

**Über die Auswirkung von Scherbelastung  
auf das rheologische und elektrische Verhalten  
von Kohlenstoffnanoröhrchen/Epoxid  
Suspensionen**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Ing. Sonja Carolin Heintz (geb. Schulz)  
aus Preetz

2012



Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bauhofer  
Prof. Dr. Karl Schulte

Tag der mündlichen Prüfung: 2. November 2012



# Abstract

By means of combined rheological, electrical, and optical measurements the agglomeration behaviour of carbon nanotubes/epoxy-suspensions is evaluated. Irreversible structural changes („initial shear effect“) caused by high shear rates are explained with respect to colloid theory. As a consequence dynamical percolation theory is critically discussed assuming secondary agglomeration to be the main reason for the high conductivity values reached in cured composites.

# Kurzzusammenfassung

Das Agglomerationsverhalten von Carbon Nanotube/Epoxid-Suspensionen wurde anhand kombinierter rheologischer, elektrischer und optischer Messungen untersucht. Durch hohe Scherraten verursachte irreversible Strukturänderungen im System werden mit Hilfe der Kolloidtheorie erklärt. Die dynamische Perkolationstheorie wird mittels der gewonnenen Ergebnisse kritisch diskutiert, da Sekundäragglomeration als Hauptursache für die verbesserte Leitfähigkeitswerte im Komposit angesehen wird.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>III</b>
<b>Formelzeichen und Einheiten</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Materialien</b>	<b>3</b>
2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen . . . . .	3
2.1.1 Synthese . . . . .	3
2.1.2 Struktur und Aufbau . . . . .	4
2.1.3 Elektrische Eigenschaften . . . . .	5
2.2 Epoxidharze . . . . .	7
2.2.1 Synthese und Härtingsreaktion . . . . .	7
2.3 Verwendete Materialien . . . . .	9
2.3.1 Verwendete CNTs . . . . .	9
2.3.2 Verwendetes Epoxid System . . . . .	11
<b>3 Nomenklatur</b>	<b>12</b>
<b>4 Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
4.1 Kolloidtheoretischer Ansatz . . . . .	15
4.1.1 Wechselwirkungen in der Suspension . . . . .	15
4.1.2 Koagulation . . . . .	17
4.2 Elektrische Leitfähigkeit und Perkolation . . . . .	21
4.2.1 Perkolation und Perkulationsmodelle . . . . .	22
4.3 Einfluss externer elektrischer Felder . . . . .	27
4.4 Rheologie . . . . .	29
4.4.1 Grundbegriffe . . . . .	29
4.4.2 Fließverhalten . . . . .	30
4.4.3 Einfluss der Partikelgeometrie . . . . .	31
<b>5 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>33</b>
5.1 Dispergiermethoden . . . . .	33
5.1.1 Mechanisches Rühren . . . . .	34
5.1.2 Ultraschallkavitation . . . . .	34
5.1.3 Walzen . . . . .	35

5.2	Rheologische Messungen . . . . .	37
5.2.1	TA Ares RDA III . . . . .	37
5.2.2	Rheologica StressTech HR . . . . .	38
5.3	Elektrische Messungen . . . . .	40
5.4	Probenherstellung und Messdetails . . . . .	41
5.4.1	Probenpräparation . . . . .	41
5.4.2	Rheologische Messungen . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
6.1	Rheologisches und elektrisches Verhalten unter konstanter Scherung . .	43
6.1.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	43
6.1.2	Einfluss des Ausgangszustands . . . . .	50
6.1.3	Einfluss der Füllpartikelkonzentration . . . . .	54
6.1.4	Einfluss hoher Anfangsscherung . . . . .	56
6.2	Elektrisch induzierte Eigenschaften . . . . .	61
6.3	Relaxationsverhalten . . . . .	64
6.3.1	Scher- und wärmeinduzierte Netzwerkbildung . . . . .	64
6.3.2	Schereinfluss auf Netzwerkstruktur und Relaxation . . . . .	67
6.3.3	Modellierung der elektrischen Leitfähigkeitserholung . . . . .	71
6.4	Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Komposit . . . . .	73
6.5	Anwendungsorientierte Rheologiemessungen . . . . .	76
6.5.1	Einfluss der Konzentration . . . . .	76
6.5.2	Einfluss geringer Spaltabstände und hoher Scherkräfte . . . . .	80
6.5.3	Einfluss zu- und abnehmender Schergeschwindigkeiten bei Mehr- fachsweeps . . . . .	83
6.5.4	Einfluss von Temperatur und Vorscherung . . . . .	85
6.5.5	Einfluss der Produktionsmethode . . . . .	87
6.5.6	Einfluss des Rohmaterials . . . . .	94
6.5.7	Einfluss der Lagerungstemperatur . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>100</b>
	<b>Literatur</b>	<b>106</b>

# Abkürzungen

AC	-	Wechselstrom (engl.: alternating current)
BET	-	Messverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (nach Brunauer, Emmett und Teller)
C	-	Kohlenstoff (engl.: carbon)
CB	-	Ruß (engl.: carbon black)
CNT	-	Kohlenstoffnanoröhrchen(engl.: carbon nanotube)
CCVD	-	katalytische Gasphasenabscheidung (engl: catalytic chemical vapour deposition)
DC	-	Gleichstrom (engl.: direct current)
DGEBA	-	Diglycidylether Bisphenol-A
DLVO	-	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie
LM	-	Lichtmikroskopie
MWCNT	-	mehrwändige Kohlenstoffnanoröhre (engl.: multiwall carbon nanotube)
GEM	-	General Effectiv Medium-Theorie
PC	-	Polycarbonat
REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
SSA	-	spezifische Oberfläche (engl.: specific surface area)
TEM	-	Transmissions-Elektronen-Spektroskopie
TGA	-	Thermogravimentrische Analyse
Upm	-	Umdrehung per Minute
vol.-%	-	Volumenanteil
wt.-%	-	Gewichtsanteil

# Formelzeichen und Einheiten

Symbol	Einheit	Name
A	m <sup>2</sup>	- Fläche
$\vec{a}$		- Basisvektor
$\vec{b}$		- Basisvektor
C	F	- elektrische Kapazität
d	m	- Durchmesser, Dicke
E <sub>Y</sub>	Pa	- Elastizitätsmodul
f	Hz	- Frequenz
F <sub>a</sub>		- Fragmentzahl
F <sub>Agg</sub>	MPa	- Agglomeratsfestigkeit
g	m	- Abstand der Walzen im Walzwerk
G*	Pa	- Komplexer Schwingungsmodul
G'	Pa	- Speichermodul
G''	Pa	- Verlustmodul
h	m	- Abstand der Rheometerplatten
k <sub>B</sub>	1,381 · 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup>	- Boltzmannkonstante
k <sub>1</sub>	s <sup>-1</sup>	- konstruktiver kinetischer Koeffizient
k <sub>2</sub>	s <sup>-1</sup>	- destruktiver kinetischer Koeffizient
L	m	- Länge
n		- Drehzahl
N <sub>A</sub>	6,022 · 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	- Avogadro Konstante
Pe		- Peclet Zahl
r	m	- Radius
$\vec{R}$		- Aufrollvektor
R	Ω	- elektrischer Widerstand
R	8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	- universelle Gaskonstante
S <sup>eff</sup>		- effektive Steifigkeit
T	°C oder K	- Temperatur
tan δ		- Verlustfaktor
U	V	- Spannung
Y*	S	- Admittanz
Z		- Koordinationszahl
$\dot{\gamma}$	s <sup>-1</sup>	- Schergeschwindigkeit, Scherrate

$\eta$	Pa·s	-	(dynamische) Viskosität, Scherviskosität
$\epsilon_r$	A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	-	relative Permittivität, Dielektrizitätszahl
$\epsilon_0$	8,854·10 <sup>-12</sup> A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	-	elektrische Feldkonstante
$\sigma_{DC}$	S/m	-	elektrische Leitfähigkeit
$\rho_M$	kg/m <sup>3</sup>	-	Dichte der Matrix
$\tau$	Pa	-	Schubspannung
$\Phi$	wt.-%	-	Füllgrad in Gewichtsprozent
$\Phi$	vol.-%	-	Füllgrad in Volumenprozent
$\Phi_A$	vol.-%	-	Konzentration der agglomerierten Partikel
$\Phi_C$	wt.-%	-	Perkolationsschwelle
$\omega$	rad/s	-	Winkelgeschwindigkeit



# 1 Einleitung

Zur Herstellung von Gebrauchsgütern oder technischen Produkten werden zunehmend Kunststoffkomposite eingesetzt. Dabei wird das reine Polymer zur Verbesserung der mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften mit Füllstoffen versetzt. Besonders nanoskalige, kohlenstoffbasierte Füllpartikel wie die Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: carbon nanotubes, CNTs) sind hierbei auf Grund ihrer überragenden Materialeigenschaften von besonderem Interesse [1–3]. Auch die Tatsache, dass nur geringe Füllstoffgehalte benötigt werden, macht die Kohlenstoffnanoröhrchen für die Materialentwicklung interessant [4].

Die flüssige Polymermatrix stellt bei diesen Systemen die kontinuierliche, die Kohlenstoffnanoröhrchen als Füllpartikel die disperse Phase dar. Das rheologische Verhalten von partikelgefüllten Suspensionen und damit das Verhalten beim Verarbeitungsprozess unterscheidet sich deutlich von dem der reinen Matrixflüssigkeit [5]. Die Fließeigenschaften der Suspensionen hängen von den Fließeigenschaften der Matrixflüssigkeit, den Eigenschaften sowie der Konzentration des Füllstoffes und dem Verhältnis von hydrodynamischen zu Partikel-Partikel-Wechselwirkungen ab. Auch die Partikelverteilung in der Matrix, welche maßgeblich durch den Dispersionprozess bestimmt wird, ist für die finalen Materialeigenschaften von zentraler Bedeutung [6–8].

Die elektrischen Eigenschaften der Suspension hängen hauptsächlich von den Interaktionen der Füllpartikel ab, da die polymerische Matrix in der Regel nicht elektrisch leitfähig ist. Durch die Bildung eines Füllpartikelnetzwerks kann die elektrische Leitfähigkeit der Suspension deutlich gesteigert werden. Dies macht man sich unter anderem zu Nutze, um antistatische Eigenschaften ( $> 10^{-7}$  S/m) in kunststoffbasierten Bauteilen zu erreichen [9].

Das Füllpartikelnetzwerk reagiert äußerst sensibel auf äußere Einwirkung wie z. B. Scherung. Scherinduzierte Agglomeration kann durch geringe Schergeschwindigkeiten erreicht werden, zu hohe Schergeschwindigkeiten haben dahingegen einen destruktiven Effekt und führen zur Netzwerkzerstörung [10–12]. Liegen für thermoplastische Systeme bereits umfangreiche Arbeiten zum Agglomerationsverhalten von CNTs und sogar zu deren Verhalten unter Scherung vor, so ist die Anzahl der wissenschaftlichen Arbeiten zu niedrigviskosen Epoxidharzen als Matrixmaterial bisher recht überschaubar. Vor allem konnte auf Grund instrumenteller Limitationen eine Analyse der Netzwerkstrukturen oft nur im ausgehärteten Kompositzustand erfolgen. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der scherinduzierten Strukturveränderungen in CNT/Epoxid-Kompositen stammen von

Martin et al. [13] und wurden durch Kovacs et al. weitergeführt [14, 15]. Es konnte durch moderate Scherapplikation während des Herstellungsvorganges eine deutliche Senkung der Perkolationschwelle im ausgehärteten Material erreicht werden. Diese Senkung wurde mit der Existenz einer zweiten, dynamischen Perkolationschwelle erklärt, welche stark von der Intensität der verwendeten Scherung abhängt. Sowohl Rahatekar et al. [16] als auch Ma et al. [17] unternahmen erste Versuche, unter kontrollierten und definierten Scherbedingungen die Strukturbildung in niedrigviskosen und mit Kohlenstoffnanoröhrchen gefüllten Suspensionen zu analysieren. Die Aufnahme der optischen und rheologischen Daten fand hierbei jedoch in zwei unterschiedlichen Messaufbauten statt und somit nicht während der gleichen Messung am identischen Probenmaterial.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen deshalb vor allem Suspensionen auf Epoxidharzbasis gefüllt mit Kohlenstoffnanoröhrchen mittels kontrollierter stetiger oder wechselnder Scherbeanspruchung untersucht werden. Die messtechnische Erfassung erfolgt in einem modifizierten Rheometer, welches *in-situ* eine Kombination aus rheologischer, elektrischer und optischer Messung ermöglicht. Besonders die Dynamik des Agglomerationsverhaltens soll dabei charakterisiert werden. Durch die Ergebnisse sollen Aussagen über das Netzwerkbildungsverhalten und die daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften getroffen werden.

Weiterhin soll eine Untersuchung der einzelnen Einflussgrößen unter Berücksichtigung folgender Fragen erfolgen:

- Wie kann bei konstantem Partikelgehalt eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht werden?
- Wie unterscheidet sich das Fließverhalten von Suspensionen unterschiedlicher Dispersionsgüte?
- Können Scherraten-Sweep-Tests zur Charakterisierung der Dispersionsgüte herangezogen werden?
- In wieweit unterscheidet sich das Fließ- und Agglomerationsverhalten in Epoxidsystemen von dem bereits bekannten Verhalten der hochviskosen Polymerschmelzen?

Ziel der Arbeit ist es, einen übergreifenden Zusammenhang zwischen optischen, elektrischen und rheologischen Eigenschaften herzustellen sowie die Auswirkung von Scherung auf CNT gefüllte Epoxidsysteme zu evaluieren. Die erhofften Erkenntnisse sind sowohl für das Verständnis der grundlegenden Mechanismen als auch für praktische Bereiche wie Produktion und Verarbeitung von Bedeutung.

# 2 Materialien

## 2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen

Kohlenstoffnanoröhrchen (engl.: carbon nanotubes/ CNTs) wurden bereits in den 1970er Jahren von der Gruppe um M. Endo entdeckt [18], erhielten aber erst durch die Publikation der Arbeiten von Iijima im Jahr 1991 [19] besondere Aufmerksamkeit im wissenschaftlichen Bereich. Auf Grund ihrer herausragenden elektrischen [20–23] und mechanischen [24–26] Materialeigenschaften eröffnen sich für sie viele Anwendungsbereiche z. B. als Füllpartikel in Kompositen [26–30].

### 2.1.1 Synthese

Es gibt unterschiedliche Verfahren Kohlenstoffnanoröhrchen zu synthetisieren, wovon drei am weitesten verbreitet sind: Bogenentladung, Laserablation sowie chemische Gasphasenabscheidung.

Bei der *Lichtbogenentladung*, mittels welcher auch die ersten Kohlenstoffnanoröhrchen produziert wurden [19], wird zwischen zwei Graphitelektroden eine Gleichspannung angelegt. Unter Schutzgasatmosphäre kommt es zur Verdampfung der Anode, wobei sich Fullerene bilden, die sich zum Teil auch an der Kathode ablagern. In diesem an der Kathode abgelagerten Anodenruß wurden die ersten CNTs entdeckt [31]. Auf diese Weise können sehr reine Kohlenstoffnanoröhrchen produziert werden, jedoch ist die Produktion gerichteter Partikel kompliziert und nur vereinzelt möglich.

Eine andere Synthesemöglichkeit, welche in der Gruppe von R. Smalley entwickelt wurde [32], ist das Abtragen von Graphit mittels eines Lasers, auch *Laserablation* genannt. Ein Graphittarget wird dabei mit einem gepulsten YAG oder CO<sub>2</sub> Laser bei Schutzgasatmosphäre und hohen Temperaturen verdampft. Besonders für die Herstellung von sehr reinen, einwandigen CNTs ist diese Methode geeignet, da die Wärmeverteilung gleichmäßiger ist und sich zudem über die Anpassung der Prozessparameter die Partikeleigenschaften steuern lassen.

Die dritte und heutzutage am häufigsten genutzte Möglichkeit ist die *katalytische chemische Gasphasenabscheidung* (engl.: catalytic chemical vapour deposition/CCVD). Hierbei dienen Metallpartikel wie z. B. Nickel, Kobalt oder Eisen als Katalysatoren und Kohlenwasserstoffe werden als Precursor hinzugefügt und später katalytisch zersetzt. Das Wachstum der CNTs erfolgt auf dem Substrat bei Prozesstemperaturen von einigen hundert Grad Celsius. Über die Temperatur und die Dauer des Prozesses können der Durchmesser und die Länge der CNTs kontrolliert werden [33]. Auch die Wahl des

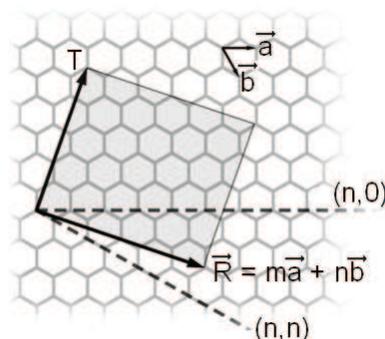
Katalysators bzw. Precursors wirkt sich auf das Wachstum aus [34]. Zu den wesentlichen Vorteilen der CCVD Methode gehört außerdem, dass durch die Vielzahl der Parameter eine gute Anpassung der CNT-Eigenschaften erreicht werden kann, die Produktion großer Mengen unproblematisch ist [35] und dass das CNT Wachstum in unterschiedlichster Form geschehen kann. So können CNTs unter anderem gerade gewachsen und parallel ausgerichtet (CNT-Wald) [36–38] oder aber verdreht und verknäuel hergestellt werden [35].

### 2.1.2 Struktur und Aufbau

Kohlenstoffnanoröhrchen können als aufgerollte Graphitebenen verstanden werden, welche mit Fullerene-Halbkappen geschlossen werden. Sie bestehen aus  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoffatomen, die durch kovalente Bindungen mit jeweils drei Partneratomen verbunden sind und somit eine sechseckige, wabenartige Struktur bilden. Durch die Beugung der Röhre finden sich in CNTs leicht erhöhte Bindungsabstände im Vergleich zu Graphit [39]. Auf Grund des unsymmetrischen Aufbaus von Graphit können beim Aufrollen der Lagen unterschiedliche CNT-Typen zu Stande kommen. Hierbei kann die Kristallstruktur anhand des chiralen Aufrollvektors  $\vec{R}$  innerhalb einer Ebene beschrieben werden [40]. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 2.1 gegeben. Dieser Aufrollvektor  $\vec{R}$  setzt sich wiederum aus den Basisvektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  der Graphitebene zusammen:

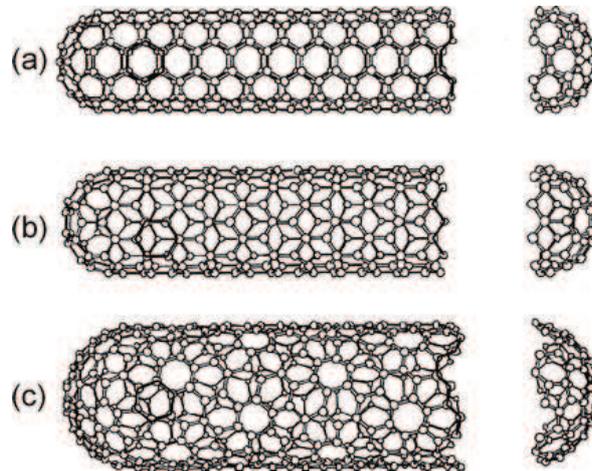
$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} \quad (m, n \in \mathbb{N}) \quad (2.1)$$

Die Länge des Aufrollvektors ergibt den Umfang der Nanoröhre, der Winkel  $\vartheta$  zwischen  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  die Chiralität.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung zur Charakterisierung der CNT-Struktur.  $T$  beschreibt die Röhrenachse während  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  die Einheitsvektoren darstellen [41].

Im Fall  $n = m$  und einem Winkel  $\vartheta = 30^\circ$  spricht man von sogenannten „armchair“ Nanoröhrchen. Gilt  $n$  oder  $m = 0$  ( $\vartheta = 0^\circ$ ), so spricht man von einer „zigzag“ Anordnung. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Anordnungen ist in Abbildung 2.2 gegeben.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung einer einwandigen CNT mit „armchair“ (a), „zigzag“ (b) und „chiraler“ (c) Struktur [40].

Der einfachste und idealste Fall einer einzelnen aufgerollten Graphenebene wird als einwandige Kohlenstoffnanoröhre bezeichnet (engl. singlewall carbon nanotube). Mehrere Ebenen übereinander bilden ineinander geschobene Röhrchen. Abhängig von der Anzahl der Schichten spricht man von doppelwandigen (engl. doublewall) oder mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. multiwall).

### 2.1.3 Elektrische Eigenschaften

Kohlenstoffnanoröhrchen verfügen über eine Struktur, die in Faserrichtung makroskopisch, umlaufend jedoch nur atomar ist. Dadurch kommt es zu einer großen Anzahl erlaubter Elektronenzustände in Richtung der Faserrichtung, jedoch nur zu einer limitierten Anzahl in radialer Richtung. Die erlaubten Zustände liegen dabei auf parallelen Linien innerhalb der 2D-Graphene Brillouinzone. Detaillierte theoretische Arbeiten hierzu wurden u.a. von der Gruppe um M. Dresselhaus veröffentlicht [40, 42].

Da in Graphit sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband am K-Punkt degeneriert sind, ist eine Nanoröhre immer dann metallisch, wenn ein Satz Wellenvektoren den K-Punkt inkludiert. Wie aus Abbildung 2.3a deutlich wird, ist dies für „armchair“-CNTs

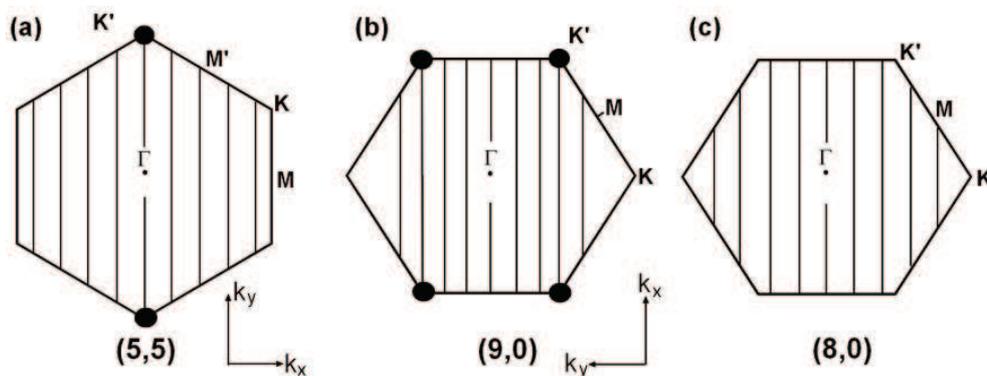
auf Grund der Orientierung der Brillouinzone immer der Fall [43]. Für „zigzag“-CNTs kann ein Schnittpunkt der Linien mit den K-Punkten vorhanden sein, wie im Fall der (9,0)-CNT (vgl. Abb. 2.3b). Dies gilt jedoch nicht generell, wie das Beispiel der (8,0)-CNT in Abbildung 2.3c zeigt.

Mit Hilfe des bereits eingeführten Indexpaares  $(n, m)$  kann der elektrische Charakter chiraler CNTs einfach bestimmt werden. Ist die Bedingung

$$n - m = 3 \cdot i \quad (m, n, i \in \mathbb{N}) \quad (2.2)$$

erfüllt, ist die CNT metallisch, ansonsten halbleitend [40, 44]. Die halbleitenden CNTs haben eine Bandlücke von etwa 0,5–0,6 eV, wobei die Bandlücke einzig vom Durchmesser der Röhren abhängt [20].

Für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren verkompliziert sich das elektrische Verhalten, da die ineinander geschachtelten Röhren miteinander interagieren können. Auch Defekte beeinflussen das elektrische Verhalten maßgeblich. Typische Leitfähigkeitswerte für mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren liegen im Bereich von  $10^3 - 10^4$  S/m [21].



**Abbildung 2.3:** Illustrationen der erlaubten  $k$ -Werte in der Brillouin Zone für eine (5,5) armchair-CNT (a), eine (9,0) zigzag-CNT (b) sowie eine (8,0) zigzag-CNT (c) [43, 45].

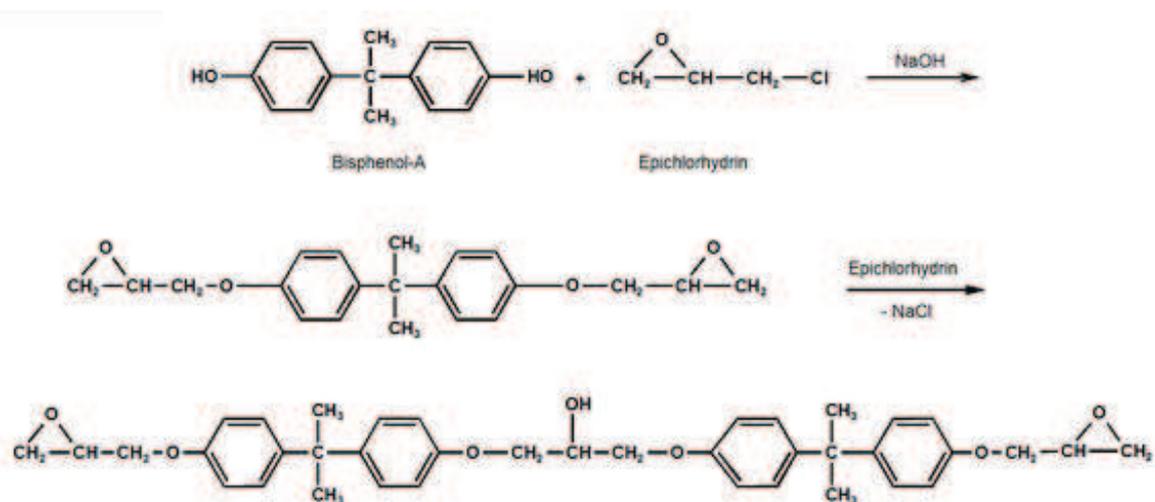
## 2.2 Epoxidharze

Als Matrixmaterial wurden niedrigviskose Epoxidharze gewählt. Epoxidharze sind lineare Makromoleküle aus der Gruppe der Polyether, deren Name von der dreiatomigen, sauerstoffhaltigen funktionalen Gruppe herrührt.

Epoxidharze finden breite Anwendung im Bereich der Luftfahrt, im Bootsbau, als Klebstoff und vor allem als Matrixmaterial für die Herstellung von Faserverbundbauteilen [46]. Sie gehören zur Gruppe der Duroplaste und sind auf Grund der dreidimensionalen Vernetzung der einzelnen Polymere nach der Aushärtung nicht mehr verformbar. Erhöht man die Temperatur, so zersetzt sich das Material. Epoxidharze können sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen aushärten [47].

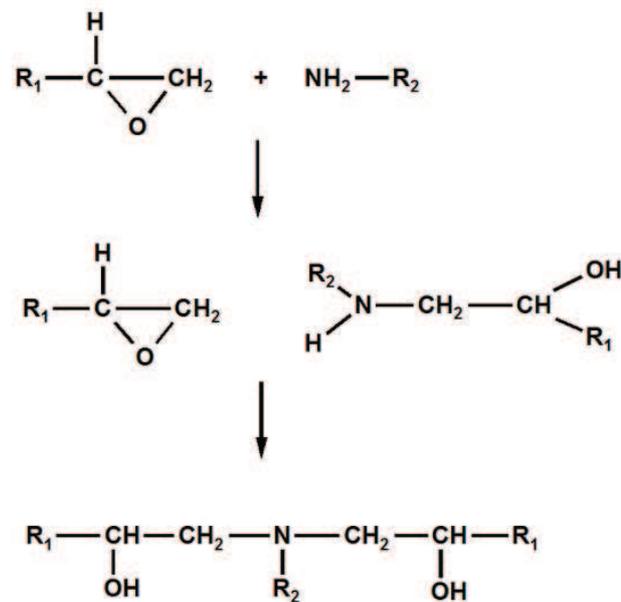
### 2.2.1 Synthese und Härtungsreaktion

In dieser Arbeit wurden Bisphenol-A Derivate (bisphenol-A diglycidyl ether, BADGE oder DGEBA), welche aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin unter Verwendung von Natronlauge gewonnen werden, verwendet. Chlor wird während der Substitutionsreaktion in Form von Natriumchlorid abgespalten. In Abbildung 2.4 ist die Bildung eines Dimers aus den Grundbestandteilen dargestellt. Die Länge des Oligomers hängt dabei vom relativen Verhältnis von Bisphenol-A zu Epichlorhydrin ab.



**Abbildung 2.4:** Reaktion von Bisphenol-A und Epichlorhydrin zu Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE).

Für die Kompositherstellung wurde ein System aus einem BADGE Harz und einem Aminhärter gewählt, da der Aushärtmechanismus für dieses System wohlbekannt ist [47, 48]. In der Regel wird hierfür das Harz in einem definierten Mischverhältnis mit einem Härter vermengt. Die Wahl des Härters bestimmt die späteren Compositeigenschaften ganz entscheidend [49]. Die Polyaddition eines Epoxidharzes mit einem Aminhärter ist in Abbildung 2.5 dargestellt.



**Abbildung 2.5:** *Additionsreaktion eines Epoxidharzes auf Bisphenol-A-Basis mit einem Amin-Härter.*

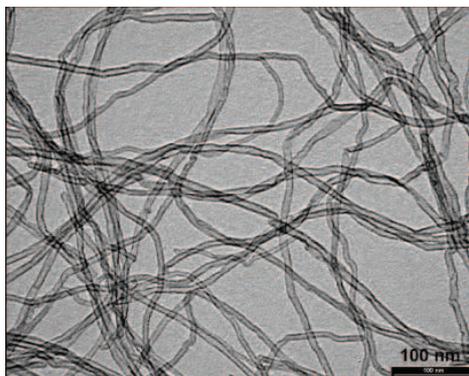
## 2.3 Verwendete Materialien

### 2.3.1 Verwendete CNTs

Drei verschiedene Arten von kommerziell erhältlichen, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Alle diese Arten wurden im CCVD Verfahren synthetisiert.

#### 2.3.1.1 Nanocyl NC7000

Die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffnanoröhren tragen die Bezeichnung *NC7000* und wurden von der Firma Nanocyl S.A. (Belgien) bezogen. Laut Hersteller haben die CNTs eine durchschnittliche Länge von 1,5  $\mu\text{m}$  und Durchmesser von ungefähr 9,5 nm [50]. Die Raumdichte beträgt 60  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Die spezifische Oberfläche liegt laut Datenblatt bei 250–300  $\text{m}^2/\text{g}$ , eigene BET-Messungen ergaben einen Wert von 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Eine TGA Analyse des reinen Materials ergab einen Metalloxidanteil von 7,4 % (gemessen unter Luft) sowie 8,0 % amorphen Kohlenstoff (gemessen unter Stickstoffatmosphäre). Daraus lässt sich ein Reinheitsgrad von etwa 84,6 % ableiten (Herstellerangabe 90 %). Abbildung 2.6 zeigt NC7000 Nanotubes in einer Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme.



**Abbildung 2.6:** TEM Aufnahme von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, Nanocyl NC7000 [50].

#### 2.3.1.2 Arkema Graphistrength C100

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit dem Namen *Graphistrength C100* wurden von der Firma Arkema (Frankreich) bezogen. Die Durchmesser liegen hierbei im Bereich

von 10 bis 15 nm mit Längen von bis zu 10  $\mu\text{m}$ , wobei die durchschnittliche Agglomeratsgröße bei 200–500  $\mu\text{m}$  liegt. Die spezifische Oberfläche wurde vom Hersteller mit 250  $\text{m}^2/\text{g}$  angegeben. Der Reinheitsgrad liegt laut Hersteller bei über 90 %. Die Raumdichte beträgt 50–150  $\text{kg}/\text{m}^3$  [51].

### 2.3.1.3 Bayer Baytubes C150P

Die von der Firma Bayer Material Science (Deutschland) zur Verfügung gestellten Kohlenstoffnanoröhrchen *Baytubes C150P* weisen laut Datenblatt einen Kohlenstoffanteil von über 95 % bei einem Außendurchmesser von etwa 13 nm und Längen bis zu 1  $\mu\text{m}$  auf. Die Größe der Primäragglomerate in Puderform beträgt 0,1–1 mm. Die Raumdichte beträgt 120–170  $\text{kg}/\text{m}^3$  [52]. Nach dem Dispersionsprozess ist es laut Bayer möglich, dass sich die Längen der Partikel auf 0,2–0,1  $\mu\text{m}$  reduzieren. Wie durch Rosca nachgewiesen wurde, ist vor allem die minimale Längen der Partikel deutlich geringer als vom Hersteller angegeben [53].

	Nanocyl NC7000	Arkema C100	Baytubes C150P
Durchmesser*	9,5 nm	10–15 nm	13 nm
Durchmesser**	-	5–27,5 nm ( $\varnothing$ 12,5 nm)	4,5–28,1 nm ( $\varnothing$ 11,6 nm)
Länge*	1,5 $\mu\text{m}$	0,1–10 $\mu\text{m}$	$\approx$ 1 $\mu\text{m}$
Länge**	-	0,1–4,5 $\mu\text{m}$ ( $\varnothing$ 0,9 $\mu\text{m}$ )	0,08–4,6 $\mu\text{m}$ ( $\varnothing$ 0,6 $\mu\text{m}$ )
Aspektverhältnis*	160	10–80	$\approx$ 75
Aspektverhältnis**	-	$\varnothing$ 70	$\varnothing$ 50
Reinheitsgrad	90 %	$\approx$ 90 %	$\approx$ 95 %
Füllichte	60 $\text{kg}/\text{m}^3$	50–150 $\text{kg}/\text{m}^3$	120–170 $\text{kg}/\text{m}^3$

**Tabelle 2.1:** Materialparameterübersicht der verwendeten Nanotubes. Die Daten basieren auf Herstellerangaben\* [50–52] und experimentellen Messungen von Rosca\*\* [53].

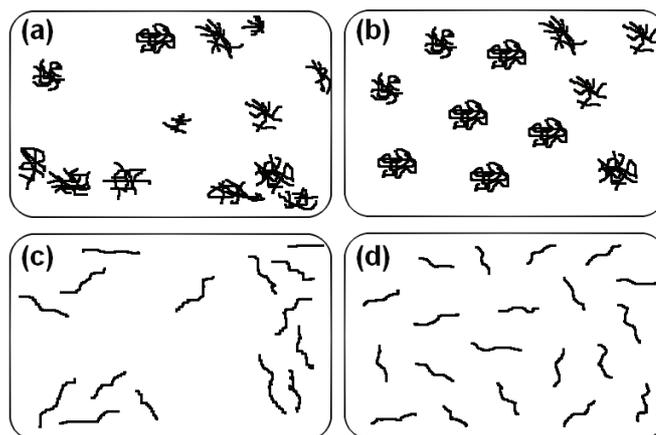
### 2.3.2 Verwendetes Epoxid System

In dieser Arbeit wurden zwei Harze unterschiedlicher Hersteller verwendet: *LY 556* der Firma Huntsman sowie *Epon 828* von Hexion. *LY 556* weist bei Raumtemperatur eine Viskosität von 10–12 Pa·s sowie eine Dichte von 1,15–1,2 g/cm<sup>3</sup> auf [54]. Für *Epon 828* wurde eine Viskosität von 11–15 Pa·s sowie eine Dichte von 1,16 g/cm<sup>3</sup> gemessen [55]. Für die Kompositherstellung wurde ein System aus einem DGEBA Harz und einem Aminhärter gewählt. *LY 556* wurde in Kombination mit dem ebenfalls von Huntsman bezogenen Aminhärter *XB 3473* verwendet. Das Mischverhältnis Harz zu Härter beträgt 100:23, die Aushärtung setzt schon bei Raumtemperatur ein, kann jedoch durch höhere Temperaturen deutlich beschleunigt werden.

# 3 Nomenklatur

Bei modernen Forschungsfeldern kommt es oftmals zu einer Vermischung verschiedenster Gebiete der Chemie und Physik und somit auch der in den jeweiligen Fachrichtungen geltenden Nomenklaturen. Des Weiteren ist oftmals eine Diskrepanz in der Terminologie zwischen englischer und deutscher Sprache festzustellen. Um Irritationen und Verwechslungen auf Grund irreführender Namensgebung zu vermeiden, sollen zunächst einige wichtige Begriffe erläutert und definiert werden.

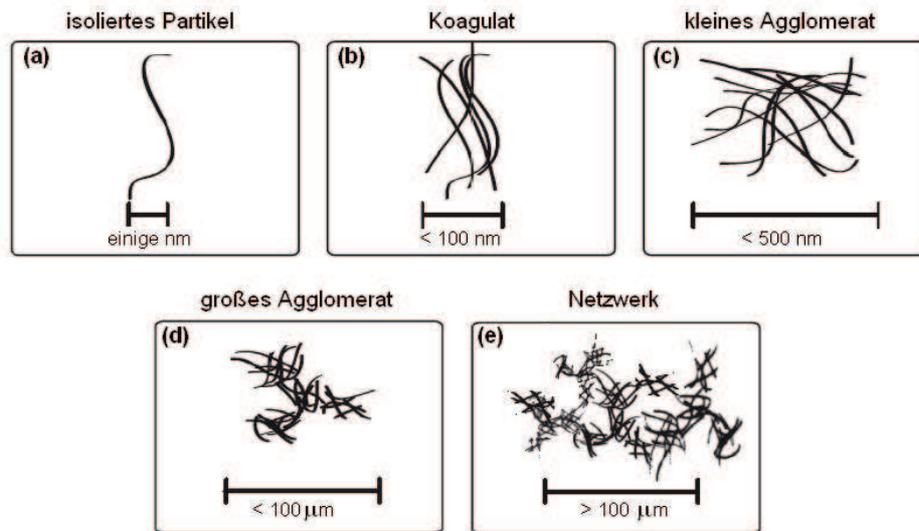
Die Anordnung von Füllpartikeln in einer Matrix sowie der Zusammenschluss ebendieser Partikel zu größeren Strukturen spielt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle. Die Güte und Homogenität der Dispersion hängt sowohl von der eingebrachten Kraft als auch vom Ausgangszustand des Materials ab. Es sind dadurch mehrere Anordnungszustände der Füllpartikel in der Matrix denkbar, wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist [56].



**Abbildung 3.1:** Dispersionsgüteneinteilung: (a) keine Vereinzelnung, inhomogen verteilt (b) keine Vereinzelnung, homogen verteilt (c) gute Vereinzelnung, inhomogen verteilt und (d) gute Vereinzelnung und homogene Verteilung.

Kohlenstoffnanoröhrchen liegen auf Grund ihrer stäbchenförmigen Form und den starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln oft als Partikelansammlung vor. Sind die Mischkräfte während des Dispergiervorganges zu gering, so kann keine Vereinzelnung der Partikel erreicht werden. Es sind dabei zwei Anordnungen denkbar: die Partikel können inhomogen (Abb. 3.1a) oder homogen (Abb. 3.1b) in der Matrix verteilt sein. Im Fall von ausreichend hohen Dispergierkräften findet die Vereinzelnung statt. Auch hier ist wieder eine inhomogene sowie eine homogene Verteilung denkbar (Abb. 3.1c und d). Homogene beziehungsweise inhomogene Verteilungen können des Weiteren durch

die Zugabe von Dispergieradditiven erreicht werden [57]. Hierbei sei angemerkt, dass eine sehr homogene Dispersion mit guter Vereinzelung der Partikel nicht zwangsläufig für alle Anforderungen die beste Dispersionsgüte darstellt. Gerade für die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften eines Komposits ist es oft von Vorteil, wenn eine leicht inhomogene Verteilung vorliegt, da es auf diese Art schneller zur Kontaktbildung zwischen den Partikeln und somit zur Perkolation (siehe Kapitel 4.2) kommen kann.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Klassifizierung von CNT-Strukturen.

Die in der Matrix befindlichen Partikel können ebenfalls in mehreren Formen vorliegen. Eine schematische Übersicht über die möglichen Zustände ist in Abbildung 3.2 gegeben. Im bestmöglich dispergierten Fall liegen die Füllpartikel isoliert und einzeln in der Matrix vor. Man spricht von *Vereinzelung* (Abb. 3.2a). Kohlenstoffnanoröhrchen liegen bedingt durch den Herstellungsprozess im Rohmaterialzustand jedoch oft ineinander verknäult als mikrometergroße Partikel vor. Diese Partikel sollen als *Primärpartikel* bezeichnet werden. Wenn die mechanische Krafteinwirkung beim Dispergieren nicht hoch genug ist, um eine komplette Vereinzelung zu erzielen, so verbleiben diese Primärpartikel komplett oder größenreduziert in der Matrix.

Einzelne Nanopartikel können durch Wechselwirkungen miteinander oder durch äußere Einflüsse wie Scherung oder Wärme sogenannte *Koagulate* bilden (Abb. 3.2b). Diese können nach dem Schneeballprinzip weiter anwachsen. Der Begriff der Koagulation beinhaltet dabei, dass Partikel aus einem flüssigen Medium ausgefällt werden. Auch

Primärpartikel können mit anderen Primärpartikeln oder vereinzelt Füllpartikeln zusammenwachsen. Auf diese Weise bilden sich Strukturen aus, die abhängig von den experimentellen Bedingungen weiter anwachsen können und so Größen von einigen hundert nm bis  $\mu\text{m}$  erreichen (Abb. 3.2c und d). Während in der Kolloidwissenschaft dieser Vorgang als *Agglomeration* bekannt ist, wird er in den Materialwissenschaften als *Aggregation* bezeichnet. Gemäß Nichols et al. sollte jedoch der Begriff *Agglomerat* bevorzugt verwendet werden [58].

Ebenso wird der Begriff der *Flockung* auf unterschiedliche Weise genutzt. In der Kolloidwissenschaft bezeichnet eine Flocke einen instabilen Zusammenschluss von einzelnen Partikeln in einem leicht erreichbaren, niedrigen Energieminimum [59]. Gleichzeitig wird der Begriff jedoch auch für Großstrukturen, welche sich aus mehreren Agglomeraten bilden, verwendet [13, 14, 60]. Der Nomenklatur der Kolloidwissenschaften folgend, richtet sich die Benennung in dieser Arbeit nach der ersten Definition.

