

**In-situ Strukturcharakterisierung von Kohlenstoff-
Nanoröhrchen in polymerbasierten Nanokompositen:
Methodenentwicklung und Anwendung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Stefan Gerkens

aus Bielefeld

Schriftenreihe Lehrstuhl für Partikelverfahrenstechnik

Band 1

Stefan Gerkens

**In-situ Strukturcharakterisierung von CNT
in polymerbasierten Nanokompositen**

Methodenentwicklung und Anwendung

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2013

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.

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2421-0

ISSN 2198-1302

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid sehr herzlich für die Betreuung meiner Arbeit, und insbesondere für das offene Ohr, dass er mir zu jeder Tages- und Nachtzeit geschenkt hat. Herzlichen Dank, dass ich stets auf deine vollste Unterstützung und deinen unerschütterlichen Optimismus zählen durfte!

Großer Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr. Klaus Huber, der mir mit seiner Expertise im Bereich der statischen Lichtstreuung weicher Materie und seiner großen Geduld sehr weitergeholfen hat!

Meinen lieben Kollegen danke ich für die unzähligen anregenden Gespräche, die mir immer wieder geholfen haben mich auf das Wesentliche zu konzentrieren.

Besonderer Dank für ihren zügigen und gründlichen Einsatz gebührt meinen Lektoren Michael Dörmann, Stefan Rüsenberg, Gerhard Herres, Miriam Sasse, Philipp Grimm, Xinze Zhen, Lukas Schmidt, Sven Pieper, Nadine Kirchhoff und Bernd Ahrens.

Last but not least danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich stets (jeder auf seine Weise) dazu ermuntert haben nach den Sternen zu greifen. Ohne euch wäre mir all dies nicht möglich gewesen - danke schön!

Vorveröffentlichungen

- GERKENS, S.: Structure Analysis of Nanocomposites using QELS. World Congress on Particle Technology 6, Nürnberg, Deutschland, 26.-29. April 2010, Proceedings
- GERKENS, S. ; SCHMID, H.-J.: Charakterisierung von Carbon Nanotubes für Polymersysteme: Transinstrumentale Statische Lichtstreuung (SLS) als Ansatz. ProcessNet Jahrestagung (Fachausschuss Partikelmesstechnik), Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, 28. Februar - 02. März 2011
- GERKENS, S. ; SCHMID, H.-J.: Experimental Study of Process-Structure Relationships for CNT-Polymer-Nanocomposites. European Conference on Chemical Engineering 8, Berlin, Deutschland, 26. - 28. September 2011

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	iv
Kurzzusammenfassung / Abstract	vii
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Nanokomposite	6
2.1.1. Kohlenstoff-Nanoröhrchen	7
2.1.2. Partikel-/Partikel-Wechselwirkungen	11
2.1.3. Perkolationsnetzwerke aus CNT	13
2.1.4. Einfluss der Prozessierung	15
2.2. Statische Lichtstreuung	16
2.2.1. Rayleigh-Streuung	16
2.2.2. Rayleigh-Streuung in Suspensionen	18
2.2.3. Rayleigh-Streuung an großen Partikeln	20
2.2.4. Polydisperse Systeme und Inverses Streuproblem	23
2.2.5. Streuung jenseits des Rayleigh-Bereichs	25
2.2.6. Spezialfall: Stäbchenförmige Partikeln	29
2.2.7. Messtechnische Umsetzung eines Lichtstreuexperimentes	30
3. Experimentelle Methoden	32
3.1. Probenvorbereitung	32
3.1.1. Kohlenstoff-Nanoröhrchen in wässriger Suspension	32
3.1.2. Nanokomposite	38
3.2. Messsysteme	47
3.2.1. Ultraschallfeldvermessung per Hydrophon	47
3.2.2. Goniometer	51
3.2.3. Statische Kleinwinkelstreuung	54
3.2.4. Photonen Kreuzkorrelations-Spektroskopie	58
3.2.5. Durchlichtfotografie und Bildanalyse	59
3.3. Inter-Geräte-Standard	69
3.3.1. Auswahl und Charakterisierung	70

