzugversuchs der mit Versuchsbedingung 1
	hergestellten Proben: a) Scherzugfestigkeit, b) Auslenkung der
	Probe bei Höchstlast 135
Abbildung 54:	Bruchflächen der im Zugversuch getesteten Einzel-
	Überlappungsfügungen von a) AA6082/PC, b) AA6082/1%PyP-
	MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT, d) AA6082/3%PyP-MWCNT,
	e) AA6082/3%MWCNT137
Abbildung 55:	Schematische Darstellung des Modellierungsansatzes: a)
	angenommene Widerstände R1 (Nanokomposit-Platte) und R2
	(Grenzschicht zwischen Nanokomposit-Platte und AA6082-
	Platte) in Reihenschaltung und b) zur Veranschaulichung im
	Probenaufbau markiert141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften von PMMA GS und PMMA 6N	43
Tabelle 2:	Übersicht über das Temperaturprofil und die	
	Schneckengeschwindigkeit für das Extrudieren von PMMA 6N	
	und PMMA 6N/ SiO2-Nanokompositen	50
Tabelle 3:	Übersicht über die Parameter für das Spritzgießen von	
	Prüfkörpern aus PMMA 6N und den PMMA 6N/ SiO2-	
	Nanokompositen	50
Tabelle 4:	Verwendete Parameter für die Herstellung der	
	Scherzugprüfkörper aus PMMA 6N und den PMMA 6N/ SiO2-	
	Nanokompositen mittels Heißpressen	51
Tabelle 5:	Eigenschaften von PC 2608	52
Tabelle 6:	Physikalische und mechanische Eigenschaften von AA6082 nach	
	Herstellerangaben [75]	53
Tabelle 7:	Eigenschaften der MWCNT laut Hersteller	53
Tabelle 8:	Übersicht über das Temperaturprofil und die	
	Schneckengeschwindigkeit für das Extrudieren von PC 2608 und	
	PC 2608/MWCNT Nanokompositen	57
Tabelle 9:	Verwendete Parameter für die Herstellung der Prüfkörper aus	
	PC 2608 und PC 2608/MWCNT Nanokompositen mittels	
	Heißpressen	58
Tabelle 10:	Verwendete Maschinenparameter für das Reibpunktschweißen	
	von PMMA GS mit PMMA 6N und PMMA 6N/SiO2-	
	Nanokompositen	58
Tabelle 11:	Verwendete Maschinenparameter für das Reibpunktfügen von	
	AA6082 mit PC 6082 und PC/MWCNT-Nanokompositen	60

Tabelle 12:	Übersicht über die durchgeführten Polierschritte an den
	eingebetteten Probenquerschnitten67
Tabelle 13:	Übersicht über die relevanten Schwingungen und Wellenzahlen,
	sowie über die Signalstärke für reines PMMA und SiO2-g-PMMA 73
Tabelle 14:	Ergebnisse der TGA- und GPC-Messungen von den durch
	ATRP-Reaktion auf die SiO2-Nanopartikel gepfropften PMMA-
	Ketten
Tabelle 15:	Ergebnisse der berechneten Flächen von erweichtem Polymer im
	oberen Bereich der SZ für Schweißpunkte mit allen
	Materialkombinationen
Tabelle 16:	Ermittelte Wärmeleitfähigkeiten für PC/MWCNT-
	Nanokomposite
Tabelle 17:	Gemessener elektrischer Widerstand und daraus ermittelte
	elektrische Leitfähigkeit für PC und PC/MWCNT-
	Nanokomposite bei einer Frequenz von 1 Hz 119
Tabelle 18:	Probenbezeichnung der reibpunktgefügten
	Materialkombinationen
Tabelle 19:	Gemessene Tiefe des Hinterschnitte von AA6082/PC und
	AA6082/3%MWCNT
Tabelle 20:	Gemessener Durchmesser der PDZ 138
Tabelle 21:	Gemessener elektrischer Widerstand für Reibpunktfügungen
	von AA6082 mit PC und PC/MWCNT-Nanokompositen bei einer
	Frequenz von 1 Hz 140

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
2-BriB	2-Bromoisobuttersäurebromid
AA6082	Aluminium AA-6082
APiB	Aminopropyl-isobutyl
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
AZ	Adhesion Zone (Adhäsionszone)
BM	Base Material (Basismaterial)
CH ₂	Methylengruppe
CH ₃	Methylgruppe
CHCl ₃	Chloroform
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoffnanoröhrchen)
C=O	Carbonylgruppe
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
Cu(I)Br	Kupfer(I)Bromid
DWCNT	Double-walled Carbon Nanotube (Doppelwandige
	Kohlenstoffnanoröhrchen)
FT-IR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
FSpJ	Friction Spot Joining (Reibpunktschweißen)
FSpW	Friction Spot Welding (Reibpunktfügen)
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GPS	(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan
HAZ	Heat Affected Zone (Wärmebeeinflusste Zone)
HCl	Salzsäure

HF	Flusssäure
ICJ	Injection Clinching Joining (Injektionsnieten)
KBr	Kaliumbromid
MMA	Methylmethacrylat
MWCNT	Multi-walled Carbon Nanotube (Mehrwandige
	Kohlenstoffnanoröhrchen)
PC	Polycarbonat
PDI	Polydispersität
PDZ	Plastically Deformed Zone (Plastisch verformte Zone)
PMDETA	N,N,N',N",N"-Pentamethyldiethylenetriamin
PMMA	Poly(methyl methacrylat)
POSS	Polyhedral Silsesquioxane
PPS	Polyphenylensulfid
PyP-MWCNT	Pyren-POSS-funktionalisierte MWCNT
SWCNT	Single-walled Carbon Nanotube (Einwandige
	Kohlenstoffnanoröhrchen)
SiO ₂	Silica, Siliziumdioxid
SZ	Stir Zone (Rührzone)
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMAZ	Thermo-mechanically Affected Zone (Thermomechanisch
	beeinflusste Zone)
ΤZ	Transition Zone (Übergangszone)
rpm	Umdrehungen pro Minute
Vol%	Volumenprozent

1 Einleitung

1.1 Motivation

Seit einigen Jahren gewinnt die Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs in allen Bereichen der Technik mehr und mehr an Bedeutung. Gründe hierfür sind vor allem die Ressourcenknappheit und der Umweltschutz sowie die stetig steigenden Energiepreise. Zudem werden durch einen verringerten Kraftstoffverbrauch ebenfalls weniger Treibhausgase ausgestoßen. Hinsichtlich dessen, dass Automobilabgase in Europa circa ein Fünftel der gesamten CO₂-Emissionen ausmachen [1], besteht hier erhöhter Handlungsbedarf. So hat das Europäische Parlament ein Gesetz für neue Abgasgrenzwerte verabschiedet, welches besagt, dass ein Neuwagen ab dem Jahr 2020 maximal 95 g CO2 pro gefahrenem Kilometer ausstoßen darf [1]. Die Automobilindustrie steht nun vor der Herausforderung, der Gesetzgebung zu entsprechen und den Kraftstoffverbrauch zukünftiger Automobile dementsprechend zu senken. Neben einer optimierten Antriebstechnik, und somit sparsamerer Motoren, sowie einer verbesserten Aerodynamik des Fahrzeugs, stellt die Über Gewichtsreduzierung einen Hauptansatzpunkt dar. das Gesamtfahrzeuggewicht werden die massenabhängigen Fahrwiderstände und damit auch der Kraftstoffverbrauch des Automobils beeinflusst. Abhängig von der Motorisierung des Fahrzeugs kann so auf 100 km bis zu 0,5 l Kraftstoff eingespart werden, was einer Reduzierung von etwa 12 g CO₂ pro gefahrenem Kilometer entspricht [2].

Der Kundenwunsch nach immer innovativeren Fahrzeugausstattungen, gesteigerten Sicherheitssystemen und leistungsfähigeren Antrieben führt dazu, dass die Automobilhersteller neue Leichtbaulösungen benötigen, um sowohl dem Kunden als auch der Gesetzgebung gerecht zu werden. Für den Kunden bedeutet dies einerseits ein Mehr an integrierten Funktionen im Automobil und andererseits eine Kraftstoffeinsparung, was sich als ein greifbarer Vorteil in Form von geringeren Kraftstoffkosten auswirkt. Der Herstellernutzen ist mit einer Einhaltung der Gesetzgebung und somit der Verhinderung von Strafzahlungen sowie einer erhöhten Beschäftigungssicherung und Wirtschaftlichkeit gegeben.

Um das Fahrzeuggewicht zu reduzieren existieren verschiedene Leichtbaustrategien, von denen die drei wichtigsten der Konstruktionsleichtbau, der Konzeptleichtbau und der Stoffleichtbau darstellen [3]. Der Konstruktionsleichtbau zielt auf die Einsparung von Gewicht durch eine optimierte Bauteilkonstruktion ab. Die Bauteile werden hinsichtlich überhöhter Sicherheiten und Wanddicken untersucht und diese, unter Beibehaltung der mechanisch relevanten Bauteileigenschaften, reduziert. Beim Konzeptleichtbau wird nicht das Bauteil als einzelnes, sondern das System als Ganzes betrachtet. Das einzelne Bauteil kann bei dieser Leichtbaustrategie durch die Aufnahme einer weiteren Funktion sogar schwerer werden, dadurch beispielsweise aber ein anderes Bauteil eingespart werden, was somit einer zu Gewichtsreduzierung des Gesamtsystems führt. Stoffleichtbau bedeutet, dass Materialien mit hoher Dichte (z.B. Stahl) durch Materialien mit geringerer Dichte (z.B. höherfeste Stähle, Aluminium oder Kunststoffe) substituiert werden. Besonders Kunststoffe stellen aufgrund ihrer geringen Dichte, der guten mechanischen Eigenschaften und der hervorragenden Verarbeitungsmöglichkeiten ein großes Potential zur Substitution von schwereren Materialien dar. Bereits heute machen Kunststoffe einen Anteil von 15 % des Gesamtgewichts eines Mittelklassewagens aus [4], ein weiterer Anstieg ist zu erwarten. Hier spielen auch die verschiedenen Modifikationsmöglichkeiten von Kunststoffen durch Füllstoffe und Additive eine

große Rolle, aufgrund derer die Eigenschaften der Kunststoffe auf die jeweiligen Anwendungen zugeschnitten werden können.

Eine Kombination der unterschiedlichen Leichtbaustrategien ist möglich und ebenso angestrebt. Da die Substitution mancher Materialien nicht oder nur teilweise erfolgen kann, sind Hybridmaterialien und Hybridbauteile immer weiter in den Fokus des Interesses gerückt. Die Entwicklung innovativer Fertigungsverfahren, neuer Materialien und Materialkombinationen stehen im Zusammenhang mit der Realisierung von Leichtbauansätzen an vorderster Stelle. An diesem Punkt setzt die hier vorliegende Arbeit an. Zum einen werden kommerzielle, thermoplastische Polymere mit Nanopartikeln modifiziert, um verbesserte Eigenschaften zu erwirken und eine Integration von Funktionen in ein potentielles Bauteil zu ermöglichen. Hierbei spielt vor allem die chemische Funktionalisierung der Nanopartikel und deren Auswirkungen auf die hergestellten Nanokomposite eine große Rolle. Zum anderen werden die Nanokomposite mit dem innovativen Verfahren des Reibpunktschweißens mit einem kommerziell erhältlichen Polymer verschweißt bzw. mit einer Aluminiumlegierung mittels Reibpunktfügens zusammengefügt. Durch diese Verfahren können, ohne weitere Zusätze und während kurzer Prozesszeiten, leichte und widerstandsfähige Verbindungen der verschiedenen Materialien realisiert werden. Die Kombination aus modifizierten Nanokompositen und neuen Fügeverfahren verspricht innovative Ansätze zur Realisierung von neuartigen und leichten Hybridbauteilen, in welchen zusätzliche Funktionsintegrationen ermöglicht werden können.
1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Wissenschaftliche Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Durchführbarkeit eines innovativen Ansatzes zur Herstellung neuartiger Hybrid-Strukturen aufzuzeigen. Hierfür sollen zwei verschiedene polymere Nanokomposite hergestellt werden: einerseits ein Poly(methylmethacrylat) (PMMA) mit Silica (SiO₂)-Nanopartikeln, andererseits ein Polycarbonat (PC) mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT). Durch eine chemische Funktionalisierung der Nanopartikel solle eine weitere Eigenschaftsverbesserung der Nanokomposite erwirkt werden. So wurden die SiO2-Nanopartikel mit PMMA funktionalisiert und in das Matrix-PMMA eingearbeitet, da frühere Studien für diese Nanokomposite eine verbesserte Abriebfestigkeit von bis zu 85 %, im Vergleich zum reinen Matrixpolymer, aufweisen [5]. Die MWCNT wurden ausgewählt, um verbesserte mechanische Eigenschaften, sowie eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit für das PC/MWCNT-Nanokomposit zu erwirken. Die MWCNT wurden mit einer Pyren-POSS-Funktionalisierung versehen, für welche in vorangegangenen Studien eine verbesserte Dispergierbarkeit detektiert wurde [6].

Für die Nanokomposite ergaben sich somit die folgenden Ziele:

- Aufzeigen einer erfolgreichen Funktionalisierung der Nanopartikel
- Untersuchung der Auswirkungen der Nanopartikel und deren Funktionalisierung auf die Eigenschaften der Nanokomposite

Daran anschließend sollen die hergestellten PMMA/SiO₂-Nanokomposite durch das Verfahren des Reibpunktschweißens mit einem kommerziellen PMMA verschweißt werden. Nach einem erfolgreichem Aufzeigen der Durchführbarkeit war daraufhin geplant, die PC/MWCNT-Nanokomposite mit der Verfahrensvariation des Reibpunktfügens mit einer Aluminiumlegierung zu verbinden. Um die gewünschten

5

Hybridstrukturen herzustellen, sollen die folgenden Punkte als Ziele erreicht werden:

- Aufzeigen der Durchführbarkeit des Reibpunktschweißens/ -fügens der Nanokomposite mit kommerziellem Polymer bzw. Aluminium
- Untersuchung der Auswirkungen der Nanopartikel und deren Funktionalisierung in Bezug auf die Mikrostruktur, den Materialfluss und die mechanischen Eigenschaften der Füge-/ Schweißpunkte
- Aufzeigen möglicher Anwendungen in der Automobilindustrie

1.3 Aufbau der Arbeit

In *Kapitel 1* erfolgt nach einer kurzen Vorstellung der Motivation zu dieser Arbeit sowie der Aufgabenstellung und Zielsetzung, die nähere Betrachtung des Aufbaus. Daran anschließend werden in Kapitel 2 zum besseren Verständnis zunächst die Grundlagen von polymeren Nanokompositen und Nanopartikeln eingehender behandelt, wobei hier besonders auf die in dieser Arbeit verwendeten SiO2-Nanopatikel und die Kohlenstoffnanoröhrchen eingegangen wird. Die Funktionalisierung von Nanopartikeln mithilfe verschiedener Verfahren (kovalente und nicht-kovalente Funktionalisierung) wird des Weiteren vorgestellt. Nachfolgend werden die Grundlagen und der Stand der Technik der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zum Schweißen bzw. Fügen von thermoplastischen Polymeren erläutert. Anschließend daran erfolgt im experimentellen Teil, welcher das Kapitel 3 darstellt, detaillierte Darstellung der eingesetzten Materialien, der chemischen eine Syntheseschritte und der Herstellung der Nanokomposite sowie der verwendeten Maschinenparameter und der Charakterisierungsmethoden. In *Kapitel* 4 werden die Ergebnisse der PMMA/ SiO₂-Nanokomposite vorgestellt und hier zunächst auf die Charakterisierung der PMMA-funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel eingegangen. Daran anknüpfend erfolgt ein Vergleich der morphologischen, rheologischen und mechanischen Eigenschaften des reinen PMMAs und der PMMA/ SiO₂-Nanokomposite, wobei der Einfluss von SiO₂-Nanopartikeln und deren Funktionalisierung näher betrachtet wird. Im Folgenden werden mittels Reibpunktschweißens Proben aus kommerziellem PMMA GS und PMMA bzw. den hergestellten PMMA/SiO₂---Nanokompositen angefertigt und die Prozessparameter optimiert. Anschließend erfolgt eine Untersuchung der mit diesem Verfahren hergestellten Proben hinsichtlich der Mikrostruktur, des Materialflusses und der mechanischen Eigenschaften. Besonderes Interesse gilt hier dem Einfluss der SiO2-Nanopartikel und deren Funktionalisierung auf die Fügepunkte. Nach einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse des Kapitels werden mögliche Bauteilanwendungen der geschweißten Proben aufgezeigt. Die Ergebnisse der PC/MWCNT-Nanokomposite werden in Kapitel 5 vorgestellt. Auch hier wird zunächst die erfolgreiche Funktionalisierung der MWCNT untersucht sowie eine Charakterisierung der PC-Nanokomposite mit funktionalisierten und reinen MWCNT durchgeführt. Die Charakterisierung wird, zusätzlich zu den für die PMMA/SiO₂-Nanokomposite verwendeten Methoden, um die Untersuchung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der Nanokomposite erweitert. Nach dem Aufzeigen einer Durchführbarkeit des Reibpunktfügens von Aluminium mit PC bzw. PC/MWCNT-Nanokompositen erfolgt die den Optimierung der Fügeparameter. Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften werden in Folge dessen näher analysiert und auch hier eine Untersuchung der Auswirkung von MWCNT und deren Funktionalisierung auf die Verbindung durchgeführt. Ebenso werden, nach einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse, potentielle Anwendungsbeispiele der Aluminium/Nanokomposit-Hybridverbindungen für die Automobilindustrie betrachtet. Abschließend erfolgt in *Kaptiel 6 und 7* jeweils eine abschließende Zusammenfassung der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse in deutscher und englischer Sprache. In Kapitel 8 ist das Literaturverzeichnis und in *Kapitel* 9 der Anhang zu dieser Arbeit aufgeführt.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Polymere Nanokomposite

Allgemein werden Polymere, welche mit Füllstoffen verschiedenster Art angereichert wurden, als Polymerkomposite bezeichnet. Die bekanntesten Vertreter von Polymerkompositen stellen glasfaser- (GFK) oder kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffe (CFK) dar. Als polymere Nanokomposite werden Polymere bezeichnet, die Füllstoffe oder Strukturen enthalten, von denen mindestens eine Dimension im Nanometerbereich, also < 100 nm, liegt [7]. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche bieten Nanopartikel, im Vergleich zu anderen Füllstoffen welche Größenordnungen im Mikrometerbereich aufweisen, eine enorm große Grenzfläche zu der Polymermatrix. Durch die große Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Polymermatrix kann eine verbesserte Anbindung erfolgen und die einzigartigen Eigenschaften der Nanopartikel können für das Polymer genutzt werden. Eine optimale Ausschöpfung der Wechselwirkungen kann zu enormen Verbesserungen Eigenschaften führen.So können beispielsweise verbesserte verschiedenster optische [8], mechanische [9-11] oder elektrische Eigenschaften [11, 12] sowie eine erhöhte Hitzebeständigkeit [13-15] oder Abriebfestigkeit [5] von Polymeren durch Nanopartikel erzielt werden. Ein geringer Anteil an Nanopartikeln führt bereits zu einem großen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Nanokomposits; so kann beispielsweise eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von bis zu 80 % mit einem Füllstoffgehalt von lediglich 5 % Nanopartikeln erzielt werden [16].

Für andere Kompositsysteme werden sehr viel höhere Füllgrade benötigt, um die Eigenschaften in dem Maße zu verbessern, was sich wiederum negativ auf das Bauteilgewicht auswirkt. Beispielsweise bedeutet ein Füllstoffgehalt von 3 Vol.-% für ein Komposit mit Partikeln von 10 μm Größe, dass sich innerhalb eines definierten Bereichs drei Partikel befinden. Für denselben Bereich innerhalb eines Nankomposits mit Partikeln im Größenbereich von 100 nm können 3.000.000 Partikel erfasst werden [17]. Dies veranschaulicht deutlich, dass die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln in einem Nanokomposit außerordentlich klein ausfallen. Je nach Form beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln innerhalb eines Nanokomposits mit 15 nm großen Nanopartikeln und einem Füllstoffgehalt von 10 Vol.-% lediglich 10 nm [7].

Ein weiterer großer Vorteil von thermoplastischen Nanokompositen ist, dass sie ebenso wie kommerzielle Polymere im Spritzgießverfahren verarbeitet werden können. Dies ermöglicht zum einen eine hohe Designfreiheit, sowie zum anderen kurze Zykluszeiten in der Bauteilfertigung. Als erstes kommerziell eingesetztes Nanokomposit wurde ein mit Schichtsilikaten versetztes Polyamid von Toyota für die Motorabdeckung bei Automobilen entwickelt [18]. Des Weiteren ist der Einsatz von nanoskaligen Silica- und Rußpartikeln für Autoreifen zu nennen [16]. Die somit verstärkten Kautschukreifen weisen einen erheblich reduzierten Rollwiderstand auf, was zu einer erhöhten Lebensdauer des Produkts führt. Eine steigende Entwicklung von polymeren Nanokompositmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften weist den Trend auf, in verschiedenen Bereichen Bauteile aus Metalle oder Polymeren mit höherer Dichte durch Nanokomposite zu substituieren. Da die Art, die Geometrie und die Größe der Nanopartikel maßgeblich die Eigenschaften des resultierenden Nanokomposits beeinflussen, werden nachfolgend die verschiedenen Arten von Nanopartikeln näher betrachtet.

2.2 Nanopartikel

Nanopartikel werden definiert als kleinste Partikel, bei denen mindestens eine Dimension im Nanometerbereich, also zwischen 1 nm und 100 nm, liegt. Die Geometrie sowie die Größe der Nanopartikel beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften eines polymeren Nanokomposits [7]. Nanopartikel existieren in verschiedensten Formen und Größen und können anhand ihrer Gestalt in drei Kategorien unterteilt werden (siehe auch Abbildung 1):

- 1) Plattenförmige Nanofüllstoffe mit einer Dicke von ca. 1 nm,
- dreidimensionale Nanofüllstoffe mit einer max. Dimension von < 100 nm und
- Nanofasern oder Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von max. < 100 nm.



Abbildung 1: Verschiedene Arten von Nanofüllstoffen (in Anlehnung an [7])

Durch ihre Eigenschaften sind nanohaltige Füllstoffe für polymere Komposite von um so innovative Materialien mit maßgeschneiderten großem Interesse, Eigenschaften herzustellen und für funktionelle Bauteile in verschiedensten Industriezweigen zu verwenden. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche (Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis) bieten Nanopartikel eine große Grenzfläche zur Polymermatrix, welche für Eigenschaften eines Nanokomposits eine die entscheidende Rolle spielt. Somit ermöglichen Nanopartikel bereits bei einem Füllstoffgehalt hervorragende Eigenschaftsverbesserungen geringen von kommerziellen Polymeren. Neben ihrer großen spezifischen Oberfläche bieten verschiedene Nanopartikel weitere hervorragende Eigenschaften, wie beispielsweise Silica-Nanopartikel eine hohe Abriebfestigkeit [5] oder Kohlenstoffnanoröhrchen eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit [7], welche zur gezielten Modifizierung von Polymeren eingesetzt werden können.

Einige Nanopartikel besitzen zudem ein großes Aspektverhältnis (Länge-zu-Querdimension-Verhältnis); Nanofasern oder Nanoröhrchen weisen ein Aspektverhältnis von min. 100 und plättchenförmige Nanofüllstoffe eines von min. 25 auf. Die wohl bekanntesten Vertreter der Nanoröhrchen stellen die Kohlenstoffnanoröhrchen dar, welche in Kapitel 2.2.2 näher betrachtet werden. Abgesehen davon gibt es auch Nanoröhrchen aus anderen Materialien, wie etwa aus Bornitrid oder aus verschiedenen Oxiden [7]. Als plättchenförmige Nanofüllstoffe sind vor allem die Schichtsilikate zu nennen, welche bereits in der Industrie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid eingesetzt werden [18]. Dreidimensionale Füllstoffe sind beispielsweise sphärischer Gestalt, wie Gold-, Aluminium oder Silica-Nanopartikel, wobei letztere eingehender im nachfolgenden Kapitel 2.2.1 behandelt werden.

2.2.1 Silica (SiO₂) Nanopartikel

Silica (SiO₂) oder auch Siliziumdioxid existiert sowohl in natürlicher, als auch in synthetisierter Form. Grundsätzlich lässt sich eine Einteilung in amorphes (ungeordnete Struktur) und kristallines (geordnete Struktur) Silica vornehmen. Amorphes Silica kommt in der Natur beispielsweise als Stützskelett von Pflanzen, wie Kieselalgen, oder als Kieselglas (Lechatelierit) vor. Kristallines Silica tritt in der Natur bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur unterhalb 870 °C in Form von Quarz auf. Bei Temperaturen im Bereich zwischen 870 °C und 1470 °C liegt das Silica als Tridymit und oberhalb von 1710 °C als Kristobalit vor [19].

2.2.1.1 Struktur

Kristallines Silica, wie das bereits erwähnte Quarz, Tridymit oder Kristobalit, liegt in einer gut geordneten Struktur vor, welche schematisch in Abbildung 2a dargestellt ist [20]. Die einzelnen SiO₂-Kristalle liegen hier in einer tetraederförmigen Struktur vor, bei der jeweils ein Si-Atom von vier O-Atomen umgeben ist. Amorphes Silica weist dahingegen keine geordnete Struktur auf. Aufgrund der Porosität besitzt das amorphe Silica (Abbildung 2b) zwar eine größere Oberfläche, aber gleichzeitig auch eine größere Tendenz zur Anlagerung von Wassermolekülen und zur Agglomeration, als die kristalline Form [20].



Abbildung 2: Schematische Darstellung von a) kristallinem und b) amorphem Silica (in Anlehnung an [19])

N

2.2.1.2 Herstellung

Vorwiegend findet synthetisch hergestelltes Silica, welches primär in amorpher Form vorliegt, Verwendung. Eine industrielle Herstellung von Silica erfolgt meist über Fällungsprozesse, zudem ist auch die Herstellung mittels Knallgasflamme möglich. Je nach gewählten Herstellungsparametern kann das durch einen Fällungsprozess hergestellte Silica in kolloidales Silica, Kieselgel (mit der weiteren Unterteilung in Hydro-, Xero- und Aerogele) und Fällungskieselsäure unterteilt werden. Mit Knallgasflamme hergestelltes Silica wird als pyrogenes Silica bezeichnet [20].

Im Sol-Gel-Prozess wird in einem ersten Schritt durch Hydrolyse und anschließende Kondensation die Solbildung initiiert [21]. Während der Kondensationsreaktion wird Wasser oder Alkohol abgespalten. Der Sol-Gel-Prozess wird maßgeblich von dem pH-Wert, der Temperatur, dem Katalysator, dem Lösemittel, sowie dem Verhältnis von Wasser zu dem Präkursor bestimmt [21]. Als Präkursor für die Herstellung von Silica mittels Sol-Gel-Prozess werden Tetramethylorthosilicat (TMOS), Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder manchmal Alkoxysilan-enthaltende Polymere verwendet [21]. TEOS wird aufgrund seiner gut kontrollierbaren und relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt eingesetzt, zudem liegt es bereits in gereinigter Form vor [22]. Allgemein werden bevorzugt Säurekatalysatoren im Sol-Gel-Prozess eingesetzt, um die Reaktivität zu steigern und gleichzeitig spherische Silica-Partikel im Größenbereich < 100 nm zu erzeugen [23]. Die so im ersten Schritt erzeugten oligomeren Sol-Partikel werden nun im Gelierungs-Schritt als Keimbildner verwendet. Wenn sich ein kontinuierliches Netzwerk ausbildet, ist der Gelpunkt erreicht. Der pH-Wert spielt in diesem Schritt in Bezug auf die Größe der ausgebildeten Silica-Partikel eine große Rolle; so entstehen bei einem pH-Wert über 7 Partikel von 5 – 10 nm, während bei geringeren pH-Werten lediglich 2 – 4 nm große Silica-Partikel wachsen [19]. Größere Partikel können bei höheren Temperaturen, aufgrund der verbesserten Löslichkeit des Silicas, hergestellt werden [24]. An die Gelierung reihen sich der Alterungsschritt, in dem noch physikalische und chemische Veränderungen erfolgen können [25] sowie das anschließende Trocknen, bei dem das Lösungsmittel eingedampft wird.

2.2.1.3 Eigenschaften

Silica-Partikel können in der Größenordnung von 10 nm – 2 µm hergestellt werden [21]. Sie sind sehr beständig gegen Säuren und können lediglich in Flusssäure gelöst werden. Aufgrund der hohen Porosität wird Silica in der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) sowie wegen der Tendenz zur erhöhten Wasseraufnahme als Trocknungsmittel eingesetzt [20]. Besonders aufgrund ihrer guten Kratz- und Abriebfestigkeit und gleichzeitiger Transparenz finden Silica-Nanopartikel Einsatz in verschiedenen Industriezweigen, z.B. als Additive für Lacke oder Farben [20]. Des Weiteren können die Verschleißeigenschaften von Autoreifen durch Beimischen von Silica positiv beeinflusst werden, sodass diese eine längere Laufzeit erreichen.

2.2.2 Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT)

Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: carbon nanotubes, CNT) wurden bereits 1952 von Radushkevich und Lukyanovich [26] in einer Publikation erwähnt. Weltweites Interesse erlangten CNT jedoch erst 1991, als Sumio Iijima [27] von der CNT-Herstellung mittels Lichtbogenentladung berichtete. CNT werden als nanometergroße Röhren mit einer Länge im Bereich von einigen Mikrometern bis hin zu mehreren Zentimetern beschrieben, die aus einzeln gerollten Graphenschichten bestehen. Die Enden der Kohlenstoffnanoröhrchen können entweder offen oder jeweils mit einem Hemi-Fulleren verschlossen sein [28]. Je nachdem, aus wie vielen Graphenschichten ein CNT besteht, spricht man von einwandigen CNT (single wall carbon nanotubes, SWCNT), doppelwandigen CNT (double wall carbon nanotubes, DWCNT) oder mehrwandigen CNT (multi wall carbon nanotubes, MWCNT). Ein MWCNT kann bis zu 50 einzelne Wände [27] und einen Durchmesser von 1,4 bis 100 nm aufweisen, während der Durchmesser von SWCNT von 0,4 bis 2nm variiert [29]. CNT besitzen ein enorm hohes Aspektverhältnis von bis zu 10⁶ [7].

13

2.2.2.1 Struktur

Die Struktur der einzelnen CNT richtet sich nach dem Aufrollvektor $\overrightarrow{C_h}$. Dieser wird gemäß Gleichung (Gl. 1) mit den Einheitsvektoren $\overrightarrow{a_1}$ und $\overrightarrow{a_2}$ der einzelnen, hexagonalen Graphenzelle und den Wiederholungseinheiten *n* und *m* beschrieben [28, 30].

$$\overrightarrow{C_h} = n \overrightarrow{a_1} + m \overrightarrow{a_2}$$
(Gl. 1)

Der Aufrollwinkel ϑ wird definiert als:

$$\tan \vartheta = \sqrt{3} \, \frac{m}{2n+m} \tag{Gl. 2}$$

Dementsprechend können CNT nach Gleichung (Gl. 2) in drei verschiedene Arten unterteilt werden:

Sogenannte **Armchair Nanotubes** (n = m) besitzen einen Aufrollwinkel des Graphens von $\vartheta = 0^\circ$, wodurch sich an ihren offenen Enden die Form eines Armlehnensessels (engl.: armchair) ausbildet (siehe Abbildung 3).

Bei den **Zick-zack Nanoröhrchen** (n = 0 oder m = 0) ist die Graphenschicht in einem Winkel von $\vartheta = 30^{\circ}$ aufgerollt; diese CNT zeigen an einem offenen Ende ein typisches Zick-zack-Muster.

Chirale Nanoröhrchen besitzen einen Aufrollwinkel von (0° < ϑ < 30°), sie weisen eine helixförmige Linie entlang der Nanoröhre auf, die dem Einheitsvektor $\vec{a_1}$ entspricht. Durch die Chiralität werden auch maßgeblich die elektrischen Eigenschaften der CNT bestimmt, so zeigen CNT eine elektrische Leitfähigkeit, wenn der Aufrollvektor die Bedingung $\frac{2n+m}{3} = integer$ erfüllt [31]. Für DWCNT und MWCNT ist die Vorhersage der elektrischen Eigenschaften kompliziert, da die Chiralität für jedes einzelne CNT unterschiedlich ist. Der Durchmesser eines SWCNT lässt sich mit nachfolgender Gleichung (Gl. 3) bestimmen:

$$d = \frac{\sqrt{3}}{\pi} l_{c-c} (n^2 + m^2 + nm)^2$$
(Gl. 3)

wobei $l_{c-c} = 0,14$ nm der Abstand zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen ist [30].



Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Aufrollmöglichkeiten einer Graphenschicht mit den Einheitsvektoren $\overline{a_1}$ und $\overline{a_2}$ (in Anlehnung an [30])

2.2.2.2 Herstellung

Für die Herstellung von CNT wurden verschiedene Verfahren entwickelt, von denen die drei wichtigsten die Lichtbogenentladung, die Laserablation und die chemische Gasphasenabscheidung darstellen [28-30, 32].

Lichtbogenentladung (Arc-discharge)

Bei der Methode der Lichtbogenentladung wird, in einem unter Vakuum stehenden und mit Inertgas gefüllten Reaktorraum, zwischen zwei Graphitstäben eine Spannung von 20 V angelegt [29]. Ein Graphitstab fungiert als Kathode und ist fest Q

gelagert, während der andere Graphitstab (die Anode) lose gelagert ist. Die Graphitanode wird auf die Kathode zubewegt, bis zwischen ihnen ein Lichtbogen entsteht und sich durch die Reaktionsbedingungen ein Plasma bildet. Das Graphit auf der Anode verdampft und kondensiert anschließend als Nanoröhrchen auf der Kathode und anderen Teilen des Reaktors. Mit diesem Verfahren lässt sich bei optimalen Bedingungen eine Menge von ca. 50 mg/min Nanoröhrchen synthetisieren [29]. Der Durchmesser der somit hergestellten MWCNT beträgt zwischen 2 und 25 nm, bei einer Länge von etwa 1 µm [29].

Laserablation

Die Herstellung von Nanoröhrchen mit dem Laserablationsverfahren ähnelt der Methode der Lichtbogenentladung. Auch hier wird Graphit als Ausgangsstoff für die Synthese verwendet. In einem Reaktorraum (Inertgas und unter Vakuum) wird eine Laserquelle auf einen Graphitblock gelenkt. Für ein optimales CNT-Wachstum wird eine Synthesetemperatur von 1200 °C empfohlen [29]. Das Graphit wird durch den Laserstrahl verdampft und die Kohlenstoffpartikel bilden sich zu Nanoröhrchen aus, welche an den kühlen Reaktorwänden kondensieren. Mit dieser Methode können Nanoröhrchen mit einer hohen Qualität und wenig Defekten hergestellt werden. Die CNT besitzen zwischen 4 und 25 Wänden und sind mit nur einigen hundert Nanometern relativ kurz [33].

Bei den beiden bereits vorgestellten Herstellungsverfahren kann jeweils ein Katalysator verwendet werden, um die Ausbildung von SWCNT zu bedingen. Beide Verfahren sind jedoch auch ohne Katalysator durchführbar, wobei sich in diesem Fall MWCNT ausbilden. **Chemische Gasphasenabscheidung** (CVD-Verfahren, engl.: chemical vapour deposition)

Um Nanoröhrchen im industriellen Maßstab zu produzieren, wird das CVD-Verfahren angewendet. Die in dieser Arbeit verwendeten CNT wurden ebenfalls mit diesem Verfahren hergestellt. Im Gegensatz zur Lichtbogenentladung und Laserablation wird bei dem CVD-Verfahren gasförmiger Kohlenwasserstoff (z.B. Ethin) anstelle von Graphit als Kohlenstoffquelle verwendet. Da aus Kohlenwasserstoff ohne Katalysator keine CNT erzeugt werden können, wird bei dem CVD-Verfahren immer ein metallischer Katalysator (z.B. Eisen, Nickel, Kobalt) benötigt [29]. Das Gas strömt in einem Rohrreaktor über das Substrat mit Katalysatorpartikeln und zersetzt sich. Die Katalysatorpartikel fungieren als Keimbildner für den Kohlenstoff, an denen die Nanoröhrchen wachsen können. Die Synthesereaktion wird bei 500 - 1000 °C durchgeführt, wobei sich (in geeigneter Kombination von Gas und Katalysator) bei geringeren Temperaturen (700 – 800 °C) vermehrt MWCNT und bei höheren Temperaturen (850 – 950 °C) zunehmend SWCNT bilden [29, 34]. Nach Abschluss der Reaktion und einer anschließenden Abkühlung des Reaktorraums auf unter 300 °C können die Nanoröhrchen entnommen werden.