Da der ideale Fall der isoliert voneinander vorliegenden Partikel in der Matrix für unmodifizierte Kohlenstoffnanoröhrchen auf Grund von Diffusionskräften, Reagglomeration u.ä. unwahrscheinlich ist, liegt häufig eine Mischform bestehend aus den bereits genannten Strukturen vor. So kann es z. B. nach dem Dispersionsvorgang in einer Suspension zu Vereinzelnung einiger Partikel kommen, während der Großteil in kleinen Primärpartikeln verbleibt.

# 4 Theoretische Grundlagen

## 4.1 Kolloidtheoretischer Ansatz

Als *Kolloid* bezeichnet man die Mischung von festen oder flüssigen Teilchen in einem Dispersionsmedium, welches fest, flüssig oder gasförmig sein kann. Die einzelnen Partikel sind hierbei typischerweise zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$  groß. Diese Grenzen beziehen sich nicht zwangsläufig auf alle drei Dimensionen eines Teilchens, so dass z. B. Fasersysteme auch kolloidales Verhalten aufweisen können [59].

Kohlenstoffnanoröhrchen, deren Durchmesser oft nur einige Nanometer betragen, können als Kolloidpartikel angesehen werden [61]. Da die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen sehr groß ist, haben Grenzflächen- und Oberflächeneffekte bei kolloidalen Partikeln einen viel größeren Einfluss als Masseneffekte. Dies führt zu zum Teil stark andersartigem Verhalten als beim Festkörper [59].

Handelt es sich bei dem Stoffgemisch um ein heterogenes System, in dem keine komplette Löslichkeit vorliegt, so spricht man auch von einer *Dispersion*. Als *Suspension* bezeichnet man eine grobe Dispersion, in der feste Partikel in einem flüssigen Medium heterogen verteilt sind. Suspensionen tendieren im Gegensatz zur Lösung häufig zur Sedimentation oder Phasentrennung, da sie thermodynamisch meta- bzw. instabil sind. Sie versuchen ihre freie Energie durch Zusammenschluss von Partikeln zu minimieren [62].

### 4.1.1 Wechselwirkungen in der Suspension

Die Partikel sind nicht starr in ihrer Umgebung verankert sondern bewegen sich auf Grund von Diffusion, brownischen Bewegungen und der Wechselwirkung miteinander und mit der Matrix. Als *brownsche Bewegung* bezeichnet man temperaturabhängige, zufällige minimale Bewegungen von Kolloiden. Diese Bewegungen werden auf Stöße von Molekülen des umgebenden Mediums auf die Kolloidpartikel zurückgeführt. Sowohl Einstein als auch Smoluchowsky arbeiteten an einem Modell, welches die brownischen Bewegungen mit den Kolloideigenschaften und denen der Matrix in Verbindung setzt. So lässt sich die die mittlere quadratische Verschiebung  $\sigma^2$  eines Teilchen pro Zeiteinheit folgendermaßen beschreiben [63, 64]:

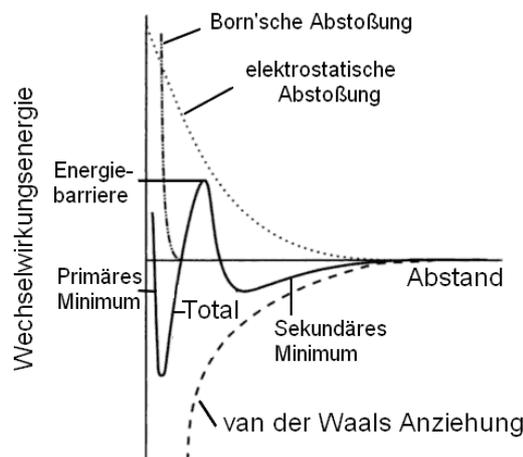
$$\sigma^2 = \frac{RT}{3 \pi r \eta_M N_A} \quad (4.1)$$

mit  $r$  als Radius des Partikels und  $\eta_M$  als Viskosität der Matrix. Der Einfluss brownischer Bewegungen ist folglich bei niedrigviskosen Matrixsystemen stärker ausgeprägt.

Auf Partikel, welche sich in einer viskosen Matrix befinden, wirken im wesentlichen folgende Kräfte [65]:

- anziehenden Kräfte, welche durch die van-der-Waals Kraft dominiert werden
- abstoßende Kräfte wie die Coulombkraft oder die Born'sche Abstoßung
- adsorbierende Schichten zwischen den Partikeln können ebenfalls abstoßend wirken

Unter Berücksichtigung dieser Kräfte kann die Stabilität von Kolloiden mit sphärischen Füllpartikeln beschrieben werden. Diese Theorie ist nach Derjaguin-Landau und Verwey-Overbeek als DLVO-Theorie bekannt [66, 67].



**Abbildung 4.1:** Wechselwirkungsenergie als Summe aus anziehenden und abstoßenden Kräften nach der DLVO Theorie: die Energiebarriere trennt das flache sekundäre Minimum vom tiefen primären Minimum [68].

In Abbildung 4.1 ist die freie Wechselwirkungsenergie als Summe aus anziehenden und abstoßenden Beiträgen gegen den Teilchenabstand dargestellt. Für große Abstände dominieren die anziehenden Kräfte. Verringert man den Abstand zwischen den Partikeln, so erreicht man ohne äußere Krafteinwirkung das sekundäre Minimum. Liegt die Größenordnung des sekundären Minimums im Bereich weniger  $k_B T$ , so kommt es zu einer losen Zusammenlagerung der Partikel, auch Flocken oder Flockung genannt [59]. Durch das Einbringen hydrodynamischer Kräfte, wie z. B. starkes Rühren, können diese Flocken wieder zerfallen. Ist die eingebrachte Kraft groß genug, um den Teilchenabstand weiter zu verringern und somit schließlich die Energiebarriere zu überwinden, so ist

ein Übergang in das primäre Minimum möglich. Es bilden sich Agglomerate mit einer dichteren Form als die zuvor entstandenen Flocken. Dieser Prozess wird als *Koagulation* bezeichnet [59, 69].

### 4.1.2 Koagulation

Die Verringerung des Abstandes zwischen zwei Füllpartikeln kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Erhöht man die Füllpartikelkonzentration, so verringert sich der mittlere Teilchenabstand. Unabhängig von der Höhe der Energiebarriere tritt Koagulation auf, wenn der mittlere Abstand kleiner wird als die Lage des Energiemaximums. Auch brownische Bewegungen können ein Annähern bewirken, was zum Zusammenschluss von Partikeln führt. In diesem Fall spricht man von *perikinetischer Koagulation*. Besonders Smulochowski setzte sich intensiv mit dem Zusammenhang von brownischer Bewegung und Koagulation, vor allem in monodispersen Systemen, auseinander [70, 71].

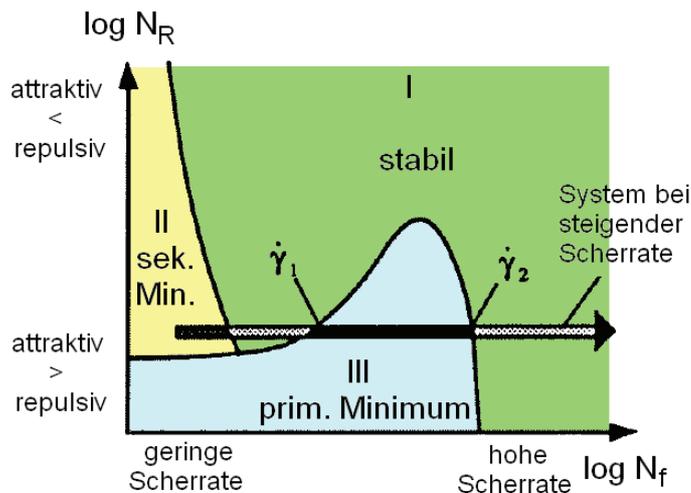
Eine weitere Möglichkeit die zur Koagulation führt, ist das Einbringen von Scherkräften. Man spricht von *orthokinetischer Koagulation* [72]. Perikinetische und orthokinetische Koagulation können dabei parallel auftreten. Das Verhältnis zwischen brownischen Bewegungen und hydrodynamischen Kräften kann durch die dimensionslose Peclet-Zahl  $Pe$  beschrieben werden [73]:

$$Pe = \frac{\pi \eta_M(T) \dot{\gamma} L^3}{3 k_B T [\ln(L/d) - 0,8]} \quad (4.2)$$

mit  $\eta_M(T)$  als temperaturabhängige Matrixviskosität, Durchmesser  $d$  und Länge  $L$  der CNTs und der verwendeten Scherrate  $\dot{\gamma}$ .

Bei höheren Temperaturen oder geringen Scherraten können die brownischen Bewegungen einen Einfluss auf das System haben. Bei niedrigen Temperaturen oder langen Füllpartikeln dagegen spielen die durch die brownischen Bewegungen verursachten Effekten im Vergleich zu den hydrodynamischen Effekten eine deutlich untergeordnete Rolle.

Zeichner und Schowalter entwickelten für die orthokinetische Koagulation ein Stabilitätsdiagramm (siehe Abbildung 4.2), welches bei einer bestimmten Scherrate  $\dot{\gamma}$  und einem festen Verhältnis von anziehenden zu abstoßenden Kräften einen stationären Systemzustand definiert [74].  $N_f$  ist dabei ein dimensionsloses Maß für das Verhältnis zwischen anziehenden und hydrodynamischen Kräften und proportional zu Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ .  $N_R$  gibt das Verhältnis zwischen den attraktiven und repulsiven Kräften an.



**Abbildung 4.2:** Stabilitätsdiagramm der orthokinetischen Koagulation nach Zeichner [74]

Befindet sich das im dispergierten Zustand befindliche System im Bereich I, so bleibt die Dispersion stabil, es findet keine Agglomeration statt. Im Bereich II kommt es im sekundären Minimum zur Bildung scherinstabiler Agglomerate (Flockung), im Bereich III bilden sich im primären Minimum die deutlich stabileren Koagulate.

Der in Abbildung 4.2 eingezeichnete Pfeil stellt ein System dar, welches steigenden Scherraten ausgesetzt ist. Bei geringen Scherraten befindet sich das System im Bereich II, lockere Agglomerate bilden sich. Diese werden mit steigender Scherrate wieder aufgebrochen, das System befindet sich im Bereich I. Wird die Scherrate  $\dot{\gamma}_1$  erreicht, überwinden die hydrodynamischen Kräfte die Energiebarriere und der Übergang ins primäre Minimum (Bereich III) mit der verbundenen Koagulation gelingt. Wird die Scherrate  $\dot{\gamma}_2$  überschritten, findet erneut der Übergang in Bereich I statt, die Koagulate werden wieder aufdispergiert. Um ein Wachstum der Koagulate zu erreichen, muss die verwendete Scherrate folglich stets zwischen  $\dot{\gamma}_1$  und  $\dot{\gamma}_2$  liegen. Die Scherrate hängt dabei laut Russel und Schowalter wesentlich von der Teilchengröße  $a$  und der Viskosität  $\eta$  ab [75]:

$$\dot{\gamma} \propto \frac{1}{\eta \cdot a} \quad (4.3)$$

Die Teilchengröße  $a$  ist dabei stark vereinfacht angenommen und berücksichtigt keine fraktalen Strukturen und Formen. Abhängig von der gewählten Scherrate  $\dot{\gamma}_{exp}$  stellt sich nach einiger Zeit bei konstanter Schergeschwindigkeit eine bestimmte Partikelgrößenverteilung ein. Wird  $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_{exp} < \dot{\gamma}_2$  gewählt, so wachsen die Agglomerate zunächst

und die Teilchengröße  $a$  nimmt zu. Dies führt solange zu einer Abnahme von  $\dot{\gamma}_2(a)$ , bis  $\dot{\gamma}_2(a) = \dot{\gamma}_{exp}$  gilt. Wachsen die Agglomerate weiter, übersteigt  $\dot{\gamma}_{exp}$  den kritischen Wert  $\dot{\gamma}_2$  und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Zerstörung ein [69, 76].

Für CNT-gefüllte Systeme wurde sowohl perikinetische als auch orthokinetische Koagulation beobachtet. Für unterschiedliche CNT/Polymer-Systeme konnte gezeigt werden, dass es während der Relaxation bei höheren Temperaturen zu einem deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit kommt [77, 78]. Mittels TEM-Aufnahmen konnten die koagulierten Agglomerate nachgewiesen werden [79].

Sowohl Martin als auch Kovacs untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Scherbedingungen auf den Agglomerationsvorgang von CNT/Epoxid-Kompositen [13–15].

Im Rahmen rheologischer Untersuchungen wird immer wieder die Bedeutung der Partikelagglomeration für die viskoelastischen Eigenschaften des Systems deutlich [80–82]. So war es Ma et al. möglich, bei sehr geringen Spaltabständen die Bildung sogenannter „helical bands“, also spiralförmiger Bänder, zu beobachten [17]. Für die Agglomerationsprozesse spielen vor allem die Partikelgeometrie [83] und die Dispersionsgüte [80, 84] und dadurch der Herstellungsprozess [85, 86] sowie die Matrixviskosität [87] eine wesentliche Rolle. Auch eine chemische Modifikation der CNT-Oberfläche beeinflusst das Verhalten maßgeblich [88–90].

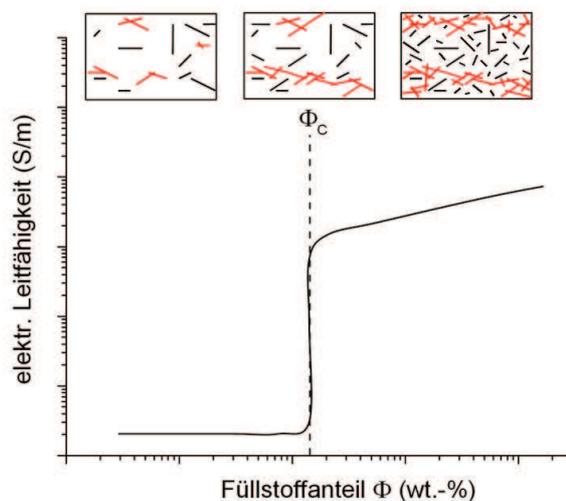
Während Smulochowski bei seinen theoretischen Berechnungen hauptsächlich von sphärischen Partikeln mit identischen Radien ausging, so muss für die Beschreibung von Kohlenstoffnanoröhrchen die Form der Partikel korrigiert werden. Dies macht die theoretische Beschreibung und Simulation des Koagulationsvorganges deutlich komplizierter. Die gleichzeitige Simulation der elektrischen Leitfähigkeit stellt ein zusätzliches Problem dar. Erste Arbeiten zu diesem Thema gehen auf Klingenberg et al. zurück, welche die Kinetik und das Agglomerationsverhalten von kugelförmigen Partikeln in elektrorheologischer Suspensionen untersuchten [91, 92]. Sukzessiv wurden in den Simulationen die anfangs sphärischen Partikel durch zunächst stäbchenförmige [93, 94] und später durch flexible, reellen Fasern ähnelnde Teilchen ersetzt [95, 96]. Parallel dazu wurde die elektrische Leitfähigkeit für CNTs mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen numerisch simuliert [97]. Ma et al. modellierten das Agglomerationsverhalten für ein ähnliches MWCNT/Epoxid-System unter Verwendung der Fokker-Planck-Gleichung [89, 98].

Erst kürzlich gelang es, sowohl das scherabhängige Agglomerationsverhalten als auch dessen Einfluss auf die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in CNT/Polymer-

Kompositen in einer Simulation zu beschreiben [99, 100]. Eine Anpassung an reele Systeme muss in diesem Fall jedoch noch erfolgen.

## 4.2 Elektrische Leitfähigkeit und Perkolation

Durch die Zugabe elektrisch leitfähiger Füllpartikel in eine an sich isolierende Matrix ist es möglich, einen Verbundwerkstoff mit sowohl guten elektrischen als auch mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Problematisch dabei ist, dass sich bei steigendem Füllstoffgehalt die elektrischen Eigenschaften in der Regel verbessern, die mechanischen Werte allerdings verschlechtern [7]. Folglich ist man oftmals bestrebt, die Konzentration an zugesetzten Partikeln so gering wie möglich zu halten.



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung einer Perkolationskurve: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Füllstoffanteil. Mit zunehmendem Füllstoffanteil bilden sich mehr Kontakte und somit leitfähige Pfade im Material aus. Bei  $\Phi_C$  steigt die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft an.

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit eines partikelgefüllten Systemes in Abhängigkeit von der Füllpartikelkonzentration ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Der Verlauf des Widerstand ist stark nichtlinear und zeigt eine stufenförmige Form. Bei niedrigen Füllpartikelkonzentrationen sind die Abstände zwischen den Partikeln groß, die Partikel sind voneinander isoliert und das elektrische Verhalten wird durch die Matrix dominiert. Steigt die Konzentration, so verringern sich die Partikelabstände und es kann vereinzelt auch zur Interaktion von Partikeln kommen (Agglomeration), was jedoch kaum Auswirkung auf die Gesamtleitfähigkeit hat. Die elektrischen Eigenschaften werden erst ab dem Punkt beeinflusst, an dem sich ein leitfähiger Pfad durch die gesamte Probe gebildet hat, also beim Erreichen einer kritischen Konzentration  $\Phi_C$ , welche

auch *Perkolationsschwelle* genannt wird. Charakteristisch für die Perkolationsschwelle ist, dass beim Erreichen dieser Konzentration die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft um mehrere Größenordnungen ansteigen kann. Wird die Füllpartikelkonzentration weiter erhöht, nimmt die Leitfähigkeit nur noch geringfügig zu. Der maximal erreichbare Wert hängt dabei vor allem von den intrinsischen Eigenschaften der Füllpartikel ab.

Die Perkolationsschwelle hängt stark von der Form der verwendeten Füllpartikel ab [101]. Für stäbchenförmige Kohlenstoffnanoröhrchen kann die Perkolationsschwelle  $\Phi_C$  näherungsweise über das Aspektverhältnis (Verhältnis von Dicke  $d$  zu Länge  $L$ ) ermittelt werden:

$$\Phi_C = \frac{d}{L} \tag{4.4}$$

Diese Faustregel lässt eine Abschätzung der Größenordnung der Perkolationsschwelle zu. Vor allem in niedrigviskosen Matrixsystemen wie Epoxid lässt sich so der relevante Konzentrationsbereich ermitteln. In hochviskosen Polymerschmelzen kann bei Verwendung identischer Füllpartikel jedoch eine deutlich höhere Konzentration von Nöten sein [102–104]. Hier zeigt sich bereits die Komplexität des Themas, da die resultierende Leitfähigkeit von einer Vielzahl Parameter (Matrixviskosität und somit Temperatur, Schereinflüsse, Füllpartikelart, Herstellungsprozess u.a.) abhängig ist.

### 4.2.1 Perkolation und Perkulationsmodelle

Unter Perkolation versteht man ganz allgemein die kontinuierliche Bildung einer zusammenhängenden Struktur, welche nach und nach das gesamte umgebende System durchdringt. Die statistische Perkolationstheorie geht auf Flory und Stockmeyer zurück, die mit ihrer Hilfe den Polymerisationsprozess, also die Bildung großer Makromoleküle durch die Reaktion und Verästelung kleinerer Moleküle miteinander, erklärten [105, 106]. Man unterscheidet dabei zwischen der statistischen Besetzung von Gitterplätzen (Knotenperkolation) und der Bildung von Verbindungslinien zwischen Gitterpunkten (Kantenperkolation). Die Anzahl der besetzten Plätze steigt mit steigendem Füllstoffanteil. Werden zwei benachbarte Plätze besetzt, so bildet sich ein sogenanntes Cluster. Die Konzentration, bei der eine Clustergröße erreicht wird, die sich durch das gesamte System erstreckt, wird wie bereits erwähnt *Perkolationsschwelle*  $\Phi_C$  genannt [107]. Da sich im Bereich dieser Konzentration die Eigenschaften des Systems drastisch und vor allem schlagartig ändern können, ist sie von besonderer Bedeutung. Im Fall

von CNT/Polymersystemen unterscheidet man zwischen der elektrischen Perkolation, bei ein Phasenübergang von isolierend zu elektrisch leitfähig stattfindet, und der rheologischen Perkolation, die den Übergang zwischen flüssigkeitsähnlichem und festkörperähnlichem Verhalten markiert [83, 108–110].

Um die gewonnen experimentellen Daten auch mathematisch zu beschreiben, wurden im Laufe der Zeit diverse Modelle entwickelt. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  vom Füllpartikelgehalt  $\Phi$  nahe der Perkolationsgrenze  $\Phi_C$  kann z. B. über Potenzfunktionen ausgedrückt werden. Dieser Ansatz ist als „klassische Perkolationstheorie“ nach Kirkpatrick bekannt [111]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_{0M} \cdot \left( \frac{\Phi_C - \Phi}{\Phi_C} \right)^{-s} \quad \Phi < \Phi_C \quad (4.5)$$

$$\sigma_{DC} = \sigma_{0P} \cdot \left( \frac{\Phi - \Phi_C}{1 - \Phi_C} \right)^t \quad \Phi > \Phi_C \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $\sigma_{0p}$  die elektrische Grundleitfähigkeit der Partikel und  $\sigma_{0M}$  die der Matrix. Der Exponent  $s$  bzw.  $t$  hängt von der Füllpartikelgeometrie ab. Je nach verwendeter Simulation wird er mit Werten zu  $\sim 1,3$  für zweidimensionale und  $\sim 2,0$  für dreidimensionale Partikel errechnet [112]. CNTs werden als zweidimensionale Partikel behandelt, woraus sich ein erwarteter Wert von  $t = 1,3$  aus der Theorie ergibt [113]. Aus Experimenten ergeben sich jedoch Werte zu  $1,78 - 2,14$  [114]. Das System mit den als zweidimensional angenommen Füllpartikeln verhält sich pseudo-dreidimensional.

Eine Erklärung hierfür findet sich, wenn man die Mechanismen betrachtet, die zum Transfer von Elektronen führen. Im Falle von CNTs sind dies direkte Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln. Zusätzlich ist es möglich, bei ausreichend kleinen Abständen zwischen den Partikeln durch tunnelnde Elektronen einen kontaktlosen Stromfluss zu erreichen [115]. Hierbei kann es bis zu einem maximalen Abstand von  $1,8 \text{ nm}$  zum Tunneln von Elektronen kommen [114]. Die klassische Perkolationstheorie geht davon aus, dass die Matrix perfekt isolierendes und die kugelförmigen Partikel perfekt leitendes Verhalten aufweisen, was in realen Systemen selten der Fall ist. Ein weiterer Nachteil dieser Theorie ist, dass sie auf Konzentrationen nahe der Perkolationsschwelle begrenzt ist. Teilchenform und -größe können außerdem nicht direkt berücksichtigt werden.

Eine Weiterentwicklung stellt die von McLachlan et al. erarbeitete „general effective medium (GEM)“ Theorie dar [116]. Die GEM kombiniert die klassische Perkolationstheorie

mit der von Bruggemann entwickelten „effective medium (EM)“ Theorie [117], wobei sie allerdings nicht auf den diluten Bereich beschränkt ist, sondern für den gesamten Konzentrationsbereich gilt:

$$(1 - \Phi) \cdot \frac{\sigma_{0M}^{1/s} - \sigma_{DC}^{1/s}}{\sigma_{0M}^{1/s} + Z \cdot \sigma_{DC}^{1/s}} + \Phi_A \cdot \frac{\sigma_{0P}^{1/t} - \sigma_{DC}^{1/t}}{\sigma_{0P}^{1/t} + Z \cdot \sigma_{DC}^{1/t}} = 0 \quad (4.7)$$

mit  $Z = (1 - \Phi_C)/\Phi_C$ .

Fournier et al. entwickelten anhand von Ruß/Epoxid- und Polypyrrole/Epoxid-Kompositen ein weiteres Modell. Es basiert auf der Fermi-Dirac Verteilung und beschreibt ebenfalls den Übergang vom Isolator zum elektrischen Leiter [118]:

$$\log \sigma_{DC} = \log \sigma_{0M} + (\log \sigma_{0P} - \log \sigma_{0M}) \cdot \frac{f(\Phi) - f(0)}{f(1) - f(0)} \quad (4.8)$$

mit  $f(\Phi) = (1 + \exp(b(\Phi - \Phi_C)))^{-1}$  wobei  $b$  ein empirischer Parameter ist, welcher die Art des Übergangs an der Perkolationschwelle angibt (von isolierend zu leitend oder umgekehrt).

Die klassischen Perkolations-theorien gehen zumeist von unbeweglichen, statistisch verteilten Partikeln aus und ignorieren zeitabhängige Effekte, Größe und Form der Partikel oder Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Matrixmaterial. Die Interaktion von Partikeln miteinander oder der Einfluss externer Scherung wird nicht berücksichtigt. Auch wird der ideale Fall vorausgesetzt, dass die Partikel einzeln und isoliert in der Matrix vorliegen. Agglomerate und undispergierte Partikel werden nicht berücksichtigt. Durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und die nicht zufällige Verteilung sind die Grundvoraussetzungen für die Perkolations-theorie folglich prinzipiell nicht gegeben und es müsste treffender, wie von Alig vorgeschlagen [119], statt von einer Perkolationschwelle von einem „Isolator-Leiter-Übergang“ gesprochen werden. Da dieser Begriff im Deutschen jedoch recht sperrig ist, soll weiterhin unter der Berücksichtigung der hier gemachten Einwände von einer Perkolationschwelle gesprochen werden, da das perkolierende System Anlass für die Eigenschaftsveränderungen ist.

Da besonders die Wechselwirkungen und Interaktionen zwischen den Partikeln in nanopartikelgefüllten Systemen wichtig sind, um z. B. den Leitfähigkeitsanstieg bei den aus statistischer Sicht viel zu geringen Konzentrationen zu erklären, sind neue Modellansätze notwendig.

Sumita et al. berücksichtigten bei ihren thermodynamischen Betrachtungen von ruß-

gefüllten Polymeren durch die Berechnung von Grenzflächenenergien die Möglichkeit der Koagulation von Füllpartikeln [120, 121]. Des Weiteren wurde die Viskosität der Polymermatrix sowie die Zeitabhängigkeit von Agglomerationsprozessen berücksichtigt. Die Form und Dimensionen der Partikel fließen jedoch nicht in das Modell ein.

Schüler verwendete in seiner Dissertation ein auf der Kolloidtheorie basierendes Modell, welches die Agglomeration von Partikeln beachtet [69]. Er untersuchte außerdem den Einfluss von Scherung auf die Agglomeratsgröße und somit auf die elektrische Leitfähigkeit für Ruß/Epoxid-Systeme. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einem schergeschwindigkeitsabhängigen Anstieg bzw. Abfall der elektrischen Leitfähigkeit kommt, was auf die Bildung und Zerstörung von Füllpartikelagglomeraten zurückzuführen ist [122, 123].

Alig et al. ergänzten die klassischen Theoriemodelle durch Einführung eines zeitabhängigen Anteils, wodurch auch die Agglomeration berücksichtigt werden kann. Es wird dabei unterschieden, ob sich das System in Ruhe oder unter Scherbelastung befindet. Zunächst soll der einfachere Fall des ruhenden Systems betrachtet werden. Es wurde anhand eines CNT/Polycarbonat-Systems gezeigt, dass eine Wärmebehandlung zur Agglomeration und Netzbildung und somit einer deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führen kann [79, 124, 125].

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde unter Verwendung einer kinetischen Gleichung zweiten Grades ein einfaches Modell entwickelt. Dieses Modell war zuvor bereits für die Netzbildung in Elastomeren verwendet worden [126]. Es wird davon ausgegangen, dass zwei Partikel, welche zuvor nicht zur Leitfähigkeit beigetragen haben, agglomerieren und somit ein sphärisches, zur Leitfähigkeit beitragendes Agglomerat  $A$  bilden. Für die elektrische Leitfähigkeit sind Partikel, die isoliert vorliegen, nicht von Interesse, weshalb die zeitabhängige Konzentration der agglomerierten Partikel  $\Phi_A$  betrachtet wird [79]:

$$\Phi_A(t) = \Phi_{A0} + (\Phi_{A\infty} - \Phi_{A0}) \left( 1 - \frac{1}{1 + 4kt(\Phi_{A\infty} - \Phi_{A0})} \right) \quad (4.9)$$

mit  $\Phi_{A0}$  und  $\Phi_{A\infty}$  als Start- bzw. Endvolumenkonzentration der Agglomerate und  $k$  als Reaktionsrate. Dieser Ausdruck kann nun in einem der klassischen Modelle für  $\Phi$  eingesetzt werden. Einen Vergleich der drei Modelle (klassische Theorie, GEM, Fourier) mit experimentellen Daten für den ruhenden Zustand ist in [125] gegeben.

Im Gegensatz zum ruhenden System ist die Entstehung von Partikelnetzwerken in einem System, welches eine Scherbelastung erfährt, komplizierter. So spielt unter anderem die Höhe der verwendeten Schergeschwindigkeit eine bedeutende Rolle. Demzufolge muss das verwendete Modell um zwei schergeschwindigkeitsabhängige Ausdrücke erweitert werden.

Auf diese Weise wird sowohl der scherinduzierte Agglomeratsaufbau (konstruktiver Anteil) als auch der Abbau (destruktiver Anteil) berücksichtigt. Da während der Scherung die hydrodynamischen Kräfte deutlich größer als die entropischen Kräfte während der Relaxation sind, kann der Relaxationsanteil vernachlässigt werden. Es ergibt sich für die Partikelkonzentration folgender zeitabhängiger Zusammenhang [11, 12]:

$$\Phi_A(t) = k_1(\dot{\gamma}) \cdot (\Phi_{A\infty} - \Phi_A) - k_2(\dot{\gamma}) \cdot \Phi_A \quad (4.10)$$

$k_1(\dot{\gamma})$  ist dabei der kinetische Koeffizient für die scherstimulierte Agglomeration während  $k_2(\dot{\gamma})$  für den schergeschwindigkeitsabhängigen destruktiven Prozess steht. Wie schon im Relaxationsfall kann nun dieser Ausdruck in einer der klassischen Theorien statt  $\Phi$  eingesetzt werden.

In Analogie zu den geometrisch einfacheren Ruß/Epoxid Systemen lässt sich auch für Kohlenstoffnanoröhrchen eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Füllpartikelagglomeration nachweisen. Erstmals wurde dies von Kharchenko et al. für MWCNT/Polypropylene untersucht [127]. Es zeigte sich, dass mit steigender Scherrate eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit zu erkennen ist [128]. Den Zusammenhang von Leitfähigkeitsabfall und Scherdeformation untersuchten ebenso Moreira et al. für den dynamischen Messmodus [129]. Sowohl der Speichermodus  $G'$  als auch die elektrische Leitfähigkeit veränderten sich bei Variation der Scherdeformation von 5% auf 600% auf Grund einer auch optisch nachweisbaren Netzwerkbildung.

Diese scherinduzierten Auswirkungen treten sowohl in Epoxidsystemen als auch in hochviskose Thermoplasten wie Polycarbonate [12, 130, 131], Polypropylen [132, 133] oder Polystyren [108, 134–136] auf.

### 4.3 Einfluss externer elektrischer Felder

Befinden sich ungeladene Partikel in einem elektrischen Feld, so kommt es zur Polarisation und Ausrichtung der Teilchen [137, 138]. Die Polarisation eines Teilchens in Folge eines äußeren Feldes ist von der Feldstärke  $\vec{E}$  und dem Polarisierungstensor  $\alpha$  abhängig [139]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.11)$$

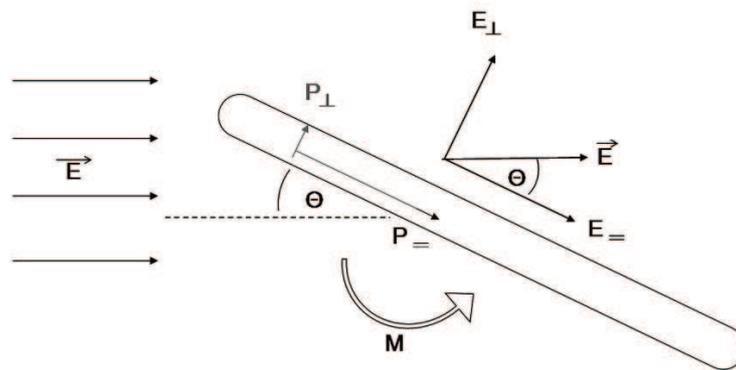
Kohlenstoffnanoröhrchen können vereinfacht als zylindrische Körper betrachtet werden. Somit reduziert sich  $\alpha$  auf die Komponenten parallel und senkrecht zur Faserrichtung (siehe Abbildung 4.4).

$$\vec{P} = \alpha_{\parallel} \vec{E}_{\parallel} + \alpha_{\perp} \vec{E}_{\perp} \quad (4.12)$$

Sind die Kohlenstoffnanoröhrchen um den Winkel  $\Theta$  aus der Richtung der elektrischen Feldlinien ausgelenkt, so ergibt sich für das resultierende Drehmoment:

$$M = \frac{\Delta\alpha}{2} E^2 \sin(2\Theta) \quad (4.13)$$

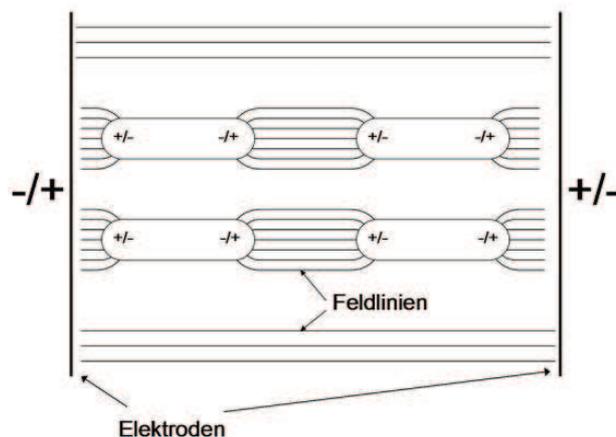
Die Partikel werden in Richtung des elektrischen Feldes gedreht und orientieren sich parallel zu den elektrischen Feldlinien.



**Abbildung 4.4:** Ausrichtung eines zylindrischen Partikels bei angelegtem elektrischen Feld in Richtung der elektrischen Feldlinien. Die Polarisationsanteile und das resultierende Drehmoment sind ebenfalls eingetragen (aus [76]).

In einem inhomogenen elektrischen Feld oder bei ungleichmässiger Polarisierung fängt das Teilchen zudem an, sich in Richtung der Elektrode zu bewegen [140, 141]. Dieser Vorgang wird als *Dielektrophorese* bezeichnet und gehört zu den elektrokinetischen Erscheinungen. Das Dipolmoment ist umso stärker, je anisotroper die Form des Partikels ist, dadurch wandern stäbchenförmige Teilchen schneller als kugelförmige.

Diese Beobachtungen gelten auch im Wechselfeld. Im Wechselfeld kommt es bei ungeladenen aber polarisierten Teilchen zu einer Wanderung in Richtung höherer Feldstärke. Gleichzeitig zeigt sich oft eine gegenseitige Anziehung der Partikel. Wie von Schwarz beschrieben, werden die Feldlinien durch die Körper verzerrt und um die Teilchen entsteht ein inhomogenes Feld höherer Dichte [76]. Auf Grund der bereits vorhandenen Polarisierung werden die Partikel zum Ort höherer Feldintensität hingezogen. Dies führt zu einer Kettenbildung, wie in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt ist. Die Bildung kettenartiger Strukturen ist seit den Anfängen der elektrorheologischen Flüssigkeiten bekannt und sorgt binnen kürzester Zeit für eine ausgeprägte Anisotropie innerhalb des Systems.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der gegenseitigen Anziehung polarisierter Teilchen im elektrischen Wechselfeld (nach [76]).

Umfangreiche Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und somit der Netzwerkbildung von CB- und CNT-Epoxydsystemen wurden von Prasse [142–144] und Schwarz [76, 145] durchgeführt. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede in der Netzwerkbildung abhängig von der Art des angelegten Feldes. Im DC-Feld bewegen sich die Füllpartikel in Richtung der Anode und bilden dort dendritische Strukturen aus, was zu einer inhomogenen Verteilung der Füllpartikel im Harz und somit zu einer Strukturanisotropie führt. Zwar lässt sich auf diese Weise die elektrische Leitfähigkeit der Probe geringfügig

erhöhen, die erzielten Werte bleiben jedoch deutlich hinter den Werten, die für ein Wechselfeld erzielt werden [146]. Im AC-Feld bilden sich homogene, kettenähnliche Strukturen zwischen den Elektroden aus.

Durch Anlegung eines elektrischen Feldes ist es möglich, selbst bei sehr geringen Füllgraden eine gute, wenn auch richtungsabhängige Leitfähigkeitssteigerung zu erzielen. Die elektrischen Eigenschaften können durch Variation der Parameter gesteuert und eingestellt werden [78, 147, 148]. Auch eine Anwendung als spannungsgesteuerter Schalter ist dadurch denkbar [149].

## 4.4 Rheologie

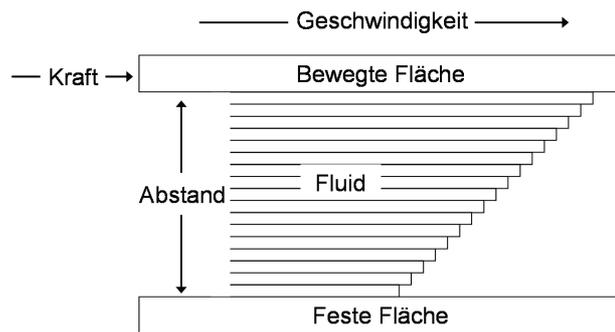
Die Rheologie beschäftigt sich mit den Verformungs- und Fließeigenschaften von Festkörpern und Flüssigkeiten. Besonders das Verhältnis von Strömung zu Deformation der Materie lässt Rückschlüsse auf die innere Struktur des untersuchten Systems zu. Hierbei sind insbesondere Materialien, die auf Grund ihrer Eigenschaften nicht durch die klassischen Fluidmechanik beschrieben werden können, von Interesse. Auch in der Praxis spielt das Verständnis von Strömungsvorgängen eine wichtige Rolle für die Qualitäts- und Produktionskontrolle.

### 4.4.1 Grundbegriffe

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit beziehungsweise die innere Reibung eines Stoffes. Stellt man sich ein fluides Medium zwischen zwei planparallelen Platten vor, so ist zum Verschieben der oberen Platte ein gewisser Kraftaufwand nötig. Da nur eine Platte bewegt wird, bildet sich ein Geschwindigkeitsgefälle innerhalb der Flüssigkeit aus. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die einzelnen Schichten folgen der Bewegung unterschiedlich schnell, es bildet sich eine Schichtenströmung. Hierbei wird immer vom Fall der stationären, laminaren Strömung ausgegangen. Das Verhältnis von Kraft zu Fläche wird als Schubspannung bezeichnet. Nach Newton besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der Schergeschwindigkeit bzw. Scherrate  $\dot{\gamma}$  :

$$\tau = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \eta \cdot \frac{\Delta \text{Geschwindigkeit}}{\text{Abstand}} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4.14)$$



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung einer Schichtenströmung zur Ableitung der Viskosität [150].

Mit Hilfe der dimensionslosen Reynolds-Zahl  $Re$  wird in der Strömungslehre bestimmt, ob sich die Strömung laminar oder turbulent verhält [151]:

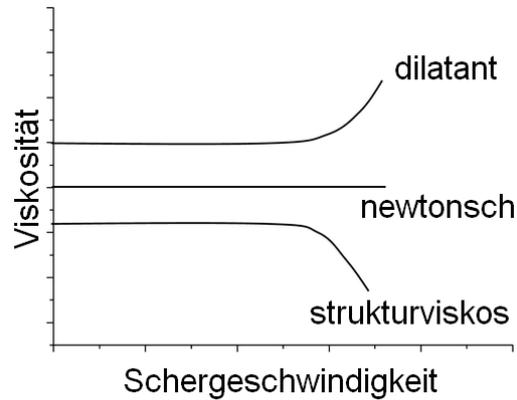
$$Re = \frac{\dot{\gamma} h^2 \rho_M}{\eta_M} \quad (4.15)$$

mit  $\rho_M$  und  $\eta_M$  als Dichte und Viskosität der Matrix und  $h$  als dem Abstand zwischen den Rheometerplatten.

Wird der kritische Wert von  $Re = 2000$  überschritten, bildet sich eine turbulente Strömung. Für das hier untersuchte System berechnet sich die Reynoldszahl zu  $10^{-6} - 10$ , es kann folglich bei jeder Schergeschwindigkeit laminare Strömung vorausgesetzt werden [10].

#### 4.4.2 Fließverhalten

Je nachdem, wie sich eine Flüssigkeit in Abhängigkeit einer wirkenden Scherbelastung verhält, spricht man von newtonschem bzw. nicht-newtonschem Verhalten. In Abbildung 4.7 ist das Verhalten der Viskosität von der Schergeschwindigkeit skizziert. Nicht-newtonsche Fluide lassen sich abhängig vom Viskositätsverhalten in strukturviskos (sinkende Viskosität) oder dilatant (steigende Viskosität) einteilen. Strukturviskoses Verhalten wird oft auch als *scherverdünnend* oder *pseudoplastisch* bezeichnet. Der Grund für dieses Verhalten ist eine Ab- bzw. Zunahme der Wechselwirkungen innerhalb der Flüssigkeit auf Grund der durch die Scherung veränderten mikroskopischen Struktur. Dieses Verhalten ist zeitunabhängig. Pseudoplastisches Verhalten wird immer bei Stoffen beobachtet, die durch energetische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Interaktion u.ä.) Überstrukturen aufbauen können [150]. Hierzu gehören auch Polymerfluide.



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung des Fließverhaltens von newtonischen und nicht-newtonischen Fluiden: Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit [150].

Als ein *newtonsches Fluid* wird eine reinviskose Flüssigkeit oder ein Gas bezeichnet, bei dem die Schubspannung  $\tau$  linear proportional zur Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ist. Weist eine Flüssigkeit unabhängig von der Schergeschwindigkeit eine konstante Viskosität auf, so muss es sich jedoch nicht zwangsläufig um eine newtonsche Flüssigkeit handeln. Hierzu zählen z. B. Boger-Fluide, die zwar scherratenunabhängiges Verhalten zeigen aber zusätzlich eine messbare erste Normalspannung vorweisen [152].

Bei steigender Temperatur nehmen in Flüssigkeiten die Kohäsionskräfte ab, da sich durch die Wärmebeweglichkeit die Teilchen weiter voneinander entfernen. Die Viskosität sinkt.

