

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

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

der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys. Stefan Gerkens

aus Bielefeld

Tag des Kolloquiums: 18. Januar 2013
Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Schmid
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Huber

Danksagung

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

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

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

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

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

Vorveröffentlichungen

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

Inhaltsverzeichnis

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

3.3. Inter-Geräte-Standard	69
3.3.1. Auswahl und Charakterisierung	70
3.3.2. Bestimmung der Kopplungskonstante	72
4. Ergebnisse	76
4.1. Charakterisierung der Ultraschallquelle	76
4.1.1. Diskretisierung des Schallfeldes	76
4.1.2. Auswahl der charakteristischen Feldgrößen	77
4.1.3. Kavitation	81
4.1.4. Spatiale Verteilung der Schalldrücke	82
4.1.5. Zusammenfassung	85
4.2. Dispergierwirkung Ultraschallbad	93
4.2.1. Überprüfung der tatsächlichen Partikelkonzentration	93
4.2.2. Überprüfung der Signalqualität im Kleinwinkelstreugerät	95
4.2.3. Bestimmung der Molaren Masse und des Gyrationsradius	98
4.2.4. Charakterisierung der Partikelstruktur	105
4.2.5. Bestimmung der linearen Massendichte und der Konturlänge	110
4.2.6. Auswertung der Dispergierwirkung und Diskussion	111
4.2.7. Zusammenfassung	119
4.3. Dispergierwirkung Einschneckenextruder	121
4.3.1. Kalibrierung auf physikalische Längeneinheiten	121
4.3.2. Bestimmung der Agglomeratpackungsdichte	122
4.3.3. Einfluss der Schneckenrehzahl	123
4.3.4. Einfluss von Düsentemperatur und Düsenverengung	131
4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick	132
4.4. Anwendung der Statischen Lichtstreuung auf Nanokomposite	135
5. Zusammenfassung und Ausblick	141
Literaturverzeichnis	143
Abbildungsverzeichnis	159
A. Anhang	161
A.1. Softwaredokumentation	161
A.2. Messwinkel und -zeiten	163
A.3. Grauwertbestimmung in <i>ImageJ</i>	164
A.4. Fehlerrechnung	165
A.5. Extruderschnecke	168

Symbolverzeichnis

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

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

Inhaltsverzeichnis

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

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

Abstract

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

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

To minimize the negative impact of MWNT shortening generally associated with compounding on the nanocomposite product properties, two alternative dispersion methods are examined: ultrasonic dispersion and single-screw extrusion.

The acting ultrasonic fields are surveyed at varied sonic parameters using a hydrophone. The suspension processed that way is characterized with the method described above, and process-structure-correlations are established.

Single-screw extrusion is verified to be a potent dispersion method for the system MWNT-PMMA, and some correlations are uncovered. The direct applicability of static light scattering onto nanocomposites is investigated and discussed.

1. Einleitung

Seit dem Aufkommen der Nanotechnologie in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts¹ bestehen große Hoffnungen in das Potenzial dieser neuartigen Technologiekategorie.

Neben vielen weiteren möglichen Anwendungsfeldern gehört die Entwicklung von Kompositmaterialien mit einzigartigen, völlig neuartigen Eigenschaftskombinationen - wie z.B. elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz - zu den großen, vielversprechenden Herausforderungen. Diese Eigenschaftskombinationen sollen durch die Feindispersierung von Nanomaterialien in geeigneten Trägermedien erzielt werden, um so die spezifischen Vorteile der Nanomaterialien geschickt mit den makroskopischen Eigenschaften des Matrixmaterials zu kombinieren, oder aber durch diese Kombination emergente Eigenschaften zu erzielen, die keines der Ausgangsmaterialien für sich genommen hatte.

Beispiel für eine solche Eigenschaftskombination ist die Verbindung eines optisch transparenten Matrixmaterials mit einem sehr leitfähigen Nanomaterial, welches bei geschickter Prozessierung zu einem elektrisch leitfähigen, optisch transparenten Nanokomposit führt. Bisher existiert diese Eigenschaftskombination nur in sehr dünnen Schichten (< 1 µm) eines halbleitenden Mischoxids (Indiumzinnoxid, ITO), welches aber eine sehr schlechte Oberflächenhaftung an anderen Materialien hat und zudem äußerst spröde ist (Dettlaff-Weghowska u. a., 2006). Bei einem Nanokomposit ermöglichen hingegen die optimierbaren Eigenschaften des Matrixmaterials sehr viel weitergehende Anwendungen. Einige vorstellbare Anwendungen sind antistatische Klarlacke, Fensterscheiben mit integrierter Funkenvermeidung als präventiver Brand- und Explosionsschutz, oder in Scheiben integrierte elektronische Schaltungen, die z.B. leuchtstarke Head-Up-Displays in Windschutzscheiben von Automobilen ermöglichen. Als besonders vielversprechendes Matrixmaterial wird die Materialklasse der Kunststoffe (Polymere) gesehen, da sie chemisch wie auch verarbeitungstechnisch auf vielfältigste Weise an die jeweiligen Anforderungen der konkreten Anwendung angepasst werden kann. Insbesondere die Kunststoffsorte Polymethylmethacrylat (PMMA) ist aufgrund seiner sehr guten mechanischen, optischen und witterungsbeständigen Eigenschaften ein vielversprechender Kandidat, der bereits für vielfältige Anwendungen

¹Beispiele: Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch Iijima (1991), Beschreibung der Vielseitigkeit halbleitender Nanokristalle (Quantenpunkte) durch Alivisatos (1996), erster Einsatz von AFM zur gezielten Positionierung einzelner Atome durch Piner u. a. (1999)

1. Einleitung

(v.a. Optik, Elektronik, Bauwesen, Fahrzeugindustrie) eingesetzt wird.

Als nanoskalige Füllstoffe wurden häufig sphärische Partikel z.B. aus Kohlenstoff, sog. Carbon Black (Gubbels u. a., 1994; Lonergan u. a., 1996; Sumita u. a., 1991), oder Metalloxiden (Bashyam u. Zelenay, 2006; Croce u. a., 1998; Gangopadhyay u. De, 2000; Sayari u. Hamoudi, 2001) eingesetzt, um die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen. Dabei kristallisierte sich jedoch heraus, dass mit dieser Partikelkategorie viele gewünschte Eigenschaftsverbesserungen nur mit hohen Füllstoffanteilen im Bereich mehrfach zweistelliger Gewichtsprozente realisierbar sind. Dies stellt nicht nur die Wirtschaftlichkeit dieser Kompositmaterialien in Frage, sondern führt z.T. auch zu im Vergleich deutlich verschlechterten Produkteigenschaften z.B. im Bereich der Schlagzähigkeit (Versprödung des Kunststoffmaterials).

Ein Grund für diese eingeschränkte Verbesserung der Produkteigenschaften liegt in dem bei Kugeln minimalen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen begründet. Denn in der Nanotechnologie erwachsen viele der erwünschten Effekte aus dem durch Miniaturisierung stark vergrößertem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Sphärische Füllstoffe konterkarieren daher diesen Ansatz.

Daher werden immer häufiger Partikel mit nicht-sphärischer Gestalt eingesetzt, die neben einem größeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen weitere Vorteile mitbringen, die für bestimmte Anwendungen von zusätzlichem Nutzen sind. So werden z.B. Lacke mit plättchenförmigen Nanopartikeln wie Ton versetzt, um durch die parallele Ausrichtung der Tonpartikel zusätzliche Kratz- oder Feuchtigkeitsbarrieren innerhalb des Lackes zu erzeugen (Yeh u. a., 2001; Zeng u. a., 2005).

Stäbchenförmige Partikel wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT, siehe Kap. 2.1.1) haben besonders großes Potenzial zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Coleman u. a., 2006; Zhan u. a., 2003) und der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit (Biercuk u. a., 2002; Kim u. a., 2001; Moniruzzaman u. Winey, 2006; Sandler u. a., 2003) von Nanokompositmaterialien gezeigt.

Aber gerade diese anisotropen Partikel stellen besonders hohe Anforderungen an den Dispergierprozess, da deren große Oberflächen zu in der Summe starken Haftkräften² und damit einer starken Agglomeratbildung führen. Die Produktverbesserungen können jedoch nur dann in vollem Maße erzielt werden, wenn die Partikel möglichst fein dispergiert werden (Paredes u. Burghard, 2004; Poetschke u. a., 2002; Qian u. a., 2000; Tjong, 2006; Zhou u. a., 2004). Weitere wichtige Aspekte sind die Matrixanbindung (Baskaran u. a., 2005; Mamedov u. a., 2002) der CNT und der Grad ihrer Vernetzung untereinander innerhalb des Matrixmaterials (Perkolation, siehe Kap. 2.1.3).

Zur Dispergierung solcher Agglomerate werden häufig Doppelschneckenextruder verwendet (siehe z.B. Thostenson u. Chou (2002); Villmow u. a. (2010)), die jedoch insbesondere im Zwickelspalt zwischen den Schnecken sehr hohe Scherraten erzeugen.

²Dies sind vornehmlich Van der Waals-Kräfte, siehe Kap. 2.1.2.

Dies trägt zwar zur Dispergierung bei, führt aber auch zu einer starken Zerkleinerung der CNT. Es gibt in der Literatur jedoch klare Hinweise darauf, dass die Länge der CNT entscheidend ist für ihr Perkolationsverhalten (Lee u. a., 2009; Martin u. a., 2004; Simien u. a., 2008). Für Anwendungen mit Perkolation als wichtigem Faktor (z.B. el. Leitfähigkeit, siehe z.B. Lew u. a. (2009)) stellt dies eine große Einschränkung der potenziellen Eigenschaftsverbesserungen dar.

In dieser Arbeit werden daher zwei Dispergiermethoden untersucht, die geringere Zerkleinerungswirkung erwarten lassen: Einschneckenextrusion (Kap. 3.1.2) und Ultraschalldispergierung.

Die Einschneckenextrusion lässt prinzipienbedingt schmalere Scherratenverteilungen und damit eine feinere Austarierung der Dispergier- und Zerkleinerungswirkung zu, so dass hier ein größeres Optimierungspotenzial für eine schonende Dispergierung zu erwarten ist als bei der Doppelschneckenextrusion³. So wird in dieser Arbeit untersucht, inwieweit sich diese Dispergiermethode für die Herstellung von Nanokompositen eignet.

Die Ultraschalldispergierung wird hingegen vornehmlich bei niederviskosen Suspensionen eingesetzt, die jedoch in Bezug auf die dreidimensionale Verteilung und Struktur der Nanopartikel im Trägermedium als Modellsystem für reale Nanokomposite gesehen werden können (s.u.). Zudem können niederviskose Suspensionen als schonende Dispergiervorstufe einer späteren Einarbeitung in die Kunststoffmatrix dienen (vgl. Kap. 2.1.4). Die Ultraschalldispergierung führt zwar vor allem bei Schallfrequenzen um 35 kHz ebenfalls zu deutlichen Verkürzungen, diese werden jedoch primär der bei diesen Frequenzen hohen Kavitationsaktivität zugeschrieben (Baldyga u. a., 2008; Hennrich u. a., 2007). Daher wird in dieser Arbeit zusätzlich die Dispergierwirkung bei 135 kHz in einem Ultraschallbad untersucht, welches im Gegensatz zu häufig verwendeten Sonotroden eine gleichmäßige Amplitudenverteilung erwarten lässt.

Unter anderem in Jenderka u. Koch (2005) ist jedoch nachgewiesen, dass die Amplitudenverteilung auch eines Ultraschallbades sehr unregelmäßig verteilt sein kann, so dass für eine quantitative Analyse der Dispergierwirkung zunächst die Schallamplituden- und Frequenzverteilung des verwendeten Ultraschallfeldes analysiert werden muss (Kap. 4.1).

Eine weitere große Herausforderung bei der Optimierung der Produkteigenschaften von Nanokompositen ist die Charakterisierung der Partikelstrukturen innerhalb des Matrixmaterials, um gezielt Zusammenhänge zwischen dem Dispergierprozess, den sich einstellenden Strukturen und den resultierenden Produkteigenschaften herzstel-

³Eine ausführliche Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Compoundiermaschinen ist in Kap. 3.1.2 zu finden.

1. Einleitung

len zu können.

Die üblichen Methoden zur Charakterisierung von Kunststoffmaterialien wie die Rheologie liefern zwar wertvolle makroskopische Informationen (vgl. z.B. Du u. a. (2004); Poetschke u. a. (2002)), sagen jedoch nur wenig über die mikro- und nanoskopischen Strukturen innerhalb des Materials aus.

Die üblichen Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikel wie Elektronenmikroskopie (REM/TEM) oder Kraftmikroskopie (AFM) erlauben zwar eine detaillierte Charakterisierung der Nanopartikel zur Aufdeckung von Prozess-Struktur-Korrelationen (vgl. z.B. Fiedler u. a. (2006)). Sie sind jedoch oberflächenbezogene Methoden und somit für Untersuchungen der dreidimensionalen Strukturen innerhalb des Matrixmaterials ungeeignet. Zudem sind sie mit sehr hohem experimentellen Aufwand verbunden, wenn statistisch signifikante Ergebnisse produziert werden sollen (siehe z.B. Wang u. a. (2006)). Einen ähnlich hohen experimentellen Aufwand erfordern volumenbezogene Methoden mittels der Streuung hochenergetischer Strahlung (SANS, SAXS), welche prinzipiell eher zur Strukturaufklärung geeignet sind (vgl. z.B. Zhou u. a. (2004)).

Eine Zwischenstufe stellt das Raman Imaging dar, bei dem der Raman Effekt⁴ ausgenutzt wird, um zwischen unterschiedlichen Oberflächen-Kontaktflächen zu unterscheiden. Beispielsweise haben Tishkova u. a. (2011) dies benutzt, um zwischen CNT mit Oberflächenkontakt zu Polymer (dispergierte CNT) und mit Oberflächenkontakt zu anderen CNT (agglomerierte CNT) zu unterscheiden, und mittels spatialer Rasterung eine zweidimensionale Abbildung des CNT-Dispersionsgrades zu erstellen. Die Probenvorbereitung (insbesondere die nötige Ultramikrotomie) und die zeitaufwändige Rasterung, bei der an jedem Bildpunkt ein Raman-Spektrum aufgenommen werden muss, erfordern allerdings ebenfalls einen erheblichen experimentellen Aufwand.

Dieser experimentelle Aufwand macht jedoch eine systematische Analyse zur Auffindung entsprechender Korrelationen unpraktikabel. Ohne diese ist jedoch eine gezielte Optimierung der Materialien und Prozesse zur Verbesserung der Produkteigenschaften nicht möglich.

Mit deutlich weniger experimentellem Aufwand verbunden ist hingegen die Methode der Statischen Lichtstreuung (Kap. 2.2), die in der Vergangenheit jedoch primär für sehr kleine Partikel (Vanblaaderen u. Vrij, 1992) und gelöste Polymere in wässriger Suspension eingesetzt wurde (Brown u. a., 1991; Burchard, 1983; Harada u. Kataoka, 1998). Eine besondere Stärke der Statischen Lichtstreuung ist die Möglichkeit, detaillierte Informationen über Aggregatstrukturen und deren prozessbedingte Veränderungen zu erhalten (Akiyoshi u. a., 1993; Schweins u. Huber, 2001; Wu u. Zhou, 1995). Insbesondere liefert sie Informationen über die Partikelformen und Sekundär-

⁴Dies ist ein partieller Energietransfer der absorbierten Photonenergie an umgebende Materie, so dass re-emittierte Photonen eine materialabhängig verschobene Wellenlänge aufweisen.

strukturen von Aggregaten, während die vielgenutzten lichtoptischen Methoden wie Raman- oder Infrarot-Spektroskopie primär Informationen über die atomare Ebene, wie z.B. Häufigkeit von Bindungsarten, liefern - jedoch ohne diese Informationen einer räumlichen Struktur zuordnen zu können.

Eine Anwendung der Statischen Lichtstreuung auf CNT würde daher wertvolle Informationen über die vorliegenden Strukturen liefern. Jedoch ist bisher in der Literatur nur sehr wenig dazu veröffentlicht worden (zwei Anwendungen auf einwändige und mehrwändige CNT finden sich bei Branca u. a. (2005); Wang u. Blau (2008)), vermutlich auch aufgrund der schlechten Löslichkeit von CNT im für Lichtstreuung üblichen Dispergiermedium Wasser. Hier sind im letzten Jahrzehnt aber einige Fortschritte erzielt worden (Balasubramanian u. Burghard, 2005; Dyke u. Tour, 2004; Hennrich u. a., 2008; Islam u. a., 2003; Jiang u. a., 2003; Richard u. a., 2003), so dass eine solche Anwendung für wässrige Suspensionen durchaus realistisch erscheint (siehe Kap. 4.2). Die Methode der Statischen Lichtstreuung ist jedoch nicht auf wässrige Suspensionen begrenzt, sondern prinzipiell für alle optisch transparenten Medien geeignet. Insbesondere zu nennen wären hier Suspensionen organischer Lösemittel wie DMF oder DMSO, in denen CNTs von Polymer befreit und gelöst werden können (de Lima u. Felisberti, 2009; Zhang u. a., 2008), oder unter Umständen auch eine direkte Anwendung auf Nanopartikel wie CNT, die in eine transparente Polymermatrix eingebettet sind (siehe Kap. 4.4). Somit eignet sich die Methode der Statischen Lichtstreuung gerade für die Charakterisierung von Nanokompositen mit niedrigkonzentrierten CNT-Füllstoffen.