3.3.2. Bestimmung der Kopplungskonstante	72
4. Ergebnisse	76
4.1. Charakterisierung der Ultraschallquelle	76
4.1.1. Diskretisierung des Schallfeldes	76
4.1.2. Auswahl der charakteristischen Feldgrößen	77
4.1.3. Kavitation	81
4.1.4. Spatiale Verteilung der Schalldrücke	82
4.1.5. Zusammenfassung	85
4.2. Dispergierwirkung Ultraschallbad	93
4.2.1. Überprüfung der tatsächlichen Partikelkonzentration	93
4.2.2. Überprüfung der Signalqualität im Kleinwinkelstreugerät	95
4.2.3. Bestimmung der Molaren Masse und des Gyrationradius	98
4.2.4. Charakterisierung der Partikelstruktur	105
4.2.5. Bestimmung der linearen Massendichte und der Konturlänge	110
4.2.6. Auswertung der Dispergierwirkung und Diskussion	111
4.2.7. Zusammenfassung	119
4.3. Dispergierwirkung Einschnckenextruder	121
4.3.1. Kalibrierung auf physikalische Längeneinheiten	121
4.3.2. Bestimmung der Agglomeratpackungsdichte	122
4.3.3. Einfluss der Schneckendrehzahl	123
4.3.4. Einfluss von Düsentemperatur und Düsenverengung	131
4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick	132
4.4. Anwendung der Statischen Lichtstreuung auf Nanokomposite	135
5. Zusammenfassung und Ausblick	141
Literaturverzeichnis	143
Abbildungsverzeichnis	159
A. Anhang	161
A.1. Softwaredokumentation	161
A.2. Messwinkel und -zeiten	163
A.3. Grauwertbestimmung in <i>ImageJ</i>	164
A.4. Fehlerrechnung	165
A.5. Extruderschnecke	168

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheiten	Bedeutung
A	pixel	Projektionsfläche einer partikulären Struktur
A_{Gesamt}	m^2	Gesamtfläche aller Lagen eines MWNT
A_i		i -ter Virialkoeffizient des chemischen Potentials einer Suspension
a	pixel	Hauptachse einer Ellipse
α	-	Größenparameter zur Abgrenzung der Bereiche unterschiedlichen Streuverhaltens
\mathbf{B}	T	magnetische Flussdichte (Feldkomponenten-Vektor) einer elektromagnetischen Welle
b	pixel	Nebenachse einer Ellipse
C	eV/m^6	stoff- bzw. atomspezifische Konstante des London-Potenzials
c	kg/m^3	Füllstoff-Massenkonzentration
c_0	m/s	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
c_V	m^3/m^3	Füllstoff-Volumenkonzentration
c_{per}	m^3/m^3	kritische Füllstoff-Volumenkonzentration (Perkolationsschwelle)
$\dot{\gamma}$	$1/\text{s}$	Scherrate einer laminaren, viskosen Strömung
$d_{C_{60}}$	m	Durchmesser eines C_{60} -Fullerens
d_0	m	Hohlraumdurchmesser (innerer Durchmesser) eines MWNT
d_i	m	Durchmesser der i -ten Lage eines MWNT
δ	m	typischer Abstand zweier Lagen im MWNT (d-spacing)
\mathbf{E}	V/m	el. Feldstärke (Feldkomponenten-Vektor) einer elektromagnetischen Welle
E_0	V/m	Schwingungsamplitude der el. Feldstärke
\mathbf{E}_S	V/m	gestreute el. Feldkomponente
ϵ_0	$\text{A}\cdot\text{s}/\text{V}\cdot\text{m}$	el. Feldkonstante bzw. Vakuum-Permittivität
ζ	bit	digitale Auflösung
η	$\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	dynamische Viskosität
Θ_z	-	Streuwinkel bei in z -Richtung polarisierter Einfallsstrahlung

Θ	-	Beobachtungswinkel der Streustrahlung rel. zur Einfallstrahlung
f	1/s	Frequenz einer Schwingung
f	-	Agglomeratpackungsdichte
I	W/m ²	Strahlungsintensität
j	m ⁻²	atomare Flächenanzahldichte
\mathbf{k}	1/m	Impuls-Wellenvektor einer elektromagnetischen Welle
κ	-	Skalierungsexponent bei Perkolation
L	m	Konturlänge eines MWNT
$l_{p/K}$	m	Persistenz- bzw. Kuhn-Länge
λ_0	m	Vakuum-Wellenlänge eines monochromatischen Lichtstrahls
M	g/mol	Molare Masse
$M_{typ}(C)$	g/mol	Molare Masse von Kohlenstoff mit typischer Isotopenverteilung
M_w	g/mol	gewichtsmittlere Molare Masse
$M_{L,w}$	g/mol·nm	gewichtsmittlere Lineare Molmasse eines Stäbchens
N	-	Anzahl der Lagen eines MWNT
n	-	Brechungsindex eines Mediums bei gegebener Strahlungswellenlänge
n	1/min	Drehzahl einer Extrusionsschnecke
ν	1/s	Abtastrate beim digitalen Sampling
ξ	V/Pa	mechanische Übertragungsfunktion eines Piezo-Kristalls
ξ_i	-	winkelspezifische Umrechnungsfaktoren der <i>Mastersizer 2000</i> -Detektoren
ψ_{obs}	m	Kalibrierkonstante des <i>Mastersizer 2000</i>
p	Pa	akustischer Druck
P	-	Formfaktor einer partikulären Struktur
$P_{i,mess}$	W	el. Leistung des i-ten Detektors beim <i>Mastersizer 2000</i>
Π	A·s/m ²	Polarisation (Betrag) eines Festkörpers
\mathbf{q}	1/m	Streuvektor einer gestreuten elektromagnetischen Welle
r	m	radiale Abstandskoordinate
r_0	m	spatialer Ausdehnungsparameter wechselwirkender Wellenfunktionen
R	-	Rayleigh-Verhältnis
R_{Tol}	-	Rayleigh-Verhältnis reinen Toluols (Literaturwert)
R_g	m	Gyrationsradius (Trägheitsradius)
$R_{g,z}$	m	zentrifugenmittlerer Gyrationsradius
R_H	m	hydrodynamischer Radius
σ_{DC}	S/m	lineare Gleichstrom-Leitfähigkeit
σ_0	S/m	empirische Proportionalitätskonstante bei el. Perkolation