### 4.4.3 Einfluss der Partikelgeometrie

Die Viskosität eines fließfähigen Materials, welches mit festen Partikeln gefüllt ist, wird stark von den Interaktionen der Füllpartikel miteinander beeinflusst. Dieser Aspekt hängt stark von der Konzentration der Füllpartikel und somit der Distanz der Teilchen zueinander ab. Im Falle von nicht-kugelförmigen Partikeln, wie z. B. Kohlenstoffnanoröhrchen, spielt zudem das Aspektverhältnis eine entscheidende Rolle. Das Aspektverhältnis beschreibt das Verhältnis von Länge  $L$  zum Durchmesser  $d$ . Zur Vereinfachung werden CNTs oftmals wie stäbchenförmige Partikel behandelt, allerdings muss hierbei

die Flexibilität der Kohlenstoffnanoröhrchen in Betracht gezogen werden, was über die effektive Steifigkeit  $S^{Eff}$  geschieht [95]:

$$S^{Eff} = \frac{E_Y \cdot \pi \cdot d^4}{64 \cdot \eta_M(T) \cdot \dot{\gamma} \cdot L^4} \quad (4.16)$$

$E_Y$  ist der Elastizitätsmodul, welcher mit 40 GPa angenommen wird [153],  $\eta_M(T)$  ist die temperaturabhängige Viskosität der Matrix und  $\dot{\gamma}$  die verwendete Schergeschwindigkeit. Die effektive Steifigkeit beschreibt, wie sehr sich eine Faser oder Nanoröhre unter Scherbelastung biegt. Je geringer die Steifigkeit, desto flexibler ist das Teilchen. Anhand von Formel 4.16 wird auch deutlich, dass bei sinkender Matrixviskosität durch z. B. Erhöhung der Temperatur die Steifigkeit zunimmt und die Partikel sich starrer verhalten. Gleichzeitig sinkt die Steifigkeit aber mit steigender Scherrate, was bedeutet, dass die Partikel unter hohem Schereinfluss ihre Form verändern. Wie durch optische Messungen gezeigt werden konnte, entknäueln und orientieren sich die Partikel in Scherrichtung [61]. Im untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich von 0,1 – 100 s<sup>-1</sup> ergeben sich bei Raumtemperatur Werte von 3,87 · 10<sup>-3</sup> – 3,87 und 0,07 – 77 bei höheren Temperaturen und einer geschätzten Matrixviskosität von 0,5 Pa·s. Die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen können folglich als nur gering flexibel angesehen werden.

Abhängig von den Stäbchendimensionen kann bei Suspensionen allgemein zwischen drei verschiedenen Konzentrationsbereichen unterschieden werden [154]:

- |                           |                            |        |
|---------------------------|----------------------------|--------|
| 1. diluter Bereich        | $nL^3 < 1$                 |        |
| 2. semi-diluter Bereich   | $nL^3 > 1$ und $nL^2d < 1$ | (4.17) |
| 3. konzentrierter Bereich | $nL^2d > 1$                |        |

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Partikel per Volumeneinheit.

Im diluten Bereich dominiert die Matrix, die Partikel und ihre Interaktionen sind vernachlässigbar, da die Abstände zwischen den Partikeln sehr groß sind. Der semi-diluten Bereich definiert sich dadurch, dass im statischen Fall die Partikel physisch voneinander getrennt sind. Sobald eine Bewegung stattfindet, können die Partikel hydrodynamisch miteinander interagieren [155]. Im konzentrierten Bereich berühren sich die Partikel durch den hohen Füllstoffgehalt selbst im statischen Fall.

# 5 Experimentelle Grundlagen

## 5.1 Dispergiermethoden

Kohlenstoffnanoröhrchen liegen zunächst in der Pulverform produktionsbedingt in meist stark ineinander verknäuelten Primäragglomeraten vor. Mehrwandige CNTs weisen eine spezifische Oberfläche von etwa  $150 - 250 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Dies bedingt starke interpartikuläre Wechselwirkungen und resultiert in hohen Werten für die Agglomeratsfestigkeit. Die Agglomeratsfestigkeit  $F_{Agg}$  kann nach der Rumpf-Gleichung auf folgende Weise ausgedrückt werden [156]:

$$F_{Agg} = \frac{Z \cdot f \cdot F_{Adh}}{A_{OF}} \quad (5.1)$$

mit  $Z$  als Koordinationszahl,  $f$  als Packungsdichte,  $F_{Adh}$  als Adhäsionskraft sowie  $A_{OF}$  als Partikeloberfläche.

Das Modell kann auf Grund des verknäuelten Zustandes nicht identisch für Kohlenstoffnanoröhrchen übernommen werden. Einige wesentliche Aussagen lassen sich hieraus jedoch auch für CNTs ableiten. So steigt die Agglomeratsstärke mit wachsender Verknäulung, letztere nimmt wiederum mit der Länge der Partikel zu [119]. Die Agglomerate werden dann dispergiert, wenn die extern eingebrachten Kräfte durch z. B. Scherung die Agglomeratsfestigkeit übersteigen. Das Verhältnis dieser Kräfte zueinander kann über die dimensionslose Fragmentzahl  $Fa$  ausgedrückt werden [157]:

$$Fa = \frac{\eta \cdot \dot{\gamma}}{F_{Agg}} \quad (5.2)$$

Übersteigen die hydrodynamischen Kräfte die Agglomeratsstabilität deutlich ( $Fa \gg 1$ ), so kommt es zur Eruption der Partikel. Hierbei wird das agglomerierte Partikel in ein oder mehrere Teile zerbrochen, es kann dabei auch zum Bruch von Kohlenstoffnanoröhrchen kommen. Im Falle deutlich niedrigerer Dispersionskraft ( $Fa \ll 1$ ) kommt es zur sanfteren Erosion einzelner Partikel von der Oberfläche der Agglomerate. Generell lassen sich große Agglomerate schneller und leichter dispergieren [158].

Während des Dispersionsprozesses von Kohlenstoffnanoröhrchen in das Epoxid soll folglich eine Auflösung der Primärpartikel in deren Einzelteile erfolgen, um einen größtmöglichen Anteil einzelner CNTs in der Matrix zu erreichen. Gleichzeitig sollen diese Einzelpartikel zudem möglichst homogen in der Matrix verteilt werden. Es gilt zu beachten, dass die Füllpartikel zwar getrennt und isoliert werden sollen, jedoch

nach Möglichkeit eine Verringerung des Aspektverhältnisses durch Brechen der Partikel vermieden wird. Hierfür gibt es unterschiedliche Dispergiertechniken [159–162], im Folgenden werden die drei Wichtigsten mit ihren Vor- und Nachteilen näher erläutert.

### 5.1.1 Mechanisches Rühren

Eine weit verbreitete Dispergiermöglichkeit bietet das mechanische Rühren [13, 163, 164]. Beim mechanischen Rühren ist vor allem das Probenvolumen ausschlaggebend für die Dispersionsgüte, da die Scherkräfte mit steigender Distanz zum Rührer abnehmen. Zudem kann bei einem großen Volumen zu Sedimentationseffekten kommen, die eine gleichmässige Verteilung des Feststoff in der Matrix erschweren bzw. der Feststoff, der sich zu Beginn des Mischvorganges in der Regel am Boden des Mischbehälters befindet, kann nicht ausreichend aufgewirbelt und vermenget werden [165].

In dieser Arbeit kam ein *Eurostar digital* Rührwerk der Firma IKA Labortechnik zur Anwendung, bei dem die in Abbildung 5.1 gezeigte Dissolverscheibe mit maximal 2000 Upm rotieren kann. Der Durchmesser der Rührscheibe beträgt 30 mm. Zusätzlich konnte die Temperatur über eine Heizplatte und ein Ölbad auf bis zu 100 °C erhöht werden.



**Abbildung 5.1:** IKA *Eurostar Dissolverscheibe*

### 5.1.2 Ultraschallkavitation

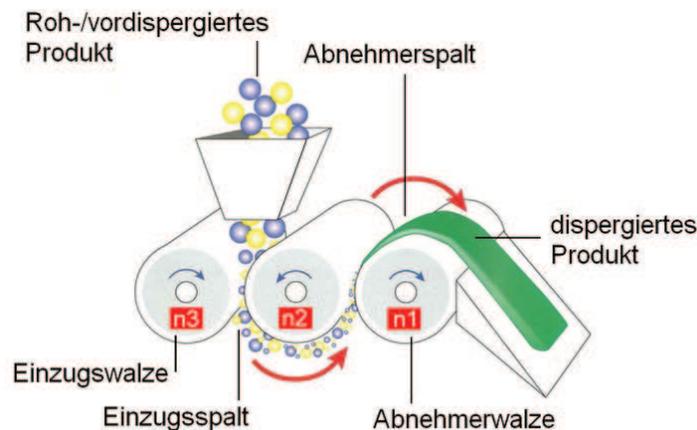
Werden Schallwellen in ein flüssiges Medium eingebracht, so kann es bei ausreichend hoher Intensität zur Ausbildung alternierender Hoch- und Niederdruckzyklen kommen. Hierbei werden kleine Vakuumblasen in der Flüssigkeit erzeugt, die anwachsen und schließlich implodieren. Dieser Vorgang wird *Kavitation* genannt. Durch die entstehenden mechanischen Belastungen können Füllpartikelagglomerate aufgebrochen werden und somit die Dispersion verbessert werden [166]. Jedoch kann es auch zu einer unerwünschten Größenreduktion der Nanopartikel kommen [167, 168].

Besonders für die im Labormaßstab benötigten geringen Probenmengen ist diese Methode geeignet [169–172]. Bei der Produktion größerer Mengen entstehen jedoch Probleme, da es zu einer erheblichen Wärmeentwicklung kommen kann.

Die Füllpartikel wurden zunächst grob in der Matrix vordispergiert. Anschließend wurde das Material mit einem Ultraschallfingerring *Misonix Sonicator 3000* bei einer Leistung von durchschnittlich 20 W für 10 oder 120 Minuten behandelt.

### 5.1.3 Walzen

Der Vorteil in der Partikeldispersion mittels Walzen liegt in dem gleichmäßigen Krafteintrag auf das Material. Sowohl beim mechanischen Rühren als auch bei der Dispersion via Ultraschall hängt das Mischergebnis stark vom Volumen des zu dispergierenden Materials ab. Im Gegensatz zu diesen beiden Methoden kann beim Walzen ein großes Probenvolumen verarbeitet werden, was die Methode vor allem für industrielle Zwecke und Massenproduktion attraktiv macht [173–175]. Die erreichte Dispersionsgüte hat sich als sehr hoch herausgestellt [176].



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung eines Dreierrollenwalzwerks.

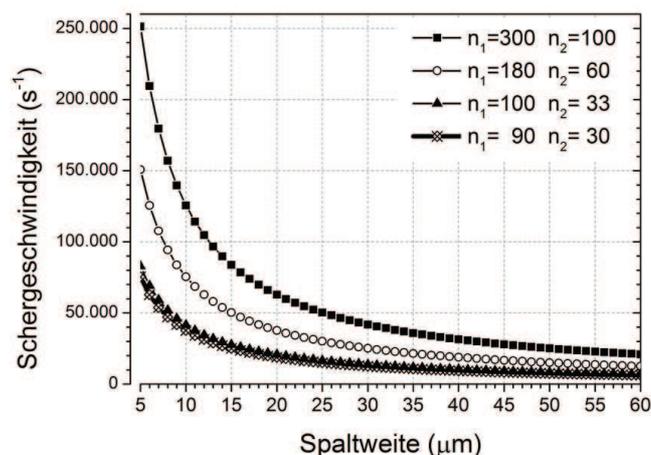
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Dreierrollenwalzwerk *Typ 120 E* der Firma Exakt verwendet. Im Falle des verwendeten Dreierrollenwalzwerks beträgt der Durchmesser der Stahlwalzen 120 mm. Die einzelnen Walzen bewegen sich zueinander mit einem konstanten Geschwindigkeitsverhältnis von 1:3:9. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Die höchste Drehzahl liegt stets an der Abnehmerwalze vor. Die Spaltweite ist variabel, sie beträgt minimal 5  $\mu\text{m}$ .

Das grob vordispergierte Material wird zunächst über den Einzugsspalt dem Walzwerk zugeführt. Es gibt zwei verschiedene Methoden für das weitere Vorgehen: inkrementelles oder kontinuierliches Walzen. Beim inkrementellen Walzen wird das Material nach jedem Walzdurchgang aufgefangen und anschließend über den Einzugsspalt dem System erneut zugeführt. Diese Methode findet vor allem bei der Produktion großer Materialmengen Verwendung. Beim kontinuierlichen Walzen erfolgt dahingegen keine Materialentnahme. Das Material wird für eine definierte Zeit kontinuierlich gewalzt und anschließend aufgefangen. Letztere Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, da sie beim Erzeugen geringer Materialmengen verlustfreier ist.

Die Scherrate zwischen zwei Walzen mit dem Durchmesser  $d$ , der Drehzahl  $n_2$  bzw.  $n_1$  und dem Abstand  $g$  zueinander lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta V}{g} = \frac{U_2 - U_1}{g} = \frac{\pi \cdot d \cdot (n_2 - n_1)}{g} \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.3 sind die Scherraten für verschiedene Drehzahlen dargestellt. Bei einem minimalen Spaltabstand von 5  $\mu\text{m}$  und einer maximalen Drehzahl von  $n = 300$  an der Abnehmerwalze ergeben sich Scherraten von bis zu 250 000  $\text{s}^{-1}$ . Unter der Annahme eines laminaren Scherflusses im Spalt kann die wirkende Scherkraft nach Gleichung 4.14 berechnet werden. Mittels Kühlung der Walzen wird eine reibungsbedingte Temperaturerhöhung und damit verknüpfte Abnahme der Viskosität unterbunden. Durch Variation der Prozessparameter kann eine gezielte Veränderung der Dispersiongüte erreicht werden [53, 177].



**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von der Spaltweite bei verschiedenen Drehzahlen zwischen zwei Walzen.

## 5.2 Rheologische Messungen

Für die rheologischen Messungen wurden zwei Rotationsrheometer mit einer Platte-Platte Anordnung verwendet. Beide Rheometer erlauben sowohl kontinuierliche wie auch dynamische Messungen. Im Fall der verwendeten Anordnung ist die Schergeschwindigkeit innerhalb des Spalts  $h$  zwischen den beiden Platten nicht konstant sondern wächst als Funktion des Radius  $r$  [178]:

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi r}{h} \cdot n \quad (5.4)$$

mit der Drehzahl  $n$ , dem Plattenabstand  $h$  und dem Plattenradius  $r$ .

Die angegebenen Schergeschwindigkeiten beziehen sich folglich immer auf die Schergeschwindigkeit am Rand der Platten. Übliche Spaltabstände liegen im Bereich zwischen 0,5–1 mm. Im Gegensatz zur Platte-Kegel Anordnung bietet die Platte-Platte Anordnung den Vorteil, dass die Gefahr einer Verkeilung von Agglomeraten oder Partikeln im Spalt deutlich vermindert wird.

Die verwendbaren Schergeschwindigkeiten werden im niedrigen Schergeschwindigkeitsbereich durch den Drehmomentaufnehmer des Rheometers limitiert. Im hohen Schergeschwindigkeitsbereich gibt es ebenso instrumentelle Beschränkungen. Häufig kommt es jedoch häufig bereits vor dem Erreichen der maximal möglichen Schergeschwindigkeiten auf Grund der wirkenden Fliehkräfte zu einem Austritt des Probenmaterials aus dem Messspalt.

### 5.2.1 TA Ares RDA III

Das Rotationsrheometer *TA Ares RDA III* der Firma TA Instruments gehört zu den verformungsgesteuerten („strain-controlled“) Instrumenten. Hierbei wird eine definierte Verformung dem zu messenden System aufgezwungen und die dafür notwendige Kraft gemessen. Es wird mit einer Platte-Platte Anordnung mit einem Durchmesser von 40 mm betrieben. Darüber hinaus ist bei dem Ares RDA III die Motor- und Messeinheit voneinander getrennt (SMT-Aufbau). Dies bietet den Vorteil, dass die Messzelle, die das Drehmoment aufnimmt, nicht durch die Reibung und Trägheit des Motors beeinflusst wird. Gerade bei niedrigviskosen Proben oder dynamischen Messungen werden so genauere Messergebnisse erzielt.

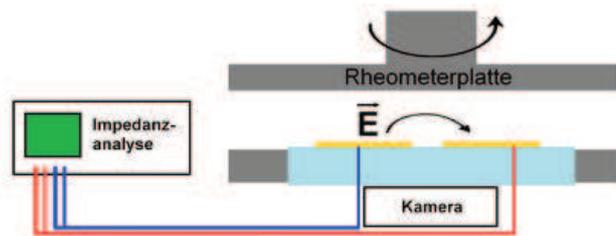
Das Ares RDA III verfügt über zwei unterschiedliche Drehmomentaufnehmer. Der FT-100 Aufnehmer operiert im Drehmomentbereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  Nm, der 2k Flex-Aufnehmer im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Nm. Durch diesen Aufbau kann ein besonders

großer Viskositätsbereich untersucht werden. Das RDA III kam hauptsächlich bei den rein rheologischen Messreihen zum Einsatz.

### 5.2.2 Rheologica StressTech HR

Als weiteres Gerät wurde ein *StressTec HR* Rotationsrheometer der Firma Rheologica mit einer planparallelen Platte-Platte Anordnung verwendet. Der Durchmesser der Platten beträgt 35 mm.

Das Rheometer verfügt über eine kombinierte Motor-Messzellen Einheit und ließ somit eine bauliche Modifikation zu, die *in-situ* rheologische, elektrische und optische Messungen ermöglicht. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die untere Rheometerplatte wurde hierbei durch eine mit Goldelektroden bedampfte Glasplatte ersetzt. Eine Verspiegelung der beweglichen oberen Rheometerplatte sowie eine unter der Glasplatte befindlichen Kamera ermöglichen optische Aufnahmen während der Messung. Über die Goldelektroden und unter Zunahme eines Impedanzanalysator (HP 4284A LCR) sind sowohl elektrische Leitfähigkeitsmessungen als auch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes möglich. Bei elektrischen Leitfähigkeitsmessungen unter Scherung wurde stets bei einer Messspannung von 1 V sowie einer Messfrequenz von 100 Hz, welche als gleichstromäquivalent angenommen wurde, gemessen.



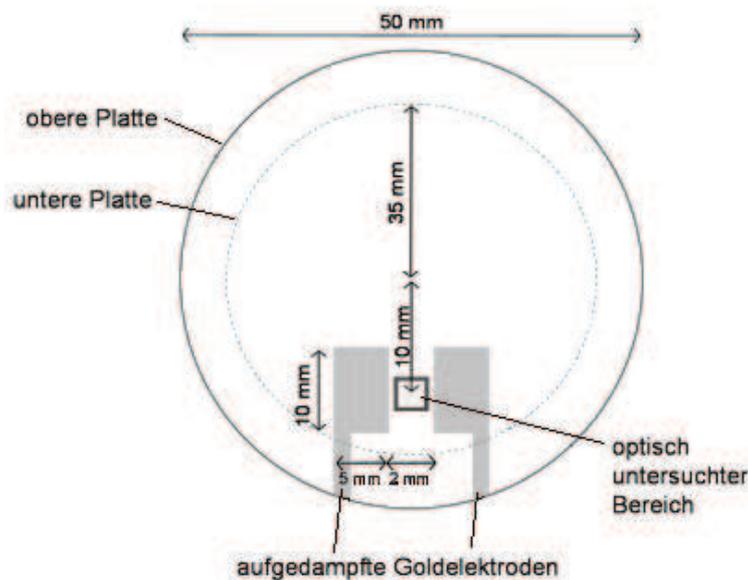
**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des modifizierten *StressTech HR* Rheometers um simultan rheologische, elektrische und optische Messungen durchzuführen.

Wie aus Abbildung 5.5 ersichtlich wird, befindet sich der optisch untersuchte Bereich nicht exakt am Rand der Platten. Auf Grund der nach Formel 5.4 in der planparallelen Anordnung vorliegenden Schergeschwindigkeitsinhomogenität stimmt die am Ort der optischen Messung vorliegende Schergeschwindigkeit  $\gamma_{Bild}$  nicht mit der vorgegebenen Soll-Schergeschwindigkeit am Plattenrand  $\gamma_{Platte}$  überein. Durch Einsetzen der entspre-

chenden Variablen und Umformen der Gleichung 5.4 nach der Drehzahl  $n$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\dot{\gamma}_{Bild} = \frac{r_{Bild}}{r_{Platte}} \cdot \dot{\gamma}_{Platte} \approx 0,57 \cdot \dot{\gamma}_{Platte} \quad (5.5)$$

Dieser Korrekturfaktor muss bei optischen Messungen berücksichtigt werden. Bei elektrischen Messungen wurde auf eine solche Korrektur verzichtet, da bereits auf Grund der Elektrodengeometrie bei der Berechnung der Leitfähigkeit eine Mittelung über das Schergeschwindigkeitsgefälle stattfindet. Da gezeigt wurde, dass die Unterschiede zwischen parallel und orthogonal zur Scherrichtung angeordneter Elektroden verhältnismäßig gering sind, weil die Orientierung der Kohlenstoffnanoröhrchen im verwendeten Schergeschwindigkeitsbereich vernachlässigbar ist, wurde zur Vereinfachung der Messroutine nur mit der parallelen Anordnung gearbeitet [10, 119].



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der unteren Rheometerplatte mit den aufgedampften Goldelektroden. Der unterbrochene Kreis markiert den durch die obere Rheometerplatte abgedeckten Bereich.

### 5.3 Elektrische Messungen

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte an ausgehärteten Proben, die an den polierten Seiten mit Silberleitlack kontaktiert wurden. Der genau Aufbau der 2-Punkt-Messung ist in [179] gezeigt. Da die Probendicke  $d$  im Verhältnis zu den Elektrodenflächen  $A$  ausreichend klein ist, kann die Probe als Kondensator gesehen werden und dessen Kapazität  $C$  berechnet werden:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (5.6)$$

Bei der dynamischen Frequenzspektroskopie wird eine sinusförmige Wechselspannung an die Probe angelegt. Der Strom durch die Probe wird gemessen und liefert die komplexe Impedanz  $Z^*$  als Funktion der Frequenz. Hierüber kann nun die Admittanz  $Y^*$  der Probe berechnet werden, welche auch als Parallelschaltung von Widerstand  $R$  und Kapazität  $C$  aufgefasst werden kann [180].

$$Y^*(\omega) = Y' + jY'' = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (5.7)$$

Die AC Leitfähigkeit kann anschließend berechnet werden:

$$\sigma = Y' \frac{d}{A} \quad (5.8)$$

Es wurde mit einer Spannung von 1 V und Frequenzen von 20 Hz bis 1 MHz unter Verwendung eines „HP 4284A LCR“ Impedanzanalysators und eines von M.K. Schwarz entwickeltem LabVIEW Programm gemessen [76]. Die bei einer Frequenz von 100 Hz ermittelten Werte wurden als DC äquivalent angenommen.

## 5.4 Probenherstellung und Messdetails

### 5.4.1 Probenpräparation

Die untersuchten Proben teilen sich in zwei wesentliche Hauptgruppen auf: Suspensionen und ausgehärtete Komposite. Bei allen rheologischen Messungen aber auch bei den rheo-optischen und rheo-elektrischen Messungen wurde auf eine Hinzugabe des Härters verzichtet, da je nach Wahl des Härters und dessen chemischer Natur zusätzliche Effekte auftreten können [49]. Des Weiteren würde ein Inkludieren des Härters Langzeitexperimente bei höheren Temperaturen unmöglich machen.

Bei der Probenherstellung wurden maximal 35 ml Harz zunächst manuell mit der gewünschten Menge Füllpartikel vermischt und anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur mechanisch verrührt (vgl. Kapitel 5.1.1). Draufhin wurde das Material optional gewalzt oder mit Ultraschall behandelt. Für die Kompositherstellung wurde nun die benötigte Menge Härter zu der Suspension hinzugegeben und für fünf Minuten bei 500 Upm verrührt. Um Luftblasen im Material zu beseitigen, erfolgte eine Zentrifugierung des Probenmaterials bei 3000 Upm für drei Minuten. Anschließend wurde das fertig vermischte Material in runde Teflonformen mit einem Durchmesser von 15 mm gefüllt. Die Proben wurden für zwei Stunden bei 120 °C im Ofen ausgehärtet, abgekühlt, heraus gelöst und planar geschliffen und poliert. Die finale Dicke betrug etwa 1 mm.

Über diesen Standardprozess hinaus wurden einige Proben einer zusätzlichen Wärme- und Scherbehandlung unterzogen. Hierbei wurde die Probe nach dem Zentrifugiervorgang in auf ein 100 °C erwärmtes Ölbad gehängt und bei moderaten 60 Upm für fünf Minuten vorsichtig geschert. Anschließend erfolgte die Befüllung und Aushärtung wie bereits beschrieben. Diese kombinierte Wärme/Scherbehandlung ist an den Prozess von Kovacs [14] angelehnt. Der wesentliche Unterschied liegt jedoch darin, dass beim ursprünglichen Prozess die Scherapplikation nach dem Befüllen in die Form stattfand, während sie im aktuellen Prozess davor ausgeführt wird. Vergleichsmessungen haben gezeigt, dass auf diese Weise eine gleichmäßigere Scherbelastung der Probe erzielt wird.

### 5.4.2 Rheologische Messungen

Die Viskositätsmessungen fanden grundsätzlich im konstanten Schermodus bei einem Plattenabstand von 1 mm statt. Sofern nicht anders angegeben, wurde eine Temperatur von 25 °C verwendet. Die Wahl des Plattenabstandes orientiert sich hierbei an der maximal angenommenen Agglomeratsgröße. Er wurde ausreichend groß gewählt, dass induzierte oder undispergierte Agglomerate und Füllpartikelansammlungen sich nicht zwischen den Rheometerplatten verkeilen und somit die Messung verfälschen können.

Für den Fall, dass mehrere Messungen hintereinander durchgeführt wurden, wurden Messesequenzen geschrieben um die Zeit zwischen den Messdurchläufen zu minimieren. Die Viskosität bei konstanter Scherung wurde im Schergeschwindigkeitsbereich von  $0,1-100 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Es wurden stets 10 Punkte pro Dekade gemessen. Dieses Verfahren wird im Folgenden als „Sweep“ bezeichnet. Es kann mit zunehmenden ( $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ ) oder abnehmenden ( $100-0,1 \text{ s}^{-1}$ ) Schergeschwindigkeiten durchgeführt werden. Hierbei wurde bei jeder Schergeschwindigkeit zunächst für 10 s geschert (Anlaufzeit), um eine konstante Schergeschwindigkeit zu gewährleisten. Anschließend wurden bei einer Messzeit von 10 s die Werte aufgenommen und gemittelt. Je kürzer die Anlauf- und Messzeiten sind, desto geringer sind die zeitabhängigen Effekte auf das Messergebnis. Eine gewisse Messdauer ist allerdings von Nöten um verlässliche Messwerte aufzunehmen.

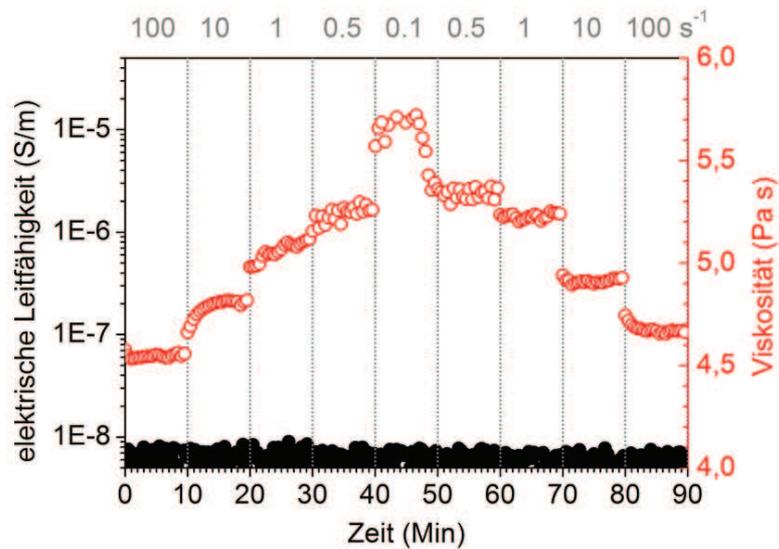
# 6 Ergebnisse und Diskussion

## 6.1 Rheologisches und elektrisches Verhalten unter konstanter Scherung

Um den Einfluss langanhaltender, konstanter Scherbelastung auf die Mikrostruktur sowie die rheologischen und elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden semidilute 0,1 wt.-% haltige CNT/Epoxid-Suspensionen für 10 Minuten mit unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten behandelt. Die Schergeschwindigkeiten wurden zunächst von  $100 \text{ s}^{-1}$  ausgehend schrittweise bis auf  $0,1 \text{ s}^{-1}$  erniedrigt und anschließend wieder bis auf  $100 \text{ s}^{-1}$  erhöht. Diese Prozedur wird im weiteren Text als *Scherratenstufentest* oder *Stufentest* bezeichnet. Die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit wurden *in-situ* gemessen.

### 6.1.1 Einfluss der Temperatur

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse eines solchen Scherratenstufentests für eine 0,1 wt.-% haltige Probe bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt. Wie man deutlich erkennt, liegt die elektrische Leitfähigkeit bei etwa  $5 \cdot 10^{-9} \text{ S/m}$  und verändert sich unabhängig von der angelegten Schergeschwindigkeit nicht messbar. Die Viskosität liegt zu Beginn der Messung bei  $4,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Erniedrigt man die Schergeschwindigkeit, so steigt die gemessene Viskosität stufenweise bis auf einen maximalen Wert von etwa  $5,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  an. Wie im Bereich der zweiten Stufe mit  $10 \text{ s}^{-1}$  zu erkennen ist, erfolgt dieser Anstieg nicht spontan. Das CNT/Epoxid-System benötigt im Schnitt 2–3 Minuten bis sich konstante Viskositätswerte einstellen unabhängig von der aktuell wirkenden Schergeschwindigkeit und der vorausgehenden Scherbelastung. Es ist bekannt, dass es in partikelgefüllten System durch Scherung zu einer Erhöhung der Anfangsscherviskosität kommt [73]. Diese Erhöhung beruht auf Agglomerations- und Netzwerkbildungsvorgängen der Füllpartikel. Bilden sich scherinduziert Agglomerate, so steigt der Fließwiderstand und somit auch die gemessene Viskosität. Bei höheren Schergeschwindigkeiten sind die Agglomerate nicht beständig, die wirkenden Scherkräfte sind zu hoch, so dass die Strukturen zerreißen. In Folge dessen nimmt die Viskosität wieder ab. Zudem erfolgt eine Ausrichtung der Partikel in Fließrichtung [181, 182]. Ausrichtung und Größenreduktion führen zusammen zu dem bekannten scherverdünnenden Verhalten beziehungsweise zu den auch hier gemessenen niedrigen Viskositäten bei hohen Schergeschwindigkeiten.

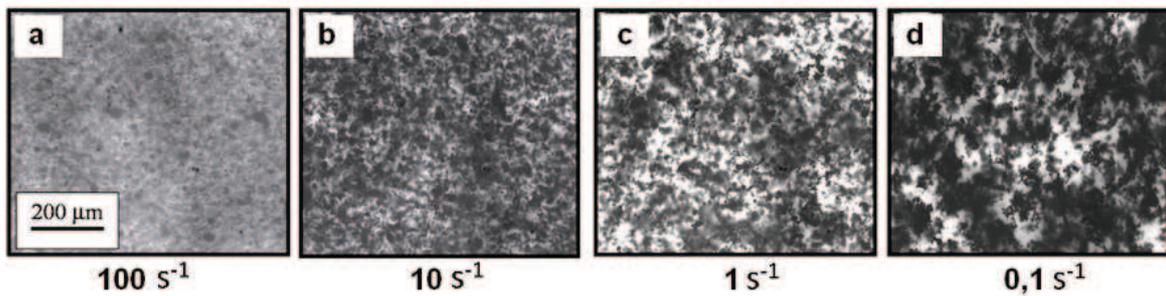


**Abbildung 6.1:** Abhängigkeit der Viskosität (○) und der elektrischen Leitfähigkeit (●) von der Zeit für eine 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension für unterschiedliche konstante Schergeschwindigkeiten bei 30 °C.

Betrachtet man die parallel zum Stufenexperiment aufgenommenen Lichtmikroskopieaufnahmen (Abb. 6.2), so erkennt man, dass im geringen Maße scherinduzierte Agglomeration stattgefunden hat. Die Agglomerate erreichen bei der niedrigsten verwendeten Scherrate maximal Durchmesser von  $\approx 50 \mu\text{m}$ . Die durch die Matrixviskosität mit Werten zwischen 4,5–6 Pa·s entstehenden Scherkräfte lassen offensichtlich ein weiteres Wachstum der Agglomerate nicht zu.

Optisch fällt außerdem auf, dass der Kontrast zwischen Matrix und Agglomeraten im Verlauf des Experiments deutlich zunimmt. Sind die Agglomerate bei  $100 \text{ s}^{-1}$  zunächst nur schwach zu erkennen, so nimmt die Kantenschärfe nach und nach zu. Bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ist schließlich ein starker Kontrast erreicht, die Matrix erscheint beinahe transparent während die Agglomerate scharf konturiert und deutlich erkennbar sind.

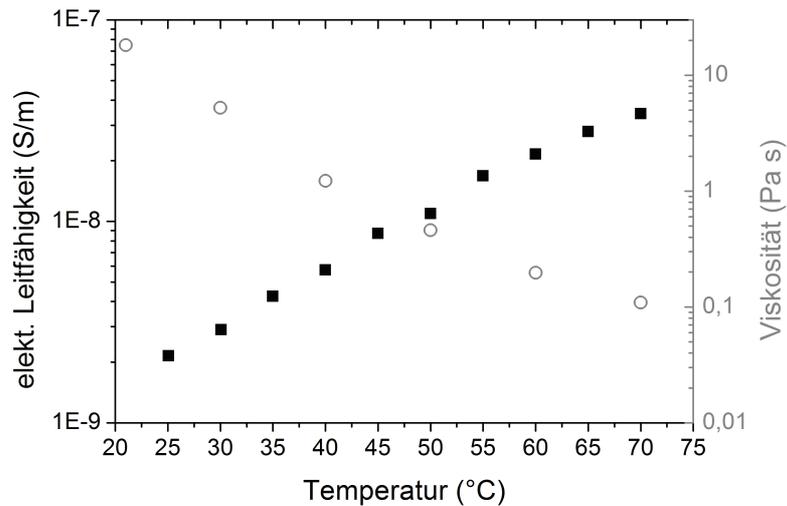
Da durch die begrenzte Auflösungsmöglichkeiten in der Lichtmikroskopie einzelne Partikel nicht abgebildet werden können, lassen sich an diesem Punkt nur Vermutungen aufstellen. Als mögliche Erklärung für die Kontrastzunahme kann angenommen werden, dass sich im Laufe der scherinduzierten Agglomeration sämtliche in der Matrix vorhandenen Füllpartikel in den gebildeten Agglomeraten ansammeln und die Matrix somit an einzeln vorliegenden Füllpartikeln verarmt. Der Extremfall wäre eine komplette Phasentrennung.



**Abbildung 6.2:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Probe bei 30 °C und verschiedenen konstanten Schergeschwindigkeiten. Die Aufnahme wurde nach jeweils 10 Minuten konstanter Scherung mit der angegebenen Schergeschwindigkeit aufgenommen.

Das Agglomerationsverhalten wird direkt durch die herrschenden Scherbedingungen und somit auch durch die temperaturabhängige Viskosität der partikelumgebenden Matrix bestimmt. Das elektrische Verhalten einer partikelgefüllten Suspension hängt wiederum vom Agglomerationsverhalten der Füllpartikel ab. Ausgangspunkt für eine gute elektrische Leitfähigkeit ist immer die Entstehung eines Füllpartikelnetzwerkes, welches durch eine intensive Agglomeration deutlich einfacher gebildet werden kann. Die bei 30 °C gebildeten Agglomerate sind auf Grund ihrer geringen Größe nicht in der Lage, solch ein perkolierendes Netzwerk zu bilden. Auch eine Verminderung der Schergeschwindigkeiten und somit der wirkenden Scherkräfte zeigte keinen deutlichen Einfluss. Ein stärkeres Wachstum erreicht man durch weitere Reduzierung der Scherkräfte. Dies kann durch Verwendung noch geringerer Schergeschwindigkeiten ( $\dot{\gamma} < 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) geschehen, was technisch nur bedingt realisierbar ist und die Messzeit verlängern würde, oder durch Verminderung der Matrixviskosität.

Da das verwendete Epoxidharz newtonsches Verhalten zeigt, was bedeutet, dass es durch die wirkenden Scherkräfte nicht in seinem rheologischen Verhalten beeinflusst wird, kann eine Viskositätsveränderung am einfachsten über eine Temperaturveränderung erreicht werden. Die Viskosität eines newtonschen Fluids nimmt mit zunehmender Temperatur oft stark ab [73]. Dies ist auch bei dem verwendeten Epoxidharz der Fall, wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist. Bei der verwendeten Starttemperatur von nur 25 °C liegt eine vergleichsweise hohe Matrixviskosität von 10 Pa·s vor. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 25–70 °C sinkt die Scherviskosität mit steigender Temperatur um bis zu 2 Dekaden. Gleichzeitig erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit des reinen Harzes nur geringfügig und liegt mit  $3 \cdot 10^{-8} \text{ S/m}$  weiterhin im isolierenden Bereich.



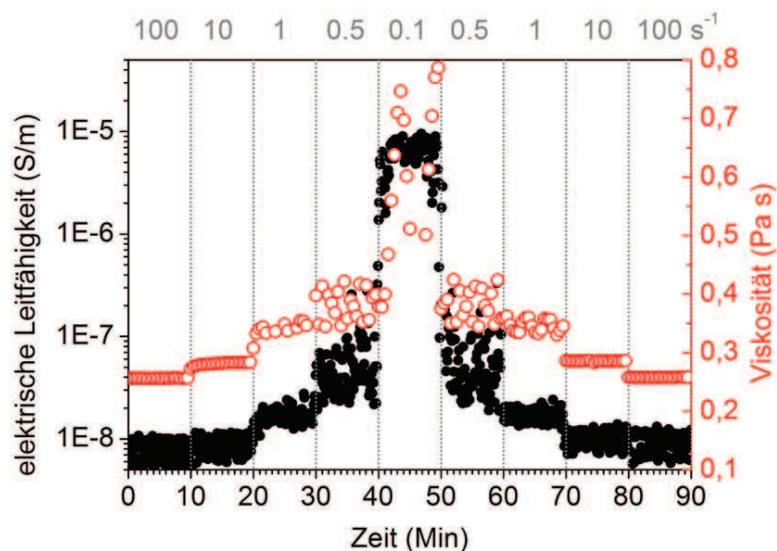
**Abbildung 6.3:** Abhängigkeit der Viskosität (○) und der elektrischen Leitfähigkeit (■) von der Temperatur für reines LY 556 bei  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Daher wurde der identische Stufenversuch erneut bei einer Temperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Diese Temperatur wurde gewählt, da sie deutlich über der ersten Mess-temperatur liegt, die Viskosität der Matrix jedoch noch nicht so stark abnimmt, als dass eine Spaltweitenanpassung notwendig wäre. Die Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Viskosität sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Anhand der Messergebnisse wird deutlich, dass eine Erhöhung der Temperatur auch für das CNT gefüllte System eine deutliche Abnahme der Viskosität um etwa eine Größenordnung zur Folge hat. Die temperaturbedingte Reduzierung der Viskosität fällt etwas geringer als im reinen Harz aus, da die enthaltenen Füllpartikel gleichzeitig eine Scherwiderstandserhöhung hervorrufen und sich diese beiden Effekte überlagern.

Die gemessenen Viskositäten liegen im Bereich von  $0,25\text{--}0,8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Das System reagiert deutlich schneller auf die angelegte Scherbelastung, was sich in den sich unmittelbar einstellenden konstanten Werten zeigt.

Den wesentlich Unterschied zu der Messung bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  findet man jedoch im elektrischen Verhalten. Es bilden sich, ähnlich wie für die Viskosität, schergeschwindigkeitsabhängige Leitfähigkeitsplateaus aus. Hierbei gilt: Je niedriger die Schergeschwindigkeit ist, desto höher sind die erzielten Leitfähigkeitswerte. Bei einer Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum niedrigsten Wert bei  $100 \text{ s}^{-1}$  um 5 Größenordnungen. Bei der Betrachtung des elektrischen Verhaltens während der konstanten Scherung fällt zudem auf, dass es offenbar für die Höhe des Leitfähigkeitslevels irrelevant ist, ob zuvor eine höhere oder eine niedrigere Scherge-

schwindigkeit vorausging. Die scherinduzierten Leitfähigkeiten sind reproduzierbar und richten sich nur nach der aktuell wirkenden Schergeschwindigkeit. Dieser scherinduzierte Isolator-Leiter-Übergang kann analog zu dem rheologischen Verhalten durch die Agglomeration und daraus resultierende Netzwerkbildung der Füllpartikel erklärt werden, welche gleichzeitig als elektrische Pfade durch die Probe dienen. Jeder Scherbelastung kann ein dynamischer Gleichgewichtszustand zugeordnet werden, der die maximale Agglomeratsgröße definiert. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Matrixviskosität und somit bei identischer Schergeschwindigkeit auch die wirkende Scherkraft, wodurch die Bildung größerer Agglomerate ermöglicht wird. Dieses Zusammenspiel aus konstruktiven und destruktiven Kräften erklärt auch, warum die Agglomerate nicht beliebig weiter anwachsen. Skipa et al. verwendeten dies als Grundlage für die Modellierung scherinduzierter Agglomeration in CNT/Polycarbonat-Systemen [12], da für diese hochviskosen Systeme identisches Agglomerationsverhalten der Kohlenstoffnanoröhrchen beobachtet wurde [183]. In der Modellierung wird allerdings nicht näher auf den Einfluss von Temperatur oder Matrixviskosität eingegangen.