Um die oben genannten Prozess-Struktur-Korrelationen zu untersuchen, konzentriert sich diese Arbeit somit auf die Verfügbarmachung und Anwendung der Statischen Lichtstreuung für transparente disperse Systeme auf Basis von CNT. Als Modellsystem zur Methodenabstimmung bzw. Vorstufe für die reale Anwendung auf Nanokomposite dienen dabei wässrige CNT-Suspensionen, welche ähnliche Anforderungen an das Messsystem stellen wie der reale Anwendungsfall.

Ergebnisse aus der so vorbereiteten und ermöglichten systematischen Analyse realer Nanokomposite mittels statischer Lichtstreuung werden viel dazu beitragen, ein tieferes Verständnis für die Prozessierung und Dispergierung von hochanisotropen Nanomaterialien zu entwickeln, und somit einen Baustein auf dem Weg zur breiten Verfügbarkeit von Nanokompositen für mannigfaltige Anwendungen liefern.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Nanokomposite

Als Kompositmaterial bezeichnet man die Verbindung mehrerer unterschiedlicher Basismaterialien zu einer neuen Materialklasse mit Eigenschaften, die in keinem der Basismaterialien in dieser Kombination vorhanden sind. Die Technik der Kombination der spezifischen Vorteile verschiedener Materialien wird seit Jahrtausenden angewandt, sehr bekannte Beispiele hierfür sind der Kompositbogen¹ oder auch der Werkstoff Stahl. Während frühzeitliche Kompositbögen Tierhorn und Tiersehnen zu einer zugfesten und gleichzeitig Spannkraft ausübenden Kombination verbanden, setzt moderner Stahl auf eine komplexe Kombination verschiedener Metalle und nichtmetallischer Komponenten, vor allem Kohlenstoff. Die Eigenschaften einer solchen Legierung werden vor allem durch die Lage, Größe und lokale Zusammensetzung der Feststoffphasen im Werkstoff bestimmt, und sind in der Regel makroskopisch isotrop.

In Faserverbundwerkstoffen wird hingegen der Effekt ausgenutzt, dass Fasern in Längsrichtung eine vielfach höhere Zugfestigkeit aufweisen als in Querrichtung. Der Verbundwerkstoff erhält dadurch eine besonders hohe Zugfestigkeit in Richtung der Faserorientierungen, während in den Richtungen quer zur Faservorzeigungsrichtung die Eigenschaften des Matrixmaterials dominant sind. Um dem Bauteil die optimalen Eigenschaften in die gewünschten Richtungen zu geben, bedarf es einer sehr genau geplanten und kontrollierten Prozessierung des Faserverbundwerkstoffes, bei der unter anderem die Orientierung der Fasern festgelegt wird.

Sowohl Höhe der Eigenschaftsverbesserungen, als auch deren lokale Homogenität hängen jedoch stark von der Größenskala der eingearbeiteten Fasern, sowie von deren Anbindung an das Matrixmaterial über entsprechende Wechselwirkungen ab. Beidem lässt sich mit einer Miniaturisierung der Fasern begegnen, welches für eine bessere Homogenität und über die Vergrößerung der Faseroberfläche auch für eine stärkere Faser-Matrix-Wechselwirkung sorgt. Liegt mindestens eine Dimension der Füllpartikel (Fasern, Sphären, Plättchen, etc.) unterhalb von 100 nm, so spricht man von *Nanokompositen*.

¹Erste Darstellungen von solchen Bögen wurden in Zeichnungen aus dem Neolithikum (ca. 5500-5000 v. Chr.) gefunden.

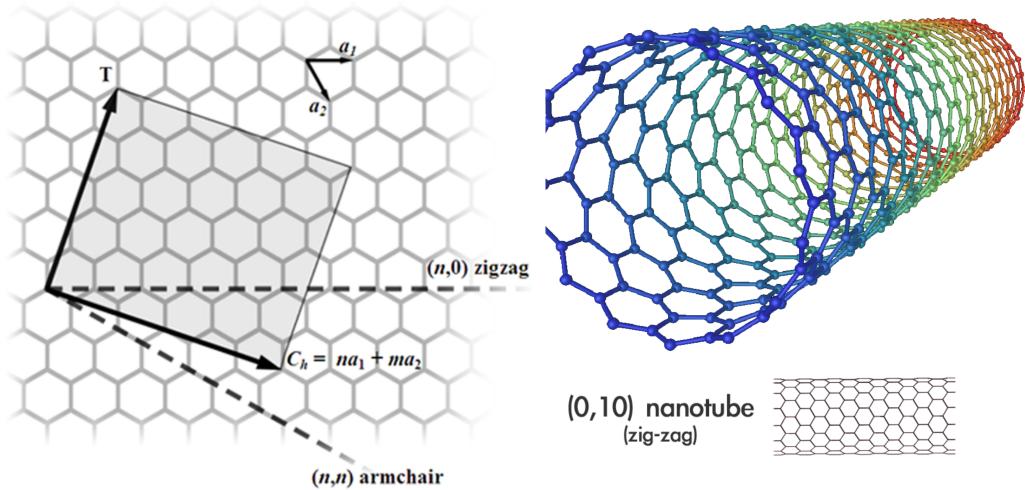


Abb. 2.1. Struktur und Systematik von SWNT, am Beispiel eines (0,10)-zigzag Nanotubes. Der Vektor C_h gibt die Aufrollrichtung der flachen Graphenschicht (links) zu einem SWNT (rechts) wieder. Man unterscheidet SWNT nach den Indizes (n, m) von C_h , welche die Eigenschaften des SWNT entscheidend beeinflussen. Im Gegensatz zu den spiegelsymmetrischen helikalen Formen (zig-zag, armchair) sind alle anderen Kombinationen (n, m) chiral, und damit nicht spiegelsymmetrisch. [Lizenz: CC BY-SA 3.0, User Mstroeck on en.wikipedia]

2.1.1. Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Iijima (1991) entdeckte eine Faserform mit wenigen nm Durchmesser und hohem Aspektverhältnis, die aus mehreren aufgerollten, atomdicken Lagen Kohlenstoffs aufgebaut sind. Die Kohlenstoffatome sind in diesen Lagen zweidimensional in Hexagonalen und Pentagonen angeordnet, ähnlich dem Graphen (vgl. Abb. 2.1). Diese aufgerollten Graphenlagen werden mehrwändige Kohlenstoffnanoröhrchen genannt (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT). Zwei Jahre später entdeckten Iijima u. Ichihashi (1993) und Bethune u. a. (1993) einwändig aufgebaute Kohlenstoffnanoröhrchen (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT), die zusammen mit den MWNT unter dem Oberbegriff Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon NanoTubes, CNT) subsumiert werden.

CNT erreichen Längen von einigen Mikrometern bis zu wenigen Millimetern, bei Durchmessern von ca. 1-50 nm, also Aspektverhältnisse von $L/d \approx 100 - 100000$. Bereits erste Messungen der intrinsischen Vibrationen einzelner CNT haben gezeigt, dass diese ein sehr hohes Elastizitätsmodul E im Bereich einiger TPa aufweisen (Treacy u. a., 1996), spätere Messungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestätigten dies

2. Theoretische Grundlagen

und ergaben zudem Zugfestigkeiten β_z im Bereich einiger GPa (Salvetat u. a., 1999)², welches auch durch Simulationen einzelner SWNT untermauert werden konnte (Yao u. a., 2001). Die Kombination aus sehr kleinem Durchmesser bei hohem Aspektverhältnis und sehr guten mechanischen Eigenschaften prädestinieren CNT geradezu als Füllstoffe für Nanokomposite, um deren mechanische Eigenschaften zu verbessern. Doch auch zur Verbesserung der thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit lassen sich CNT einsetzen. So besitzen MWNT thermische Leitfähigkeiten³ von ca. 3000 W/m·K (Kim u. a., 2001), SWNT sogar bis zu 5800 W/m·K (Hone u. a., 1999), jeweils bei Raumtemperatur. Die Stromleitungskapazität von MWNT liegt oberhalb von $10 \mu\text{A}/\text{nm}^2$ (Dai u. a., 1996; Frank u. a., 1998)⁴, sie ist jedoch stark von den Umgebungsbedingungen und den durchgeleiteten Stromprofilen abhängig (Collins u. a., 2001). Zudem entstehen je nach Aufrollrichtung der zugrundeliegenden Graphen-Schicht⁵, beschrieben durch die Vektorindizes (n, m) (Abb. 2.1), unterschiedliche elektrische Eigenschaften. So weisen nach Louie u. a. (2001) alle CNT mit armchair-Struktur ($m = n$) metallische Leitungseigenschaften auf, während alle chiralen CNT-Strukturen mit $n - m = 3k$ ($k \in \mathbb{N}$) halbleitende Eigenschaften mit sehr kleiner Bandlücke ΔE haben, so dass sie bei Raumtemperatur ebenfalls als quasi-metallisch leitend betrachtet werden können. Alle anderen CNT-Strukturen sind nach Louie u. a. (2001) Halbleiter mit einer Bandlücke E_{gap} , die proportional zum inversen Durchmesser d des CNT ist: $E_{gap} \propto d^{-1}$.

Eine große Bedeutung bei der Ausbildung der Leitungseigenschaften kommt der Besetzung der Kohlenstoff-Orbitale mit Elektronen zu. In planaren, hexagonalen Kohlenstoffringen (z.B. Graphen, Aromate) sind die Kohlenstoffatome sp_2 -hybridisiert⁶ und stellen aufgrund der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs je ein Elektron zur Verfügung, die zusammen ein sog. π -Elektronensystem bilden. In planaren Strukturen bilden sich solche π -Orbitale ober- und unterhalb der atomaren Ebene zu sog. Elektronen“wolken“ aus, in denen sich die Elektronen quasi wie freie Elektronen bewegen können.

Je nach Aufrollrichtung des CNT können sich diese π -Orbitale mehr oder weniger gut miteinander verbinden, und so im metallischen Fall eine durchgängige Elektro-

²Zum Vergleich: selbst hochwertige Baustähle liegen bei ca. $E \approx 210 \text{ GPa}$, $\beta_z \approx 600 \text{ MPa}$.

³Zum Vergleich: der beste bekannte Wärmeleiter ist Diamant mit $2190 \text{ W/m}\cdot\text{K}$

⁴Zum Vergleich: Selbst Drähte aus Edelmetallen sind auf Stromleitungskapazitäten von ca. $10 \text{ nA}/\text{nm}^2$ begrenzt.

⁵Die Vorstellung einer aufgerollten Graphen-Schicht dient allein der Verdeutlichung des CNT-Aufbaus, tatsächlich entstehen diese Strukturen durch Selbstorganisation der Kohlenstoffatome.

⁶Eine solche Hybridisierung ist die Vermischung eines s - mit zwei p -Orbitalen zu einer triplanaren Struktur. Quantenmechanisch stellen solche hybridisierten Orbitale im potenzialfreien Raum gleichwertige Lösungen der Schrödinger-Gleichung dar (energetische Entartung). Aufgrund der elektrischen Felder benachbarter Atome kann diese Entartung jedoch aufgehoben werden, so dass der hybridisierte Zustand energetisch bevorzugt ist.

nenwolke im Inneren des gesamten CNT ausbilden, während sie im halbleitenden Fall durch kleine (energetische) Lücken voneinander getrennt sind. Einige der wichtigsten elektrischen Leitungsmechanismen in idealen SWNT sind ausführlich von Anantram u. a. (2001) diskutiert worden.

Sind die SWNT nicht ideal ausgeformt, so können diese Störstellen (eingebaute Fremdatome, Abweichungen von der hexagonalen Anordnung, etc.) die π -Elektronen massiv streuen und so die Leitungseigenschaften des SWNT stark einschränken (Chico u. a., 1996; Ebbesen u. Takada, 1995). Auch die kovalente Funktionalisierung⁷ der Seitenwand eines SWNT wirkt als Störstelle, da das an der Bindung beteiligte Kohlenstoffatom des SWNT seine Hybridisierung in sp_3 geändert haben muss, um dem vierten Bindungspartner ein Elektron zur Verfügung zu stellen (Balasubramanian u. Burghard, 2005).

Theoretische Abschätzung der Molaren Masse eines MWNT

Da MWNTs zu nahezu 100% aus Kohlenstoff bestehen, lässt sich die Molare Masse eines einzelnen MWNT M_{MWNT} berechnen als Produkt der Flächenanzahldichte $j(\text{MWNT})$ einer entsprechenden Anordnung von C-Atomen mit der Gesamtfläche aller Lagen eines MWNT A_{Gesamt} , sowie der molaren Masse von Kohlenstoff $M_{typ}(C) = 12,0107 \text{ g/mol}$ (typische Isotopenverteilung⁸):

$$M_{\text{MWNT}} = j(\text{MWNT}) \cdot A_{\text{Gesamt}} \cdot M_{typ}(C) \quad (2.1)$$

Wie in Kap. 2.1.1 beschrieben, bestehen MWNTs aus mehreren aufgerollten, Graphenähnlichen Lagen. Diese besitzen in der Regel eine hexagonale Anordnung der C-Atome, es können aber auch Pentagone auftreten (Balasubramanian u. Burghard (2005)). Durch diese Irregularität im Aufbau einer einzelnen CNT-Lage lässt sich die Flächenanzahldichte $n(\text{MWNT})$ nicht direkt bestimmen, sondern hängt von dem Verhältnis von Hexagonen und Pentagonen innerhalb der konkreten Lage ab. Da dieses in der Praxis nicht ohne größeren Aufwand bestimmt werden kann und zudem stark von den Prozessbedingungen während der Synthese abhängt, wird im Folgenden auf eine Abschätzung zurückgegriffen.

Gut erforschte Vertreter dreidimensional verformter Graphenschichten sind die sogenannten Fullerene⁹, und davon wiederum besonders gut untersucht ist das Molekül

⁷Diese wird durch Aufbrechen der triplanaren Kohlenstoffbindungen der Außenwand und anschließendem chemischen Anbinden von Fremdatomen erzeugt. Solche Funktionalisierungen dienen der gezielten Veränderung der Oberflächeneigenschaften des CNT.

⁸laut „Periodensystem der Elemente“, Wiley VCH 1999, 2. Auflage

⁹Zu Ehren eines berühmten Architekten geodätischer Kuppeln, Richard Buckminster Fuller; daher auch die im englischen Sprachgebrauch vielbenutzte Bezeichnung „Bucky Balls“

2. Theoretische Grundlagen

C_{60} . Dieses besteht aus 20 Hexagonen und 12 Pentagonen, sein Durchmesser wurde z.B. von Sloan u. a. (2000) zu $d_{C_{60}} \approx 0,7 \text{ nm}$ bestimmt. Da hier die genaue Anzahl der beteiligten C-Atome bekannt ist, bestimmt sich die Flächenanzahldichte eines C_{60} -Fullerens zu:

$$j(C_{60}) \approx \frac{60}{\pi d_{C_{60}}^2} \approx 39,0 \text{ nm}^{-2} \quad (2.2)$$

Hierbei wurde die reale Oberfläche der Ikosaeder-ähnlichen Struktur durch eine Kugel gleichen Durchmessers angenähert.

Legt man Gl. 2.2 als Näherung für die typische Flächenanzahldichte einer MWNT-Lage zugrunde, so benötigt man nach Gl. 2.1 noch die Flächen aller MWNT-Lagen. Die Gesamtfläche eines N -lagigen MWNT der Länge L mit Durchmesser d_i der jeweils i -ten aufgerollten Lage ist dann:

$$\begin{aligned} A_{\text{Gesamt}} &= \left(\sum_i \pi d_i \right) \cdot L = \pi L \left(\sum_0^{N-1} d_0 + i\Delta \right) = \pi L \left(Nd_0 + \delta \sum_0^{N-1} i \right) \\ &= \pi L \left(Nd_0 + \delta \frac{(N-1)N}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die eingesetzten MWNT haben laut Hersteller einen durchschnittlichen Außendurchmesser von $d = 9,5 \text{ nm}$, welches bei einem angenommenen inneren Hohlraumdurchmesser $d_0 = 3,5 \text{ nm}$ (vgl. Tucho u. a. (2010)) und einem typischen Abstand zweier Lagen¹⁰ von $\delta = d_{i+1} - d_i \approx 0,34 \text{ nm}$ (Awasthi u. a., 2005) etwa $N = 18$ Lagen entspricht.

Für die längenbezogene Gesamtfläche ergibt sich:

$$\frac{A_{\text{Gesamt}}}{L} = \pi \left(\sum_{i=0}^{17} d_0 + i\delta \right) = \pi (18d_0 + 153\delta) \approx 361,3 \text{ nm} \quad (2.4)$$

Die längenbezogene Molare Masse eines solchen MWNT berechnet sich nach Gl. 2.1 also näherungsweise zu:

$$\begin{aligned} \frac{M_{\text{MWNT}}}{L} &\approx j(C_{60}) \cdot \frac{A_{\text{Gesamt}}}{L} \cdot M_W(C) \approx 39,0 \text{ nm}^{-2} \cdot 361,3 \text{ nm} \cdot 12,0107 \text{ g/mol} \\ &\approx 1,69 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ein MWNT der Länge $L = 1,5 \mu\text{m}$ (durchschnittliche Länge der MWNT laut Hersteller) hat demnach eine Molare Masse von $M_{\text{MWNT}} \approx 2,56 \cdot 10^8 \text{ g/mol}$.

