

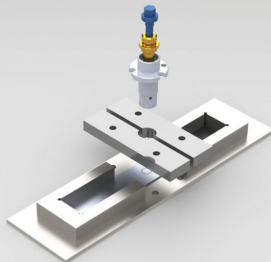


Wiebke Sophie Junior (Autor)

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

Wiebke Sophie Junior

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



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7118>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# 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 CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> 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 Gewichtsreduzierung einen Hauptansatzpunkt dar. Über 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 CO<sub>2</sub> 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 zu einer 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 potentiell 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 (SiO<sub>2</sub>)-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 SiO<sub>2</sub>-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/SiO<sub>2</sub>-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



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 SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel 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, eine detaillierte Darstellung der eingesetzten Materialien, der chemischen Syntheseschritte und der Herstellung der Nanokomposite sowie der verwendeten Maschinenparameter und der Charakterisierungsmethoden. In *Kapitel 4* werden die Ergebnisse der PMMA/ SiO<sub>2</sub>-Nanokomposite vorgestellt und hier zunächst auf die Charakterisierung der PMMA-funktionalisierten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel eingegangen. Daran anknüpfend erfolgt ein Vergleich der morphologischen, rheologischen und



mechanischen Eigenschaften des reinen PMMA<sub>s</sub> und der PMMA/ SiO<sub>2</sub>-Nanokomposite, wobei der Einfluss von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln und deren Funktionalisierung näher betrachtet wird. Im Folgenden werden mittels Reibpunktschweißens Proben aus kommerziellem PMMA GS und PMMA bzw. den hergestellten PMMA/SiO<sub>2</sub>-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 SiO<sub>2</sub>-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/SiO<sub>2</sub>-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. den PC/MWCNT-Nanokompositen erfolgt die 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 *Kapitel 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 verschiedenster Eigenschaften führen. So können beispielsweise verbesserte 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  $\mu\text{m}$  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,
- 2) dreidimensionale Nanofüllstoffe mit einer max. Dimension von  $< 100$  nm und
- 3) Nanofasern oder Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von max.  $< 100$  nm.

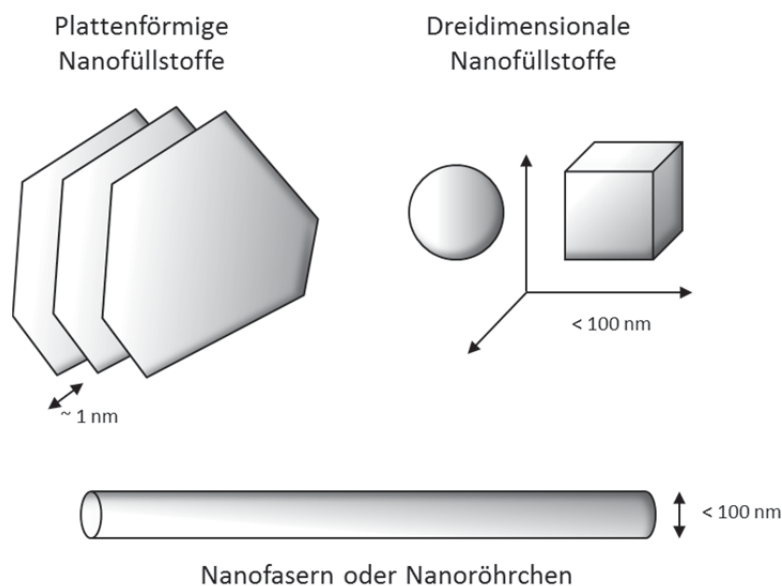


Abbildung 1: Verschiedene Arten von Nanofüllstoffen (in Anlehnung an [7])



Durch ihre Eigenschaften sind nanohaltige Füllstoffe für polymere Komposite von großem Interesse, um so innovative Materialien mit maßgeschneiderten 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 die Eigenschaften eines Nanokomposits eine entscheidende Rolle spielt. Somit ermöglichen Nanopartikel bereits bei einem geringen Füllstoffgehalt hervorragende Eigenschaftsverbesserungen 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 (SiO<sub>2</sub>) Nanopartikel

Silica (SiO<sub>2</sub>) 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 SiO<sub>2</sub>-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].