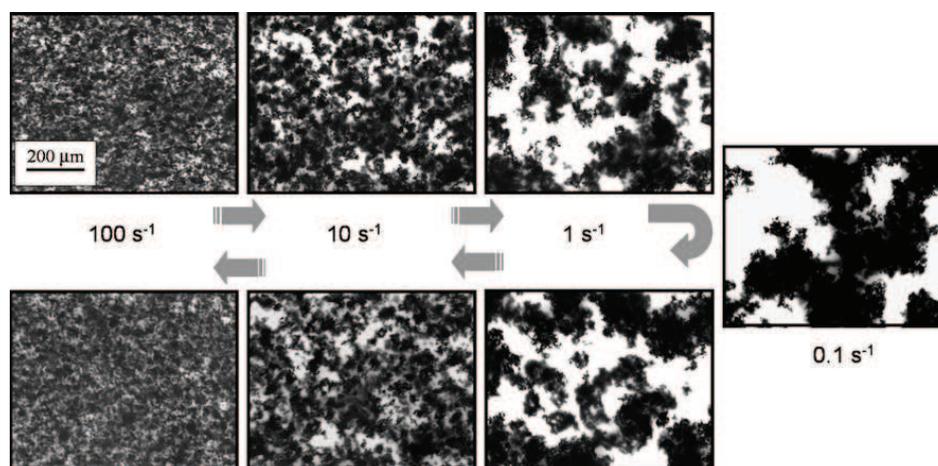


**Abbildung 6.4:** Abhängigkeit der Viskosität ( $\circ$ ) und der elektrischen Leitfähigkeit ( $\bullet$ ) von der Zeit für eine 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension für unterschiedliche konstante Schergeschwindigkeiten bei 60 °C.

Die scherinduzierte Bildung von größeren Agglomeraten und zusammenhängenden Strukturen bei höheren Temperaturen ist in Abbildung 6.5 deutlich zu erkennen. Die Lichtmikroskopieaufnahmen, die gegen Ende der jeweiligen Scherstufe entstanden sind, zeigen deutlich eine Zunahme der Agglomeratsgröße mit sinkender Schergeschwindigkeit.

Bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  und der durch die Temperatur erzeugten geringen Matrixviskosität entstehen so Strukturen von mehr als  $200 \mu\text{m}$  Durchmesser.

Im Vergleich zu der  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  Messung fällt auf, dass der Kontrast zwischen Partikeln und Matrix bereits von der ersten Stufe ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) an deutlich höher ist. Gleichzeitig erkennt man anhand der optischen Aufnahmen die Möglichkeit der Reproduzierbarkeit einer gewissen Agglomeratsgröße. Die Unabhängigkeit von der vorrausgehenden Schergeschichte, welche schon anhand der rheologischen und elektrischen Messdaten sichtbar wurde, bestätigt sich auch beim Blick auf die Morphologie. Struktur, Leitfähigkeit und Fließeigenschaften korrelieren im Rahmen dieses Experiments gut miteinander.



**Abbildung 6.5:** *Lichtmikroskopische Aufnahme einer 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Probe bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bei verschiedenen konstanten Schergeschwindigkeiten. Die Strukturen können unabhängig von der vorangegangenen Behandlung reproduziert werden.*

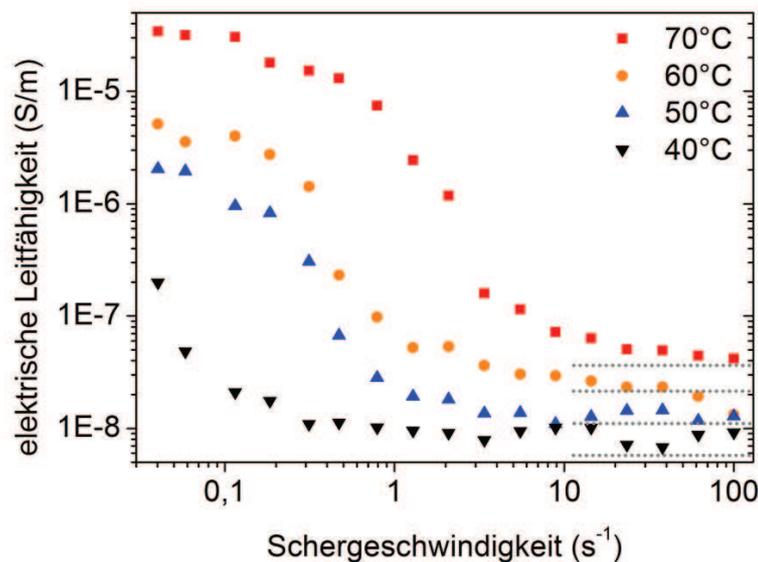
Der hier beschriebene Stufenversuch wurde bei weiteren Temperaturen durchgeführt. Dabei wurde jeweils der Durchschnittswert eines jeden Leitfähigkeitsplateaus errechnet. Diese Werte sind in Abbildung 6.6 gegen die jeweils angelegte Schergeschwindigkeit aufgetragen. Das untere Limit für die Leitfähigkeit bei hohen Schergeschwindigkeiten wird durch die Leitfähigkeit des reinen Harzes bestimmt. Dessen Werte sind zum Vergleich gegeben. Man erkennt, dass es bei Temperaturen über  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Bildung eines Sättigungsplateaus im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten kommt. Eine weitere Verringerung der Schergeschwindigkeit bringt keine weitere deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit. Auffällig ist auch der scharfe Übergang innerhalb eines kleinen Schergeschwindigkeitsbereiches von elektrisch leitend zu isolierend. Dieser Schwellenwert verschiebt sich bei sinkenden Temperaturen hin zu niedrigeren Schergeschwindigkeiten.

Das bedeutet, dass bei geringen Temperaturen selbst die Verwendung sehr niedriger Schergeschwindigkeiten destruktiv auf die Netzwerkstruktur wirkt.

Die Kraft  $F_{\text{Scher}}$ , die durch die Scherung auf das Agglomerat ausgeübt wird, setzt sich aus wirkender Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  und der temperaturabhängigen Matrixviskosität  $\eta_M(T)$  zusammen:

$$F_{\text{Scher}}(T) = \eta_M(T) \cdot \dot{\gamma} \quad (6.1)$$

Ist die angewendete Schergeschwindigkeit identisch, so gilt für  $T_1 < T_2$  folglich  $\eta_M(T_2) < \eta_M(T_1)$  und dadurch  $F_{\text{Scher}}(T_2) < F_{\text{Scher}}(T_1)$ . Für eine elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_A$  sind Agglomerate der Größe  $A$  nötig. Jeder Agglomeratsgröße  $A$  kann nun eine kritische Kraft  $F_{\text{krit}}$  zugeordnet werden, wobei Kraft und Größe antiproportional zueinander sind. Gilt nun beispielhaft  $F_{\text{Scher}}(T_2) < F_{\text{krit}} < F_{\text{Scher}}(T_1)$ , so kann für hohe Temperaturen die nötige Agglomeratsgröße erreicht werden. Für  $T_2$  übersteigt die wirkende Scherkraft jedoch die kritische Scherkraft, bis zu welcher das Agglomerat in seiner Größe beständig ist. Es kommt zur Größenreduktion und folglich zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit.

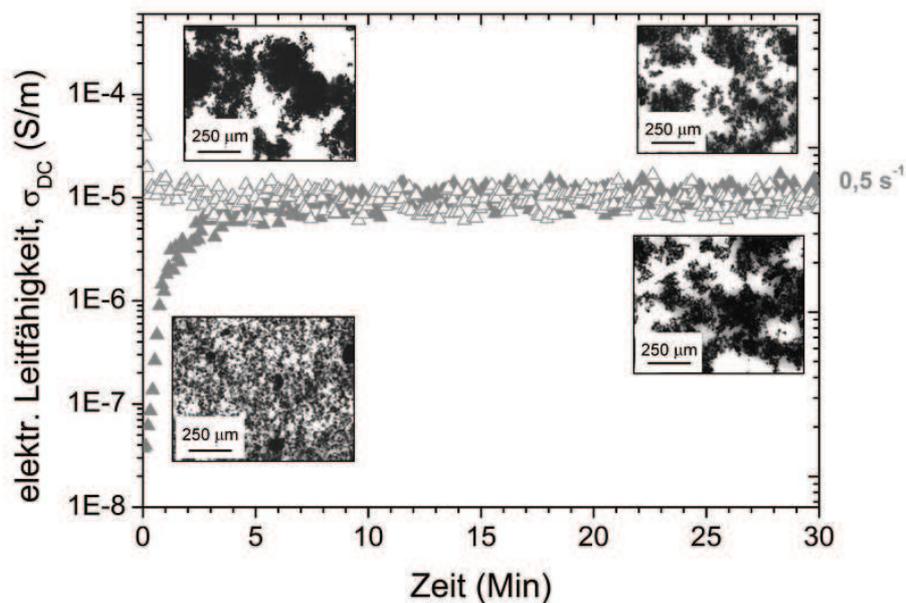


**Abbildung 6.6:** Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Probe von der Temperatur bei konstanter Scherung. Die Leitfähigkeit des reinen Harzes bei der jeweiligen Temperatur ist zur Orientierung als gestrichelte Linie eingefügt.

### 6.1.2 Einfluss des Ausgangszustands

Wie in Abbildung 6.4 deutlich wurde, stellt sich ein konstanter elektrischer Leitfähigkeitswert abhängig von der gerade wirkenden Scherbelastung ein. Hierbei scheint es zunächst keine Rolle zu spielen, ob ein agglomerierterer Zustand bedingt durch geringe Scherraten oder ein feiner dispergierter Zustand bedingt durch höhere Scherraten voranging. Der Auf- bzw. Abbau von Strukturen in Abhängigkeit des Ausgangszustandes soll im Folgenden etwas näher betrachtet werden.

Hierfür wurden zwei verschiedene Dispersionszustände definiert herbeigeführt: (a) ein feindisperser Zustand durch zehnmünütige Scherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$  und (b) ein agglomerierter Zustand durch zehnmünütige Scherung mit  $0,05 \text{ s}^{-1}$  gefolgt von zehnmünütiger Relaxation. Um einen Bezug zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Morphologie herzustellen, wurden während des Experiments optische Aufnahmen gemacht. Diese sind in Abbildung 6.7 zusammen mit den elektrischen Messdaten dargestellt.

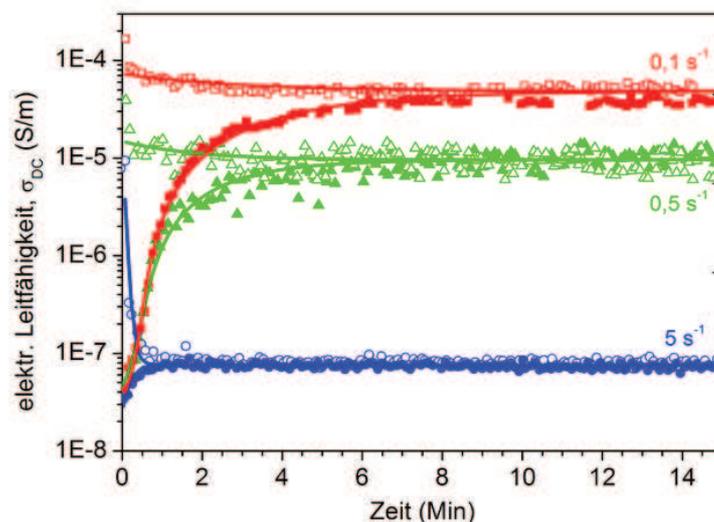


**Abbildung 6.7:** Auswirkung konstanter Scherung mit  $0,5 \text{ s}^{-1}$  auf die elektrische Leitfähigkeit einer  $0,1 \text{ wt.-%}$  Suspension mit unterschiedlichen Anfangszuständen bei  $60 \text{ °C}$ : fein dispergiert ( $\blacktriangle$ ) und agglomeriert ( $\triangle$ ).

Man erkennt deutlich die strukturellen Unterschiede in den Anfangszuständen zu Beginn der Messung. Nach fünfminütiger Scherung erreichen beide Proben eine konstante Leitfähigkeit, wobei sich für die agglomerierte Probe der konstante Wert geringfügig

schneller einstellt. Wie man an den optischen Aufnahmen nach dreißigminütiger Scherung erkennen kann, sind die anfänglichen strukturellen Unterschiede durch die Scherung getilgt worden. Beide Proben können weder anhand der elektrischen Werte noch optisch mit ihrem Anfangszustand in Verbindung gebracht werden.

Das Experiment wurde erneut mit weiteren Schergeschwindigkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Während bei  $0,5 \text{ s}^{-1}$  das Erreichen des konstanten Niveaus für beide Anfangszustände innerhalb des gleichen Zeitintervalls geschieht, wird bei langsameren Schergeschwindigkeiten von z. B.  $0,1 \text{ s}^{-1}$  ein Unterschied deutlich: Die zuvor agglomerierte Probe erreicht bei identischer Scherbelastung messbar schneller das elektrische Leitfähigkeitsplateau. Dies bedeutet für die Strukturbildung, dass ein Abbau von Agglomeraten schneller vonstatten geht als dessen Aufbau.



**Abbildung 6.8:** Auswirkung konstanter Scherung mit  $0,1-5 \text{ s}^{-1}$  auf die elektrische Leitfähigkeit einer  $0,1 \text{ wt.-%}$  Suspension mit unterschiedlichen Anfangszuständen: fein dispergiert (gefüllte Symbole) und agglomeriert (offene Symbole).

Da in CNT/PC-Systemen identisches Verhalten beobachtet wurde [183], wurde die in diesem Zusammenhang entwickelte Näherung von Alig et al. zur Beschreibung der Agglomerationsdynamik, welche in Formel 4.10 gegeben ist, in Kombination mit dem Fournier-Modell für die Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit auf die Messergebnisse angewendet. Das Fitting ist als durchgezogene Linie in Abbildung 6.8 eingefügt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Unter Berücksichtigung dieses verhältnismäßig einfachen Näherungsmodelles können die

dynamischen Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$ , welche den Auf- und Abbau des Netzwerkes beschreiben, nicht jedoch die temperaturabhängige Matrixviskosität berücksichtigen, zum phänomenologischen Vergleich der Kurven herangezogen werden. Dies zeigen besonders deutlich die Werte für 0,1 und 5  $s^{-1}$  bei gleichzeitigem Blick auf die Messkurven:

- $k_1(5 s^{-1}) \approx k_2(5 s^{-1})$ : bei hohen Scherraten geschieht der Auf- bzw. Abbau der Agglomerate mit gleicher Geschwindigkeit, was anhand des zeitgleichen Erreichens des Leitfähigkeitsplateaus vom agglomerierten und dispergierten Zustand her kommend und den annähernd gleichgroßen Koeffizienten deutlich wird.
- $k_1(0,1 s^{-1}) < k_2(0,1 s^{-1})$ : Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten benötigt der Strukturaufbau deutlich mehr Zeit als die Verkleinerung bestehender Strukturen. Die ehemals agglomerierte Probe erreicht innerhalb von etwa zwei Minuten den Gleichgewichtswert und ist somit deutlich schneller als die dispergierte Probe, welche annähernd 6–7 Minuten benötigt. Die Scherkoeffizienten unterscheiden sich bei geringen Schergeschwindigkeiten um etwa eine Größenordnung.
- $k_1(5 s^{-1}) > k_1(0,1 s^{-1})$ : je größer der Wert für  $k_1$  ist, desto schneller wird eine konstante Partikelgröße und somit konstante elektrische Leitfähigkeit erreicht.

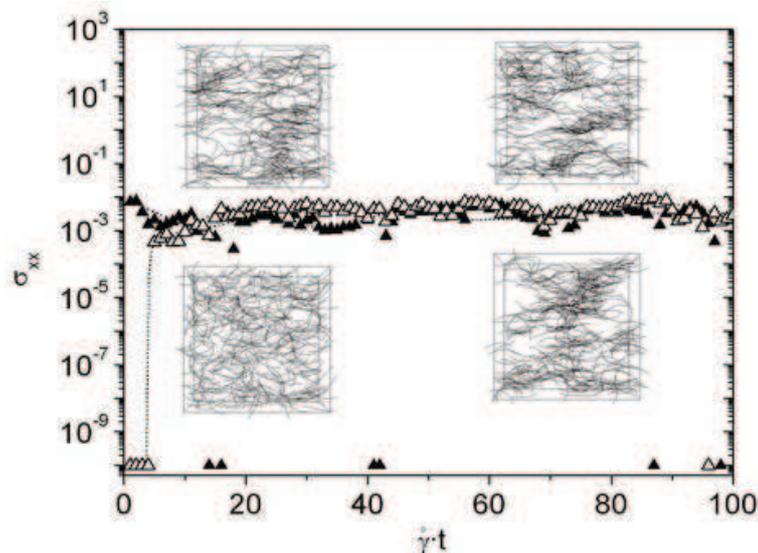
Das gemessene Verhalten lässt sich wie von Eken et al. gezeigt auch mittels einer Partikel-Level-Simulation darstellen [99]. In Abbildung 6.9 ist das Ergebnis einer solchen Simulation mit unterschiedlicher Ausgangsdispersionsgüte zweier Proben gezeigt. Hierbei wird die Auswirkung von einfacher Scherung auf die Anordnung der flexiblen

Stäbchen abgebildet. Durch Variation diverser Parameter wie Faserform, Aspektverhältniss oder effektive Steifigkeit kann unter Berücksichtigung der wirkenden Kräfte

Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	$k_1$ ( $s^{-1}$ )	$k_2$ ( $s^{-1}$ )	$\Phi_{A0}$ (vol.-%) agglomeriert	$\Phi_{A0}$ (vol.-%) dispergiert
0,1	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,365	0,155
0,5	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	0,319	0,155
5	$7,81 \cdot 10^{-2}$	$6,35 \cdot 10^{-2}$	0,390	0,145

**Tabelle 6.1:** Verwendete Näherungsparameter aus Abbildung 6.8. Konstante Parameter:  $\Phi_A=0,4$  vol.-%,  $\sigma_{0P}=1$  S/m,  $\sigma_{0M}=1 \cdot 10^{-10}$  S/m,  $b=0,2$ .

der scherinduzierte Agglomerationsvorgang nachgestellt werden. Hydrodynamische Interaktionen sowie brownische Bewegungen wurden bei dieser Simulation jedoch nicht berücksichtigt. Über die Anzahl der gebildeten Kontakte zwischen den einzelnen Clustern kann die elektrische Leitfähigkeit des Systems beschrieben werden. Auch das Elektronentunneln durch eine isolierende Matrixschicht wird dabei berücksichtigt. Auf diese Weise kann der konstruktive aber auch der destruktive Einfluss von Scherung auf die Netzwerkstruktur nachgebildet werden. Ein Vergleich der dimensionslosen Simulationen mit den realen Messergebnissen zeigt eine gute Abbildung der Experimente durch die theoretischen Modelle.



**Abbildung 6.9:** Partikel-Level-Simulation des Agglomerationsverhaltens flexibler, stäbchenförmiger Partikel. Der Einfluss der Scherung auf die Struktur wie auch auf die elektrische Leitfähigkeit wird für unterschiedliche Ausgangszustände der Dispersion simuliert [183].

### 6.1.3 Einfluss der Füllpartikelkonzentration

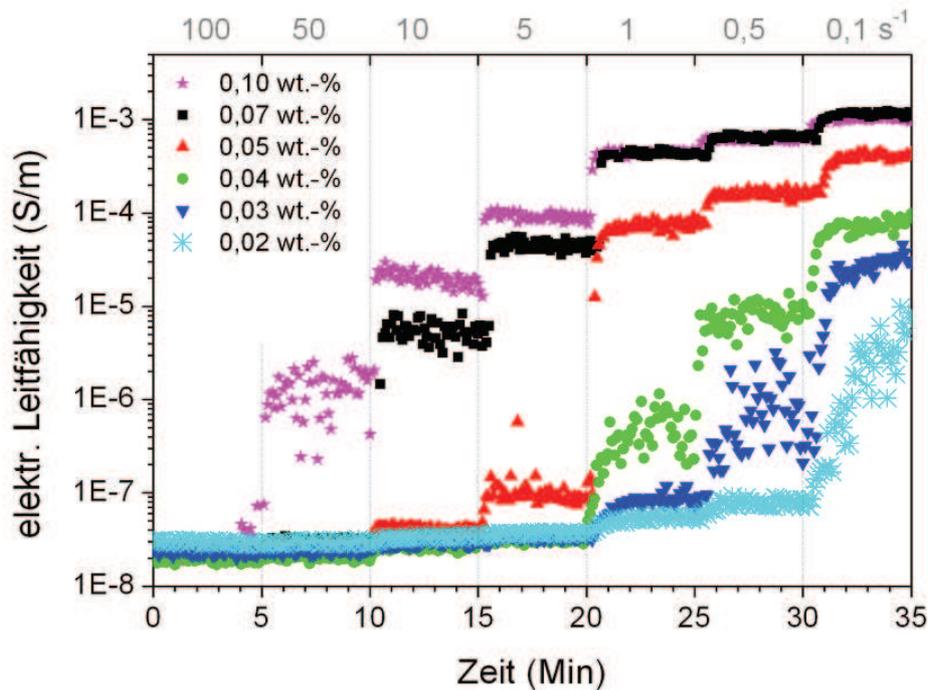
Die elektrische Leitfähigkeit kann nur dann durch Scherung positiv beeinflusst werden, wenn ein genügend hoher Anteil von CNTs in der Matrix vorhanden ist. Die Konzentration bestimmt die interpartikulären Abstände in der Matrix und somit direkt das rheologische und elektrische Verhalten.

In Abbildung 6.10 sind die Ergebnisse eines Scherratenstufentests bei 60 °C und steigenden CNT Konzentrationen dargestellt. Anhand dieser Messungen wird deutlich, dass die Suspension mit der höchsten verwendeten Konzentration von 0,1 wt.-% bei allen Schergeschwindigkeiten  $\leq 50 \text{ s}^{-1}$  in der Lage ist, *Leitfähigkeitsplateaus*, also Bereiche konstanter Leitfähigkeit, auszubilden. Selbst bei einer Schergeschwindigkeit von  $50 \text{ s}^{-1}$ , bei der jede andere Suspension keine Verbesserung der Leitfähigkeit zeigt, wird eine Erhöhung um zwei Größenordnungen erreicht.

Dieses Verhalten lässt sich mit der Füllpartikeldichte erklären, welche umso höher ist, je höher die Konzentration ist. Je mehr Partikel in der Matrix vorhanden sind, desto mehr elektrische Kontakte können gebildet werden. Zusätzlich ist bei geringen Partikelabständen ein Stromfluss mittels Elektronentunneln möglich.

Die Untersuchung ergab ferner, dass die Abstände zwischen den Leitfähigkeitsplateaus bei niedrigen Scherraten deutlich abnehmen. Die Absenkung der Schergeschwindigkeit erzeugt ab einer gewissen Konzentration keine wesentliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit mehr. Dies wird besonders beim Vergleich der 0,07 wt.-% und 0,1 wt.-% haltigen Systeme bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  deutlich. Ein ähnliches Sättigungsverhalten war bereits für die Erhöhung der Messtemperatur und der damit verbundene Matrixviskositätserniedrigung festgestellt worden. Hier zeigt sich ein wichtiger limitierender Faktor die maximal mögliche Leitfähigkeit des Systems betreffend. Man kann die elektrische Leitfähigkeit folglich nicht beliebig durch bloße Zugabe von Füllpartikeln oder Erhöhung der Matrixtemperatur erhöhen, die maximale Leitfähigkeit ist ab einem gewissen Punkt vor allem durch die intrinsischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen beschränkt. Dabei ist zu beachten, dass auch wenn an einzelnen Nanotubes durchaus elektrische Leitfähigkeiten von  $10^3$ – $10^4 \text{ S/m}$  nachgewiesen wurden [21], in der Suspension oder auch im späteren Komposit die isolierende Matrixschicht zwischen einzelnen Füllpartikeln zu einem drastischen Abfall der Gesamtleitfähigkeit führt.

Der konzentrationsabhängige Stufenratentest beinhaltet außerdem weitere Informationen über die Reaktionszeit, die das System benötigt, um sich an die Scherbedingungen anzupassen und eine konstante Partikelgröße zu erreichen.



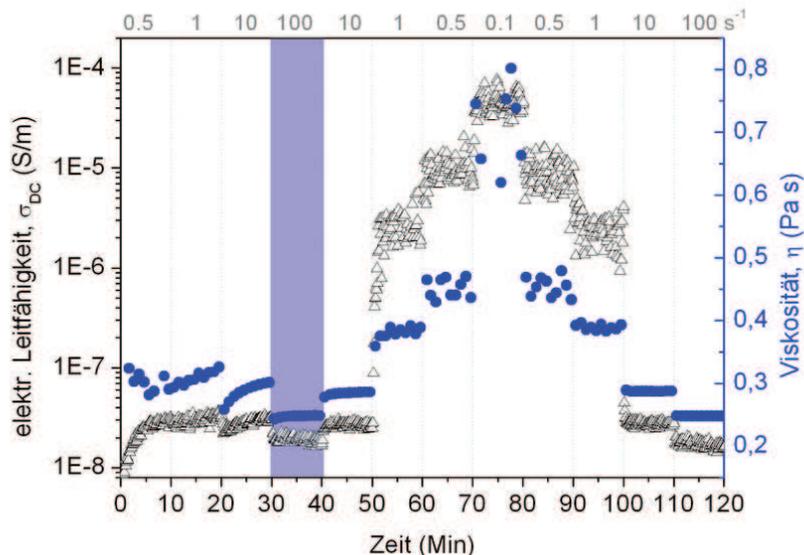
**Abbildung 6.10:** Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Füllgehalt für NC7000/Epon Suspensionen bei 60 °C.

Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte aller Konzentrationen bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  fällt auf, dass höher konzentrierte Systeme deutlich weniger Zeit für die Bildung eines konstanten Wertes brauchen. Bei einer hohen Füllpartikelkonzentration müssen die einzelnen Partikel kürzere Wege zurücklegen bis eine Konfrontation mit anderen Partikeln stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich einzelne Partikel „finden“, ist bei steigender Konzentration deutlich höher, was eine schnelle Agglomeration zur Folge hat. Als Gegenbeispiel kann das Verhalten bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  der  $0,02 \text{ wt.-%}$  Suspension herangezogen werden. Hier reicht das verwendete Scherintervall von 5 Minuten nicht aus, um einen konstanten Leitfähigkeitswert zu erreichen. Zum Ende der Messdauer befindet sich das System fortwährend im Strukturaufbau.

Diese Zeit, die für die Strukturbildung benötigt wird, ist besonders bei der Kompositherstellung von Bedeutung, da hier der Netzwerkbildungsprozess durch die Gelzeit des Polymers zeitlich eingeschränkt wird [184].

### 6.1.4 Einfluss hoher Anfangsscherung

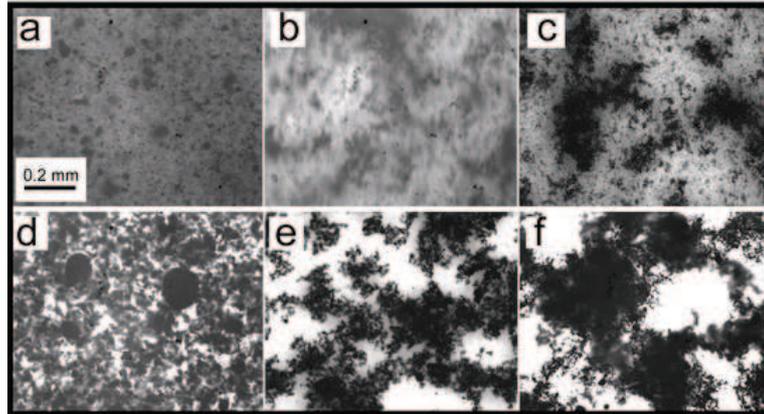
In den bisherigen Versuchen war stets mit einer anfänglich sehr hohen Schergeschwindigkeit von  $100 \text{ s}^{-1}$  gearbeitet worden, die dann schrittweise gesenkt wurde. Daran anschließend wird nun untersucht, inwiefern durch eine hohe Anfangsscherbelastung Einfluss auf das elektrische und rheologische Verhalten genommen wird.



**Abbildung 6.11:** Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ( $\Delta$ ) und der Viskosität ( $\bullet$ ) von der Schergeschwindigkeit für eine gerührte 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die jeweils angelegten Schergeschwindigkeiten sind grülich oberhalb des Diagramms eingefügt.

In Abbildung 6.11 ist das bereits bekannte Stufenexperiment beginnend mit sehr geringen Schergeschwindigkeiten von nur  $0,5 \text{ s}^{-1}$  dargestellt. Betrachtet man das anfängliche Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, so kann ähnlich wie bei niedrigen Temperaturen keine signifikante, scherbedingte Erhöhung festgestellt werden. Die Leitfähigkeit steigt zunächst um etwa eine halbe Größenordnung auf  $3 \cdot 10^{-8} \text{ S/m}$  an, stagniert dann jedoch auf diesem Wert. Auch Experimente mit deutlich längeren Scherzeiten zeigten dieses Verhalten. Erst während der Scherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$  sinkt die elektrische Leitfähigkeit minimal ab. Anschließend findet mit erneut abnehmender Schergeschwindigkeit jedoch eine deutlich Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um 3–4 Größenordnungen statt und die bereits bekannten scherratenabhängigen Leitfähigkeitsplateaus bilden sich aus. Die Viskosität zeigt zunächst ebenfalls das von bisherigen Versuchen bekannte, ausgeprägte Stufenverhalten. Gerade bei niedrigen Schergeschwindigkeiten von  $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$  besteht nahezu identisches Fließverhalten. Erst ab  $10 \text{ s}^{-1}$  findet eine Viskositätsabnahme

statt. Während der zehnmütigen Scherzeit wird jedoch kein konstanter Wert erreicht. Im Anschluss an das Scherintervall mit der höchsten verwendeten Rate von  $100 \text{ s}^{-1}$  kann das bereits in Kapitel 6.1.1 beschriebene rheologische Verhalten beobachtet werden. Nun werden im Gegensatz zum Messungsbeginn deutliche Unterschiede zwischen den Viskositätsniveaus erkennbar.



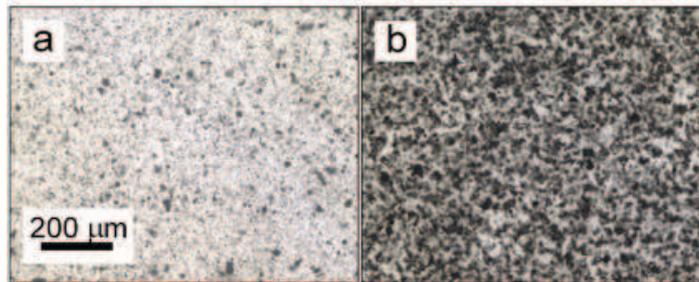
**Abbildung 6.12:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer gerührten 0,1 wt.-% igen CNT/Epoxid Suspension bei  $60^\circ \text{C}$ : (a) Start der Messung ohne Vorscherung und nach jeweils 10 Minuten Scherung bei (b)  $0,5 \text{ s}^{-1}$  sowie (c)  $1 \text{ s}^{-1}$ . Nach der Scherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$  (d) wurden diese beiden Schritte wiederholt: (e)  $1 \text{ s}^{-1}$  und (f)  $0,5 \text{ s}^{-1}$ .

Während des Stufenexperiments aufgenommene lichtmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 6.12 zeigen, dass zu Beginn des Versuches eine homogene Mischung mit maximalen Partikelgrößen von etwa  $50 \mu\text{m}$  vorliegt. Diese maximale Partikelgröße kann durch die Wahl des Dispersionsprozesses und dessen Parameter beeinflusst werden.

Wird die Suspension nun mit geringen bis moderaten Schergeschwindigkeiten behandelt (Abb. 6.12b und c), so findet zwar eine Agglomeration der CNTs statt, jedoch verbleibt der Kontrast zwischen Matrix und Agglomerat recht schwach. Die Matrix erscheint gräulich, es ist weiterhin eine große Anzahl kleiner Agglomerate erkennbar. Der Kontrast erinnert an die bei niedrigen Temperaturen entstandenen Aufnahmen (vgl. Abb. 6.2). Auch hier waren die erzielten elektrischen Leitfähigkeiten sehr gering.

Das schwache Agglomerationsverhalten kann unter Berücksichtigung kolloidialer Aspekte erklärt werden. Es ist denkbar, dass bei geringen Schergeschwindigkeiten lediglich ein Übergang in das sekundäre Energieminimum möglich ist. Da die so gebildeten Agglomerate in der Regel nur lose miteinander verbunden sind und somit leicht zerstört werden können, würde dies auch die geringe elektrische Leitfähigkeit erklären.

Nach der Scherung mit der höchsten verwendeten Schergeschwindigkeit von  $100 \text{ s}^{-1}$  ist die Struktur dahingegen deutlich verändert. Es zeigen sich scharfkonturierte Agglomerate während die Matrix weiß erscheint. Wird nun erneut mit geringen Geschwindigkeiten geschert, bilden sich deutlich größere Agglomerate verglichen zu denen, die vor der Hochscherbehandlung entstanden sind. Vor allem am Beispiel der bei  $0,5 \text{ s}^{-1}$  induzierten Strukturen lässt sich der Unterschied deutlich erkennen (vgl. Abb. 6.12c und f).

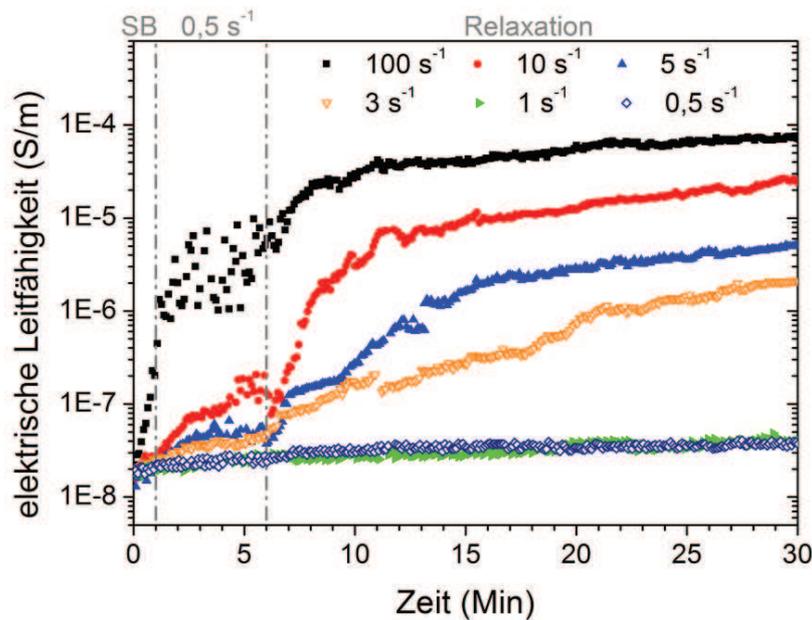


**Abbildung 6.13:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer gerührten  $0,1 \text{ wt.-%}$  Probe bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) ungeschert und (b) nach 1 Minute bei  $100 \text{ s}^{-1}$ .

In der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 6.13 sind die Strukturen zu Beginn des Experiments und nach Scherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$  noch einmal direkt optisch miteinander verglichen. Es fällt auf, dass die nach dem Dispergieren verbliebenen Primäragglomerate in etwa die gleiche Größe haben wie die scherinduzierten Agglomerate nach dem Schervorgang. Da bei diesen Aufnahmen die Belichtungszeit angepasst wurde, um die Konturen der Agglomerate besser zu erkennen, erscheint die Suspension nach der Scherung ebenfalls gräulich. Real konnte bei identischer Belichtungszeit jedoch erneut der schon in 6.11d beobachtete scharfe Partikel-Matrix Kontrast reproduziert werden. Dieser Kontrast ist auf eine Reduzierung der frei vorliegenden Einzel- und Kleinstpartikeln zurückzuführen. Durch die eingebrachten Scherkräfte ist den kolloidalen Partikeln ein Übergang in das stabile Primärminimum möglich. Es bilden sich deutlich festere Partikel die in der folgenden Prozedur als Wachstumszentren dienen und so eine schnellere und intensivere Agglomeration erlauben.

Um herauszufinden, ab welcher Schergeschwindigkeit das Primärminimum erreicht wird und somit die Systemveränderung einsetzt, wurde ein dreistufiges Experiment entwickelt: zunächst wurde für eine Minute mit einer Schergeschwindigkeit im Bereich von  $0,1$ – $100 \text{ s}^{-1}$  geschert (Scherbereich), direkt danach erfolgte eine fünfminütige Scherung mit

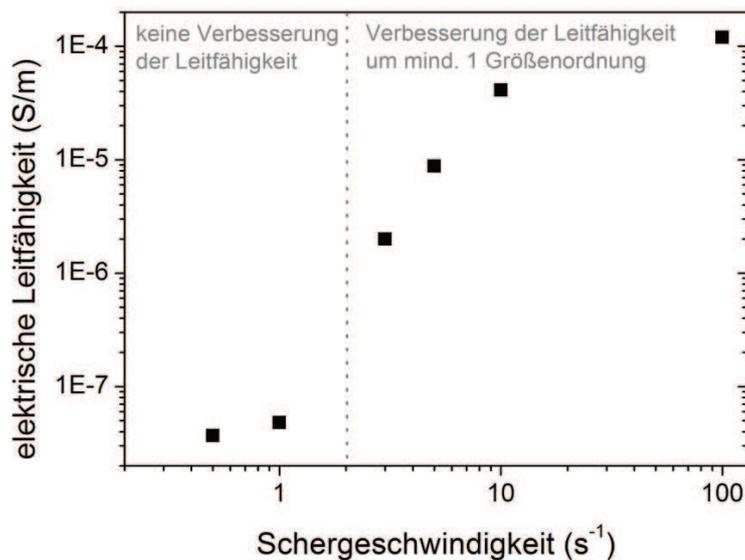
$0,5 \text{ s}^{-1}$  um die Agglomeratsbildung zu beschleunigen (Induktionsbereich). Anschließend wurde das System für 30 Minuten ruhend gelassen, die Leitfähigkeit allerdings weiterhin aufgezeichnet (Relaxationsbereich). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.14 dargestellt.



**Abbildung 6.14:** Elektrische Leitfähigkeit von 0,1 wt.-% CNT/Epoxid Suspension bei  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  während 1 Minute konstanter Scherung, 5 Minuten bei  $0,5 \text{ s}^{-1}$  und anschließender ruhender Erholung. Die gestrichelten Linien markieren den Anfang und Ende der konstanten Scherung. In der Legende ist die verwendete Schergeschwindigkeit im Scherbereich (SB) angegeben.

Bei Betrachtung der Messergebnisse zeigt sich, dass eine Vorscherung mit Schergeschwindigkeiten unter  $3 \text{ s}^{-1}$  keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat. Erfolgt der Schervorgang mit 3 bzw.  $5 \text{ s}^{-1}$ , so ist eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit im Induktionsbereich auszumachen. Deutlicher wird der Effekt im Relaxationsbereich, wo eine Erhöhung um insgesamt knapp zwei Größenordnungen festgestellt wird. Am deutlichsten aber verändert sich das Verhalten der Probe nach der Scherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$ . Zum einen wird bereits während der Scherung mit  $0,5 \text{ s}^{-1}$  eine deutliche Erhöhung von  $\sigma_{DC}$  erzielt. Zusammen mit der folgenden Ruhephase erreicht die elektrische Leitfähigkeit so einen Wert von  $10^4 \text{ S/m}$ , vier Größenordnungen über dem Anfangswert.

Um die kritische Schergeschwindigkeit, ab der eine Erhöhung um mindestens eine Größenordnung erzielt wird, zu ermitteln, werden die maximal erreichten Leitfähigkeitswerte gegen die verwendete Schergeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 6.15).



**Abbildung 6.15:** Elektrische Leitfähigkeit nach einer Stunde in Ruhe in Abhängigkeit der zuvor angelegten Schergeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang zwischen dem Bereich, in dem die Scherung keine Erhöhung der Leitfähigkeit erzeugt, und dem, in welchem eine Erhöhung von  $\sigma_{DC}$  um mindestens eine Größenordnung stattfindet.

Die so ermittelte kritische Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{krit}$  liegt in diesem Fall bei etwa  $2 \text{ s}^{-1}$ . Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Kombination aus gezielter temperaturgesteuerter Viskositätsenkung und Scherbehandlung mit einer Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{krit}$  soll als „Initial-Scher-Effekt“ (engl. „initial shear effect“) bezeichnet werden. Das Auftreten dieses Initial-Scher-Effekts wurde bereits im Rahmen der Dissertation von Kovacs im identischen CNT/Epoxid-System beobachtet, jedoch wurden die Hintergründe nicht weiter analysiert [10]. Andere Arbeiten an vergleichbaren niedrigviskosen Systemen sind auf Grund des Messaufbaus nicht mit dem Effekt konfrontiert worden, da häufig eine Vorscherung zur Homogenisierung der Proben erfolgte.

Die kritische Schergeschwindigkeit ist stark von der Matrixviskosität und der Temperatur abhängig. Auch die Dispersionsgüte und somit die verwendete Mischmethode oder die Partikeleigenschaften beeinflussen die kritische Scherrate. Die Untersuchung der genauen Abhängigkeit einzelner Parameter muss noch erfolgen, um generelle Aussagen treffen zu können und die Übertragbarkeit auf andere Systeme zu ermöglichen.

Interessanterweise konnte die Existenz einer solchen kritischen Scherrate und ihre Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften des Systems für hochviskose CNT gefüllte Polymerschmelzen bisher nicht beobachtet werden, obwohl sich diese Systeme in vielen Punkten nahezu identisch wie die Epoxid-Systeme verhalten.