¹⁰Gemessen von Lagenmittelpunkt bis Lagenmittelpunkt, sog. d-spacing

2.1.2. Partikel-/Partikel-Wechselwirkungen

In der Literatur sind eine Vielzahl von Partikel-/Partikel-Wechselwirkungen bekannt, denen je nach System eine unterschiedliche hohe Bedeutung zukommt. Die wichtigsten seien hier kurz mit ihren Wirkprinzipien benannt:

- **kovalente Bindung:** stärkste Wechselwirkung, stabile chemische Bindung durch Austausch von Elektronen
- **elektrostatische Wechselwirkung:** Anziehung oder Abstoßung von Partikel aufgrund der elektrostatischen Felder von oberflächennahen Effektivladungen
- **magnetische Wechselwirkung:** feldvermittelte Wechselwirkung permanenter oder temporärer magnetischer Momente von Partikeln
- **Flüssigkeitsbrücken:** in dichtgepackten Aerosolen oder Schüttungen auftretende Haftkraft, vermittelt durch die Oberflächenspannung einer zwischen den Partikeln gebildeten Flüssigkeitsbrücke
- **$\pi - \pi$ -Wechselwirkung:** Basiert auf der anziehenden Wirkung der Quadrupole von π -Elektronensystemen, wie sie häufig in hexagonalen Kohlenstoffstrukturen (aromatische Ringe, Graphen) auftreten (Chen u. a., 2002)
- **Dipol-Dipol-Wechselwirkungen:** im Vergleich schwache Wechselwirkungen, die unter dem Begriff **Van der Waals Kräfte** zusammengefasst werden

Kovalente Bindungen zwischen Partikel spielen aufgrund der inerten Oberflächen von MWNT (und der oberflächenschonenden Prozessierung) in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen keine Rolle.

Dies gilt auch für die elektrostatischen Wechselwirkungen¹¹, da CNT aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome (vgl. Kap. 2.1.1) unpolär sind und in der Regel keine Oberflächenladungen tragen.

Magnetische Wechselwirkungen sind zwar aufgrund der anisotropen magnetischen Suszeptibilität von CNT (Lu, 1995) grundsätzlich vorhanden, jedoch vernachlässigbar klein.

Flüssigkeitsbrücken spielen in rein wässriger Lösung (vgl. Kap. 4.2) keine Rolle, da sie neben der Feststoffphase noch eine flüssige, sowie eine weitere Phase (f/g) mit hiervon verschiedener Oberflächenenergie voraussetzen. Somit sind sie auch in Polymerschmelzen (vgl. Kap. 4.3) in der Regel zu vernachlässigen, da die hohen Temperaturen und Entgasungsmöglichkeiten bei der Extrusion den Feuchtegehalt in der

¹¹Eine größere Bedeutung kommt ihnen nur bei der Stabilisierung der eingesetzten Tenside zu, welches nicht Gegenstand dieser Untersuchungen ist.

2. Theoretische Grundlagen

Schmelze auf ein Minimum reduzieren, so dass dreiphasige Regionen vernachlässigbar sind.

Die einzige verbliebenen relevanten Partikel-/Partikel-Wechselwirkung für die untersuchten Systeme sind somit die noch weitgehend unerforschten $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen, sowie die relativ schwachen Van der Waals Kräfte. Letztere werden im Folgenden näher erläutert.

Van der Waals Kräfte

Van der Waals Kräfte sind bei der Wechselwirkung von Materie stets vorhanden. Sie sind auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen und lassen sich je nach Art der beteiligten Dipole in drei Kategorien unterteilen:

- **Keesom-Wechselwirkung:** zwei permanente Dipole
- **Debye-Wechselwirkung:** ein permanenter Dipol und ein von diesem induzierter Dipol
- **London-Wechselwirkung:** zwei temporäre Dipole, die aufgrund quantenmechanischer Schwankungen der Ladungsverteilung entstehen und sich gegenseitig induzieren

Die London-Wechselwirkung wird häufig mit den Van der Waals Kräften insgesamt gleichgesetzt, da sie aufgrund nichtverschwindender Polarisierbarkeiten aller Atome und Moleküle häufig die dominante Van der Waals-Wechselwirkung darstellt, und zudem ihre Abhängigkeit vom inversen Abstand in sechster Potenz bei allen Van der Waals Kräfte auftritt.

Das London-Potenzial U_L in Abhängigkeit vom Abstand r hat die Form:

$$U_L(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (2.6)$$

wobei C eine stoff- bzw. atomspezifische Konstante darstellt. Das London-Potenzial ist also rein attraktiv und fällt in sechster Potenz mit dem Abstand r zum Dipolzentrum ab.

Eine durch das London-Potenzial verursachte Annäherung der beteiligten Dipole wird jedoch durch ein repulsives Potenzial U_P begrenzt, welches auf der Pauli-Abstoßung von Elektronen beruht. Nach Pauli (1925) muss die Wellenfunktion des Gesamtsystems bei Vertauschung zweier Fermionen¹² antisymmetrisch sein. Das bedeutet

¹²Dies sind Elementarteilchen mit halbzahligem Spin, wie z.B. Elektronen

insbesondere, dass zwei Fermionen mit überlappenden Wellenfunktionen (also wechselwirkende Fermionen) nicht exakt dieselben Quantenzahlen aufweisen können. Wird eine Annäherung solcher Fermionen durch äußere Kräfte erzwungen, so kommt es zu einer Entmischung der beiden Wellenfunktionen, und damit zu einer exponentiell mit der Abstandsverkürzung ansteigenden Abstoßungswirkung.

Das resultierende Gesamtpotential wird häufig als Lennard-Jones-(exp,6)-Potential bezeichnet und entsteht aus der Linearkombination des attraktiven London-Potentials U_L zweier (induzierter) Dipole mit dem begrenzenden Potential der Pauli-Repulsion U_P :

$$U_{LJ}(r) = U_P(r) + U_L(r) = U_B \left[e^{-r/r_0} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

Hier ist U_B ein Maß für die Tiefe des Bindungspotentials, und r_0 ist ein Parameter, der durch die Ausdehnungen der beteiligten Wellenfunktionen im Raum bestimmt wird. Anschaulich kann r_0 als Außendurchmesser des betrachteten Atoms interpretiert werden, dessen Unterschreitung zu starker Pauli-Repulsion führt. Das Lennard-Jones-(exp,6)-Potential (Gl. 2.7) ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Die Van der Waals Kräfte sind bezogen auf Einzelatome sehr schwach ausgeprägt (einige pN), summieren sich jedoch aufgrund des quantenmechanisch fundamentalen Potentialursprungs über alle Atome und Moleküle auf. So ergeben sich z.B. für ideale SWNT allein aufgrund der van der Waals Wechselwirkungen nach Dyke u. Tour (2004) Bindungsenergien von ca. 0,5 eV pro nm Kontaktlänge.¹³

2.1.3. Perkolationsnetzwerke aus CNT

In Kap. 2.1.1 wurden die herausragenden Eigenschaften vereinzelter CNT diskutiert. Werden CNT z.B. in eine Kunststoffmatrix eingemischt, so ergibt sich prozess- und materialabhängig eine kritische Konzentration der CNT, oberhalb derer die Leitfähigkeit des makroskopischen Objektes exponentiell zunimmt (Rul u. a., 2004; Seo u. Park, 2004). In der Perkolationstheorie nach Stauffer (1991) wird die Abhängigkeit der Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{DC} von der Volumenkonzentration der Füllstoffe c_V oberhalb der kritischen Füllstoffkonzentration (Perkolationsschwelle) c_{per} beschrieben mithilfe eines Skalierungsgesetzes der Form:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 (c_V - c_{\text{per}})^\kappa \quad , \forall \quad c_V > c_{\text{per}} \quad (2.8)$$

Hier ist σ_0 eine angefittete Konstante und κ der kritische Skalierungsexponent. Ein Beispiel für das Perkolationsverhalten von MWNT ist in Abb. 2.3 gegeben.

Diese Perkolationstheorie geht jedoch von monodispersen, sphärischen Partikeln aus.

¹³Zum Vergleich: Thermisch induzierte kinetische Energie liegt bei Raumtemperatur im Bereich von ca. 25 meV.

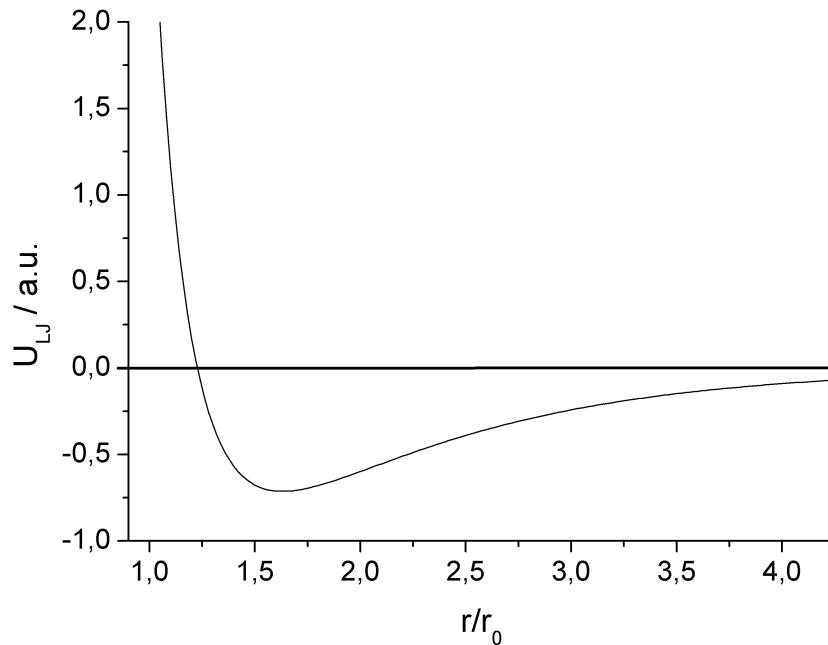


Abb. 2.2. Darstellung des Lennard-Jones-(exp,6)-Potentials. Das Minimum des Potentials liegt bei ca. $r/r_0 \approx 1,6$, für $r/r_0 < 1,2$ dominiert die Pauli-Repulsion. Das Potential nähert sich asymptotisch schnell Null an.

Der große Vorteil von CNT liegt jedoch in ihrem hohen Aspektverhältnis, dessen elementare Bedeutung für das Perkolationsverhalten bereits von Celzard u. a. (1996); Munson-McGee (1991) oder auch Martin u. a. (2004); Sandler u. a. (2003) beschrieben wurde. Die hier beschriebene Theorie muss also als unvollständig angesehen werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt liegt in der Anzahl der Knoten, in denen sich mindestens zwei CNT berühren und so zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes beitragen. Neben der o.g. Länge der CNT wird diese Anzahl der Kontaktknoten auch bestimmt durch die Biegungsflexibilität der CNT, welche z.B. durch die Persistenzlänge beschreibbar ist. Lee u. a. (2007, 2009) konnten diesen Einfluss experimentell verifizieren und als charakteristische Größe das Verhältnis der statischen Biegungspersistenzlänge zum Durchmesser der MWNT herausarbeiten.

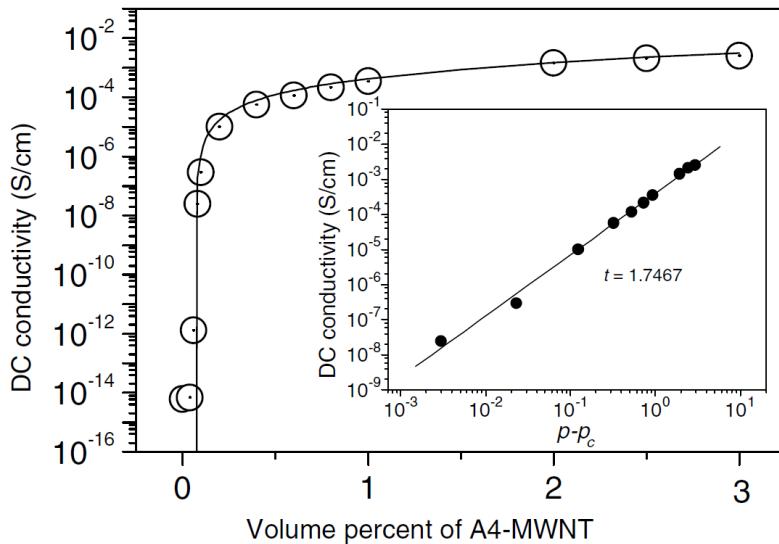


Abb. 2.3. Beispiel der Perkolation in einem MWNT-Epoxy-Komposit. In der hier gezeigten Messreihe steigt die Leitfähigkeit bei einer kritischen MWNT-Konzentration (Perkolationsschwelle) von $c_{\text{per}} = 0,077$ Volumenprozent rapide an. Der Einschub zeigt den Fit an die Daten anhand des Skalierungsgesetzes (Gl. 2.8). [Grafik aus (Kim u. a., 2005)]

2.1.4. Einfluss der Prozessierung

Wie in Kap. 2.1.3 gezeigt, hängt das Potential von Nanokompositen zur Verbesserung der Produkteigenschaften im Vergleich zum reinen Matrixmaterial stark von der Länge der MWNT ab (vgl. Paredes u. Burghard (2004)). Buehler u. a. (2006) weisen in diesem Zusammenhang jedoch auf Basis einer simulativen Arbeit darauf hin, dass zu große Aspektverhältnisse zu praktisch irreversiblen Selbstfaltungen von CNT führen können, wodurch die Perkolationsschwelle effektiv wieder angehoben würde.

Eine weitere wichtige Grundvoraussetzung ist eine gute Dispergierung der MWNT im eingesetzten Matrixmaterial, damit genügend vereinzelte MWNT-Stränge zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes vorhanden sind.

Aufgrund des sehr hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen der MWNT unterliegen diese jedoch in der Summe starken Van der Waals-Haftkräften (vgl. Kap. 2.1.2) untereinander. Da CNT häufig in Flugstromreaktoren oder per CVD produziert werden, liegen sie anschließend in Pulverform vor und agglomerieren schnell.

Bei der Einarbeitung in z.B. eine Kunststoffmatrix müssen diese Agglomerate zunächst aufgebrochen und Reagglomeration verhindert werden, indem sie z.B. weiträumig in der hochviskosen Schmelze verteilt werden. Insbesondere für das Aufbrechen der o.g. starken Haftkräfte bedarf es großer Scherkräfte (oder starker Oxidantien),

2. Theoretische Grundlagen

die jedoch die CNT stark verkürzen können (Islam u. a., 2003; Kovtyukhova u. a., 2003; O'Connell u. a., 2002; Zheng u. a., 2003).

Typische Kunststoffverarbeitende Maschinen mit ausgeprägten Dispergiereigenschaften wie Doppelschneckenextruder oder Kalander erzeugen zudem nur lokal genügend große Scherkräfte, um eine Desagglomeration zu erreichen (siehe z.B. Fornes u. a. (2002); Gogny u. a. (2004); Thostenson u. Chou (2002); Wagenknecht u. a. (2008)). Dies führt aufgrund der starken Lokalisierung entweder zu stark verlängerten Prozesszeiten, welches mit deutlichen thermischen Materialschäden am Matrixkunststoff einher geht, oder es führt zu starker Verkürzung der CNT, wenn zur Prozessbeschleunigung die Scherkräfte vergrößert werden.

Alternative Ansätze bemühen sich daher z.B. um eine möglichst feine Vordispergierung in wässriger Suspension (Krause u. a., 2009a; Nadler u. a., 2008), in denen eine schonendere Dispergierung eher möglich erscheint. Dem schließt sich die Trocknung und die eigentliche Einarbeitung der stabilisierten und vordispergierten CNT in die Polymermatrix an.

2.2. Statische Lichtstreuung

2.2.1. Rayleigh-Streuung

Die Rayleigh-Streuung stellt einen Spezialfall der elastischen Streuung elektromagnetischer Wellen an Materie dar, bei der die räumliche Ausdehnung der streuenden Strukturen x klein ist gegenüber der einstrahlenden Wellenlänge λ_0 , so dass diese als punktförmige Streuzentren betrachtet werden können. Im Inneren dieser Strukturen herrscht dann zu einem festen Zeitpunkt t_0 eine nahezu homogene Feldstärkenverteilung, so dass eine quasistatische Näherung verwendet werden kann. Zur Abgrenzung des zulässigen Bereichs dieser Näherung wird in der Regel der Größenparameter $\alpha = \frac{\pi x}{\lambda_0}$ gewählt: ist $\alpha \leq 0,1$, so liegt noch Rayleigh-Streuung vor.¹⁴

Da in dieser Arbeit keine sehr hohen Strahlungsintensitäten verwendet wurden, spielten nichtlineare optische Phänomene keine Rolle, so dass die elektromagnetische Suszeptibilität¹⁵ χ_e (ebenso wie die magnetische Suszeptibilität) als Konstante unabhängig von den einfallenden Feldstärken angenähert werden kann. Zudem wird in der folgenden ausführlichen Herleitung der benötigten Gleichungen ausschließlich das klassische Bild der Licht-Materie-Wechselwirkung verwendet, da die Einbeziehung der

¹⁴Diese Grenze ist jedoch unscharf und daher nur als Minimalabschätzung zu sehen: darunter liegende Werte lassen sich in sehr guter Näherung mit Rayleigh-Streuung beschreiben.