Neben dem standardmäßig verwendeten CVD-Verfahren existieren zudem verschiedene Varianten, wie z.B. das plasmaunterstützte CVD [35] (engl.: plasma enhanced CVD, PECVD), das heißdraht-aktivierte CVD [36] (engl.: hot filament CVD HFCVD), das Niederdruck-CVD [37] (engl.: low pressure chemical vapour deposition, LPCVD) etc., die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher betrachtet werden.

Aufreinigung nach der Synthese

Unabhängig von dem Herstellungsverfahren enthalten die CNT nach der Synthese Verunreinigungen, wie z.B. Katalysatorreste, amorphen Kohlenstoff oder Fullerene. R

Um die CNT aufzureinigen, gibt es verschiedene Ansätze wie das Entfernen von Katalysatorpartikeln durch Säure unter Ausnutzung der oxidierenden Eigenschaften. Weitere Reinigungsverfahren stellen beispielsweise die Plasmaoxidation oder das Hydrothermal-Verfahren, sowie die Mikrofiltration dar [33]. Häufig wird eine Kombination aus verschiedenen Reinigungsverfahren angewendet, um eine gute Aufreinigung zu erwirken und gleichzeitig die Produktmenge an CNT möglichst konstant zu halten.

2.2.2.3 Eigenschaften

Das große Interesse an CNT in den vergangenen Jahren entstand u.a. aufgrund ihrer bemerkenswert guten thermischen, elektrischen und vor allem mechanischen Eigenschaften. So wurden für SWCNT Werte im E-Modul von bis zu 4,15 TPA erreicht; für MWCNT wurde von Werten im Bereich von 1,1 – 1,3 TPA berichtet [33]. Die Angaben schwanken jedoch stark und eine genaue Vorhersage für die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen CNT zu treffen ist nicht möglich, da die Eigenschaften maßgeblich von deren Qualität bestimmt werden. Beispielsweise wird aufgrund von starken Defekten, hervorgerufen durch eine katalytische Zersetzung von Acetylen, der E-Modul von SWCNT stark herabgesetzt, sodass in solchen Fällen ein Wert von lediglich 50 GPa erreicht wurde [33]. Innerhalb von MWCNT ist das stärkste SWCNT ausschlaggebend für die resultierende Festigkeit des gesamten MWCNT. Aus diesem Grund werden auch für MWCNT, welche im Lichtbogenentladungs-Verfahren hergestellt werden und somit eine geringe Konzentration an Defekten aufweisen, vergleichbar hohe Werte wie für SWCNT erreicht [30]. Die Belastung von CNT während des Zugversuchs wird gleichmäßig auf die C-C-Bindungen verteilt, sodass eine höhere Festigkeit verglichen zu beispielsweise kristallinen Materialien erreicht werden kann [33].

Weitere Eigenschaften, durch die sich CNT auszeichnen, sind eine außergewöhnlich gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe Stabilität gegenüber Strombelastung. MWCNT können beispielsweise mit einem Strom von bis zu 1 mA belastet werden, ohne dadurch Schaden zu nehmen [33]. Aufgrund der delokalisierten Elektronenstruktur sowie der röhrenförmigen Struktur der CNT entstehen nahezu keine Wechselwirkungen zwischen Elektronen und dem Kohlenstoffgerüst was mit dem Begriff ballistischer Transport beschrieben wird [29]. Für CNT wird eine Stromdichte von etwa 3 Größenordnungen über der von Aluminium oder Kupfer berichtet [29]. Elektrisch leitfähige CNT weisen einen Widerstand von etwa 6,5 k Ω auf [29]; wie bereits für die mechanischen Eigenschaften beschrieben, wirken sich Defekte an den CNT ebenso negativ auf die elektrischen Eigenschaften aus. Zudem wird die Leitfähigkeit durch Verunreinigungen von Restkatalysator herabgesetzt, was sich besonders bei niedrigen Temperaturen bemerkbar macht [33]. Für ein 400 nm langes SWCNT bedeutet eine Defektdichte von 0,03 % eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit um einen Faktor von 1000 [33].

2.3 Funktionalisierung von Nanopartikeln

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche neigen Nanopartikel zu einer starken Agglomeratbildung. Die Funktionalisierung von Nanopartikeln gilt als Schlüsseltechnologie um dieses Problem zu lösen, weshalb dieses Thema in den vergangenen Jahren vermehrt Gegenstand wissenschaftlicher Forschungsprojekte darstellte [6, 10, 38]. Durch eine Funktionalisierung von Nanopartikeln sollen diese einerseits besser in der Polymermatrix dispergiert werden und zudem andererseits eine verbesserte Wechselwirkung mit der Polymermatrix aufweisen. Somit soll eine optimale Ausschöpfung der Nanopartikeleigenschaften erfolgen und beispielsweise die mechanischen Eigenschaften eines kommerziellen Polymers erhöht werden [9, 10]. Die Funktionalisierung von Nanopartikeln (z.B. mit Polymerketten, chemischen Gruppen oder anderen Nanopartikeln) kann zum einen mit einer kovalenten, zum

Q

anderen mit einer nicht-kovalenten Anbindung erfolgen. Diese beiden Ansätze werden im Folgenden näher betrachtet.

2.3.1 Kovalente Funktionalisierung von Nanopartikeln

Bei einer kovalenten Funktionalisierung wird durch chemische Synthese eine feste Atombindung zwischen dem zu funktionalisierenden Nanopartikel und der Polymerkette (bzw. einem anderen Nanopartikel) ausgebildet. Eine kovalente Funktionalisierung von Nanopartikeln kann einerseits durch in die *"grafting-to"-*Methode oder andererseits durch die *"grafting-from"-*Methode erfolgen.

2.3.1.1 "Grafting-to"-Funktionalisierung

Der Ansatz der "grafting-to"-Funktionalisierung beschreibt die kovalente Anbindung einer bereits synthetisierten Polymerkette an den Nanopartikel. Unter Zuhilfenahme von reaktiven Endgruppen an der Polymerkette können diese mit funktionellen Gruppen des Nanopartikels reagieren und die Polymerkette somit direkt auf den Nanopartikel gepfropft werden. Dieser Funktionalisierungsansatz ist sowohl in Lösung, als auch in Schmelze durchführbar. Eine schematische Darstellung der "grafting-to"-Funktionalisierung ist in Abbildung 4a dargestellt.



Abbildung 4:Schematische Darstellung der a) "grafting to" und der
b) "grafting from"-Funktionalisierung von Nanopartikeln

2.3.1.2 "Grafting-from"-Funktionalisierung mittels ATRP

Bei dem Ansatz der "grafting-from"-Methode liegt, anders als beim "grafting-to, die Polymerkette noch nicht vor, sondern wird direkt vom Nanopartikel aus synthetisiert. Dazu wird das Nanopartikel zunächst mit einem Makroinitiator versehen, von dem aus dann die Synthese der Polymerkette gestartet werden kann (siehe Abbildung 4b). Die "grafting-from"-Methode hat den Vorteil, dass sich Polymerketten mit einem gut definierbaren Molekulargewicht und niedriger Polydispersität (PDI) herstellen lassen, sodass diese Synthese auch in der Industrie von großer Bedeutung ist [39].

Die radikalische Atomtransfer Polymerisation (engl.: Atom Transfer Radical polymerisation, ATRP) ist die am häufigsten angewandte Art der "grafting-from"-Methode und stellt eine Variante der kontrolliert lebenden radikalischen Polymerisation (engl.: controlled living radical polymerisation, CRP) dar. Die ATRP wurde 1995 von der Forschergruppe des Wissenschaftlers Sawamoto [40] sowie Wang und Matyjaszewski [41] unabhängig voneinander beschrieben und beruht auf einem übergangsmetallkatalysierten Atomtransferprozess.

Das System zur ATRP-Synthese besteht aus dem zu polymerisierenden Monomer, einem Initiator (I), sowie einem Metallhalogenid und einem Liganden. Metallhalogenid und Ligand liegen als Übergangsmetallkomplex (Mtⁿ-Y/Ligand) vor, welcher den Katalysator der ATRP-Reaktion darstellt [42].

Unter Abspaltung des Halogenatoms (X) der schlafenden Spezies (R-X) bildet der Ubergangsmetallkomplex die aktiven Spezies (Radikale R•) aus und wird dabei oxidiert Reaktion (siehe Abbildung 5). Diese erfolgt mit einer Geschwindigkeitskonstante in Bezug auf die Aktivierung k_{akt} und die Deaktivierung k_{deakt} . Die Kettenwachstumsreaktion erfolgt indem sich die Monomere an die aktiven Spezies anlagern, welche wiederum reversibel durch Übertragung des Halogens vom Übergangsmetallkomplex erneut zur schlafenden Spezies (RM-X) Q

oxidiert werden. Dieser Prozess findet mit der konstanten Rate k_p statt. Während der ATRP-Reaktion wird die Anzahl der aktiven Spezies gering gehalten, sodass eine Terminierung (k_t) durch Disproportionierung oder Radikal-Kopplung weitestgehend verhindert wird. Jedoch wird auch während einer gut kontrollierten ATRP-Reaktion ein geringer Prozentsatz an Polymerketten terminiert [42]. Die Reaktion kann durch einen gezielten Abbruch beendet werden, oder ist abgeschlossen, wenn das Monomer vollständig umgesetzt ist.



Abbildung 5: Darstellung der ATRP-Reaktion [42]

Die ATRP-Reaktion hängt stark von den Reaktionsbedingungen sowie von den verwendeten Monomeren und Katalysatoren ab [39]. Obwohl bereits viele Monomere, wie beispielsweise Methylmethacrylat (MMA), Styrol oder Acrylnitril, erfolgreich mittels ATRP-Reaktion polymerisiert wurden, muss für jedes Monomer eine individuelle Anpassung der Reaktionsbedingungen erfolgen, um ein konstantes Gleichgewicht zwischen Aktivierung k_{akt} und Deaktivierung k_{deakt} . zu erwirken [39]. In Abwesenheit von Nebenreaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Gleichgewichtskonstante ($K_{GW} = k_{akt} / k_{deakt}$) bestimmt. Das Gleichgewicht einer ATRP-Reaktion kann durch den Übergangsmetallkomplex, welcher als Katalysator eingesetzt wird, beeinflusst werden, sodass die aktiven und die schlafenden Spezies in einem geeigneten Verhältnis vorliegen.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p der ATRP kann mit Gleichung (Gl. 4) dargestellt werden:

$$R_p = k_p [M][P^{\bullet}] = k_p K_{GW} [M][I]_0 x [M_t^n][X - M_t^{n+1}]$$
(Gl. 4)

Der Polymerisationsumsatz während der ATRP-Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit weist, bei einer Kinetik 1. Ordnung und einer konstanten Konzentration an aktiven Spezies, einen linearen Verlauf bei halblogarithmischer Auftragung auf gleichbleibenden (siehe Abbildung 6). Unter Bedingungen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in Bezug auf die Konzentration des Übergangsmetallkomplexes und auf den Initiator ebenfalls 1. Ordnung. Aufgrund des *"persistent radical effects"*, durch den ein spontanes Bilden des Deaktivators (Mtⁿ⁺¹) während der Reaktion erfolgt, stellt sich die genaue Bestimmung der kinetischen Ordnung des Deaktivators (X – Mtⁿ⁺¹) komplexer dar [42]. Zu Beginn der Reaktion ist die Deaktivatorkonzentration zu gering, was eine rasche Terminierung durch Radikal-Kopplung zur Folge hat.



Abbildung 6: Schematische Darstellung des Polymerisationsumsatzes während der ATRP-Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit bei halblogarithmischer Auftragung

Wenn die Konzentration an Deaktivator groß genug und die Radikalkonzentration eingedämmt ist, kann eine kontrollierte ATRP-Reaktion ablaufen. In der ersten Phase der ATRP-Reaktion werden ca. 5 % der Polymerketten terminiert, dieser Effekt kann jedoch durch eine Zugabe von Deaktivator zu Beginn der Reaktion herabgesetzt werden [43].

2.3.2 Nicht-kovalente Funktionalisierung von Nanopartikeln

Wie bereits erwähnt, ist die Dispergierung von Nanopartikeln neben einer kovalenten Funktionalisierung ebenfalls durch eine nicht-kovalente Funktionalisierung möglich. Die nicht-kovalente Funktionalisierung nutzt intermolekulare Wechselwirkungen, wie van-der-Waals-Kräfte, oder π - π elektrostatische Wechselwirkungen, zwischen den Nanopartikeln und den für die Funktionalisierung vorgesehenen Molekülen [44]. Diese aus Funktionalisierungsmethode ist besonders für CNT interessant, da für eine nichtkovalente Anbindung keine Defekte mit reaktiven Gruppen an den CNT benötigt werden. Die Struktur der CNT, und somit auch die guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften, kann bei dieser Funktionalisierung beibehalten werden [44, 45].

Es wurden verschiedene Ansätze für die nicht-kovalente Funktionalisierung von CNT erforscht. Durch Adsorption können beispielsweise Tenside, Copolymere oder aromatische Moleküle an die CNT-Oberfläche gebunden und somit zu einer verbesserten Dispergierung der CNT genutzt werden. Häufig verwendete Tenside zur Dispergierung von CNT sind Natriumdodecylsulfat (SDS) [46] oder Natriumdodecylbenzolsulfonat (NaDDBS) [47]. Eine aromatische Gruppe ermöglicht hier die nicht-kovalente Anbindung über π - π -Wechselwirkungen mit den CNT-Wänden [44]. Des Weiteren kann eine Umhüllung der CNT mit Polymeren, welche konjugierte und aromatische Verbindungen enthalten, über van-der-Waals-Kräfte oder π - π -Wechselwirkungen erfolgen [33]. Hier ist der Einsatz sowohl von

R

Biopolymeren als auch synthetischen Polymeren wie Amylose oder Poly-mphenylenvinylen möglich, welche sich wie eine Helix um die CNT winden [33]. Eine flächige, nicht-kovalente Funktionalisierung kann durch verschiedene Tetraalkylammoniumsalze oder Pyrene erfolgen. Beispielsweise kann eine Pyreneinheit, die kovalent an eine Polymerkette gebunden ist, für eine nichtkovalente Anbindung an die CNT genutzt werden [33]. Das Pyren bietet sich aufgrund seiner Struktur besonders gut für eine nicht-kovalente Funktionalisierung von CNT an. Da die Graphenlagen der CNT eine zylinderförmige Krümmung aufweisen, kann nur eine begrenzte Überlappung zwischen den CNT-Wänden und einer planar ausgerichteten aromatischen Verbindung erfolgen. Zudem zeigen aromatische Strukturen mit größeren Dimensionen, wie auch CNT, eine vermehrte Tendenz zur Agglomeration [33]. Ein weiterer Vorteil des Pyrens stellt seine längliche Struktur dar, über welche eine Anbindung parallel zur CNT-Röhrenachse und dadurch bedingt eine maximal mögliche Interaktion realisiert werden kann. Zahlreiche Studien der vergangenen Jahre befassen sich mit der Funktionalisierung von CNT mit Pyren, wobei die Pyreneinheit an verschiedenste Polymere oder Partikel gebunden wurde [6, 33, 44]. So konnte z.B. durch eine Pyren-POSS-Funktionalisierung eine verbesserte Dispergierung der CNT in organischen Lösemitteln sowie eine homogene Verteilung in CNT-Kompositmembranen beobachtet werden [6].

2.4 Fügetechnologien von Kunststoffen

Innovative Fügetechnologien von Kunststoffen gewinnen für den Leichtbau in Automobilbau und Luft- und Raumfahrttechnik immer stärker an Bedeutung. Besonders aufgrund der Substitution von Metallen durch Kunststoffe rücken neue Fügeverfahren zur Herstellung von Polymer-Metall-Hybridstrukturen in den Vordergrund des industriellen Interesses. Die Entwicklung innovativer Technologien

R

und die Optimierung bereits bestehender Verfahren ist gefragt, um verfahrenslimitierende Faktoren, wie z.B. umfangreiche Oberflächenvorbehandlungen, lange Abbindezeiten und hohes Gewicht aufgrund mechanischer Verbindungen, zu reduzieren oder ganz auszuschalten. Als die gängigsten Fügemethoden, welche für Polymere angewendet werden, sind mechanische Verbindungen, Schweißverbindungen, sowie Klebeverbindungen zu nennen [48]. So können neue Verfahren auch durch die Kombination von bereits existierenden Techniken entwickelt werden, wie z.B. das Injektionsnieten (engl.: injection clinching joining, ICJ), welches ein Prozess ist, der die Prinzipien des Nietens und der mechanischen Verbindung miteinander vereint [49, 50].

In vergangenen Jahren haben besonders die Untersuchungen den von reibungsbasierten Fügemethoden, aufgrund vielversprechender Ergebnisse, großes industrielles Interesse geweckt. Die Technologie des Reibnietens (engl.: friction riveting) basiert auf den Grundsätzen von reibungsbasierten Fügeprozessen und mechanischem Verbinden [51, 52]; durch dieses Verfahren wird beispielsweise der Bau von Not-Brücken in Kriesenregionen ermöglicht [53]. Durch die Fügetechnologie des Reibpunktschweißens [54] und des Reibpunktfügens [55] lassen sich Verbindungen von sowohl gleichartigen als auch unterschiedlichen Materialien, ohne den Zusatz weiterer Hilfsstoffe, herstellen. Vorteile gegenüber Klebeverbindungen sind einerseits das Einsparen von zusätzlichen Klebstoffen und somit gleichzeitig von Materialkosten, zudem entfallen andererseits lange Abbindezeiten des Klebstoffs, wodurch wiederum die Fertigungskosten reduziert werden können. Kurze Fertigungszeiten, ein geringer Energieeintrag zur Herstellung der Verbindungen sowie die Möglichkeit vielfältiger Werkstoffkombinationen und eines hohen Automatisierungsgrades verdeutlichen das große Potential dieser Fügeverfahren. Im Vergleich zu mechanischen Verbindungen, wie Schraub- oder Schnappverbindungen, sind als Vorteile z.B. die Gewichtseinsparung, die Möglichkeit der Verwendung von weniger komplizierten Bauteilen und somit gleichzeitig eine Kosteneinsparung beim Werkzeugbau zu nennen. Der Fokus in Bezug auf die Fügetechnologie von Kunststoffen wird in dieser Arbeit auf das Reibpunktschweißen und Reibpunktfügen gelegt, welche in den nachfolgenden Abschnitten näher vorgestellt werden.

2.4.1 Reibpunktschweißen (Friction Spot Welding)

Nach DIN 1910 [56] werden Schweißverfahren von Kunststoffen, wie in Abbildung 7 dargestellt, anhand der Quelle der eingebrachten Wärmeenergie eingeteilt.



Abbildung 7:Einteilung der Schweißverfahren von Kunststoffen anhand der
Quelle der eingebrachten Wärmeenergie nach DIN 1910 [56]

Das Reibpunktschweißen, welches am HZG Geesthacht für das Schweißen von Metall entwickelt und patentiert wurde [54], gehört zu den reibungsbasierten Fügeprozessen; die benötigte Wärmeenergie wird bei diesem Verfahren durch Reibung zwischen einem rotierenden Werkzeug und dem zu schweißendem Gut generiert. Die Durchführbarkeit des Reibpunktschweißens von Thermoplasten wurde zuerst von Oliveira *et al.* [57] im Jahr 2010 berichtet. Die Autoren untersuchten in einer Machbarkeitsstudie erfolgreich das Reibpunktschweißen von unverstärkten 3 mm PMMA-Platten. Im Vergleich zu anderen PMMA-Schweißtechniken, wie Mikrowellenund Ultraschallschweißen, konnte für die PMMA-Reibpunktschweißungen eine erhöhte Scherzugfestigkeit aufgezeigt werden [57]. Als größter Vorteil des Reibpunktschweißens gegenüber herkömmlichen Fügeverfahren, wie z.B. Mikrowellenschweißen und Kleben, kann das Herstellen von Verbindungen in sehr kurzen Zykluszeiten angesehen werden. Dies ist vor allem für die Industrie von großem Interesse, da eine Reduzierung der Produktionszeiten verringerte Bauteilkosten und eine erhöhte Produktion zur Folge hat. Bei mechanischen Verbindungen, bei denen ein Loch zur Verbindung benötigt wird sowie beim Ultraschallschweißen, wo durch die Werkzeuggeometrie bedingt Einkerbungen in den Fügepartnern zurückbleiben, treten starke Spannungskonzentrationen in diesen Bereichen auf. Beim Reibpunktschweißen wird zum Ende des Schweißprozesses die Schmelze durch den Werkzeugstift zurück in den entstandenen Hohlraum gedrückt. Somit durch das Reibpunktschweißen oberflächenebene kann eine werden. Schweißverbindung hergestellt was einer geringeren **Z11** Spannungskonzentration in der Schweißverbindung führt.

Im Jahr 2014 berichteten Gonçalves *et al.* [58] von ersten erfolgreich durchgeführten Reibpunktschweißungen an einem PA 6 mit einem kohlefaserverstärkten PA66 (CF-PA66). Die Autoren untersuchten die thermische Historie der Oberfläche und die Mikrostruktur der Schweißpunkte. Eine Optimierung der Prozessparameter führte zu einer verbesserten Schweißpunktoberfläche, sowie einer Scherzugfestigkeit von 35 MPa [58].

2.4.1.1 Reibpunktschweißwerkzeug und Probenhalter

Um beim Reibpunktschweißprozess Reibungswärme zu generieren, wird ein dreiteiliges, nicht abschmelzendes Werkzeug verwendet, welches aus einem Stift, einer Hülse und einem Klemmring, mit einem äußeren Durchmesser von jeweils 6 mm, 9 mm und 14 mm, besteht (siehe Abbildung 8). Die drei einzelnen Teile sind koaxial zueinander gelagert und können unabhängig voneinander bewegt werden. Der Werkzeugstift ist innerhalb der Hülse gelagert und beide Werkzeugteile können unabhängig voneinander rotieren. Durch die Rotation entsteht die für den Prozess benötigte Reibungswärme zwischen dem Werkzeug und den Proben-Platten. Der Klemmring stellt bei dem Prozess die Komponente dar, mit dem die zu schweißenden Proben während des Reibpunktschweißens zusammengehalten werden, in ihm sind sowohl die Hülse als auch der Stift gelagert.



Abbildung 8: Reibpunktschweißwerkzeug bestehend aus a) Stift, Hülse und Klemmring, welche b) koaxial gelagert das gesamte Werkzeug darstellen

Vorangegangene Studien an PMMA-Reibpunktschweißungen zeigen, dass die Wahl eines Titanwerkzeugs für das Reibpunktschweißen von Thermoplasten zu höheren Scherzugfestigkeiten der Proben, im Vergleich zu den mit einem Stahl- oder Edelstahl-Werkzeug hergestellten Proben, führte [59]. Aufgrund seiner geringen Wärmeleitfähigkeit kann ein Titan-Werkzeug die erzeugte Reibungswärme im gebildeten Schweißbereich halten, was zu der Ausbildung einer größeren, geschweißten Zone führt [59]. Um die Schweißpartner während des Prozesses zu fixieren, werden diese in einem Probenhalter platziert, wie in Abbildung 9 zu sehen ist.



Abbildung 9: Aufbau für das Reibpunktschweißen mit Probenhalter

2.4.1.2 Reibpunktschweißen im Sleeve-Plunge-Verfahren

Für das Reibpunktschweißen gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Verfahrensvarianten: die "Sleeve Plunge" (engl.: eintauchende Hülse) und die "Pin Plunge"-Technik (engl.:eintauchenden Stift). Das "Sleeve-Plunge"-Verfahren wird am häufigsten angewendet, da es in einer größeren Schweißzone resultiert. Aus diesem Grund wurde auch in der vorliegenden Arbeit die "Sleeve Plunge" Technik verwendet, welche nachfolgend näher erklärt wird. Bevor der Schweißprozess gestartet wird, werden die Schweißpartner (jeweils mit den Maßen von 2 mm Dicke, 25,4 mm Breite und 100 mm Länge) zwischen dem Klemmring und dem Kolben fixiert, dann starten die Hülse und der Stift mit der Rotation (Abbildung 10a).



31

Abbildung 10: Schritte des Reibpunktschweißens im "Sleeve-Plunge"-Verfahren: a) Polymerplatten sind zwischen Klemmring und Kolben fixiert, Hülse und Stift starten mit Rotieren, b) die Hülse taucht in die Polymerplatten ein während der Stift sich zurück zieht und eine Kavität für das erweichte Polymer bildet, c) der Stift presst das erweichte Polymer zurück in den Schweißpunkt während die Hülse sich zurück zieht, d) die Rotation stoppt, die Fixierung öffnet sich und die geschweißten Polymerplatten können entnommen werden

Der Prozess beginnt mit dem Eintauchen der Hülse durch die obere Polymerplatte und bis zu einer definierten Tiefe in die untere Polymerplatte hinein. Währenddessen wird der Stift zurückgezogen und dabei eine Kavität für das erweichte Polymer bildet, wie in Abbildung 10b dargestellt. Die Reibung, welche aufgrund der Rotation und des Eintauchens der Hülse entsteht, führt zu einem Ansteigen der Temperatur und somit zum Erweichen des Polymers, welches in die entstehende Kavität fließt. Wie in Abbildung 10c zu erkennen, wird anschließend die Hülse zurückgezogen, während der Stift wieder in seine Ausgangsposition zurück fährt und dabei das erweichte Polymer zurück in den Reibschweißpunkt drückt. Die Rotation wird gestoppt während der Reibschweißpunkt unter Druck konsolidiert, um thermisches Schrumpfen zu vermeiden. Abschließend wird die Fixierung geöffnet und die geschweißten Polymerplatten können entnommen werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 11 schematisch eine Einzel-Überlappungsschweißung von zwei Polymerplatten dargestellt, welche auch zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften mittels Scherzugversuch (siehe dazu Kapitel 3.4.3.5) verwendet werden.



Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Einzel-Überlappungsschweißung für die Untersuchung der Scherzugfestigkeit

2.4.1.3 Querschnitt eines Reibschweißpunkts

Innerhalb eines thermoplastischen Reibfügepunkts existieren drei verschiedene Gefügezonen [57], wie in der schematischen Darstellung eines Schweißpunktquerschnitts in Abbildung 12 dargestellt ist. Die Rührzone (engl.: stir zone, SZ) markiert den Bereich in dem die Werkzeughülse während des Prozesses in die Polymer-Platten eindringt und der Werkzeugstift die entstandene Lücke mit aufgeschmolzenem Polymer auffüllt. In der SZ werden Prozesstemperaturen über der Glastemperatur (T_g) für amorphe Polymere, sowie über der Schmelztemperatur (T_m) für teilkristalline Polymere erreicht und das Polymer wird in diesem Bereich lokal erweicht oder geschmolzen. In dieser Zone wird die meiste Vermischung zwischen den beiden Polymerplatten erreicht, welche durch die Bewegungen des Werkzeugs hervorgerufen wird. In den wärmebeeinflussten Zonen (engl.: heat affected zone, HAZ) wird während des Schweißprozesses normalerweise eine Temperatur unter T_g erreicht. In diesen Zonen können keine sichtbaren Veränderungen, im Vergleich zum Basismaterial (engl.: base material, BM), beobachtet werden. Oliveira et al. [57] konnten in einer vorangegangenen Studie an



Abbildung 12: Schematische Darstellung der verschiedenen Zonen im Querschnitt einer Reibpunktschweißung: Rührzone (SZ), wärmebeeinflusste Zonen (HAZ) und Basismaterial (BM)

PMMA-Reibpunktschweißungen eine leichte Abnahme der Mikrohärte in dieser Region detektieren und dadurch die Ausdehnung dieser Gefügezone bestimmen.

Nach einem Ansatz von Wool und O'Connor [60] existieren fünf Hauptschritte, welche während des Schweißens von Polymeren erfolgen: a) Neuanordnung und b) Annäherung der Oberflächen unter Druck, c) Benetzen, d) Interdiffusion und e) zufällige Anordnung der Molekülketten. Unter Berücksichtigung dieser fünf Schritte können die Schweißzeit, die Wärmeübertragung und der Druck während des Schweißprozesses als die wichtigsten drei Parameter für das Polymerschweißen abgeleitet werden [59]. Die Schweißzeit ist dafür ausschlaggebend, ob eine ausreichende molekulare Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen den Polymerplatten stattfinden kann. Durch eine gute Wärmeübertragung, kann eine ausreichende molekulare Mobilität ermöglicht werden und der Druck während des Schweißens stellt einen dichten Kontakt zwischen den beiden Polymerplatten sicher. Bezugnehmend auf die Theorie von Wool und O'Connor [60] wird angenommen, dass in der Mitte einer Reibpunktschweißung lediglich ein Benetzen zwischen den Polymeren erfolgt; vollständige makromolekulare Interdiffusion findet in diesem Bereich nicht statt. Im unteren Bereich der SZ, einem Bereich in dem durch das Eintauchen der Werkzeughülse eine starke mechanische Beeinflussung des Polymers verursacht wird, ist dagegen bei geeigneten Schweißbedingungen eine partielle oder auch komplette Interdiffusion möglich.

2.4.1.4 Versagensarten während des Scherzugversuchs

die Bruchmechanismen Aktuelle Theorien, welche Hilfe des von (mit Reibpunktschweißens hergestellten) thermoplastischen Einzel-Überlappungsschweißungen beschreiben, berichten möglichen von vier Versagensfällen während des Scherzugversuchs (siehe Abbildung 13).



Abbildung 13: Schematische Darstellung der möglichen Versagensfälle einer Reibpunktschweißung von Thermoplasten im Scherzugversuch: a) Separation der Platten, b) Versagen eines Schweißpartners, c) komplettes oder d) partielles Ausknöpfen Die vier Versagensfälle werden beschrieben als:

- Grenzflächenversagen durch Separation der Platten an der Grenzfläche kann entweder bei schwachen Schweißverbindungen oder bei spröden Materialien auftreten (siehe Abbildung 13a) [61-63].
- 2) Versagen eines Schweißpartners, was typischer Weise für stabile Schweißungen von unverstärkten, spröden und duktilen Polymeren beobachtet werden kann. Das Versagen erfolgt hier in der Regel in einer der Platten des Basismaterials (siehe Abbildung 13b). In diesem Fall bildet sich ein Riss an der Grenzfläche zwischen dem geschweißten Bereich und dem Basismaterial, welcher sich durch eine der Platten aus Basismaterial ausbreitet und letztendlich zum Versagen führt [61-63].
- 3) Komplettes (engl.: "nugget pull-out", siehe Abbildung 13c) oder
- partielles Ausknöpfen (engl.: "partial nugget pull-out", siehe Abbildung 13d) des Schweißpunktbereichs aus einer Polymerplatte werden außerdem als Versagensmöglichkeiten angegeben [62].

2.4.2 Reibpunktfügen (Friction Spot Joining)

Im Jahr 2012 wurde das Reibpunktfügen als eine Verfahrensvariante des Reibpunktschweißens von Metall vorgestellt [55]. Das Reibpunktfügen ermöglicht das Fügen von Metall mit Polymer bzw. Kompositen, wie von Amancio *et al.* [64] erstmals für Magnesium mit glasfaser- und kohlenstofffaserverstärktem Polyphenylensulfid (PPS) berichtet. Goushegir *et al.* [65] zeigten in einer Studie das Reibpunktfügen von Aluminium mit kohlenstofffaserverstärktem PPS auf und erreichten mit diesen Proben Scherzugfestigkeiten von bis zu 43 MPa. Im Vergleich zu herkömmlichen Klebeverbindungen wurden somit ähnlich gute oder höhere Festigkeitswerte erreicht, wobei hervorzuheben ist, dass die Reibpunktschweißungen eine Fügezeit von weniger als die Hälfte der Klebeverbindungen benötigten.

R

2.4.2.1 Reibpunktfügewerkzeug und Probenhalter

Das Werkzeug für das Reibpunktfügen entspricht vom Aufbau dem in Kapitel 2.4.1.1 und Abbildung 8 vorgestellten Werkzeug für das Reibpunktschweißen. Im Gegensatz zum Reibpunktschweißen von Thermoplasten wird für das Reibpunktfügen von Metall und Polymer jedoch ein Werkzeug aus Hotvar Hochleistungswarmarbeitsstahl [66] verwendet.



Abbildung 14: Aufbau für das Reibpunktfügen mit Probenhalter und Probenfixierung

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Metallplatte ist das Ableiten der Wärme über das Werkzeug bei diesem Verfahren erwünscht, um einen übermäßigen Wärmeeintrag und somit ein zu starkes Aufschmelzen der Polymerplatte und eine evtl. Degradation des Polymers zu vermeiden. Für das Reibpunktfügen wird zusätzlich zu dem Probenhalter, welcher auch für das Reibpunktschweißen verwendet wird, eine Probenfixierung eingesetzt, wie in Abbildung 14 dargestellt. Die Probenfixierung dient dazu einen konstanten Anpressdruck zwischen

37

Metallplatte und Polymerplatte während des Reibpunktfügeprozesses sowie in der abschließenden Kühlphase zu gewährleisten, was auch im Nachfolgenden bei der Betrachtung des Verfahrens näher erläutert wird.

2.4.2.2 Reibpunktfügen im "Sleeve-Plunge"-Verfahren

Ebenso wie das Reibpunktschweißen kann auch das Reibpunktfügen im "Pin-Plunge"- und im "Sleeve-Plunge"-Verfahren angewendet werden. Wie bereits erwähnt, hat das "Sleeve-Plunge"-Verfahren den Vorteil einer größeren, resultierenden Fügezone, sodass diese Technik auch für das Reibpunktfügen der in dieser Arbeit hergestellten Proben verwendet wurde. Wie in Abbildung 15a schematisch dargestellt, werden zunächst die Fügepartner (jeweils mit den Maßen von 2 mm Dicke, 25,4 mm Breite und 100 mm Länge) zwischen dem Klemmring und dem Kolben fixiert. Die Metallplatte stellt beim Reibpunktfügen dabei den oberen (dem Werkzeug zugewandten) und die Polymerplatte den unteren Fügepartner dar. Die Werkzeughülse und der Stift beginnen zu rotieren und generieren Reibungswärme. Während des Reibpunktfügens werden lokale Temperaturen von etwa 50 % bis 90 % des Schmelzpunkts Tm des Metalls erreicht [64, 65], das Metall wird somit plastifiziert (d.h. in einen teigartigen Zustand versetzt) aber nicht geschmolzen. Im zweiten Schritt taucht die Hülse bis zu einer definierten Tiefe in die Metallplatte ein. Anders als bei dem Reibpunktschweißen wird die Hülse hier nicht bis zur Polymerplatte herabgesenkt, sondern nur bis zu einer Tiefe von bis max. 40 % der Metallplatte (siehe Abbildung 15b). Daraus erfolgt ein lediglich indirekter Einfluss der rotierenden Hülse sowie der Einfluss der Prozesstemperatur auf die Polymerplatte. Während die Hülse in das Metall eintaucht, wird der Stift zurückgezogen und bildet auch hier eine Kavität für das plastifizierte und von der Hülse verdrängte Metall.

Nach der gewünschten Fügezeit wird (wie in Abbildung 15c zu sehen) die Hülse wieder zurückgezogen und der Stift in seine Anfangsposition gefahren. Währenddessen wird durch den Stift das plastifizierte Metall aus der Kavität zurück in den Reibfügepunkt gedrückt. Zudem wird während des Schweißprozesses durch die Wärmeleitung des Metalls an der Grenzschicht zwischen Metall und Polymerplatte eine dünne Schicht des Polymers aufgeschmolzen. Abschließend wird der hergestellte Fügepunkt unter Druck konsolidiert und nach der gewählten Abkühlzeit kann die Fixierung gelöst und die gefügten Probenplatten können aus dem Werkzeug entnommen werden (Abbildung 15d).