## 6.2 Elektrisch induzierte Eigenschaften

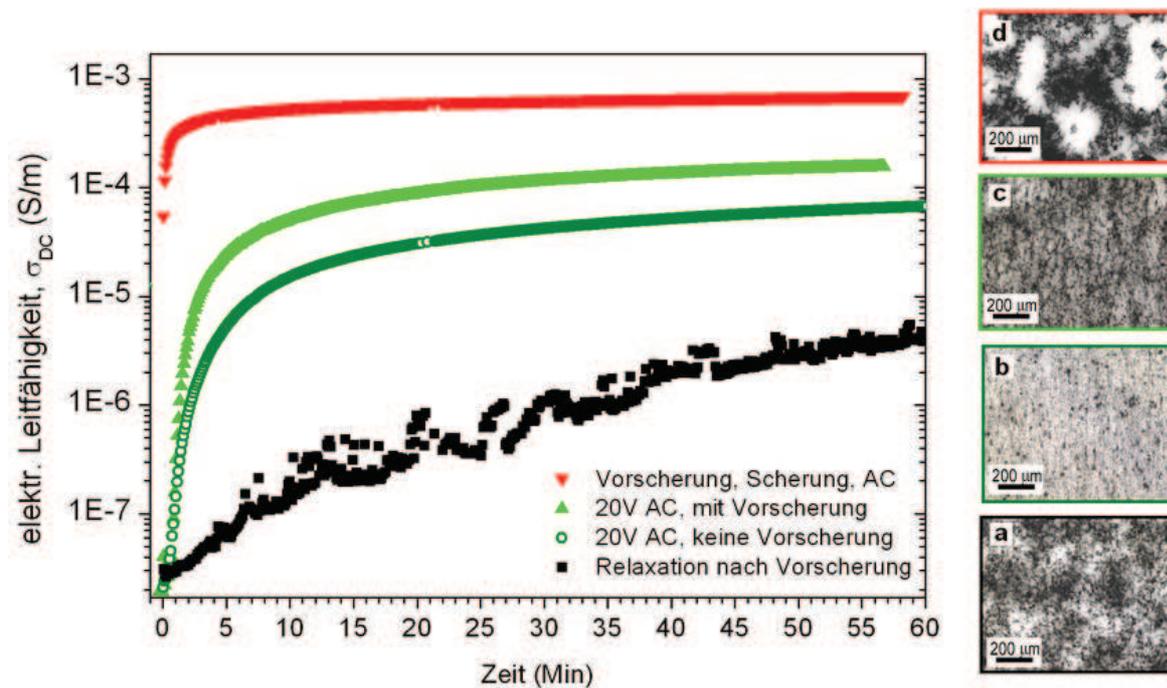
Durch Temperaturerhöhung und Scherbehandlung kann die elektrische Leitfähigkeit einer CNT/Epoxid-Suspension durch Agglomeration der Füllpartikel deutlich verbessert werden. Die maximal erreichbare Leitfähigkeit ist jedoch durch die Art der verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen limitiert. Eine theoretische Möglichkeit, die Leitfähigkeit unter Beibehaltung der restlichen Parameter trotzdem weiter zu verbessern, ist die Ausrichtung der gebildeten Agglomerate zwischen den Elektroden durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes [144, 147, 162, 185, 186].

Das Anlegen einer Wechselstromspannung kann aus einer feindispersierten Suspension heraus ein homogenes, zwischen den Elektroden ausgerichtetes Netzwerk induzieren [146]. Dadurch erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit und die Perkolationschwelle sinkt mit steigender Feldstärke [78, 149]. Um den maximal möglichen Ausrichtungseffekt zu erreichen, wurde die höchstmögliche Wechselspannung von 20 V gewählt. Somit ergibt sich eine elektrische Feldstärke von 100 V/cm. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Behandlungsmethoden wie Vorscherung, Relaxation, konstante Scherung oder AC-Feld auf die elektrische Leitfähigkeit und die Morphologie der Proben sind in Abbildung 6.16 in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

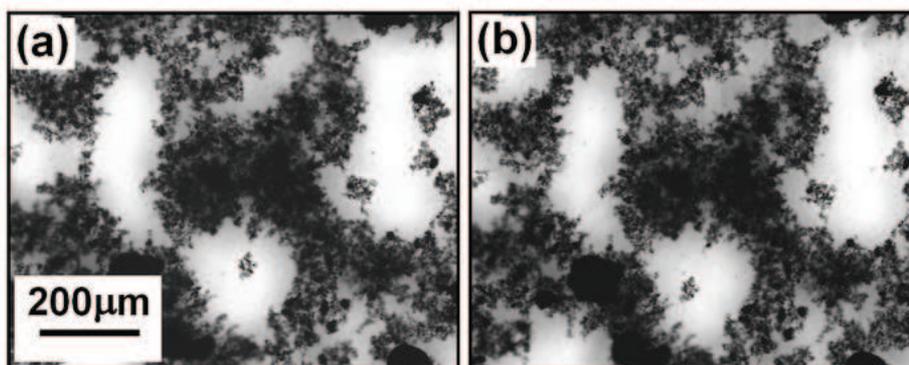
Durch reine Relaxation der Probe nach einer einminütigen Vorscherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$  erreicht man eine Leitfähigkeitssteigerung von etwa zwei Größenordnungen innerhalb der Messdauer. Wie in Abbildung 6.16a zu sehen, bilden sich kleine, gleichmäßige Agglomerate, die in wolkenähnlichen Ansammlungen angeordnet sind.

Als Nächstes wurde ohne Vorscherung nur unter dem Einfluss des elektrischen Feldes gemessen. In der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abb. 6.16b) erkennt man deutlich, dass sich dünne kettenähnliche Schlieren von der Bildober- zur Unterseite gebildet haben, wo sich jeweils die Elektroden befinden. Einzelne Agglomerate richten sich dabei aus. Die Morphologie ist auf Grund der fehlenden Vorscherung mit der einer ungescherten Probe zu vergleichen. Überraschenderweise konnte durch das Anlegen des elektrischen Feldes eine äußerst schnelle Leitfähigkeitssteigerung von drei Größenordnungen verglichen mit dem Anfangswert erreicht werden.

Wird die Probe sowohl vorgeschert als auch einem elektrischen Feld ausgesetzt, so lässt sich diese Erhöhung nochmals um eine halbe Dekade steigern. Strukturelle Unterschiede sind hauptsächlich auf die Vorscherung zurückzuführen. Der Kontrast zwischen Partikel und Matrix ist deutlich erhöht und die Bildung kettenähnlicher Strukturen zwischen den Elektroden tritt auch bei der Verwendung einer Vorscherung auf (Abb. 6.16c).



**Abbildung 6.16:** Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit einer 0,1 wt.-% CNT-Suspension unter Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes von 100 V/cm bei 60 °C. Die Vorscherung erfolgt mit  $100 \text{ s}^{-1}$  für 1 Minute. Die Scherung erfolgte bei  $0,5 \text{ s}^{-1}$  für 5 Minuten. (a-d) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen nach 60 Minuten entsprechend der Farbe des Plot.



**Abbildung 6.17:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines scherinduzierten CNT-Netzwerkes zu Beginn (a) und nach 60 Minuten im elektrischen Wechselfeld mit 100 V/cm (b). Die Elektroden sind außerhalb des Bildausschnittes an der Ober- und Unterseite positioniert.

Als letzte Messung soll eine Kombination aus Vorscherung, konstanter Scherung sowie elektrischem Feld erfolgen. Durch die konstante Scherung von  $0,5 \text{ s}^{-1}$  werden Strukturen induziert, welche anschließend durch das elektrische Feld ausgerichtet werden sollen. Die Kombination der Methoden resultiert in einer weiteren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auf einen Maximalwert von  $8 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ . Bei Betrachtung der Netzwerkstruktur zu Beginn und Ende des Experiments zeigt sich jedoch keine merklich Veränderung durch das elektrische Feld, wie in Abbildung 6.17 zu sehen ist.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes in Kombination mit dem Initial-Scher-Effekt erhöht die maximal erreichbare Leitfähigkeit einer CNT/Epoxid-Suspension mit festgelegter Füllpartikelkonzentration zusätzlich. Durch das verwendete Wechselfeld entstehen gleichmäßige, kettenähnliche Strukturen zwischen den Elektroden, was eine starke Anisotropie verursacht.

Bemerkenswert ist, dass bei Verwendung eines elektrischen Feldes sowie einer Vorscherung die elektrische Leitfähigkeit innerhalb von nur wenigen Minuten um knapp vier Größenordnungen gesteigert werden kann, die Struktur jedoch vergleichsweise feindispersiert verbleibt. Somit ist es möglich, die elektrischen Eigenschaften richtungsabhängig zu optimieren ohne Verluste der mechanischen Eigenschaften auf Grund allzu starker Agglomeration zu riskieren. Die kann z. B. für die Anwendung als elektrisch leitfähiger Kleber von gesteigertem Interesse sein. Durch die induzierte Anisotropie kann zudem der benötigte Füllpartikelgehalt gesenkt werden, was in der Gesamtkostenberechnung durchaus eine wesentliche Rolle spielt. Die Geschwindigkeit des Prozesses ist vor allem für schnellaushärtende Systeme interessant, da hier der Netzwerkbildungsprozess vom Härtevorgang unterbrochen und gestoppt wird.

## 6.3 Relaxationsverhalten

In den bisherigen Untersuchungen lag der Fokus auf den sich ändernden rheologischen und elektrischen Eigenschaften während einer aktiven Scherung. Das Verhalten der Suspension nach dem Erfahren einer Scherung, also während des folgenden Ruhezustandes, ist jedoch von nicht minderem Interesse für z. B. die Lagerung oder die Zeit zwischen einzelnen Produktionsschritten. Im vorhergehenden Kapitel konnte beobachtet werden, dass während der Relaxation, also der ruhenden Lagerung, eine weitere Zunahme der Leitfähigkeit stattfindet.

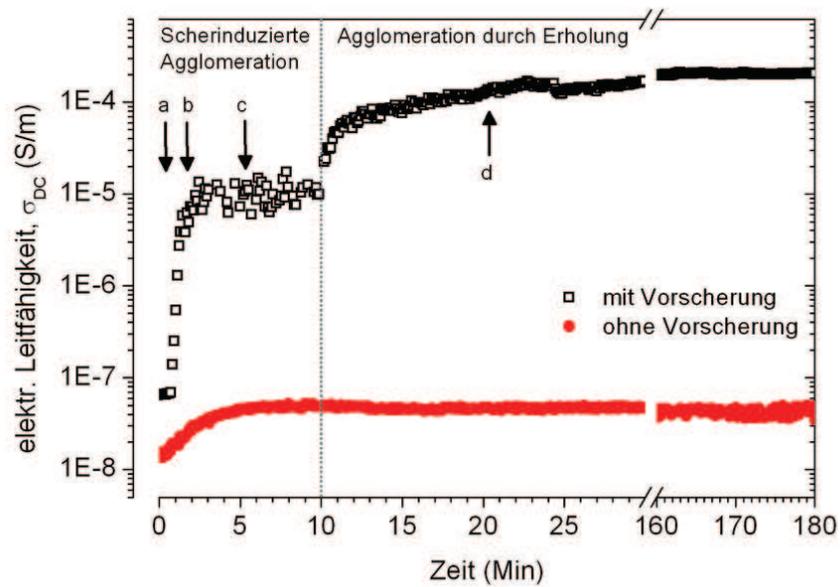
Nachdem gezeigt werden konnte, dass CNT/Epoxid-Systeme sich unter Scherung ähnlich verhalten wie CNT/Thermoplast-Systeme, soll zudem untersucht werden, ob diese Analogie auch für den Relaxationsprozess gilt. Alig et al. haben bereits umfangreiche Studien zu diesem Thema an einem CNT/Polycarbonat-System vorgenommen [11, 79, 124, 125].

### 6.3.1 Scher- und wärmeinduzierte Netzwerkbildung

Da der Einfluss der Temperatur bereits im Vorfeld untersucht worden war (vgl. Kap. 6.1.1), wurde eine konstante Temperatur von 70 °C gewählt. Eine 0,1 wt.-% haltige CNT/Epoxid-Suspension wurde *in-situ* auf zweierlei Art untersucht: (i) in Ruhe, ohne jegliche Scherung und (ii) während konstanter zehnteiliger Scherung mit  $1 \text{ s}^{-1}$  gefolgt von isothermer Lagerung ohne Scherbelastung. Letztere Probe war zudem für 60 Sekunden mit  $100 \text{ s}^{-1}$  vorbehandelt worden, da dies einen positiven Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat.

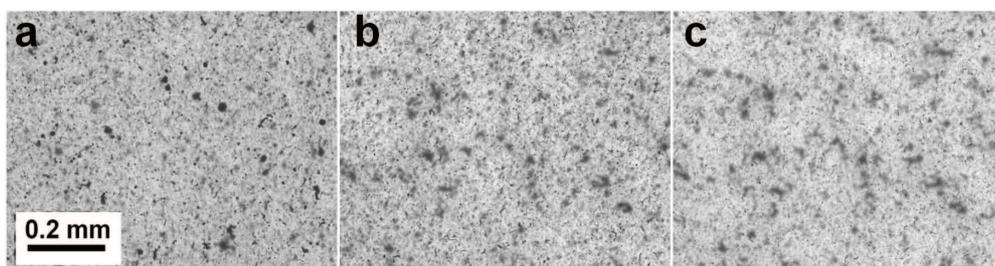
Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 6.18 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass die reine Wärmebehandlung ohne Scherung keine nennenswerte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Die elektrische Leitfähigkeit erhöht sich lediglich um etwa eine halbe Größenordnung und stagniert dann auf diesem Wert. Diese Erhöhung ist hauptsächlich durch die Viskositätsabnahme des reinen Harzes bei der Erwärmung des Systems von Raumtemperatur auf 70 °C zu erklären (vgl. Abb. 6.3).

Im Gegensatz dazu zeigt sich ein deutlicher Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit für die scherbehandelte Probe. Wie schon zuvor in den Stufentests gezeigt, hängt die hierbei erreichte Leitfähigkeit vom Betrag der zuvor angelegten Schergeschwindigkeit ab (vgl. Kap. 6.1). Die nach fast dreistündiger, isothermer Lagerung erzielte elektrische Leitfähigkeit liegt schlussendlich gute vier Größenordnungen über dem Anfangswert und eine Größenordnung über dem im Stufentest mit der minimalmöglichen Schergeschwindigkeit von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  induzierten Leitfähigkeitswert.



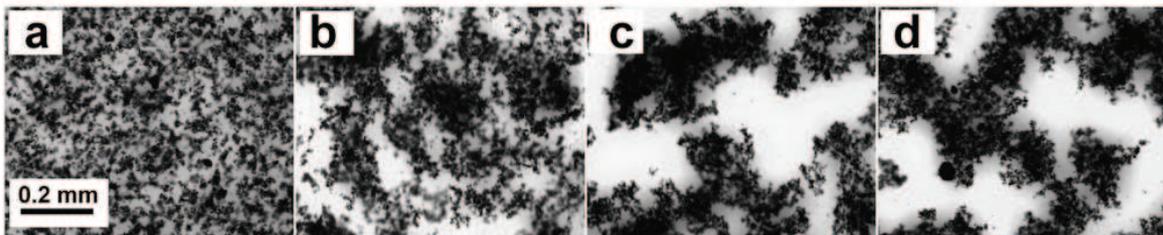
**Abbildung 6.18:** Elektrische Leitfähigkeit von 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 bei 70 °C nach 10 Minuten mit konstanter Scherung bei 1 s<sup>-1</sup> und anschließender Erholungsphase ohne Scherung. Die Suspension wurde nicht vorbehandelt (●) bzw. mit 100 s<sup>-1</sup> für 5 Minuten vorgeschert (□).

Während der Messung wurden *in-situ* lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht, um die Messergebnisse mit der Struktur korrelieren zu können. Die ruhend gelagerten Proben zeigen anfangs eine feine Struktur aus gleichmäßig verteilten kleinen Partikeln, wie in Abbildung 6.19 zu sehen ist. Im Laufe der Wärmebehandlung bilden sich vereinzelt größere Agglomerate aus. Auch nach 6 Stunden sind nur sehr vereinzelt und locker zusammenhängende Strukturen erkennbar. Diese Beobachtung korreliert mit der gemessenen niedrigen Leitfähigkeit der Probe.



**Abbildung 6.19:** Optische Aufnahmen der nicht scherbehandelten Probe aus Abb. 6.18 bei 70 °C: (a) zu Beginn, (b) nach 30 Minuten in Ruhe und (c) nach 6 Stunden in Ruhe.

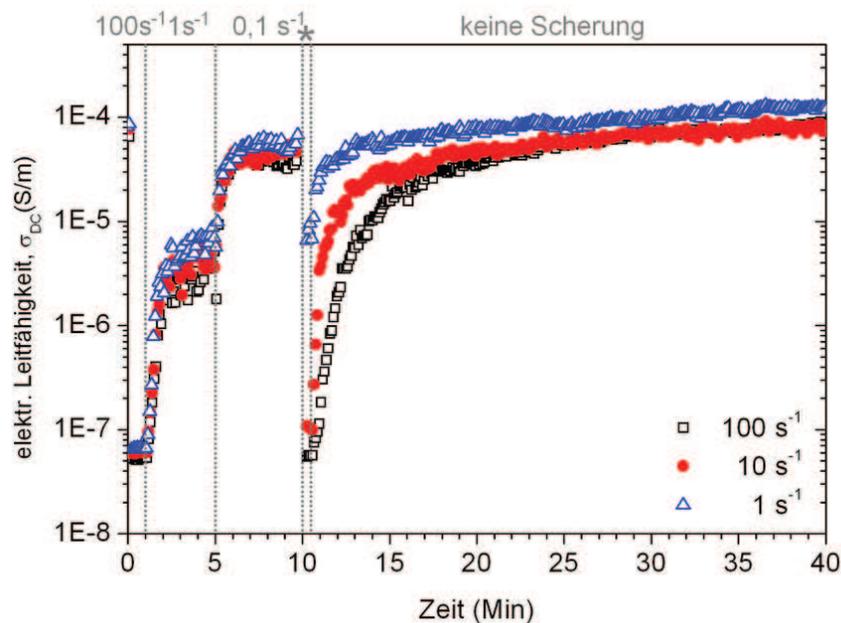
Die Zeitpunkte der Bildaufnahme für die gescherte Probe sind in Abbildung 6.18 mit Pfeilen markiert. Die optischen Aufnahmen sind in Abbildung 6.20 gezeigt. Direkt zu Beginn der Messung, nach dem Vorschervorgang, beinhaltet die Suspension homogen verteilte kleine Agglomerate (a). Während des Schervorgangs mit geringeren Schergeschwindigkeiten wachsen die Agglomerate an (b und c). Während der Erholung wurde eine weitere Leitfähigkeitssteigerung um eine Größenordnung festgestellt. Auch in Abbildung 6.20d erkennt man ein fortschreitendes Zusammenwachsen der bereits gebildeten Partikel. Anhand dieser optischen Aufnahmen wird deutlich, wie stark Struktur und elektrische Eigenschaften zusammenhängen. Die treibende Kraft hinter dieser Relaxationsagglomeration ist die Bildung von thermodynamisch stabilen Agglomeraten [121, 187, 188]. Die Agglomeration während der Relaxation wird auch als Sekundäragglomeration bezeichnet.



**Abbildung 6.20:** *Optische Aufnahmen der scherbehandelten Probe aus Abbildung 6.18 bei 70 °C: (a) direkt nach der Vorscherung mit  $100 \text{ s}^{-1}$ , (b) scherinduzierte Agglomeration nach Scherung mit  $1 \text{ s}^{-1}$  nach 50 s und nach (c) 300 s sowie (d) sekundäre Agglomeration nach 10 Minuten in Ruhe.*

### 6.3.2 Schereinfluss auf Netzwerkstruktur und Relaxation

Um den Einfluss von Scherung auf das elektrisch leitende Netzwerk und den folgenden Relaxationsprozess zu untersuchen, wurde die folgende Messung durchgeführt. Zunächst wurde ein definierter Startwert herbeigeführt, indem die Suspensionen mit  $100 \text{ s}^{-1}$  für 1 Minute,  $1 \text{ s}^{-1}$  für 4 Minuten gefolgt von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  für 5 Minuten geschert wurden. Wie man in Abbildung 6.21 erkennt, wird so ein einheitlicher Startwert erzeugt, der bei etwa  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$  liegt. Nach dieser Vorbehandlung wurde ein kurzer Scherimpuls von 30 Sekunden bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten ( $1, 10$  und  $100 \text{ s}^{-1}$ ) appliziert. Anschließend folgte eine dreißigminütige Ruhephase bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

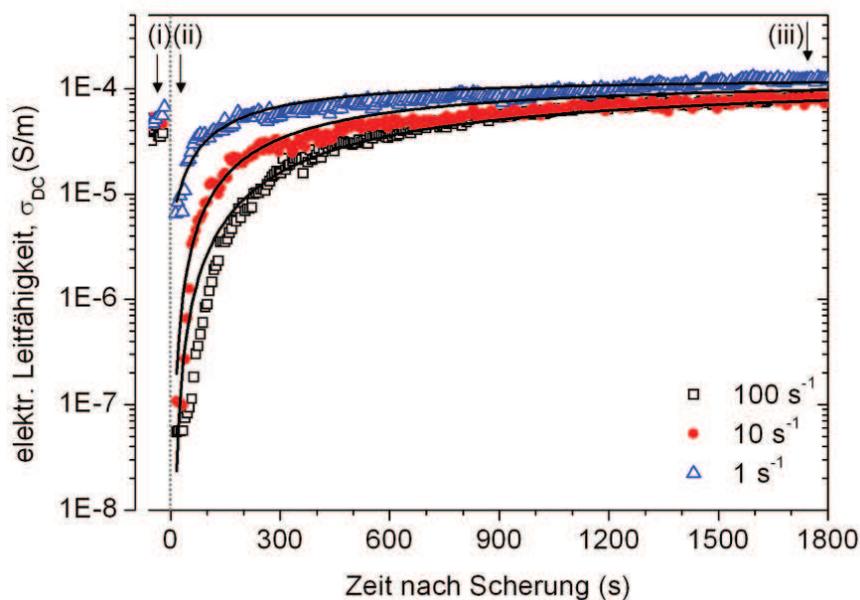


**Abbildung 6.21:** Verhalten der elektrische Leitfähigkeit von 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Alle Suspensionen wurden mit  $100 \text{ s}^{-1}$  für 1 Minute,  $1 \text{ s}^{-1}$  für 4 Minuten gefolgt von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  für 5 Minuten geschert. Einem kurzen Scherimpuls von 30 s mit unterschiedlichen Scherraten (\*) folgt die isotherme Erholungsphase ohne Scherbelastung.

Während des Scherimpulses fällt die elektrische Leitfähigkeit für alle verwendeten Schergeschwindigkeiten ab. Im Falle von  $10$  und  $100 \text{ s}^{-1}$  nimmt die Leitfähigkeit um drei Größenordnungen ab und erreicht somit beinahe den Wert des reinen Harzes (etwa  $2 \cdot 10^{-8} \text{ S/m}$ ). Dieses Verhalten kann mit der Zerstörung des elektrisch leitenden Netzwerkes durch die Scherbelastung erklärt werden. Die Verkleinerung der Agglomerate und die dadurch vergrößerten Partikelabstände verringern die Kontakte und dadurch

den Stromfluss. Der Grad der Agglomeratszerstörung hängt mit der Höhe der angewandten Schergeschwindigkeit zusammen. Je höher die Schergeschwindigkeit, desto größer ist auch die wirkende Scherkraft und desto stärker wird das agglomerierte Netz zerstört [12, 189].

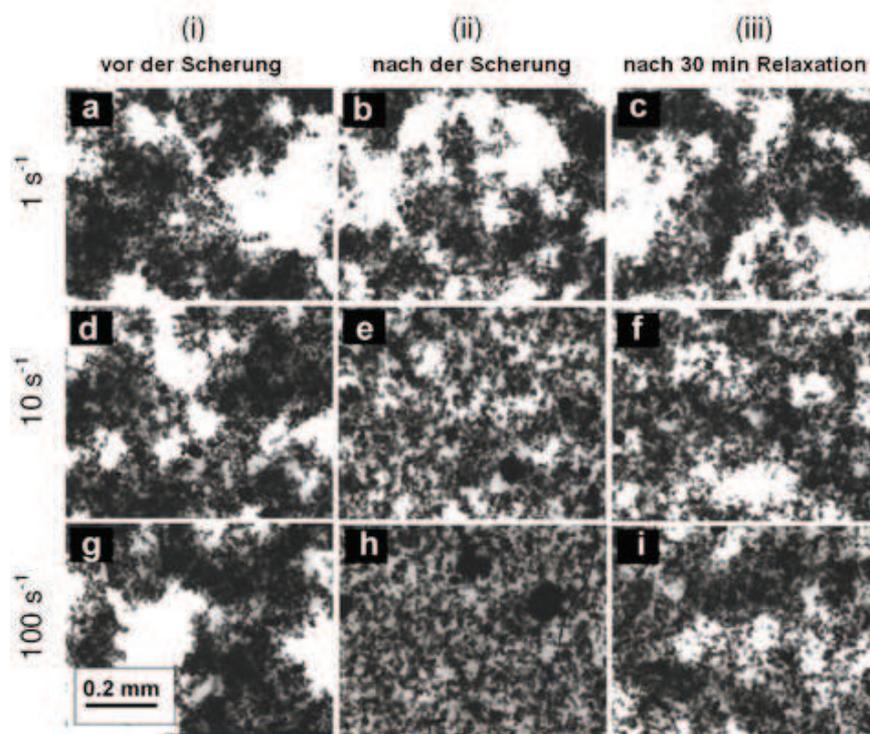
Abbildung 6.22 zeigt einen detaillierteren Ausschnitt der gewonnenen Messdaten aus Abbildung 6.21. Im Fall des geringsten Scherimpulses ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) ist das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung relativ gering. Die Kontakte zwischen den leitfähigen Füllpartikeln sind anscheinend nur mäßig beeinträchtigt. Auf Grund des zügigen Reagglomerationsprozesses - die Erholung findet innerhalb von etwa 5 Minuten statt - wird davon ausgegangen, dass das Netzwerk nur in große Partikel zerrissen wurde. Diese großen Partikel sind in der Lage, die zerstörten Kontakte schnell wieder herzustellen. Bei höheren Schergeschwindigkeiten ( $10$  und  $100 \text{ s}^{-1}$ ) und somit höheren Scherkräften wird eine stärkere Deformierung des Netzwerkes erwartet. Diese Annahme wird durch den starken Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt.



**Abbildung 6.22:** Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit nach Anlegen eines hohen ( $100 \text{ s}^{-1}$ ), mittleren ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) sowie geringen ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) Scherimpulses. Die Daten stammen aus Abb. 6.21. Die durchgezogenen Linien stellen die Näherungskurve mittels eines kombinierten Agglomerations/Perkolationsmodells dar.

Das Erholungsverhalten nach den jeweiligen Scherimpulsen unterscheidet sich deutlich voneinander. Nach einer Lagerzeit von 30 Minuten erreichen alle Proben eine finale Leitfähigkeit von etwa  $10^{-4} \text{ S/m}$ . Dieser Wert ist durch die initiale Füllkonzentration,

die Prozesstemperatur sowie die Matrixviskosität limitiert. Obwohl der Verlauf der drei Kurven sehr ähnlich ist, unterscheiden sich die Relaxationszeiten der einzelnen Proben deutlich. Je geringer der Scherimpuls gewählt wird, desto kürzer ist auch die Zeit, welche zum Erreichen der finalen Leitfähigkeit benötigt wird.



**Abbildung 6.23:** Optische Aufnahmen der strukturellen Veränderung einer 0,1 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension bei 70 °C nach unterschiedlicher Scherbelastung. Der Zeitpunkt der Aufnahme ist in Abb. 6.22 durch Pfeile markiert.

Auch in diesem Fall wurden während der elektrischen Messung optische Aufnahmen gemacht, um die scherbedingte Morphologieveränderungen nachzuweisen (Abb. 6.23). Die Abbildung illustriert die entstandenen CNT-Strukturen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Experiments: (i) vor dem Scherimpuls (Startpunkt), (ii) direkt nach dem Scherimpuls und (iii) nach 30 Minuten Relaxation.

Wie in der ersten Spalte in Abbildung 6.23 deutlich wird, werden durch die definierte Vorbehandlung große, miteinander vernetzte Agglomerate erzeugt. Diese Beobachtung korreliert gut mit den gemessenen hohen Werten der elektrischen Leitfähigkeit. Ein Vergleich der Strukturen nach geringer Scherung von  $1 \text{ s}^{-1}$  (Abb. 6.23 a und b) zeigt nur minimale Änderungen in der Struktur. Die Größe der Agglomerate ist nur leicht reduziert. Diese Beobachtung stimmt gut mit den zuvor gemachten Vermutungen

bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit überein (leichte Abnahme - geringe Agglomeratsgrößenreduktion). Nach der Anwendung höherer Schergeschwindigkeiten sind viele kleine Agglomerate zu sehen (Abb. 6.23e und h). Je höher die Schergeschwindigkeit desto homogener wird dabei die Agglomeratsgrößenverteilung. So entstehen bei  $100 \text{ s}^{-1}$  Agglomerate mit Durchmessern von etwa  $10\text{--}20 \text{ }\mu\text{m}$ . Diese Kleinstagglomerate müssen erst wieder durch Zusammenwachsen an Größe gewinnen um dann durch Interaktion ein Netzwerk zu bilden. Daher ist die Zeit, die zum Erreichen der maximalen Leitfähigkeit benötigt wird, länger, je kleiner die Füllpartikelagglomerate nach dem Scherimpuls sind. Interessanterweise unterscheiden sich die Strukturen der drei Proben nach der Relaxationszeit deutlich voneinander, obwohl alle Proben eine identische elektrische Leitfähigkeit aufweisen (vgl. Abb. 6.23c, f und i). Wie in der dritte Spalte deutlich wird, findet während der Relaxation eine Re-Agglomeration statt. Generell kann die Ausbildung größerer Agglomerate beobachtet werden, wobei signifikante Unterschiede der fraktalen Struktur auffallen. Die Lakunarität der finalen Struktur nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit während des Impulses zu. Es bildet sich offenbar durch die Sekundäragglomeration eine für die elektrischen Eigenschaften wichtige Überstruktur aus, welche zu identischen Leitfähigkeitswerten führt. Die Unterstruktur muss dabei für die verschiedenen Proben nicht identisch sein.

Unterschiedliche Morphologien beeinflussen das mechanische Verhalten der Suspension. Für CNT/PC-Systeme wurde eine Erholung des Speichermoduls  $G'$  nach einem Scherimpuls gemessen [11]. Es wurde gezeigt, dass die maximal wiedergewonnen Werte von  $G'$  von Proben, welche mit hohen Scherraten behandelt wurden, deutlich unter denen lagen, die nur eine geringe Scherbelastung erfahren hatten. In diesem Zusammenhang wurden jedoch keine optischen Aufnahmen gemacht. Für das gleiche System liegen allerdings Messungen vor, die unterschiedliche  $G'$  Werte je nach Dispersionszustand der Proben (fein dispergiert oder agglomeriert) liefern [79]. Es zeigt sich, dass bei identischen Werten der elektrischen Leitfähigkeit nach der Relaxationszeit die Werte des Speichermoduls keinen gemeinsamen Wert erreichten. Auf Grund eigener instrumenteller Beschränkungen durch die untere Grenze des Drehmomentaufnehmers sowie der äußerst geringen Erholungszeiten konnte die  $G'$ -Erholung für das CNT/Epoxid-System nicht gemessen werden. Jedoch wird auf Grund der Ähnlichkeiten der System angenommen, dass auch in dem hier vorliegenden Fall unterschiedliche Werte des Speichermoduls zu erwarten sind bzw. im Falle des CNT/PC-Systems morphologische Unterschiede der Grund für das abweichende mechanische Verhalten sind. Die „Scher-Geschichte“ einer Probe kann bei Betrachtung des Relaxationsprozesses folglich nicht vernachlässigt werden, auch wenn das elektrische Verhalten irreführend auf eine Gleichheit der Proben schließen lässt.

### 6.3.3 Modellierung der elektrischen Leitfähigkeitserholung

Wie bereits erwähnt, führt die Scherung der CNT/Epoxid-Lösung zur Zerstörung der Agglomerate. Dies wurde durch optische und elektrische Messungen bestätigt. In Abbildung 6.22 ist das zeitabhängige Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit während der Erholung nach unterschiedlich hohen Scherimpulsen aufgetragen. Unter Verwendung der in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Formeln 4.6 und 4.9 wurden die eingezeichneten Näherungskurven berechnet. Die verwendeten Fittingparameter sind in Tabelle 6.2 gegeben.

Scherrate $\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma_0$ (S/m)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$\Phi_{A0}$ (vol.-%)	$\Phi_{A\infty}$ (vol.-%)
100	1	0,04	0,18	1,4
10	1	0,075	0,18	1,4
1	1	0,17	0,40	1,4

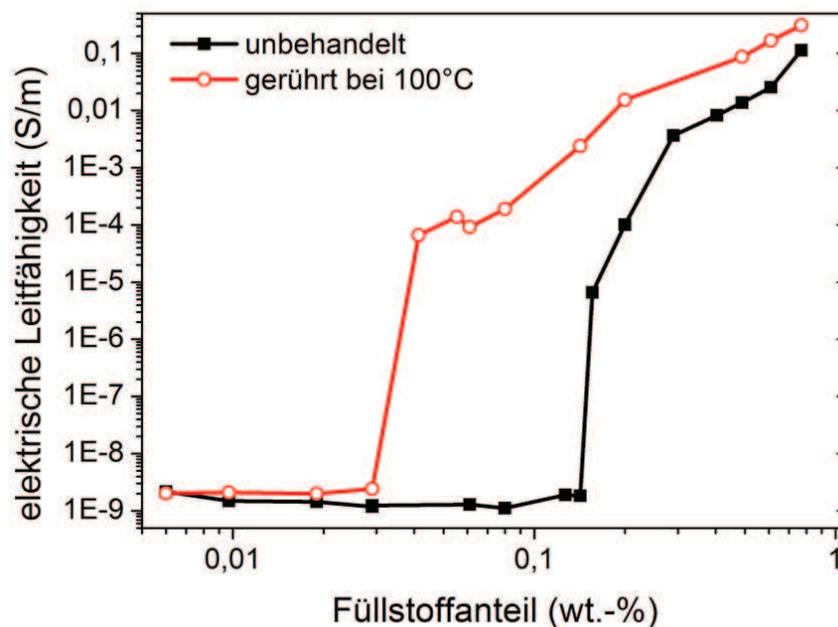
**Tabelle 6.2:** *Verwendete Näherungsparameter aus Abbildung 6.22. Konstante Parameter:  $t=2$ ,  $\Phi_C=0,2$  vol.-%.*

Trotz der Einfachheit des verwendeten Näherungsmodells sowie des Außerachtlassens der Partikelform durch die Annahme sphärischer Partikel, kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten erreicht werden. Es fällt auf, dass die Werte der Reaktionsrate  $k$  für alle angelegten Scherimpulse unterschiedlich sind. Unterschiede in den Scherbedingungen führen zu veränderten kinetischen Abläufen während der Netzwerkbildung. Als Folge dessen können die Werte von  $k$  als Indikator für den Einfluss des Scherimpulses gesehen werden. Hierbei gilt zu beachten, dass die direkte Vergleichbarkeit nur innerhalb der identischen experimentellen Randbedingungen gegeben ist. Höhere Schergeschwindigkeiten verursachen eine stärkere Zerstörung der Agglomerate und benötigen demzufolge längere Erholungszeiten. Dies wird durch einen kleinen  $k$ -Wert deutlich. Bei einer geringeren Agglomeratszerstörung ist die Erholung schneller möglich, dies zeigt sich in einem höheren  $k$ -Wert. Ein nahezu identisches Verhalten wurde in CNT/Thermoplast-Systemen gemessen [79, 126, 183]. Dies ist insofern von Interesse, da der Einfluss der langkettigen Polymerketten auf das Agglomerationsverhalten der Füllpartikel offensichtlich geringer sein muss als bisher angenommen. Die Zeitabhängigkeit des Reagglomerationprozesses wird hauptsächlich durch die Matrixviskosität dominiert wie man am Unterschied zwischen Epoxid- und

Polycarbonat-System gut erkennen kann.

## 6.4 Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Komposit

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.1.4 und 6.3 lassen sich die in der Literatur gemeinläufig als *kinetische Perkolations* beschriebenen Prozesse in Kompositen neu deuten. Wie von Kovacs et al. gezeigt, ist es möglich, durch eine zusätzliche Wärme- und Scherbehandlung den Schwellwert des Übergangs vom Isolator zum Leiter deutlich zu senken [14, 15]. In Abbildung 6.24 sind die beiden Perkolationskurven für das so behandelte NC7000/LY 556 System gezeigt.

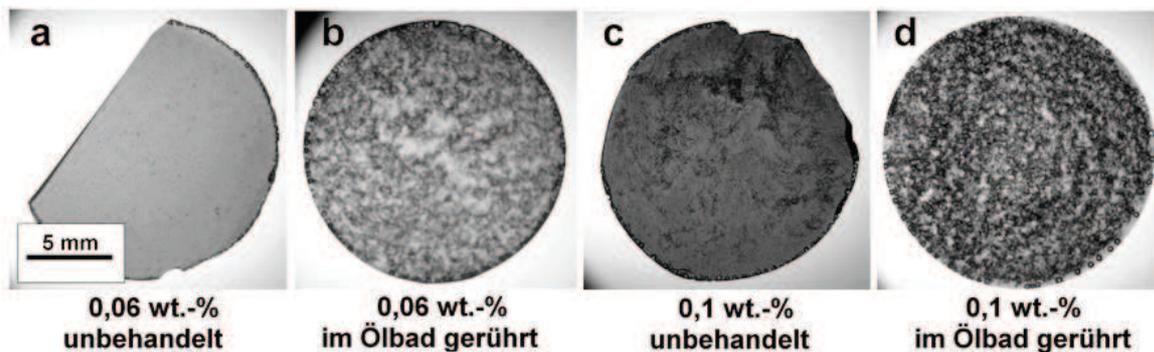


**Abbildung 6.24:** Elektrische Leitfähigkeit des NC7000/LY 556 Komposits in Abhängigkeit vom CNT Füllgrad für unbehandelte und wärme/scherbehandelte Proben.

Bisher ist davon ausgegangen worden, dass die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Induktion von Füllpartikelnetzwerken während der Scherung zustande kommt [10]. Dies ist jedoch nur teilweise korrekt, da bei den verwendeten Parametern für die Temperatur und Schergeschwindigkeit, wie in Kapitel 6.1.1 gezeigt, die Netzwerkstrukturen bereits wieder reduziert werden. Durch die hohe Temperatur von 100 °C während der Vorbehandlung reduziert sich die Matrixviskosität um mehrere Größenordnungen. Die bei der Vorbehandlung verwendete Schergeschwindigkeit liegt im Bereich von 50–100 s<sup>-1</sup>, also deutlich über der ermittelten kritischen Scherrate und reicht somit aus, um eine

permanente Veränderung des Systems herbeizuführen.

Wird die Probe nach der kombinierten Scher-/Wärmebehandlung umgefüllt und im Ofen bei 120 °C ausgehärtet, so hat das System bis zum Erreichen des Gelpunktes Zeit zu reagglomerieren. Es kommt zur Bildung großer, zusammenhängender Strukturen und somit zu einer deutlich verbesserten elektrischen Leitfähigkeit. Dies wird vor allem im direkten Vergleich der Proben deutlich wie in Abbildung 6.25 für zwei verschiedene Konzentrationen gezeigt ist.

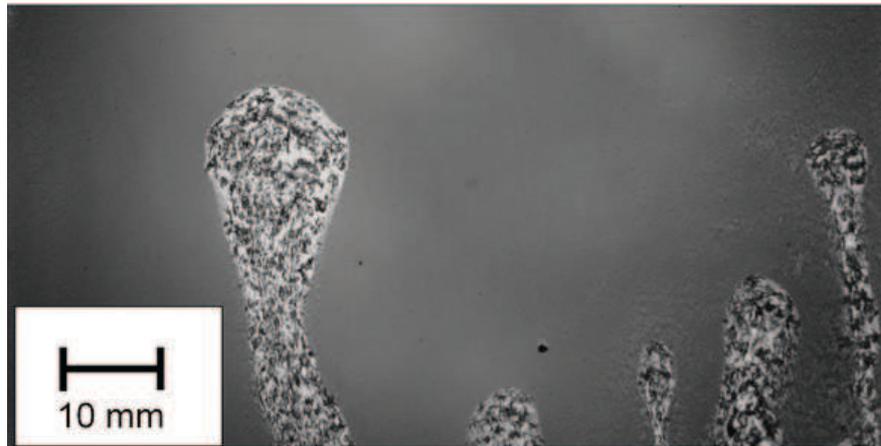


**Abbildung 6.25:** Lichtmikroskopische Aufnahme der ausgehärteten gewalzten NC7000/LY 556 Proben bei zwei verschiedenen Konzentrationen mit und ohne Scher-/Wärmevorbehandlung.

Die unbehandelte Probe zeigt ein homogenes, bei der geringeren Konzentration halbtransparentes Erscheinungsbild. Eine Erhöhung der Füllpartikelkonzentration bewirkt eine Abnahme der Transparenz, allerdings sind weiterhin keine größeren Agglomerate sichtbar. Dahingegen zeigen beide wärme/scherbehandelten Proben deutlich kontrastierte Agglomerate, die eine netzwerkartige Struktur bilden und sich über die gesamte Probe erstrecken. Diese optischen Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der gemessenen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Proben.

Wichtig ist hierbei, dass die Kombination von Scher- und Wärmebehandlungen notwendig ist, da z. B. eine Scherung bei niedrigen Temperaturen alleine nicht die Strukturveränderung herbeiführen kann. Das dabei nicht zwangsläufig die gesamte Probe betroffen ist, zeigt sich an der von S. Buschhorn hergestellten Probe, welche in Abbildung 6.26 gezeigt ist. Der abgebildete Dünnschliff entstand nach dem Aushärten einer senkrechtstehenden Probe. Es bilden sich lokal Stellen, an denen die Probe durch z. B. Absinken undispergierter Primärpartikel eine Scherung erfährt. Die Bewegung von Luftblasen, Konvektions- oder Diffusionsvorgänge können ebenso zur Bildung einer lokalen

Scherbelastung führen. An diesen Stellen findet eine strukturelle Veränderung statt, wie man an der ausgeprägten Agglomeration erkennt. Das umgebende Material wird hiervon nicht beeinflusst und zeigt die erwartete Homogenität und Feindispersibilität einer gewalzten Probe.



**Abbildung 6.26:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer ausgehärteten 0,026 wt.-% MWCNT Probe mit lokalen Agglomerationsstellen [Bild frdl. überlassen von S.T. Buschhorn].

An dieser Stelle muss betont werden, dass die im ausgehärteten Komposit entstandenen Agglomerate nicht durch die Wärme/Schervorbehandlung selbst entstehen. Zum einen sind die verwendeten Schergeschwindigkeiten während der Vorbehandlung viel zu hoch, um eine effektive Agglomeration zu erzielen. Zum Anderen reichen die beim Umfüllvorgang auftretenden Scherkräfte zur Zerstörung netzwerkartiger Strukturen bereits aus. Vielmehr dient die Wärme/Schervorbehandlung dazu, den Dispersionszustand im System grundlegend zu verändern, wie im Zusammenhang mit dem Initial-Scher-Effekt beschrieben wurde. In Folge dessen ist die ausgeprägte Reagglomeration unter ruhenden Bedingungen, wie sie beim Aushärten vorliegen, möglich. Diese führt im Endeffekt zu den beobachteten Strukturen und der damit verbundenen erhöhten elektrischen Leitfähigkeit.