¹⁵Dies ist ein Maß für die Polarisierbarkeit der Materie, d.h. für die Ausprägung der Ladungsverschiebungen, die ein elektrisches Feld in der Materie induziert.

quantenmechanischen Effekte und Sichtweisen für diese spezielle Anwendung keinen signifikanten Erkenntniszugewinn erwarten ließen.

Eine elektromagnetische Welle im Vakuum lässt sich beschreiben durch zwei senkrecht zueinander stehende Feldkomponenten \mathbf{E} (elektrisch) und \mathbf{B} (magnetisch), die sich gegenseitig induzieren und so auch im Vakuum propagieren können. Zur Beschreibung der Wechselwirkung mit Materie bei nicht zu großen Lichtintensitäten genügt es häufig, sich auf die elektrische Feldkomponente \mathbf{E} zu konzentrieren, da die elektrische Suszeptibilität χ_e von Materie auf atomarer Ebene und im Nanometer-Maßstab in der Regel deutlich stärker ausgeprägt ist als die magnetische Suszeptibilität. Der Betrag der elektrischen Feldkomponente $|\mathbf{E}|$ einer im Vakuum propagierenden elektromagnetischen Welle ist gegeben durch:

$$|\mathbf{E}| = E_0 \sin(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t) \quad (2.9)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Kreisfrequenz ω der elektromagnetischen Welle, sowie dem Ortsvektor \mathbf{x} .

Dieses elektrische Feld induziert in Materie (in der klassischen Sichtweise, s.o.) ein Dipolmoment durch Verschiebung der Elektronenwolke z.B. eines partikulären Festkörpers. Für $\alpha \ll 1$ ist zu jedem Zeitpunkt der Feldstärkengradient innerhalb des streuenden Partikels näherungsweise homogen, so dass die gesamte Elektronenwolke gleichphasig zum anregenden elektromagnetischen Feld schwingt. Die Polarisierung Π des Partikels ist in diesem Fall gegeben durch:

$$\Pi = \chi_e \epsilon_0 |\mathbf{E}| = \chi_e \epsilon_0 E_0 \sin(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t) \quad (2.10)$$

mit der Vakuum-Permittivität ϵ_0 .

Dieses zeitlich oszillierende Dipolmoment der Elektronen-Ladungswolke induziert für $\chi_e \neq 0$ seinerseits wieder elektromagnetische Strahlung, die unabhängig von der Primärstrahlung propagiert: das einfallende elektromagnetische Feld wurde gestreut. Geschieht dies ohne Betragsänderungen des primären Photonenimpulses, so folgt für den Betrag des gestreuten elektrischen Feldes $|\mathbf{E}_s|$ bei Einstrahlung eines in z-Richtung¹⁶ polarisierten elektrischen Primärfeldes:

$$|\mathbf{E}_s| = \frac{1}{\epsilon_0 c_0^2} \frac{d^2 P}{dt^2} \frac{\sin(\Theta_z)}{r} \quad (2.11)$$

mit der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c_0 und dem Winkel Θ_z zwischen den Wellenvektoren der Primärstrahlung \mathbf{k} und der gestreuten Strahlung \mathbf{k}_s ¹⁷. Einsetzen von

¹⁶Die Ausrichtung des Koordinatensystems ist willkürlich, man definiert üblicherweise aber die z-Richtung als die Polarisierungsrichtung der Primärstrahlung

¹⁷Die Ausrichtung des Koordinatensystems ist willkürlich, man definiert üblicherweise aber die z-Richtung als die Polarisierungsrichtung der Primärstrahlung

2. Theoretische Grundlagen

Gl. 2.10 liefert:

$$|\mathbf{E}_s| = \frac{\chi_e \omega^2}{c_0^2} E_0 \frac{\sin(\Theta_z)}{r} \sin(kx - \omega t) \quad (2.12)$$

Unter den genannten Annahmen besitzt das gestreute elektrische Feld im Koordinatensystem der streuenden Materie die gleiche Frequenz wie das einfallende Feld. Die Amplitude hängt sowohl vom Beobachtungswinkel Θ_z , als auch vom Abstand r zum Streuzentrum ab. Allgemein gilt nach dem Poynting-Theorem für die Intensität I

$$I \propto E^2 \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin^2(\mathbf{kx} - \omega t) dt \quad (2.13)$$

Daraus folgt für die Intensität der gestreuten Strahlung I_s :

$$I_s = \frac{\chi_e^2 \omega^4}{c_0^4} \left(\frac{\sin(\Theta_z)}{r} \right)^2 I_0 = \frac{16\pi^4 \chi_e^2}{\lambda_0^4} \frac{\sin^2(\Theta_z)}{r^2} I_0 \quad (2.14)$$

mit I_0 als Intensität der einfallenden Strahlung. Diese Art der Streuung ist nach ihrem Entdecker als Rayleigh-Streuung benannt. Es ergibt sich eine starke Abhängigkeit der beobachtbaren Intensität vom Streuwinkel Θ_z und vom Beobachtungsabstand r .

Gl. 2.14 gilt für den Fall, dass die gesamte resultierende Streustrahlungsverteilung als Summe der Beiträge der einzelnen Streuzentren beschrieben werden kann, in erster Näherung z.B. für verdünntes Gas, bei dem Mehrfachstreuung vernachlässigbar ist.

2.2.2. Rayleigh-Streuung in Suspensionen

Die Rayleigh-Streuung an verdünnten Gasen bildet die Grundlage für die Streuung von verdünnten Suspensionen, welche von Debye (1944) auf Grundlage der Arbeiten von v. Smoluchowski (1908) und Einstein (1910) ausgearbeitet wurde. Die Suspension wird darin analog zu einem verdünnten Gas beschrieben, wobei das Vakuum durch das fluide Medium inkl. Dispergiermittel (zusammenfassend im Folgenden *Lösemittel* genannt) ersetzt wird und die gelösten Partikel den Gasteilchen entsprechen. Zusätzlich müssen Dichte- und Konzentrationsschwankungen der fluiden Phase berücksichtigt werden, da diese die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Medium beeinflussen. Als Maß für die Stärke dieses Effekts dient der Brechungsexponent des Lösemittels, n_{LM} , welcher das Verhältnis von Vakuum-Lichtgeschwindigkeit zur Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium darstellt. Die Berücksichtigung dieser reduzierten Ausbreitungsgeschwindigkeit, sowie der Fluktuationen führt nach Debye (1944) zu folgender Gleichung:

$$\Delta I_s = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \frac{\sin^2(\Theta_z)}{r^2} I_0 n_{LM}^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots} \quad (2.15)$$

mit $\frac{dn}{dc}$ als Brechungsindexinkrement der Suspension, welches die Abhängigkeit des Suspensions-Brechungsindexes von der Konzentration der dispergierten Partikel c beschreibt, sowie der molaren Masse M . Partikel-Partikel- und Partikel-Medium-Wechselwirkungen (wie in Kap. 2.1 beschrieben) werden hier durch die sogenannten Virialkoeffizienten A_i des chemischen Potentials des Lösemittels berücksichtigt. Da auch das Lösemittel selbst einen (geringen) Streubeitrag liefert, ist in Gl. 2.15 nur die Differenz von Gesamtstreuung und Streubeitrag des reinen Lösemittels, ΔI_s , angegeben.

Mittels Division von Gl. 2.15 durch die Primärintensität I_0 , sowie die geometrischen Gegebenheiten der Messapparatur (Term $\sin^2(\Theta_z)/r^2$) erhält man das sog. Rayleigh-Verhältnis ΔR_Θ , welches einen direkten Vergleich der mittels verschiedener Messgeräte aufgenommener Streukurven ermöglicht:

$$\Delta R_\Theta = \frac{\Delta I_s}{I_0} \frac{r^2}{\sin^2(\Theta_z)} \quad (2.16)$$

Um die Streukurven der vermessenen Partikel auch bei Dispergierung in verschiedenen Suspensionsmedien vergleichen zu können, fasst man diejenigen Größen in Gl. 2.15 zum sogenannten Kontrastfaktor K zusammen, welche ausschließlich die optischen Eigenschaften des Mediums beschreiben:

$$K = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \left(n_{LM} \cdot \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.17)$$

Eine Invertierung von Gl. 2.15 führt zusammen mit diesen Normierungen (Gl. 2.16 und Gl. 2.17) zu folgender Kerngleichung der Rayleigh-Streuung nach Zimm in Suspensionen:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\Theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.18)$$

Für den Grenzfall unendlich verdünnter Partikelkonzentration, $c \rightarrow 0$, geht Gleichung 2.18 über in

$$\frac{Kc}{\Delta R_\Theta} = \frac{1}{M} \quad (2.19)$$

In diesem Grenzfall unendlich verdünnter Partikelsuspension, sowie hinreichend kleiner Partikeln (vgl. die Annahmen in Kap. 2.2.1) lässt sich demnach durch normierte Intensitätsmessung auf die molare Masse der (hier als monodispers angenommenen) Partikel rückschließen.

Da dieser Grenzfall jedoch in der Praxis nur schwer umzusetzen ist, sollen in den folgenden Kapiteln weitere Ergänzungen dieses theoretischen Grundgerüstes beschrieben werden, welche die reale Situation besser wiederzugeben in der Lage sind.

2.2.3. Rayleigh-Streuung an großen Partikeln

Die Herleitung der Rayleigh-Streuung in Kap. 2.2.1, sowie deren Erweiterung auf Suspensionen in Kap. 2.2.2 gilt jeweils nur für Partikeln mit Durchmessern, die wesentlich kleiner sind als die verwendete Wellenlänge ($d \leq 0,1 \cdot \lambda$ bzw. $\alpha \leq 0,1$), da nur dann davon ausgegangen werden kann dass das induzierte Dipolmoment in Phase mit dem anregenden elektrischen Feld oszilliert.

Dieser Ansatz lässt sich aber auch für solche Partikel erweitern, die zwar eine größere Ausdehnung der streuenden Domäne aufweisen, innerhalb dieser aber noch keine wesentliche Wellenlängendispersion zeigen (Debye-Erweiterung). Kann jedoch auch dies nicht vorausgesetzt werden, so spricht man von Mie-Streuung. Ein Beispiel für die Debye-Erweiterung sind lange, fadenförmige und verknäulte Partikel, deren eingeschlossenes Volumen zum überwiegenden Teil vom umgebenden Medium ausgefüllt wird. Der Durchmesser der streuenden Domäne wird dann zwar durch den äußeren Durchmesser der partikulären Struktur definiert, ihr Brechungsindex unterscheidet sich aber durch den vernachlässigbaren Volumenanteil des Partikels am eingeschlossenen Gesamtvolumen nur unwesentlich vom umgebenden Medium. Es bilden sich jedoch interpartikuläre Phasendifferenzen aus, welche die Streulichtkurve modifizieren (vgl. Abb. 2.4).

Diese sogenannte Debye-Erweiterung der Rayleigh-Streuung, auch **Rayleigh-Debye Streuung** genannt, wurde u.a. von Zimm u. Dandliker (1954) ausführlich hergeleitet. Die dort beschriebene Herangehensweise ist grundsätzlich auf fast alle Partikelstrukturen anwendbar, mit Ausnahme einiger sehr spezieller Partikelgeometrien¹⁸. Dieser Ansatz über eine Formfunktion für das Partikel wird im Folgenden knapp hergeleitet und erläutert.

Abb. 2.4 zeigt die Streuung einer elektromagnetischen Wellenfront an zwei (beliebigen) Streuzentren i und j eines in seiner Ausdehnung großen Partikels in einer Querschnittsebene. Der vorwärts gestreute Intensitätsanteil $I_{S,A}$ für $\Theta = 0^\circ$ ist weiterhin in Phase, da die Strecken \overline{OiA} und \overline{OjA} gleich lang sind: $I_{S,A}$ ist maximal. Bei zunehmend größerem Θ ändern sich jedoch die Längendifferenzen der Teilstrahlen \overline{OiB} und \overline{OjB} , bzw. \overline{OiC} und \overline{OjC} : die relative Phasenlage verschiebt sich kontinuierlich mit Θ , destruktive Interferenzen können auftreten und die Streuintensitäten $I_{S,B}$ bzw. $I_{S,C}$ sind deutlich kleiner als $I_{S,A}$. Die tatsächlich unter einem Winkel Θ beobachtbare Streuintensität eines Partikels ist dann die Superposition der Teilintensitäten $I_{S,x}$ aller entlang der Partikelachse aufzusummierender Punktpaare ij . Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, wird der zunächst rein formal definierte sogenannten Formfaktor $P(\Theta)$ eingeführt. Dieser ist der Quotient aus dem Rayleigh-Verhältniss

¹⁸Diese sind z.B. Partikelformen mit senkrecht zur Propagationsrichtung des Lichtes ausgerichteten, im Schwerpunkt des Partikels zentrierten zirkularen Kreisbögen der Partikeloberfläche, also z.B. entsprechend ausgerichtete Tori.

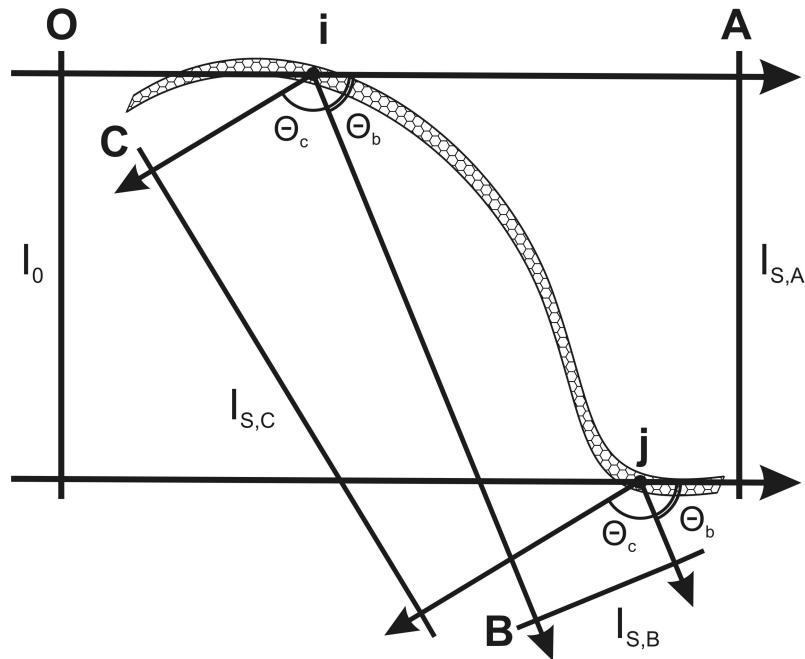


Abb. 2.4. Schematische Darstellung der intramolekularen Interferenz an einem ausgedehnten Partikel. Die Ebene der einfallenden Wellenfront sei O , die Ebenen A , B und C seien Referenzebenen. Die Differenz der Strecken \overline{OiA} und \overline{OjA} (bzw. analog für die Ebenen B und C) ist ein Maß für die relative Phasenlage der Teilstrahlen (modulo λ) und damit für das Auftreten von destruktiven Interferenzen.

für den Winkel Θ (Gl. 2.16) und dem Rayleigh-Verhältnis für $\Theta = 0$:

$$P(\Theta) = \frac{\Delta R_\Theta}{\Delta R_0} \quad (2.20)$$

Durch Messung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung, beschrieben durch den Formfaktor $P(\Theta)$, erhält man aus dem Streuexperiment neben der Masse also zusätzlich Information über die Struktur der streuenden Partikeln. Gemäß oben stehender Interpretation lässt sich der Formfaktor beschreiben als Überlagerung der Phasenlagen aller Punktpaare ij :

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.21)$$

mit \mathbf{r}_{ij} als Abstandsvektor zweier Streuzentren i und j , und \mathbf{q} als beobachtungswinkel-abhängigem Streuvektor. Der Streuvektor wird benutzt, um bei Einsatz verschiedener

2. Theoretische Grundlagen

Strahlungswellenlängen die Streukurven untereinander direkt vergleichen zu können, und ist definiert als Differenz des Wellenvektors der gestreuten Strahlung \mathbf{k}_S zum Wellenvektor der einfallenden Strahlung \mathbf{k} :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_S \quad (2.22)$$

Für den Fall isotroper Partikelorientierung konnte Debye (1944) zeigen, dass allgemein gilt:

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (2.23)$$

mit

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi n_{LM}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.24)$$

als Betrag des Streuvektors (Gl. 2.22) im flüssigen Medium. Im Allgemeinen zeigt $P(q)$ aufgrund komplexer Partikelgeometrien eine ebenso komplexe Abhängigkeit von q . Für die Randfälle von Kugel, statistischem Knäuel und Stab zeigen sich jedoch für große q -Werte einfache Zusammenhänge der Form

$$\text{Kugel: } P(q) \propto q^{-4} \quad (2.25)$$

$$\text{Knäuel: } P(q) \propto q^{-2} \quad (2.26)$$

$$\text{Stab: } P(q) \propto q^{-1} \quad (2.27)$$

Zur Berücksichtigung des Formfaktors muss Gl. 2.18 nach Zimm (1948) wie folgt modifiziert werden (mit der Umbenennung $\Delta R_\Theta \equiv \Delta R(q)$):

$$\frac{Kc}{\Delta R(q)} = \frac{1}{M P(q)} + 2A_2c \quad (2.28)$$

Hier wurden höhere Potenzen in c vernachlässigt, da in der Regel zur Vermeidung von Mehrfachstreuungen mit sehr kleinen c gemessen wird. Im Gegensatz zu Gl. 2.19 lässt sich die molare Masse M hieraus nicht mehr durch einfache Extrapolation auf $c = 0$ bestimmen, da im Quotienten zusätzlich $P(q)$ steht.