Abbildung 15: Schritte des Reibpunktfügens im "Sleeve-Plunge"-Verfahren: a) Metall- und Polymerplatte sind zwischen Klemmring und Zylinder fixiert, Hülse und Stift starten mit Rotieren, b) die Hülse taucht in die Metallplatte ein während der Stift sich zurück zieht und eine Kavität für das erweichte Metall bildet, c) der Stift presst das erweichte Metall zurück in den Fügepunkt während die Hülse sich zurück zieht, d) die Rotation stoppt, die Fixierung öffnet sich und die gefügten Platten können entnommen werden

2.4.2.3 Querschnitt eines Reibfügepunkts

Bei der Betrachtung des Querschnitts einer Reibpunktfügung sind deutliche Unterschiede im Vergleich zu dem Querschnitt einer Reibpunktschweißung zu erkennen, wie schematisch in Abbildung 16 dargestellt. Das plastifizierte Metall wird zum Ende des Prozesses durch den Werkzeugstift wieder zurück in den Fügepunkt gedrückt, wodurch sich eine Art Hinterschnitt (engl.: *"undercut"*) in der Grenzschicht zwischen Metall und Polymerplatte ausbildet.



Hinterschnitt

Abbildung 16: Schematische Darstellung der verschiedenen Zonen im Querschnitt einer Reibpunktfügung: Rührzone (SZ), thermomechanisch beeinflusste Zone (TMAZ), wärmebeeinflusste Zone (HAZ) und Basismaterial (BM)

Aufgrund der starken, materiell bedingten Unterschiede zwischen dem Metall und dem Polymer kommt es in einem Reibschweißpunkt nicht zu einer Vermischung der Materialien. Aus diesem Grund stellen der Hinterschnitt, bei dem zusätzlich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte mikromechanische Verzahnung beobachtet werden kann, und Adhäsionskräfte zwischen Polymer und Metall die primären Bindungsmechanismen in einem Reibfügepunkt dar. Die Ausbildung des Hinterschnitts ist maßgeblich von der Eindringtiefe der Hülse in das Metall, sowie von der Härte der Polymerplatte abhängig. Amancio *et al.* [64] untersuchten, dass eine weichere Polymerplatte zu einem stärker ausgeprägten Hinterschnitt führt und umgekehrt eine härtere Polymerplatte einen weniger stark ausgeprägten Hinterschnitt zur Folge hat.

Die Autoren erforschten zudem, dass im Querschnitt einer Reibpunktfügung Materialveränderungen in der SZ im Metall sowie eine thermo-mechanischbeeinflusste Zone (engl.: thermo-mechanically affected zone, TMAZ) und eine HAZ in Metall und Polymerplatte detektiert werden können [64], wie in Abbildung 16
R

markiert. Während des Fügeprozesses kommt es im Metall in der SZ durch die Werkzeugbewegung und den Temperatureinfluss zu Rekristallisation und Erholungsvorgängen, sodass in diesem Bereich aufgrund der Verfeinerung der Gefüge bei kaltverfestigten Knetlegierungen (wie z.B. Magnesium AZ31) eine erhöhte Mikrohärte und bei aushärtbaren Metallen (wie z.B. Aluminium AA2024 und AA6061) eine geringere Mikrohärte gemessen werden kann [64]. In der TMAZ, welche sich zwischen der SZ und der HAZ befindet, kommt es bereits zu einer leichten plastischen Verformung der Körner im Metallgefüge. In der HAZ sind dagegen im Metall nur geringe Veränderungen im Vergleich zum BM zu beobachten. Die verschiedenen Zonen im Metall liegen jedoch nicht im Fokus der in dieser Arbeit hergestellten Reibpunktfügungen. Im Bereich der TMAZ und der HAZ kommt es im Polymer in der Regel zu einer Abnahme der Mikrohärte. In der TMAZ kommt es durch das plastifizierte Metall, welches durch den Werkzeugstift zurückgedrückt wird, zu einer Verdrängung und infolge dessen zu einer leichten Orientierung der aufgeschmolzenen Polymerketten. Diese ersten Theorien werden am Helmholtz-Zentrum Geesthacht innerhalb der Nachwuchsforschungsgruppe "Advanced Polymer-Metal Hybrid Structures" in weiteren Studien untersucht, um ein besseres Verständnis für die Vorgänge innerhalb eines Reibfügepunkts zu gewinnen.

2.4.2.4 Versagensarten während des Scherzugversuchs

Grundsätzlich sind während des Scherzugversuchs für Reibpunktfügungen die Versagensfälle

1) Separation der gefügten Platten aufgrund Grenzflächenversagen durch mikromechanischen Bruch an der Grenzfläche (wie in Abbildung 17a dargestellt) und

2) Versagen eines Fügepartners (vergleiche dazu auch Abbildung 13b)

möglich, wobei auch hier, ebenso wie beim Reibpunktschweißen (siehe dazu Kapitel 2.4.1.4), die Versagensart 2) für sehr stabile Verbindungen steht. In der Literatur wurde für Reibpunktfügungen von Metall mit Polymer bzw. Komposit das Versagen der Proben durch Separation der Platten aufgrund Grenzflächenversagen berichtet [64, 65, 67]. Goushegir *et al.* [65] untersuchten die Bruchflächen der separierten Platten und detektierten die Ausbildung von drei verschiedenen Zonen im Bereich um den Hinterschnitt, wie in Abbildung 17b aufgezeigt.



Abbildung 17: a) Bruchflächen von Polymer und Metall nach Versagen während des Scherzugversuchs durch Separation der gefügten Platten, b) verschiedene, detektierbare Zonen an den Bruchflächen: AZ = Adhäsionszone, TZ = Übergangszone, PDZ = plastisch deformierte Zone

Die plastisch deformierte Zone (engl.: plastically deformed zone, PDZ) umfasst den Hinterschnitt des Reibfügepunkts und den Bereich, in dem während des Fügeprozesses aufgrund der Prozesstemperatur und des Drucks eine sehr starke Anbindung des aufgeschmolzenen Polymers an das Metall, , erfolgt. In der PDZ können sowohl die durch das Werkzeug mechanisch verformten Regionen, als auch adhäsiv an das Metall gebundenes Polymer detektiert werden, wodurch die PDZ die mechanisch stärkste Zone in einem Reibfügepunkt darstellt. An die PDZ grenzt eine Übergangszone (engl.: transition zone, TZ), in der während des Fügeprozesses Luftblasen eingeschlossen werden können. Aufgrund dessen stellt die TZ, im

Vergleich zu den anderen Zonen, eine Zone mit reduzierten mechanischen Eigenschaften dar. Die äußere Zone wird als Adhäsionszone (engl.: adhesion zone, AZ) bezeichnet, in welcher die Adhäsionskräfte zwischen dem aufgeschmolzenem und wieder konsolidierten Polymer und dem Metall die Probenplatten zusammenhalten. Durch die bereits erwähnte zusätzliche Probenfixierung kann der Druck auch während des Abkühlens der gefügten Platten aufrechterhalten werden und somit eine optimale Anbindung des Polymers an das Metall über Adhäsionskräfte erfolgen.

3 Experimenteller Teil

3.1 PMMA/SiO₂-Nanokomposite

3.1.1 Materialien

Als Matrixmaterial für die SiO₂-Nanokomposite wurde Plexiglas PMMA 6N [68] der Firma Evonik Röhm GmbH (Deutschland) verwendet. Dieser kommerziell verfügbare, thermoplastische Kunststoff wurde in Granulatform angeliefert.

Als Fügepartner für die PMMA/SiO₂-Nanokomposite wurde Plexiglas PMMA GS [69], ebenfalls von Evonik Röhm GmbH (Deutschland) ausgewählt. Gegossene Platten mit einer Dicke von 2 mm wurden angeliefert und daraus Prüfkörper mit den Abmaßen 25,4 x 100 mm gesägt.

Die für diese Arbeit signifikanten Eigenschaften der beiden PMMA-Chargen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Polymer	Mn ^{a)} [kg/mol]	Mw ^{a)} [kg/mol]	PDI ^{a)}	Тg ^{b)} [°С]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m*K)]	Zug- festigkeit ^{c)} [MPa]	E-Modul ^{c)} [MPa]
PMMA 6N	50	89	1,8	99	0,19 ^{d)}	67	3200
PMMA GS	1505	3065	2,0	107	0,19 ^{d)}	80 ^{d)}	3300 ^{d)}

Tabelle 1: Eigenschaften von PMMA GS und PMMA 6N

^{a)} ermittelt durch GPC mit RI-Detektor, kalibriert auf PMMA

^{b)} ermittelt durch DSC mit einer Heizrate von 20K/min im zweiten Heizintervall

^{c)} ermittelt durch Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 [70]

d) ermittelt von Evonik Röhm [69]

Die in dieser Arbeit hergestellten SiO₂-Nanokomposite basieren auf Nanosilica Ludox HS-40 der Firma Grace GmbH& Co. KG (Deutschland). Die SiO₂-Nanopartikel wurden in einer kolloidalen Suspension mit einem Massenanteil von 40% SiO₂ geliefert. Laut Hersteller weisen die Nanopartikel einen Partikeldurchmesser von etwa 12 nm, eine spezifische Oberfläche von ~220 m²/g und eine Dichte von ~1,3 g/cm³ (bei einer Temperatur von 25 °C) auf [71].

Für die Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mittels der ATRP-Reaktion wurden folgende Chemikalien von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland) bezogen und wie geliefert verwendet:

- (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilan (GPS, > 98 %),
- 2-Bromoisobuttersäurebromid (2-BriB, 98 %),
- Triethylamin (TEA, \geq 99 %),
- N,N,N',N",N"-Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA, 99%),
- Kupfer(I)bromid (Cu(I)Br, 99.99 %),
- Anisol (99.7 %),
- Flusssäure (HF, 48 wt%);
- Methylmethacrylat (MMA, 99 %) wurde vor Verwendung über eine Aluminiumoxidsäule gereinigt.

Des Weiteren wurden

- Tetrahydrofuran (THF) von der Firma Merck KGaA (Deutschland) und
- Technisches Methanol (99 %) von Reher Ramsden GmbH & Co. KG (Deutschland) bezogen.

3.1.2 Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel

Die Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel wurde in drei Reaktionsschritten durchgeführt:

- 1) Silanisierung der Nanopartikel
- 2) Brominitiatoranbringung an die silanisierten Nanopartikel
- 3) "Grafting from"-Synthese von PMMA-Ketten mittels ATRP

Abbildung 18 zeigt schematisch den gesamten Funktionalisierungsprozess, der an den SiO₂-Nanopartikeln durchgeführt wurde; die einzelnen Reaktionsschritte werden in den nachfolgenden Abschnitten näher betrachtet.



Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reaktion: a) SiO₂-Nanopartikel, b) Silanisierung und c) Brominitiatoranbringung an die SiO₂-Nanopartikel und d) anschließende Funktionalisierung mit PMMA-Ketten via ATRP (in Anlehnung an [72])

3.1.2.1 Silanisierung der SiO₂-Oberfläche

Für die Silanisierung der SiO₂-Oberfläche wurden zunächst 100 ml der kolloidalen SiO₂ Ludox HS-40 Suspension in einen 250 ml Rundkolben gegeben und 30 min bei 300 rpmrpm mit einem Magnetrührer gerührt. Daraufhin wurden 70 ml (0,32 mol) (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) mit Hilfe eines Tropftrichters zu der SiO₂-Lösung gegeben. Um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten, wurde die Rührgeschwindigkeit auf 700 rpmrpm erhöht. Nachdem das GPS vollständig in die SiO₂-Lösung getropft war, wurde der Rundkolben mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch erneut 1 h gerührt. Nachfolgend wurde der Rundkolben mit der Lösung für 3 min im Ultraschallbad (Elmasconic S30 H, Elma GmbH & Co KG, Deutschland) behandelt. Anschließend wurde der Rundkolben unter Rückfluss in einem Olbad auf 85 °C erhitzt. Die Temperatur wurde anschließend jeweils nach 10 min auf 90 °C und schließlich auf 95 °C erhöht, um eine Selbstkondensation des Silans zu verhindern. Die Reaktionslösung wurde 48 h bei 95 °C gerührt, anschließend in 1 Liter Methanol ausgefällt und zum Reinigen erneut 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die silanisierten SiO₂-Nanopartikel wurden mit Hilfe einer Zentrifuge vom Methanol getrennt. Der Reinigungsschritt wurde zweimal wiederholt und daran anschließend wurden die silanisierten SiO2-Nanopartikel in einem Becherglas mit 100 ml Toluol dispergiert. Für die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) Analysen wurden geringe Probemengen entnommen und diese im Vakuumofen für 48 h bei 110 °C getrocknet.

3.1.2.2 Anbringen des ATRP-Initiators

Nach 12 h Rühren in Toluol, wurden die silanisierten SiO₂-Nanopartikel in einen Rundkolben überführt und nach Hinzufügen von TEA (0,14 mol, 20 ml) erneut 2 h im Eisbad unter Argonatmosphäre dispergiert. Daraufhin wurde mittels einer Spritze 2-BriB (0,06 mol, 7,5 ml) als Makroinitiator für die ATRP-Reaktion zu dem Reaktionsgesmisch in den Rundkolben gegeben. Nach 48 h wurde das Reaktionsgemisch zur Reinigung jeweils zweimal in Methanol ausgefällt und anschließend abzentrifugiert. Die bromierten SiO₂-Nanopartikel wurden daraufhin bei 50 °C im Vakuumofen getrocknet.

3.1.2.3 "Grafting from" PMMA via ATRP

Die ATRP- Reaktion wurde, unter Verwendung der bromierten SiO₂-Nanopartikel, mit einem Molmassenverhältnis von 200/1/0,8/1 (MMA/ Initiator/ Cu(I)Br/ PMDETA) und einem Volumenverhältnis von 1/1 (MMA/ Anisol) durchgeführt. Bromiertes SiO₂ (10,0 g, 5,87 mmol Initiatorbelegung) und Anisol (125 ml, 1,15 mol) wurden in einem Rundkolben 7 h bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend wurden Cu(I)Br (0,674 g, 4,70 mmol) und MMA (125,0 ml, 1,17 mol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h unter Argonatmosphäre gerührt. Daraufhin wurde der Rundkolben mit dem Reaktionsgemisch in ein auf 70 °C temperiertes Olbad gehängt und mit einer Spritze das PMDETA (1,23 ml, 5,78 mmol) hinzugegeben, um die ATRP- Reaktion zu initialisieren. Nach 1 h wurde die Reaktion gestoppt und das Reaktionsgemisch in 1 l Methanol ausgefällt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend zweifach mit THF gewaschen; die funktionalisierten SiO2-Nanopartikel wurden mittels einer Zentrifuge abgetrennt und bei 60 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Eine geringe Menge der funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel wurden anschließend mit Flusssäure behandelt, um die Polymerketten abzuspalten und so die Molmasse der gepfropften PMMA- Ketten mittels GPC zu analysieren.

3.1.3 Herstellung und Verarbeitung der PMMA/ SiO₂-Nanokomposite

Das Herstellen der Nanokomposite aus funktionalisierten und reinen SiO₂-Nanopartikeln erfolgte in vier verschiedenen Schritten:

- 1) Lösungsmischen der Nanokomposite
- 2) Extrudieren der Nanokomposite
- 3) Spritzgießen von Probekörpern
- 4) Heißpressen von Probekörpern

Die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 19 schematisch aufgeführt und in den folgenden Kapiteln 3.1.3.1 - 3.1.3.4 näher dargestellt.



Abbildung 19: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der SiO2-Nanokomposite: a) Lösen des Matrixpolymers PMMA 6N in THF, b) Einarbeiten der SiO₂-Nanopartikel in THF und c) anschließendes Dispergieren der Partikel im Ultraschallbad, d) Zusammenführen von gelöstem Matrixpolymer und SiO₂-Nanopartikeln dispergierten e) Filmgießen der Nanokompositlösung und anschließendes f) Eindampfen von THF; nach der Trocknung im Vakkumofen erfolgte das g) Extrudieren der Nanokomposite und mit dem hergestellten Granulat wurden h) Prüfkörper spritzgegossen bzw. heißgepresst

3.1.3.1 Lösungsmischen

In einem ersten Schritt wurden die SiO₂-Nanopartikel mittels Lösungsmischen in die Polymermatrix eingearbeitet (Abbildung 19a). Hierfür wurden zunächst 200 g des Matrixpolymers PMMA 6N unter Rühren in ~ 1,5 l THF gelöst. Währenddessen wurde jeweils die benötigte Masse an funktionalisierten bzw. reinen SiO₂-Nanopartikeln, unter Berücksichtigung der reinen SiO₂-Masse, separat in ~ 200 ml THF unter Rühren dispergiert (Abbildung 19b). Nach 24 h wurden die SiO₂-Nanopartikel für 2 min in einem Ultraschallbad bei 37 kHz und 80 W behandelt, um eine verbesserte Dispergierung der Partikel zu erreichen (Abbildung 19c). Anschließend wurde die jeweilige Dispersion zu dem vollständig gelösten Matrixpolymer gegeben und die Lösung erneut 24 h gerührt (Abbildung 19d). Daraufhin wurden die Nanokompositlösungen jeweils in eine Abdampfschale aus Polypropylen gegossen (Abbildung 19e) und das THF 3 Tage lang bei Raumtemperatur unter einem Abzug eingedampft (Abbildung 19f). Das so entstandene Nanokomposit wurde zerkleinert und 10 Tage bei 80 °C in einem Vakuumofen getrocknet, um verbliebene Lösemittelreste zu entfernen.

3.1.3.2 Extrudieren der Nanokomposite

Das Extrudieren der hergestellten Nanokomposite wurde mittels eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders Brabender Minicompounders DSE 12/36 D (Brabender GmbH & Co. KG, Germany) mit einer 2 mm Runddüse durchgeführt (wie schematisch in Abbildung 19g dargestellt). Die fünf Temperaturzonen (Heizzone HZ 1 – 5) wurden, wie in Tabelle 2 aufgeführt, temperiert und die Nanokomposite mit einer Schneckendrehzahl von 120 rpmrpm extrudiert. Das Temperaturprofil wurde hier ansteigend vom Dosiertrichter zur Düse hin gewählt, da PMMA sich leicht plastifizieren lässt und somit keine hohen Drehmomente während der Verarbeitung auftreten. Die Schneckenkonfiguration wurde für eine optimale Dispergierung mit je zwei Knetblöcken bei einer Länge von 12D und 26D ausgestattet. Um eine Brückenbildung im Einzugsbereich durch mögliches Restlösemittel im Polymer zu verhindern, wurde bei 6D eine Entgasung eingebaut. Im Anschluss an den Extrusionsprozess wurden die Nanokompositstränge mittels eines Granulators zu Granulat verarbeitet.

49

Sch PM	neckengesch MA 6N/ SiO2	windigkeit fü 2-Nanokompos	r das Extrud siten	ieren von PM	IMA 6N und
Schnecken- geschwindigkeit [rpmrpm]	HZ 1 [°C]	HZ 2 [°C]	HZ 3 [°C]	HZ 4 [°C]	Düse [°C]
120	200	220	220	220	220

Übersicht Tabelle 2: Temperaturprofil über das und die

3.1.3.3 Spritzgießen der Prüfkörper

Die hergestellten Nanokomposit-Granulate wurden mit einer Babyplast 6/10 P Spritzgießmaschine (Christmann Kunststofftechnik GmbH, Deutschland) zu Zugprüfstäben (nach DIN EN ISO 527-1BA [70]) und Prüfkörpern (Ø 25 mm) für rheologische Untersuchungen verarbeitet (wie in Abbildung 19h schematisch dargestellt). Die in Tabelle 3 aufgeführten Spritzgießparameter wurden in Anlehnung an Jaroschek [73] für die verschiedenen Prüfkörper ermittelt und verwendet. Das Granulat wurde vor dem Spritzgießen für 24 h bei 80 °C vorgetrocknet.

Parameter	Einheit	Zugprüfstab 1BA	Prüfkörper für rheologische
			Untersuchungen
Dosierweg	[mm]	27,4	28
Kühlzeit	[s]	8,5	9
Druck 1. Druckstufe	[bar]	80	8
Zeit 1. Druckstufe	[s]	2,0	2,0
Druck 2. Druckstufe	[bar]	16	16
Zeit 2. Druckstufe	[s]	2,1	2,1
Nachdruckzeit	[s]	2,5	2,5
Nachdruck	[bar]	7,1	7,1
Dekompression	[mm]	2,5	2,5
Umschaltpunkt Nachdruck	[mm]	3,0	3,0
Temperaturen H1 / H2 / H3	[°C]	230 / 225 / 225	230 / 225 / 225
Werkzeugtemperatur	[°C]	60	60

Tabelle 3: Übersicht über die Parameter für das Spritzgießen von Prüfkörpern aus PMMA 6N und den PMMA 6N/SiO2-Nanokompositen

3.1.3.4 Heißpressen der Prüfkörper

Für das Reibpunktschweißen und die anschließenden Scherzugversuche wurden Prüfkörper (wie in Abbildung 19h schematisch dargestellt) von 2 mm Dicke, 100 mm Länge und 25,4 mm Breite mittels hydraulischer P/O/Weber Heiß- und Kühlpressen hergestellt. Die verwendeten Pressparameter für die Prüfkörper sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4:Verwendete Parameter für die Herstellung der Scherzugprüfkörper aus
PMMA 6N und den PMMA 6N/ SiO2-Nanokompositen mittels
Heißpressen

Press-	Temperatur	Druck	Zeit
Schritt	[°C]	[bar]	[s]
1	220	5	3
2	220	15	1
3	220	45	4
4	23	10	20

R

3.2 PC/ MWCNT Nanokomposite

3.2.1 Materialien

MWCNT-Nanokomposite wurde Polycarbonat Als Matrixmaterial für die Makrolon 2608 der Firma Bayer MaterialScience AG (Deutschland) verwendet [74]. Dieser kommerziell verfügbare, thermoplastische Kunststoff wurde in Granulatform angeliefert. Die Eigenschaften von PC 2608 sind in der nachfolgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:	Eigenso						
Polymer	Mn ^{a)} [kg/mol]	Mw ^{a)} [kg/mol]	PDI ^{a)}	Tg ^{b)} [°C]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m*K)]	Zugfestigkeit ^{c)} [MPa]	E-Modul ^{c)} [MPa]
PC 2608	26	50	1,9	147	0,20	60	2420

^{a)} ermittelt durch GPC mit RI-Detektor, kalibriert auf PC, Lösemittel CHCl₃ ^{b)} ermittelt durch DSC mit einer Heizrate von 20K/min im zweiten Heizintervall ^{c)} ermittelt durch Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1 [70]

Als Fügepartner für die MWCNT-Nanokomposite wurde die Aluminiumlegierung AA6082-T6 (nachfolgend als AA6082 bezeichnet) von der Firma Aalco Metals Ltd (Deutschland) ausgewählt [75]. Warmgewalzte Bleche aus AA6082 mit einer Dicke von 2 mm wurden angeliefert und in Prüfkörper mit den Abmaßen 25,4 x 100 mm gesägt. Diese Aluminiumlegierung wird häufig in der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrtindustrie verwendet. Sie besitzt eine mittlere Festigkeit und sehr gute Korrosionsbeständigkeit, zudem eignet sie sich sehr gut zum Verschweißen oder Fügen. Die wichtigen physikalischen und mechanischen Eigenschaften von AA6082 sind in Tabelle 6 aufgeführt.

	Herstelle					
Material	Dichte [kg/cm ³]	Schmelz- punkt [°C]	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Wärme- leitfähigkeit [W/m*K]	Elektrischer Widerstand [Ω*m]
AA6082	2,7	550	70	340	180	0,038*10 ⁻⁶

Tabelle 6:Physikalische und mechanische Eigenschaften von AA6082 nach
Herstellerangaben [75]

Die für die Nanokomposite verwendeten MWCNT wurden von FutureCarbon GmbH (Deutschland) bezogen. Die Herstellung der MWCNT erfolgte laut Firma mittels chemischer Gasphasenabscheidung. Die Eigenschaften der MWCNT nach Herstellerinformationen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Eigenschaften der MWCNT laut Hersteller

Nanopartikel	Reinheit [%]	Durchmesser [nm]	Länge [µm]	Anzahl der Wände	Spezifische Oberfläche [m²/g]
MWCNT	> 99	15	10 - 50	~10	~250

Für die Synthese des Pyrene-POSS und die anschließende Funktionalisierung der MWCNT wurden folgende Chemikalien von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland) bezogen und wie geliefert verwendet:

- Pyrenbuttersäure (97 %)
- Thionylchlorid (> 99 %)
- Triethylamin (TEA, \geq 99 %),
- Diethylether (97 %)
- Natriumchlorid (> 99 %)
- Natriumsulfat (> 99 %)
- Chloroform (ChCl₃, > 99 %).
- Tetrahydrofuran (THF) wurde von der Firma Merck KGaA (Deutschland) und
- Aminopropyl-isobutyl-POSS (APiB-POSS) [76] von Hybrid Plastics Inc. (USA) bezogen.

3.2.2 Funktionalisierung der MWCNT

Durch die nicht-kovalente Funktionalisierung von MWCNT mit Pyren-POSS soll eine verbesserte Dispergierung der MWCNT realisiert werden. Die Funktionalisierung der MWCNT teilte sich in zwei Schritte auf:

- 1) Synthese von Pyren-POSS
- 2) Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS.

Abbildung 20 zeigt schematisch den gesamten Funktionalisierungsprozess der an den MWCNT durchgeführt wurde, die einzelnen Reaktionsschritte werden in den nachfolgenden Abschnitten näher betrachtet.



Abbildung 20: Schematische Darstellung des Reaktionsschemas: a) Synthese von APiB-POSS und Pyrenbuttersäure zu b) Pyren-POSS, c) mit Pyren-POSS funktionalisierte MWCNT

3.2.2.1 Synthese von Pyren-POSS

In einem ersten Schritt wurden Pyrenbuttersäure (4,04 g, 14 mmol) und ein Überschuss an Thionylchlorid (20,0 ml, 272 mmol) in einen mit Argon begasten Dreihalsrundkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin unter Rückfluss in einem Ölbad auf 75 °C erwärmt. Das während der Reaktion unter Blasenbildung austretende HCL wurde in einer Reinigungsflasche mit Wasser abgefangen und anschließend neutralisiert. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde der Runkolben mit dem Reaktionsprodukt vorsichtig in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gehängt und das nicht umgesetzte Thionylchlorid bei 50mbar und Raumtemperatur über einen Glaswinkel in einen weiteren Rundkolben abdestilliert. Währenddessen wurden TEA (4,0 ml, 28,4 mmol) und APiB-POSS (12,30 g, 14 mmol) unter Argonatmosphäre in 40,0 ml wasserfreiem THF rührend in einem Stickstoffkolben dispergiert (siehe schematische Darstellung der Reaktion in Abbildung 20a).

Das getrocknete Pyrenylchlorid wurde ebenfalls in 20,0 ml wasserfreiem THF gelöst und das APiB-POSS-Gemisch mittels eines Tropftrichters zu dem gelösten Pyrenylchlorid in einem Eisbad unter Argonatmosphäre und Reflux hinzugetropft. Nachdem das APiB-POSS vollständig hinzugegeben war, wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur unter Reflux gerührt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch in Diethylether gelöst und dreimal im Schütteltrichter mit Wasser Zur verbesserten gewaschen. Phasentrennung wurde außerdem Natriumchlorid hinzugegeben, welches mit der wässrigen Phase abgelassen wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet, um das verbliebene Wasser zu entfernen. Über einen Glastrichter mit Faltenfilter wurde das Natriumsulfat abgetrennt und der Diethylether mittels eines Rotationsverdampfers abdestilliert. Das Reaktionsprodukt Pyren-POSS wurde anschließend zusätzlich mittels einer Ölpumpe getrocknet.

R

3.2.2.2 Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS

Für die Funktionalisierung wurden zunächst 3,8 g MWCNT gemörsert, in 500 ml THF gegeben und für 12 h dispergiert. Daraufhin wurden 5,7 g Pyren-POSS in 250 ml THF gelöst und zu den MWCNT hinzugegeben. Das Masseverhältnis von MWCNT zu Pyrene-POSS entsprach somit 1,5:1. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Sonorex Super RK 255 H Ultraschallbad von der Bandelin Electronic GmbH & Co. KG (Deutschland) bei 35 KHz und 160 W behandelt (siehe Abbildung 20b). Die Temperatur wurde während dieses Vorgangs konstant zwischen 20 – 25 °C gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 3 h wurden die MWCNT fünfmal mit THF gewaschen, um das nicht umgesetzte Pyren-POSS zu entfernen. Die so funktionalisierten MWCNT (siehe Reaktionsdarstellung Abbildung 20c) wurden in bei Raumtemperatur 24 h vakuumgetrocknet.

3.2.3 Herstellung und Verarbeitung der PC/ MWCNT Nanokomposite

Die grundlegenden Schritte der Herstellung und Verarbeitung der PC/ MWCNT Nanokomposite entsprechen im Wesentlichen der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Vorgehensweise. Unter Berücksichtigung dessen werden in diesem Kapitel primär Abweichungen in der Herstellung näher betrachtet.

3.2.3.1 Lösungsmischen

Für das Herstellen der Nanokomposite durch Lösungsmischen wurde zunächst die gewünschte Masse der MWCNT (bezogen auf die Masse an reinen MWCNT) für 24 h in einem Rundkolben mit CHCl₃ dispergiert. Anschließend wurden die MWCNT zur besseren Dispergierung für 40 min im Ultraschallbad und danach für 40 min mit einem Ultraschallfinger behandelt. Gleichzeitig wurde die benötigte Masse an PC ebenfalls in CHCl₃ gelöst und die MWCNT zur Polymerlösung hinzugegeben. Die Nanokompositlösung wurde erneut für 24 h gerührt und anschließend in eine Abdampfschale aus Polypropylen gegossen. Das CHCl₃ wurde 3 Tage bei Raumtemperatur unter dem Abzug eingedampft. Das so entstandene Nanokomposit wurde zerkleinert und 10 Tage bei 80 °C in einem Vakuumofen getrocknet um verbliebene Lösemittelreste zu entfernen.

3.2.3.2 Extrudieren

Der verwendete Extruder sowie dessen Aufbau entspricht den in Kapitel 3.1.3.2 beschriebenen Konfigurationen. Die verwendeten Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 8 aufgeführt. Für das Extrudieren der PC Nanokomposite wurde ein zur Düse hin abfallendes Temperaturprofil gewählt, da das PC eine hohe Schmelzviskosität hat und sonst hohe Drehmomente während der Verarbeitung auftreten können. Die Dosierzone wurde jedoch ebenfalls geringer temperiert, um eine mögliche Brückenbildung im Dosiertrichter zu verhindern.

Tabelle 8:	Übersicht	über	ber das Temperaturprofil				und		die
	Schneckenge	schwindigke	eit für	das	Extrudieren	von	PC	2608	und
	PC 2608/MW	CNT Nanok	compos	iten					
Schnecken	- HZ 1	HZ	2	H	Z 3 H	IZ 4		Düs	e
احتاجه والمعادم	[°C]	[°C	1	r		1001		۲°C	1

geschwindigkeit [rpmrpm]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
120	240	265	260	255	250	

3.2.3.3 Heißpressen von Prüfkörpern

Aufgrund der limitierten Menge an zur Verfügung stehendem Pyren-POSS, und somit an Nanokomposit, wurden die Prüfkörper in diesem Fall ausschließlich durch Heißpressen hergestellt. Hierfür wurde die Heißpresse auf 240 °C temperiert. Prüfkörper für Zugversuche (DIN EN ISO 527-1BA [70]), rheologische Messungen (Ø 8 mm) sowie für den Scherzugversuch (100 mm x 25,4 mm x 2 mm) wurden mit den in Tabelle 9 dargestellten Verarbeitungsparametern gepresst.

und i C 2000/WW CIVI Wallokompositen mittels rienspressen							
Press-	Temperatur	Druck	Zeit				
Schritt	[°C]	[bar]	[s]				
1	240	5	3				
2	240	15	1				
3	240	45	4				
4	23	10	20				

Tabelle 9:Verwendete Parameter für die Herstellung der Prüfkörper aus PC 2608und PC 2608/MWCNT Nanokompositen mittels Heißpressen

3.3 Fügemethoden

3.3.1 Reibpunktschweißen der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite mit PMMA GS

Für das Reibpunktschweißen (Verfahrensbeschreibung siehe Kapitel 2.4.1) wurden, basierend auf im Vorfeld durchgeführter, erster Experimente, die in Tabelle 10 verwendeten Versuchsbedingungen verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit von Werkzeughülse und -stift wurde bei jedem Versuch verändert, wobei die anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden. In den Versuchen wurde die PMMA GS-Platte auf der PMMA 6N-Platte (oder die jeweilige Nanokomposit-Platte) platziert, sodass die Werkzeughülse zuerst in das PMMA GS eintauchte und dann in das PMMA 6N. Die Schweißzeit teilte sich bei allen Versuchen in 3 s Eindringzeit und 1,5 s Rückziehzeit der Hülse auf.

Versuch- bedingung	Rotations- geschwindigkeit Stift und Hülse [rpmrpm]	Eintauch- tiefe Hülse [mm]	Rotations- geschwindigkeit Zurückfahren [rpmrpm]	Zuhalte- druck [bar]	Schweiß- zeit [s]
1	1000	2,7	1000	0,8	4,5
2	2000	2,7	2000	0,8	4,5
3	3000	2,7	3000	0,8	4,5

Tabelle 10:Verwendete Maschinenparameter für das Reibpunktschweißen von
PMMA GS mit PMMA 6N und PMMA 6N/SiO2-Nanokompositen

3.3.2 Reibpunktfügen der PC/MWCNT Nanokomposite mit AA6082

Anders als beim Reibpunktschweißen (siehe Kapitel 3.3.1) ist für das Reibpunktfügen von Aluminium-Hybridstrukturen zunächst eine Vorbehandlung des Aluminiums angebracht, wie im Nachfolgenden näher erläutert wird.

3.3.2.1 Vorbehandlung der Oberfläche von AA6082

Die AA6082 Probekörper wurden auf der dem Fügewerkzeug zugewandten Seite mit Schleifpapier (P1200 SiC) vorbehandelt, um die äußere Oxidschicht sowie mögliche Oberflächenkontaminationen zu entfernen.

Um eine bessere Verbindung zwischen dem AA6082 und dem Nanokomposit zu gewährleisten, ist es sinnvoll, die dem Nanokomposit zugewandte Seite des Aluminiums vor dem Fügeprozess einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen, um eine höhere Rauigkeit zu erlangen. Eine höhere Rauigkeit resultiert in einer größeren Oberfläche wodurch eine bessere mikromechanische Adhäsion zwischen den beiden Fügepartnern realisiert werden kann. Als Oberflächenbehandlung für das AA6082 wurde der Sandstrahlprozess ausgewählt. Frühere Studien zeigten hierbei einen Anstieg der Scherzugeigenschaften der Verbindungen um nahezu das Doppelte, im Vergleich zu Proben die mit Schleifpapier P1200 vorbehandelt wurden [65].

Mit einem Abstand von 25 cm und einem 45° Winkel von unten, wurden die Proben bei 4 bar für 5 s sandgestrahlt. Für das Sandstrahlen der Aluminiumproben wurde Korund (Aluminiumoxid) mit einer Korngröße von 100–150 µm verwendet. Die resultierende mittlere Rauhigkeit R_a betrug nach Messung mit dem Lasermikroskop 4,09 ± 0,13 µm. Nach dem Sandstrahlprozess wurden die Probekörper zunächst mit Druckluft sowie anschließend in einem Becherglas mit Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin getrocknet.