τ	N/m ²	Schubspannung einer laminaren Scherströmung
χ_e	-	el. Suszeptibilität
U	V	el. Spannung
U_B	eV	Tiefe des atomaren Wechselwirkungspotenzials
U_L	eV	London-Potenzial
U_{LJ}	eV	Lennard-Jones-(exp,6) Potenzial
U_P	eV	Potenzial der Pauli-Abstoßung zwischen Fermionen
x	m	spatiale Ausdehnung einer partikulären Struktur
\mathbf{x}	m	Ortsvektor eines Punktes im Raum
ω	1/s	Kreisfrequenz einer Schwingung

Zusammenfassung

Die Aufdeckung von Prozess-Struktur-Korrelationen bei Nanokompositen ist eine notwendige Voraussetzung zur Optimierung der Produkteigenschaften. Aufgrund der Polydispersität wird eine schnelle Methodik benötigt, um eine statistisch ausreichende Signifikanz zu gewährleisten.

Diese Arbeit konzentriert sich daher auf die Weiterentwicklung der Statischen Lichtstreuung zur in-situ Charakterisierung hoch anisotroper Nanopartikel in Polymermatrix. Als Modellsystem werden Suspensionen aus MWNT verwendet, die mit zwei unterschiedlichen theoretischen Ansätzen charakterisiert werden. Der dazu nötige breite Streuvektorbereich wird durch Kalibrierung zweier kommerzieller Messsysteme mittels eines angepassten Nanopartikel-Standards hergestellt. Die Möglichkeiten und Grenzen dieses Ansatzes werden ausführlich diskutiert und eingegrenzt.

Um die bei der Compoundierung übliche Verkürzung der MWNT mit negativen Auswirkungen auf die Produkteigenschaften zu minimieren, werden zwei alternative Dispergiermethoden untersucht: die Ultraschalldispargierung und die Einschneckenextrusion.

Die wirkenden Ultraschallfelder werden mittels eines Hydrophons bei variierten Schallparametern vermessen. Die so prozessierte Suspension wird mit o.g. Methode charakterisiert und Korrelationen hergestellt.

Die Einschneckenextrusion wird als wirksame Dispergiermethodik verifiziert, und einige Korrelationen aufgedeckt. Die direkte Anwendbarkeit der Statischen Lichtstreuung auf Nanokomposite wird untersucht und diskutiert.

Abstract

To uncover process-structure-correlations among nanocomposites is a necessary prerequisite for the optimization of their product properties. Due to polydispersity of the nanoparticles, a fast method is needed to ensure statistically significant data.

Thus, this work focusses on the enhancement of static light scattering in order to in-situ characterize highly anisotropic nanoparticles in a polymeric matrix. As model systems, suspensions of MWNT are prepared and characterized with two different theoretical approaches. The broad scattering vector range required is established by calibrating two commercial detection systems using an adapted nanoparticle standard. The prospects and constraints of this approach are discussed in detail and narrowed down.

To minimize the negative impact of MWNT shortening generally associated with compounding on the nanocomposite product properties, two alternative dispersion methods are examined: ultrasonic dispersion and single-screw extrusion. The acting ultrasonic fields are surveyed at varied sonic parameters using a hydrophone. The suspension processed that way is characterized with the method described above, and process-structure-correlations are established. Single-screw extrusion is verified to be a potent dispersion method for the system MWNT-PMMA, and some correlations are uncovered. The direct applicability of static light scattering onto nanocomposites is investigated and discussed.