Entwickelt man jedoch $\frac{1}{P(q)}$ gemäß des Ausdrucks 2.23 in eine Reihe, so ergibt sich:

$$\frac{1}{P(q)} = 1 + \frac{q^2}{3!N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2 + \frac{q^4}{5!N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^4 + \frac{q^6}{7!N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^6 + \dots \quad (2.29)$$

Diese unendliche Reihe kann unter bestimmten Voraussetzungen nach dem 1. Moment abgebrochen werden, wie folgende Umformung der führenden Faktoren des 1. Moments verdeutlicht:

$$q^2 \cdot r_{ij}^2 = (2 n_{LM})^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \left(\frac{2\pi r_{ij}}{\lambda_0}\right)^2 \quad (2.30)$$

Findet die Messung im Bereich der Rayleigh-Debye-Streuung statt, so kann für kleine q -Werte ein Abbruch der Reihenentwicklung nach dem 1. Moment (quadratischer Term) erfolgen. Gleiches gilt bei Messung unter sehr kleinen Winkeln Θ , da dann der Sinus zum Quadrat ebenfalls sehr klein wird.

Die höheren Momente werden hingegen erst bei größeren α benötigt, bei denen die Form des Partikels aufgrund einer uneinheitlichen Phasenlage innerhalb des Partikels an Bedeutung gewinnt.¹⁹

Das 1. Moment lässt sich interpretieren als proportional zum Quadrat des Trägheitsradius R_g , der wie folgt definiert ist:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2 \quad (2.31)$$

Der Trägheitsradius gibt also den mittleren quadratischen Abstand r_i^2 aller Partikelmasselemente vom Partikelschwerpunkt wieder.

Setzt man die Reihenentwicklung von $P(q)$ (Gl. 2.29) bis zum 1. Moment in Gl. 2.28 ein, so folgt:

$$\frac{Kc}{\Delta R(q)} = \frac{(1 + 1/3q^2 R_g^2)}{M} + 2A_2c = \frac{1}{M} + \frac{q^2 R_g^2}{3M} + 2A_2c \quad (2.32)$$

Dies ist die Grundgleichung der nach B. H. Zimm benannten Auftragung (ZIMM-Plot): $q^2 \mapsto \frac{Kc}{\Delta R(q)}$.

2.2.4. Polydisperse Systeme und Inverses Streuproblem

Die in den vorangegangenen Kapiteln hergeleiteten Gleichungen gelten nur für monodisperse, in allen Eigenschaften identische Partikel. In der Praxis unterliegen viele konstituierende Größen der Partikel jedoch einer Verteilung, insbesondere die Größe und damit auch die Masse.

Unter der Annahme genügend kleiner Partikelkonzentration, sowie nicht zu hoher Lichtleistung (vgl. Kap. 2.2.1) überlagern sich die Streubeiträge aller Partikelfraktionen linear. Die resultierende normierte Intensität der Streustrahlung ergibt sich folglich aus der Linearkombination der verteilten Größen $\Delta R_{\Theta,i}$ und c_i (Konzentration der verschiedenen Partikelfraktionen) aus Gl. 2.19:

$$\frac{Kc}{\Delta R(q)} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Delta R_i(q)}{K}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} = \frac{1}{M_w} \quad (2.33)$$

¹⁹Bei Partikeln mit hohem Aspektverhältnis wie CNT sind beide Fälle bedeutsam, da für deren laterale Ausdehnung i.d.R. $\alpha < 0,1$ gilt, während ihre axiale Ausdehnung zumeist $\alpha \geq 1$ entspricht! Auf letzteren Fall wird in Kap. 2.2.5 und 2.2.6 eingegangen.

2. Theoretische Grundlagen

Im Falle polydisperser Systeme ist das Ergebnis einer Extrapolation auf $c = 0$ und $q = 0$ (vgl. Kap. 2.2.3) also die inverse *gewichtsmittlere* Molmasse M_w .

Bei Anwendung dieses Ansatzes auf Gl. 2.32 ergibt sich analog für den aus der Linearkombination resultierenden Gyrationsradius R_g :

$$R_{g,z}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2 R_{g,i}^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} \quad (2.34)$$

Anders als bei der Molaren Masse M ergibt sich für den Gyrationsradius also ein mit dem **Massenquadrat** gewichteter Mittelwert, das sogenannte *Zentrifugenmittel* oder auch Z-Mittelwert, angezeigt durch den Index²⁰ z .

Insbesondere bei stark anisotropen Partikeln führt eine Größen- bzw. Längenverteilung zu deutlich veränderten Streuketten, und damit auch zu veränderten Formfaktoren. Der in Gl. 2.21 und 2.23 definierte Formfaktor gilt streng genommen nur für ein Einzelpartikel bzw. -agglomerat, und ist somit für experimentelle Untersuchungen schwer zugänglich und mangels statistischer Signifikanz wenig aussagekräftig.

Die Überlagerung der Einzelpartikel-Streukurven eines Ensembles von Agglomeraten mit jeweils unterschiedlichen Formfaktoren lässt sich aber als *effektiver* Formfaktor des Ensembles interpretieren, dessen Eigenschaften - wie bereits teilweise gezeigt - Aussagen über *mittlere* Werte des Ensembles erlauben.

Analog zu Gl. 2.34 konnten Nicolai u. a. (1994) allgemein zeigen, dass der effektive Formfaktor eines Ensembles dessen *zentrifugenmittlerer* Formfaktor ist:

$$P_z(q) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2 P_i(q)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} \quad (2.35)$$

Bei dieser Betrachtungsweise ist indes zu beachten, dass Polydispersität und bestimmte Partikelstrukturen durchaus zu ähnlichen Ergebnissen führen können, obwohl die zugrundeliegenden, streuenden Strukturen sehr verschieden sind. Diese Uneindeutigkeit ist ein grundsätzliches Problem jeglicher, auch monodisperser Streuexperimente, und als **Inverses Streuproblem** bekannt.

Die mathematisch-physikalische Ursache für diese Uneindeutigkeit liegt in dem Umstand begründet, dass die Streulichverteilung bzw. der Formfaktor aus der Autokorrelation der Massendichtefunktion entsteht, welche die exakte Lage der Partikelmassenpunkte im Raum beschreibt (siehe dazu auch S. 27). Eine Autokorrelation verdichtet die Daten zu einer rein selbstreferenzierten Funktion, so dass bei diesem Prozess ein Teil der ursprünglichen Information (z.B. die absolute Phasenlage im Raum) verloren geht. Dadurch führt eine streuende Partikelstruktur zwar immer zu demselben Formfaktor, die Zuordnung in dieser Richtung ist also eindeutig. Ein gegebener Formfaktor

²⁰Nicht zu verwechseln mit dem Index z zur Anzeige einer konkreten Richtung im Raum, z.B. bei Θ_z .

kann jedoch aufgrund des Informationsverlustes bei der Autokorrelation von unterschiedlichsten Strukturen erzeugt worden sein: eine Invertierung der o.g. Zuordnung ist nicht mehr eindeutig!

Die rein mathematische Invertierung des effektiven Formfaktors erzeugt vielmehr eine vielfältige Gruppe möglicher streuender Strukturen. In konkreten Lichtstreuexperimenten lassen sich in der Regel aber physikalisch-chemische Argumente nutzen, die zum Ausschluß vieler dieser mathematisch möglichen Strukturen führen, so dass die hier beschriebenen Theorien und Ansätze in der Regel weiterhin anwendbar bleiben.

2.2.5. Streuung jenseits des Rayleigh-Bereichs

In Kap. 2.2.3 wurde die Lichtstreuung eines Kollektivs im Vergleich zur Wellenlänge großer Partikeln in Suspension beschrieben, wobei bis inklusive Gl. 2.29 noch keine Einschränkungen bezüglich des Streuwinkelbereichs getroffen wurden. Erst Gleichungen 2.31 bis 2.32 setzen den Rayleigh-Bereich bzw. genügend kleine Streuwinkel q voraus, und führen letztlich zur ZIMM-Gleichung (Gl. 2.32). Damit lassen sich aus dem Bereich kleiner q -Werte die gewichtsmittlere Molmasse M_w (Gl. 2.33) und der zentrifugenmittlere Gyrationsradius $R_{g,z}$ (Gl. 2.34) aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung bestimmen.

Aus dem gemäß Gl. 2.21 bestimmten allgemeinen Formfaktor $P(q)$ lassen sich jedoch noch mehr Informationen über Struktur und Größe der streuenden Partikeln extrahieren. So lässt sich $P(q)$ von z.B. fraktalen²¹ Agglomeraten nach Sorensen (2001) einteilen in drei physikalisch interpretierbare Bereiche (vgl. hierzu auch die Reihenentwicklung von $P(q)$, Gl. 2.29):

$$P(q) = 1 \quad \text{für } qR_g \ll 1 \quad \text{RAYLEIGH-Bereich} \quad (2.36)$$

$$= 1 - \frac{1}{3}R_g^2q^2 \simeq \exp\left(-\frac{1}{3}R_g^2q^2\right) \quad \text{für } qR_g \lesssim 1 \quad \text{GUINIER-Bereich} \quad (2.37)$$

$$\propto (qR_g)^{-D} \quad \text{für } qR_g > 1 \quad \text{Power-Law-Bereich} \quad (2.38)$$

Hier ist D die Hausdorffsche fraktale Dimension der Partikelstruktur. Eine Beschreibung von Partikelagglomeraten mithilfe solcher fraktaler Konzepte ist überaus erfolgreich bei Anwendung z.B. auf Aerosole (Jayaratne u. a., 2011; Sorensen, 2001; Vacher u. a., 1988), daher soll die Vorgehensweise im Folgenden kurz skizziert werden.

²¹Fraktalität meint hier die Eigenschaft mancher komplexer Systeme, auf mehreren Skalengrößenordnungen selbstähnlich zu sein.

Guinier-Analyse

Der Guinier-Bereich bei $qR_g \lesssim 1$ wird besonders gerne zur Partikelgrößenvermessung verwendet, wenn es sich um kompakte Teilchen handelt. Darüber hinaus ist mit der Guinier-Nährung eine Größenbestimmung ohne Normierung auf absolute Intensitäten bzw. einen literaturbekannten Standard möglich (siehe dazu Kap. 2.2.7). Die genaue Konfiguration oder Art der Streulichtdetektoren ist dabei von untergeordneter Bedeutung, solange der passende q -Bereich abgedeckt wird und die Signale der Detektoren untereinander vergleichbar sind (relative Intensitäten).

Der Ausgangspunkt ist der allgemeine Formfaktor monodisperser Partikel in Suspension im Fall isotroper Partikelorientierung, Gl. 2.23:

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

Es folgt eine Entwicklung des Sinus mithilfe einer McLaurin-Reihenentwicklung:

$$\frac{\sin x}{x} = 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} - \dots$$

mit $x = qr_{ij}$ und r_{ij} als intrapartikuläre Raumkoordinate der Massenelemente des makroskopischen Partikels im Schwerpunktsystem. Für $qr_{ij} < 1$ bzw. $qR_g < 1$ ist eine Näherungslösung durch Abbruch der unendlichen Reihe nach dem 1. Moment gerechtfertigt, da höhere Momente sehr klein werden.

Mit Gl. 2.20, Gl. 2.16 und der Reihenentwicklung $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x - \frac{x^2}{4} + \dots$ ergibt sich im Fall $qR_g < 1$ daraus die messtechnisch relevante Variante der Zimm-Näherung:

$$\frac{I(0)}{I(q)} \simeq 1 + \frac{1}{3} R_{g,mess}^2 q^2 \quad (2.39)$$

wobei $R_{g,mess}^2 = R_{g,z}^2$, also das mit den jeweiligen Massenquadraten gewichtete, sog. Zentrifugenmittel der polydispersen Suspension ist (Gl. 2.34).

Für diesen Übergangsbereich ($qR_g \lesssim 1$) ist jedoch die Näherung gemäß Gl. 2.39 zur Bestimmung R_g nicht immer nützlich, da sie die zu erwartende Aufwärtskrümmung der Streukurve einer monodispersen Suspension nur unzureichend berücksichtigt. Dies wird durch die Guinier-Näherung besser wiedergegeben, welche ebenfalls auf den Grundlagen von Rayleigh-Debye fußt:

$$\frac{I(q)}{I(0)} \simeq \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 q^2\right) \sim \ln\left(\frac{I(q)}{I(0)}\right) \simeq -\frac{1}{3} R_g^2 q^2 \quad (2.40)$$

Die Logarithmierung linearisiert die Aufwärtskrümmung besser, so dass ein präziserer Fit möglich wird. Jedoch kann dies insbesondere bei polydispersen oder stäbchenförmigen Partikeln zu Fehlinterpretationen führen, da deren Krümmung entgegengesetzt

zu der von kompakten Teilchen verläuft (vgl. Kap. 4.2.3 und Kap. 4.2.4).

Beiden Ansätzen ist gemein, dass sich durch einfaches Messen der Spannungen der Streulichtdetektoren bei mehreren q sowie $q = 0$ der gesuchte Gyrationradius durch Auftragen von $q^2 \mapsto \frac{I(0)}{I(q)}$ bzw. $q^2 \mapsto \ln(\frac{I(q)}{I(0)})$ aus der Steigung bestimmen lässt. Insbesondere ist keine Kalibrierung auf tatsächliche Intensitäten (bzw. Normierung auf einen literaturbekannten Standard), sowie keine Extrapolation der Messdaten notwendig.

Andererseits liefert diese Form der Auswertung keinerlei Informationen über Molare Masse, Formfaktoren oder sonstige geometriecharakterisierende Größen, und kann somit - bis auf relativ einfache Systeme - eher als Ergänzung denn als Hauptuntersuchungsmethode angesehen werden.

Power-Law-Analyse

Eine allgemeingültige und mathematisch rigorose Herleitung und Beschreibung des Formfaktors $P(q)$ für den Bereich $qR_g > 1$ erfordert eine sehr grundlegende, von jeglichen Annahmen und Einschränkungen freie Schreibweise:

$$P(q) = \int g(r) \cdot e^{iqr} dr \quad (2.41)$$

Hier ist $g(r)$ die Selbstfaltung (Autokorrelation) der Massendichtefunktion, und damit der einzelnen (infinitesimalen) Streuzentren (vgl. Kap. 2.2.3). Zur Beschreibung des Verhaltens des Formfaktors für große qR_g bedarf es nun einer expliziten Form der Autokorrelation, welche sehr stark von der Partikelgeometrie abhängig ist, so dass sich keine allgemein gültige Form angeben lässt. Ein weit verbreiteter Spezialfall sind jedoch Agglomerate, die aus isotropen Primärpartikeln (Kugeln) in selbstähnlichen Strukturen zusammengesetzt sind, so dass sie über mehrere Größenordnungen hinweg eine charakteristische Länge aufweisen. Solche Gebilde werden Fraktale genannt, und sind zuerst von Mandelbrot (1982) beschrieben worden.

Die explizite Form der Autokorrelation $g(r)$ wird nach Teixeira (1986) für diesen häufigen Spezialfall in folgender Form angenommen:

$$g(r) = Ar^{D-d}h(r/\xi) \quad (2.42)$$

wobei A eine Konstante ist, D die fraktale Dimension des Agglomerats nach Hausdorff, und d die verfügbare Dimensionalität des umgebenden Raumes (i.d.R. also $d=3$). $h(r/\xi)$ ist eine Cutoff-Funktion, die schneller als jede Potenzfunktion abfällt, und ξ ist eine charakteristische Länge, welche die Größe des Agglomerats repräsentiert. Der Term r^{D-d} beschreibt die Fraktalität, $h(r/\xi)$ gibt den Perimeter des Agglomerats unabhängig von dessen fraktaler Natur wieder.

2. Theoretische Grundlagen

Es zeigt sich, dass eine Beschreibung des Formfaktors für große q (nach heutigem Stand des Wissens) rein analytisch nicht möglich ist, stattdessen muss auf eine Modellierung von Partikelperimeter und Materialwechselwirkung mit dem Streulicht über eine Cutoff-Funktion zurückgegriffen werden. Einige mögliche Modellierungen und ihre Auswirkungen auf die explizite Form des Formfaktors sind z.B. von Sorensen (2001) zusammengestellt worden. Die Wahl der Cutoff-Funktion und ihrer Parameter beeinflussen die Form des theoretisch zu erwartenden Formfaktors deutlich, so dass hier auf eine Auswahl der vielen Varianten verzichtet wird.

Eine Auswahl resultierender Formfaktoren klassischer Partikelformen findet sich jedoch z.B. in Kerker (1969, S. 482-485).

Die in diesem Abschnitt beschriebene Methode setzt eine fraktale Selbstähnlichkeit der Agglomerate voraus, die jedoch für hoch anisotrope Partikel wie Kohlenstoffnanoröhrchen nicht ohne Weiteres anzunehmen ist. Wird jedoch statt der Prämisse der Fraktalität eine Beschränkung der theoretischen Betrachtung auf eine vorgegebene Primärpartikelform gewählt, z.B. auf lange dünne Stäbchen für Kohlenstoffnanoröhrchen, so bieten sich weiterführende Konzepte an, um zusätzliche Information neben dem Gyrationsradius nach Guinier aus dem Formfaktor $P(q)$ zu extrahieren. Ein vielversprechender Ansatz auf Basis hochauflösender Strukturdaten und vorausberechneten Formfaktoren wird im Folgenden dargestellt. In Kap. 2.2.6 wird zudem ein experimentell leichter zugänglicher Ansatz erläutert.