3.3.2.2 Reibpunktfügen

Das Reibpunktfügen von AA6082 mit PC 2608 und den PC2608/MWCNT Nanokompositen wurde wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben durchgeführt. Das AA6082 stellte beim Reibpunktfügen jeweils die obere Platte und das PC6082 bzw. dessen Nanokomposite die untere Platte dar. Die dafür verwendeten Maschinenparameter sind Tabelle 11 aufgeführt. Für die in dieser Arbeit vorgestellten in Reibpunktfügungen wurden die bereits in Vorversuchen ermittelten und optimierten Parameter verwendet. Es wurde jeweils nur ein Parameter verändert und alle anderen konstant gehalten, um die Auswirkungen auf den Fügepunkt zu untersuchen. Die Fügezeit unterteilte sich bei den Versuchen 1 und 3 in 2 s Eindringzeit und 2 s Rückziehzeit der Hülse, wohingegen bei Versuch 2 eine Eindringzeit von 2,5 s und eine Rückziehzeit von 2,5 s gewählt wurden. Während der Zuhaltedruck bei den Versuchen 1 und 2 jeweils 2 bar betrug, wurde für Versuch 3 ein leicht erhöhter Zuhaltedruck von 2,5 bar gewählt.

Versuchs- bedingung	Rotations- geschwindigkeit Stift und Hülse [rpmrpm]	Eintauch- tiefe Hülse [mm]	Rotations- geschwindigkeit Zurückfahren [rpmrpm]	Zuhalte -druck [bar]	Füge -zeit [s]
1	1000	0,5	1000	2	4
2	1000	0,5	1000	2	5
3	1000	0,5	1000	2,5	4

Tabelle 11:Verwendete Maschinenparameter für das Reibpunktfügen von AA6082
mit PC 6082 und PC/MWCNT-Nanokompositen

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Charakterisierung der funktionalisierten Nanopartikel

3.4.1.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Um die Molmasse, die Molmassenverteilung sowie die Polydispersität der Matrixpolymere sowie der synthetisierten PMMA-Ketten auf den SiO₂-Nanopartikeln zu bestimmen, wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) angewendet. Die GPC-Messungen wurden unter Verwendung eines AS717plus Waters Injektionssystems mit PSS-SDV Säulensystem (10/100/1000 Å 5 μ und einer SDV-Vorsäule) und eines RI-Detektors durchgeführt. THF wurde als Lösungsmittel und PMMA als Kalibrierstandard für die Messungen verwendet.

3.4.1.2 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die MWCNT wurden mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) an einem Bruker Equinox 55 (Bruker Optics, Deutschland) untersucht, um die erfolgreiche Funktionalisierung zu belegen. Hierzu wurden die Nanopartikel mit Kaliumbromid (KBr) zu einer Mischung mit einer Konzentration von 0,1 Gew.-% verdünnt. Anschließend wurden aus 300 mg dieser Mischung, unter Vakuum und mit einem Druck von 10 bar, Proben (\emptyset = 1,3 cm) gepresst. Infrarotspektren von den Proben wurden mit 32 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ bei Raumtemperatur aufgenommen und über einen spektralen Bereich von 3000 bis 650 cm⁻¹ betrachtet.

FT-IR-Messungen im abgeschwächten Totalreflexionsmodus (engl.: attenuated total reflection, ATR-FT-IR) wurden an einem Alpha-FT-IR-Spektrometer (Bruker Optik GmbH, Deutschland) mit einer Diamant ATR-Zelle durchgeführt, um die erfolgreiche Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel zu beurteilen. Die Experimente wurden mit 32 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ bei Raumtemperatur durchgeführt und in einem spektralen Bereich von 4000 bis 375 cm⁻¹ betrachtet.

61

3.4.1.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einer TG 209F1 Iris (NETZSCH Gerätebau GmbH, Deutschland) durchgeführt, um die Belegungsdichte der Funktionalisierung auf den Nanopartikeln zu bestimmen. Des Weiteren wurde der Zersetzungsverlauf mittels differenzieller Thermogravimetrie (DTG) näher untersucht. Die Messungen wurden unter einem konstanten Stickstoffstrom von 20 ml/min in einem Temperaturintervall von 25 ° C bis 900 ° C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min durchgeführt.

Die Berechnung der Belegungsdichte des Brominitiators (Gi) auf den SiO₂-Nanopartikeln erfolgte nach Gleichung (Gl. 5) [77].

$$G_{i} = \frac{\frac{W\%_{SiBr}}{100 - W\%_{SiBr}} - \frac{W\%_{Si}}{100 - W\%_{Si}}}{M}$$
(Gl. 5)

Es wurde hierfür anhand der TGA-Ergebnisse der Gewichtsverlust der reinen SiO₂-Nanopartikel (W%si) sowie der SiO₂-Nanopartikel nach Initiatoranbringung (W%siBr) ermittelt. Unter Berücksichtigung der molaren Masse des Initiators (M) wurde somit die Brominitiatordichte (Gi) berechnet [77].

3.4.2 Charakterisierung der Nanokomposite

3.4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die morphologischen Eigenschaften der Nanokomposite wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Untersuchungen wurden mit einem FEI TecnaiTM G² F20 (USA) bei einer Arbeitsspannung von 200 kV im Hellfeldmodus durchgeführt. Hierfür wurden den Nanokompositen ultradünne Proben (Dicke der Schnitte ca. 50 nm) mittels eines Leica Ultracut UCT Mikrotoms mit einem Diamantmesser entnommen. Die Nanokomposite lagen jeweils als gegossene Filme und als extrudierte Stränge vor, um den Einfluss der Verarbeitung im Extruder auf die Nanokomposite untersuchen zu können.

3.4.2.2 Rheologische Untersuchungen

Um eine Aussage über die Viskosität, der Speicher- und Verlustmodule der Matrixpolymere und der Nanokomposite treffen zu können, wurden rheologische Messungen durchgeführt. Die Materialien wurden mit Hilfe eines MCR 502 Rotationsrheometer (Anton Paar GmbH, Österreich) unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Es wurde hierfür ein Werkzeug mit Platte-Platte-Geometrie gewählt und der Spalt zwischen den Platten für die Messungen auf 1,95 mm eingestellt. Die zylindrischen Proben der Matrixmaterialien und der Nanokomposite wurden wie bereits in Kapitel 3.1.3.3 und 3.2.3.3 beschrieben hergestellt und bei 50 °C mindestens 48 h unter Vakuum im Trockenschrank konditioniert. Zur Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs wurde zunächst ein Amplitudensweep im Bereich von 1,0 – 10 % bei einer Kreisfrequenz von 10 rad/s durchgeführt. Im Anschluss daran wurden Frequenzexperimente mit einer Kreisfrequenz von 100 – 0,01 rad/s, sowie von 0,01 – 100 rad/s bei einer konstanten Amplitude von 5 % durchgeführt, um den komplexen Schubmodul *G** zu messen.

Dieser wird definiert mit folgender Gleichung (Gl. 6):

$$\boldsymbol{G}^* = \boldsymbol{G}' + \boldsymbol{i} \, \boldsymbol{G}'' \tag{Gl. 6}$$

Der Speichermodul (G') stellt den Realteil dar, welcher für den elastischen Anteil in der Probe steht. Den Verlustmodul (G') bezeichnet man auch als den Imaginärteil, welcher für den viskosen Anteil in der Probe steht.

3.4.2.3 Zugversuch

Zur Bestimmung der Zugeigenschaften der Matrixmaterialien sowie der Nanokomposite wurden Zugversuche an einer Zwick Roell Z020 (Deutschland) Universalprüfmaschine mit einem 20 kN Kraftaufnehmer durchgeführt. Die Proben wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1BA [70] hergestellt und vor der Zugprüfung mind. 16 h unter Standardbedingungen (23 °C, 50 % relative R

Luftfeuchte) [78] gelagert. Es wurden nach den Standardbedingungen der DIN EN ISO 527-1 [70] jeweils 5 Prüfkörper für jedes Material getestet. Die Messungen wurden bis zur Ermittlung des E-Moduls mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min und anschließend mit 5mm/min durchgeführt. Der E-Modul wurde in einem Deformationsbereich von 0,05 bis 0,25 % ausgewertet.

3.4.2.4 Wärmeleitfähigkeitsmessung

Die Wärmeleitfähigkeit der Nanokomposite wurde unter Verwendung der Plattenmethode in Anlehnung an die Norm (DIN 52616, DIN EN 12664, DIN EN 12667 und ASTM C 518 [79-82]) bestimmt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt. Zur Wärmeleitfähigkeitsmessung wurden 3 Kupferscheiben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 1 cm gefertigt und jeweils mit einem Temperaturfühler bestückt. Zwischen die obere und die mittlere Kupferplatte wurde eine Nanokompositscheibe und zwischen die mittlere und untere Kupferplatte eine Referenzscheibe aus dem reinen Matrixpolymer (jeweils mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 2 mm) gelegt. Nach außen hin wurde das System isoliert, um einen möglichst eindimensionalen Wärmetransport zu gewährleisten.



Abbildung 21: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Wärmeleitfähigkeitsmessung

Mittels einer Heißpresse wurde die obere Kupferplatte auf 60 °C und die untere Kuperplatte auf 30 °C temperiert. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde die Temperatur an der mittleren (T_{mitte}), sowie der oberen (T_{oben}) und unteren (T_{unten}) Kupferplatte abgelesen und mit Gleichung (Gl. 7) die Wärmeleitfähigkeit λ_{Probe} bestimmt:

$$\lambda_{Probe} = \lambda_{Referenz} x \frac{T_{mitte} - T_{unten}}{T_{oben} - T_{mitte}} x \frac{d_{Probe}}{d_{Referenz}}$$
(Gl. 7)

wobei $\lambda_{\text{Referenz}}$ die Wärmeleitfähigkeit der Referenzplatte soeiw d_{Probe} und d_{Referenz} jeweils die Dicke der Platte (in diesem Fall jeweils 2 mm) darstellen.

3.4.2.5 Ermittlung des elektrischen Widerstands mittels Vierpunktmethode

Die Leitfähigkeit der PC/MWCNT-Nanokomposite, sowie deren mit AA6082 gefügten Proben wurde mit Hilfe der Vierpunktmessung ermittelt. Dazu wurden Impedanz-Messungen an den Proben mit einer Zahner Elektrik IM6 Elektrochemical Work Station (Deutschland) und einem High Impedance Probe-Messequipment durchgeführt. Die vier Elektroden wurden in einem Abstand von 2 cm an den einzelnen Polymerplatten bzw. mit einem Abstand von 2 cm vom Fügepunkt angebracht (siehe Abbildung 22).



Abbildung 22: Aufbau zur Messung der Impedanz an a) einer einzelnen Probenplatte und b) an einer Überlappungsfügung im Faradayschen Käfig.

Die Messungen erfolgten in einem geschlossenen Faradayschen Käfig und innerhalb eines Frequenzbereichs von 10 kHz – 500 mHz mit einer Amplitude von 5 mV Wechselspannung und einem Bias-Signal von 0V. Der Widerstand wurde aus dem Realteil der Impedanz erhalten, bei einem Phasenwinkel von 0° (bei 1 Hz).

Die Umrechnung des gemessenen Widerstands R [Ω] in die elektrische Leitfähigkeit σ [S/cm] erfolgte mit Gleichung (Gl. 8):

$$\sigma = \frac{2}{R \, x \, (d_{Probe} \, x \, b_{Probe})} \tag{Gl. 8}$$

mit

d_{Probe} = Dicke der Probe [cm]

b_{Probe} = Breite der Probe [cm].

3.4.3 Charakterisierung der Schweiß- / Fügepunkte

3.4.3.1 Herstellung der plastographischen Schliffe für mikroskopische Untersuchungen

Die Herstellung der Schliffe für mikroskopische Untersuchungen erfolgte nach den gängigen plastographischen Präparationsrichtlinien [83]. Zunächst wurden die Proben 2 mm von der Schweißpunktmitte mit einer Struers Secotom-50 Präzisionstrennmaschine zertrennt, damit genug von der Probe für das anschließende Schleifen und Polieren zur Verfügung steht. Exemplarisch ist die Schnittebene A – A' für einen Reibschweißpunkt in Abbildung 23 dargestellt. Die Proben wurden daraufhin in einem Gemisch aus Epoxy Cure Resin und Epoxy Cure Hardener (im Verhältnis 5:1) kalt eingebettet. Nach 6 h Aushärten konnten die eingebetteten Proben entnommen sowie anschließend bis in unmittelbare Nähe der Schweißpunktmitte geschliffen und letztendlich bis zur Mitte des Schweißpunkts (Ebene B – B' in Abbildung 23) poliert werden.



Abbildung 23: Schematische Darstellung (exemplarisch für einen Reibschweißpunkt) der Schnittebene A – A' für die Präparation von Querschnittschliffen, sowie der nach dem Polieren tatsächlichen Querschnittebene B – B'(Mitte des Schweißpunkts)

Hierfür wurde mit einem Struers Tegramin-20 Schleif- und Poliersystem nach den in Tabelle 12 aufgeführten Arbeitsschritten vorgegangen. Nach jedem Arbeitsschritt wurden die Schliffe vorsichtig mit Watte unter fließendem Wasser gereinigt und anschließend für 3 min in ein Ultraschallbad gegeben.

Tabelle 12:	Übersicht über die durchgeführten Polierschritte an den eingebetteten
	Probenquerschnitten

Polier- schritt	Zeit [s]	Schleifscheibe/ Poliertuch	Körnung [µm]	Schleif-/ Polierlösung	Korngröße Lösung [µm]
1	0:30	Si-Papier P320	320	Wasser	-
2	10	MD-Largo	9-3	DiaP All/ Largo	9
3	15	DP-Dac	9-3	DiaP Dac	3
4	0:45	OP-Chem	< 1	OP-S	0,04

MD = Magnetische Schleifscheibe, DP = Diamantpolieren, OP = Oxidpolieren

3.4.3.2 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen an den plastographischen Schliffen wurden mit einem Leica DMIRM Lichtmikroskop im Auflichtmodus mit einem 1,6-fach Objektiv durchgeführt, um die Mikrostruktur zu analysieren.

67

R

Zur Detektion der äußeren HAZ in den Reibpunktschweißungen der PMMA/ SiO₂-Nanokomposite wurden die Schliffe im Durchlichtmodus mit linear polarisiertem Licht unter einem Leica DMLM Lichtmikroskop mit einem 10-fach Objektiv untersucht.

3.4.3.3 Lasermikroskopie

Der Materialfluss in den Reibpunktschweißungen der PMMA/ SiO₂-Nanokomposite wurde mit Hilfe eines konfokalen Keyence VK-9700 Lasermikroskops untersucht. Hierfür wurden Mappings des gesamten Querschnitts einer Probe mit einem 10-fach Objektiv aufgenommen und die SZ im 3D-Modus detektiert (siehe Abbildung 24) und markiert.



Abbildung 24: Beispiel für die Lasermikroskopieaufnahme eines Schliffs im 3D-Modus zum Detektieren der SZ

3.4.3.4 Raman Spektroskopie

Um den Materialfluss und das Mischverhalten in den PMMA-Reibpunktschweißungen zu untersuchen, wurde ein Bruker Senterra Raman-Mikroskop (Deutschland) mit einer roten Laserquelle (785 nm) und einem 50-fach Objektiv verwendet. Raman-Spektroskopie-Mappings wurden von ausgewählten Bereichen der plastographischen Schliffe erstellt. Für die Messungen wurde eine Laserleitung von 50 MW und eine Apertur von 25 µm verwendet. Die Mappings Laserstrahl. Anschließend wurden die Messdaten über den ausgewählten Peak von 270 – 325 cm⁻¹ integriert. Durch die Unterschiede, die die Spektren der verschiedenen Polymere in diesem Bereich aufzeigten, konnten diese differenziert werden und die Polymervermischung untersucht werden.

3.4.3.5 Scherzugversuch

Die Scherzugfestigkeit von den geschweißten bzw. gefügten Proben wurde nach ASTM D3163-01 [84] mit einer Zwick Roell 1478 Universal-Prüfmaschine (Deutschland) untersucht. Hierfür wurden (wie in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 Einzel-Überlappungsschweißungen beschrieben) der jeweiligen Materialkombinationen mit einer Überlappung von 25,4 mm hergestellt, wie in Abbildung 11 zu sehen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (23 °C) mit 2 mm/min einer Traversengeschwindigkeit von durchgeführt. Für jede Materialkombination und Schweißkonfiguration wurden jeweils 3 Proben geprüft. Die Scherzugfestigkeit wurde unter Verwendung der nominalen Fläche des äußeren Durchmessers der Werkzeughülse berechnet. Dies ist die allgemein angewandte Methode um die Scherzugfestigkeit in Fällen zu ermitteln, in denen die reale Schweißfläche nicht experimentell bestimmt werden kann [57, 65].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4 Ergebnisse der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite

4.1 Polymermodifikation der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA via ATRP

Die Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA erfolgte mittels ATRP, siehe dazu Kapitel 3.1.2. Um ein erfolgreiches Aufpfropfen von PMMA-Ketten auf die SiO₂-Nanopartikel aufzuzeigen, wurden diese mit FT-IR, TGA und GPC-Messungen untersucht. Um die funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel (SiO₂-*g*-PMMA) mit reinen SiO₂-pur-Nanopartikeln (SiO₂-pur) vergleichen zu können, wurde eine ausreichende Menge der kolloidalen SiO₂-Lösung eingetrocknet und ebenfalls analysiert.

4.1.1 Untersuchung der gepfropften PMMA-Ketten

Um die erfolgreiche Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA-Ketten zu belegen, wurden wie in Kapitel 3.4.1.2 beschrieben, ATR-FT-IR-Messungen durchgeführt. Es wurde zunächst von den SiO₂-pur-Nanopartikeln und anschließend nach jedem Funktionalisierungsschritt ein Spektrum aufgenommen. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der FT-IR-Messungen dargestellt.



Abbildung 25: ATR-FT-IR Spektrum von reinem SiO₂ Ludox HS 40, silanmodifiziertem SiO₂, bromiertem SiO₂, SiO₂-g-PMMA und reinem PMMA

SiO₂-pur-Nanopartikel Das Spektrum der weist eine deutliche Si-O-Si-Gerüstschwingung bei 1120 cm⁻¹ [5, 72] auf. Nach der Anbringung des Brominitiators (SiO₂-Br) zeigt das Spektrum einen C=O-Peak bei 1730 cm⁻¹, der auf die Carbonylgruppe des Makroinitiators zurückzuführen ist [5, 72]. Nach der Funktionalisierung der SiO2-Nanopartikel mit PMMA (SiO2-g-PMMA) weist das Spektrum zusätzliche CH2 und CH3-Streckschwingungen im Bereich von 2950 cm-1 bis 2990 cm⁻¹ [5, 72] auf. Des Weiteren sind CH₂- und CH₃-Biegeschwingungen bei 1430 cm⁻¹ und 1390 cm⁻¹ [5, 72] zu erkennen. Dieser Effekt zeigt eine erfolgreiche Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA. Verglichen mit dem Spektrum von reinem PMMA sind auch hier sowohl die CH2- und CH3-Streckschwingungen, als auch Biegeschwingungen zu finden. Bei der Betrachtung der C=O-Streckschwingung bei 1730 cm⁻¹ fällt zudem auf, dass die Intensität des Peaks nach

der Funktionalisierungsreaktion angestiegen ist. Aufgrund dessen, dass das Spektrum des reinen PMMAs einen stark ausgeprägten C=O-Peak aufweist, ist der Intensitätsanstieg bei SiO₂-*g*-PMMA auf eine Überlappung der Carbonylgruppen des Makroinitiators und des PMMA zurückzuführen [72]. In Tabelle 13 sind die relevanten Schwingungen sowie deren Wellenzahl und die Signalstärke für reines PMMA und SiO₂-*g*-PMMA zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 13:Übersicht über die relevanten Schwingungen und Wellenzahlen, sowie
über die Signalstärke für reines PMMA und SiO2-g-PMMA

Bindungstyp	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	PMMA	SiO ₂ -g-PMMA
CH_2/CH_3	2950 – 2990	Streckschwingung	+	+
C=O	1730	Streckschwingung	+++	+++
CH_2/CH_3	1430	Biegeschwingung	+	+
CH₃	1390	Biegeschwingung	+	+
SiO ₂	1120	Gerüstschwingung	-	++

- = kein Signal, + = schwaches Signal, ++ = mittleres Signal, +++ = starkes Signal

4.1.2 Untersuchung der Masse und Zersetzungstemperatur der gepfropften PMMA-Ketten

TGA-Messungen wurden nach jedem Funktionalisierungsschritt durchgeführt, um die Effizienz der einzelnen Schritte zu untersuchen (siehe Abbildung 26). Da die Masseverluste zwischen 750 bis 900 °C Änderungen von weniger als 5 % aufweisen, wird im Folgenden nur der Messbereich zwischen 100 bis 750 °C näher diskutiert. Der Gewichtsverlust der SiO₂-pur-Nanopartikel betrug nur etwa 5 % über den gesamten Temperaturbereich, weswegen diese als weitgehend thermisch stabil betrachtet werden können. Nach der Silanisierung der SiO₂-Nanopartikel kann im Temperaturbereich von 100 bis 750 °C ein Masseverlust von 14,3 % gemessen werden. Die bromierten SiO₂-Nanopartikel weisen einen Masseverlust von 23,1 % auf, was auf eine erfolgreiche Initiatoranbringung auf den SiO₂-Nanopartikeln von 0,587 mmol/g hinweist. Nach der ATRP-Reaktion zeigt die TGA-Kurve von funktionalisierten SiO₂-Nanopartikeln einen Masseverlust von 87 %. Im Anbetracht



der Tatsache, dass das SiO₂-pur einen Masseverlust von 5 % aufweist, ist für die PMMA-Hülle auf den Nanopartikeln ein Masseverlust von 82 % zu vermerken [85].

Abbildung 26: Relativer Masseverlust der SiO₂-Nanopartikel a) vor der Funktionalisierung und nach b) Silanisierung, c) Bromierung und d) "Grafting from" PMMA; e) DTG-Kurve von SiO₂-g-PMMA (Heizrate: 20 K/min) aufgetragen über die Temperatur

Bei Betrachtung der DTG-Kurve der funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel fällt eine dreistufige Zersetzungsreaktion auf. Dieses Phänomen wurde bereits in verschiedenen Studien beschrieben [85-89] und gilt als typische Abbaureaktion von PMMA, welches durch freie radikalische Polymerisation hergestellt wurde. Manring *et al.* [85-88] untersuchten die einzelnen Abbaustufen des radikalisch polymerisierten PMMA; demnach kann der erste Zersetzungsschritt mit einem Maximum bei etwa 190 °C als Gewichtsverlust aufgrund der Spaltung von ungesättigten Enden beschrieben werden [87]. Der zweite Zersetzungsschritt mit einem Maximum bei ca. 300 °C erfolgte aufgrund der schwachen Kopf-an-Kopf-Verknüpfungen [86]. Der Hauptzersetzungsschritt weist ein Maximum bei etwa

R

400 °C auf und kann durch die zufällige Kettenspaltung entlang der PMMA-Makromoleküle erklärt werden [88].

4.1.3 Untersuchung der Molmasse der gepfropften PMMA-Ketten

Die Molmasse der auf die SiO₂-Nanopartikel gepropften PMMA-Ketten wurde mittels GPC-Messung bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel mit Flusssäure versetzt, die SiO₂-Nanopartikel aufgelöst und die so separierten PMMA-Ketten wie in Kapitel 3.4.1.1 beschrieben untersucht. Die PMMA-Ketten wiesen eine zahlenmittlere Molmasse M_{π} von 36 kg/mol und eine gewichtsmittlere Molmasse M_{π} von 43 kg/mol auf; für die Polydispersität (PDI) ergibt sich dementsprechend ein Wert von 1,2. Die erhaltene Polydispersität weist somit wie erwartet eine niedrige Molmassenverteilung auf; Werte zwischen 1,0 und 1,5 gelten als typisch für Polymere, welche mittels einer gut kontrollierten ATRP-Reaktion hergestellt werden [41]. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der TGA- und GPC-Messungen von den durch ATRP-Reaktion auf die SiO₂-Nanopartikel gepfropften PMMA-Ketten zusammengefasst.

Tabelle 14:Ergebnisse der TGA- und GPC-Messungen von den durch ATRP-
Reaktion auf die SiO2-Nanopartikel gepfropften PMMA-Ketten

Nanopartikel	Brominitiator- Dichte [mmol/g]	Masseverlust [%]	Restmasse [%]	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	PDI
SiO ₂ -g-PMMA	0,587	87	13	36	43	1,21
R

4.2 Charakterisierung der hergestellten PMMA/ SiO₂-Nanokomposite

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA-Ketten erfolgte die Herstellung der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Es wurden Nanokomposite mit 2 % reinen SiO₂-Nanopartikeln (PMMA 6N/2%SiO₂-pur) und mit 2 % funktionalisierten SiO₂-Nanopartikeln (PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA) hergestellt. Die PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite werden in diesem Kapitel bezüglich ihrer morphologischen, rheologischen und mechanischen Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse mit denen des reinen Matrixmaterials PMMA 6N verglichen.

4.2.1 Morphologische Untersuchung der Nanokomposite mittels TEM

Um den Einfluss der Funktionalisierung auf die Dispergierung der SiO₂-Nanopartikel in der Polymermatrix zu analysieren, wurden morphologische Untersuchungen mittels TEM durchgeführt. Wie in Abbildung 27a aufgezeigt, tendieren die SiO₂-pur-Nanopartikel zur Bildung von dichten Agglomeraten im Größenbereich von 300 - 500 nm bis zu 4 µm. In den Zwischenräumen zwischen den Agglomeraten sind keine Partikel zu finden, lediglich eine geringe Anzahl an isolierten Nanopartikeln ist an der Grenzfläche zwischen Polymermatrix und Agglomeraten erkennbar. Dies deutet auf eine stark anziehende Wechselwirkung zwischen den SiO₂-pur-Nanopartikel hin.

Im Vergleich dazu bilden die SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel Bereiche mit Nanopartikel-Netzwerken (siehe Abbildung 27b). Die gepfropften PMMA-Ketten auf den SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikeln führen zu einer Separation der Partikel. Im Gegensatz zu den SiO₂-pur-Nanopartikeln können die SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel somit keine dichten Agglomerate ausbilden. Jedoch bilden die SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel weiterhin größere Fraktionen von Nanopartikel-Gruppierungen im Größenbereich von 200 – 400 nm bis zu 4 μ m.



Abbildung 27: TEM-Aufnahme von a) PMMA 6N/2%SiO₂-pur und b) PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA

Um eine weitere Verbesserung der Dispersion von Nanopartikeln in der Polymermatrix zu erlangen, wurden die Komposite mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders (Temperaturprofil und Schneckenkonfiguration siehe Kapitel 3.1.3.2) extrudiert. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchung an den extrudierten Nanokomposit-Strängen sind in Abbildung 28 aufgeführt.



Abbildung 28: TEM-Aufnahme von a) PMMA 6N/2%SiO₂-pur und b) PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA nach dem Extrusionsprozess

Für beide Nanokomposite ist eine verbesserte Dispergierung der Nanopartikel und das Aufbrechen von Agglomeraten zu erkennen. Im Fall der SiO₂-pur-Nanopartikel können jedoch nach wie vor dichte Agglomerate mit einem Durchmesser von etwa 200 nm bis hin zu 4 μm beobachtet werden (Abbildung 28a). Allerdings können in diesem Komposit nach der Extrusion außerdem kleinere Agglomerate bestehend aus 3 – 10 Partikeln und eine geringe Menge von isolierten Nanopartikeln festgestellt werden. Auch bei dem Nanokomposit welches die SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel beinhaltet sind weiterhin Nanopartikel-Netzwerke im Bereich von 200 nm bis zu 4 μm zu erkennen (Abbildung 28b). Dennoch zeigt dieses Nanokomposit aufgrund der PMMA-Ketten auf den Nanopartikeln eine verbesserte Verteilung der SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel, wie durch eine größere Menge von vereinzelten Partikeln im gesamten Aufnahmebereich zu erkennen ist.

4.2.2 Rheologische Untersuchung der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite

Die Ergebnisse der rheologischen Messungen des reinen PMMA GS und PMMA 6N, sowie der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite sind in Abbildung 29 in doppelllogarithmischer Skalierung dargestellt.

Der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' von dem reinen PMMA 6N zeigen ein typisches terminales Verhalten mit $G' \propto \omega^2$ und $G'' \propto \omega$. Dieses Verhalten ist auf die vollständige Relaxation der PMMA-Ketten zurückzuführen. Die Untersuchung des PMMA GS zeigt einen leichten Anstieg der Kurve des Speichermoduls (Abbildung 29a), während die Verlustmodul-Kurve mit steigender Kreisfrequenz abnimmt (Abbildung 29b). Aufgrund der hohen Molmasse des PMMA GS bilden die Polymerketten ein Verschlaufungs-Netzwerk, welches zu einem überwiegend elastischen Verhalten im untersuchten Frequenzbereich führt. Der Einfluss der eingearbeiteten SiO₂-Nanopartikel in PMMA 6N zeigt sich in einem Plateau von G'im Frequenzbereich von 0,01 bis 0,03 rad/s (Abbildung 29a). Dieses Plateau ist sowohl für die Nanokomposite mit den SiO₂-pur-, als auch für die mit den SiO₂-gPMMA-Nanopartikeln zu erkennen und indiziert den Trend zu einem feststoffähnlichen Verhalten der Nanokomposite. Dieser Effekt lässt sich auf mögliche elastische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Nanopartikeln zurückführen. Analoge Ergebnisse wurden von Du *et al.* [90] für Nanokomposite auf Basis von jeweils 2,5 % reinen und Polystyrol-funktionalisierten MWCNT in einem Styrol-Acrylnitril-Copolymer erforscht.



Abbildung 29:Rheologische Untersuchungen von a)Speichermodul G',
b) Verlustmodul G'' und c) komplexer Viskosität $|\eta^*|$ von
PMMA GS, PMMA 6N und PMMA 6N/ SiO₂-Nanokompositen
als Funktion der Kreisfrequenz bei 190 °C

Die komplexe Viskosität nimmt für alle in diesem Kapitel untersuchten Materialien bei einer Kreisfrequenz > 1 rad/s ab. Aufgrund der höheren Molmasse weist die Kurve des PMMA GS bei niedrigen Kreisfrequenzen eine höhere komplexe R

Viskosität, im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Materialien, auf. Mit steigender Kreisfrequenz nimmt die Viskosität des PMMA GS stetig ab, sodass bei einer Kreisfrequenz von 100 rad/s nur geringe Unterschiede in der Viskosität, den anderen Materialien, beobachten sind. verglichen mit zu Das Reibpunktschweißen der Materialien wird mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm durchgeführt, was einer Winkelgeschwindigkeit von 210 rad/s oder einer Scherrate von ca. 350 1/s entspricht. Durch eine Extrapolation der Kurven in Abbildung 29c kann angenommen werden, dass sich die Viskositäten des PMMA GS und des PMMA 6N sowie dessen Nanokomposite während des Schweißprozesses nicht mehr signifikant unterscheiden. Somit ist ein Einfluss der unterschiedlichen Viskositäten der Materialien bei hohen Schergeschwindigkeiten zu vernachlässigen und während des Reibpunktschweißens kann von einem gleichmäßigen Materialfluss sowie einer gleichmäßigen Vermischung des plastifizierten Polymers im Schweißpunkt ausgegangen werden.

Münstedt *et al.* [91, 92] untersuchten in früheren Studien PMMA Nanokomposite auf Basis nicht-funktionalisierter SiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20 nm. Die Autoren verwendeten PMMA 6N und PMMA 7N als Matrixpolymere mit einem Füllstoffgehalt von 2,1 Vol.-% SiO₂-Nanopartikeln. Im Vergleich zu den reinen Matrixmaterialien wiesen die Nanokomposite eine Erhöhung der Speicher- und Verlustmodule auf. In der hier vorliegenden Arbeit konnte nur eine Erhöhung von G' im Bereich niedriger Frequenzen detektiert werden. Dies lässt sich auf den kleineren Durchmesser der Nanopartikel von 12 nm, sowie auf den mit 2 wt%SiO₂-Nanopartikeln sehr viel geringeren Füllstoffgehalt in den Nanokompositen zurückführen. Des Weiteren konnte in dieser Arbeit eine verbesserte Dispergierung der SiO₂-Nanopartikel in der Polymermatrix aufgezeigt werden (siehe TEM-Aufnahmen in Abbildung 27b und Abbildung 28b in Kapitel 4.2.1). Im Gegensatz dazu führen die starken Partikel-Partikel-Wechselwirkungen der Nanopartikel in der Arbeit von Münstedt *et al.* [91, 92] zu einem ausgeprägten Effekt der Nanopartikel auf die rheologischen Eigenschaften.

4.2.3 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite mittels Zugversuch

Die Zugeigenschaften des reinen PMMA 6N sowie der PMMA 6N/2%SiO₂-pur und PMMA 6N/2%SiO₂-*g*-PMMA-Nanokomposite wurden, wie in Kapitel 3.4.2.3 beschrieben, mit dem Zugversuch bestimmt. Im Nachfolgenden werden die Zugfestigkeit und die Auslenkung der Materialien bei Höchstlast näher betrachtet (siehe Abbildung 30), da sie auch für die Diskussion der Ergebnisse der Scherzugfestigkeit der geschweißten Proben (Kapitel 4.3.3) von Bedeutung sind.

Die Phasengrenzfläche zwischen den anorganischen SiO₂-Nanopartikeln und der organischen Polymermatrix spielt eine Schlüsselrolle für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite. Um von den Eigenschaften der SiO₂-Nanopartikel profitieren zu können, muss eine optimale Übertragung der Belastung durch die Phasengrenzfläche zum Partikel realisiert werden. Die gepfropften PMMA-Ketten auf den funktionalisierten SiO₂-Nanopartikeln können diese Belastungsübertragung zwischen Polymermatrix und Nanopartikel verbessern.

Chakkalakal *et al.* [93] untersuchten den Einfluss des Füllstoffgehalts und des Durchmessers der SiO₂-Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften von PMMA 6N/SiO₂-Nanokompositen. Zudem erforschten die Autoren in der Arbeit den Effekt von unterschiedlichen Molmassen und Gewichtsanteilen der auf die SiO₂-Nanopartikel gepfropften PMMA-Ketten. Die Autoren fanden heraus, dass ein Füllstoffanteil von 1,5 % SiO₂-g-PMMA, mit gepfropften PMMA-Ketten mit einer Molmasse von 31 kg/mol und einem Gewichtsanteil von 58 % auf den Nanopartikeln, zu einer Verbesserung der Zugeigenschaften, im Vergleich zum reinen PMMA 6N und einem Nanokomposit mit 1,5 % reinen SiO₂-Nanopartikeln, führte. Des Weiteren zeigten die Autoren jedoch, dass einerseits eine Erhöhung des Gewichtsanteils der PMMA-Ketten auf den Nanopartikeln bis zu 83 % sowie andererseits eine Erhöhung des Füllstoffanteils auf 2 % SiO₂-Nanopartikel eine Reduzierung der Zugeigenschaften zur Folge hatte.



Abbildung 30:a) Zugfestigkeit und b) Auslenkung bei Höchstlast von PMMA
6N, PMMA 6N/2%SiO2-pur und PMMA 6N/2%SiO2-g-PMMA

Diese Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der Zugfestigkeit in dieser Arbeit, welche in Abbildung 30a dargestellt sind. Das reine PMMA 6N weist eine Zugfestigkeit von 67,2 \pm 4,6 MPa und somit einen ähnlichen Wert wie das PMMA 6N/2%SiO₂-pur Nanokomposit (67,8 \pm 1,9 MPa) auf. Dahingegen wurde für das

R

PMMA $6N/2\%SiO_2$ -g-PMMA Nanokomposit eine verringerte Zugfestigkeit von 57,7 ± 6,1 MPa erreicht.

Nach der Theorie von de Gennes [94] erfolgt eine Penetration der Polymerketten auf dem Nanopartikel durch die Polymermatrix ("wet brush"-Verhalten), wenn die Molmasse der gepfropften Polymerketten höher ist, als die der freien Matrixpolymerketten. Die Molmasse der auf die Silica-Nanopartikel gepfropften PMMA-Ketten (M_n =36 kg/mol) lag bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Proben unter der Molmasse der PMMA-Matrix (M_n =50 kg/mol), was auf ein "dry brush"-Verhalten schließen lässt. Demnach konnte ein Durchdringen der gepfropften PMMA-Ketten von den freien Polymerketten der Matrix nicht erfolgen. Zudem hatte der hohe Gewichtsanteil an gepfropften PMMA-Ketten von 82 % auf den SiO2-Nanopartikeln einen negativen Einfluss auf eine Verschlaufung zwischen den gepfropften PMMA-Ketten und der Polymermatrix. Vielmehr lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass sich die gepfropften PMMA-Ketten vorwiegend untereinander verschlaufen und somit eine gute Anbindung an die Polymermatrix verhindert wird. Daher tritt das Versagen des Materials im Fall des PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA Nanokomposits eher ein, als bei dem reinen PMMA 6N oder dem PMMA 6N/2%SiO2-pur Nanokomposite.