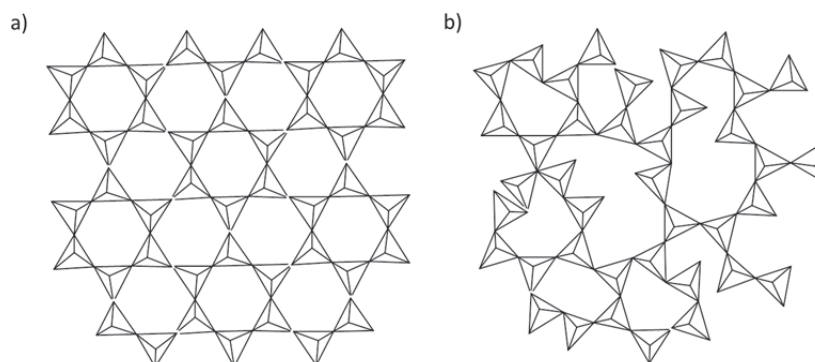


Abbildung 2: Schematische Darstellung von a) kristallinem und b) amorphem Silica (in Anlehnung an [19])



### **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 Verschleißigenschaften 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 2 nm variiert [29]. CNT besitzen ein enorm hohes Aspektverhältnis von bis zu  $10^6$  [7].



### 2.2.2.1 Struktur

Die Struktur der einzelnen CNT richtet sich nach dem Aufrollvektor  $\vec{C}_h$ . Dieser wird gemäß Gleichung (Gl. 1) mit den Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  der einzelnen, hexagonalen Graphenzelle und den Wiederholungseinheiten  $n$  und  $m$  beschrieben [28, 30].

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Aufrollwinkel  $\vartheta$  wird definiert als:

$$\tan \vartheta = \sqrt{3} \frac{m}{2n+m} \quad (\text{Gl. 2})$$

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 Armlehnersessels (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 ( $0^\circ < \vartheta < 30^\circ$ ), 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  $\frac{2n+m}{3} = \textit{integer}$  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:

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

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

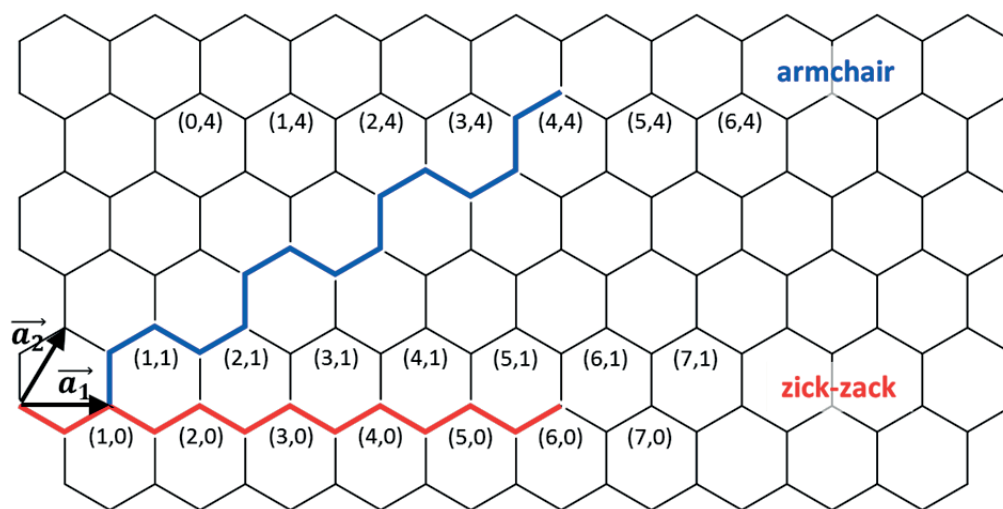


Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Aufrollmöglichkeiten einer Graphenschicht mit den Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  (in Anlehnung an [30])

### 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