Reverse Monte Carlo

Dieser Ansatz nutzt ein mathematisches Modell einer vorzugebenden, möglichst repräsentativen Agglomeratstruktur, um daraus die zu erwartende Intensitäts-Streuwinkel-Verteilung zu errechnen, und deren Parameter an die realen Messdaten anzupassen. Dieses mathematische Modell lässt sich wiederum generieren durch Rückrechnung aus den Messdaten der Neutronen-, Elektronen- oder Röntgenstreuung, sowie aus Daten der Röntgenabsorptions- (EXAFS) oder Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) - wobei hier natürlich weiterhin die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Einschränkungen gelten.

Die Reverse Monte Carlo (RMC) genannte Methode ist eine Abwandlung der sog. Metropolis Monte Carlo Simulation (Metropolis u.a., 1953), bei der die Anfangskonfiguration der beteiligten Atome solange verändert wird, bis eine im Rahmen der experimentellen Genauigkeit und sonstigen vorgegebenen Randbedingungen hinreichende Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt wird. Entsprechende Software ist u.a. unter Dove (2011) verfügbar.

Die so ermittelte Atomkonfiguration gibt jedoch nicht notwendigerweise die real ge-

messene Situation wieder, sondern ist zunächst nur eine von vielen möglichen, zu den Messdaten konsistente Konfigurationen (McGreevy, 2001). Trotzdem stellt sie ein nützliches Hilfsmittel dar, um die im inversen Raum abgebildete, und damit schlecht fassbare Information eines Formfaktors wieder in den für den Menschen leichter zugänglichen Realraum zurückzutransferieren. Insofern ist die Frage: „Ist das Modell korrekt?“ nicht sinnvoll - statt dessen sollte die Frage lauten: „Ist das Modell nützlich?“, um beispielsweise ein tieferes Verständnis der Beziehung zwischen Atomkonfiguration und gewissen physikalischen Effekten zu erhalten, oder um weiterführende Experimente zu planen (McGreevy, 2001). Da die benötigten Messdaten der CNT-Agglomerate jedoch mit hohem experimentellem Aufwand verbunden sind - so benötigt z.B. EXAFS eine monochromatische Röntgenquelle hoher Intensität, wie sie i.d.R. nur an einer Synchrotronquelle zu finden ist - konnte diese Methode im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht sinnvoll angewandt werden. Nichtsdestotrotz stellt sie eine interessante Alternative für zukünftige Forschungen im Bereich der Strukturaufklärung von Agglomeraten dar.

2.2.6. Spezialfall: Stäbchenförmige Partikeln

Ein anderer, modellunabhängiger Ansatz nach Casassa (1955) und Holtzer (1955) erlaubt es, auch ohne Selbstähnlichkeit der zugrundeliegenden Strukturen (vgl. S. 27) unmittelbar Größen- und Strukturinformationen zu extrahieren. Voraussetzung ist das Vorliegen langer, stäbchen- oder fadenförmiger Primärpartikel mit im Vergleich zur Lichtwellenlänge sehr kleinem Querschnittsdurchmesser d (genauer: $d < q^{-1}$). Die Analyse stützt sich im Gegensatz zur Auswertung nach Zimm auf das asymptotische Abklingverhalten der Rayleigh-Verhältnisse $R(q)$ bei großen q , also weit jenseits des Rayleigh- und Guinier-Bereichs (vgl. Gl. 2.36 und Gl. 2.37).

Casassa (1955) greift dazu auf die ausführlichen Vorarbeiten von Debye (1944) (vgl. Kap. 2.2.2) und Zimm u. Dandliker (1954) (vgl. Kap. 2.2.3) zurück, und verwendet neben den dort bereits getroffenen Annahmen als einzige zusätzliche Einschränkung die Annahme stäbchenförmiger Partikel. Da bei Casassa (1955) insbesondere auch polydisperse Durchmesser - und nicht wie bei Holtzer (1955) nur polydisperse Konturlängen - zugelassen sind, soll der Ansatz von Casassa im Folgenden näher erläutert werden.

Ausgehend von Gl. 2.28 für $c = 0$ kann Casassa über eine geeignete Reihenentwicklung von $P(q)$ zeigen, dass für große q und große Aspektverhältnisse der Stäbchen gilt:

$$q \frac{\Delta R(q)}{Kc} \longrightarrow \pi M_{L,w} = \pi \frac{M_w}{L_w} \quad (2.43)$$

2. Theoretische Grundlagen

Hier ist $M_{L,w} = \frac{M_w}{L_w}$ die gewichtsmittlere lineare Massendichte, also ein Maß für die Masse der Stäbchen je Längeneinheit, und damit indirekt ein Maß für die Dicke der Stäbchen. M_w ist die gewichtsmittlere Molare Masse, L_w die gewichtsmittlere Konturlänge und $\frac{R(q)}{K_c}$ der Kehrwert des aus der ZIMM-Gleichung (Gl. 2.32, S. 23) bekannten Terms.

Aus Gl. 2.43 lässt sich also modellunabhängig die gewichtsmittlere lineare Massendichte eines Stäbchens bestimmen, und bei Kenntnis von M_w (z.B. aus der Extrapolation des ZIMM-Plots auf $q = 0, c = 0$) zusätzlich die gewichtsmittlere Konturlänge des langen dünnen Stäbchens bzw. Fadens.

In der Vergangenheit wurde dieser Ansatz primär zur Untersuchung von Proteinen genutzt (Hantgan u. a., 1983; Wegner, 1976). Denninger u. Burchard (1991) verallgemeinerten diesen Ansatz auf jegliche Arten wurmähnlicher Kettenmoleküle bzw. flexibler, langer Stäbchen, und erst in neuerer Zeit wird diese Art der Analyse auch auf andere Systeme angewandt, so z.B. zur Untersuchung von komplexen Farbstoffmolekülen (Ingles u. a., 2000; Katzenstein u. Huber, 2002) oder schlauchartiger Mizellen (siehe Dreiss (2007)).

2.2.7. Messtechnische Umsetzung eines Lichtstreuexperimentes

Das den vorangegangenen Kapiteln zugrundeliegende Rayleigh-Verhältnis (Gl. 2.16) setzt die Kenntnis der absoluten Intensitäten I , oder genauer des Verhältnisses von Streuintensität (bereinigt um den Streuanteil des Lösemittels) ΔI_S zu Primärintensität I_0 voraus:

$$\Delta R_\Theta = \frac{\Delta I_S(\Theta)}{I_0} \cdot \frac{r^2}{\sin^2(\Theta_z)} \quad (2.44)$$

Dies ist jedoch für den wissenschaftlichen Vergleich von Ergebnissen verschiedener Messsysteme ungünstig, da die *absoluten* Intensitäten messtechnisch nur mit sehr großem Aufwand zu erfassen sind. Die begrenzenden Effekte sind hierbei hauptsächlich Streulichtverluste durch optische Unreinheiten der Messapparatur, die Quantendetektionseffizienz der verwendeten Sensoren (hier: Photodioden), sowie das elektromagnetische Signal-zu-Rauschen Verhältnis der nachgeschalteten Messelektronik. Direkt der Messung zugänglich ist im verwendeten Aufbau hingegen nur der Messstrom der Photodioden, welcher im verwendeten Intensitätsbereich zwar proportional zur einfalenden Streustrahlung ist, jedoch nur ein *relatives* Maß der Lichtintensität darstellt. Um die Intensitätsverhältnisse zweier Messapparaturen untereinander vergleichen zu können, wird ein Kalibrierstandard mit präzise vermessenem Streuquerschnitt²² be-

²²Dieser beschreibt die quantenmechanische Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von Strahlung mit Materie, und ist stark wellenlängen- und materialabhängig.

nötigt, um die o.g. stark gerätespezifischen Detektionseffizienzen herausrechnen zu können. Häufig wird dazu reines Toluol verwendet, da dessen Rayleigh-Verhältnis in der Literatur bereits sehr genau bestimmt worden ist (siehe z.B. Kaye u. McDaniel (1974)) und durch die molekularen Streuzentren in guter Näherung als isotrop angenommen werden kann.

Mithilfe dieses Streuquerschnitts werden die gerätespezifischen Größen in 2.44 durch das Verhältnis vom literaturbekannten Rayleigh-Verhältnis $R_{Tol} = 1,3522 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ zur tatsächlich mit diesem Gerät gemessenen Streulichtintensität des reinen Toluol-Standards $I_{S,Tol}(\Theta)$ ersetzt:

$$\frac{1}{I_0} \frac{r^2}{\sin \Theta^2} = \frac{R_{Tol}}{I_{S,Tol}(\Theta)} \quad (2.45)$$

Eingesetzt in 2.44 folgt:

$$\Delta R_\Theta \equiv \Delta R(q) = \frac{\Delta I_S(\Theta)}{I_{S,Tol}(\Theta)} R_{Tol} \quad (2.46)$$

Gl. 2.46 enthält keine gerätespezifischen Größen mehr, und kann direkt mit den analog ermittelten Werten anderer Geräte verglichen werden.

Eine Messung erfolgt also in drei Schritten:

1. Vermessung der Streulichtverteilung reinen Toluols auf dem verwendeten Gerät, $I_{S,Tol}(\Theta)$, zur Bestimmung sämtlicher Gerätespezifika (vgl. Gl. 2.45)
2. Vermessung des Hintergrundsignals des reinen Lösemittels²³
3. Vermessung einer Konzentrationsreihe des realen Partikelkollektivs im Lösemittel

Die Schritte 1 und 2 können in der Regel bei vergleichbaren Systemen übernommen werden, und müssen nicht jedesmal neu durchgeführt werden. Aus diesen Werten lassen sich mit Gl. 2.46 die geräteunabhängigen Rayleigh-Verhältnisse des reinen Partikelkollektivs, $\Delta R(q)$, bestimmen.

²³Bei mehrkomponentigen Systemen ist zu überlegen, welche Komponenten dem Lösemittel zuzuordnen sind!

3. Experimentelle Methoden

3.1. Probenvorbereitung

3.1.1. Kohlenstoff-Nanoröhrchen in wässriger Suspension

Materialauswahl

Wie in Kapitel 3.1.2 näher erläutert, werden für diese Arbeit mehrwändige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (MWNT) eingesetzt. Diese sind stabiler gegen schädliche Veränderungen durch die nachfolgende Prozessierung (Scherkraffteinwirkung beim Dispergieren, chemische Modifikation der Oberflächen, etc.). Gleichzeitig lassen sie vergleichbare Leitungseigenschaften wie die in der Literatur stärker präferierten einwändigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (SWNT) erwarten (vgl. Kap. 2.1.1).

Zudem sind die Kosten bei der Herstellung von MWNT im Vergleich zu ein- oder auch doppelwändigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (DWNT) deutlich niedriger. Allerdings sind die Eigenschaften von MWNT weniger gut definiert, da mit der Anzahl der Wände und damit dem Durchmesser der Röhrchen ein weiterer verteilter Parameter vorhanden ist.

Um mit der Materialauswahl möglichst nah an späteren Anwendungen (vgl. Kap. 1) zu sein, wurden lange und dünne MWNT mit unmodifizierter Oberfläche ausgewählt, um störende Rückstände (CNT-Fragmente, ausgefallen Salze, etc.) zu minimieren. Diese werden in der Regel durch die Oberflächenfunktionalisierung mittels aggressiver Säuren oder Laugen induziert, und hätten die spätere Interpretation insbesondere der Lichtstreukurven deutlich erschwert, da somit signifikant verschiedene Partikelformen zu berücksichtigen gewesen wären.

Ein weiteres wichtiges Entscheidungskriterium ist die Vergleichbarkeit der Ensembleigenschaften zweier unterschiedlicher Produktionschargen, sowie die chemische Reinheit des Produktes.

Daher wurden für alle folgenden Versuche MWNT der Sorte NC3100 (Nanocyl, Belgien) eingesetzt, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) hergestellt wurden. Die Sorte NC3100 weist laut Hersteller eine durchschnittliche Länge von 1,5 µm auf, bei einem durchschnittlichen Durchmesser von 9,5 nm. Verunreinigungen durch Katalysatorrückstände werden vom Hersteller als < 5% angegeben, amorpher Kohlenstoff (Russ) und abgescherte Wandbruchstücke sei-

en selbst mit hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) nicht nachweisbar. Das Produkt entspricht somit gut den formulierten Anforderungen. Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind in ihrer unmodifizierten Form unpolare Makromoleküle mit einer unreaktiven Oberfläche (vgl. Kap. 2.1) und dadurch nur schwer in polaren Lösemitteln wie Wasser zu dispergieren. Von Jiang u. a. (2003) konnte jedoch gezeigt werden, dass sich durch Einsatz des Dispergiermittels Natriumlaurylsulfat (SDS, $M = 288,4\text{ g/mol}$) stabile CNT-Suspensionen in wässriger Umgebung herstellen lassen, die selbst nach ca. 100 Stunden Standzeit noch ca. 80% ihrer ursprünglichen CNT-Konzentration aufweisen. Natriumlaurylsulfat ist ein kurzes, amphiphiles Molekül mit einer polaren, hydrophilen Sulfat-Kopfgruppe und einer unpolaren, lipophilen Kohlenwasserstoffkette. Entsprechend ist zu erwarten, dass sich dieses Molekül mit seiner Kohlenwasserstoffkette an das CNT anlagert. Richard u. a. (2003) konnten anhand hochauflösender Cryo-TEM Aufnahmen zeigen, dass SDS in unterschiedlichen Geometrien an der Oberfläche der wässrig dispergierten CNT adsorbiert, wobei helikal oder ringförmig um das CNT gewundene Halbzylinder deutlich überwiegen. Islam u. a. (2003) konnten in einer vergleichenden Studie mit den gängisten CNT-Lösemitteln zeigen, dass durch Einsatz von Natriumdodecylbenzylsulfonat (NaDDBS, $M = 348,48\text{ g/mol}$), einer Abwandlung des Natriumlaurylsulfats mit zusätzlichem Benzolring an der polaren Kopfgruppe, auch deutlich längere CNT in Wasser über Monate hinweg eine stabile Dispersion bilden.

Das optimale Gewichtsverhältnis von NaDDBS zu MWNT wird von Hsieh u. a. (2010) als 10:1 angegeben, also 10 Gewichtsanteile NaDDBS auf 1 Gewichtsanteil MWNT. Hierbei ist zu beachten, dass die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) von NaDDBS nicht überschritten wird, da ab dieser Konzentration ein Teil der Tensidmoleküle eine eigene Phase aus zumeist kugelförmigen¹ Aggregaten unter Ausschluß des Dispersionsmediums bildet. Diese selbstassemblierten partikulären Strukturen bilden eine eigene Subspezies innerhalb der CNT-Suspension, und können einen störenden Signalbeitrag bei der späteren Charakterisierung der Suspension erzeugen. Die CMC von NaDDBS in reinem Wasser wurde von Utsumi u. a. (2007) zu etwa $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ bestimmt, wobei ein deutlicher Anstieg der CMC durch Hinzufügen von CNT in die Lösung registriert wurde. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die signifikante Belegung der CNT-Oberflächen mit den Tensiden.

Die Wasserlöslichkeit kann durch Hinzufügen von Natriumchlorid (Kochsalz) weiter verbessert werden, da dies zu einer elektrostatischen Streckung der polaren Kette des Tensidmoleküls führt (vgl. Kap. 2.1.2). Im gestreckten Zustand lagern sich die Tensidketten aufgrund der eher kurzen Reichweite der unspezifischen Van-der-Waals Wechselwirkungen (Kap. 2.1.2) seltener an die CNT-Oberfläche an, so dass eine höhe-

¹Die Mizellen können bei deutlichem Überschreiten der CMC um mehrere Größenordnungen auch Schläuche, doppellagige Strukturen oder noch höhere Organisationsgrade annehmen

3. Experimentelle Methoden

re potenzielle Packungsdichte des Tensids auf der Oberfläche der CNT möglich wird. Nach Islam u. a. (2003) ist diese Vorgehensweise bis zu einer Salzkonzentration von bis zu 25 mM hilfreich. Höhere Konzentrationen können hingegen zu einer Aggregation des NaDDBS führen, und damit einer verminderten Wasserdurchlässigkeit der CNT. Um eine möglichst stabile, wässrige MWNT-Suspension bei minimaler Gefahr einer Mizellenbildung zu gewährleisten, und zugleich noch genügend Signal von den MWNT bei der späteren Charakterisierung zu erhalten, wurde die zu untersuchende Suspension wie folgt zusammengesetzt:

- 0,1 g/l MWNT der Sorte NC3100 (Nanocyl, Belgien)
- $1 \text{ g/l} \simeq 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ NaDDBS (Sigma-Aldrich, Deutschland)
- $0,58 \text{ g/l} \simeq 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ NaCl p.a. (Sigma-Aldrich, Deutschland)

Die Konzentration von NaDDBS liegt also ca. bei der dreifachen CMC in reinem Wasser, so dass selbst bei schlechter Belegung der MWNT-Oberflächen (z.B. aufgrund starker Internalisierung der MWNT-Oberflächen durch Agglomeratbildung bzw. mangelnde Desagglomeration) nur mit wenigen, relativ kleinen ($\approx 20 \text{ nm}$) und vor allem kugelförmigen NaDDBS-Mizellen zu rechnen ist. Tatsächlich waren auch keine größeren Mizellen zu beobachten (vgl. Kap. 4.2).