Die Auslenkung bei Höchstlast der verschiedenen Materialien weist ein ähnliches Verhalten auf, wie bereits bei der Zugfestigkeit ermittelt, auf (siehe Abbildung 30b). Das PMMA 6N (0.82 ± 0.16 mm) und das PMMA 6N/2%SiO₂-pur Nanokomposit (0.75 ± 0.12 mm) zeigen eine ähnliche Auslenkung, wohingegen das PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA Nanokomposit reine reduzierte Auslenkung von 0.48 ± 0.09 mm aufweist. Die erhöhte Versprödung kann vermutlich durch eine gesteigerte Spannungskonzentration zwischen dem Matrix-Polymer und der PMMA-Ketten auf den SiO₂-Nanopartikeln erklärt werden.

4.3 Reibpunktschweißen der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite mit PMMA GS

Das PMMA GS und die PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite wurden mit den in Kapitel 3.3.1 aufgeführten Maschinenparametern geschweißt. Zunächst wurden verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten (1000, 2000 und 3000 rpm) erprobt und näher untersucht, um die optimalen Schweißparameter zu erforschen. Nach Ermitteln der optimalen Rotationsgeschwindigkeit (2000 rpm) wurden von allen Materialien Proben geschweißt und miteinander verglichen. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen näher dargestellt.

4.3.1 Untersuchung des Einflusses der Rotationsgeschwindigkeit auf einen Schweißpunkt aus PMMA GS mit PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposit

Um den Einfluss von verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten auf eine Reibpunktschweißung mit PMMA GS und PMMA 6N/2%SiO₂-pur-Nanokomposit (nachfolgend als PMMA GS/2%SiO2-pur bezeichnet) zu untersuchen, wurden Schweißungen mit 1000, 2000 und 3000 rpm hergestellt. In Abbildung 31 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte der Schweißpunkte bei den verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten dargestellt. Die Schweißpunkte, die mit 1000 rpm und 2000 rpm hergestellt wurden, weisen ein ähnliches optisches Verhalten ohne volumetrische Defekte auf. Beim Schweißen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm findet eine übermäßige Wärmeentwicklung statt, welche zu einer vermehrten Erweichung des Polymers führt. Daraus resultierend kommt es zu einer starken plastischen Verformung der Schweißpunktmitte, die als eine Vorwölbung der unteren Polymerplatte (siehe weißer Pfeil in Abbildung 31c) zu erkennen ist. Diese Verformung stellt ein unerwünschtes Phänomen dar, welches in der Regel zu einer Verringerung der Fertigungsqualität von geschweißten Bauteilen führt. Aufgrund der höheren Temperaturen steigt die Verformbarkeit des Polymers an und die untere

Polymerplatte kann dem Druck, der während des Nachfüllvorgangs durch das Werkzeug erzeugt wird, nicht mehr standhalten.

Wie bereits in Kapitel 2.4.1.4 beschrieben, existieren in einer Reibpunktschweißung drei verschiedene Zonen (SZ, HAZ, BM). Die geringe thermische Leitfähigkeit des PMMA GS und der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposite verhindert eine ausgedehnte Verteilung der Reibungswärme in die Polymerplatten, was zu einer nur begrenzt ausgeprägten äußeren HAZ führt. Aus diesem Grund wiesen alle in diesem Kapitel behandelten Schweißungen ähnliche, mikrostrukturell beeinflusste Bereiche für die



Abbildung 31: Lichtmikroskopie Aufnahmen von PMMA GS/2%SiO₂-pur geschweißt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von a) 1000 rpm, b) 2000 rpm, c) 3000 rpm getesteten Bedingungen auf, was im Nachfolgenden beispielhaft an einer Probe näher dargestellt wird.

In Abbildung 32 ist als Beispiel der Querschnitt einer PMMA GS/2% SiO₂-pur Reibpunktschweißung, hergestellt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm, dargestellt. Mit Auflichtmikroskopie können die verschiedenen Zonen des Schweißpunktes nur schwer detektiert werden, siehe Abbildung 32a. Eine Durchlichtmikroskopie mit polarisiertem Licht ermöglicht einen verbesserten Kontrast bei diesem amorphen Polymer, sodass der äußere Bereich der HAZ identifiziert und vom BM unterschieden werden kann (Abbildung 32b). Aufgrund



Abbildung 32: PMMA GS/2%SiO₂-pur Reibpunktschweißung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm geschweißt: a) lichtmikroskopische Aufnahme, b) Aufnahme mit Polarisationslichtmikroskopie mit markierter äußeren HAZ, c) lasermikroskopische Aufnahme mit zusätzlich markierter SZ und innerer HAZ (schwarzer Pfeil)

des Reibpunktschweißprozesses kommt es in diesem Bereich zu Veränderungen in der Orientierung der Polymerketten, was zu einer Anisothropie des Brechungsindex im Schweißbereich führt. In der PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposit-Platte sowie in der SZ kann die HAZ nicht eindeutig detektiert werden, da die SiO₂-Nanopartikel einen großen Anteil des einfallenden Lichts reflektieren, während nur ein geringer Teil durchscheint. Daher bedarf es einer kombinierten Verwendung von Durchlichtmikroskopie mit polarisiertem Licht und Lasermikroskopie, um das Vorhandensein und die Ausdehnung der verschiedenen Schweißzonen aufzuzeigen.

Das Detektieren der SZ und somit auch die Eingrenzung der inneren HAZ ist durch Verwendung von Lasermikroskopie möglich (siehe schwarzer Pfeil in Abbildung 32c). Aufgrund der Tatsache, dass sich die Ausmaße der Zonen in den mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellten Reibpunktschweißungen nicht signifikant unterscheiden, wird im Nachfolgenden näher auf die Mikrostruktur der Reibpunktschweißungen in ausgewählten Bereichen eingegangen.

Hierfür wurden von den bereits in Abbildung 31 dargestellten Schweißungen jeweils lichtmikroskopische Aufnahmen mit stärkerer Vergrößerung im unteren Bereich der SZ und in der Schweißnahtmitte aufgenommen (siehe Abbildung 33). Abbildung 33a zeigt eine schematische Darstellung eines Schweißpunktquerschnitts, wobei die weißen Rechtecke die näher untersuchten Bereiche indizieren.

Bei einer Rotationsgeschwindigkeit des Schweißwerkzeugs von 1000 rpm kann eine scharfe Grenzlinie (Schweißnaht) im unteren Bereich der SZ zwischen der PMMA GS und der PMMA 6N-2 wt% SiO₂ Nanokomposit-Platte detektiert werden (Abbildung 33b). Bindenähte stellen Schwachstellen in Polymerbauteilen dar [95] und sollten bei geschweißten Teilen vermieden werden. Dieser auftretende Effekt ist wahrscheinlich mit der niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm und somit einer geringen Wärmeeinbringung in das Polymer zu begründen. Frühere Studien zeigen, dass niedrige Rotationsgeschwindigkeiten die Generierung von Wärme während des Reibpunktschweißprozesses verringern [96], was zu einer reduzierten Plastifizierung des Polymers sowie reduzierter Interdiffusion von Makromolekülen der Polymerplatten und somit zur Ausbildung einer stark ausgeprägten Schweißnaht führt.



Abbildung 33: a) Schematische Zeichnung von einer PMMA GS/PMMA 6N-2 wt% SiO2 pur Reibpunktschweißung; die weißen Rechtecke indizieren die mit stärkerer Vergrößerung untersuchten Bereiche. b, d, f) Vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahmen des unteren Bereichs der SZ und c, e,g) der Schweißpunktmitte der untersuchten Reibpunktschweißungen.

Mit einer Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf 2000 rpm kann eine erhöhte Plastifizierung der Polymerplatten beobachtet werden, siehe Abbildung 33d. Die erhöhte Wärmeeinbringung führte zu einer verbesserten Materialvermischung und molekularer Interdiffusion in diesem Bereich, wodurch die Schweißung bei dieser Probe weichere Konturen aufweist. Wie in Abbildung 33f zu erkennen, wird durch eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf 3000 rpm keine weitere Verbesserung der Materialvermischung und der molekularen Interdiffusion in dem Schweißpunkt erreicht. Vielmehr sind in diesem Schweißpunkt Defekte zu erkennen (siehe weißer Pfeil), welche durch einen Überschuss an Wärmeeinbringung und ein eingeschränktes Wiederbefüllen des Schweißpunkts erklärt werden können.

Diese Defekte wurden ebenso von Oliveira et al. [57] für nicht-optimierte PMMA GS-Platten Reibpunktschweißungen von unverstärkten beobachtet. Volumetrische Defekte in Reibschweißprozessen von Thermoplasten können mit mehreren prozessbedingten Veränderungen assoziiert werden [97] wie beispielsweise: thermischer Abbau, die Bildung von Strukturwasser oder Wasseraufnahme sowie Luft, welche durch die Werkzeugbewegung in die Schweißung eingeschlossen wurde. Weitere Untersuchungen werden derzeit in der Nachwuchforschungsgruppe "Advanced Polymer-Metal Hybrid Structures" am Helmholtz-Zentrum Geesthacht durchgeführt, die sich mit der Analyse der Quelle und der Entstehungsmechanismen von derartigen Defekten beschäftigen, welche jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind.

Bei der Betrachtung der Schweißnahtmitte ist für die Schweißung mit 1000 rpm ebenfalls eine scharfe Schweißnaht ohne volumetrische Defekte zwischen den Polymerplatten zu erkennen (Abbildung 33c). Die Probe zeigt somit in diesem Bereich das gleiche Verhalten, welches bereits für den unteren Bereich der SZ detektiert wurde (Abbildung 33b). Erneut weist die Schweißung, die mit einer erhöhten Wärmeeinbringung bei 2000 rpm hergestellt wurde, einen weicheren Übergang zwischen den Polymerplatten ohne Defekte entlang der Schweißnaht auf

89

R

R

(Abbildung 33e). Nach der durch Wool und O'Connor [60] eingeführten Theorie über Polymerschweißen, welche die Bildung von Schweißnähten beschreibt (siehe auch Kapitel 2.4.1.3), findet in der Schweißmitte der mit 1000 rpm und 2000 rpm hergestellten Proben lediglich ein Benetzen zwischen den Polymeren statt. Eine komplette makromolekulare Interdiffusion an der Schnittstelle zwischen den beiden Polymerplatten – was eine Bedingung für das Vermeiden einer Schweißnaht ist – tritt in diesem Bereich in beiden Schweißungen nicht auf.

Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 rpm weist der resultierende Schweißpunkt eine inhomogene Schweißnaht auf, welche durch eine verschlungene Grenzfläche von vereinigtem Polymer aus den beiden Platten gekennzeichnet ist (Abbildung 33g). Lin und Wu [98] beobachteten ähnliche Ergebnisse für das Reibschweißen von PMMA: bei größerer Wärmeeinbringung durch längere Schweißzeiten fand ein Verdrehen und Verwirbeln im plastifizierten Bereich in der Mitte der Schweißnaht statt. Sie assoziierten dieses Phänomen mit der Ausbildung einer größeren plastifizierten Zone nahe der Schweißmitte, was während des Schweißprozesses zu einem Verdrehen und Verschlingen des plastifizierten Polymers in diesem Bereich führte.

Aufgrund der mikrostrukturellen Untersuchungen in diesem Kapitel wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm als optimaler Prozessparameter für die Reibpunktschweißung bestimmt. Mit dieser Rotationsgeschwindigkeit konnten defektfreie Schweißungen ohne Bindenähte hergestellt werden, welche eine homogenere Materialvermischung an der Schnittfläche zwischen den Polymerplatten aufwiesen.

4.3.2 Untersuchung des Einflusses von SiO₂-Nanopartikeln und deren Funktionalisierung auf die Mikrostruktur und den Materialfluss innerhalb des Schweißpunkts

als Mit der im vorangegangenen Kapitel 4.3.1 optimal untersuchten Rotationsgeschwindigkeit des Werkzeugs 2000 wurden von rpm Reibpunktschweißungen von PMMA GS mit PMMA 6N/2%SiO2-pur sowie mit PMMA 6N/2%SiO2-g-PMMA Nanokompositen hergestellt. Des Weiteren wurden Referenzproben mit PMMA GS und PMMA 6N geschweißt. Der Einfluss der SiO2-Nanopartikel auf den Schweißpunkt, ebenso wie die Auswirkung der Funktionalisierung, wurden hinsichtlich Mikrostruktur und Materialfluss näher untersucht und werden im Nachfolgenden dargestellt.

4.3.2.1 Untersuchung der Mikrostruktur mittels Lichtmikroskopie

Mikroskopische Untersuchungen an den präparierten Schliffen der Schweißpunktquerschnitte wurden im Auflichtmodus durchgeführt, um die Mikrostruktur der Schweißpunkte zu analysieren. In Abbildung 34a ist der Querschnitt eines Schweißpunkts von PMMA GS mit PMMA 6N (im Nachfolgenden als PMMA GS/PMMA 6N bezeichnet) dargestellt. Abbildung 34b zeigt einen Schweißpunkt hergestellt aus PMMA GS und PMMA 6N/2%SiO2-pur-Nanokomposit (PMMA GS/2%SiO2-pur), wohingegen Abbildung 34c eine Schweißung aus PMMA GS mit PMMA 6N/2%SiO2-g-PMMA Nanokomposit (PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA) präsentiert. In allen Aufnahmen stellt jeweils die obere Platte die PMMA GS-Platte dar, die untere besteht aus PMMA 6N bzw. dessen Nanokompositen. Wie erwartet, präsentieren alle Schweißverbindungen eine defektfreie Mikrostruktur, ohne Volumendefekte aufgrund von unzureichendem Materialfluss oder extensivem thermo-mechanischen Abbaus. Dennoch konnten insbesondere im oberen Bereich der SZ Unterschiede in der Mikrostruktur für die verschiedenen, geschweißten Materialkombinationen beobachtet werden. Die charakteristischen mikrostrukturellen Zonen der Schweißpunkte sind jeweils für jede Materialkombination in Abbildung 35b-d markiert.



Abbildung 34: Lichtmikroskopieaufnahmen der Querschnitte von Reibpunktschweißungen aus a) PMMA GS/PMMA 6N, b) PMMA GS/2%SiO₂-pure und c) PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA hergestellt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm

Um das Volumen des erweichten Polymers im Bereich der oberen SZ zu quantifizieren, wurde eine rechteckige Fläche angenommen, berechnet aus der mittleren Dicke y (erhalten aus den grafischen Messungen der verschiedenen Gefügezonen; siehe Abbildung 35a: Beispiel für die berechnete Fläche, Markierung y) und dem äußeren Durchmesser des Werkzeugstifts (x = 6 mm). In Tabelle 15 sind Taballa 15.

Encohnicco

100

jeweils die Ergebnisse der berechneten Flächen für alle drei untersuchten Materialkombinationen dargestellt.

hangebraten Elächen von anveichten Delvmar im

Tabelle 15:	Ergebnisse u	ler berechni	berechneten Flachen			mem rolyn	Polymer in	
	oberen Ber	reich der	SZ	für	Schweißpu	nkte mit	allen	
Materialkombinationen								
Probe			x [mm]		y [mm]	a [mi	a [mm²]	
		i	äußerer		mittlere	berech	nete	
			Ø Stift		Zonendicke	Fläc	he	
PMMA GS/PMMA 6N			6		0,6	3,6	3,6	
PMMA GS/2 %SiO ₂ -pur			6		0,3	1,8	1,8	
PMMA GS/2 %SiO ₂ -g-PMMA			6		0,3	1,8	3	

Der PMMA GS/PMMA 6N Schweißpunkt weist ein größeres Volumen an erweichtem Polymer (Fläche a' = $3,6 \text{ mm}^2$) im oberen Bereich der SZ auf, was durch Pfeile in Abbildung 35b gekennzeichnet ist. Dagegen zeigen die Schweißpunkte PMMA GS/2%SiO₂ pur (Abbildung 35c, $y''' = 0,3 \text{ mm}^2$) und PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA (Abbildung 35d, y''' = 0,3 mm²) beide eine Fläche von etwa 1,8 mm² erweichtem Polymervolumen. Dieser Wert entspricht einer Reduzierung von ca. 50 % erweichtem Polymervolumen im oberen Bereich der SZ, was auf eine verbesserte Wiederbefüllung der restlichen SZ in den Schweißpunkten durch den Werkzeugstift hindeutet. Aktuelle Theorien weisen darauf hin, dass aufgrund der leicht höheren Wärmeleitfähigkeit der Nanokomposite durch die SiO₂-Nanopartikel das Erweichen des Polymers (Verringerung der Viskosität) gefördert wurde; die durch das Werkzeug erzeugte Reibungswärme konnte homogener in der Polymermatrix verteilt werden, was in einer größeren Menge an insgesamt erweichtem Polymer resultierte. Dadurch konnte bei den Materialkombinationen PMMA GS/2%SiO2-pur und PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA eine erhöhte Menge an erweichtem Polymer durch den Werkzeugstift zurück in den inneren Bereich des Schweißpunkts gedrückt werden.



Abbildung 35: a) Beispiel der berechneten Fläche an erweichtem Polymer im oberen Bereich der SZ: wobei y die mittlere Dicke des erweichten Polymers darstellt und x den äußeren Durchmesser des Stifts markiert. Verschiedene mikrostrukturelle Zonen in den Reibpunktschweißungen von: b) PMMA GS/PMMA 6N, c) PMMA GS/2%SiO₂-pur und d) PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA. Die dunkelgraue Zone markiert die SZ, die hellgraue Zone markiert die innere HAZ, wohingegen die Punktlinie die äußere HAZ schematisch darstellt. Der Effekt der Materialvermischung kann durch die Analyse der Anwesenheit einer stark ausgebildeten Schweißnaht an der Grenzfläche zwischen der oberen und der unteren Polymerplatte in der Schweißpunktmitte untersucht werden. Wie in Abbildung 34a (weiße Pfeile) zu erkennen, wurde für den Schweißpunkt PMMA GS/PMMA 6N eine stark ausgeprägte Schweißnaht beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt die Schweißung PMMA GS/2%SiO₂-pur eine glattere Schweißnaht in der Mitte des Schweißpunkts (Abbildung 34b, weiße Pfeile). Für den Schweißpunkt PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA konnte eine weitere Verbesserung und somit eine weit weniger ausgeprägte Schweißnaht beobachtet werden (Abbildung 34c, weiße Pfeile).

Da ein mechanisches Vermischen des Polymers durch die Hülse in der Schweißpunktmitte nicht zu erwarten ist, lässt sich dieser Effekt mit dem bereits in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Ansatz von Lin et al. [98] für das Reibschweißen von PMMA erklären. Durch eine erhöhte Wärmeeinbringung, aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit der SiO2-Nanopartikel, expandieren die aufgeschmolzenen Bereiche in den Polymerplatten, sodass keine nicht aufgeschmolzenen Bereiche mehr vorhanden sind. Durch die Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel und die damit verbundene bessere Verteilung der Partikel in der Polymermatrix, scheint eine weitere Verbesserung der Wärmeübertragung und somit die Ausbildung einer größeren Region an aufgeschmolzenem Polymer zu erfolgen. Darüber hinaus ist es denkbar, dass die Polymerketten auf den SiO2-Nanopartikeln als eine Art Kompatibilisator zwischen den beiden Matrixpolymeren fungieren. Da jedoch die Scherraten in der Schweißpunktmitte geringer ausfallen als in den Regionen in direkter Nähe zu der Werkzeughülse, findet eine wie von Wool und O'Connor [60] beschriebene Vermischung zwischen den Polymeren in diesem Bereich nicht statt. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass in diesem Bereich des Schweißpunkts lediglich eine Benetzung zwischen den beiden Matrixpolymeren erfolgt.

4.3.2.2 Untersuchung von Materialfluss und -vermischung mittels Raman-Spektroskopie

In Abbildung 36 sind schematisch der Materialfluss (weiße Pfeile) und die Vermischung zwischen dem PMMA GS und einem PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposit in einer Reibpunktschweißung dargestellt. Wenn die Werkzeughülse die untere Nanokomposit-Platte erreicht, erweicht die Reibungswärme das Polymer, was zu einer Abnahme der Viskosität führt. Die Nanopartikel werden durch die Rührwirkung der Hülse im fließenden Material verteilt und innerhalb der SZ mit der erweichten Polymermatrix vermischt. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist die Schergeschwindigkeit in Nähe der rotierenden Hülse größer, als in der Mitte der Reibpunktschweißung. Daher ist zu erwarten, dass sich der Materialfluss und somit auch die Vermischung des Polymers in den beiden Bereichen unterscheidet.



Abbildung 36: Schematische Darstellung des Materialflusses (weiße Pfeile) und der –vermischung in einer Reibpunktschweißung; die obere Platte stellt das PMMA GS und die untere Platte das PMMA 6N/2%SiO₂-Nanokomposit dar, wobei die weißen Punkte die SiO₂-Nanopartikel repräsentieren.

Um diesen Ansatz zu belegen und den Materialfluss und die –vermischung des Polymers in den Schweißpunkten zu untersuchen, wurden Raman-Spektroskopie-Messungen an den präparierten Querschnitten durchgeführt. Das Raman-Spektrum von PMMA wurde bereits hinreichend in der Literatur beschrieben [99-101], sodass hier nicht im Einzelnen näher darauf eingegangen wird. Da beide der geschweißten Polymerplatten aus PMMA bestanden (PMMA GS oder PMMA 6N), konnten nur marginale Unterschiede in den Spektren beobachtet werden. Diese Unterschiede reichten jedoch aus, um die beiden PMMA-Chargen klar voneinander zu unterscheiden. Die Raman-Spektren von PMMA GS und PMMA 6N zeigten in der Intensität der Unterschiede Peaks, was die Untersuchung der Polymervermischung durch den Vergleich von geeigneten Signalen ermöglichte. In Abbildung 37 sind die Raman-Spektren von PMMA GS und PMMA 6N dargestellt; deutlich sind hier die unterschiedlichen Intensitäten verschiedener Peaks zu erkennen.



Abbildung 37: Raman-Spektren von PMMA GS und PMMA 6N mit deutlich erkennbaren Unterschieden in der Peak-Intensität. Der schwarze Kasten markiert den für die Auswertung der Raman-Mappings ausgewählten Peak von 270 – 325 cm⁻¹.

Aufgrund der Tatsache, dass der Peak von 270 – 325cm⁻¹ die größten Unterschiede in den Spektren von PMMA GS und PMMA 6N aufwies (siehe Abbildung 37), wurde dieser für die weitere Auswertung verwendet. Da der Peak für ein typisches PMMA- Spektrum nicht detektiert wird [99-101], handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Stabilisatoren, welche den kommerziellen PMMA-Chargen zugesetzt werden.

Raman-Spektroskopie-Mappings wurden für alle drei Materialkombinationen, wie in Kapitel 3.4.3.4 beschrieben, durchgeführt. Hierfür wurden jeweils Bereiche in der Mitte der Schweißpunkte (Abbildung 38) und im unteren Volumen der SZ (Abbildung 39) ausgewählt. Abbildung 38a zeigt als Beispiel einen Überblick über einen gesamten Schweißpunktquerschnitt, wobei der rote Kasten den gemessenen Bereich in der Schweißpunktmitte indiziert. In Abbildung 38b, d und f sind die Lichtmikroskopieaufnahmen (im Durchlichtmodus aufgenommen) der jeweiligen Materialkombination im gemessenen Bereich dargestellt. Abbildung 38c, e und g zeigen jeweils die Ergebnisse der Raman-Mappings für jede Materialkombination, welche über den Peak von 270 – 325 cm⁻¹ ausgewertet wurden.

In der Schweißpunktmitte der Probe PMMA GS/PMMA 6N ist eine gut definierte Grenzlinie zwischen der SZ und der äußeren HAZ zu erkennen (Abbildung 38b und c). Die Raman-Intensität fällt an dieser Grenze stark ab, was auf eine fehlende oder nur extrem beschränkte Polymervermischung in dieser Zone schließen lässt. Die Schnittstellen zwischen SZ und äußerer HAZ von PMMA GS/2%SiO2-pur (Abbildung 38e) und PMMA GS/2% SiO₂-g-PMMA (Abbildung 38g) weisen mit einer scharfen Grenzlinie das gleiche Verhalten auf, welches für den Schweißpunkt PMMA GS/PMMA 6N beobachtet wurde. Dieses Ergebnis wird auch durch die Lichtmikroskopieaufnahmen belegt, siehe Abbildung 38b, d und f. Im Bereich der Schweißpunktmitte konnte somit keine Vermischung der Polymere festgestellt Werkzeugstift während "Sleeve Plunge"-Prozesses werden, da der des zurückgezogen wird und eine Kavität für das aufgeschmolzene Polymer bildet.

Somit konnte für alle Materialkombinationen keine Interdiffusion der Moleküle über die Schnittstelle hinaus detektiert werden. Die Schnittstelle wird in diesem Bereich vermutlich durch sekundäre Kräfte (z.B. van-der-Waals-Kräfte) zusammengehalten, was mit dem Phänomen der Benetzung zwischen erweichtem (SZ) und nicht erweichtem Polymer (HAZ) assoziiert werden kann und zur Ausbildung einer Schweißnaht führt.



Abbildung 38: a) Übersicht über den Querschnitt einer Reibpunktschweißung; der rote Kasten markiert den untersuchten Bereich in der Schweißpunktmitte; b), d) und f) lichtmikroskopische Aufnahmen, sowie c), e) und g) Raman-Mapping-Aufnahmen der untersuchten Bereiche .

Q

Zusätzlich wurde Raman-Mapping durchgeführt, um die Materialvermischung in dem unteren Bereich der SZ zu untersuchen, wo die Werkzeughülse während des Schweißprozesses eintaucht. Abbildung 39a zeigt eine Übersicht über einen Schweißpunktquerschnitt und eine schematische Darstellung der analysierten Zone (markiert mit einem roten Kasten).



Abbildung 39: a) Übersicht über den Querschnitt einer Reibpunktschweißung; der rote Kasten markiert die untersuchte Zone im unteren Bereich der SZ; b), d) und f) lichtmikroskopische Aufnahmen, sowie c), e) und g) Raman-Mapping-Aufnahmen der untersuchten Bereiche.

Der Übergang zwischen der SZ und der äußeren HAZ im Schweißpunkt PMMA GS/PMMA 6N ist in Abbildung 39b und c dargestellt. Für diese Probe kann im untersuchten Bereich ein ähnliches Verhalten wie auch im Bereich der Schweißpunktmitte beobachtet werden. Das PMMA GS kann von dem PMMA 6N durch ein scharfes Abfallen der Intensität klar unterschieden werden. Die Zugabe von SiO2-pur-Nanopartikeln in das PMMA 6N (Probe PMMA GS/2%SiO2-pur, Abbildung 39d und e) führte zu einer verbesserten Durchmischung der Polymere, was durch ein langsameres Abfallen der Raman-Intensität in der Schnittstelle zwischen SZ und äußerer HAZ indiziert ist. Dieses Verhalten weist auf eine partielle Interdiffusion der Polymerketten hin. Werden dem PMMA 6N die funktionalisierten SiO₂-Nanopartikel hinzugefügt (Probe PMMA GS/2% SiO₂-g-PMMA, Abbildung 39f unf g), kann eine weitere Verbesserung der Polymervermischung beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch eine verbesserte, zufällige Anordnung der Polymerketten des PMMA GS und des PMMA 6N Nanokomposits im Bereich der unteren SZ begründet werden. Die in der lichtmikroskopischen Aufnahme zu beobachtenden Artefakte sind Uberlagerungen, welche in tieferen Regionen der Probe lokalisiert sind und durch den verwendeten Durchlichtmodus des Mikroskops erscheinen.

Aus den in diesem Unterkapitel vorgestellten Ergebnissen kann man schließen, dass die SiO₂-pur-Nanopartikel im unteren Bereich der SZ, in dem höhere Scherraten wirken, zu einer verbesserten Vermischung der beiden Polymerplatten führten. Im Vergleich dazu, führt die Verwendung von SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikeln zu einer weiteren Verbesserung der Polymervermischung während des Reibpunktschweißens. Dieses Verhalten kann auf eine überlegene Kompabilität der SiO₂-*g*-PMMA-Nanopartikel mit den Polymerketten des PMMA GS und des PMMA 6N zurückgeführt werden.

4.3.3 Untersuchung des Einflusses von SiO₂-Nanopartikeln und deren Funktionalisierung auf die mechanischen Eigenschaften des Schweißpunkts

Mit den in Kapitel 4.3.1 als optimal vorgestellten Schweißkonditionen, wurden für jede Materialkombination Einzel-Überlappungschweißungen für eine mechanische Charakterisierung mittels Scherzugversuch hergestellt. In Abbildung 40a sind die Ergebnisse der erreichten Scherfestigkeit für alle drei Materialkombinationen aufgezeigt und werden mit den Daten von anderen, aktuell in der Industrie verwendeten Schweißtechniken für PMMA verglichen.

Für die Schweißpunkte von PMMA GS/PMMA 6N konnte eine durchschnittliche Scherzugfestigkeit von 4,10 ± 0,33 MPa erreicht werden. Im Vergleich dazu wiesen die Scherzugproben von PMMA GS/2% SiO₂–pur mit 3,90 ± 0,50 MPa eine um 7,3 % reduzierte Scherfestigkeit auf. Die Proben der Schweißpunkte PMMA GS/2% SiO₂-*g*-PMMA präsentierten mit einer Scherzugfestigkeit von 3,20 ± 0,05 MPa eine weitere Reduzierung von 22 % gegenüber denen von PMMA GS/PMMA 6N.

Bei Betrachtung der Auslenkung der Überlappungsschweißungen bei Höchstlast (siehe Abbildung 40b), kann ein ähnlicher Trend wie bei der Scherzugfestigkeit beobachtet werden. Im Vergleich zu den Punktschweißungen PMMA GS/PMMA 6N (0,43 \pm 0,05 mm) wurde eine Reduzierung der durchschnittlichen Auslenkung von etwa 2 % für PMMA GS/2 % SiO₂-pur (0,42 \pm 0,06 mm) und von etwa 21 % für PMMA GS/2 % SiO₂-pur (0,42 \pm 0,06 mm) und von etwa 21 % für PMMA GS/2 % SiO₂-pMMA (0,34 \pm 0,05 mm) detektiert. Diese Ergebnisse stützen die Beobachtungen und Schlussfolgerungen, welche in Kapitel 4.2.3 hinsichtlich der Zugversuche an den Basismaterialien und den Nanokompositen diskutiert wurden.

Oliveira *et al.* [57] berichteten, dass Reibpunktschweißungen von zwei 3 mm dicken PMMA GS-Platten eine durchschnittliche Scherfestigkeit von 9,5 MPa erreichten. Die Unterschiede zwischen diesen Ergebnissen und denen in der vorliegenden Arbeit erhaltenen, lassen sich durch die dickeren PMMA GS-Platten erklären (in dieser Arbeit wurden von allen Materialien Platten mit einer Dicke von 2 mm verwendet).



Abbildung 40: a) Scherzugfestigkeit der Reibpunktschweißungen von PMMA und PMMA/SiO₂-Nanokompositen verglichen mit anderen verfügbaren PMMA-Schweißtechniken, b) Auslenkung der Reibpunktschweißproben bei Höchstlast

Es ist bekannt, dass während des Scherzugversuchs von Einzel-Überlappungsschweißungen aufgrund der Geometrie sogenannte sekundäre Biegespannungen (auch als "out-of-plane stresses" bezeichnet) auftreten [102]. Die dickeren Platten aus PMMA GS resultieren in einer besseren Spannungsverteilung und reduzierten sekundären Biegespannungen in Reibpunktschweißungen und somit einer höheren Scherzugfestigkeit. Darüber hinaus bewirkt der Unterschied von

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

103

R

16 % in der Zugfestigkeit von PMMA GS (etwa 80 MPa) und PMMA 6N (67,2 MPa) ebenfalls höhere sekundäre Biegespannungen, was – im Vergleich zu den PMMA GS Proben von Oliveira *et al.* [57] - zu geringeren Scherzugfestigkeiten von den in dieser Arbeit vorgestellten Materialkombinationen führt.

Im qualitativen Vergleich zum Mikrowellenschweißen von PMMA, womit eine maximale Scherzugfestigkeit von 6,8 MPa aufgezeigt wurde [103], weisen die Reibpunktschweißungen von PMMA GS mit PMMA 6N oder dessen SiO₂-Nanokompositen eine geringere Scherzugfestigkeit auf. Qualitativ verglichen mit PMMA-Scherzugproben, welche mit thermischem Fügen (maximale Scherzugfestigkeit von 2,35 MPa) [104] oder Ultraschallschweißen (durchschnittliche Scherzugfestigkeit von 1,1 MPa) [105] hergestellt wurden, zeigen die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit eine vergleichbare oder höhere Scherzugfestigkeit. Diese Ergebnisse demonstrieren das große Potential von reibpunktgeschweißten Nanokompositen und somit möglicher Anwendungen für industrielle Bauteile.



Abbildung 41:Einzel-Überlappungsproben nach dem Scherzugversuch von a)PMMA GS/PMMA 6N, b) PMMA GS/2%SiO2-pur und c) PMMAGS/2%SiO2-g-PMMA mit Versagen im PMMA 6N Basismaterial.

Abbildung 41 zeigt die im Scherzugversuch getesteten Prüfkörper von PMMA GS/PMMA 6N, PMMA GS/2%SiO₂-pur und PMMA GS/2%SiO₂-*g*-PMMA. Wie in Kapitel 2.4.1.4 dargestellt, gibt es vier mögliche Versagensfälle einer Reibpunktschweißung von thermoplastischen Polymeren. Alle drei Materialkombinationen weisen mit dem finalen Bruch einer Polymerplatte den

gleichen Versagensfall auf. Zu beobachten war hier, dass in allen Fällen die PMMA 6N- bzw. die PMMA 6N/SiO₂-Nanokomposit-Platte versagt hatte. Dies kann durch die geringeren mechanischen Eigenschaften von PMMA 6N und dessen Nanokomposite im Vergleich zu dem PMMA GS erklärt werden. Nach dem heutigen Wissensstand entsteht ein Riss an der Grenzfläche zwischen dem geschweißten Bereich und dem Basismaterial und verläuft dann durch das schwächere Material, bis es letztendlich zum finalen Versagen kommt. Alle in diesem Kapitel untersuchten Scherzugproben zeigten ein Versagen im Basismaterial auf, was bedeutet, dass eine erfolgreiche Herstellung von stabilen Reibpunktschweißungen erfolgte.

4.4 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel wurde zum ersten Mal die Durchführbarkeit des Reibpunktschweißens von PMMS GS mit PMMA 6N/SiO2-Nanokompositen erfolgreich aufgezeigt. Hierfür wurden zum einen Nanokomposite mit 2 % SiO₂-pur-Nanopartikeln, als auch zum anderen solche mit 2 %SiO₂-g-PMMA hergestellt. Die Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA-Ketten erfolgte mittels ATRP. Eine erfolgreiche Funktionalisierung konnte durch TGA-, DSC- und GPC-Messungen belegt werden. Es konnte eine Brominitiatordichte von 0,587 mmol/g und ein Masseanteil von 82 % an PMMA-Ketten auf den SiO₂-Nanopartikeln nachgewiesen werden. Die Einarbeitung der SiO₂-Nanopartikel in die PMMA 6N Matrix erfolgte durch Lösungsmischen und anschließendes Extrudieren der getrockneten Nanokomposite. TEM-Untersuchungen der Nanokomposite vor und nach der Extrusion zeigten zum einen eine bessere Dispergierung der SiO₂-g-PMMA-Nanopartikel, als auch eine weitere Verbesserung der Verteilung nach der Extrusion. Rheologische Messungen an PMMA 6N/SiO₂-Nanokompositen zeigten den Einfluss der SiO₂-Nanopartikel in einem Plateau von G' im Frequenzbereich von 0,01 bis 0,03 rad/s im Gegensatz zu dem reinen Matrixpolymer PMMA 6N, was den Trend zu R

einem feststoffähnlichen Verhalten der Nanokomposite indiziert. Da sich die komplexe Viskosität sowohl für das PMMA 6N und dessen Nanokomposite, als auch für das PMMA GS bei einer Kreisfrequenz von 100 rad/s nur unbedeutend unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass dies keine signifikanten Auswirkungen auf den Reibpunktschweißprozess hat. Die Zugfestigkeit von dem PMMA 6N/2%SiO₂-pur Nanokomposit und dem PMMA 6N wies, mit 67,8 ± 1.9 MPa und 67,2 ± 4.6 MPa, ähnliche Werte auf. Dahingegen führte die Einarbeitung von 2 % SiO₂-*g*-PMMA (57,7 ± 6,1 MPa) zu einer Abnahme der Zugfestigkeit von etwa 14 %. Für die Duktilität, welche durch Untersuchung der Auslenkung der Proben bei Höchstlast analysiert wurde, konnte der gleiche Trend beobachtet werden.