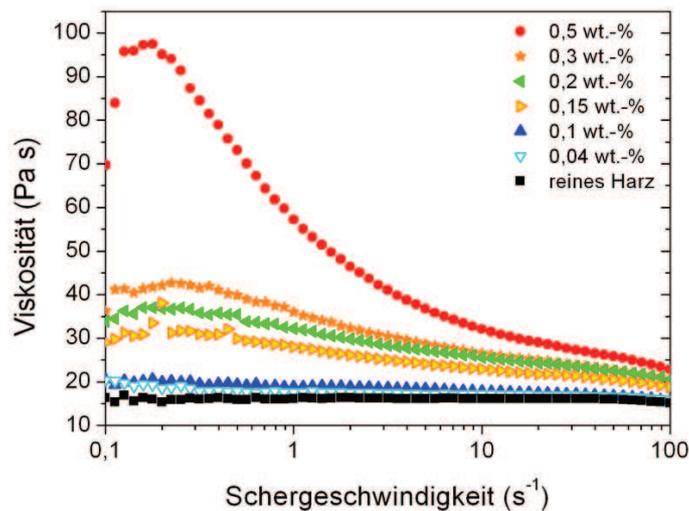
## 6.5 Anwendungsorientierte Rheologiemessungen

In den vorhergehenden Kapiteln wurde verstärkt auf die sich verändernden elektrischen und rheologischen Eigenschaften der CNT/Epoxid-Suspensionen bei langanhaltender Scherung mit einer konstanten Schergeschwindigkeit eingegangen. Im Folgenden soll das rheologische Verhalten unter kurzer, sich ändernder Scherbelastung näher betrachtet werden. Dies ist von besonderem Interesse, da anhand rheologischer Messungen schnell Aussagen über die wichtigsten Fließeigenschaften getroffen werden können, was vor allem in der Qualitätskontrolle zum Einsatz kommt. Auch der zuvor festgestellte Einfluss hoher Schergeschwindigkeiten soll mit Hinblick auf die Fließeigenschaften näher betrachtet werden. Des Weiteren soll der Einfluss anwendungsnaher Parameter wie Lagerfähigkeit und Materialqualität berücksichtigt werden.

### 6.5.1 Einfluss der Konzentration

Die Interaktionen zwischen Kohlenstoffnanoröhrchen sind stark von der Konzentration der Füllpartikel abhängig, da mit steigendem Füllgrad die Distanz zwischen den Partikeln abnimmt und somit die Wahrscheinlichkeit der Interaktion steigt. Agglomeration führt zu einem erhöhten Fließwiderstand der Suspension, messbar in höheren Viskositätswerten.

In Abbildung 6.27 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessung bei steigendem Füllgrad angegeben. Das reine Harz verhält sich erwartungsgemäß wie eine newtonsche Flüssigkeit mit konstanten Viskositätswerten um  $15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Die leichte Abweichung der Messwerte bei hohen Schergeschwindigkeiten kann mit einer Erwärmung des Systems durch die Scherung erklärt werden. Demzufolge können alle weiteren Abweichungen der Viskosität von diesem konstanten Verhalten auf den Einfluss der Füllpartikel zurückgeführt werden. Suspensionen mit  $0,04 \text{ wt.}\%$  und  $0,1 \text{ wt.}\%$  Füllpartikelanteil zeigen eine leichte Erhöhung der Viskosität auf  $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  im Bereich der geringen Schergeschwindigkeiten. Eine weitere Erhöhung der Konzentration resultiert in einer stärker ausgeprägten Viskositätserhöhung. Die untersuchten Suspensionen beginnen strukturviskoses Verhalten zu zeigen. Wie bereits gezeigt wurde, können bei geringen Schergeschwindigkeiten Agglomerate induziert werden, welche wiederum miteinander interagieren und Netzwerkstrukturen ausbilden können. Dies führt insgesamt zu einem erhöhten Fließwiderstand und somit zu einer Erhöhung der Viskosität. Dieser zeitabhängige Prozess ist auch in Abbildung 6.27 erkennbar.

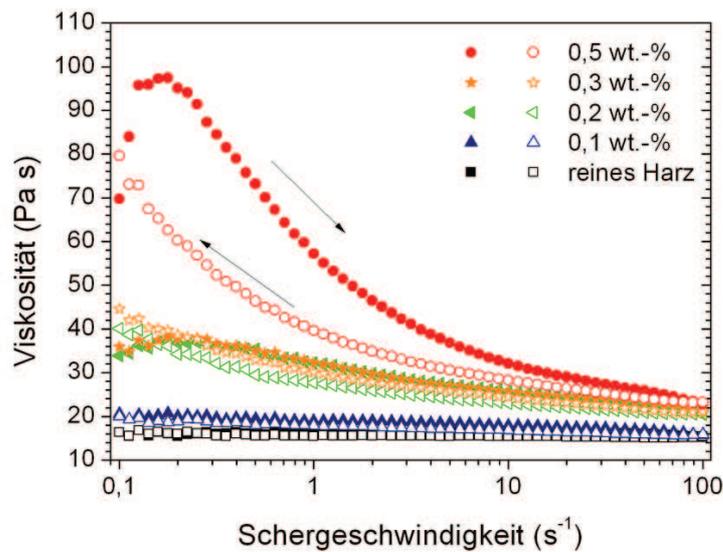


**Abbildung 6.27:** Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit für NC7000/LY 556 Suspension bei 25 °C. Alle Proben wurden mit zunehmenden Schergeschwindigkeiten (0,1–100 s<sup>-1</sup>) gemessen.

Ein Viskositätsmaximum wird für 0,5 wt.-% bei etwa 0,2 s<sup>-1</sup> erreicht. Eine weitere Erhöhung der Schergeschwindigkeiten führt zu dem erwähnten scherverdünnenden Verhalten, also einer kontinuierlichen Abnahme der Viskosität.

Unabhängig von der angelegten Schergeschwindigkeit findet stets eine Kombination aus Netzwerkaufbau und -zerstörung statt. Unter geringen Schergeschwindigkeiten dominiert der konstruktive Anteil, das Netzwerk kann sich bilden. Ab einer kritischen Schergeschwindigkeit, welche in diesem Fall bei 0,2 s<sup>-1</sup> liegt, überwiegt der destruktive Anteil. Die relativ schwachen Strukturen werden auseinander gerissen. Die Eliminierung des Netzwerkes und die Verkleinerung der Agglomeratsgröße resultieren in einer Abnahme der Viskosität. Ein ähnliches Viskositätsverhalten von nicht verknäuelten CNTs im identischen Epoxidharz war bereits von Rahatekar et al. beobachtet worden [16].

Das beobachtete pseudoplastische Verhalten wurde bisher vor allem bei Polymerlösungen oft mit der Dehnung und Umorientierung langkettiger Polymersegmente erklärt. Pötschke et al. stellten für hochgefüllte CNT/Polycarbonat-Systeme ein kombiniertes Modell vor, in dem die Interaktion zwischen CNTs und Polymerketten berücksichtigt wurde [102]. Da jedoch in Epoxid-Systemen keine langkettigen Polymere vorhanden sind, wird das hier gezeigte Verhalten vollständig auf den Einfluss durch die Füllpartikel zurückgeführt. Dieser Prozess ist von einer Vielzahl von Parametern (Matrixviskosität und somit Temperatur, Spaltabstand, Füllpartikelart u.a.) abhängig. Hinzu kommt, dass das System stark zeitabhängig ist. Eine genaue Angabe aller relevanten Messparameter ist folglich nötig, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können.



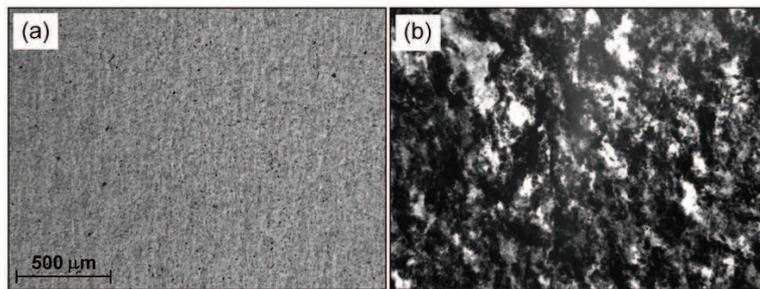
**Abbildung 6.28:** Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit für NC7000/LY 556 Suspensionen mit unterschiedlichem Füllgehalt. Die Proben wurden zunächst mit steigenden ( $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ , gefüllte Symbole) und anschließend mit sinkenden ( $100-0,1 \text{ s}^{-1}$ , offene Symbole) Schergeschwindigkeiten geschert.

In Abbildung 6.28 sind Viskositätsmessungen an CNT/Epoxid-Suspensionen unterschiedlichen Füllgrades mit ansteigenden ( $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ ) und sinkenden ( $100-0,1 \text{ s}^{-1}$ ) Schergeschwindigkeiten gezeigt. Wie erwartet, zeigt das reine Harz keinerlei Hysterese. Auch bei einer leichten Erhöhung der Konzentration auf  $0,1 \text{ wt.-%}$  sind die beiden Messung weiterhin nahezu identisch. Für höhere Konzentrationen wie  $0,3$  und  $0,5 \text{ wt.-%}$  zeigt sich jedoch abhängig von der Messweise unterschiedliches rheologisches Verhalten. Das Verhalten für ansteigende Schergeschwindigkeiten ist bereits erläutert worden. Für sinkende Schergeschwindigkeiten kann ein konstanter Anstieg der Viskosität beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch eine kontinuierliche Agglomeratsvergrößerung erklärt werden. Verlangsamt sich die Schergeschwindigkeit, so nimmt der destruktive Teil sukzessiv ab.

Zusätzlich wird angenommen, dass sich die Dispersionszustände innerhalb des Systems vor und nach der Scherung deutlich von einander unterscheiden. Zu Beginn der ersten Messung ist das System im Produktionszustand, d.h. im optimalen Fall befinden sich eine Mischung aus einzelnen CNTs, Bündeln von Partikeln, welche kleine Agglomerate bilden sowie verbleibende undispergierte Partikel in der Matrix. Wird dieses System nun geschert, so findet unter geringen Scherbelastungen eine weitere Agglomeration der Partikel statt. Dies führt zu der beobachteten starken Viskositätserhöhung. Mit weiter steigenden Schergeschwindigkeiten nimmt die Partikelgröße dann wieder ab, da die

mechanische Stabilität nicht ausreicht, um gegen die wirkenden Scherkräfte zu bestehen. Zum Ende der ersten Messung werden folglich relativ kleine aber dafür kompakte Agglomerate innerhalb des Harzes erwartet.

Es ist theoretisch möglich, den initialen Zustand durch Anwendung ausreichend hoher Scherkräfte zu reproduzieren. In dem hier verwendeten Aufbau kann eine Aufdispersion jedoch nicht erfolgen, da es bereits ab Schergeschwindigkeiten von  $500 \text{ s}^{-1}$  auf Grund von Fliehkräften zum Austritt des Probenmaterials aus dem Messspalt kommt. Die Scherkräfte in dieser Größenordnung reichten zur erneuten Aufdispersion jedoch noch nicht aus.

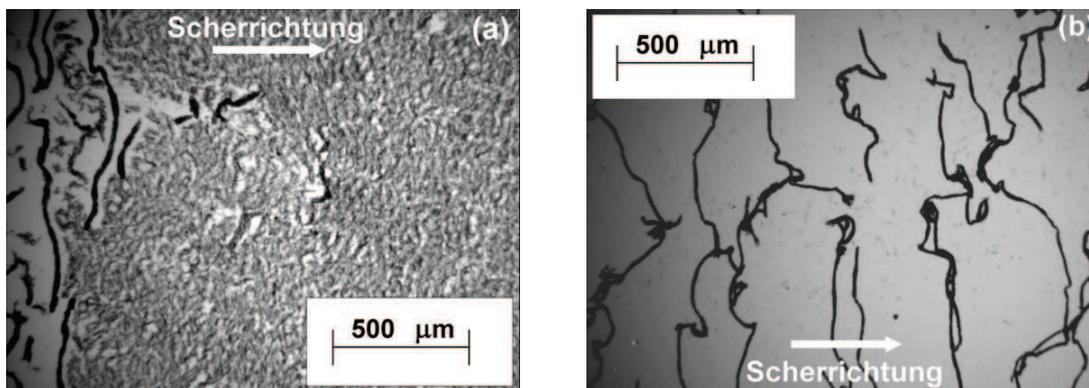


**Abbildung 6.29:** Lichtmikroskopische Aufnahme (100x) einer 0,5 wt.-% -haltigen Suspension (a) vor der Scherung und (b) nach manueller Scherung mit etwa 1 mm/s.

Auf Grund der hohen Konzentration waren keine optischen Messungen während des eigentlichen Versuches bei einem Spaltabstand von 1 mm möglich. Um zu untersuchen, ob es durch die Schereinwirkung zu strukturellen Veränderungen kommt, wurde eine geringe Menge der 0,5 wt.-% Suspension auf einen Glasträger appliziert. Mit Hilfe eines weiteren Glasträgers wurde ein so dünner Film erzeugt, sodass eine lichtmikroskopische Aufnahme möglich wurde. Der Abstand der Glasplättchen zueinander betrug etwa  $50 \mu\text{m}$ . Wie in Abbildung 6.29a gezeigt ist, erscheint die Suspension sehr homogen. Die Glasplatten wurden nun für einige Sekunden manuell gegeneinander verschert. Die Schergeschwindigkeit wurde hierbei grob auf etwa 1 mm/s berechnet. Eine deutlich verdichtete Struktur ist nach der Scherung zu sehen (Abb. 6.29b). Es wird vermutet, dass die hellen Flächen hauptsächlich aus Harz bestehen. Die lichtundurchlässigen Bereiche bestehen aus Agglomeraten, welche aus stark miteinander verknäuelten CNTs bestehen. Somit konnte auch optisch der Einfluss von Scherung auf die Agglomeration in stärker konzentrierten CNT/Epoxid-Suspensionen nachgewiesen werden.

### 6.5.2 Einfluss geringer Spaltabstände und hoher Scherkräfte

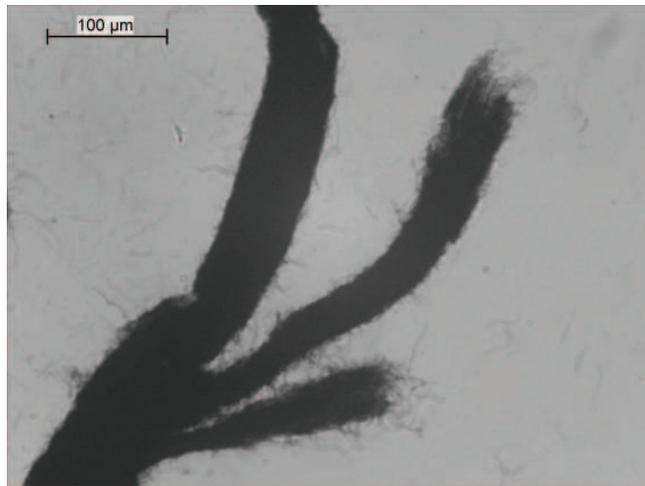
Während des in Abbildung 6.29 dargestellten Experiments kam es im Randbereich der Probe zu einigen interessanten strukturellen Erscheinungen sofern die Probe leicht erwärmt wurde. Wie in Abbildung 6.30a zu sehen, bilden sich neben den deutlich stärker kontrastierten Agglomeraten vor allem in den Bereichen, die durch die manuelle Arbeitsweise einen stärkeren Druck auf die Glasplättchen erfahren haben, fadenähnliche Agglomerate.



**Abbildung 6.30:** Lichtmikroskopische Aufnahme im Randbereich einer 0,5 wt.-%-haltigen NC7000/LY 556 Suspension nach manueller Scherung mit etwa 1 mm/s.

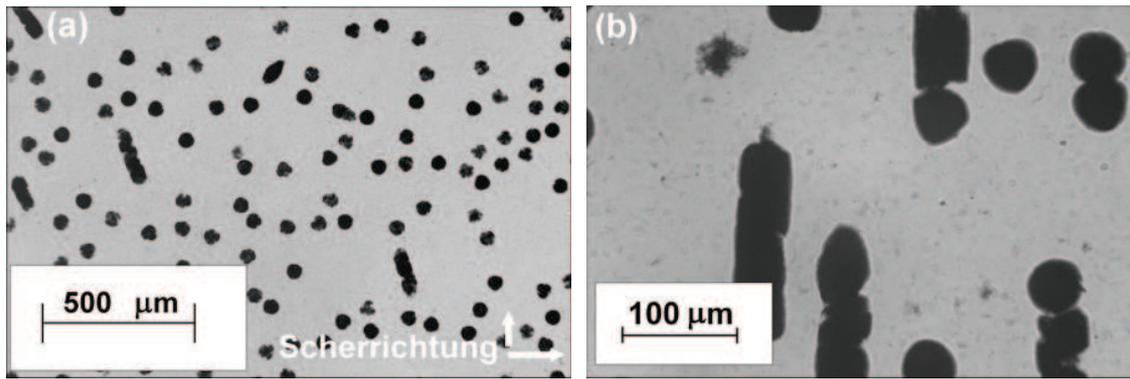
Setzt man den Scherprozess fort, so bilden sich mehrere Millimeter lange Fasern aus den ehemals dispergierten Kohlenstoffnanoröhrchen, wie in Abbildung 6.30b zu sehen. Dieses Phänomen der zylindrischen Agglomerate ist auch in anderen kolloidalen Systemen bei sehr geringen Spaltabständen zu beobachten [190]. Ma et al. entdeckten für Spaltabstände zwischen 50 und 180 µm ähnliche Strukturen [191]. Sie wurden „helical bands“, also spiralförmige Bänder, genannt. Die in dieser Arbeit verwendeten Konzentration liegt mit 0,5 wt.-% jedoch deutlich über den von von Ma verwendeten 0,03–0,05 wt.-%. Auch die Matrixviskositäten unterscheiden sich stark und sind bei dem an dieser Stelle beschriebenen Experiment um etwa eine Größenordnung höher. Die in Abbildung 6.31 gezeigte Vergrößerung der entstandenen Fasern ähnelt dem verhedderten, kompakten Zustand von Naturfasern wie z. B. Wolle, welche durch starken Reibungseintrag miteinander verfilzt wurden. Einzelne Faserbündel in der Matrix sowie das offene und ausgefrante Ende des zylindrischen Agglomerats sind gut sichtbar. Bandartige Strukturen wie von Ma postuliert, lassen sich nicht erkennen.

Optische Beobachtungen der Strukturbildung lassen eher auf eine Umformung der sich bildenden Agglomerate auf Grund der geometrischen Einschränkungen schließen. Es ist anzunehmen, dass der Durchmesser der Filzfaser in etwa dem Plattenabstand entspricht, wobei die Filzfaser bei weiterer Scherung selbst um ihre Längsachse rotiert. Dies würde auch erklären, warum der Durchmesser der gebildeten Strukturen sehr gleichmäßig ist und nicht über einen Maximalwert von etwa 50  $\mu\text{m}$  hinausgeht. Besonders zu beachten ist die Orientierung der Filzfasern im Scherfeld. Richten sich kleine Agglomerate oder einzelne Nanotubefaserbündel normalerweise in die Scherrichtung aus, so führt selbst eine zeitliche Verlängerung des Schervorganges bei den zylindrischen Agglomeraten nicht zu einer Änderung der Orientierung orthogonal zum Scherfeld.



**Abbildung 6.31:** *Lichtmikroskopische Aufnahme der durch manueller Scherung erzeugten zylindrischen Agglomerate (Filzfasern) in einer 0,5 wt.-% haltigen NC7000/LY 556 Suspension.*

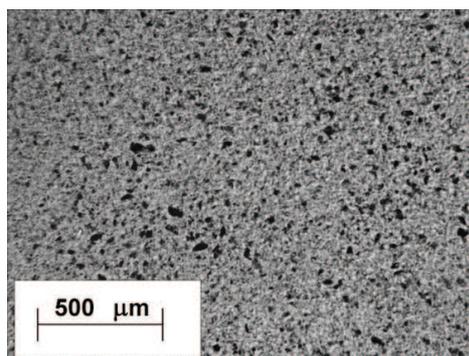
Erzwingt man eine Scherung in Richtung der Faserlängsrichtung, also orthogonal zu der bisherigen Scherrichtung, so kommt es nicht wie erwartet zu einer Streckung der zylindrischen Agglomerate sondern zu einer Zerlegung in kleinerer Stücke. Diese werden durch die wirkende Scherung wiederum bewegt und umgeformt, sodass es zu kugelförmigen Agglomeraten mit einer sehr homogenen Größe kommt. Eine optische Aufnahme der so entstandenen Kugelagglomerate ist in Abbildung 6.32a gezeigt. Vereinzelt kann man zudem noch verbleibende und noch nicht umgeformte Bruchstücke der zylindrischen Faser erkennen. Die Durchmesser der Kugelagglomerate betragen etwa 50  $\mu\text{m}$ , wie man gut in der Vergrößerung in Abbildung 6.32b erkennt. In der Vergrößerung wird auch der Aufbrech- und Umformungsprozess deutlicher.



**Abbildung 6.32:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer 0,5 wt.-% -haltigen Suspension nach manueller Scherung in beide Ebenenrichtungen (a) und in stärkerer Vergrößerung (b).

Die Erzeugung solcher besonderen Agglomeratsgeometrien durch gezielte Anpassung der Scherbedingungen ist für praktische Applikationen von hohem Interesse. Es ist denkbar, derartige Strukturen unter anderem im Bereich der elektrisch leitfähigen Kleber zu verwenden [192].

Die gebildeten Strukturen können durch die Applikation hoher Scherkräfte ( $>50$  mm/s) wieder zerstören werden. Man erkennt, wie in Abbildung 6.33 dargestellt, dass die so erreichte Struktur deutlich gröber als der Ausgangszustand ist und durchaus Agglomerate von  $10-20$   $\mu\text{m}$  verbleiben. Es ist dabei unerheblich, ob zuvor kugelförmige oder zylindrische Agglomerate erzeugt wurden, die Anwendung hoher Scherkräfte führt in beiden Fällen zu dem hier gezeigten Endzustand.



**Abbildung 6.33:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer 0,5 wt.-% haltigen Suspension mit verbleibenden Agglomeraten nach Aufdispersion der in Abbildung 6.30 gezeigten Strukturen.

### 6.5.3 Einfluss zu- und abnehmender Schergeschwindigkeiten bei Mehrfachsweps

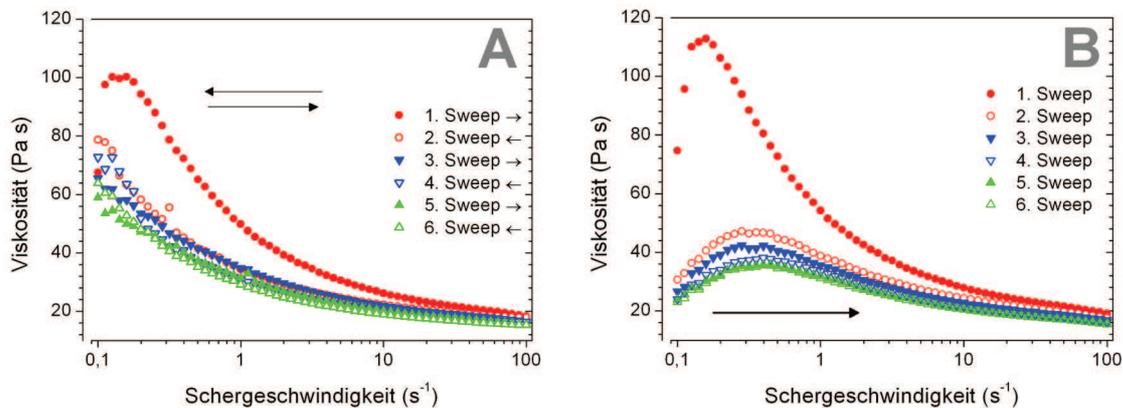
Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern die Art der Scherbehandlung (Scherung mit ansteigenden bzw. anfallenden Schergeschwindigkeiten) einen Einfluss auf die Ergebnisse der Viskositätsmessung hat. Dabei wird mit minimal möglichen Messzeiten gearbeitet um möglichst eine Momentaufnahme des Systems zu erreichen.

Eine 0,5 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension wurde hierfür bei Raumtemperatur auf zweierlei Arten getestet. In der Sequenz A wurde dreifach (6 Sweeps) mit einer Kombination aus zunächst ansteigenden und anschließend sinkenden Scherraten gemessen. In der Sequenz B wurde ausschließlich mit ansteigenden Schergeschwindigkeiten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.34 gezeigt. Bei Sequenz B sind Start- und Endzustand einer einzelnen Messung demzufolge identisch (kleine Agglomerate), bei Sequenz A ist dies nicht der Fall (kleine Agglomerate bzw. große Strukturen). Bei einer Konzentration von 0,5 wt.-%, welche deutlich über der Perkolationschwelle liegt, sind unabhängig von der angelegten Schergeschwindigkeit auf Grund der geringen Abstände zwischen den Partikeln stets Agglomerate vorhanden. Zusätzliche Agglomeration kann durch Scherung induziert werden. Die Partikelgröße kann über die gewählte Schergeschwindigkeit verändert werden.

Die erste Messung beider Sequenzen zeigt das bereits bekannte Viskositätsverhalten mit einem Maximum bei einer Schergeschwindigkeit von etwa  $0,2 \text{ s}^{-1}$ . Die interessante Abweichung tritt in Sequenz A ab dem dritten Sweep auf. Ab dieser Messung zeigt die Suspension ausschließlich scherverdünnendes Verhalten. Die Kurven überlagern sich im Rahmen der Messungenauigkeit gut. Zudem liegen die maximal erreichten Viskositätswerte bei niedrigen Schergeschwindigkeiten mit nur 60–80 Pa·s deutlich unter den Werten, welche im ersten Sweep erreicht werden. Durch den Einfluss hoher Schergeschwindigkeiten (Initialer-Scher-Effekt) zum Ende des ersten Durchlaufs werden die Suspensionseigenschaften permanent verändert und eine Reproduzierbarkeit des anfänglich gezeigten rheologischen Verhaltens ist nicht möglich.

Das Fließverhalten der nachfolgenden Sweeps lässt sich so erklären: während des Sweeps mit sinkenden Schergeschwindigkeiten kommt es zu einem kontinuierlichen Anwachsen der Agglomerate, da die Scherkräfte konstant abnehmen. Somit können sich sehr große Agglomerate bilden, deren Maximalgröße bei der geringsten Schergeschwindigkeit am Ende des Sweeps erreicht wird. Hinzu kommt eine, wenn auch kurze, Relaxationszeit zwischen den Messungen. Wird die Suspension nun erneut mit steigenden Schergeschwindigkeiten geschert, nimmt die Agglomeratsgröße im Laufe der Messung

kontinuierlich ab. Dieses Verhalten lässt sich beliebig häufig reproduzieren. Start- und Endscheridgeschwindigkeit sind dabei irrelevant.



**Abbildung 6.34:** Veränderung der Viskosität einer 0,5 wt.-% NC7000/LY 556 Suspension. Sequenz A: Sweeps mit ansteigenden ( $0,1–100\text{ s}^{-1}$ ) und absinkenden ( $100–0,1\text{ s}^{-1}$ ) Schergeschwindigkeiten; Sequenz B: Sweeps mit ausschließlich ansteigenden ( $0,1–100\text{ s}^{-1}$ ) Schergeschwindigkeiten.

Im Gegensatz zu Sequenz A zeigt Sequenz B deutlich anders verlaufende Messkurven (Abb. 6.34b). Rein scherverdünnendes Verhalten kann hier nicht beobachtet werden. Die anfängliche Viskosität der Folgesweeps liegt bei etwa  $22–25\text{ Pa}\cdot\text{s}$  und damit etwa ein Drittel unter den gemessenen Viskositäten aus Sequenz A. Wird nun geschert, so steigt die Viskosität bis zu einer Schergeschwindigkeit von etwa  $0,3\text{ s}^{-1}$  merklich an. Das Viskositätsmaximum des ersten Sweeps wird in den Folgesweeps also in Richtung höherer Schergeschwindigkeiten verschoben. Eine weitere Erhöhung der Schergeschwindigkeiten führt zu der bekannten Abnahme der Viskosität.

Die Verschiebung des Viskositätsmaximums während der Folgesweeps kann ebenfalls mit einer permanenten Systemveränderung nach dem Wirken hoher Scherkräfte erklärt werden. Der Dispersionszustand zu Beginn der Gesamtmessung kann nur während des ersten Sweeps erfasst werden, da durch die Scherung mit  $100\text{ s}^{-1}$  dieser Zustand bleibend verändert wird. Folglich unterscheiden sich die Dispersionszustände zu Beginn des 1. und 3. Sweeps wesentlich. Angenommen, dass nach der Scherung mit  $100\text{ s}^{-1}$  kleine, komprimierte Agglomerate entstehen, so können diese Partikel bei geringer Scherung miteinander interagieren und größere Strukturen bilden. Diese sind offenbar in geringem Maße stärker miteinander verbunden, so dass geringfügig höhere Scherkräfte nötig

sind, um die Strukturen wieder zu zerstören. Je feiner und homogener die Füllpartikel dispergiert sind, desto größer ist die Viskositätssteigerung.

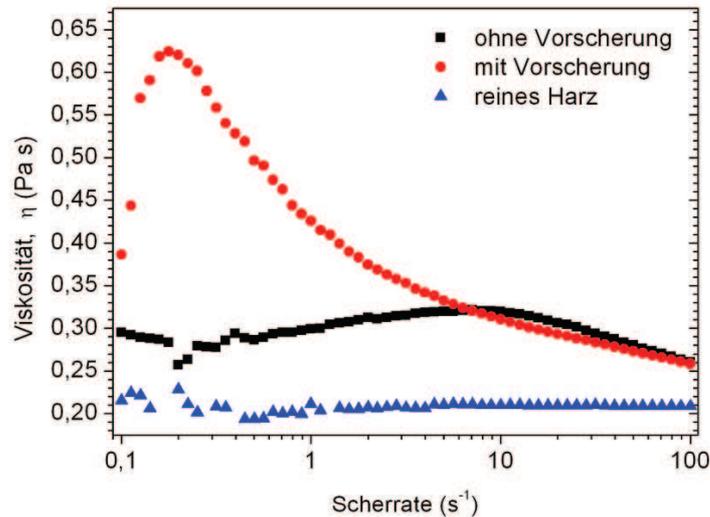
Die Messung selbst beeinflusst folglich die Ausgangsgröße der Partikel und somit das gemessene Viskositätsverhalten. Da es möglich ist, zwischen den beiden Messvarianten zu wechseln [193], ist es wichtig, dass die Messroutine für die Analyse der Ergebnisse bekannt ist. Die Bedeutung dieser Feststellung zeigt sich vor allem beim Blick in die aktuelle Literatur. Wichtige Parameter wie z. B. Messzeit, Verzögerungszeit und Messart fehlen häufig in den experimentellen Beschreibungen. Dies macht einen exakten Vergleich der erzielten Werte schwierig. In Übereinstimmung mit den hier gezeigten Messungen, berichteten Allaoui und El Bounia über die rheologischen Eigenschaften von CNT/Epoxid-Suspensionen unter Angabe der genauen Messparameter [194]. Es wurde angegeben, dass der vierte Sweep einer Serie mit ansteigenden und abfallenden Schergeschwindigkeiten benutzt wurde. Demzufolge wurde eine Routine ähnlich der in Abbildung 6.34a gezeigten verwendet und durch die Wahl eines „späteren“ Sweeps die Problematik der Systemveränderung durch hohe Schergeschwindigkeiten umgangen.

#### 6.5.4 Einfluss von Temperatur und Vorscherung

Wie die Stufenexperimente bei identischer Konzentration zeigen (vgl. Kap. 6.1.4), kommt es bei der Kombination aus Wärme- und Scherbehandlung zu einer dauerhaften Veränderung des Dispersionszustandes, was sich in einem veränderten Agglomerationsverhalten und folglich in einem veränderten elektrischen Verhalten niederschlägt. Der Einfluss des Initialschereffektes soll im Folgenden für eine 0,1 wt.-% Probe im Viskositätssweep-Messverfahren untersucht werden. Diese Konzentration wurde bereits beim Stufentest verwendet.

Die 0,1 wt.-% Probe wurde dabei bei 60 °C mit Schergeschwindigkeiten von 0, 1–100 s<sup>-1</sup> geschert. Dieser Versuch wurde wiederholt, die Probe wurde nun jedoch zu Beginn für 30 Sekunden mit 100 s<sup>-1</sup> vorgeschert. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 6.35 dargestellt. Auf Grund der erhöhten Temperatur von 60 °C nimmt die Viskosität des Epoxidharzes drastisch ab. Zeigt das reine Harz bei Raumtemperatur normalerweise Viskositätswerte von 10–12 Pa·s, so sinkt die Viskosität nach der Temperaturerhöhung auf nur noch 0,2 Pa·s ab. Die mit 0,1 wt.-% NC7000 gefüllte Probe zeigt zunächst die für partikelgefüllte Systeme typische Erhöhung der Anfangsviskosität auf 0,3 Pa·s. Mit steigenden Schergeschwindigkeiten bleibt die Viskosität weitestgehend konstant. Im Kontrast dazu nimmt der Fließwiderstand der vorgescherten Probe konstant zu und erreicht bei einer Schergeschwindigkeit von etwa 0,2 s<sup>-1</sup> seinen Maximalwert von

etwa  $0,62 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Mit weiter steigenden Schergeschwindigkeiten zeigt die Suspension scherverdünnendes Verhalten, die Viskosität sinkt stetig bis hin zu  $0,25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  bei  $100 \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 6.35:** Veränderung des Viskositätsverhalten einer gerührten  $0,1 \text{ wt.}\%$  NC7000/LY 556 Suspension bei  $60^\circ\text{C}$ . Die vorgescherte Probe wurde mit hoher konstanter Scherbelastung ( $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ) für  $30 \text{ s}$  behandelt. Die Werte des reinen Harzes sind zum Vergleich gegeben.

Die Veränderung der Viskosität durch hohe Scherbelastung ist bereits im Stufentest in Abb. 6.11 zu erkennen. Das hier erkennbare Viskositätsmaximum irritiert zunächst, da man die höchsten Viskositätswerte bei der geringsten applizierten Scherrate vermutet. Diese Abweichung lässt sich allerdings mit der Wahl der Mess- und Scherzeit erklären. Der Agglomerationsvorgang zeigt insofern eine gewisse Zeitabhängigkeit, als dass sich bei einer konstanten Scherbelastung zunächst das Partikelgrößengleichgewicht durch Anwachsen oder Zerkleinerung der vorhandenen Partikel einstellen muss. Je geringer die verwendete Schergeschwindigkeit, desto größer ist diese Zeitspanne. Das führt dazu, dass vor allem zu Beginn der Messung das Gleichgewicht zum Zeitpunkt der Messwertaufnahme noch nicht erreicht ist und ein zu geringer Wert gemessen wird. Man kann diese Fehlerquelle vermeiden, indem man von hohen Schergeschwindigkeiten her kommend misst oder die Messzeit entsprechend anpasst, was jedoch zu einer beträchtlichen Verlängerung des Experiments führt.

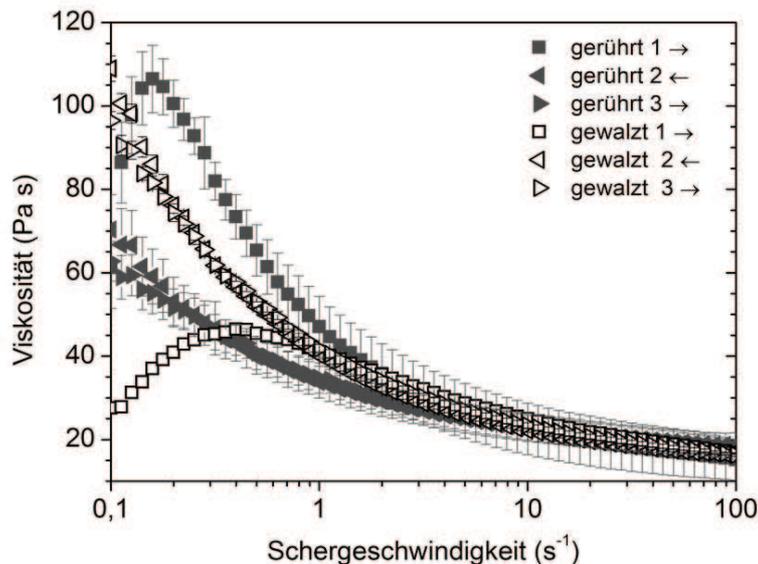
Generell lässt sich anhand dieses Experiments allerdings erkennen, dass die scherbedingte Veränderung im System auch im Rahmen des Sweepverfahrens mess- und nachweisbar ist. Diese Methode eignet sich vor allem für den systematischen Vergleich, da die Messzeit im Vergleich zum zeitintensiven Stufentest deutlich kürzer ausfällt.

## 6.5.5 Einfluss der Produktionsmethode

Die Dispersionsgüte der Füllpartikel in der Matrix hängt sowohl vom Dispersionsprozess und somit von der maximal eingebrachten Kraft als auch von den Materialeigenschaften der Füllpartikel ab. Aus diesem Zusammenspiel entstehen unterschiedlich gut dispergierte Suspensionen. Im Folgenden soll untersucht werden, wie weit der Herstellungsprozess die elektrischen und rheologischen Eigenschaften beeinflusst. Verbleiben nach dem Dispersionsvorgang Mikroagglomerate in der flüssigen Phase, so erwartet man einen anderen Scherwiderstand als bei Proben mit einer nahezu idealen, feinen Dispersion. Feinverteilte Einzelpartikel sind gut in der Lage, ein homogenes Netzwerk zu bilden [80]. Grob dispergierte Partikel können andererseits jedoch als Wachstumskeime dienen.

### 6.5.5.1 Vergleich zwischen Walzen und mechanischem Rühren

Gerührte sowie gewalzte Suspensionen wurden in einen dreistufigen Experiment getestet. Zunächst wurde mit ansteigenden ( $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ ), dann mit abnehmenden ( $100-0,1 \text{ s}^{-1}$ ) und final erneut mit ansteigenden Schergeschwindigkeiten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.36 dargestellt.



**Abbildung 6.36:** Viskositätsmessung für gerührte bzw. gewalzte 0,5 wt.-% NC7000/LY 556 Suspensionen mit an- und absteigenden Schergeschwindigkeiten bei Raumtemperatur.

Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass anhand der rheologischen Sweep-Messungen deutlich zwischen den beiden Produktionsmethoden unterschieden werden kann. Das Scherverhalten der gerührten Probe war im vorhergehenden Kapitel 6.5.3 bereits detailliert beschrieben worden, da die Versuchsroutine identisch ist.

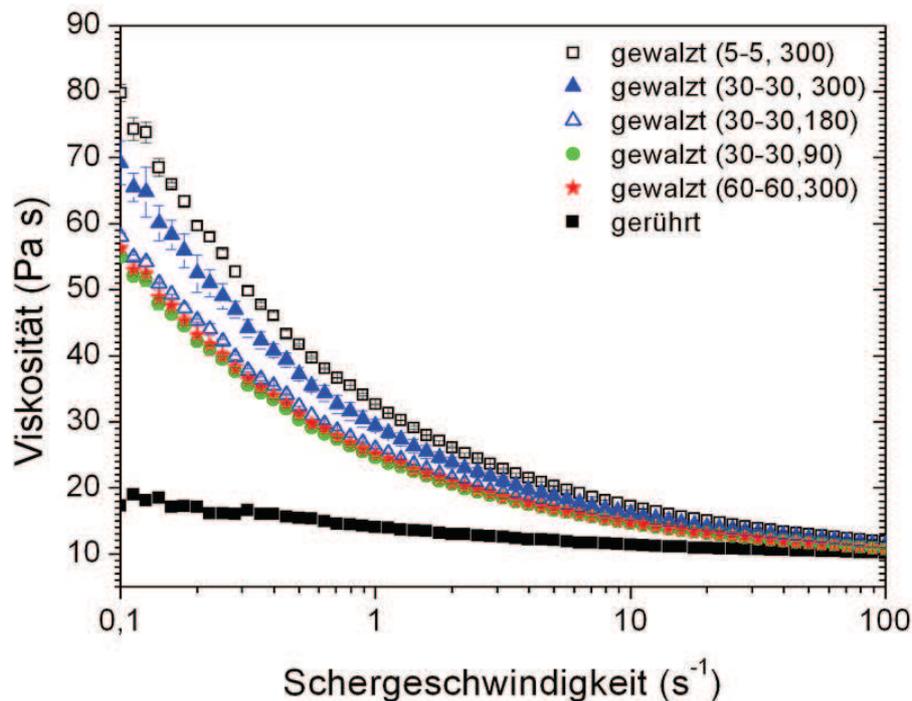
Zunächst soll der Durchlauf mit steigenden Schergeschwindigkeiten betrachtet werden. Die gerührte Suspension zeigt ein ausgeprägtes Viskositätsmaximum bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . In der gerührten Suspension, welche bereits Agglomerate enthält, kommt es schnell und bereits bei geringen Schergeschwindigkeiten zum Zusammenwachsen der Partikel. Die Partikel müssen nur noch miteinander interagieren aber nicht grundsätzlich erst einmal gebildet werden. Da die Partikel sehr schnell anwachsen, sind die Netzwerkstrukturen schon bei niedrigen Schergeschwindigkeiten nicht mehr in der Lage zu bestehen. Sie zerfallen in kleinere Bestandteile, was rheologisch im scherverdünnenden Verhalten deutlich wird. Gewalzte Proben zeigen ein weniger ausgeprägtes Viskositätsmaximum, welches zudem zu höheren Schergeschwindigkeiten hin (etwa bei  $0,4 \text{ s}^{-1}$ ) verschoben ist. Die maximal erreichte Viskosität ist mit etwa  $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  nur halb so groß wie bei den untersuchten gerührten Proben. In der feiner dispergierten Probe ist die Situation komplizierter, da auf Grund der feinen homogenen Dispersion und somit den gleichmäßigen Teilchenabständen sich die Partikel zunächst erst einmal zu kleinen Agglomeraten zusammenfinden müssen. Diese können dann durch Interaktion miteinander wachsen. Das Teilchenwachstum erfolgt dadurch langsamer, was sich in der geringeren Viskositätszunahme widerspiegelt.