Herstellung der Mastersuspensionen

Sämtliche Prozessierungsschritte müssen unter möglichst vollständigem Ausschluß von Staubeinträgen stattfinden, da die von einem Partikel gestreute Lichtintensität I_{sc} besonders im Bereich der Rayleigh-Streuung ($\alpha \ll 1$) sehr stark von der Partikelgröße x abhängt:

$$I_{sc} \propto x^6 \quad , \alpha \ll 1$$

Da Luftstaub in der Regel in der Größenordnung einiger Mikrometer liegt, würden also bereits wenige Staubkörnchen das Streulichtsignal selbst sehr vieler Nanopartikel überstrahlen.

Die Auswirkungen erster Versuche zur Aufreinigung der MWNT-Suspension mit Spritzenvorsatzfiltern sind in Abb. 3.1 dokumentiert. Zur Charakterisierung wurde das Goniometer CGS-3 (vgl. Kap. 3.2.2) verwendet, indem der hydrodynamische Radius abhängig vom Streuwinkel ($30^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$, 10° Schritte) vermessen und linear auf $q = 0$ extrapoliert² wurde. Es ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von der verwendeten MWNT-Konzentration bei gleicher Filterwahl. Dies ist auf die Ausbildung eines Filterkuchens auf dem Spritzenvorsatzfilter zurückzuführen, der bereits bei wenigen ml Filtratvolumen sichtbar wurde.

²Dies ist eine grobe Näherung, die aber für einen qualitativen Vergleich ausreichend ist.

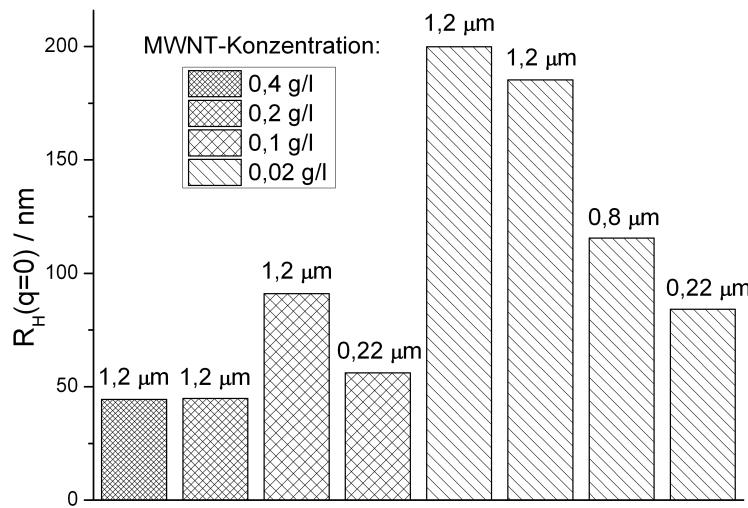


Abb. 3.1. Einfluss der Filterwahl. Höhere MWNT-Konzentrationen führen aufgrund einer Filterkuchenbildung zu niedrigeren hydrodynamischen Radien. Die Wahl von Filtern mit kleinerer Porenweite (Beschriftung) reduziert ebenfalls deutlich die Radien.

Zur Überprüfung des Filtereinflusses wurden teilweise die Suspensionen entnommen und mit Spritzenvorsatzfiltern mit geringerer Porenweite erneut gefiltert und vermessen. Hierbei führten kleinere Porenweiten zu deutlich reduzierten hydrodynamischen Radien. Dies lässt den Schluss zu, dass nicht nur Staubpartikel herausgefiltert wurden, sondern auch signifikante Mengen an MWNT-Agglomeraten.

Daher wurde für alle folgenden MWNT-Suspensionen auf den Einsatz von Filtern verzichtet. Um die Kontamination der Suspensionen mit Staub o.ä. zu minimieren, wurden sämtliche Verarbeitungsschritte, bei denen der Staubabschluss nicht intrinsisch gewährleistet werden konnte, in einer speziellen staubarmen Umgebung ausgeführt. Zum Einsatz kam die Produktschutzwerkbank WIBObarrier vertical, Typ BABVO 150/87 (Weiss GWE GmbH, Deutschland), die mittels einer hochreinen Verdrängungsströmung das Eindringen von Luftstaub in den Schutzbereich verhindert. Dadurch wird im Schutzbereich die Luftreinheitsklasse ISO 5 nach ISO 14644-1 erreicht, welche z.B. einer Obergrenze von 832 Partikel je m^3 bei Partikelgrößen von $1 \mu\text{m}$ entspricht.

Weiterhin wurden sämtliche verwendeten Gefäße und Werkzeuge zuvor mit Seife und Bürste gereinigt und mit Ethanol und Aceton von sämtlichen Verunreinigungen befreit.

Zum Einwiegen der pulverförmigen Rohstoffe wurde eine Mikrogrammwaage des Typs

3. Experimentelle Methoden



Abb. 3.2. Produktwerkschutzbank zur Minimierung des Staubeintrags bei der Herstellung der MWNT-Suspension, sowie Mikrogrammwaage. Alle offenen Verarbeitungsschritte wurden innerhalb des durch Verdrängungsströmung realisierten Schutzbereichs durchgeführt.

„Excellence Plus XP26DR“ (Mettler Toledo, Deutschland) eingesetzt. Produktschutzwerkbank, Mikrogrammwaage und ein Teil der weiteren verwendeten Arbeitsgeräte sind in Abb. 3.2 dargestellt.

Als erster Schritt bei der Erstellung einer stets identisch zusammengesetzten und weitgehend partikelfreien Suspension wurde NaDDBS und NaCl in o.g. Konzentrationen in eine mit Aceton gereinigte Glasflasche eingewogen und mit ultrafiltriertem Wasser (Anlage: arium pro VF/UF, Sartorius, Deutschland) auf genau 11 aufgefüllt. Diese Stammlösung war die Grundlage zur Herstellung der sog. Mastersuspension, aus der die einzelnen Verdünnungsstufen zur Extrapolation auf $c = 0$ (vgl. Kap. 2.2.2, Kap. 2.2.3) hergestellt wurden. Dazu wurden 10 mg MWNT in eine Keramik-Petrischale eingewogen und in ein gereinigtes Becherglas gegeben. 100 ml der o.g. Stammlösung wurden durch einen PET-Spritzenvorsatzfilter mit 0,45 μm Porenweite (Macherey-Nagel, Deutschland) schaumfrei in das Becherglas hinzugefügt und mit einem Kunststoffdeckel verschlossen.

Das Becherglas wurde dann mittig in einem Multifrequenz-Ultraschall-Reinigungsbad (TI-H-5, Elmasonic, Deutschland) platziert und 90 Minuten lang beschallt. Diese Prozedur wurde insgesamt viermal wiederholt, die zugehörigen Parametersätze sind in

Tab. 3.1. Verwendete Ultraschallparameter zur Dispergierung der MWNT-Suspensionen.

Parametersatz	Frequenz	Leistung
C1	35 kHz	100%
C2	130 kHz	100%
C3	35 kHz	50%
C4	130 kHz	50%

Tab. 3.2. Volumenverhältnisse der Verdünnungsreihen. Um höhere Genauigkeiten bei der Dosierung zu erzielen, wurde auf eine gleichbleibende Gesamtvolumenmenge verzichtet.

Verdünnungsstufe	Masterlösung	gefiltertes Wasser
c=1,00	30 ml	
c=0,75	30 ml	10 ml
c=0,50	15 ml	15 ml
c=0,25	10 ml	30 ml

Tab. 3.1 dargestellt. Das bei diesen Einstellungen tatsächlich wirkende Schallfeld wird in Kap. 4.1 näher charakterisiert.

Von der so entstandenen relativ homogenen Suspension wurden anschließend 40 ml in vorgereinigte Zentrifugengefäße gegeben und 10 Minuten lang bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von $RZB = 340$ zentrifugiert. Nach Ablauf der Zentrifugierzeit wurde die Zentrifuge durch ziehen des Netzsteckers in einen frei auslaufenden Modus versetzt, um eine Rückvermischung durch zu schnelles Abbremsen (negative Beschleunigung) zu vermeiden.

Bei einer angenommenen Dichte der MWNT(-agglomerate) von $\rho = 1,6 \text{ kg/m}^3$ ergibt sich aus dieser Einstellung, dass ein Partikel mit hydrodynamischem Kugeläquivalentdurchmesser $x_h = 1 \mu\text{m}$ in Wasser in dieser Zeit über eine Strecke von 6,75 cm sedimentiert.

Der Überstand von 6 cm eines jeden Zentrifugengefäßes wurde mittels einer Spritze mit Stahlkanüle entnommen und schaumfrei in eine Enghals-Glasflasche gegeben. Die Prozedur wurde so lange wiederholt, bis ca. 120 ml Mastersuspension zusammengetragen waren. Die so erstellte Mastersuspension ist somit frei von Agglomeraten mit $x_h > 1 \mu\text{m}$, und blieb über einige Wochen hinweg weitgehend homogen und stabil.

In Tab. 3.2 ist angegeben, in welchen Volumenverhältnissen Masterlösung und gefiltertes Wasser aus der o.g. Ultrafiltrationsanlage gemischt wurden. Nach der Entnahme der Volumenanteile für alle Verdünnungsstufen verblieben noch ca. 45 ml in

3. Experimentelle Methoden

der Glasflasche, so dass die Probennahme der relativ homogenen Suspension als unproblematisch einzustufen ist. Ebenfalls unproblematisch war die Vermischung von Masterlösung und gefiltertem Wasser, denn die verdünnte Suspension bildete quasi instantan wieder eine homogene und stabile Suspension.

Konzentrationsbestimmung

Parallel zu der Charakterisierung der Proben wurde bei jedem Ultraschall-Parametersatz (Tab. 3.1) 15 ml der Suspension mit der höchsten Konzentration ($c=1$) entnommen und in eine kleine, zuvor gründlich gereinigte und trocken gewogene Keramikschale gefüllt. Dergleichen wurde mit 20 ml frisch gezapftem und gefiltertem destilliertem Wasser und zweimal mit gefilterter Stammlösung verfahren, letzteres zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messwerte. Die insgesamt vier Keramikschälchen (Mastersuspension, zweimal Stammlösung, dest. Wasser) wurden mit einem umgedrehten Glaschälchen abgedeckt in einen Trocknungsofen (UT 6060, Heraeus) verbracht und dort bei 85 °C für 14 h getrocknet.

Dann wurden alle vier Gefäße für 15 Minuten in einem Exsikkator gelagert, um sie bis auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Anschließendes erneutes Wiegen und Differenzbildung zum ursprünglichen Gewicht der Schälchen erlaubt die Berechnung der tatsächlichen Konzentration der MWNT in der jeweiligen Mastersuspension.

3.1.2. Nanokomposite

Materialauswahl

Wie in Kapitel 1 beschrieben, ist der Hintergrund dieser Arbeit die Herstellung transparenter und elektrisch leitfähiger Nanokomposite, die zudem die guten mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit der Kunststoffmatrix beibehalten.

Als Matrixmaterial eignen sich besonders Thermoplaste, da sie im Vergleich zu Durop lasten und Elastomeren eine höhere Flexibilität bei der Optimierung der Prozessbedingungen ermöglichen. Thermoplaste mit hoher optischer Transparenz (ca. 90 %) bei guten mechanischen Eigenschaften sind vor allem Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycarbonat (PC). Beide sind amorph und bieten hohe Härte, Steifigkeit und Festigkeit. Nachteile des PMMA sind vor allem seine Sprödigkeit und vermehrte Gaseinschlüsse bei der Extrusion, während PC ohne Beimischungen anderer Polymere sehr kerbempfindlich ist. PMMA bietet außerdem eine deutlich höhere Langlebigkeit des Werkstoffs, da es bei geringer Wasseraufnahme (Quellung) u.a. sehr alterungsbeständig und kratzfest, sowie unempfindlich gegen wässrige Säuren und Laugen ist. PC ist hingegen anfällig für Laugen, viele Lösemittel und Ozon (Hellerich u. a., 2004).

Tab. 3.3. Ausgewählte Kennwerte des eingesetzten Thermoplasten PLEXIGLAS POQ62.

Kennwert	POQ62	Parameter	Norm
Dichte	1,19 g/cm ³		ISO 1183
Zug-Modul	3300 MPa	1 mm/min	ISO 527
Bruchspannung	63 MPa	5 mm/min	ISO 527
Bruchdehnung	2,8 %	5 mm/min	ISO 527
Transmissionsgrad	92 %	D65/10°	ISO 13468
Brechungsindex	1,491		ISO 489

Gerade diese verminderte Langlebigkeit von PC gegenüber PMMA macht PC als Werkstoff für Hightech-Anwendungen, als antistatische Bodenbeläge oder Fensterscheiben ungeeignet. Die Bruchdehnung von PMMA kann aber durch Beimischung von Nanopartikeln allgemein (siehe z.B. Ash u. a. (2004)) und insbesondere durch Beimischung von CNT verbessert werden (Blond u. a., 2006; Cooper u. a., 2002), während die chemisch bedingten Nachteile von PC nicht oder nur schlecht aufzufangen sind. Aufgrund seiner besseren Produkteigenschaften und größeren Anwendungsnähe wurde in dieser Arbeit PMMA (Handelsname: Plexiglas) als Matrixmaterial ausgewählt. Eingesetzt wurde die Sorte PLEXIGLAS POQ62 (Evonik Röhm GmbH, Deutschland). Einige der wichtigsten Kenndaten (Herstellerangaben) finden sich in Tabelle 3.3. Aufgrund seiner relativ geringen Bruchdehnung splittert das Material zwar schnell (was z.B. das Anfertigen von Dünnschnittserien erschwert, vgl. Kap. 3.2.5), jedoch ist die Substitution durch Materialien mit höherer Bruchdehnung wie z.B. PC nicht sinnvoll, da die Matrixanbindung der Nanopartikel stark materialabhängig ist und einen wesentlichen Einfluss auf deren Dispergierbarkeit hat (vgl. Kap. 2.1).

Als Füllstoffe kommen die gleichen Kohlenstoff-Nanoröhrchen zum Einsatz, wie sie bereits in Kapitel 3.1.1 diskutiert wurden: unmodifizierte MWNT der Sorte NC3100 (Nanocyl, Belgien).

Die Auswahl einer geeigneten Dispergiermaschine ist u.a. für spätere Anwendungen von großer Bedeutung, da der damit verbundene Dispergierprozess einerseits genügend Potenzial zur Desagglomeration der stark aneinander haftenden CNT (vgl. Kapitel 2.1) bieten muss, andererseits aber auch für Massenanwendungen geeignet sein, ein Scale-Up also mit vergleichsweise wenigen Modifikationen an Prozess und Maschine möglich erscheinen muss (vgl. Kap. 1). Da die Vorteile von CNT gegenüber anderen Füllstoffen insbesondere in ihrer hohen Anisotropie begründet liegen, darf die Dispergiermaschine keine allzu starke Verkürzungswirkung auf die CNT haben. Dies würde die Netzwerkbildung der CNT untereinander bzw. deren Perkolationsverhalten stark negativ beeinflussen, womit nur noch minimale Eigenschaftsverbesserungen zu

3. Experimentelle Methoden

erzielen wären (siehe Kap. 2.1).

Damit scheiden die häufig zur Compoundierung eingesetzten gleichläufigen Doppelschneckenextruder aus, da sie zwar sehr gute Mischergebnisse erzielen, jedoch im Spalt zwischen beiden Schnecken enorme Scherraten auftreten. Diese führen nicht nur zu einer recht effektiven Desagglomeration, sondern auch zu einer starken Verkürzung der CNT. Gegenläufige Doppelschneckenextruder verarbeiten zwar deutlich schonender, erzielen dabei aber nur eine ungenügende Mischwirkung (Baur u. Schmachtenberg, 2007). Einge Ansätze verfolgen daher Strategien zur Optimierung der Scherstellen (siehe z.B. Villmow u. a. (2010)), diese Arbeit untersucht hingegen die Dispergierwirkung einer Dispergiermaschine ohne Scherspitzen mit immer noch guter Mischwirkung: Einschneckenextruder mit hoher werkzeugbedingter Rückdurchmischung.

Dieser soll aus Gründen der Materialeffizienz auch mit geringen Durchsätzen arbeiten können und eine relativ lange Schnecke aufweisen um die Verweilzeit zu erhöhen. Zum Einsatz kam der Labor-Einschneckenextruder Teach-Line E 20 T (Dr. Collin GmbH, Deutschland) mit 20 mm Schneckendurchmesser und einer Schneckenlänge von 500 mm ($L/D = 25$) bei einer Antriebsleistung von 1,96 kW. Der Zylinderflansch ist mit einem Schnellverschluß versehen (zwei C-förmige Halbschalen), mit deren Hilfe ein eigens konstruiertes Werkzeug angeflanscht wurde. Dieses diente dem Druckaufbau mit entsprechender Rückmischwirkung, und erlaubte es durch Einlassung einer M10-Schraube zudem, den Kanalquerschnitt zu verengen um ggfs. einen noch höheren Druckaufbau zu erzielen (siehe Zeichnung, Abb. 3.3).