Das PMMA GS und die PMMA 6N/SiO2-Nanokomposite wurden anschließend mit dem Reibpunktschweißprozess im "sleeve-plunge"-Verfahren verschweißt. Zudem wurden Referenzschweißungen mit PMMA GS und PMMA 6N hergestellt. Zunächst wurde der Einfluss von verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten (1000, 2000 und 3000 rpm) des Werkzeugs auf die Mikrostruktur des Querschnitts eines 6N/2%SiO2-pur Schweißpunkts PMMA GS PMMA von und mittels Lichtmikroskopie untersucht. Eine Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm resultierte in einer defekt-freien Mikrostruktur des Schweißpunkts, wohingegen eine reduzierte (1000 rpm) und eine überhöhte (3000rpm) Wärmeeinbringung zu Volumendefekten und stark ausgeprägten Schweißnähten führte. Daraufhin wurden Reibpunktschweißungen von PMMA GS und PMMA 6N und PMMA 6N/2%SiO₂-g-PMMA-Nanokomposit mit einer optimierten Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm hergestellt und die Schweißpunkte aller drei Materialkombinationen miteinander verglichen. Alle Schweißpunkte, die mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm hergestellt wurden, wiesen eine defekt-freie Mikrostruktur auf. Im Vergleich zu der Schweißung von PMMA GS/PMMA 6N konnte eine bessere Erweichung des Polymers bei dem PMMA GS/2%SiO2-pur Schweißpunkt, aufgrund der höheren Leitfähigkeit der 2 % SiO2-Nanopartikel, beobachtet werden. Die durch das Schweißwerkzeug generierte Reibungswärme konnte homogener in den PMMA-Platten verteilt werden, was zu einer besseren Erweichung des Polymers, und somit einer weniger stark ausgeprägten Schweißnaht, führte. Eine weitere Verbesserung konnte durch die Funktionalisierung der SiO2-Nanopartikel erreicht werden: die bessere Verteilung der Partikel führte zu einer weiteren Erhöhung der Wärmeverteilung, zudem wirkten die PMMA-Ketten wie eine Art Kompatibilisator zwischen den beiden Matrix-Polymeren. Raman-Mappings von ausgewählten Querschnitte der drei Materialkombinationen wurden Bereichen der zur Untersuchung des Materialflusses und der -vermischung aufgenommen. Durch geringe Unterschiede in den Spektren konnten die beiden PMMA-Chargen (PMMA GS und PMMA 6N) differenziert werden. Alle drei Materialkombinationen wiesen keine Vermischung der beiden PMMA-Chargen in der Mitte des Schweißpunkts auf. Dieses Verhalten wurde für den PMMA GS/PMMA 6N-Schweißpunkt auch in dem unteren Bereich der SZ detektiert. Dahingegen zeigte der PMMA GS/2%SiO2-pur-Schweißpunkt eine leichte Vermischung der Polymere in diesem Bereich. Für den unteren Bereich der SZ des Schweißpunkts PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA konnte eine starke Vermischung der Polymere beobachtet werden, was die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die Ergebnisse der Scherzugversuche von Einzel-Überlappungsschweißungen spiegeln die Ergebnisse der Zugversuche an den Basismaterialien wider. Die Scherzugfestigkeit von den PMMA GS/PMMA 6N und den PMMA GS/2%SiO2-pur-Schweißpunkten wies mit $4,10 \pm 0,33$ MPa und $3,90 \pm 0,50$ MPa ähnliche Werte auf. Dahingegen präsentierten die Schweißpunkte des PMMA GS/2%SiO₂-g-PMMA ($3,20 \pm 0,05$ MPa) eine Abnahme der Zugfestigkeit von etwa 22 %. Die Auslenkung der Proben bei Höchstlast zeigte erneut denselben Trend wie die Scherzugfestigkeit auf. Alle getesteten 2 Materialkombinationen versagten nach Versagensart (Brechen eines Schweißpartners) im PMMA 6N Basismaterial. Dies bedeutet, dass eine erfolgreiche Herstellung von stabilen Schweißungen erfolgte. Im Vergleich zu aktuellen Ergebnissen von PMMA-Schweißungen, hergestellt mit thermischem Fügen oder

R

Ultraschallschweißen, konnten die hier vorgestellten Reibpunktschweißungen ein vergleichbares oder besseres mechanisches Verhalten aufzeigen.

4.5 Anwendungspotential

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse bestätigen einen potentiellen Einsatz von SiO₂/PMMA-Nanokompositen, welche mittels Reibpunktschweißen mit kommerziellen Thermoplasten verbunden wurden, für industrielle Anwendungen. Die Materialkombination, sowie die ATRP-Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel mit PMMA-Ketten zeigte in vorangegangenen Studien ein bis zu 85 % verbessertes Verschleißvolumen im Vergleich zum reinen PMMA 6N [5]. Diese Eigenschaften des Nanokomposits in Kombination mit den guten mechanischen Ergebnissen der Schweißverbindungen, welche im Vergleich zu anderen für PMMA verwendeten Schweißverfahren ein vergleichbares oder besseres Verhalten aufzeigten, kann für vielfältige Leichtbaumöglichkeiten genutzt werden. So könnte beispielsweise ein Scheinwerferglas mit erhöhter Abriebfestigkeit, und somit einem längeren Lebenszyklus, aus dem SiO₂-Nanokomposit hergestellt werden. Durch den Prozess des Reibpunktschweißens kann eine widerstandsfähige Verbindung von dem abriebfesten Scheinwerferglas mit dem Scheinwerfergehäuse aus kommerziellen Thermoplasten ermöglicht werden, sodass zum einen durch die Materialsubstitution eine verbesserte Materialeigenschaft und anderen durch das zum Reibpunktschweißen eine günstige, stabile und leichte Verbindung realisiert werden kann.

5 Ergebnisse der PC/MWCNT-Nanokomposite

5.1 Charakterisierung der funktionalisierten MWCNT

Für die Funktionalisierung der MWCNT wurde zunächst das Pyren-POSS synthetisiert (siehe dazu auch Kapitel 3.2.2). Um eine erfolgreiche Synthese aufzuzeigen, wurde das hergestellte Pyren-POSS mittels ATR-FT-IR untersucht. Nach der anschließenden Funktionalisierung der MWCNT wurden diese mit FT-IR und TGA-Messungen analysiert und die Ergebnisse mit denen von reinen MWCNT verglichen.

5.1.1 Untersuchung der erfolgreichen Synthese von Pyren-POSS mittels ATR-FT-IR

Zunächst wurde das Pyren-POSS wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben synthetisiert. Die erfolgreiche Synthese wurde mit ATR-FT-IR-Messungen (siehe Kapitel 3.4.1.2) untersucht und jeweils Spektren von Pyrenbuttersäure, APiB-POSS und Pyren-POSS aufgenommen (Abbildung 42). Das Spektrum der Pyrenbuttersäure weist bei 1686 cm⁻¹ eine typische C=O-Streckschwingung, sowie eine OH-Streckschwingung bei 3039 cm⁻¹ auf. Im Spektrum des APiB-POSS ist deutlich die charakteristische Si-O-Si-Gerüstschwingung bei 1085 cm⁻¹ sowie im Bereich um 2900 cm⁻¹ ein breites Band zu erkennen, welches mit den CH2-Gruppen assoziiert werden kann [106]. Für das synthetisierten Pyren-POSS Spektrum des kann eine Verschiebung des Carbonylpeaks zu 1653 cm⁻¹ beobachtet werden, was eine erfolgreiche

Amidbildungsreaktion indiziert. Dies wird auch durch das Auftreten einer für Amidgruppen charakteristischen NH-Deformationsschwingung bei 1520 cm⁻¹ belegt. Des Weiteren wird eine vollständige Umwandlung der Carbonsäuregruppen in Amidgruppen durch das Verschwinden des OH-Peaks, welcher für die Pyrenbuttersäure detektiert wurde, aufgezeigt. Das Spektrum des Pyren-POSS weist zudem, ebenso wie das Spektrum des APiB-POSS, das breite CH₂-Band im Bereich um 2900 cm⁻¹ sowie den Si-O-Si-Peak bei 1086 cm⁻¹ auf. Somit kann eine erfolgreiche Synthese von Pyren-POSS dokumentiert werden.



Abbildung 42: ATR-FT-IR-Spektren von Pyrenbuttersäure, APiB-POSS und Pyren-POSS zur Darstellung einer erfolgreichen Synthese von Pyren-POSS.

Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5.1.2 Untersuchung der erfolgreichen Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS mittels FT-IR

Um eine erfolgreiche Funktionalisierung der MWCNT mit dem synthetisierten Pyren-POSS aufzuzeigen, wurden die reinen und die funktionalisierten MWCNT mittels FT-IR untersucht (siehe dazu Kapitel 3.4.1.2). In Abbildung 43 sind die aufgenommenen Spektren dargestellt. Für die reinen MWCNT wurden Peaks bei 1640 cm-1 und 1540 cm-1 detektiert, welche auf die C=C-Streckschwingung der zurückzuführen sind [107]. Für **Pyren-POSS** aromatischen Ringe die funktionalisierten MWCNT kann das Auftauchen des Si-O-Si-Peaks bei 1095 cm-1 beobachtet werden. Zudem weist das Spektrum ebenfalls ein breites CH2-Band um 2900 cm⁻¹ auf, welches auch für das Pyren-POSS zu erkennen war. Eine erfolgreiche Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS kann somit aufgezeigt werden.



Abbildung 43: FT-IR-Spektren von Pyren-POSS, reinen MWCNT und Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT
5.1.3 Untersuchung der Masse und der Zersetzungstemperatur der Pyren-POSS-Funktionalisierung mittels TGA

In Abbildung 44 sind die TGA-Kurven der untersuchten MWCNT vor und nach der Pyren-POSS-Funktionalisierung aufgeführt, um die Effizienz der Funktionalisierung zu untersuchen. Die reinen MWCNT zeigen einen Masseverlust von ~2 % im Temperaturbereich von 30 – 600 °C, womit sie als thermisch stabil angesehen werden können.



Abbildung 44: TGA-Kurven von MWCNT vor und nach der Funktionalisierung mit Pyren-POSS

Für die Pyren-POSS-MWCNT kann ein Masseverlust von ~14 % beobachtet werden, was sich mit vorangegangenen Studien deckt [6]. Abzüglich des Masseverlusts von 2 % der reinen MWCNT konnte demnach eine erfolgreiche Funktionalisierung mit einem Masseanteil von 12 % Pyren-POSS auf den MWCNT belegt werden. Die Kurve der Pyren-POSS-MWCNT weist einen Beginn des Abbaus bei einer Temperatur von ~ 200 °C auf und anhand der DTG-Kurve ließ sich ein Zersetzungsmaximum bei 400 °C erkennen. Im Temperaturbereich von 200 – 375 °C erfolgt lediglich ein Masseverlust von ~ 3 %, wodurch die Temperaturstabilität der Funktionalisierung auch während des Extrusionsprozesses von etwa 5 min gewährleistet ist.

5.2 Charakterisierung der hergestellten PC/MWCNT Nanokomposite

Mit den in Kapitel 5.1 funktionalisierten MWCNT und dem PC 2608 wurden Nanokomposite mit jeweils 1 % und 3 % Füllstoffgehalt (bezogen auf die reine Masse MWCNT) hergestellt. Zum Vergleich wurden PC/MWCNT-Nanokomposite mit reinen MWCNT produziert, welche ebenfalls einen Füllstoffgehalt von jeweils 1 % bzw. 3 % in Bezug auf die reine MWCNT-Masse aufwiesen. Zur Vereinfachung der Probenbezeichnung werden die PC/MWCNT-Nanokomposite mit 1 % und 3 % Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT nachfolgend als PC/1%PyP-MWCNT und PC/3%PyP-MWCNT bezeichnet. Die Nanokomposite mit reinen MWCNT werden dementsprechend als PC/1%MWCNT und PC/3%MWCNT angegeben. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Charakterisierungen an den Materialien dargestellt und der Einfluss der MWCNT sowie der Funktionalisierung auf die Materialeigenschaften näher betrachtet.

5.2.1 Morphologische Untersuchung der PC/MWCNT-Nanokomposite mittels TEM

Der Einfluss der MWCNT und deren Funktionalisierung auf die morphologischen Eigenschaften der Nanokomposite wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht. Die in Abbildung 45a-d erkennbaren Riefen in den TEM-Aufnahmen sind Schnittartefakte, welche aufgrund der harten MWCNT entstehen, die das Diamantmesser beschädigen. Durch eine Bearbeitung der Aufnahmen mittels geeigneter Software und Anwendung einer Fast-Fourier-Transformation können R

diese Schnittartefakte zwar entfernt werden, jedoch können dadurch ebenfalls teilweise Informationen der Proben verloren gehen. In diesem Fall wurden die Schnittriefen akzeptiert, da die Verteilung der MWCNT besser in den nicht modifizierten TEM-Aufnahmen zu erkennen war. Wie in Abbildung 45a zu erkennen, weist das PC/1%MWCNT eine relativ gleichmäßige Verteilung der MWCNT in der PC-Matrix auf. Kleinere, dicht gepackte Agglomerate konnten in diesem Nanokomposit vereinzelt beobachtet werden (siehe weiße Pfeile). Im Vergleich dazu wurde für das Nanokomposit PC/1%PyP-MWCNT eine verstärkte Clusterbildung der MWCNT, und somit eine weniger gute Verteilung, detektiert (siehe Markierungen in Abbildung 45b). Jedoch war zu erkennen, dass die Cluster weniger dicht gepackt vorlagen und keine kompakten Agglomerate vorlagen. Eine Erhöhung des Füllstoffgehalts führte im Fall der reinen MWCNT zu einer leicht erhöhten Clusterbildung über die gesamte Probenfläche, wie in Abbildung 45c für PC/3%MWCNT markiert.

Bei einem Füllstoffgehalt von 3 % konnte für das PC/3%PyP-MWCNT-Nanokomposit mit den funktionalisierten MWCNT zwar ebenfalls eine vermehrte Ausbildung von Clustern, im Vergleich zu dem PC/1%PyP-MWCNT-Nanokomposit, beobachtet werden, jedoch wies diese Probe eine bessere Verteilung der MWCNT über die Probenfläche auf (siehe Markierungen in Abbildung 45d). Die in PC/3%PyP-MWCNT detektierten Cluster zeigten, verglichen mit denen in der Probe PC/3%MWCNT, erneut ein weniger dicht gepacktes Erscheinungsbild. Die Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS führte dazu, dass sich die MWCNT auf Abstand halten konnten und somit weniger dicht gepackte Cluster detektiert wurden. Das Ausbilden von Clustern konnte durch die Funktionalisierung jedoch nicht gänzlich verhindert werden.



Abbildung 45: TEM-Aufnahmen der hergestellten Nanokomposite: a) PC/1%MWCNT, b) PC/1%PyP-MWCNT, c) PC/3%MWCNT und d) PC/3%PyP-MWCNT

5.2.2 Rheologische Untersuchung der PC/MWCNT Nanokomposite

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen (siehe dazu Kapitel 3.4.2.2) an PC und den PC/MWCNT-Nanokompositen sind in Abbildung 46 aufgeführt. Der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' steigen für das reine PC mit zunehmender Kreisfrequenz ω an, siehe Abbildung 46a und b. Die Einbringung von

MWCNT resultiert in einem Anstieg von *G*['] und *G*^{''} für alle Nanokomposite, wobei die jeweiligen Kurven mit steigendem Füllstoffgehalt anstiegen. Zudem ist zu erkennen, dass der Einfluss der Kreisfrequenz auf *G*['] und *G*^{''} mit zunehmendem Füllstoffgehalt kleiner wurde. Interaktionen zwischen den MWCNT führen bei einem ausreichenden Füllstoffgehalt zu der Ausbildung eines Plateaus bei niedrigen Frequenzen. Pötschke *et al.* [108] berichteten von der Ausbildung des Plateaus ab einem Füllstoffgehalt von 0,5 % und 5 % MWCNT in PC bei einer Temperatur von jeweils 280 °C und 170 °C. Aufgrund dessen wurde erwartet, dass die Ausbildung eines MWCNT-induzierten Plateaus bei einer Temperatur von 250 °C ab einem Füllstoffgehalt > 0,5 % zu beobachten ist.



Abbildung 46: Ergebnisse der rheologischen Messungen an PC und den PC/MWCNT-Nanokompositen bei einer Temperatur von 250 °C im Frequenzbereich von 100 – 0,01 rad/s.

Wie in Abbildung 46a zu sehen, wurde diese Annahme bestätigt und ein Plateau für G' für alle PC/MWCNT-Nanokomposite in dieser Arbeit in einem Frequenzbereich von 0,01 - 1 rad/s detektiert. Bei Betrachtung der komplexen Viskosität (siehe Abbildung 46c) konnte für alle Nanokomposite zudem ein feststoffähnliches Verhalten detektiert werden [90]. Dahingegen zeigte das reine PC ein typisch Newtonsches Verhalten, d.h. ein Plateau über den gemessenen Frequenzbereich, auf. Für alle Materialien ist weiterhin zu erkennen, dass sich die komplexe Viskosität für höhere Frequenzen immer stärker annähert. Hervorzuheben ist bei den Ergebnissen der rheologischen Messungen, dass die Kurven der PyP-MWCNT-Nanokomposite jeweils geringere Werte aufzeigten, als die der Nanokomposite mit reinen MWCNT, was sich besonders bei der Betrachtung von G' im Frequenzbereich von 0,01 - 0,1 rad/s beobachten ließ und den Rückschluss zulässt, dass die Pyren-POSS-Funktionalisierung als ein Weichmacher fungiert.

5.2.3 Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit der PC/MWCNT Nanokomposite

Die Wärmeleitfähigkeit der PC/MWCNT-Nanokomposite wurde wie in Kapitel 3.4.2.4 beschrieben ermittelt. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Messungen aufgeführt. Die Referenzplatte bestand bei allen Messungen aus PC 2608 mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,2000 W/(m*K) [74]. Da für MWCNT eine Wärmeleitfähigkeit von bis zu 3000 W/(m*K) berichtet wird [33], wurde ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit Einbringung der MWCNT in das PC 2608 erwartet.

Für das PC/1%MWCNT konnte mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,2082 W/(m*K) ein leichter Anstieg im Vergleich zum PC 2608 ermittelt werden. Für das Nanokomposit, welches 1 %-Pyren-POSS-funktionalisierte MWCNT beinhaltete, wurde jedoch mit einem Wert von 0,2001 W/(m*K) keine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit beobachtet. Verglichen dazu hatte die Einbringung von 3 % MWCNT eine weitere Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, auf einen Wert von 0,2450 W/(m*K), zur Folge. Das PC/3%PyP-MWCNT-Nanokomposit zeigte mit R

0,2370 W/(m*K) ebenfalls einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit, im Vergleich zu PC/1%PyP-MWCNT. Zu bemerken ist, dass eine Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS in beiden Nanokompositen zu einer geringeren Wärmeleitfähigkeit führte, als im Fall der unfunktionalisierten MWCNT. Aufgrund der, mittels TEM bestätigten leicht verbesserten Verteilung der MWCNT durch die Pyren-POSS-Funktionalisierung, haben die MWCNT weniger Berührungspunkte untereinander und das Pyren-POSS wirkt somit als eine Art Isolator zwischen den einzelnen MWCNT [6].

Proben-Platte	T _{oben} [°C]	T _{mitte} [°C]	T _{unten} [°C]	Ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Proben-Platte [W/(m*K)]
PC/1%MWCNT	56,0	42,8	29,2	0,2082
PC/1%PyP-MWCNT	57,3	44,0	30,7	0,2001
PC/3%MWCNT	56,0	44,2	29,8	0,2450
PC/3%PyP-MWCNT	55,6	43,4	28,9	0,2370

Tabelle 16: Ermittelte Wärmeleitfähigkeiten für PC/MWCNT-Nanokomposite

5.2.4 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der PC/MWCNT Nanokomposite

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der PC/MWCNT-Nanokomposite erfolgte wie in Kapitel 3.4.2.5 beschrieben mit der Vier-Punkt-Methode. Vorangegangene Studien zeigten, dass die Perkolationsschwelle von MWCNT in PC/MWCNT-Nanokompositen zwischen einem Füllstoffgehalt von 1 - 1,5 % liegt und die elektrische Leitfähigkeit in diesem Bereich über mehr als 7 Dekaden ansteigt [109, 110]. In Tabelle 17 sind die nach Gleichung (Gl. 8) ermittelten Werte der elektrischen Leitfähigkeit für PC und die PC/MWCNT-Nanokomposite bei einer Frequenz von 1 Hz aufgeführt.

1		
Proben-Platte	Gemessener elektrischer Widerstand der Proben-Platte [Ω]	Ermittelte elektrische Leitfähigkeit der Proben-Platte [S/cm]
PC	_	_
PC/1%MWCNT	5,2295*10 ⁹	7,649*10 ⁻¹⁰
PC/1%PyP-MWCNT	_	_
PC/3%MWCNT	2,5531*10 ²	1,569*10 ⁻²
PC/3%PyP-MWCNT	4,8127*10 ⁹	8,311*10 ⁻¹⁰

Tabelle 17:Gemessener elektrischer Widerstand und daraus ermittelte elektrische
Leitfähigkeit für PC und PC/MWCNT-Nanokomposite bei einer
Frequenz von 1 Hz

– = nicht messbar/ ermittelbar

Für die Probe aus reinem PC und die Probe PC/1%PyP-MWCNT konnte kein elektrischer Widerstand gemessen werden, da dieser so hoch ausfiel, dass die Aufzeichnungsgrenzen des Geräts erreicht wurden. Die Probe aus PC/1%MWCNT zeigte mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 7,649*10-10 S/cm, dass die Perkolationsschwelle hier noch nicht erreicht wurde, was zu erwarten war. Im Vergleich dazu wurde für PC/3%MWCNT ein Wert von 1,569*10⁻² S/cm ermittelt, was bedeutet, dass für diese Probe die Perkolationsschwelle überschritten und eine gute Leitfähigkeit gemessen werden konnte. Hervorzuheben ist hier, dass die Probe PC/3%PyP-MWCNT mit lediglich 8,311*10⁻¹⁰ S/cm einen Wert ähnlich dem der Probe PC/1%MWCNT aufweist. Obwohl der Füllstoffgehalt von PC/3%PyP-MWCNT theoretisch über der Perkolationsschwelle liegt, wurde eine elektrische Leitfähigkeit gemessen, welche vielmehr für einen Füllstoffgehalt < 1,5 % erwartet wurde. Wie bereits in den vorhergegangenen Kapiteln diskutiert, zeigen die mit Pyren-POSS funktionalisierten MWCNT eine bessere Verteilung in der Polymermatrix auf und die Funktionalisierung scheint wie ein Isolator zwischen den einzelnen MWCNT zu wirken. Infolge dessen und aufgrund des geringen Füllstoffgehalts konnte für die Probe PC/1%PyP-MWCNT keine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden.

R

5.2.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der PC/MWCNT-Nanokomposite mittels Zugversuch

Die PC/MWCNT-Nanokomposite wurden hinsichtlich ihrer Zugeigenschaften nach Kapitel 3.4.2.3 mit dem Zugversuch geprüft. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Auslenkung der Proben bei Höchstlast sowie des E-Moduls der Materialien näher betrachtet (siehe Abbildung 47), da diese für die Diskussion der Ergebnisse der Scherzugfestigkeit der mit AA6082 gefügten Proben (Kapitel 5.3.3) von Bedeutung sind.

Der E-Modul von PC, sowie das der PC/MWCNT-Nanokomposite sind in Abbildung 47a dargestellt. Für das reine PC wurde ein E-Modul von 2420 \pm 125 MPa erreicht. Die Nanokomposite PC/1%MWCNT und PC/1%PyP-MWCNT wiesen mit 2380 \pm 44 MPa und 2430 \pm 50 MPa vergleichbare Werte für den E-Modul auf. Eine Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 3 % resultierte in einer leichten Erhöhung des E-Moduls sowohl für das PC/3%MWCNT-Nanokomposit (2530 \pm 45 MPa) als auch für das PC/3%PyP-MWCNT-Nanokomposit (2530 \pm 99 MPa).

Tendenziell konnte beobachtet werden, dass ein Füllstoffgehalt von 3 % MWCNT zu einem Anstieg des E-Moduls führte, wohingegen ein Füllstoffgehalt von 1 % MWCNT keine Verbesserung, verglichen mit dem reinen PC, zur Folge hatte. Eine homogene Verteilung der MWCNT innerhalb eines Nanokomposits ist maßgeblich, um bereits bei geringen Füllstoffgehalten zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu führen [111]. Wie in Kapitel 5.2.1 dargestellt, konnte für die Nanokomposite mit einem Füllstoffgehalt von 1 % MWCNT die Ausbildung von Clustern beobachtet werden, welche zusammen mit dem geringen Füllstoffgehalt dazu führte, dass die guten mechanischen Eigenschaften der MWCNT nicht optimal für die Nanokomposite ausgenutzt werden konnten.



Abbildung 47: Ergebnisse des Zugversuchs für PC, sowie der PC/MWCNT-Nanokomposite: a) E-Modul und b) Auslenkung der Proben bei Höchstlast

Die Auslenkung der Proben bei Höchstlast zeigt deutlich, dass das Einbringen von MWCNT in das PC zu einer Versprödung des Materials führt (siehe Abbildung 47b). Während das reine PC eine Auslenkung der Probe von 1,9 \pm 0,43 mm aufzeigt, konnte für die Nanokomposite nur eine um durchschnittlich 60 % reduzierte Auslenkung beobachtet werden. Das PC/1%MWCNT-Nanokomposit wies einen Wert von 0,59 \pm 0,09 mm auf, wohingegen die Proben von PC/1%PyP-MWCNT einen

121

R

Wert von 0,64 \pm 0,15 mm erreichten. Durch eine Erhöhung des Füllstoffgehalts auf 3 % MWCNT zeigt sich mit einer Auslenkung von 0,40 \pm 0,03 mm eine weitere Versprödung des Materials (PC/3%MWCNT). Für das Nanokomposit mit den funktionalisierten MWCNT (PC/3%PyP-MWCNT) ist jedoch zu erkennen, dass die Auslenkung der Probe mit 0,61 \pm 0,21 mm bei einem Wert entsprechend der Ergebnisse der Nanokomposite PC/1%MWCNT und PC/1%-PyP-MWCNT liegt. Durch die Pyren-POSS-Funktionalisierung kann demnach eine Verbesserung der Duktilität aufgewiesen werden. Wie sich schon bei der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften (siehe Kapitel 5.2.2) zeigte, wirkt das Pyren-POSS als eine Art Weichmacher, wodurch die Nanokomposite mit den funktionalisierten MWCNT, im Vergleich zu den Nanokompositen mit den reinen MWCNT, ein duktileres Verhalten an den Tag legen.

5.3 Reibpunktfügen der PC/MWCNT Nanokomposite mit AA6082

Das AA6082 und das PC bzw. die PC/MWCNT-Nanokomposite wurden unter den in Kapitel 3.3.2 aufgeführten Versuchsbedingungen 1 - 3 reibpunktgefügt. Es wurden sowohl verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, als auch unterschiedliche Fügezeiten für ausgewählte Materialkombinationen erprobt und nach genauerer Analyse die optimale Versuchsbedingung ausgewählt. Mit dieser wurden von allen Materialkombinationen Proben gefügt. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen näher vorgestellt. Um die Probenbezeichnung zu vereinfachen, wurden die in Tabelle 18 aufgeführten Bezeichnungen für die gefügten Materialkombinationen verwendet.

Fügepartner	Polymer/ Nanokomposit	Gefügte Probe
AA6082	PC	AA6082/PC
AA6082	PC/1%PyP-MWCNT	AA6082/1%PyP-MWCNT
AA6082	PC/1%MWCNT	AA6082/1%MWCNT
AA6082	PC/3%PyP-MWCNT	AA6082/3%PyP-MWCNT
AA6082	PC/3%MWCNT	AA6082/3%MWCNT

Tabelle 18: Probenbezeichnung der reibpunktgefügten Materialkombinationen

5.3.1 Einfluss verschiedener Fügeparameter und der MWCNT auf die Mikrostruktur des Fügepunkts

Der Einfluss verschiedener Fügeparameter auf die Mikrostruktur der Reibfügepunkte wurde zunächst für die Materialkombination AA6082/PC2608 untersucht. Die in Kapitel 3.3.2 aufgeführten Maschinenparameter für die Versuchsbedingungen 1 – 3 wurden hierfür verwendet. Die Versuchsbedingung 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s) wurde als Startbedingung ausgesucht. Davon ausgehend wurde jeweils ein Parameter verändert, um die Auswirkungen mit der Versuchsbedingung 1 vergleichen zu können. Bei der Versuchsbedingung 2 wurde die Fügezeit auf 5 s und bei der Versuchsbedingung 3 der Zuhaltedruck auf 2,5 bar angehoben.

In Abbildung 48 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen der AA6082/PC Reibfügepunkt-Querschnitte bei jeder Versuchsbedingung dargestellt. Die obere (in der Abbildung weiß erscheinende) Platte ist dabei das AA6082 und die untere Platte das PC. Bei dem Versuchsbedingung 1 hergestellten Fügepunkt ist die Ausbildung eines gut ausgeprägten Hinterschnitts in der Fügepunktmitte zu erkennen (siehe Abbildung 48a). Eine Erhöhung der Fügezeit (Versuchsbedingung 2) führte dahingegen zu einem weniger dominanten Hinterschnitt, wie in Abbildung 48b zu sehen. Durch die höhere Wärmeeinbringung aufgrund der längeren Fügezeit kam es wahrscheinlich zu einer größeren Wärmeverteilung und somit zu einer breiter aufgeschmolzenen Zone von AA6082. Das plastifizierte AA6082 wurde beim Zurückdrücken durch den Werkzeugstift weniger punktuell in den Fügepunkt gedrückt, sondern konnte sich flächiger verteilen.

Um den Unterschied bei den verschiedenen Versuchsbedingungen zu untersuchen, wurde jeweils die max. Tiefe y des Hinterschnitts vermessen (siehe y', y'', y''' in Abbildung 48). Für die Versuchsbedingungen 1 und 3 konnten mit einer max. Tiefe von y' = 3,00 mm und y''' = 2,96 mm vergleichbare Werte erreicht werden. Im Vergleich dazu zeigte sich für die Versuchsbedingung 2 eine reduzierte Hinterschnitttiefe von y'' =2,80 mm. Die Erhöhung des Zuhaltedrucks (Versuchsbedingung 3) hatte ebenfalls, wie bei Versuchsbedingung 1, einen gut ausgeprägten Hinterschnitt zur Folge (siehe Abbildung 48c). Für diese Probe konnte jedoch am Rand des Hinterschnitts eine Zone beobachtet werden, in der das PC nicht vollständig an die AA6082-Platte angebunden ist (siehe weißer Pfeil in Abbildung 48c). Der für diese Versuchsbedingung leicht erhöhte Zuhaltedruck von 2,5 bar führte in diesem Bereich wahrscheinlich zu einer vermehrten Spannungsausbildung, was in einem partiellen Defekt an der Grenzschicht zwischen den beiden Fügepartnern resultierte. Für die anderen beiden Versuchsbedingungen konnten Reibpunktfügungen mit AA6082/PC ohne volumetrische Defekte erhalten werden.

Um die Durchführbarkeit des Reibpunktfügens von AA6082 mit den PC/MWCNTzunächst das PC/3%MWCNT-Nanokompositen zu untersuchen, wurde Nanokomposit mit den für die Materialkombination AA6082/PC ermittelten Versuchsbedingungen 1 – 3 gefügt. Ebenso wie bei der Materialkombination AA6082/PC, zeigte Fügepunkt AA6082/3%MWCNT, der der unter Versuchsbedingung 1 hergestellt wurde, einen gut ausgeprägten Hinterschnitt (Abbildung 49a). Jedoch wurde bei dieser Probe am Rand des Hinterschnitts eine Zone detektiert (siehe weißer Pfeil), in der die Anbindung des Nanokomposits an die AA6082-Platte nicht vollständig erfolgte. Im direkten Vergleich zu dem Fügepunkt von AA6082/PC (Abbildung 48a) fiel weiterhin auf, dass der Fügepunkt AA6082/3%MWCNT im Bereich des Hinterschnitts ein starkes mikromechanisches Verzahnen der Probenplatten aufwies (siehe schwarze Pfeile). Dieser Effekt kann mit einem lokalen Versagen des Aluminiums während der Entstehung des Hinterschnitts erklärt werden. Aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des PC/3%MWCNT-Nanokomposits im Vergleich zum reinen PC erfolgt eine verstärkte Wärmeableitung aus dem Aluminium. An der Grenzfläche zwischen Nanokomposit und Aluminium verringert sich dadurch die Temperatur und somit wird die Verformbarkeit des Aluminiums reduziert. Durch die Belastung, welche während der Entstehung des Hinterschnitts auf das Aluminium wirkt, entstehen an der Oberfläche des Aluminiums Risse, welche in der mikromechanischen Verzahnung zwischen den beiden Materialien resultieren.



Abbildung 48: Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt eines Reibfügepunkts von AA6082/PC gefügt mit den Versuchsbedingungen a) 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s), b) 2 (erhöhte Fügezeit: 5 s) und c) 3 (erhöhter Fügedruck: 2,5 bar) In Abbildung 49b ist der unter Versuchsbedingung 2 hergestellte Reibfügepunkt der Materialkombination AA6082/3%MWCNT dargestellt. Deutlich sichtbar war in diesem Falle die Ausbildung von Defekten (Blasen) im Nanokomposit an der Grenzschicht zum AA6082 über den gesamten Querschnitt der Probe. Aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des PC/3%MWCNT-Nanokomposits (siehe Kapitel 5.2.3), kam es bei einer verlängerten Fügezeit, welche in einer höheren Wärmeeinbringung in den Fügepunkt resultiert, zu einer Blasenbildung des Nanokomposits (siehe Abbildung 49b, weiße Pfeile). Diese Beobachtung ist vermutlich auf eine beginnende thermische Degradation des PCs zurückzuführen.



Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt eines Reibfügepunkts von AA6082/3%MWCNT gefügt mit den Versuchsbedingungen a) 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s), b) 2 (erhöhte Fügezeit: 5 s) und c) 3 (erhöhter Fügedruck: 2,5 bar)

Des Weiteren war auch hier zu beobachten, dass der Hinterschnitt weniger stark ausgeprägt war, im Vergleich zu dem Hinterschnitt im Fügepunkt der mit Versuchsbedingung 1 hergestellt wurde. Die mit Versuchsbedingung 3 gefügte AA6082/3%MWCNT-Probe wies erneut, wie auch im Fall der AA6082/PC-Probe (Abbildung 48c), einen gut ausgeprägten Hinterschnitt auf (Abbildung 49c). Allerdings konnte für den Reibfügepunkt von AA6082/3%MWCNT die Ausbildung von volumetrischen Defekten aufgrund von Degradation des PCs am Rand der Probe in der AZ, sowie eine verminderte Anbindung des Nanokomposits am Rand des Hinterschnitts beobachtet werden, welche mit weißen Pfeilen markiert sind.

Bei der Vermessung der Tiefe der Hinterschnitte von den AA6082/3%MWCNT-Proben, welche in Abbildung 49 mit y', y'' und y''' gekennzeichnet sind, fiel (ebenso wie bei den Proben von AA6082/PC) auf, dass für die Versuchsbedingungen 1 (y'= 2,86 mm) und 3 (y'''= 2,82 mm) vergleichbare Werte gemessen wurden. Die Versuchsbedingung 2 führte jedoch auch hier mit einem Wert von y'''= 2,66 mm zu einer geringeren Tiefe.