In den folgenden Sweeps liegen die bei  $0,1 \text{ s}^{-1}$  erreichten maximalen Viskositäten der gewalzten Probe mit  $90\text{--}110 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  jedoch deutlich über den Werten, welche für gerührte Proben gemessen wurden ( $60\text{--}70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ). Der sich bildende höhere Scherwiderstand der gewalzten Probe ist damit zu erklären, dass eine homogene feine Dispersion bei stetig sinkenden Scherraten ein gleichmäßigeres Netzwerk bildet und somit den Scherwiderstand stärker erhöht als eine Suspension mit unregelmäßiger Partikelgrößenverteilung. Diese Erklärung wird auch durch die geringeren Messabweichungen der gewalzten Probe im Vergleich zu der gerührten Probe unterstützt.

Der starke Einfluss der Dispersionsqualität auf die rheologischen Eigenschaften kann als nützliche Charakterisierungsmöglichkeit der Produktionsmethode oder genauer gesagt, der Dispersionsgüte, welche durch die Produktionsmethode erzielt wird, dienen. Vor allem im Bereich der Produktionskontrolle und Qualitätssicherung ist diese Möglichkeit von großem Nutzen. In Abbildung 6.37 sind Viskositätsmessungen an gewalzten  $0,5 \text{ wt.}\%$  Baytubes/LY 556 Suspensionen gezeigt. Die wirkenden Scherkräfte werden durch Variation der Spaltabstände zwischen den Walzen sowie der Drehge-

schwindigkeit verändert. Man erkennt im Diagramm deutlich, dass mit abnehmender Scherkraft (geringere Geschwindigkeit und/oder größere Spaltabstände) der Verlauf der Viskositätskurve flacher wird. Im Gegensatz zu anderen Produktionsmethoden wie dem mechanischen Rühren lassen sich die wirkenden Kräfte beim Walzen gut berechnen. Die Schergeschwindigkeiten können bei bekanntem Walzabstand und Umdrehungsgeschwindigkeit aus dem Diagramm in Abbildung 5.3 abgelesen werden. Für 30  $\mu\text{m}$  Spaltweite und einer Umdrehungszahl von 90 bzw. einer größeren Spaltweite von 60  $\mu\text{m}$  aber einer höheren Umdrehungszahl von 300 werden so Schergeschwindigkeiten im Bereich von 12.500–20.000  $\text{s}^{-1}$  erreicht.

Auf diese Weise kann rückwirkend die Scherkraft, die z. B. beim mechanischen Rühren vorherrschte, grob bestimmt werden. In dem hier vorliegenden Rührsystem wird sie bei konstantem Probenvolumen auf etwa 2000  $\text{s}^{-1}$  geschätzt. Über das gesamte Probenvolumen dürfte sie aber auf Grund des ungleichmässigen Kräfteintrags beim Rühren insgesamt geringer sein.

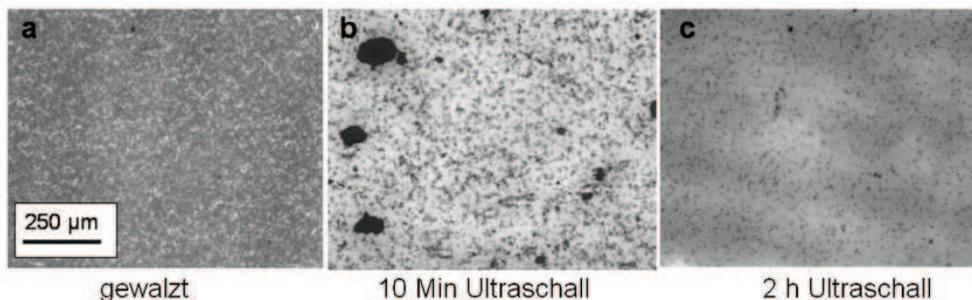


**Abbildung 6.37:** Viskositätsmessung an 0,5 wt.-% Baytubes/LY556 Suspensionen. Bei den gewalzten Proben wurde die Scherkraft durch Variation der Schergeschwindigkeit bzw. der Rollenabstände variiert (Spalt 1-Spalt 2, Geschwindigkeit schnellste Walze).

### 6.5.5.2 Vergleich zwischen Walzen und Ultraschall

Die Idee, Viskositätsmessungen für die Charakterisierung der Dispersionsgüte zu nutzen, wurde von Huang et al. für gerührte Proben anhand eines CNT/Polydimethylsiloxane-Systems untersucht [195]. Sie konnten zeigen, dass es bei nicht ausreichend langen Mischzeiten zu auffälligem rheologischen Verhalten kommt, weil die Partikelgrößenverteilung und Konzentration der Partikel in der Matrix nicht gleichmäßig ist. Da die Viskosität des reinen Matrixmaterials (5,6 Pa·s) in etwa der des hier verwendeten Epoxidharzes entspricht und auch die Rührgeschwindigkeiten und Zeiten gut übereinstimmen, wird davon ausgegangen, dass die auf diese Weise hergestellten Proben keine perfekte aber zumindest ausreichende Dispersionsgüte aufweisen. Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwiefern sich die von Huang et al. gemachten Aussagen auf ultraschalldispergierte Proben übertragen lassen. Ziel ist, so die Anwendbarkeit von Viskositätssweeps für die Dispersionskontrolle zu bestätigen. Parallel dazu sollen zudem die elektrischen Eigenschaften betrachtet werden, um eine Korrelation von Dispersionszustand und Gesamtleitfähigkeit herzustellen. Sollen Viskositätsmessungen als Charakterisierungsmethode der Dispersionsgüte verwendet werden, ist es unerlässlich, dass die Eigenschaften des Systems im Vorfeld soweit untersucht werden, als das der Referenzzustand der bestmöglichen Dispersion bekannt ist.

Wie in Abbildung 6.38 zu erkennen ist, reicht beim Mischen mittels Ultraschall eine Zeit von 10 Minuten nicht aus, um die Primäragglomerate zu zerstören und eine homogene und feine Mischung zu erreichen. Es sind weiterhin Agglomerate mit bis zu 150 µm Durchmesser vorhanden. Eine Verlängerung der Behandlungszeit auf zwei Stunden zeigt eine deutlich bessere Mischung, große Agglomerate sind nicht mehr auffindbar.



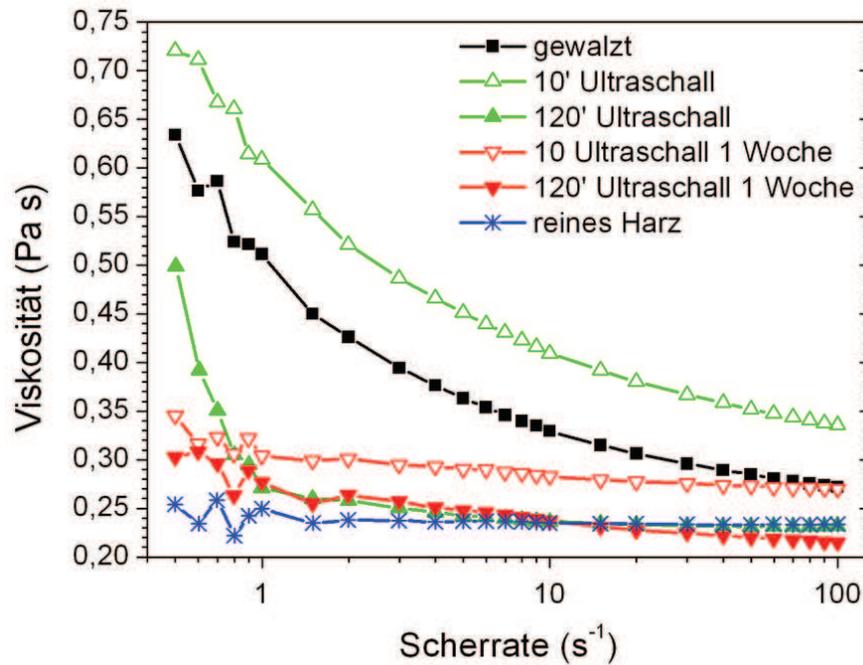
**Abbildung 6.38:** Lichtmikroskopische Aufnahmen einer gewalzten bzw. mit unterschiedlichen Mischzeiten hergestellten ultraschalldispergierten 0,05 wt.-% NC7000/Epon Suspension.

Betrachtet man nun die bei 60 °C und mit Schergeschwindigkeiten von 100–0,1 s<sup>-1</sup> aufgenommenen rheologischen Messungen in Abbildung 6.39, so zeigt sich für das reine Harz das erwartete newtonsche Verhalten und für die gewalzte Probe der ebenfalls bereits bekannte, kontinuierliche Viskositätsanstieg bei sinkenden Schergeschwindigkeiten. Die gewalzte Probe wird als Referenzprobe für eine gute Dispersionsqualität betrachtet. Ihre elektrische Leitfähigkeit beträgt 10<sup>-3</sup> S/m. Die zehnminütig mit Ultraschall behandelte Probe zeigt zwar im Prinzip ein vergleichbares rheologisches Verhalten wie die gewalzte Probe, jedoch muss beachtet werden, dass die Viskositätswerte bei hohen Scherraten (100 s<sup>-1</sup>) deutlich erhöht sind. Für gewöhnlich kommt es selbst bei ansteigendem Partikelgehalt bei hohen Scherraten zu einem Zusammenlaufen der verschiedenen Kurven (vgl. Abb. 6.27) verbunden mit einem geringen Viskositätsanstieg [194, 196]. Die hier untersuchten Proben enthalten alle die identische Füllerkonzentration. In Kombination mit den Ergebnissen der optischen Aufnahmen können die undispergierten Primärpartikel für das irritierende rheologische Verhalten der Grund sein. Die verbleibenden Primärpartikel erhöhen unabhängig von der angelegten Scherrate den Fließwiderstand. Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessung aus Abbildung 6.40 zeigen für ebendiese Proben eine deutlich verminderte Leitfähigkeit. Verbleibt ein höherer Anteil der Nanotubes in Form von Primärpartikeln und somit undispergiert, so können diese Partikel nicht an der allgemeinen Netzwerkbildung teilnehmen und die Konzentration der frei in der Matrix vorliegenden Partikel wird effektiv verringert.

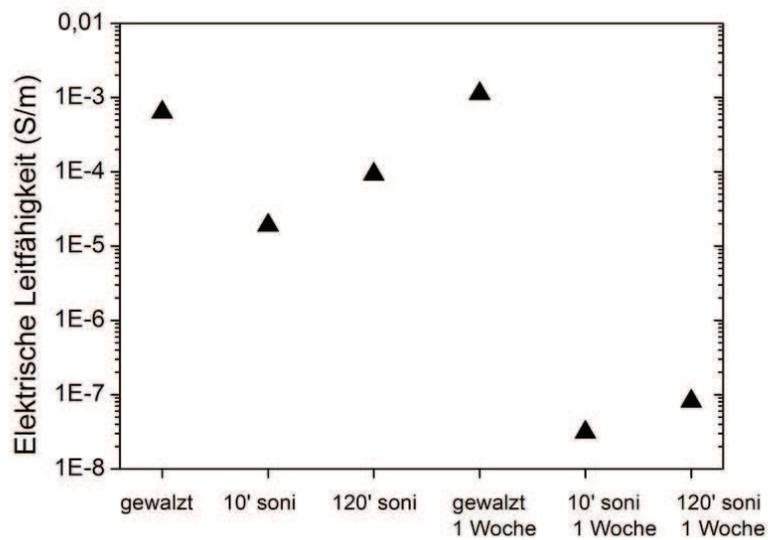
Eine längere Ultraschallbehandlung von zwei Stunden zeigt zunächst optisch keine verbleibenden Primärpartikel. Rheologisch betrachtet zeigt diese Probe keine Viskositätserhöhung bei hohen Scherraten und im Bereich niedriger Scherraten das bekannte pseudo-plastische Verhalten. Der Anstieg der Viskosität bei sinkenden Scherraten erfolgt dabei jedoch weniger gleichmäßig wie im Falle der gewalzten Referenzprobe. Auch die elektrische Leitfähigkeit verbessert sich bei längerer Mischzeit, sie bleibt jedoch weiterhin unterhalb der Referenzprobenwerte. Eine mögliche Erklärung für das veränderte Verhalten wäre eine Verkürzung der CNTs während des Dispersionsprozesses, was besonders für ultraschalldispergierte Proben häufig beobachtet wurde [197].

Mit Hilfe dieser Messroutine ist es ferner möglich, den Einfluss der Probenlagerung näher zu ermitteln. Die Proben wurden für eine Woche bei Raumtemperatur gelagert und anschließend gemessen. Die Ergebnisse der rheologischen Messung sind in Abbildung 6.39 und die der elektrischen Messung in Abbildung 6.40 eingefügt. Das rheologische Verhalten ändert sich durch die Lagerung drastisch. Die gemessenen Viskositäten bei geringen Schergeschwindigkeiten liegen bei etwa 50% des Wertes der ungelagerten Probe. Darüberhinaus weisen sowohl die kurz- als auch die langzeitbehandelte Probe kein scherverdünnendes Verhalten mehr auf. Die Proben zeigen im untersuchten Scherraten-

bereich nahezu konstante Viskositätswerte und unterscheiden sich somit stark in ihrem Verhalten von den ungelagerten Proben. Der Blick auf die elektrischen Messwerte zeigt, dass auch hier nach einwöchiger Lagerung stark verändertes Verhalten vorliegt. Lagen die elektrischen Leitfähigkeitswerte vor der Lagerung im Bereich von  $10^{-4} - 10^{-5}$  S/m, so beträgt die elektrische Leitfähigkeit nach Lagerung für beide Proben  $< 10^{-7}$  S/m. Die Abflachung der Viskositätskurve im Zusammenspiel mit dem Absinken der Leitfähigkeit weisen auf substanzielle Veränderungen der Dispersionsgüte durch die Lagerung hin. Es zeigt sich anhand dieser Ergebnisse, dass Ultraschall als Mischmethode für die hier verwendeten CNTs nicht sinnvoll ist, da die erreichten Leitfähigkeitswerte unzufriedenstellend und die Lagerstabilität nicht gegeben ist.



**Abbildung 6.39:** Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit für gewalzte oder ultraschall-dispergierte 0,05 wt.-% NC7000/Epon Suspensionen bei 60 °C.



**Abbildung 6.40:** Elektrische Leitfähigkeit der gewalzte oder ultraschall-dispergierten Suspension aus Abb. 6.39 gemessen bei 60 °C direkt nach der Herstellung und nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur.

### 6.5.6 Einfluss des Rohmaterials

Der Einfluss des Dispersionsprozesses auf die Dispersionsgüte und somit die elektrischen und rheologischen Eigenschaften wurde durch Vergleich der drei gängigsten Mischmethoden (Rühren, Ultraschall, Walzen) untersucht. Es zeigte sich, dass die Dispersion mittels Walzen mit Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit und Lagerstabilität die besten Ergebnisse erzielt. Die Dispersionsgüte einer Suspension hängt darüber hinaus aber auch von Materialeigenschaften des Systems wie z. B. der Viskosität der Matrix oder den Eigenschaften der Füllpartikel ab. Wie bereits durch McClory [83] oder Pegel [103] gezeigt wurde, hängen sowohl rheologische als auch elektrische Eigenschaften stark von der Wahl der Kohlenstoffnanoröhrchengeometrien ab. Leider ist es bei der Vielzahl der in Frage kommenden Partikelparameter nahezu unmöglich, nur einen Parameter isoliert zu variieren. Den in dieser Arbeit ausgewählten Kohlenstoffnanoröhrchen ist zu eigen, dass sie mit dem identischen Herstellungsverfahren produziert wurden, ihre Oberfläche nicht weiter chemisch modifiziert wurde und sie über einen hohen Reinheitsgrad verfügen. Auch die Durchmesser sind mit 10–12 nm vergleichbar. Die Längen der CNTs unterscheiden sich jedoch merklich, was zu unterschiedlich hohen Aspektverhältnissen führt. Eine Übersicht der Partikelparameter ist in Tabelle 2.1 gegeben. Eine häufige Annahme geht davon aus, dass lange dünne Partikel stärker verknäueln und eine hohe Verknäuelung in einer schlechteren Dispergierbarkeit resultiert [198].

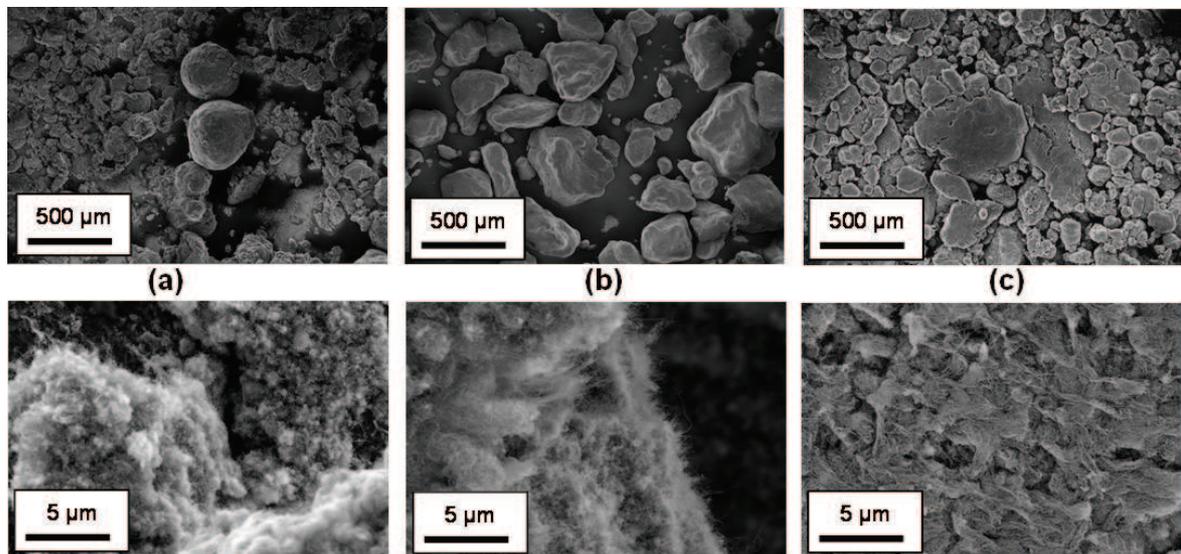
Die Dispergierbarkeit der unterschiedlichen Partikel soll bei identischen Mischbedingungen für gemäßigte Scherkräfte, erzielt durch mechanisches Rühren, und hohe Scherkräfte, erzielt durch Walzen, untersucht werden. Aus dem anschließend untersuchten rheologischen Verhalten lassen sich dann wiederum Rückschlüsse auf den Grad der „Verknäuelungsstärke“ ziehen.

Zunächst wurde das reine Material in Pulverform mittels Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen analysiert. Die Aufnahmen sind in Abbildung 6.41 in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Arkemas C100 CNTs liegen im Pulver in Agglomeraten mit einer sehr inhomogenen Größenverteilung vor. Man erkennt zum einen große, kugelförmige Primäragglomerate mit Durchmessern von 200–300  $\mu\text{m}$  und einer gleichmäßigen Oberfläche, zum anderen kleine Primäragglomerate mit Durchmessern von  $<100$   $\mu\text{m}$  und einer sehr zerklüfteten Oberfläche. In der höheren Vergrößerung erkennt man watteähnliche Strukturen.

Die Baytubes C150P ähneln in ihrer Form und Oberfläche kleinen Steinen. Die Primärpartikel sind im Durchschnitt 200–400  $\mu\text{m}$  groß, man erkennt aber auch deutlich kleinere und größere Partikel. Die runde Form der Arkema CNTs findet sich hier nicht,

die Agglomerate sind zwar kompakt aber unregelmäßig geformt, wobei ihre Oberfläche sehr glatt erscheint, auch wenn dies bei der Betrachtung der höheren Auflösung relativiert werden muss.

Die Nanocyl NC7000 weichen in ihrer Partikelform deutlich von den beiden bisher betrachteten CNT-Sorten ab. Wie in Abbildung 6.41c erkennbar ist, ähneln die Primärpartikel kleinen Plättchen, die Größenverteilung ist hierbei ähnlich inhomogen wie bei den Arkema-CNTs. Es finden sich vereinzelt sehr große Agglomerate mit etwa 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die meisten Teilchen haben einen Durchmesser von 50–100  $\mu\text{m}$ . Die Oberfläche der Partikel erinnert an gefilzte Wolle, sie ist im Kontrast zu den beiden anderen Nanotubearten weniger wolzig.

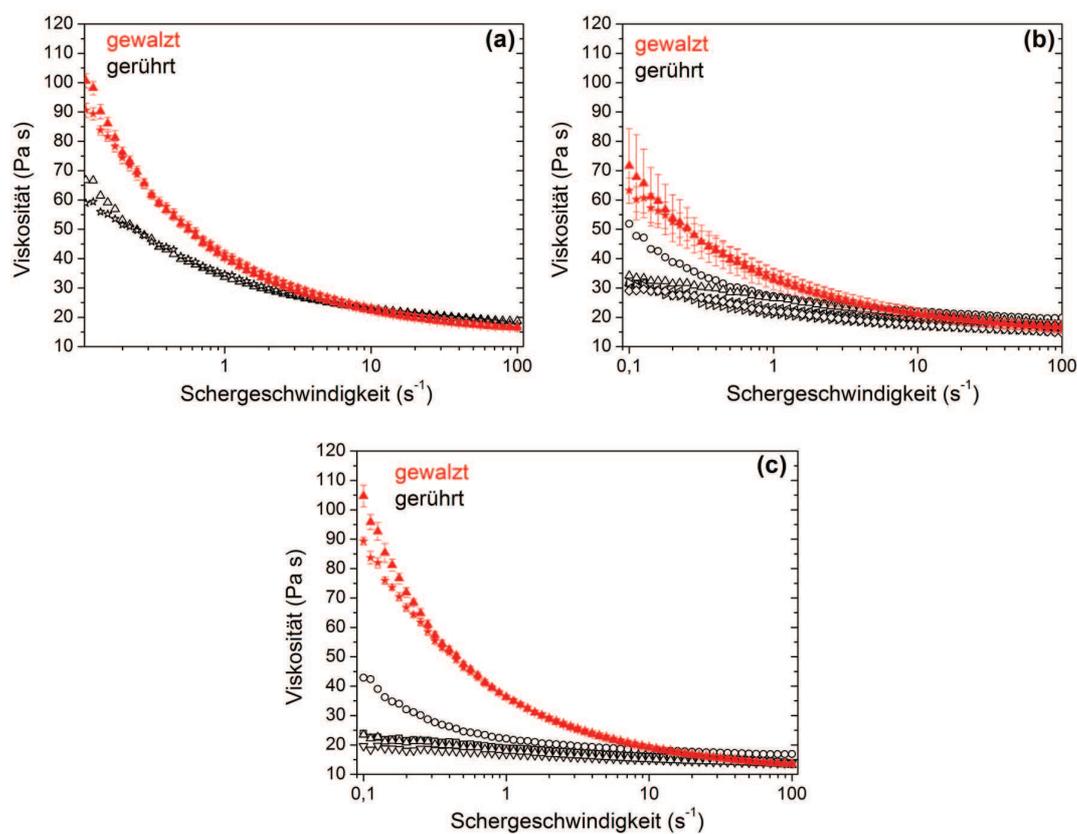


**Abbildung 6.41:** REM Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung des CNT Rohmaterials in Pulverform: (a) Arkema C100, (b) Baytubes C150P sowie (c) Nanocyl NC7000.

Anschließend wurde ein dreifacher Schersweep an den gerührten oder alternativ gewalzten Suspensionen durchgeführt. Die Ergebnisse der rheologischen Messung sind in Abbildung 6.42 dargestellt, zur einfacheren Ansicht wurde der erste Messdurchlauf mit ansteigenden Scherraten nicht abgebildet.

Da auf die generellen Unterschiede zwischen gerührten und gewalzten Proben bereits in Kapitel 6.5.5.1 eingegangen wurde, sollen hier nur die Abweichungen und Besonderheiten näher betrachtet werden. Generell kann man feststellen, dass die Viskositäten der gewalzten Proben für alle untersuchten Nanoröhrchenarten deutlich über denen der gerührten Proben liegen. Dabei fällt auf, dass Nanocyl und Baytubes nahezu identische

Werte für  $0,1 \text{ s}^{-1}$  erreichen, während die Arkema-Tubes deutlich unter diesen Werten bleiben und zudem eine hohe Divergenz der Messwerte aufweisen. Diese Divergenz kann mit der stark inhomogenen Primärpartikelgröße, welche in der Rasterelektronenmikroskopieaufnahme deutlich wurde, in Zusammenhang gebracht werden. Sind bereits vor dem Mischvorgang stark unterschiedlich große Partikel vorhanden und reicht die eingebrachte Kraft nicht aus, um eine homogene Partikelgröße zu erzeugen, so befinden sich nach dem Mischvorgang weiterhin Agglomerate unterschiedlicher Größe in der Suspension.



**Abbildung 6.42:** Vergleich der Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit für gerührten (offene Symbole) und gewalzten (gefüllte Symbole) Proben mit 0,5 wt.-% gemessen bei Raumtemperatur: (a) Nanocyl NC7000, (b) Arkema C100 und (c) Baytubes C150P.

Bei den gerührten Proben weicht das rheologische Verhalten der Arkema- und Baytubes-CNTs auffällig ab. Im Gegensatz zu den gewalzten Proben mit ihrem gut reproduzierbaren Verhalten findet in den nachfolgenden Scherdurchläufen ein kontinuierlicher Abfall der Viskositätswerte statt bis ein nahezu linearer Verlauf entsteht. Eine konstante, scherra-

tenunabhängige Viskosität von 20 Pa·s deutet an sich jedoch auf ein deutlich geringer gefülltes System hin, jedoch verarmt die Probe sicherlich nicht während der Messung an Füllpartikeln. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die nicht ausreichend dispergierten Partikel in der Platte-Platte Anordnung, ähnlich wie in einem Strudel, an den Ort der geringsten Schergeschwindigkeit wandern, was in diesem Fall die Plattenmitte wäre. Somit würden sie effektiv nicht mehr die Messung beeinflussen, da ihr Fließwiderstand nicht aufgenommen wird.

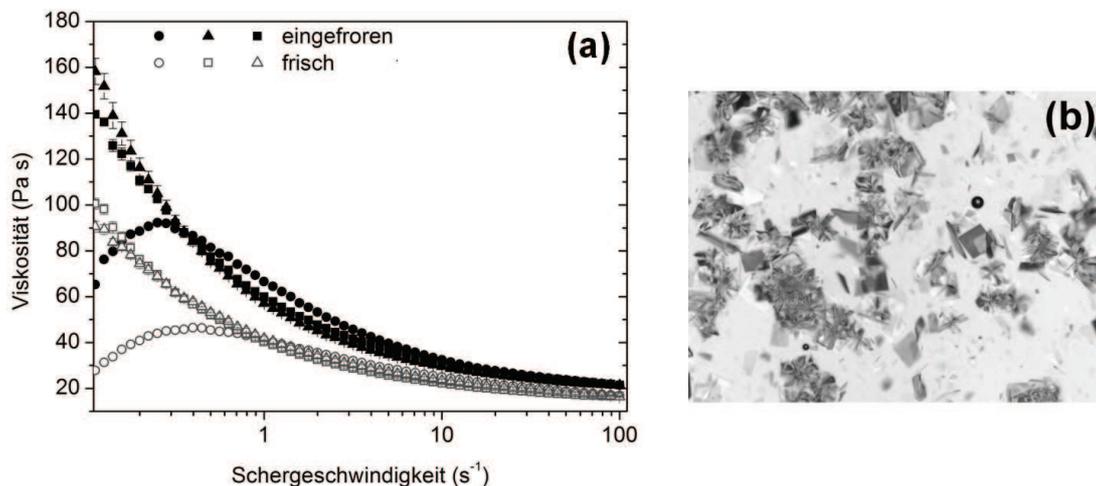
Fest steht jedoch, dass in diesen Suspensionen ein reproduzierbares Fließverhalten nicht gegeben ist und das System nicht scherresistiv ist. Dass diese Anforderungen durchaus erfüllt werden können, zeigt sich anhand aller gewalzten Systeme sowie anhand der Nanocyl-CNT gefüllten Systeme. Dies ist insofern leicht verwunderlich, da die NC7000-CNTs im Vergleich zu den anderen beiden Nanoröhrchenarten über das größte Aspektverhältnis verfügen und nach gängiger Theorie am schwersten zu dispergieren sein müssten. Für eine gute Dispergierbarkeit der Nanocyl-CNTs spricht jedoch deren geringe Fülldichte. Eine geringe Fülldichte begünstigt eine gute Dispergierbarkeit und hat offenbar einen deutlich stärkeren Einfluss als das Aspektverhältnis oder die Länge der CNTs. Obwohl die Baytubes- und Arkema-CNTs laut Hersteller ähnliche Aspektverhältnisse und Fülldichten aufweisen, ist das abweichende rheologische Verhalten für die Arkema-CNTs ausgeprägter. Aus den Untersuchung der realen Partikellängen und Durchmessern von Rosca et al. [53] weiß man jedoch, dass gerade die Angaben der Arkema-CNTs kritisch zu sehen sind, da die gemessenen Werte zum Teil deutlich unter den Herstellerangaben liegen. Dies hat die im Vergleich zu den beiden anderen Nanoröhrchenarten schlechtesten dispergierrelevanten Eigenschaften zur Folge und deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen.

Aus diesem Experiment lassen sich mehrere Erkenntnisse ziehen. Zum Einen hat sich gezeigt, dass Viskositätssweeps Hinweise auf eine geringe Dispersionsgüte und schlechte Scherbeständigkeit geben können, was vor allem für die Untersuchung von z. B. gelagerten Proben von Interesse sein kann. Zum Anderen zeigt sich, dass einzig die Dispergierung mittels Walzen für alle untersuchten CNT-Typen reproduzierbare Ergebnisse liefert. Mischmethoden, welche einen geringeren Krafteintrag haben, sind zwar bedingt geeignet, jedoch hängt ihre Verwendbarkeit stark von den Partikeleigenschaften wie der Fülldichte oder dem Aspektverhältnis ab.

### 6.5.7 Einfluss der Lagerungstemperatur

Die Agglomeration der Füllpartikel ist stark temperatur- und zeitabhängig. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Viskositätserniedrigung und begünstigt Agglomeration und Sedimentation. Im Umkehrschluss kann folglich eine Viskositäts-erhöhung wesentlich zur Stabilität und Lagerfähigkeit eines partikelgefüllten Systems beitragen. Diesem Ansatz folgend soll der Einfluss der Lagerung bei geringen Temperaturen mit anschließendem Erwärmen untersucht werden.

Eine gewalzte 0,5 wt.-% haltige NC7000/LY556 Suspension wurde hierfür auf  $-18\text{ °C}$  herunter gekühlt und drei Monate bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend erfolgte das Auftauen für 24 Stunden und die Untersuchung bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse des Viskositätssweep sind in Abbildung 6.43a dargestellt.



**Abbildung 6.43:** 0,5 wt.-% gewalzte NC7000/LY 556 gemessen bei Raumtemperatur vor und nach dem dreimonatigen Einfrieren nach 12 h Auftauzeit (a). Lichtmikroskopische Aufnahme einer aufgetauten Reinharzprobe (b).

Wie die rheologischen Messung zeigt, findet bei den gelagerten Proben eine deutliche Erhöhung der Viskositätswerte auch nach dem Auftauen statt. Form und Verlauf der Messkurve ändern sich jedoch nicht. Käme es durch die Lagerung zu einer Verschlechterung der Dispersionsgüte, so würde sich dies in einer Verschiebung des Maximums aus dem ersten Scherdurchlauf bemerkbar machen (vgl. Abb. 6.37). Der erhöhte Fließwiderstand ist auf eine Kristallisierung der Matrix zurückzuführen, wie durch die lichtmikroskopische Analyse einer identisch gelagerten Reinharzprobe festgestellt werden konnte (Abb. 6.43b). Trotz der langen Akklimatisierungszeit gelangt die Probe

nicht vollständig in den komplett flüssigen Zustand zurück. Verbleibende Restkristalle im Harz können durch eine weitere Erwärmung eliminiert werden. Diese Behandlung beinhaltet jedoch das Risiko der Partikelagglomeration.

Positiv ist anzumerken, dass bei der verhältnismäßig langen Lagerungszeit keine messbare Sedimentation oder generelle Verschlechterung der Dispersionsgüte feststellbar war. Je höher der Anteil der Füllpartikel in der Matrix ist, desto geringer wird der Einfluss ebendieser. Folglich dürfte sich die hier beschriebene Lagerung vor allem für hochgefüllte Systeme wie z. B. Masterbatches eignen, da der Harzeinfluss dort verhältnismäßig gering ist.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, durch kombinierte *in-situ* rheo-optisch-elektrische Messungen ein umfassendes Bild des Scher- und Agglomerationsverhaltens von Kohlenstoffnanoröhrchen in einer niedrigviskosen Epoxidmatrix zu erhalten. Der verwendete Messaufbau ist in seiner Konstruktion und durch die Vielzahl der variierbaren Parameter bisher einzigartig. Die Suspensionseigenschaften wurden mit besonderem Fokus auf folgende Einflussfaktoren näher untersucht:

- Temperatur, sowohl unter Scherung als auch im ruhenden System
- Konzentration der Füllpartikel, daraus folgend Einfluss der interpartikulären Distanz
- Einfluss hoher Schergeschwindigkeiten, sowohl als Vorbehandlung als auf ein bereits gebildetes Partikelnetzwerk
- Dispersionsmethode und somit unterschiedliche Krafeinträge durch Walzen, Ultraschall oder mechanisches Rühren
- Rohmaterial: Evaluierung der Relevanz von Aspektverhältnis, Partikeldichte und Primäragglomeratsgröße
- Lagerbedingungen wie Zeiteinfluss, mögliche Sedimentation und Möglichkeiten zur Stabilisation

Die Variation der Messtemperatur zeigte, dass bei niedrigen Temperaturen und Scherung mit moderaten Geschwindigkeiten eine geringe Partikelagglomeration einsetzt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde dabei nicht messbar beeinflusst. Die wirkenden Scherkräfte innerhalb des Systems waren bedingt durch die hohen Matrixviskosität zu hoch, um eine effektive Agglomeration zuzulassen. Erhöhte man die Temperatur bei gleichzeitiger Scherung, war eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen möglich. Optisch konnte eine starke Agglomeration der Füllpartikel nachgewiesen werden. Durch die verringerte Matrixviskosität waren die herrschenden Scherkräfte geringer, was wiederum die Netzwerkbildung begünstigte. Der Einfluss der Temperatur war sowohl im Scherratenstufentest unter konstanten Scherbedingungen wie auch im Schersweep messbar. Temperaturabhängige Stufentests mit konstanten Schergeschwindigkeiten weisen auf die Existenz eines „initialen Schereffekts“ hin: Die Suspension erfährt durch die Scherung bei ausreichenden Temperaturen eine dauerhafte physikalische Veränderung, welche sich im Rahmen der Kolloidchemie erklären lässt. Diese Veränderung äußerte sich in einer deutlich erhöhten elektrischen Leitfähigkeit bedingt

---

durch ein verändertes Agglomerationsverhalten. Die Veränderung des Agglomerationsverhaltens konnte sowohl rheologisch wie auch optisch nachgewiesen werden. Der Effekt war im verwendeten Scherratenbereich irreversibel und trat bei Überschreitung einer kritischen Scherrate auf, welche sich für ein definiertes System experimentell bestimmen ließ. Um allgemeingültige Aussagen treffen zu können und eine Übertragbarkeit auf andere Systeme zu ermöglichen, sind genaue Untersuchungen der relevanten Parameter notwendig. Auch ergänzende theoretische Simulationen sind hierzu denkbar.

Das Ruhenlassen einer ungescherten Probe bei entsprechenden Temperaturen bewirkte nur eine geringfügige Agglomeration der Partikel auf Grund brownischer Bewegungen und somit nur eine unwesentliche Steigerung der Leitfähigkeit. Wurde der Relaxation jedoch eine Scherbehandlung vorangestellt, so folgte auf die scherinduzierte Agglomeration eine Phase mit ausgeprägter Sekundäragglomeration. In diesem Fall wurde die elektrische Leitfähigkeit deutlich gesteigert. Die Zunahme konnte durch optische *in-situ* Aufnahmen mit dem Vergrößern und Zusammenwachsen von bereits gebildeten Agglomeraten korreliert werden.

Für die elektrische Leitfähigkeit war es bei ausreichenden Temperaturen und nach der Verwendung einer Vorscherung irrelevant, ob bei Verwendung einer bestimmten Schergeschwindigkeit zuvor ein agglomerierter oder dispergierter Zustand herrschte. Unter konstanter Scherung stellte sich unabhängig vom Ausgangszustand der Dispersion ein Sättigungswert ein. Nach Erreichen dieses Plateauwertes wiesen die Proben zudem eine identische Morphologie auf, Rückschlüsse auf den ursprünglichen Zustand konnten nicht mehr gezogen werden. Es zeigte sich nach genauerer Betrachtung der Agglomerationsdynamik, dass der Abbau von Strukturen generell schneller von Statten geht als dessen Aufbau. Während des sekundären Agglomerationsprozesses durch Relaxation wuchsen die Strukturen weiter an. Wirkte nun eine Scherbelastung auf das System, so wurde das Netzwerk proportional zur Scherbelastung deformiert. In Folge dessen brauchte ein auf Grund hoher Scherung stark deformiertes System im anschließenden Heilungsprozess mehr Zeit zu Wiederherstellung. Als besonders interessanter Punkt konnte in diesem Zusammenhang beobachtet werden, dass die elektrische Leitfähigkeit von Proben, welche einer unterschiedlich hohen Deformation ausgesetzt wurden, nach einiger Zeit der Relaxation erneut einen identischen Leitfähigkeitswert anstrebte. Optische Messungen zeigten für die einzelnen Proben allerdings stark unterschiedliche Strukturen, was auf die Bildung einer Überstruktur schließen ließ.

Als Folge der hier gewonnen Erkenntnisse müssen die starken Leitfähigkeitserhöhungen in Kompositen auf Grund vorangegangener Temperatur-Scher-Behandlung neu interpretiert werden. Die bisherigen, auf Grundlage der dynamischen Perkolations- theorie

geäußerten Vorstellungen gehen von einer Agglomeration während der Scherung aus, die auch im Komposit fortbesteht und wächst. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten jedoch, dass die für die Vorscherung verwendeten Schergeschwindigkeiten zu hoch für eine scherinduzierte Agglomeration sind. Das später beobachtete Netzwerk bildet sich primär also nicht während der Scherung, sondern die Scherung überhalb der kritischen Scherrate dient als Initiator für die Sekundäragglomeration während des Aushärtungsvorganges. Bis zum Erreichen der Gelzeit bleibt dem System Zeit zur Netzwerkbildung. Die Stimmigkeit dieser Erklärung zeigte sich an Proben, welche lokal begrenzte Scherung erfuhren und nur in diesem Bereich einer Strukturveränderung unterlagen, während das restliche Material unbeeinflusst blieb.

Konzentrationsabhängige Messungen zeigten eine sinkende Sensibilität der gebildeten Agglomerate auf die angelegte Scherung bei steigendem Partikelgehalt. Ab einer Grenzkonzentration der Partikel kommt es, wie schon bei den Temperaturmessungen beobachtet, zu einem Sättigungsverhalten. Ab diesem Punkt erzielte eine weitere Erhöhung der Konzentration keine nennenswerte Leitfähigkeitssteigerung mehr. Die Zeit, welche das System bei einer fixen Scherrate brauchte, um einen konstanten Leitfähigkeitswert zu erreichen, wurde direkt durch die Konzentration beeinflusst. Sie war umso kürzer, je höher der Partikelgehalt und somit die interpartikuläre Distanz ist. Dies ist besonders für die Kompositherstellung von Bedeutung, da hier die Gelzeit des Polymers das Zeitfenster der Netzwerkbildung vorgibt. Rheologisch betrachtet führte die Erhöhung der Partikelkonzentration zu einer Viskositätszunahme. Das rheologische Verhalten, was bei sehr geringen Füllgraden durch die newtonsche Matrix dominiert wird, zeigt lineares Verhalten unabhängig von der aktuellen Scherrate. Bei weiterer Erhöhung der Partikelkonzentration wird jedoch scherverdünnendes Verhalten gemessen.

Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich nicht beliebig steigern. Sowohl bei der Verwendung niedriger Scherraten als auch bei der Erhöhung der Füllpartikelkonzentration kommt es zu einem Sättigungsverhalten. An dieser Stelle fallen intrinsische Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffnanoröhrchen ins Gewicht. Eine zusätzliche Möglichkeit, die maximal erreichbare Leitfähigkeit bei Beibehaltung der Füllpartikelart zu steigern, besteht in der Möglichkeit, ein externes elektrisches Feld anzulegen. Durch das verwendete Wechselfeld entstanden gleichmäßige, kettenähnliche Strukturen zwischen den Elektroden, was eine starke Anisotropie verursachte. Bemerkenswert ist, dass bei Verwendung eines elektrischen Feldes sowie einer Vorscherung die elektrische Leitfähigkeit innerhalb von nur wenigen Minuten um knapp vier Größenordnungen gesteigert werden konnte, die Struktur jedoch vergleichsweise feindispersiert verblieb. Somit ist es möglich, die

---

elektrischen Eigenschaften richtungsabhängig zu optimieren ohne Verluste der mechanischen Eigenschaften auf Grund starker Agglomeration zu riskieren.

Optisch zeigte sich bei der Verengung des Messspaltes ein interessantes Verhalten. Es bildeten sich faserartige, längliche Agglomerate orthogonal zur Scherrichtung. Diese zylindrische Agglomerate ließen sich durch Scherung in die andere Ebenenrichtung in kugelförmige Gebilde umformen und durch hohe Scherkräfte wieder aufdispergieren. Solche gezielt herbeigeführten Strukturen können u.a. für die Herstellung von leitfähigen Klebeverbindungen von Interesse sein.