Tabelle 19: Gemessene Tiefe des Hinterschnitte von AA6082/PC und AA6082/3%MWCNT

	Gemessene Tiefe des Hinterschnitts AA6082/PC [mm]	Gemessene Tiefe des Hinterschnitts AA6082/3%MWCNT [mm]
Ύ	3,00	2,86
Y´´	2,80	2,66
Y'''	2,96	2,82

Im direkten Vergleich der gemessenen Hinterschnittliefe ist zudem hervorzuheben, dass alle AA6082/PC-Proben einen um durchschnittlich 0,14 mm tieferen Hinterschnitt aufwiesen, verglichen mit denen von AA6082/3%MWCNT (siehe Tabelle 19). Die Ausbildung des Hinterschnitts wird neben den verschiedenen Maschinenparametern und den daraus resultierenden Prozesstemperaturen maßgeblich von den Eigenschaften der unteren Polymerplatte beeinflusst; eine weichere Polymerplatte führt demnach zu einem stärker ausgeprägten Hinterschnitt, wohingegen eine härtere Polymerplatte zu einem eher flachen Hinterschnitt führt [64]. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln 5.2.2 und 5.2.5 wurde für die PC/MWCNT-Nanokomposite ein spröderes Verhalten im Vergleich zu dem reinen PC detektiert. Diese Ergebnisse unterstützen die in diesem Unterkapitel vorgestellten Ergebnisse, dass aufgrund der spröderen PC/MWCNT-Nanokomposite für die AA6082/3%MWCNT-Reibfügepunkte ein weniger tief ausgebildeter Hinterschnitt detektiert wurde.

Um die Anbindung des Polymers an das AA6082 im Bereich des Hinterschnitts zu untersuchen, wurden Mikroskopieaufnahmen mit höherer Vergrößerung aufgenommen. Abbildung 50a zeigt als Beispiel eine Probe mit dem untersuchten Bereich, welcher durch einen rechteckigen schwarzen Kasten markiert ist. In 50b die Probe AA6082/PC, Abbildung ist hergestellt mit den Versuchsbedingungen 1, dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die gute Anbindung des Polymers an das AA6082 ohne Defekte. Auffällig war bei dieser Probe jedoch, dass sich parallel zu der Grenzfläche die Entstehung einer ausgeprägten Schweißnaht zwischen der aufgeweichten Polymermasse und der festen Polymermatrix abzeichnete, wie mit schwarzen Pfeilen markiert. Die mit der gleichen Versuchbedingung gefügte Probe AA6082/3%MWCNT wies ein starkes mikromechanisches Verzahnen zwischen den beiden Materialien an der Grenzschicht auf. Bei dieser Vergrößerung ließ sich jedoch auch bei dieser Probe die Ausbildung von Blasen an der Grenzfläche (weiße Pfeile) sowie ebenfalls wie bei der AA6082/PC-Probe die Entstehung einer ausgeprägten Schweißnaht parallel zur Grenzfläche beobachten (schwarze Pfeile).

Die mit einer verlängerten Fügezeit (Versuchsbedingung 2) hergestellte AA6082/PC-Probe ist in Abbildung 50d aufgeführt und zeigt in dieser Vergrößerung eine schlechte Anbindung des Polymers an das AA6082, wie anhand einem sehr definierten Hohlraum zwischen Aluminium und Polymer als eine dunkle Linie zwischen den beiden Materialien zu erkennen war. Im Vergleich dazu zeigte die (ebenfalls mit Versuchsbedingung 2 hergestellte) Probe AA6082/3%MWCNT zwar eine leicht bessere Anbindung des Polymers (erkennbar durch einen nicht sehr definierten Hohlraum zwischen Aluminium und Polymer), jedoch konnte die bereits

Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

erwähnte starke Blasenbildung im Polymer als ein breites Band entlang der Grenzfläche detektiert werden (Abbildung 50e).



Abbildung 50: a) Beispiel für die mikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines Reibfügepunkts, der schwarze Kasten indiziert den mit höherer Vergrößerung untersuchten Bereich für die Proben: b), d) und f) AA6082/PC und c), e) und g) AA6082/3%MWCNT, gefügt mit den Versuchsbedingungen 1, 2, 3 aus Tabelle 11 in Kapitel 3.3.2 R

Abbildung 50f zeigt die Probe AA6082/PC, welche mit einem erhöhten Zuhaltedruck (Versuchsbedingung 3) hergestellt wurde. Wie auch die mit Versuchbedingung 2 hergestellte AA6082/PC-Probe war eine schlechte Anbindung des Polymers an das AA6082 zu erkennen. In der Probe AA6082/3%MWCNT konnte bei der stärkeren Vergrößerung ebenfalls eine verschlechterte Anbindung, so wie die Entstehung von Blasen direkt entlang der Grenzschicht, festgestellt werden (siehe Abbildung 50g). Insgesamt konnte für die AA6082/3%MWCNT-Proben zwar ein stärkeres mikromechanisches Verzahnen beobachtet werden, jedoch war ebenfalls die Entstehung von Blasen in der Grenzschicht für diese Proben zu erkennen, was wahrscheinlich durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Nanokomposits bedingt ist.

Eine Durchführbarkeit des Reibpunktfügens von AA6082 mit dem PC/3%MWCNT-Nanokomposit konnte in diesem Unterkapitel erfolgreich aufgezeigt werden. Da die Versuchsbedingung 1, sowohl für die AA6082/PC-Fügepunkte als auch für die AA6082/3%MWCNT-Fügepunkte, von allen Versuchsbedingungen die vielversprechendste Mikrostruktur aufwies, wurden damit weitere Untersuchungen durchgeführt, die im Nachfolgenden näher betrachtet werden.

5.3.2 Einfluss des Füllstoffgehalts und der Funktionalisierung von MWCNT auf die Mikrostruktur des Fügepunkts

Um den Einfluss des Füllstoffgehalts sowie der Funktionalisierung auf die Mikrostruktur zu untersuchen wurden von allen Materialkombinationen Reibpunktfügungen mit der Versuchsbedingung 1 hergestellt (siehe Abbildung 51). In Abbildung 51a und e sind die bereits in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Fügepunkte von AA6082/PC und AA6082/3%MWCNT dargestellt. Die Proben AA6082/1%PyP-MWCNT und AA6082/3%PyP-MWCNT wiesen im Randbereich eine schlechte Anbindung vom Nanokomposit an das AA6082 auf, wie in Abbildung 51b und d mit weißen Pfeilen gekennzeichnet. Im Vergleich dazu wurde für den Fügepunkt AA6082/1%MWCNT nur eine Zone im äußeren Randbereich detektiert, an dem eine

unzureichende Anbindung erfolgte (Abbildung 51c). Für die Nanokomposite mit den reinen MWCNT konnte somit eine bessere Anbindung, verglichen mit den PyP-MWCNT-Nanokompositen, beobachtet werden. Hervorzuheben ist, dass alle Fügepunkte mit Nanokomposit ein mikromechanisches Verzahnen an der Grenzschicht in der Fügepunktmitte aufzeigten (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 51), wohingegen der Reibfügepunkt AA6082/PC keine sichtbare Verzahnung aufwies.



Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen Querschnitt vom eines Reibfügepunkts hergestellt mit Versuchsbedingung 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s): a) AA6082/PC, mm, b) AA6082/1%PyP-MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT, d) AA6082/3%PyP-MWCNT, e) AA6082/3%MWCNT

R

Um die Mitte Fügepunkte der genauer zu untersuchen, wurden Mikroskopieaufnahmen mit einer stärkeren Vergrößerung aufgenommen; als untersuchter Bereich wurde ebenfalls der bereits in Abbildung 50a markierte Bereich ausgewählt, um einen Vergleich der Proben durchführen zu können. Abbildung 52a und e entsprechen den bereits in Abbildung 50b und c vorgestellten Ergebnissen von AA6082/PC und AA6082/3%MWCNT, gefügt mit Versuchsbedingung 1. Im Vergleich dazu konnte bei der Betrachtung der untersuchten Bereiche von AA6082/3%PyP-MWCNT AA6082/1%PyP-MWCNT und eine verschlechterte Anbindung des Polymers an das AA6082 beobachtet werden (siehe weiße Pfeile in Abbildung 52b und d). Die Funktionalisierung der MWCNT schien in einer an das AA6082 zu resultieren. Die Probe verschlechterten Anbindung AA6082/1%MWCNT wies zwar eine bessere Anbindung auf als die Probe AA6082/1%PyP-MWCNT, jedoch wurde hier eine deutliche Mikrorissbildung an der Grenzschicht detektiert (siehe Abbildung 52c, schwarze Pfeile). Auffallend war, dass die Nanokomposite mit den PyP-MWCNT weniger Risse in der Grenzschicht zwischen Polymer und AA6082 aufwiesen (siehe schwarze Pfeile in Abbildung 52b und d). Wie in den vorangegangenen Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 diskutiert, führte die Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS zu einem duktileren Verhalten der Nanokomposite. Aufgrund des weniger spröden Verhaltens kam es an der Grenzschicht zwischen den Materialien zu einer verringerten Mikrorissbildung.

Des Weiteren ist hervorzuheben, dass für einen Füllstoffgehalt von 3 % MWCNT eine stärkere mikromechanische Verzahnung an der Grenzfläche detektiert werden konnte, wie in Abbildung 52d und e zu erkennen. Dahingegen zeigte der Fügepunkt AA6082/PC (Abbildung 52a) nur eine leichte mikromechanische Verzahnung auf. Für die Fügepunkte aus AA6082 mit 1 % MWCNT und 1 % PyP-MWCNT-Nanokomposit konnte eine verbesserte Verzahnung als für AA6082/PC beobachtet werden (Abbildung 52b und c); allerdings wies die Verzahnung einen flacheren Verlauf auf als bei AA6082/3%PyP-MWCNT und AA6082/3%MWCNT (Abbildung 52d und e). Wie bereits diskutiert, führte eine höhere Wärmeleitfähigkeit zu einer verbesserten Wärmeableitung an der Oberfläche des AA6082 und somit zu einer reduzierten Umformbarkeit.



Abbildung 52: Vergrößerte lichtmikroskopische Aufnahme von der Mitte eines
Reibfügepunkts hergestellt mit Versuchsbedingung 1 (Rotationsgeschwindigkeit:
1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s):
a) AA6082/PC, b) AA6082/1%PyP-MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT,
d) AA6082/3%PyP-MWCNT, e) AA6082/3%MWCNT

2

5.3.3 Einfluss des Füllstoffgehalts und der Funktionalisierung von MWCNT auf die mechanischen Eigenschaften des Fügepunkts

Mit der Versuchsbedingung 1 wurden für jede Materialkombination Einzel-Überlappungfügungen hergestellt, um eine mechanische Charakterisierung mittels Scherzugversuch durchzuführen. In Abbildung 53a und b sind die Ergebnisse der Scherzugfestigkeit und der Auslenkung der Proben bei Höchstlast dargestellt. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für das Reibpunktfügen von Nanokompositen einen bisher noch nie untersuchten Bereich darstellen, war der Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit kommerziellen Materialien und Verarbeitungsverfahren schwierig.

Die Scherzugfestigkeit der Materialkombinationen AA6082/PC (11,43 ± 0,91 MPa), AA6082/1%MWCNT (12,47 ± 1,29 MPa) und AA6082/1%PyP-MWCNT (12,13 ± 4,41 MPa) lagen auf einem vergleichbaren Level. Für die Probe AA6082/3%PyP-MWCNT konnte mit einem Wert von 13,64 ± 6,77 MPa eine leicht erhöhte Scherzugfestigkeit festgestellt werden. Zu berücksichtigen ist bei den Proben AA6082/1%PyP-MWCNT und AA6082/3%PyP-MWCNT jedoch eine große Standardabweichung die vermutlich auf die Funktionalisierung der MWCNT und einer daraus resultierenden schlechteren Anbindung an das AA6082, im Vergleich zu den Nanokompositen mit reinen MWCNT, zurückzuführen Für die war. Materialkombination AA6082/3%MWCNT konnte eine Scherzugfestigkeit von 19,23 ± 1,14 MPa detektiert werden, was im Vergleich zu den anderen Proben einen Anstieg um ca. 35 % bedeutete.

Bei der Betrachtung der Auslenkung der Probe bei Höchstlast konnte ein vergleichbarer Trend wie für die Scherzugfestigkeit beobachtet werden. Während auch hier die Werte für die Auslenkung der Proben AA6082/PC (0,74 ± 0,10 mm), AA6082/1%MWCNT (0,75± 0,04 mm) und AA6082/1%PyP-MWCNT (0,75± 0,20 mm) sehr dicht beieinander lagen, wurde für AA6082/3%PyP-MWCNT mit einer Auslenkung von 0,80 ± 0,30 mm ein leicht erhöhter Wert erreicht. Für die

Materialkombination AA6082/3%MWCNT wurde ebenfalls mit einem Wert von $1,09 \pm 0,10$ mm eine um ca. 31 % erhöhte Auslenkung der Probe beobachtet.



Abbildung 53: Ergebnisse des Scherzugversuchs der mit Versuchsbedingung 1 hergestellten Proben: a) Scherzugfestigkeit, b) Auslenkung der Probe bei Höchstlast

Im Vergleich zu den aus dem Zugversuch an den ungefügten Polymerplatten erhaltenen Ergebnissen hebt sich hervor, dass die gefügten Proben im Scherzugversuch von der Tendenz her den Ergebnissen des E-Moduls ähneln (siehe Kapitel 5.2.5). Obwohl das PC das Material mit der höchsten Auslenkung bei 2

Höchstlast war, schnitt die Probe AA6082/PC bei dem Scherzugversuch lediglich mit einem Wert vergleichbar dem der Proben AA6082/1%MWCNT und AA6082/1%PyP-MWCNT ab. Diese Ergebnisse lassen sich durch verschiedene Faktoren erklären. Wie in Abbildung 54 zu erkennen, versagten die Proben beim Scherzugversuch durch Separation der Platten an der Grenzschicht. Da es in diesem Fall nicht zum Versagen durch Bruch in der Polymerplatte kam, wurde davon ausgegangen, dass die Belastungsgrenze des PCs bzw. des jeweilige Nanokomposits nicht erreicht wurde. Aus diesem Grund konnte eher von einem Verhalten der Materialien im Bereich ihres E-Moduls ausgegangen werden. Ein stark ausgeprägtes mikromechanisches Verzahnen, eine gute Anbindung des Polymers an das AA6082 sowie ein erhöhtes E-Modul des Nanokomposits führte im Fall der Probe AA6082/3%MWCNT zu einer um durchschnittlich ca. 35 % erhöhten Zugfestigkeit und eine um ca. 31 % erhöhte Auslenkung bei Höchstlast im Vergleich zu den anderen Proben. Diese Faktoren führten ebenso dazu, dass sich die geringere Tiefe des Hinterschnitts von der Probe AA6082/3%MWCNT (siehe Kapitel 5.3.1) im Vergleich zu AA6082/PC hierbei nicht nachteilig auswirkte.

Die Bruchflächen der mit Versuchsbedingung 1 gefügten Einzel-Uberlappungsproben sind in Abbildung 54 für jedes Material dargestellt. Die Analyse der Bruchfläche zeigte, dass alle Proben durch Separation der Probenplatten aufgrund von mikromechanischem Bruch versagten; dieses Verhalten konnte bereits für andere reibpunktgefügte Materialkombinationen beobachtet werden [64, 65, 67]. Wie in bereits Kapitel 2.4.2.4 beschrieben, können in der Bruchfläche eines Reibfügepunktes drei verschiedene Zonen detektiert werden [65]. Die PDZ (plastisch deformierte Zone) wurde für alle Proben mit einem weißen Kreis in Abbildung 54 markiert und der gemessene Außendurchmesser in Tabelle 20 aufgeführt. Da diese Zone den stärksten Teil des Fügepunkts darstellt, hat die Ausbildung der PDZ einen maßgeblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.



Abbildung 54: Bruchflächen der im Zugversuch getesteten Einzel-Überlappungsfügungen von a) AA6082/PC, b) AA6082/1%PyP-MWCNT, c) AA6082/1%MWCNT, d) AA6082/3%PyP-MWCNT, e) AA6082/3%MWCNT

Für die Probe AA6082/PC wurde ein Durchmesser der PDZ von 5,7 mm gemessen (siehe Abbildung 54a). Im Vergleich dazu wurde für die Proben AA6082/1%PyP-MWCNT und AA6082/1%MWCNT, mit 5,5 mm und 5,8 mm, ein ähnlicher Durchmesser ermittelt, wie auch in Abbildung 54b und c zu erkennen. Mit einem Wert von 6,5 mm zeigte die Materialkombination AA6082/3%PyP-MWCNT einen vergrößerten Durchmesser der PDZ (siehe Abbildung 54d). Wie in Abbildung 54e zu erkennen, konnte die größte PDZ für die Probe AA6082/3%MWCNT detektiert werden, welche einen Durchmesser der PDZ von 7,8 mm aufwies. Hervorzuheben ist

137

bei der Betrachtung der PDZ, dass die Materialkombinationen mit den Pyren-POSSfunktionalisierten MWCNT jeweils eine kleinere PDZ aufwiesen, als die Materialkombinationen mit den reinen MWCNT. Wie in den vorangegangenen Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 bereits beobachtet, führte eine Funktionalisierung der MWCNT durch die geringere Wärmeleitfähigkeit der Nanokomposite zu einer schlechteren Anbindung des Polymers an das AA6082. Da die PDZ maßgeblich von der Temperatur innerhalb der Probe während des Fügeprozesses beeinflusst wird [65], spiegeln diese Ergebnisse auch die in Kapitel 5.2.3 dargestellten Ergebnisse zur Wärmeleitfähigkeit des PCs, sowie der Nanokomposite wider- je größer die Wärmeleitfähigkeit der Polymerplatte, desto stärker ausgebildet ist die PDZ.

Probe	Durchmesser der PDZ [mm]
AA6082/PC	5,7
AA6082/1%PyP-MWCNT	5,5
AA6082/1%MWCNT	5,8
AA6082/3%PyP-MWCNT	6,5

Tabelle 20: Gemessener Durchmesser der PDZ

AA6082/3%MWCNT

Um eine Korrelation mit den mechanischen Eigenschaften herstellen zu können, wurden auch die TZ (Übergangszone) und die AZ (Adhäsionszone), welche im äußeren Bereich eines Reibfügepunkts lokalisiert sind, näher betrachtet. Die TZ wurde hierfür in Abbildung 54 für alle Materialkombinationen mit einem schwarzen Pfeil und die AZ (sofern detektierbar) mit einem weißen Pfeil markiert. In Kapitel 5.3.2 wurde bereits die Anbindung des Polymers an das AA6082 betrachtet, bezugnehmend darauf, wurde davon ausgegangen, dass die Anbindung in weiteren Bereichen ausgebildet ist, jedoch nur die stärksten Bereiche in den Zonen an der Bruchfläche detektiert werden konnten.

7,8

Wie in Abbildung 54a dargestellt, konnten größere Bereiche sowohl für die TZ, als auch für die AZ für die Materialkombination AA6082/PC detektiert werden Für AA6082/1%PyP-MWCNT konnte lediglich ein kleiner Bereich in der TZ detektiert werden. Verglichen damit zeigte die Probe AA6082/1%MWCNT eine verbesserte Anbindung, wie in einem vergrößertem Bereich in der TZ sowie einer kleineren Zone in der AZ ersichtlich ist. Für die Materialkombinationen AA6082/3%PyP-MWCNT und AA6082/3%MWCNT konnte derselbe Trend beobachtet werden: die Probe AA6082/3%PyP-MWCNT wies nur eine Anbindung in der TZ auf, für AA6082/3%MWCNT konnte ein vergrößerter Bereich innerhalb der TZ sowie ein großer Bereich in der AZ detektiert werden. Zu beobachten war zudem, dass die Proben mit den Nanokompositen welche einen Füllstoffgehalt von 3 % hatten, vergrößerte Bereiche in beiden Zonen aufwiesen.

Bei genauerer Betrachtung der Bruchflächen konnte beobachtet werden, dass die beste Anbindung des Polymers am AA6082 für die Probe AA6082/3%MWCNT erreicht wurde (siehe Abbildung 54e). Die verbesserte Anbindung des Nanokomposits resultierte wahrscheinlich in einer breiteren Spannungsverteilung in der Probe während des Scherzugversuchs, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkte. Abschließend konnte festgestellt werden, dass sowohl eine gute Anbindung des Polymers an das AA6082, als auch eine gut ausgeprägte mikromechanische Verzahnung zu hohen Scherzugfestigkeiten führte.

5.3.4 Untersuchung des elektrischen Widerstands durch den Fügepunkt

Um die Machbarkeit einer Anwendung von reibpunktgefügten PC/MWCNT-Nanokompositen für Bauteile mit Funktionsintegration im Automobil aufzuzeigen, wurde der elektrische Widerstand der Einzelüberlappungs-Proben gemessen (siehe dazu Kapitel 3.4.2.5). Wie aus Tabelle 21 ersichtlich, konnte (mit einem Wert von 2,1781*10⁴ Ω) nur für die Probe AA6082/3%MWCNT ein elektrischer Widerstand durch den Fügepunkt gemessen werden. Für die anderen Materialkombinationen konnte kein Wert ermittelt werden, da der Widerstand so groß war, dass die Aufzeichnungsgrenzen des Geräts erreicht wurden. Diese Ergebnisse waren nach den Messungen der nicht gefügten Nanokompositplatten bereits zu erwarten, da 2

lediglich für das PC/3%MWCNT-Nanokomposit eine gute Leitfähigkeit gemessen werden konnte.

Tabelle 21: Gemessener elektrischer Widerstand für Reibpunktfügungen von AA6082 mit PC und PC/MWCNT-Nanokompositen bei einer Frequenz von 1 Hz

Proben-Platte	Gemessener elektrischer Widerstand [Ω]	
AA6082/PC	-	
AA6082/1%MWCNT	-	
AA6082/1%PyP-MWCNT	-	
AA6082/3%MWCNT	2,1781*10 ⁴	
AA6082/3%PyP-MWCNT	_	

– = nicht messbar (zu großer Widerstand)

Um einen ersten Anhaltspunkt für den Widerstand des Fügepunkts zu erhalten, wurde eine Modellierung des Probenverhaltens während der Vierpunktmessung durchgeführt. Da das Reibpunktfügen von Nanokompositen bisher noch nicht weiter erforscht ist, war eine Modellierung des elektrischen Widerstands in der Reibpunktfügung schwierig. Besonders die Grenzschicht spielt bei der Modellierung eine entscheidende Rolle. Da sich die Grenzschicht in verschiedene Schichten von besserer und schlechterer Polymeranbindung an das AA6082 unterteilt, ist ein genaueres Verständnis für eine exakte Modellierung über den gesamten, gemessenen Frequenzbereich erforderlich. So kann die Grenzschicht als eine große Anzahl von verschiedenen Kapazitäten und Widerständen angenommen werden, welche mit steigender Frequenz einen immer größeren Einfluss haben.

Für einen ersten Ansatz zur Modellierung des elektrischen Widerstands durch die gefügte Probe wurden sowohl die Polymerplatte, als auch die Grenzschicht des Fügepunkts als zwei in Reihe geschaltete Widerstände angenommen (siehe Abbildung 55a). Der elektrische Widerstand der PC/3%MWCNT-Platte wurde mit 575 Ω angegeben, dafür wurde der in Kapitel 3.4.2.5 ermittelte elektrische

Widerstand für eine Probe mit den Maßen 45 x 25 x 2 cm berechnet (wie in Abbildung 55b aufgezeigt). Die AA6082-Platte war, aufgrund des im Vergleich sehr geringen Widerstands von Aluminium, bei der Modellierung zu vernachlässigen. Bei der Modellberechnung konnte somit in einem Frequenzbereich von 0,5 – 100 Hz für die gesamte Grenzschicht des Reibfügepunkts ein elektrischer Widerstand von $2,129*10^4 \Omega$ mit einem Fehler von 0,33 % ermittelt werden. Da die Modellierung mit einem Gesamtfehler von lediglich 0,45 % in Bezug auf die Abweichung vom Experiment erfolgte, konnte darauf geschlossen werden, dass diese dem wahren Verhalten der Probe sehr nahe kam. Wie bereits erwähnt, stellt dies nur einen ersten Ansatz zu der Modellierung dieser komplexen Fügestruktur dar, welche der weiteren, detaillierten Untersuchung bedarf. Jedoch ließ sich in diesem Kapitel aufzeigen, dass die Reibpunktfügeverbindung des Aluminimum-Nanokomposit-Hybrids einen geringen elektrischen Widerstand aufweist, was einen möglichen Einsatz für verschiedene Anwendungen im Automobil zulässt, wie z.B. für Interieurbauteile. Ebenfalls erscheinen beheizbare somit vereinfachte Produktionsschritte, wie z.B. eine gleichzeitige Online-Tauchlackierung von reibpunktgefügten Metall- und Kunststoffkarosseriebauteilen, möglich.



Abbildung 55: Schematische Darstellung des Modellierungsansatzes: a) angenommene Widerstände R1 (Nanokomposit-Platte) und R2 (Grenzschicht zwischen Nanokomposit-Platte und AA6082-Platte) in Reihenschaltung und b) zur Veranschaulichung im Probenaufbau markiert

5.4 Zusammenfassung

Die Durchführbarkeit des Reibpunktfügens von kommerziellen AA6082 und den in dieser Arbeit hergestellten PC/MWCNT-Nanokompositen wurde im vorangehenden Kapitel aufgezeigt und die gefügten Proben hinsichtlich einer potentiellen Anwendung in der Industrie untersucht. Die PC/MWCNT-Nanokomposite wurden mit reinen, sowie auch mit Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT hergestellt. Der Füllstoffgehalt an MWCNT in den Nanokompositen betrug jeweils 1 % und 3 %, unter Berücksichtigung der reinen MWCNT-Masse. Für die Funktionalisierung der MWCNT wurde zunächst das Pyren-POSS hergestellt und die erfolgreiche Synthese mittels ATR-FT-IR belegt. Mittels Ultraschall wurde die Funktionalisierung der MWCNT mit Pyren-POSS durchgeführt, welche anhand von FT-IR und TGA-Messungen aufgezeigt werden konnte. Es wurde ein Masseanteil an Pyren-POSS von 12 % auf den MWCNT erreicht.

Nach der Einarbeitung der MWCNT in das PC über Lösungsmischen, wurden die entstandenen Nanokomposite extrudiert und anschließend hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Hierbei konnte zwar für die Pyren-POSS-MWCNT ebenfalls wie für die reinen MWCNT eine Clusterbildung beobachtet werden, jedoch waren diese weitaus weniger dicht gepackt. Die an den Nanokompositen durchgeführten rheologischen Untersuchungen zeigten einen starken Einfluss des Füllstoffgehalts auf der Speichermodul G' und die komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von 0,1 – 1 rad/s: mit ansteigendem Füllstoffgehalt stiegen ebenfalls die Kurven an. Aufgrund der Interaktionen der MWCNT wurde in diesem Frequenzbereich die Ausbildung eines Plateaus in G' für die Nanokomposite detektiert. Während für die Viskosität des reinen PCs ein typisch Newtonsches Verhalten beobachtet wurde, wiesen die Nanokomposite ein feststoffähnliches Verhalten auf.

R

Bei der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit der Nanokomposite wurde für das PC/1%PyP-MWCNT (0,2001 W/m*K) ein nahezu unveränderter Wert, verglichen mit der PC-Referenzprobe (0,2000 W/m*K), ermittelt. Für das PC/1%MWCNT-Nanokomposit (0,2082 W/m*K) wurde eine leicht erhöhte Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Wie zu erwarten war, stieg die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt weiter an und für das PC/3%PyP-MWCNT und das PC/3%MWCNT-Nanokomposit wurden Werte von 0,2370 W/(m*K) und 0,2450 W/(m*K) detektiert. Auffällig war, dass die Funktionalisierung als eine Art Isolator wirkte, da sich die einzelnen MWCNT durch das Pyren-POSS gegenseitig auf Abstand hielten. Für die elektrische Leitfähigkeit konnte ein ähnlicher Trend beobachtet werden- auch hier wirkte sich die Funktionalisierung isolierend aus. Dies wurde deutlich durch eine nicht detektierbare elektrische Leitfähigkeit der Probe PC/1%PyP-MWCNT, sowie bei einem Vergleich von der Probe PC/1%MWCNT (7,649*10-10 S/cm) mit der Probe PC/3%PyP-MWCNT (8,311*10⁻¹⁰ S/cm), welche ähnliche Werte aufwiesen. Lediglich für das Nanokomposit PC/3%MWCNT konnte mit einem Wert von 1,569*10⁻² eine gute elektrische Leitfähigkeit ermittelt werden.

Das durch den Zugversuch ermittelte E-Modul unterschied sich für das reine PC (2420 ± 125 MPa), sowie für das PC/1%MWCNT (2380 ± 44 MPa) und das PC/1%PyP-MWCNT-Nanokomposit (2430 ± 50 MPa) nur unwesentlich. Dahingegen konnte ein leichter Anstieg des E-Moduls für das PC/3%MWCNT (2530 ±45 MPa) als auch für das PC/3%PyP-MWCNT-Nanokomposit (2530 ± 99 MPa) detektiert werden. Bei der Betrachtung der Auslenkung der Proben bei Höchstlast wurde deutlich, dass alle Nanokomposite mit einem durchschnittlich 60 % niedrigerem Wert ein deutlich spröderes Verhalten aufzeigten, als das reine PC (1,9 ± 0,43 mm). Zudem fiel auf, die zunehmendem dass Versprödung mit Füllstoffgehalt anstieg: das PC/1%MWCNT-Nanokomposit wies eine Auslenkung von $0,59 \pm 0,09$ mm und das PC/3%MWCNT eine von 0,40 ±0,03 mm auf. Die Funktionalisierung bewirkte jedoch

R

sowohl bei einem Füllstollgehalt von 1 % Pyren-POSS-MWCNT ($0,64 \pm 0,15$ mm), als auch für 3 % Pyren-POSS-MWCNT ($0,61 \pm 0,21$ mm) ein duktileres Verhalten.

Das erfolgreiche Reibpunktfügen von AA6082 mit den hergestellten PC/MWCNT-Nankompositen konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal aufgezeigt werden. Verschiedene Versuchsbedingungen wurden getestet und erste Proben aus reinem PC und PC/3%MWCNT-Nanokomposit hergestellt. Die Untersuchungen der gefügten Proben, mittels Mikroskopie der Querschnitte, zeigten eine vielversprechende Ausbildung des Hinterschnitts in der Fügepunktmitte und Anbindung des Polymers an das AA6082 für Versuchsbedingung 1 (Rotationsgeschwindigkeit: 1000 rpm, Eintauchtiefe Hülse: 0,5 mm, Fügedruck: 2 bar, Fügezeit: 4 s). Auffällig war, dass die Hinterschnitte der Proben mit reinem PC, im Vergleich zu denen mit PC/3%MWCNT-Nanokomposit, um durchschnittlich 0,14 mm tiefer ausfiel. Dies ließ sich mit dem spröderen Verhalten der Nanokomposite erklären, wodurch das, am Ende des Prozesses durch den Werkzeugstift zurückgedrückte, plastifizierte AA6082 weniger tief in das Polymer eindringen konnte.

Versuchsbedingung 1 wurde für weitere Reibpunktfügungen an allen Materialien ausgewählt und der Einfluss des Füllstoffgehalts, sowie der Funktionalisierung auf die Mikrostruktur untersucht. Während die Probe AA6082/PC nur eine gering ausgeprägte mikromechanische Verzahnung an der Grenzschicht zwischen der Polymer- und der Aluminiumplatte aufwies, konnte für die Proben mit den Nanokompositen eine stärker ausgebildete Verzahnung festgestellt werden. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die mikromechanische Verzahnung mit steigendem Füllstoffgehalt stärker ausgeprägt war. Aufgrund der stärkeren Wärmeabfuhr durch das Nanokomposit aus dem Aluminium kam es zu einer Verringerung der Temperatur an der Grenzschicht. Vermutlich wurde dadurch die Verformbarkeit des Aluminiums herabgesetzt, was zu einer partiellen Rissbildung an der Oberfläche des Aluminiums führt. Parallel zu der Grenzschicht zwischen Polymer und AA6082 wurde für die Proben AA6082/PC und AA6082/3%MWCNT die Ausbildung einer Schweißnaht detektiert. Für die spröderen Nanokomposite (PC/1%MWCNT und PC/3%MWCNT) wurde das Entstehen von Mikrorissen im Bereich der Grenzschicht zum AA6082 beobachtet. Im Vergleich dazu zeigten die Proben mit den Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT ein verbessertes Verhalten mit einer reduzierten Mikrorissbildung aufgrund der geringeren Versprödung durch die Funktionalisierung. Für diese beiden Proben (AA6082/1%PyP-MWCNT und AA6082/3%PyP-MWCNT) wurde jedoch gleichzeitig eine schlechtere Anbindung des Polymers an das AA6082, im Vergleich zu den anderen Reibfügepunkten, detektiert.

Der Einfluss des Füllstoffgehalts und der Funktionalisierung auf die mechanischen wurde mittels Scherzugversuch untersucht. Für die Eigenschaften Materialkombinationen AA6082/PC (11,43 ± 0,91 MPa), AA6082/1%MWCNT (12,47 ± 1,29 MPa) und AA6082/1%PyP-MWCNT (12,13 ± 4,41 MPa) wurde eine vergleichbare Scherzugfestigkeit festgestellt. Mit einem Wert von 13,64 ±6,77 MPa wies die Probe AA6082/3%PyP-MWCNT eine leichte Verbesserung dazu auf. Im Vergleich diesen Proben konnte für die Materialkombination zu AA6082/3%MWCNT (19,23 ± 1,14 MPa) ein Anstieg von ca. 35 % der Scherzugfestigkeit ermittelt werden. Für die Auslenkung der Proben bei Höchstlast wurden Ergebnisse mit demselben Trend erreicht. Aufgrund einer stark ausgeprägten mikromechanischen Verzahnung, einer guten Anbindung des Polymers an das AA6082, sowie des erhöhten E-Moduls der Nanokomposit-Platte, konnte die Probe AA6082/3%MWCNT verbesserte Eigenschaften im Proben während des Scherzugversuch aufzeigen. Das Versagen der Scherzugversuchs erfolgte bei allen Materialkombinationen durch Separation der Platten. Bei genauerer Untersuchung der Bruchfläche konnte erneut für die Probe AA6082/3%MWCNTdie beste Anbindung des Polymers in den verschiedenen Zonen detektiert werden.

R

Abschließend wurde der elektrische Widerstand durch den Fügepunkt der Proben gemessen, um eine potentielle Anwendung der reibpunktgefügten Materialkombinationen zu untersuchen. Wie aufgrund der Messungen an den ungefügten Polymerplatten erwartet, konnte nur für die Probe AA6082/3%MWCNT (welche eine gute elektrische Leitfähigkeit aufwies) ein geringer Widerstand mit einem Wert von 2,1781*10⁴ Ω erreicht werden.

Zusammenfassend zeigte somit die Materialverbindung AA6082/3%MWCNT im Vergleich sowohl die besten mechanischen Eigenschaften, als auch einen geringen Widerstand, wodurch eine Anwendung in der Industrie denkbar ist.

5.5 Anwendungspotential

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen das große Potential von Reibpunktfügeverbindungen zwischen PC/MWCNT-Nanokompositen und Aluminium auf. Nicht nur aufgrund der im Vergleich zum unverstärkten PC verbesserten mechanischen Eigenschaften der Fügeverbindungen, sondern besonders wegen der elektrischen Leitfähigkeit durch den Fügepunkt stellt diese Materialverbindung eine große Bandbreite für Anwendungen in verschiedenen Industriebereichen dar. Ein Ansatz ist hier, die elektrisch leitfähigen Nanokomposite zu verwenden, um mit Hilfe dieser beheizbare thermoplastische Bauteile herzustellen, welche z.B. direkt an Karosseriebauteile gefügt werden können. Die elektrische Leitfähigkeit ermöglicht eine Funktionsintegration in die hergestellten Hybrid-Bauteile, sodass beispielsweise eine indirekte Innenraumbeheizung im Automobil über diese Bauteile ermöglicht werden kann.