Anhand von schnell durchführbaren Scherraten-Sweeps ließen sich sowohl die Einflüsse der Produktionsmethode auf die Dispersionsgüte als auch die Lagerstabilität von Suspensionen untersuchen. Hier zeigte sich, dass unzureichend dispergierte Proben mit optisch nachgewiesenen Restprimärpartikeln nicht lagerstabil sind, was sich im Verlust der Leitfähigkeit und in auffälligem rheologischen Verhalten äußerte. Im Vergleich mit anderen Dispergiermethoden führte das Mischen im Dreirollenwalzwerk zu den besten Ergebnissen.

In diesem Zusammenhang wurde auch gezeigt, dass die Anwendbarkeit einer spezifischen Mischmethode direkt von den Eigenschaften des zu dispergierenden Rohproduktes abhängt. Bei konstanter eingebrachter Kraft wurde eine unterschiedliche Dispergierbarkeit der in Pulverform vorliegenden CNTs nachgewiesen. Die Füllichte der Partikel hat eine deutlich stärkere Bedeutung für die Dispergierbarkeit als das Aspektverhältniss.

Vor allem für hochgefüllte Systeme wie Masterbatches ist das Lagern der Suspension bei niedrigen Temperaturen empfehlenswert. Sedimentation und Re-Agglomeration konnten so erfolgreich unterbunden werden. Ein hoher Partikelgehalt ist in diesem Fall zwingend notwendig, da eine verbleibende Restkristallisation des Harzes in niedriggefüllten Systemen die rheologischen Eigenschaften zu stark beeinträchtigt. Für niedriggefüllte Systeme muss nach wie vor nach einer alternativen Methode gesucht werden.

Scherraten-Sweeps eignen sich mit geringen Einschränkungen gut als Charakterisierungsmethode der Dispersionsgüte. Sie sind schnell und einfach durchzuführen und setzen lediglich eine Referenzprobe mit als ausreichend gut definierter Dispersionsgüte zum Vergleich voraus.

Die Ergebnisse dieser Arbeit eröffnen weitere Forschungsmöglichkeiten im Bereich der nanopartikelgefüllten Suspensionen sowie der Nanokomposite. Im Bereich der Suspensionen muss vor allem der Einfluss des Rohmaterials auf Dispersionsgüte näher untersucht werden, um eine Systematik ableiten zu können. Die Herausforderungen liegen hier-

bei bereits in der genauen Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhrchen und ihres Herstellungsprozesses sowie dessen Parameter, welche bei kommerziellen CNTs schwer in Erfahrung zu bringen sind. Die Eigenproduktion der CNTs ist in diesem Zusammenhang so gut wie unvermeidbar und setzt das Vorhandensein von Wissen und eine entsprechende Laborausstattung voraus. In diesem Zusammenhang ist auch interessant, in wie weit die Partikeleigenschaften wie Länge, Durchmesser oder Reinheitsgrad den Initial-Scher-Effekt beeinflussen. Letzterer bietet eine Fülle von weiteren Ansatzpunkten. So ist zur genaueren Bestimmung der Scherratenabhängigkeit u.a. die Berücksichtigung der Dispersionsgüte nötig. Diese kann zum Beispiel durch Hinzugabe von Dispergier- oder Agglomerationsadditiven gesteuert werden.

Bei der Übertragung auf Kompositsysteme bestimmt die chemische Natur des gewählten Härterers ganz entscheidend die späteren Compositeigenschaften. Die Auswirkungen unterschiedlicher Härtertypen auf die Fließ- und Agglomerationseigenschaften der Füllpartikel wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Grund instrumenteller Beschränkungen nicht untersucht. Es steht jedoch außer Frage, dass durch den Härter auch Einfluss auf die Netzwerk- und Partikelbildung genommen wird, nicht zuletzt da durch die Härterhinzugabe zunächst eine Viskositätserniedrigung erzeugt wird. Ob dieser Einfluss positiv oder negativ ist und in welchem Maß er ins Gewicht fällt, bedarf genauer Untersuchungen. Ebenso sind die Vorgänge während der Aushärtung bisher so gut wie nicht untersucht. Dies in Kombination mit den Ergebnissen der Relaxationsexperimente dieser Arbeit wird einen wesentlichen Schritt für das Verständnis der Netzbildungsprozesse leisten.

Des Weiteren bedarf es weiterer Experimente im Bereich der Eigenschaftsoptimierung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige interessante Ansätze gezeigt, wie die elektrische Leitfähigkeit einer Suspension bei konstantem Partikelgehalt variiert und maximiert werden konnte. Das Erhalten der erzeugten Strukturen während des Aushärtevorganges ist hierbei das wichtigste Ziel. Vor allem die Gelzeit des Matrixsystems ist dabei eine wichtige Größe. Ein Anwendungsbereich für solche bewusste modifizierte Partikelstrukturen ist unter anderem die Verwendung als elektrisch leitfähige Kleber. Ob ein industrieller Einsatz möglich ist, hängt dann wiederum von der erfolgreichen Übertragung vom Labormaßstab hin zur industriellen Serienproduktion ab. Auch wurden bereits Versuche unternommen, kohlenfaserverstärkte Kunststoffe mit partikelgefüllten Matrixsystemen herzustellen. Ein besseres Verständnis der Flieseigenschaften ebendieser Systeme trägt dazu bei, während der Produktion und Prozeßion auftretende Probleme zu verstehen

---

und zu verhindern. Bei diesen Materialien ist es wichtig, eine Agglomeration der Partikel zu verhindern, damit es nicht zu Filtereffekten kommt.

Generell wird davon ausgegangen, dass durch die Vielzahl der interessanten Anwendungsgebiete und durch die Komplexität der auftretenden Effekte eine weitere Forschung auf diesem Gebiet sinnvoll und erstrebenswert ist.

# Literatur

- [1] O. Breuer and U. Sundararaj. Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25(6):630–645, 2004.
- [2] Y. X. Zhou, P. X. Wu, Z. Y. Cheng, J. Ingram, and S. Jeelani. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube. *express polymer letters*, 2(1):40–48, 2007.
- [3] M. Weisenberger, R. Andrews, and T. Rantell. Carbon nanotube polymer composites: Recent developments in mechanical properties. pages 585–598. Springer New York, 2007.
- [4] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44(19):5893–5899, 2003.
- [5] T. Kataoka, T. Kitano, M. Sasahara, and K. Nishijima. Viscosity of particle filled polymer melts. *Rheologica Acta*, 17(2):149–155, 1978.
- [6] Y. S. Song and J. R. Youn. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*, 43(7):1378–1385, 2005.
- [7] C. Leer, O. S. Carneiro, J. A. Covas, J. M. Maia, F. W. J. van Hattum, C. A. Bernardo, L. P. Biro, Z. E. Horvath, and I. Kiricsi. Dispersion of carbon nanotubes in polycarbonate and its effect on the composite properties. *Materials Science Forum*, 514-516:1125–1130, 2006.
- [8] S. Bal. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 66(9):752–756, 2007.
- [9] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, 297(5582):787–792, 2002.
- [10] J. Z. Kovacs. *Study of the network formation of carbon nanotubes in epoxy matrices for electrical conductivity improvement*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2009.
- [11] T. Skipa, D. Lellinger, M. Saphiannikova, and I. Alig. Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts. *physica status solidi (b)*, 246(11-12):2453–2456, 2009.
- [12] T. Skipa, D. Lellinger, W. Böhm, M. Saphiannikova, and I. Alig. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up and destruction of agglomerates. *Polymer*, 51(1):201–210, 2010.
- [13] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle. Formation of percolating networks in multi-

- wall carbon-nanotube–epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 64(15):2309–2316, 2004.
- [14] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, and W. Bauhofer. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 67(5):922–928, 2007.
- [15] J. Z. Kovacs, R. E. Mandjarov, T. Blisnjuk, K. Prehn, M. Sussiek, J. Müller, K. Schulte, and W. Bauhofer. On the influence of nanotube properties, processing conditions and shear forces on the electrical conductivity of carbon nanotube epoxy composites. *Nanotechnology*, 20(15):155703, 2009.
- [16] S. S. Rahatekar, K. K. K. Koziol, S. A. Butler, J. A. Elliott, M. S. P. Shaffer, M. R. Mackley, and A. H. Windle. Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes. *Journal of Rheology*, 50(5):599–610, 2006.
- [17] A. W. K. Ma, M. R. Mackley, and S. S. Rahatekar. Experimental observation on the flow-induced assembly of carbon nanotube suspensions to form helical bands. *Rheologica Acta*, 46(7):979–987, 2007.
- [18] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32:335–349, 1976.
- [19] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [20] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391:59–62, 1998.
- [21] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Y. Cho, and Y. Ando. Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3):2543–2546, 1999.
- [22] M. Knupfler. Electronic properties of carbon nanostructures. *Surface Science Reports*, 42(1-74), 2001.
- [23] S. D. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, and P. J. Burke. Electrical properties of 0.4 cm long single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(10):2003–2007, 2004.
- [24] Z. L. Wang, R. P. Gao, P. Poncharal, W. A. de Heer, Z. R. Dai, and Z. W. Pan. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires. *Materials Science and Engineering C*, 16(1-2):3–10, 2001.
- [25] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*,

- 334(1-2):173–178, 2002.
- [26] M. F. Yu. Fundamental mechanical properties of carbon nanotubes: Current understanding and the related experimental studies. *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme*, 126(3):271–278, 2004.
- [27] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61:1899–1912, 2001.
- [28] Y. Breton, G. Desarmot, J. P. Salvetat, S. Delpoux, C. Sinturel, F. Beguin, and S. Bonnamy. Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. *Carbon*, 42(5-6):1027–1030, 2004.
- [29] S. Bal and S. Samal. Carbon nanotube reinforced polymer composites: a state of the art. 30(4):379–386, 2007.
- [30] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35(3):357–401, 2010.
- [31] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, and M. Kumar. Growing carbon nanotubes. *Materials Today*, 7(10):22–29, 2004.
- [32] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243(1-2):49–54, 1995.
- [33] C. Singh, M. Shaffer, I. Kinloch, and A. Windle. Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method. *Physica B-Condensed Matter*, 323(1-4):339–340, 2002.
- [34] M. Kumar and Y. Ando. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6):3739–3758, 2010.
- [35] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Rudolf, M. Voetz, and A. Wolf. Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B*, 244(11):3939–3943, 2007.
- [36] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, and J. Chen. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chemical Physics Letters*, 303(5-6):467–474, 1999.
- [37] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor

- deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(10):5308–5317, 2001.
- [38] K. Prehn, R. Adelung, M. Heinen, S. P. Nunes, and K. Schulte. Catalytically active CNT-polymer-membrane assemblies: From synthesis to application. *Journal of Membrane Science*, 321(1):123–130, 2008.
- [39] G. Zhou, W. Duan, and B. Gu. First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, 333(5):344–349, 2001.
- [40] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7):883–891, 1995.
- [41] T. W. Odom, J. H. Hafner, and C. M. Lieber. Scanning probe microscopy studies of carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics*, 80:173–210, 2001.
- [42] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, 46(3):1804–1811, 1992.
- [43] P. J. F. Harris. *Carbon nanotube science - synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press, New York, 2009.
- [44] R. Saito, M. Fujita, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18):2204, 1992.
- [45] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001.
- [46] J. P. Pascault and R. J. J. Williams. *Epoxy polymers - new materials and innovations*. Wiley, Weinheim, 2010.
- [47] B. Ellis. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Blackie Academic & professional, Glasgow, 1993.
- [48] S. H. Goodman. *Handbook of Thermoset Plastics*. Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [49] P. Tsotra, K. G. Gatos, O. Gryshchuk, and K. Friedrich. Hardener type as critical parameter for the electrical properties of epoxy resin/polyaniline blends. *Journal of Materials Science*, 40(3):569–574, 2005.
- [50] Nanocyl. NC7000 datasheet. 2009.
- [51] Arkema. Graphistrength C-100 datasheet. 2008.
- [52] Bayer. Baytubes C 150 P datasheet. 2010.

- [53] I. D. Rosca and S. V. Hoa. Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling. *Carbon*, 47:1958–1968, 2009.
- [54] Huntsman. LY 556 datasheet. 2004.
- [55] Hexion. EPON 828 datasheet. 2005.
- [56] S. T. Buschhorn, M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, K. Schulte, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, T. Villmow, B. Krause, A. Gördel, and P. Pötschke. Characterization of the state of dispersion of carbon nanotubes in polymer nanocomposites. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(6):767–781, 2011.
- [57] T. Gábor, D. Aranyi, K. Papp, F. H. Kármán, and E. Kálmán. Dispersibility of carbon nanotubes. *Materials Science Forum*, 537-538:161–168, 2007.
- [58] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North, and J. D. Sherwood. A review of the term agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91(10):2103–2109, 2002.
- [59] D. H. Everett. *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff, Darmstadt, 1992.
- [60] L. Hu, D. S. Hecht, and G. Gruner. Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano Letters*, 4(12):2513–2517, 2004.
- [61] E. K. Hobbie. Shear rheology of carbon nanotube suspensions. *Rheologica Acta*, 49(4):323–334, 2010.
- [62] R. J. Hunter. *Introduction to modern colloid science*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [63] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [64] M. Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der brownischen Molekularbewegung und der Suspension. *Annalen der Physik*, 326(14):756–780, 1906.
- [65] H. J. Mögel Brezesinski. *Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993.
- [66] E. J. W. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica URSS*, 14:633, 1941.
- [67] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.

- 
- [68] A. Mersmann, M. Kind, and J. Stichlmair. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*. Springer, Heidelberg, 2005.
- [69] R. Schüler. *Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1994.
- [70] M. V. Smoluchowski. Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung. *Annalen der Physik*, 353(24):1103–1112, 1916.
- [71] M. Smoluchowski. Drei Vorträge über Diffusion, brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. *Zeitschrift für Physik*, 17:557–585, 1916.
- [72] G. Wiegner. Über Koagulation. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, 11(3):185–228, 1928.
- [73] R. G. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [74] G. R. Zeichner and W. R. Schowalter. Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields. *AIChE Journal*, 23(3):243–254, 1977.
- [75] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [76] M. K. Schwarz. *Elektrisch leitfähige Füllstoffnetzwerke in Duroplasten auf der Basis von Kohlenstoff-Nanopartikeln, -Nanofasern und -Nanotubes*. Culliver Verlag, Göttingen, 2006.
- [77] C. Zhang, P. Wang, C. Ma, G. Wu, and M. Sumita. Temperature and time dependence of conductive network formation: Dynamic percolation and percolation time. *Polymer*, 47(1):466–473, 2006.
- [78] H. Pang, C. Chen, Y. Zhang, P. Ren, D. Yan, and Z. Li. The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Carbon*, 49(6):1980–1988, 2011.
- [79] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, and P. Pötschke. Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy. *Polymer*, 49(16):3524–3532, 2008.
- [80] Z. H. Fan and S. G. Advani. Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions. *Journal of Rheology*, 51(4):585–604, 2007.
- [81] R. Kotsilkova, D. Fragiadakis, and P. Pissis. Reinforcement effect of carbon nanofillers in an epoxy resin system: Rheology, molecular dynamics, and mechanical

- studies. *Journal of Polymer Science Part B*, 43(5):522–533, 2005.
- [82] A. W. K. Ma, K. M. Yearsley, F. Chinesta, and M. R. Mackley. A review of the microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions. *J Nanoengineering and Nanosystems*, 222:71, 2009.
- [83] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau, and M. Ruether. Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. *European Polymer Journal*, 46(5):854–868, 2010.
- [84] Y. Huang and E. M. Terentjev. Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymers. *Springer Paris*, 1(2):63–74, 2008.
- [85] P. Pötschke, S. M. Dudkin, and I. Alig. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate — multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 44(17):5023–5030, 2003.
- [86] A. Chakraborty, T. Plyhm, M. Barbezat, A. Necola, and G. Terrasi. Carbon nanotube (CNT) epoxy nanocomposites: a systematic investigation of CNT dispersion. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12):6493–6506, 2011.
- [87] K. Xiao and L. Zhang. Effective separation and alignment of long entangled carbon nanotubes in epoxy. *Journal of Materials Science*, 40(24):6513–6516, 2005.
- [88] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 44(10):1898–1905, 2006.
- [89] A. W. K. Ma. The rheological modelling of carbon nanotube (cnt) suspensions in steady shear flows. *International Journal of Material Forming*, 1(2):83–88, 2008.
- [90] J. Zhu, S. Wei, A. Yadav, and Z. Guo. Rheological behaviors and electrical conductivity of epoxy resin nanocomposites suspended with in-situ stabilized carbon nanofibers. *Polymer*, 51(12):2643–2651, 2010.
- [91] D. J. Klingenberg and C. F. Zukoski. Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions. *Langmuir*, 6(1):15–24, 1990.
- [92] D. J. Klingenberg, C. F. Zukoski, and J. C. Hill. Kinetics of structure formation in electrorheological suspensions. *Journal of Applied Physics*, 73:4644–4648, 1993.
- [93] C. F. Schmid and D. J. Klingenberg. Mechanical flocculation in flowing fiber suspensions. *Physical Review Letters*, 84(2):290–293, 2000.
- [94] C. F. Schmid, L. H. Switzer, and D. J. Klingenberg. Simulation of fiber flocculation: Effects of fiber properties and interfiber friction. *Journal of Rheology*, 44(4):781–

- 809, 2000.
- [95] L. H. Switzer and D. J. Klingenberg. Rheology of sheared flexible fiber suspensions via fiber-level simulations. *Journal of Rheology*, 47(3):759–778, 2003.
- [96] L. H. Switzer and D. J. Klingenberg. Flocculation in simulations of sheared fiber suspensions. *International Journal of Multiphase Flow*, 30(1):67–87, 2004.
- [97] F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J. Y. Cavaille, and C. Gauthier. Carbon nanotube-filled polymer composites. numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks. *Acta Materialia*, 54(11):2923–2931, 2006.
- [98] A. W. K. Ma, M. R. Mackley, F. Chinesta, and A. Ammar. Rheological modeling of carbon nanotube aggregate suspensions. *Journal of Rheology*, 52(6):1311, 2008.
- [99] A. E. Eken, E. J. Tozzi, D. J. Klingenberg, and W. Bauhofer. A simulation study on the effects of shear flow on the microstructure and electrical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Polymer*, 52(22):5178–5185, 2011.
- [100] A. E. Eken, E. J. Tozzi, D. J. Klingenberg, and W. Bauhofer. A simulation study on the combined effects of nanotube shape and shear flow on the electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 109(8), 2011.
- [101] W. Z. Cai, S. T. Tu, and J. M. Gong. A physically based percolation model of the effective electrical conductivity of particle filled composites. *Journal of Composite Materials*, 40(23):2131–2142, 2006.
- [102] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 45(26):8863–8870, 2004.
- [103] S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold, I. Alig, S. M. Dudkin, and D. Lellinger. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49(4):974–984, 2008.
- [104] H. Ha, K. Ha, and S. C. Kim. An empirical equation for electrical resistivity of thermoplastic polymer/multi-walled carbon nanotube composites. *Carbon*, 48(7):1939–1944, 2010.
- [105] P. J. Flory. Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10(1):51–61, 1942.
- [106] W. H. Stockmayer. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 11(2):45–55, 1943.

- [107] D. Stauffer. *Perkolationstheorie - eine Einführung*. VCH, Weinheim, 1995.
- [108] A. K. Kota, B. H. Cipriano, M. K. Duesterberg, A. L. Gershon, D. Powell, S. R. Raghavan, and H. A. Bruck. Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromolecules*, 40:7400–7406, 2007.
- [109] S. Abbasi, P. J. Carreau, A. Derdouri, and M. Moan. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate. *Rheol Acta*, 48:943, 2009.
- [110] J. Sumfleth, S. T. Buschhorn, and K. Schulte. Comparison of rheological and electrical percolation phenomena in carbon black and carbon nanotube filled epoxy polymers. *Journal of Materials Science*, 46(3):659–669, 2011.
- [111] S. Kirkpatrick. Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45(4):574–588, 1973.
- [112] B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics*, 92(7):4024–4030, 2002.
- [113] M. Sahimi. *Application of percolation theory*. Taylor and Francis, Bristol, 1994.
- [114] C. Y. Li, E. T. Thostenson, and T. W. Chou. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 91(22):223114, 2007.
- [115] I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, and O. Millo. Percolation and tunneling in composite materials. *International Journal of Modern Physics B*, 18(15):2091–2121, 2004.
- [116] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnham. Electrical resistivity of composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2187–2203, 1990.
- [117] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7):636–664, 1935.
- [118] J. Fournier, G. Boiteux, G. Seytre, and G. Marichy. Percolation network of polypyrrole in conducting polymer composites. *Synthetic Metals*, 84(1-3):839–840, 1997.
- [119] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, and T. Villmow. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer*, 53(1):4–28, 2012.

- 
- [120] M. Sumita, H. Abe, H. Kayaki, and K. Miyasaka. Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 25(1-2):171–184, 1986.
- [121] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, and H. Nakagawa. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin*, 25(2):265–271, 1991.
- [122] R. Schüler, J. Petermann, K. Schulte, and H. P. Wentzel. Percolation in carbon black filled epoxy resin. *Macromolecular Symposia*, 104(1):261–268, 1996.
- [123] R. Schüler, J. Petermann, K. Schulte, and H. P. Wentzel. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(13):1741–1746, 1997.
- [124] I. Alig, T. Skipa, M. Engel, D. Lellinger, S. Pegel, and P. Potschke. Electrical conductivity recovery in carbon nanotube polymer composites after transient shear. *Physica Status Solidi B*, 244(11):4223–4226, 2007.
- [125] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, M. Bierdel, and H. Meyer. Dynamic percolation of carbon nanotube agglomerates in a polymer matrix: comparison of different model approaches. *physica status solidi (b)*, 245(10):2264–2267, 2008.
- [126] G. Heinrich, F. R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, B. Lauke, V Härtel, M. Tschimmel, and M. Klüppel. Structural kinetics in filled elastomers and PE/LDH composites. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58:163–167, 2005.
- [127] S. B. Kharchenko, J. F. Douglas, J. Obrzut, E. A. Grulke, and K. B. Migler. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nature Materials*, 3(8):564–568, 2004.
- [128] J. Obrzut, J. F. Douglas, S. B. Kharchenko, and K. B. Migler. Shear-induced conductor-insulator transition in melt-mixed polypropylene-carbon nanotube dispersions. *Physical Review B*, 76(19), 2007.
- [129] L. Moreira, R. Fulchiron, G. Seytre, P. Dubois, and P. Cassagnau. Aggregation of carbon nanotubes in semidilute suspension. *Macromolecules*, 43:1467–1472, 2010.
- [130] I. Alig, D. Lellinger, M. Engel, T. Skipa, and P. Pötschke. Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments. *Polymer*, 49(7):1902–1909, 2008.
- [131] S. Abbasi, P. J. Carreau, and A. Derdouri. Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties. *Polymer*, 51(4):922–935, 2010.

- [132] M. K. Seo and S. J. Park. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chemical Physics Letters*, 395(1-3):44–48, 2004.
- [133] S. C. Tjong, G. D. Liang, and S. P. Bao. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. *Scripta Materialia*, 57(6):461–464, 2007.
- [134] V. Antonucci, G. Faiella, M. Giordano, L. Nicolais, and G. Pepe. Electrical properties of single walled carbon nanotube reinforced polystyrene composites. *Macromolecular Symposia*, 247:172–181, 2007.
- [135] M. N. Tchoul, W. T. Ford, M. L. P. Ha, I. Chavez-Sumarriva, B. P. Grady, G. L. Lolli, D. E. Resasco, and S. Arepalli. Composites of single-walled carbon nanotubes and polystyrene: Preparation and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 20(9):3120–3126, 2008.
- [136] C. McClory, P. Pötschke, and T. McNally. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(1):59–69, 2011.
- [137] C. Park and R. E. Robertson. Alignment of particles by an electric field. *Materials Science and Engineering A*, 257(2):295–311, 1998.
- [138] X. Q. Chen, T. Saito, X. Q. Chen, and T. Saito. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Applied Physics Letters*, 78(23):3714–3716, 2001.
- [139] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [140] K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama. Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(7):917–918, 1996.
- [141] K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis. *Journal of Physics D*, 31:L34–L36, 1998.
- [142] T. Prasse, L. Flandin, K. Schulte, and W. Bauhofer. In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin. *Applied Physics Letters*, 72(22):2903–2905, 1998.
- [143] T. Prasse and W. Bauhofer. Elektrisch strukturierte inhomogene Leitfähigkeit in rußgefüllten Epoxidharzen. *Kunststoffe*, 2:74, 2002.
- [144] T. Prasse, J. Y. Cavaille, and W. Bauhofer. Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment. *Composites Science and Technology*, 63:1835–1841, 2003.

- 
- [145] M. K. Schwarz, W. Bauhofer, and K. Schulte. Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer*, 43:3079–3082, 2002.
- [146] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 46(3):877–886, 2005.
- [147] G. H. Kim and Y. M. Shkel. Polymeric composites tailored by electric field. *Journal of Materials Research*, 19:1164–1174, 2004.
- [148] X. Z. Yang, Y. F. Zhu, L. J. Ji, C. Zhang, and J. Liang. Influence of ac electric field on macroscopic network of carbon nanotubes in polystyrene. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28(8):1164–1168, 2007.
- [149] C. Zhang, J. Zhu, M. Ouyang, and C. Ma. Electric field controlled formation and dissociation of multiwalled carbon nanotube conductive pathways in a polymer melt. *Applied Physics Letters*, 94(11):111915–3, 2009.
- [150] W. M. Kulicke. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Hüting und Wepf, Heidelberg, 1986.
- [151] S. Lin-Gibson, J. A. Pathak, E. A. Grulke, H. Wang, and E. K. Hobbie. Erratum: Elastic flow instability in nanotube suspensions. *Physical Review Letters*, 92(23):2399–2401, 2004.
- [152] D. E. James. Boger fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 41:129–142, 2009.
- [153] E. K. Hobbie and D. J. Fry. Rheology of concentrated carbon nanotube suspensions. *Journal of Chemical Physics*, 126(12):124907(1–7), 2007.
- [154] E. S. G. Shaqfeh and G. H. Fredrickson. The hydrodynamic stress in a suspension of rods. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 2(1):7–24, 1990.
- [155] M. Rahnama, D. L. Koch, and E. S. G. Shaqfeh. The effect of hydrodynamic interactions on the orientation distribution in a fiber suspension subject to simple shear flow. *Physics of Fluids*, 7(3):487–506, 1995.
- [156] H. C. H. Rumpf. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(8):538–540, 1970.
- [157] J. M. Ottino, P. DeRoussel, S. Hansen, and D. V. Khakhar. *Mixing and dispersion of viscous liquids and powdered solids*. Advances in chemical engineering 25. Academic Press, 1999.
- [158] A. Scurati, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower. Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows. *Chemical Engineering Science*, 60(23):6564–6573,

- 2005.
- [159] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(1):1–41, 2003.
- [160] G. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli, and V. Vittoria. Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: Morphology and physical properties. *Journal of Polymer Science Part B*, 45(5):597–606, 2007.
- [161] N. Grossiord, P. J. J. Kivit, J. Loos, J. Meuldijk, A. V. Yrylyuk, P. van der Schoot, and C. E. Koning. On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Polymer*, 49(12):2866–2872, 2008.
- [162] E. Ivanov, R. Kotsilkova, E. Krusteva, E. Logakis, A. Kyritsis, P. Pissis, C. Silvestre, D. Duraccio, and M. Pezzuto. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(6):431–442, 2011.
- [163] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40(21):5967–5971, 1999.
- [164] B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nolte, and K. Schulte. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 66(16):3115–3125, 2006.
- [165] M. Kraume. *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [166] K. S. Suslick. *Encyclopedia of chemical technology*, volume 26. Wiley & Sons, New York, 1998.
- [167] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6):814–816, 1996.
- [168] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, and R. E. Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters*, 282:429–434, 1998.
- [169] S. Niyogi, M. A. Hamon, D. E. Perea, C. B. Kang, B. Zhao, S. K. Pal, A. E. Wyant, M. E. Itkis, and R. C. Haddon. Ultrasonic dispersions of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8799–8804,

- 2003.
- [170] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev. Tailoring the electrical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Advanced Functional Materials*, 20(23):4062–4068, 2010.
- [171] G. Faiella, P. Musto, G. Di Florio, A. Buosciolo, L. D’Orazio, V. Antonucci, and M. Giordano. Monitoring the dispersion process of SWNTs in aqueous solutions by UV-Vis and raman spectroscopies. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9:1–8, 2009.
- [172] A. Martone, C. Formicola, M. Giordano, and M. Zarrelli. Reinforcement efficiency of multi-walled carbon nanotube/epoxy nano composites. *Composites Science and Technology Special issue on Chiral Smart Honeycombs*, 70(7):1154–1160, 2010.
- [173] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, and K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64(15):2363–2371, 2004.
- [174] M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, B. Fiedler, F. H. Gojny, and K. Schulte. Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process. *Mechanics of Composite Materials*, 42(5):395–406, 2006.
- [175] R. Hollertz, S. Chatterjee, H. Gutmann, T. Geiger, and F. A. Nüesch. Improvement of toughness and electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes prepared by industrially relevant processes. *Nanotechnology*, 22(12):125702, 2011.
- [176] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - a comparative study. *Composites Science and Technology*, 65(15-16):2300–2313, 2005.
- [177] E. T. Thostenson and T. W. Chou. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 44(14):3022–3029, 2006.
- [178] L. Gehm. *Rheologie: praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Vincentz Verlag, Hannover, 1998.
- [179] J. Sumfleth. *Rheological and electrical characterisation of single- and multi-filler polymer nanocomposites*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2010.
- [180] D. Ende and K. M. Mangold. Impedanzspektroskopie. *Chemie in unserer Zeit*, 27(3):134–140, 1993.

- [181] J. Crawshaw and G. Meeten. Shear-induced changes of electrical conductivity in suspensions. *Rheologica Acta*, 46(2):183–193, 2006.
- [182] D. J. Dijkstra, M. Cirstea, and N. Nakamura. The orientational behavior of multiwall carbon nanotubes in polycarbonate in simple shear flow. *Rheol Acta*, 49:769–780, 2010.
- [183] W. Bauhofer, S. C. Schulz, A. E. Eken, T. Skipa, D. Lellinger, I. Alig, E. J. Tozzi, and D. Klingenberg. Shear-controlled electrical conductivity of carbon nanotubes networks suspended in low and high molecular weight liquids. *Polymer*, 51:5024–5027, 2010.
- [184] G. Faiella, S. C. Schulz, L. A. S. D. A. Prado, S. T. Buschhorn, M. Giordano, W. Bauhofer, and K. Schulte. Effects of curing agent and processing conditions on electrical and morphological properties of MWCNT/epoxy composites. *European Polymer Journal*, submitted.
- [185] C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. E. Wise, G. Sauti, P. T. Lillehei, and J. S. Harrison. Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electric field. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(12):1751–1762, 2006.
- [186] C. Ma, W. Zhang, Y. F. Zhu, L. J. Ji, R. P. Zhang, N. Koratkar, and J. Liang. Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field. *Carbon*, 46(4):706–710, 2008.
- [187] B. Wessling. Electrical conductivity in heterogeneous polymer systems: Further experimental evidence for a phase transition at the critical volume concentration. *Polymer Engineering and Science*, 31(16):1200–1206, 1991.
- [188] B. Wessling. Critical shear rate - the instability reason for the creation of dissipative structures in polymers. *Zeitschrift für Physikalische Chemie-International*, 191:119–135, 1995.
- [189] S. C. Schulz, J. Schlutter, and W. Bauhofer. Influence of initial high shearing on electrical and rheological properties and formation of percolating agglomerates for multiwall carbon nanotube/epoxy suspensions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(7):613–617, 2010.
- [190] J. Vermant and M. J. Solomon. Flow-induced structure in colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(4):R187–216, 2005.
- [191] A. W. K. Ma, M. R. Mackley, and F. Chinesta. The microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions. *International Journal of Material Forming*, 1(2):75–81, 2008.

- 
- [192] S. T. Buschhorn. Klebstoff mit anisotroper elektrischer Leitfähigkeit sowie Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung. *Patent*, PCT/EP2011/052862, 2011.
- [193] S. C. Schulz, J. Schlutter, S. T. Buschhorn, K. Schulte, and W. Bauhofer. Rheological properties and irreversible dispersion changes in carbon nanotube/epoxy systems. *Polymer Engineering & Science*, 52(4):849–855, 2011.
- [194] A. Allaoui and N. E. Bounia. Rheological and electrical transitions in carbon nanotube/epoxy suspensions. *Nanoscience*, 6(2):158–162, 2010.
- [195] Y. Y. Huang, S. V. Ahir, and E. M. Terentjev. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Physical Review B*, 73(12):125422–1–9, 2006.
- [196] P. Pötschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, 43(11):3247–3255, 2002.
- [197] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev. Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 4(1):275–295, 2012.
- [198] G. R. Kasaliwal, T. Villmow, S. Pegel, and P. Pötschke. Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersions in polymer melts. In *Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and applications*, pages 92–132. Woolhead, Oxford, 2001.

# Publikationen

## Rezensierte Veröffentlichungen

S. C. Schulz, J. Schlutter and W. Bauhofer, *Influence of Initial High Shearing on Electrical and Rheological Properties and Formation of Percolating Agglomerates for MWCNT/Epoxy Suspensions*, *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, 295 (7), 613-617.

W. Bauhofer, S. C. Schulz, A.E. Eken, T. Skipa, I. Alig, D. Lellinger, D. Klingenberg, E. Tozzi, *Shear-Controlled Electrical Conductivity Of Carbon Nanotubes Networks Suspended In Low And High Molecular Weight Liquids*, *Polymer* **2010**, 51, 5024-5027.

S. C. Schulz, W. Bauhofer, *Shear influenced Network Dynamics and Electrical Conductivity Recovery in Carbon Nanotube/Epoxy Suspensions*, *Polymer* **2010**, 51, 5500-5505.

S. C. Schulz, G. Faiella, S. T. Buschhorn, K. Schulte, M. Giordano and W. Bauhofer, *Determination of dispersion state of Carbon Nanotubes/Epoxy suspensions prepared by different mixing techniques*, *NRS Annual Transaction* **2011**, 19, 95-100.

S. C. Schulz, J. Schlutter, S. T. Buschhorn, W. Bauhofer and K. Schulte, *Rheological Properties and irreversible Dispersion Changes in Carbon Nanotube/Epoxy Systems*, *Polymer Engineering and Science* **2011**, 52 (4), 849-855.

S. C. Schulz, G. Faiella, S. T. Buschhorn, L. A. S. A. Prado, K. Schulte, M. Giordano and W. Bauhofer, *Combined electrical and rheological properties of shear induced multiwall carbon nanotubes agglomerates in epoxy suspensions*, *European Polymer Journal* **2011**, 47 (11), 2069-2077.

T. Yokozeki, S. C. Schulz, S. T. Buschhorn and K. Schulte, *Investigation of shear thinning behaviour and microstructures of MWCNT/epoxy and CNF/epoxy suspensions under steady shear conditions*, *European Polymer Journal* **2012**, 48 (6), 1042-1049.

Y. Zemen, S. C. Schulz, H. Trommler, S. T. Buschhorn, W. Bauhofer and K. Schulte, *Comparison of new conductive adhesives based on silver and carbon nanotubes for solar cells interconnection*, *Solar energy materials & solar cells* **2012**, (accepted, DOI: 10.1016/j.solmat.2012.10.020).

## Präsentationen und Poster

A. E. Eken, J. Kovacs, S. C. Schulz and W. Bauhofer, *Effects of shear forces on the conductive network formation in multiwalled carbon nanotube/epoxy composites*, SoR 81th annual meeting, Madison, USA (18-22.10.2009)

S. C. Schulz and W. Bauhofer, *Effects of Shear Forces on the Conductive Network Formation in Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Composites*, AERC 2010, Göteborg, Schweden (7-9.4.2010)

S. C. Schulz and W. Bauhofer, *Effects of Shear Forces on the Conductive Network Formation in Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Composites*, Nanotec 2010, Oxford, Groß Britannien (1-4.9.2010)

S. C. Schulz, G. Faiella, S.T. Buschhorn, W. Bauhofer, M. Giordano and K. Schulte, *Determination of dispersion state of Carbon Nanotubes/Epoxy suspensions prepared by different mixing techniques*, NRC 2011, Helsinki, Finnland (7-9.6.2011)

S. C. Schulz, L. A. S. A. Prado, S. T. Buschhorn, G. Faiella, W. Bauhofer, M. Giordano and K. Schulte, *On the influence of multiwall carbon nanotube type on the electrical percolation threshold of epoxy nanocomposites*, NT11, Cambridge, Groß Britannien (11-16.7.2011)

L. A. S. A. Prado, S. T. Buschhorn, S. C. Schulz, G. Faiella, W. Bauhofer, M. Giordano and K. Schulte, *On the effect of non-covalent interactions over the dispersion state of carbon nanotubes in epoxy resins: From suspensions to cured epoxy/CNT nanocomposites*, Eurofillers 2011, Dresden, Deutschland (21-25.8.2011)

S. C. Schulz, S. T. Buschhorn, G. Faiella, L. A. S. A. Prado, W. Bauhofer, M. Giordano and K. Schulte, *Combined electrical and rheological properties of shear induced multiwall carbon nanotubes agglomerates in epoxy suspensions*, Eurofillers 2011, Dresden, Deutschland (21-25.8.2011)

Y. Zemen, S. C. Schulz, H. Trommler, S. T. Buschhorn, W. Bauhofer and K. Schulte, *Conductive adhesive based on carbon nanotubes for solar cells interconnection*, IEEE 38th 2012, Austin, USA (3-8.6.2012)

G. Faiella, S. C. Schulz, L. A. S. A. Prado, S. T. Buschhorn, W. Bauhofer, M. Giordano and K. Schulte, *On the effect of non-covalent interactions over the dispersion state of carbon nanotubes in epoxy resins: from suspensions to cured epoxy/CNT nanocomposites*, ECCM 15, Venedig, Italien (24-28.6.2012)

## Betreute Abschlussarbeiten

J. Schlutter, *Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von MWCNT/Epoxy-Systemen in Abhängigkeit von Temperatur und Füllgrad*, Bachelorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2010**.

J. M. Schmiedel, *Bestimmung der elektrischen und rheologischen Eigenschaften von Graphen-Epoxyd Kompositen*, Bachelorarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg, **2011**.

H. P. F. Trommler, *Innovative Verbindungstechnologien für die Verschaltung von c-Si Solarzellen - Elektrisch leitfähige Klebstoffe als Ersatz für Lötverbindungen*, Diplomarbeit, Technische Universität Hamburg-Harburg/Solon, **2011**.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Frühjahr 2009 bis Sommer 2012 während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Optische und Elektronische Materialien der Technischen Universität Hamburg-Harburg. In dieser Zeit wurde die Leitfähigkeit des Materials und die Leitfähigkeit des Doktoranden genauer untersucht und es ergaben sich viele nette Kontakte, Gespräche und Kooperationen, weshalb ich an dieser Stelle einigen Personen besonders danken möchte:

... Herrn Prof. Bauhofer für die engagierte Betreuung meiner Arbeit, angenehme Arbeitsatmosphäre, stete Diskussionsbereitschaft, die Ermöglichung diverser Konferenzteilnahmen ebenso wie für die Gewährung einer sehr großen wissenschaftlichen Arbeitsfreiheit.

... Herrn Prof. Schulte vom Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe für die Übernahme des Zweitgutachtens, die sehr freundliche Integration in seinen Arbeitskreis und die daraus entstandenen netten Kontakte, engagierte Hilfe bei Rheometerproblemen und vor allem die regelmäßige Möglichkeit zur Diskussion meiner Ergebnisse sowohl in der TU als auch in Samoëns.

... meinen Kollegen beider Institute für die schönen drei Jahre in Hamburg. Dabei besonders

- Thea Schnoor für viele nette Gespräche mit und ohne Kaffee, tolle SEM-Aufnahmen, die ich selbst nie so hinbekommen hätte, kreative Geschenke und Gesellschaft auf der sonnigen Hüttenterrasse oder am Strand.
- Alejandra de la Vega sowie Hans Wittich dafür, dass ich nicht als Letzte den Berg runter musste und vor allem stets heil unten ankam.
- Ali Eken für das Auffinden jeglicher Publikation in den Untiefen des Internets.
- Gabriella Faiella, Samuel Buschhorn und Luis Prado für die erfolgreiche Zusammenarbeit an mehreren Publikationen und die damit verbundenen Diskussionen.
- Gabriele Birjukov, Stefan Schön und Michael Seiler für die Hilfe bei technischen und organisatorischen Problemen.

... den Studenten, die bei mir ihre Abschlussarbeiten angefertigt haben, allen voran Jana Schlutter, die als engagierte und zuverlässige wissenschaftliche Hilfskraft viel zum Gelingen der experimentellen Arbeiten beigetragen hat.

... Fabian Gebert und Bryce Bradford für ihre Hilfe, meine wissenschaftlichen Ergüsse in korrektes Englisch zu verwandeln.

... Cathérine Grisar für alle Kaffeepausen, gegenseitigen Aufmunterungs- und Durchhalteaktionen wenn das Rheometer mal wieder seinen Dienst verweigerte, Wartezeitenverkürzung, Dienstreiseschlüsseldienste und seelische Unterstützung.

... Christina Pakula als ehemaliger Nano-Leidensgenossin für die Hilfe bei der Korrektur der finalen, endgültigen, letzten Endversion und nette Gespräche.

... David Ermes für Schokoladen & Durchhalte-Pakete, I love charts-Links und das Ertragen regelmäßiger „Ich dreh noch durch“-Anfälle.

... meinem Mann und meinen Eltern für ihre Zuversicht und den Rückhalt, den man halt ab und an (oder auch öfter) mal braucht.

DANKE!

Carolin Heintz  
November 2012

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Sonja Carolin Heintz geb. Schulz  
Geburtsdatum: 22.08.1983  
Geburtsort: Preetz, Deutschland

## Ausbildung

08/1994 – 06/2003 Friedrich-Schiller-Gymnasium, Preetz  
10/2003 – 08/2008 Studium der Materialwissenschaft  
Christian-Albrechts-Universität, Kiel  
Abschluss: Diplom-Ingenieurin  
08/2008 – 12/2008 Sprachstipendium des Schwedischen Instituts in  
Forsa, Schweden

## Praktische Erfahrung

01/2009 – 09/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut  
für Optische und Elektronische Materialien,  
Technische Universität Hamburg-Harburg