Insbesondere Elektro-Automobile, Hybride und Diesel bei denen keine bzw. nur sehr zeitverzögerte Beheizung durch den Motor erfolgt, kann so eine schnelle, leise und angenehme Innenraumbeheizung für den Kunden gewährleistet werden. Denkbar sind hier beheizbare Armlehnen, Teile der Türinnenverkleidung, der Mittelkonsole sowie Verkleidungen im Fußraum. Des Weiteren können Bauteile wie eine direkt beheizbare Kunststoffhalterung für die Außenspiegel oder beheizbare Cupholder realisiert werden. Auch in anderen Industriezweigen kann diese Materialkombination eingesetzt werden, Anwendungsbeispiele wären hierfür leitfähige Nanokomposit-Verkleidungen von Aluminium-Passagiertischen im Flugzeug zum Warmhalten von Speisen und Getränken, beheizbare Krankentragen und OP-Tische in der Medizintechnik, sowie beheizbare Oberflächen für die Hausinnenausstattung, zum Beispiel für Toilettensitze.

die Leitfähigkeit durch die Zudem kann durch Fügepunkte z.B. ein elektrochemisches Tauchlackieren von Automobilen ermöglicht werden. So können Karosserieteile aus Metall und Exterieurbauteile aus Kunststoff (wie z.B. Stoßfänger, Kotflügel, Außenspiegelgehäuse) in einem Schritt lackiert werden. Dadurch können zum einen Arbeitsschritte und somit Produktionskosten eingespart werden, auf der anderen Seite können dadurch Farbunterschiede vermieden werden. Da die thermoplastischen Bauteile durch Spritzguss hergestellt werden, entfallen zeit- und kostenaufwändige Verfahrensabläufe zum Einbau von Heizdrähten, welche sonst für die Beheizung von Bauteilen benötigt werden. Das Bauteil kann direkt in einem "One-Shot-Verfahren" spritzgegossen werden und anschließend z.B. mittels Reibpunktfügen an die metallische Karosserie gefügt werden. Zudem entfallen weitere Klemm oder Schraubverbindungen, sowie der Einsatz von Klebe- oder Dichtungsstoffen, sodass das thermoplastische Bauteil eine weitaus weniger komplizierte Konstruktion benötigt und eine Gewichtseinsparung ermöglicht wird. Dies wirkt sich zudem in kürzeren Prozesszeiten und (bedingt durch eine vereinfachtere Konstruktion des Bauteils) in kostengünstigeren Spritzgießwerkzeugen aus.

2
Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Herstellbarkeit hybrider Strukturen aus kommerziell verfügbarem Polymer bzw. Aluminium mit Nanokompositen, basierend auf oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, mittels Reibpunktschweißen und –fügen aufzuzeigen und zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Nanokomposite aus PMMA mit jeweils 2 % reinen und funktionalisierten SiO2-Nanopartikeln hergestellt. Die Nanopartikel wurden mittels ATRP mit PMMA-Ketten funktionalisiert, um eine verbesserte Dispergierung zu erreichen. Die erfolgreiche Funktionalisierung der SiO₂-Nanopartikel konnte durch TGA-, GPC- und FT-IR-Analysen aufgezeigt werden. TEM-Untersuchungen belegten eine leichte Verbesserung der Dispergierbarkeit der funktionalisierten Nanopartikel in der PMMA-Matrix. Die Analyse der mechanischen Eigenschaften durch Zugversuch zeigte jedoch verringerte Zugeigenschaften für das Nanokomposit mit funktionalisierten Nanopartikeln auf. Das Reibpunktschweißen von kommerziellem PMMA mit den PMMA/SiO2- Nanokompositen, sowie dem reinen Matrix-PMMA konnte für verschiedene Maschinenparameter anhand von Uberlappungsschweißungen aufgezeigt werden. Eine Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm erwies sich bei genauerer Mikrostrukturanalyse der Reibschweißpunkte als optimal. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Reibschweißpunkt-Querschnitte ergab, dass die Einarbeitung von SiO2-Nanopartikel zu einer weniger stark ausgeprägten Schweißnaht in der Schweißpunktmitte führte. Für die Probe mit den

R

PMMA-funktionalisierten SiO₂-Nanopartikeln konnte eine weitere Verbesserung der Schweißnaht detektiert werden. Durch Analyse der Querschnitte mittels Raman-Mappings konnte aufgezeigt werden, dass die SiO₂-Nanopartikel zu einer verbesserten Vermischung der Matrixpolymere im Schweißpunkt führten. Die Funktionalisierung der Nanopartikel resultierte in einer weiteren Verbesserung der Polymervermischung. Die Ergebnisse der Scherzugversuche Einzelvon Uberlappungsschweißungen spiegelten die Tendenzen der im Zugversuch erreichten Werte wider: die Nanokomposite mit funktionalisierten Nanopartikeln zeigten eine reduzierte Scherzugfestigkeit auf. Im Vergleich zu anderen in der Industrie für **PMMA** angewandten Schweißmethoden, wie thermisches Fügen und Ultraschallschweißen, wurden für die hier vorgestellten Materialkombinationen vergleichbare oder verbesserte Scherzugfestigkeiten erreicht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Nanokomposite aus PC mit Füllstoffgehalten von jeweils 1 % und 3 % reinen und Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT hergestellt. Zu diesem Zweck wurde zunächst das Pyren-POSS synthetisiert und die MWCNT damit funktionalisiert. Eine erfolgreiche Synthese von Pyren-POSS und die anschließende Funktionalisierung der MWCNT wurden durch ATR-FT-IR- und FT-IR-Analysen aufgezeigt. Morphologischen Untersuchungen der Nanokomposite mittels TEM belegten sowohl für die reinen als auch für die funktionalisierten MWCNT Clusterbildungen, welche jedoch im Fall der funktionalisierten MWCNT weniger dicht ausfielen. In rheologischen Untersuchungen wurde für alle Nanokomposite ein feststoffähnliches Verhalten sowie durch die Interaktionen der MWCNT die Ausbildung eines Plateaus in G' detektiert. Im Zugversuch wurde mit einem Füllstoffgehalt von 3 % MWCNT ein leicht erhöhter E-Modul, verglichen zur reinen PC-Matrix, erreicht. Bei der Analyse der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit zeigte die Pyren-POSS-Funktionalisierung ein isolierendes Verhalten auf. Lediglich für das Nanokomposit mit 3 % reinen MWCNT wurde eine deutlich erhöhte Wärmeleitfähigkeit, sowie eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit

Reibpunktfügen von Aluminium mit den PC/MWCNTgemessen. Das für verschiedene Nanokompositen, sowie dem reinen Matrix-PC konnte Maschinenparameter aufgezeigt werden. Nach Analyse der Querschnitte der Reibpunktschweißungen wurde eine Maschinenparametereinstellung ausgewählt, welche zu einer optimierten Mikrostruktur mit einem gut ausgeprägten Hinterschnitt des Aluminiums im Polymer führte. Aufgrund eines spröderen Verhaltens der Nanokomposite fiel die Tiefe des Hinterschnitts hier geringer aus als bei der Probe mit dem reinen PC. Dahingegen wurde für die Proben mit den Nanokompositen mit steigendem Füllstoffgehalt eine stärker ausgeprägte mikromechanische Verzahnung an der Grenzschicht zwischen Polymer und Aluminium detektiert. Hinsichtlich der Anbindung des Polymers an das Aluminium zeigten die Nanokomposite mit den Pyren-POSS-funktionalisierten MWCNT eine verschlechtere Anbindung. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften im Scherzugversuch zeigte, im Vergleich zu Aluminium und reinem PC, einen Anstieg der Scherzugfestigkeit von ca. 35 % für die Probe aus Aluminium und Nanokomposit mit 3 % reinen MWCNT. Das große Potential der Materialverbindung von Aluminium und leitfähigem Nanokomposit wurde durch eine abschließende Messung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Fügepunkt untersucht. Wie aufgrund der Messungen an den ungefügten Polymerplatten erwartet, konnte ein geringer Widerstand nur für die Materialkombination von Aluminium mit Nanokomposit aus 3 % reinen MWCNT gemessen werden.

Zusammenfassend stellt der Einsatz von reibpunktgefügten bzw. – geschweißten hybriden Strukturen aus kommerziellen Materialien und Nanokompositen einen innovativen Ansatz dar, um neue Leichtbaulösungen zu generieren. Beispielsweise ist somit die Einsparung von komplexen Befestigungselementen und gleichzeitig eine Funktionsintegration durch eine erhöhte Abriebfestigkeit von Scheinwerfergläsern (aus PMMA/SiO₂-Nanokomposit), elektrochemisches

Tauchlackieren von thermoplastischen Bauteilen oder eine indirekte Beheizung der Fahrgastzelle (mittels leitfähigem PC/MWCNT-Nanokomposit) denkbar.

6.2 Ausblick

In nachfolgenden Arbeiten könnte eine weitere Analyse des Verhaltens der Nanopartikel innerhalb der Reibpunktschweißungen und –Fügungen erfolgen, um ein weiteres Verständnis der Auswirkungen auf den Prozess zu erlangen. Denkbar wäre es beispielsweise auch, die SiO₂-Nanopartikel mit einem Blockcopolymer aus Poly(butylmethacrylat) und PMMA zu funktionalisieren, um von den, in einer anderen Studie berichteten, verbesserten mechanischen Eigenschaften [112] ebenfalls für die reibpunktgeschweißten Proben zu profitieren. Ebenso wäre das Reibpunktschweißen und -Fügen von Nanokompositen mit anderen Nanopartikeln von großem Interesse. Beispielsweise könnten hierfür Nanokomposite basierend auf Schichtsikilaten, Graphenen oder verschiedenen metallischen Nanopartikeln hergestellt werden.

7 Summary

The aim of this work was to demonstrate the friction spot welding/ joining of hybrid structures, consisting of commercial available polymer or aluminum and nanocomposites based on surface-modified nanoparticles.

PMMA nanocomposites based on 2 % pure and functionalized silica nanoparticles were prepared in the first part of this work. The silica nanoparticles were functionalized via ATRP with PMMA chains to achieve a uniform dispersion in the polymer matrix. The successful functionalization was evaluated by TGA, GPC and ATR-FT-IR measurements. TEM studies revealed a slight improvement in dispersibility in case of the functionalized nanoparticles in the PMMA matrix. However, investigation of the mechanical properties by tensile tests showed decreased tensile properties for nanocomposite with functionalized nanoparticles. Friction spot welding of commercial PMMA with PMMA/SiO₂-nanocomposites and with pure matrix PMMA could be demonstrated for various welding conditions. Microstructural investigations of the spot welds proved a rotational speed of 2000 rpm to be the optimum. Light microscopic analysis of cross-sectional cuts from the spot welds showed, that incorporating SiO₂-nanoparticles led to a less pronounced weld line in the center of the spot weld. In case of the nanocomposite with functionalized SiO₂-nanoparticles a further improvement of the weld line could be demonstrated. By analyzing the cross-sectional cuts via Raman mapping, it was shown, that the SiO₂-nanoparticles resulted in an improved mixing of the matrix polymer in the spot weld. The functionalization of the nanoparticles resulted in a

R

further improvement of polymer mixing. Lap shear tests of single overlap welded specimens reflected the trend observed for tensile testing: the nanocomposites with functionalized nanoparticles showed a reduction in lap shear strength. Nevertheless, compared to other state-of-the-art PMMA welding techniques like thermal bonding and ultrasonic welding, all here presented material combinations presented a comparable or even better performance.

In the second part of this work PC-nanocomposites with a filler content of 1 % and 3 % pure and pyrene-functionalized POSS-MWCNTs were prepared. For this purpose, first the pyrene-POSS was synthesized and used for functionalization of the synthesis MWCNT. The successful of pyrene-POSS and subsequently functionalization of MWCNT were detected by ATR-FT-IF and FT-IR analyses. Morphological investigations of the nanocomposites via TEM showed the formation of clusters for pure MWCNT as well as for functionalized MWCNT. However, in case of the functionalized MWCNT the clusters appeared less dense. Rheological investigations showed a solid-like behavior for all nanocomposites, as well as a plateau in G' based on the interactions between the MWCNT. Tensile tests detected a slightly improved Young's modulus for nanocomposites with 3 % filler content MWCNT compared to the pure PC matrix polymer. Analyses of thermal and electrical conductivity revealed an isolating behavior of pyrene-POSS functionalized MWCNT. Only the nanocomposite with 3 % pure MWCNT showed an increased thermal conductivity and a very good electrical conductivity. Friction spot joining of aluminum with PC/MWCNT-nanocomposites and the pure matrix PC could be demonstrated for various joining parameters. After analyzing the cross sectional cuts of the spot joints, machine parameter settings were selected which resulted in an optimized microstructure with a well-defined aluminum nub in the polymer. Due to a more brittle behavior of the nanocomposites, the nub was less pronounced in that samples compared to the samples of aluminum and PC. In contrast, the samples joined with nanocomposites showed with increasing filler content a more

pronounced micro mechanical interlocking at the interface between the polymer and aluminum. Regarding the attachment of the polymer to the aluminum, the nanocomposites with pyrene-POSS functionalized MWCNT showed a suboptimal performance. Compared to the samples of aluminum and pure PC, lap shear testing displayed an increase of 35 % in ultimate lap shear strength for the samples of aluminum and the nanocomposite with 3 % pure MWCNT. The high potential of the material combination of aluminum and conductive nanocomposite was investigated by measuring the electrical resistance through the spot joint. As expected, based on the results of the measurements of electrical conductivity on the unjoined polymer plates, a low resistance through the spot joint could only be detected for the material combination of aluminum and the nanocomposite containing 3 % pure MWCNT.

In summary, the use of hybrid structures produced by friction spot welding/ joining commercial materials and nanocomposites represents an innovative approach to generate new lightweight solutions. Thus, for example, the reduction of complex connecting elements and simultaneously the integration of functions like an increased abrasion resistance of headlight lenses (made of PMMA/SiO₂-nanocomposite), electrochemical painting of thermoplastic exterieur parts or an indirect heating solution of the passenger compartment (using conductive PC/MWCNT nanocomposite) is possible.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Europäisches Parlament, CO₂-Emissionen von Neuwagen sollen bis 2020 auf 95 g/km CO₂ sinken, Artikel verfügbar: <u>http://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/public/story/20140222STO36702/20</u> <u>140222STO36702_de.pdf</u>, abgerufen am 16.01.2014.
- [2] Klein B. Leichtbau-Konstruktion: Zielsetzung des Leichtbaus, Vieweg+Teubner, 2009.
- [3] Treffinger P, Kopp G, Knäbel H, Friedrich E, Werkstoffe und Bauweisen ermöglichen neue Fahrzeugkonzepte, Springer Verlag, 2008.
- [4] Brüglinghaus C, Leichtbau: Kunststoffe im Automobil, Springer Professionals: <u>http://www.springerprofessional.de/kunststoffe-im-automobil/4034396.html</u>, abgerufen am: 25.02.2013.
- [5] Haase A, Dissertation, Modifikation technischer Thermoplaste mit polymerfunktionalisierten Silica-Nanopartikeln, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Germany), 2012.
- [6] Majeed S, Filiz V, Shishatskiy S, Wind J, Abetz C, Abetz V, Pyrene-POSS nanohybrid as a dispersant for carbon nanotubes in solvents of various polarities: its synthesis and application in the preparation of a composite membrane. Nanoscale Res Lett 2012; 7 (1): 1-11.
- [7] Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV, Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.
- [8] Asuka K, Liu B, Terano M, Nitta K-h, Homogeneously Dispersed Poly(propylene)/SiO2 Nanocomposites with Unprecedented Transparency. Macromolecular Rapid Communications 2006; 27 (12): 910-913.
- [9] Ramanathan T, Liu H, Brinson LC, Functionalized SWNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2005; 43 (17): 2269-2279.
- [10] Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff RS, Nguyen ST, Aksay IA, Prud'Home RK, Brinson LC, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. Nat Nano 2008; 3 (6): 327-331.
- [11] Allaoui A, Bai S, Cheng HM, Bai JB, Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. Composites Science and Technology 2002; 62 (15): 1993-1998.

- [12] Salavagione HJ, Martinez G, Gomez MA, Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties. Journal of Materials Chemistry 2009; 19 (28): 5027-5032.
- [13] Gilman JW, Flammability and thermal stability studies of polymer layeredsilicate (clay) nanocomposites. Applied Clay Science 1999; 15 (1-2): 31-49.
- [14] Blumstein A, Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. Journal of Polymer Science Part A: General Papers 1965; 3 (7): 2665-2672.
- [15] Leszczyńska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR, Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. Thermochimica Acta 2007; 453 (2): 75-96.
- [16] Paschen H, Coenen C, Fleischer T, Grünwald R, Oertel D, Revermann C, Nanotechnologie Forschung, Entwicklung, Anwendung, Springer Verlag, Berlin, 2004.
- [17] Kim GM, Habilitationsschrift: Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikround Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2007.
- [18] Kurauchi T, Okada A, Nomura T, Nishio T, Saegusa S, Deguchi R, Nylon 6clay hybrid-synthesis, properties and application to automotive timing belt cover. SAE Tech Pap 1991; 910584: 1-7.
- [19] Bergna HE, Roberts WO, Colloidal Silica, Fundamentals and Applications, Taylor& Francis Group, LLC, 2006.
- [20] Unger KK, Porous Silica, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- [21] Zou H, Wu S, Shen J, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. Chemical Reviews 2008; 108 (9): 3893-3957.
- [22] Chen Y, Iroh JO, Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Composites. Chemistry of Materials 1999; 11 (5): 1218-1222.
- [23] Hajji P, David L, Gerard JF, Pascault JP, Vigier G, Synthesis, structure, and morphology of polymer–silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1999; 37 (22): 3172-3187.
- [24] Iler RK, The Chemistry of Silica, Whiley, New York, 1978.
- [25] Brinker CJ, Scherer GW, Sol-Gel Science, Academic, San Diego, 1990.
- [26] Radushkevich LV, Lukyanovich VM, Zh Fizich Khim (in Russian) 1952; 26 (88).
- [27] Iijima S, Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991; 354 (6348): 56-58.
- [28] Bhushan B, Springer Handbook of Nanotechnology, Part A, Springer Verlag, Berlin 2004.

- [29] Grady BP, CARBON NANOTUBE–POLYMER COMPOSITES Manufacture, Properties, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2011.
- [30] Dresselhaus M, Dresselhaus G, Avouris P, Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. Berlin: Springer Verlag, 2001.
- [31] Vollrath D, Nanomaterials, An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH& Co KGaA, Weinheim 2008.
- [32] Ding RG, Lu GQ, Yan ZF, Wilson MA, Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2001; 1 (1): 7-29.
- [33] Krueger A, Neue Kohlenstoffmaterialien; Teubner Verlag, 1. Aufl. 2007.
- [34] Joselevich ED, H.; Liu, J.; Hata, K.; Windle, A. H. I, Carbon Nanotubes; Springer Verlag, Berlin 2008.
- [35] Price JB, Wu SY. Chemical vapor deposition. Google Patents; 1987.
- [36] Peng HY, Zhou XT, Wang N, Zheng YF, Liao LS, Shi WS, Lee CS, Lee ST, Bulk-quantity GaN nanowires synthesized from hot filament chemical vapor deposition. Chemical Physics Letters 2000; 327 (5–6): 263-270.
- [37] Jensen KF, Graves DB, Modeling and Analysis of Low Pressure CVD Reactors. Journal of The Electrochemical Society 1983; 130 (9): 1950-1957.
- [38] Corbierre MK, Cameron NS, Sutton M, Laaziri K, Lennox RB, Gold Nanoparticle/Polymer Nanocomposites: Dispersion of Nanoparticles as a Function of Capping Agent Molecular Weight and Grafting Density. Langmuir 2005; 21 (13): 6063-6072.
- [39] Matyjaszewski K, Davis TP, Handbook of Radical Polymerization, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, USA 2002.
- Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Polymerization of [40]Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tertbutylphenoxide) Initiating System: Possibility Living Radical of Polymerization. Macromolecules 1995; 28 (5): 1721-1723.
- [41] Wang J-S, Matyjaszewski K, Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. Journal of the American Chemical Society 1995; 117 (20): 5614-5615.
- [42] Matyjaszewski K, Xia J, Atom Transfer Radical Polymerization. Chemical Reviews 2001; 101: 2921-2990.
- [43] Percec V, Baboiu B, Kim HJ, Arenesulfonyl Halides: A Universal Class of Functional Initiators for Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene(s), Methacrylates, and Acrylatest. Journal of the American Chemical Society 1998; 120 (2): 305-316.
- [44] Byrne MT, Gun'ko YK, Recent Advances in Research on Carbon Nanotube– Polymer Composites. Advanced Materials 2010; 22 (15): 1672-1688.

V

- [45] Sahoo NG, Rana S, Cho JW, Li L, Chan SH, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Progress in Polymer Science 2010; 35 (7): 837-867.
- [46] Islam MF, Rojas E, Bergey DM, Johnson AT, Yodh AG, High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. Nano Letters 2003; 3 (2): 269-273.
- [47] Sáfar GAM, Ribeiro HB, Malard LM, Plentz FO, Fantini C, Santos AP, de Freitas-Silva G, Idemori YM, Optical study of porphyrin-doped carbon nanotubes. Chemical Physics Letters 2008; 462: 109-111.
- [48] Potente H, Fügen von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag 2004.
- [49] Abibe AB, Amancio-Filho ST, Dos Santos JF, Hage E, Development and Analysis of a New Joining Method for Polymer-Metal Hybrid Structures. Journal of Thermoplastic Composite Materials 2011; 24 (2): 233-249.
- [50] Abibe AB, Amancio-Filho ST, dos Santos JF, Hage Jr E, Mechanical and failure behaviour of hybrid polymer-metal staked joints. Materials & Design 2013; 46: 338-347.
- [51] Blaga L, Bancila R, dos Santos JF, Amancio-Filho ST, Friction Riveting of glassfibre-reinforced polyetherimide composite and titanium grade 2 hybrid joints. Materials & Design 2013; 50: 825-829.
- [52] Amancio Filho ST, Beyer M, dos Santos JF, EP 1790462 Verfahren zum Verbinden eines metallischen Bolzens mit einem Kunststoff-Werkstück (Method of connecting a metallic bolt to a plastic workpiece), European Patent, Germany, May 2007.
- [53] Blaga L, Amancio Filho ST, dos Santos JF, Bancila R, Fricriveting of civil engineering composite laminates for bridge construction, ANTEC 2012. In Annual technical conference proceedings. Society of plastic engineers: Orlando (FL) 2012.
- [54] Schilling C, dos Santos JF, Method and device for linking at least two adjoining work pieces by friction welding. International Patent Publication 2005; WO/2001/036144.
- [55] Amancio Filho ST, dos Santos JF, Method for joining metal and plastic workpieces. European Patent Specification 2012; EP 2329905B1.
- [56] DIN 1910-100:2008-02: Schweißen und verwandte Prozesse Begriffe Teil 100: Metallschweißprozesse mit Ergänzungen zu DIN EN 14610:2005, 2008.
- [57] Oliveira PHF, Amancio-Filho ST, dos Santos JF, Hage Jr E, Preliminary study on the feasibility of friction spot welding in PMMA. Materials Letters 2010; 64 (19): 2098-2101.
- [58] Gonçalves J, Santos JFd, Canto LB, Amancio Filho SdT, Aperfeiçoamento da técnica de Soldagem Pontual por Fricção (FSpW) para união de poliamida 6 e laminado de poliamida 66 com fibra de carbono. Soldagem & Inspeção 2014; 19: 19-27.
- [59] Oliveira PHF, Amancio Filho ST, dos Santos J F, Hage Jr. E, Influence of the tool material on the microstructure and mechanical properties of PMMA lap

joints welded by friction spot. in Proc: ANTEC 2011 PENG, Boston, MA, USA, May, 2011.

- [60] Wool RP, O'Connor KM, A theory crack healing in polymers. Journal of Applied Physics 1981; 52 (10): 5953-5963.
- [61] Arici A, Mert Ş, Friction Stir Spot Welding of Polypropylene. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2008; 27 (18): 2001-2004.
- [62] Bilici MK, Yukler AI, Effects of welding parameters on friction stir spot welding of high density polyethylene sheets. Materials & Design 2012; 33 (0): 545-550.
- [63] Oliveira PHF, Estudo das propriedades e desempenho mecânico de juntas soldadas por fricção pontual de poli (metacrilato de metila) (PMMA), MSc thesis, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [64] Amancio-Filho ST, Bueno C, dos Santos JF, Huber N, Hage Jr E, On the feasibility of friction spot joining in magnesium/fiber-reinforced polymer composite hybrid structures. Materials Science and Engineering: A 2011; 528 (10–11): 3841-3848.
- [65] Goushegir SM, dos Santos JF, Amancio-Filho ST, Friction Spot Joining of aluminum AA2024/carbon-fiber reinforced poly(phenylene sulfide) composite single lap joints: Microstructure and mechanical performance. Materials & Design 2014; 54 (0): 196-206.
- [66] Produktdatenblatt Hotvar Hochleistungswarmarbeitsstahl, Böhler-Uddeholm Deutschland GmbH: <u>http://www.uddeholm.de/german/files/downloads/HOTVAR.pdf</u>, abgerufen am: 19.02.2014.
- [67] Esteves JV, Amancio-Filho ST, dos Santos J, Canto L, Hage Jr. E, Friction Spot Joining of aluminum 6181-T4 and carbon fiber reinforced poly(phenylene sulfide). 70th annual technical conference of the society of plastics engineers, ANTEC 2012 PENG, Orlando, FL, USA 2012: 1698–1704.
- [68] Produktdatenblatt Plexiglas 6N, Evonik Industries AG(2013): <u>http://www.plexiglas-</u> polymers.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAS-Molding-<u>Compounds/de/Produktinformationen/PLEXIGLAS%206N_D.pdf</u>, abgerufen am 06.01.2014.
- [69] Produktdatenblatt Plexiglas GS, Evonik Industries AG (2013): <u>http://www.plexiglas.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/PLEXIGLAA S-Sheet/PLEXIGLAS/211-1-PLEXIGLAS-GS-XT-de.pdf</u>, abgerufen am 06.01.2014.
- [70] DIN EN ISO 527-1, Plastics Determination of Tensile Properties– Part 1: General Principles (ISO/DIS 527-1:2010), German version EN ISO 527-1: 2010.
- [71] Produktdatenblatt Ludox HS-40, Grace GmbH & Co. KG: <u>http://doc.ccc-group.com/spec/553701.pdf</u>, abgerufen am 06.12.2013.
- [72] Golda Louis Chakkalakal MA, Clarissa Abetz,, Adriana Boschetti-de-Fierro VA, Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization from Silica

Nanoparticles with High Initiator Density. Macromolecular Chemistry and Physics 2012; 213 (5): 513-528.

- [73] Jaroschek C, Spritzgießen für Praktiker, 1. Auflage, Hanser Verlag, München 2003.
- [74] Produktdatenblatt Makrolon 2608, Bayer MaterialScience AG (2013): <u>http://img.jdzj.com/UserDocument/2012U/hxysq1314/Document/201206020941</u> <u>14.pdf</u>, abgerufen am 16.01.2014.
- [75] Produktdatenblatt AA6082, Aalco Metals Ltd, <u>http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy_6082-T6~T651_148.ashx</u>, abgerufen am 16.01.2014.
- [76] Produktdatenblatt Aminopropylisobutyl-POSS, Hybrid Plastics Inc. (USA), <u>http://www.hybridplastics.com/products/am0265.htm</u>, abgerufenam 16.01.2014.
- [77] Yang P, Zhu L, Wang H, Du Q, Zhong W, Toughening of epoxy resin with poly (methyl methacrylate) grafted silica core-shell particles. e-Polymers 2011; 11 (1): 710-721.
- [78] DIN EN ISO 291, Plastics Standard Atmospheres for Conditioning and Testing (ISO 291:2008), German Version EN ISO 291: 2008.
- [79] DIN 52616: Testing of thermal insulation materials; determination of thermal conductivity by means of a heat-flow meter, 1977.
- [80] DIN EN 12664: Wärmetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wärmedurchlasswiderstandes nach dem Verfahren mit dem Plattengerät und dem Wärmestrommessplatten-Gerät -Trockene und feuchte Produkte mit mittlerem und niedrigem Wärmedurchlasswiderstand; Deutsche Fassung EN 12664:2001.
- [81] DIN EN 12667: Wärmetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wärmedurchlasswiderstandes nach dem Verfahren mit dem Plattengerät und dem Wärmestrommessplatten-Gerät -Produkte mit hohem und mittlerem Wärmedurchlasswiderstand; Deutsche Fassung EN 12667:2001.
- [82] ASTM C 518: Verfahren zur Messung des stabilen Wärmeflusses und der Wärmeübertragung mit dem Wärmestrommesser: 2010.
- [83] Pezow G, Metallographic Etching: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography, ASM International 1999; 2nd Edition: 177-179.
- [84] ASTM D3163 01, Standard test method for determining strength of adhesively bonded rigid plastic lap-shear joints in shear by tension loading, 2008.
- [85] Manring LE, Thermal Degradation of Saturated Poly(methyl methacrylate). Macromolecules 1988; 21 (2): 528-530.
- [86] Manring LE, Sogah DY, Cohen GM, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with Head-to-Head Linkages. Macromolecules 1989; 22 (12): 4652-4654.

- [87] Manring LE, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. Macromolecules 1989; 22 (6): 2673-2677.
- [88] Manring LE, Thermal Degradation of Poly(methy1 methacrylate). 4. Random Side-Group Scission. Macromolecules 1991; 24 (11): 3304-3309.
- [89] Takashi Kashiwagi, Atsushi Inaba, James E. Brown, Koichi Hatada, Tatsuki Kitayama, Masuda E, Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates). Macromolecules 1986; 19 (8): 2160-2168.
- [90] Du B, Handge UA, Majeed S, Abetz V, Localization of functionalized MWCNT in SAN/PPE blends and their influence on rheological properties. Polymer 2012; 53 (24): 5491-5501.
- [91] Münstedt H, Köppl T, Triebel C, Viscous and elastic properties of poly(methyl methacrylate) melts filled with silica nanoparticles. Polymer 2010; 51 (1): 185-191.
- [92] Triebel C, Münstedt H, Temperature dependence of rheological properties of poly(methyl methacrylate) filled with silica nanoparticles. Polymer 2011; 52 (7): 1596-1602.
- [93] Chakkalakal GL, Dissertation, Homopolymer and Block Copolymer Composites Based on Silica Nanoparticles Coated with Polymeric Single or Double Shells Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Germany), November, 2011.
- [94] De Gennes PG, Scaling theory of polymer adsorption. J Phys France 1976; 37 (12): 1445-1452.
- [95] Hagerman EM, Weld-Line Fracture in Molded Parts. Plast Eng 1973; 29: 67.
- [96] Amancio Filho ST, Camillo APC, Bergmann L, dos Santos JF, Kury SE, Machado NGA, Preliminary Investigation of the Microstructure and Mechanical Behaviour of 2024 Aluminium Alloy Friction Spot Welds. Materials Transactions 2011; 52 (5): 985-991.
- [97] Amancio-Filho ST, Roeder J, Nunes SP, dos Santos JF, Beckmann F, Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting (FricRiveting). Part I: Influence of rotation speed. Polymer Degradation and Stability 2008; 93: 1529-1538.
- [98] Lin CB, Wu LC, Friction welding of similar and dissimilar materials: PMMA and PVC. Polymer Engineering & Science 2000; 40 (8): 1931-1941.
- [99] Koenig JL, Angood AC, Semen J, Lando JB, Laser-Excited Raman Studies of the Conformational Transition of Syndiotactic Polymethacrylic Acid in Water. Journal of the American Chemical Society 1969; 91 (26): 7250-7254.
- [100] Thomas KJ, Sheeba M, Nampoori VPN, Vallabhan CPG, Radhakrishnan P, Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 2008; 10 (5): 055303.

- [101] Xingsheng X, Hai M, Qijing Z, Yunsheng Z, Properties of Raman spectra and laser-induced birefringence in polymethyl methacrylate optical fibres. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 2002; 4 (3): 237.
- [102] Ekh J, Multi-Fastener Single-lap Joints in Composite Structures, Royal Institute of Technology SE–100 44 Stockholm, Sweden, 2006.
- [103] Yussuf AA, Sbaski I, Hayes JP, Tran N, Solomon M. Rapid microwave welding of two polymethylmethacrylate (PMMA) substrates. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings; 2004. p. 1256-1260.
- [104] Sood V, An experimental study on thermal bonding effects of PMMA based microdevices using hot embossing, MSc thesis, University of Texas, Arlington; 2007.
- [105] Souza JM, Study and mechanical evaluation of ultrasonic joints of polycarbonate and poly(methyl methacrylate), MSc thesis, São Paulo: Polytechnic School of University of São Paulo; 2005.
- [106] Illescas S, Sánchez-Soto M, Milliman H, Schiraldi DA, Arostegui A, The morphology and properties of melt mixed polyoxymethylene/ monosilanolisobutyl-POSS composites. High Performance Polymers 2011; 23 (6): 457-467.
- [107] Ryu J, Ramaraj B, Yoon KR, Surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes through surface-initiated atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate. Surface and Interface Analysis 2009; 41 (4): 303-309.
- [108] Pötschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin S, Lellinger D, Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. Polymer 2004; 45 (26): 8863-8870.
- [109] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A, Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. Carbon 2004; 42 (5–6): 965-969.
- [110] Kim H-S, Park B-H, Minsung K, Yoon J-S, Jin H-J, Characterization of Polycarbonate/Multiwalled Carbon Nanotube Composites. Key Engineering Materials 2006; 326-328 1829-1832.
- [111] Choudhary V, Gupta A, Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, 2011, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-498-6, InTech, DOI: 10.5772/18423.
- [112] Chakkalakal GL, Alexandre M, Boschetti-de-Fierro A, Abetz V, Effect of Silica-Coated Poly(butyl methacrylate)-block-poly(methyl methacrylate) Double-Shell Particles on the Mechanical Properties of PMMA Composites. Macromolecular Materials and Engineering 2012; 297 (9): 887-893.

9 Anhang

9.1 Sicherheitshinweise der verwendeten chemischen Substanzen

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
2-Bromoisobuttersäurebromid	GHS05	H314	P280-P305 + P351
			+ P338 + P310
(3-Glycidyloxypropyl)	GHS05	H318	P280-P305 + P351
trimethoxysilan			+ P338
Anisol	GHS02, GHS07	H226-H315-H319	P305 + P351 +
			P338
Chloroform	GHS06, GHS08	H351-H361d-H331-	P302 + P314-P352
		H302-H372-H319-	
		H315	
Diethylether	GHS02, GHS07	H224-H302-H336	P210-P261
Flusssäure	GHS05, GHS06	H300-H310-H314-	P260-P264-P280-
		H330	P284-P301 +
			P302-P310 + P350
Kohlenstoff Nanoröhrchen	GHS08	H351 + H373	P202 + P260
Kupfer(I)bromid	GHS07	Н315-Н319-Н335	P261-P305 + P351

			+ P338
Methanol	GHS02, GHS06, GHS08	H225-H301 + H311 +	P210-P360-P280- P301 +
		H331-H370	P310-P311
Methylmethacrylat	GHS02, GHS07	H225-H315-H317- H335	P210-P261-P280
N,N,N',N'',N''- Pentamethyldiethylenetriamin	GHS05, GHS06	H302-H311-H314	P280-P305 + P351 + P338-P310
Natriumchlorid	_	_	_
Natriumsulfat	_	_	-
Pyrenbuttersäure	GHS07	Н315-Н319-Н335	P305 + P351 + P338-P361
Siliziumdioxid	GHS07	H315 + H317 + H319 + H412	P273 + P280 + P305 + P351 + P338
Tetrahydrofuran	GHS02, GHS07, GHS08	H225-H319-H335- H351	P210-P261-P281- P305 + P351 + P338
Thionylchlorid	GHS05, GHS06	H302-H314-H331- H335	P280-P305-P310 + P351 + P338
Triethylamin	GHS02,GHS05, GHS06	H225-H302-H311- H314-H331	P210-P280-P303 + P310-P312 + P305 + P338 + P351 + P353 + P361

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.