Die drei integrierten Heizzonen erlauben eine individuelle Wärmezufuhr in den Extrusionsprozess. Die Heizung des Werkzeugs wurde mit einem auf dessen Geometrie abgestimmten Heizband, Modellreihe DGM (Ihne&Tesch GmbH, Deutschland), realisiert. Die Regelung des Heizbandes erfolgte durch Anschluß an einen der drei freien Heizzonenregler, die von der Steuerung des Extruders angesprochen werden können. Extruder, Werkzeug und Heizband sind in Abb. 3.4 dargestellt. Eine Zeichnung der eingesetzten Schnecke ist in Abb. A.3 gegeben.

Rohstoffkonditionierung

Der o.g. Kunststoffrohstoff POQ62 (PMMA) wurde vom Hersteller als Gleichkorngranulat mit ca. 5 mm Granulatdurchmesser geliefert, die MWNT NC3100 als lockeres Pulver. Um die Dispergierwirkung des Einschneckenextruders zu unterstützen und einen definierten Ausgangszustand zu Beginn des Extrusionsprozesses zu gewährleisten, wurden die Rohstoffe vor Prozessbeginn konditioniert.

Das Granulat wurde in einer Schneidmühle (Modell SM2000, Retsch GmbH, Deutschland) mit Lochsieb (Lochgröße 1 mm) vorzerkleinert (vgl. Abb. 3.6), um eine größere Oberfläche und homogenere Vormischung mit den MWNT zu gewährleisten. Die

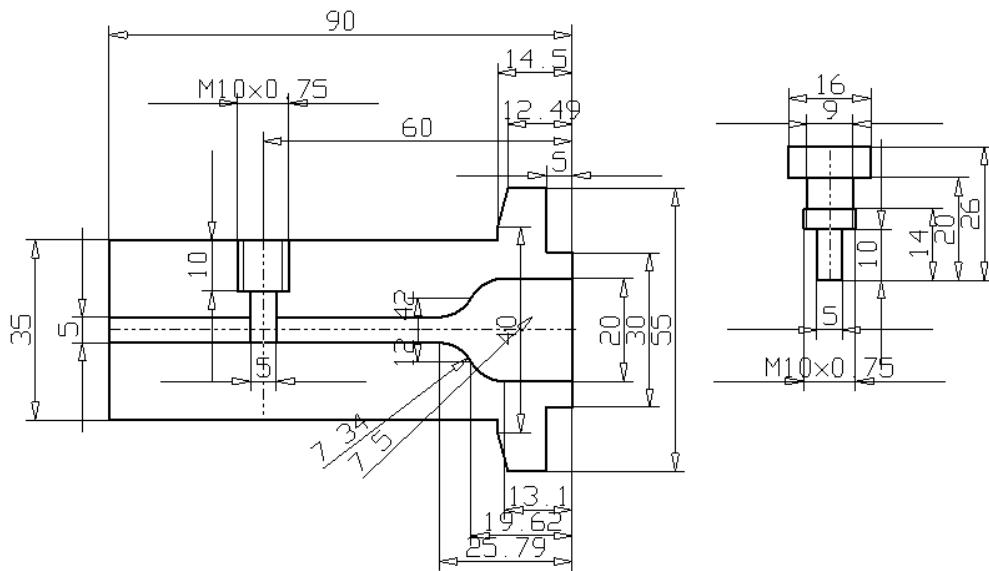


Abb. 3.3. Technische Zeichnung des verwendeten Extrusionswerkzeugs. Das M10-Gewinde erlaubt das variable Verengen des Düseninnenquerschnitts, so dass ein höherer Druckaufbau mit entsprechend stärkerer Rückvermischung im Einschneckenextruder erzielt werden kann.

Nützlichkeit dieser Maßnahme zur Herstellung von CNT-PMMA-Nanokompositen wurde z.B. schon von Cooper u. a. (2002) aufgezeigt.

Der hygrokopische Wasseranteil im Kunststoff wurde anschließend durch Trocknung des zerkleinerten Granulats für 5 h bei 80 °C in einem Trockenschrank (Heraus UT 6060) unter Ausschluß der Laboratmosphäre reduziert³, um die Eigenschaften der Extrusionsrohstoffe konstant zu halten und so die Reproduzierbarkeit der Versuche zu verbessern.

Das getrocknete und noch warme PMMA-Pulver (ca. 3 kg) wurde in einen luftdicht abschließenden Stahlbehälter gefüllt und 0,005 Gewichtsprozent MWNT (Einwaage 150 mg \pm 0,1 mg) so hinzugefügt, dass die MWNT keinen primären Kontakt mit der Oberfläche des Stahlbehälters herstellten. Der Behälter wurde durch Aufsetzen des Deckels luftdicht verschlossen, um einen Austrag der MWNT in die Laborluft zu vermeiden und das Eindringen von Luftstaub zu minimieren. Anschließend wurde der gefüllte Behälter für ca. 10 min in den Trockenschränk gestellt, um das Gefäß

³Laut Herstellerdatenblatt werden 2-3 h bei maximal 80 °C empfohlen. Da das verwendete Material aber vor der Verwendung bereits über 12 Monate lagerte, wurde die Trocknungszeit sicherheitsshalber erhöht.



Abb. 3.4. Das fertig montierte Extrusionssystem mit Extruder, Werkzeug und Werkzeugheizband, sowie integrierter Steuerung.

ebenfalls auf Temperatur zu bringen und die schnelle Auskühlung und erneute Luftfeuchtigkeitsaufnahme des PMMA-Pulvers im Inneren zu minimieren.

Der aufgewärmte Stahlbehälter wurde dann im Laufrad eines Rhönrad-Mischers befestigt (Abb. 3.5) und dort bei 60 min^{-1} für 15 min vorgemischt. Die dreidimensionale Bewegung des schräg im Laufrad gehaltenen Stahlbehälters ermöglichte eine optimale Vormischung der beiden Pulver bei minimalem Kontakt mit den Mischeroberflächen (wie es z.B. bei Rührwerkzeugen unvermeidlich gewesen wäre), um so Materialverluste insbesondere des MWNT-Pulvers aufgrund seiner im Vergleich zum Gewicht der Agglomerate starken Haftkräfte (vgl. Kap. 2.1) zu minimieren.

Das Ergebnis dieser Konditionierung ist im Vergleich zu den unbehandelten Rohstoffen in Abb. 3.6 dargestellt. Durch die Vorzerkleinerung des Granulats (links unten) sind viele zusätzliche Schnittkanten entstanden, die das Pulvergemisch (oben) milchig erscheinen lassen. Die MWNT (mitte rechts) bilden ein sehr lockeres Pulver, und bewirken nach dem Vormischen noch keine signifikante Verfärbung.

Das Pulvergemisch wurde für die Dauer einer Versuchsreihe (variierter Schneckendrehzahl n , Abb. 3.8) im Stahlbehälter verschlossen, im Trockenschrank aufbewahrt und dort auf Temperatur gehalten. Eine Entmischung war während der gesamten Konditionierung aufgrund der stark vergrößerten PMMA-Oberfläche durch die Zerkleinerung nicht zu beobachten. Das vorgewärmte Pulvergemisch beschleunigte zudem das Aufschmelzen des Kunststoffs, und erhöhte damit die effektive Mischzeit im Ein-

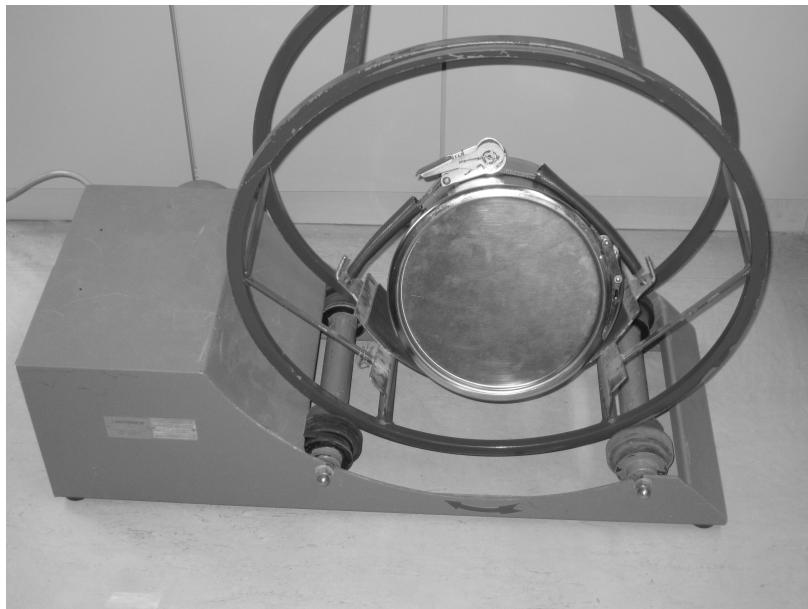


Abb. 3.5. Rhönrad-Mischer zum Vormischen von zerkleinertem PMMA-Granulat und MWNT-Pulver. Der Mischbehälter ist luftdicht abgeschlossen.

schnellenextruder weiter, da ein Teil der Einzugs- und Aufschmelzzone des Extruders (siehe Abb. 3.3) bereits zum Mischen und Dispergieren mitbenutzt werden konnte. In der Kunststoffverarbeitung meidet man in der Regel warmes Granulat, da dieses im Einzugsbereich des Extruders festkleben und die Extrudathomogenität beeinträchtigen kann. Dies konnte in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet werden. Auch ein erhöhter Wassergehalt durch Kondensationsfeuchtigkeit war aufgrund der geringen Wasseraufnahme von PMMA, sowie der kurzen Zeitspanne zwischen Entnahme aus dem Trockenschrank und der Verarbeitung im Extruder (< 2 min) nicht zu erwarten.

Extrusion

Einer der kritischen Aspekte bei der Extrusion von Thermoplasten ist das Auftreten von Blasen im Schmelzestrang, die durch Lufteinschlüsse oder Ausgasen von Feuchtigkeit aus dem hochviskosen Material entstehen. Durch Konditionierung des Kunststoffrohstoffs (siehe vorigen Abschnitt) begegnet man diesem Effekt, einige Extrusionsysteme arbeiten zusätzlich mit eigenen Entgasungseinrichtungen (siehe hierzu Michaeli (2006)), die jedoch in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kamen. Das Problem der Lufteinschlüsse konnte bereits durch eine geeignete Wahl des Temperaturgra-



Abb. 3.6. Vergleich der unbehandelten Extrusionsrohstoffe mit dem konditionierten Pulvergemisch. Dieses Gemisch (oben) erscheint aufgrund der vielen zusätzlichen lichtbrechenden Schnittkanten trüb, während das PMMA-Granulat (unten links) noch vollständig klar ist. Die MWNT (mitte rechts) sind zugunsten der Sichtbarkeit in stark überhöhtem Massenverhältnis dargestellt.

dienten in den verschiedenen Heizzonen des Extruders (vgl. Abb. 3.7), sowie durch Einsatz eines Düsenheizbandes (s.o.) weitgehend minimiert werden. Die optimale Einstellung der Heizzonentemperaturen wurde bestimmt zu $T_1 = 220^\circ\text{C}$, $T_2 = 230^\circ\text{C}$ und $T_3 = 240^\circ\text{C}$, und während aller Extrusionsversuche konstant beibehalten⁴.

Der Auswahl der variierten Extrusionsparameter kommt eine besondere Bedeutung zu, da diese die physikalischen Dispergiermechanismen und damit den Dispergiererfolg entscheidend determinieren. In der Literatur wird weiterhin intensiv diskutiert, welcher der beiden Dispergiermechanismen Erosion oder Spaltung in hochviskosen Medien dominant sind. Damit stellt sich die Frage, welche der zugrunde liegenden physikalischen Determinanten Scherrate $\dot{\gamma}$ oder Schubspannung τ entscheidend ist. Beide sind jedoch durch die dynamische Viskosität η miteinander verknüpft, $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, welche wiederum stark von der Temperatur abhängt.

Eine weitere entscheidende Größe ist die Verweilzeit t_V eines Agglomerats in einer solchen mitunter dreidimensionalen Scher- oder Dehnströmung, welche von der Trajektorie des Agglomerats innerhalb einer kunststoffverarbeitenden Maschine abhängt.

⁴Laut Herstellerdatenblatt liegt die empfohlene Verarbeitungstemperatur zwischen 220°C und 260°C .

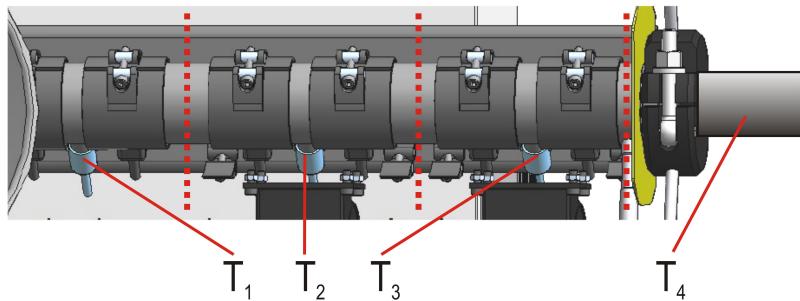


Abb. 3.7. Schema der Extruderheizzonen. Das Extrusionswerkzeug (Düse) ist mit einem Klemmflansch befestigt, das darüber geschnallte Heizband (T_4) wird ebenso wie die Heizzonen (T_1 - T_3) direkt mit der im Extruder integrierten Steuerung kontrolliert.

Diese wird wesentlich bestimmt von den Strömungsfeldern innerhalb der Maschine, die wesentlich von der Maschinengeometrie, dem Gegendruck des Werkzeugs und der Schneckendrehzahl n z.B. des Extruders generiert werden.

Eine kunststoffverarbeitende Maschine stellt also ein komplexes System dar, in dem jeder einzelne Maschinen- und Prozessparameter auf mehrfache Weise Einfluss auf den Dispergiererfolg nimmt. So führt z.B. eine höhere Drehzahl n zu größeren Scherkräften, während aufgrund des damit verbundenen größeren Massendurchsatzes die Verweilzeit t_V sinkt.

Bei vorgegebener Extrudergeometrie und Materialkombination ist jedoch die Auswahl der experimentell variablen Parameter stark begrenzt. So lässt sich neben der oben erläuterten Variation der Schneckendrehzahl noch der Werkzeuggegendruck durch eine Düsenverengung und separate Werkzeugheizung (lokale Schmelzeviskosität!) variieren.

Der Parametersatz Werkzeugtemperatur T_4 , Schneckendrehzahl n und Verengung des Düsenquerschnitts stellt somit bei vorgegebener Extrudergeometrie und Heizzonen-temperierung einen vollständigen Satz der im Extruder experimentell zugänglichen unabhängigen Variablen bezüglich einer definierten Materialkombination dar. Daher wurden diese Parameter in den Extrusionsversuchen variiert (Abb. 3.8), um Korrelationen zum Dispergiererfolg aufzufinden.

Die Grenzen des Versuchsplans wurden so gewählt, dass einerseits die Verweilzeit groß genug war um eine gute Durchmischung und Entgasung zu ermöglichen. Andererseits durfte der Grad der thermischen Schädigung der Polymerketten (Verkürzung) aber nicht soweit voranschreiten, dass sich die Strangqualität zu sehr verschlechterte.

Innerhalb dieser Grenzen traten keine Lunker oder sonstige störende Strangoberflächendefekte (Riefen, Shark-Skin, etc.) auf, auch Inhomogenitäten in der Polymer-

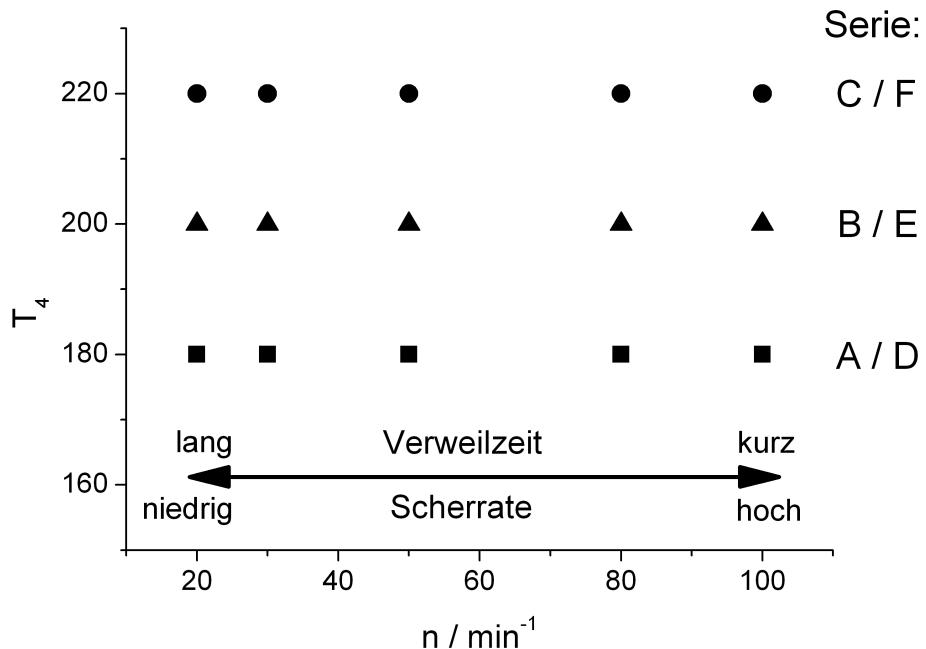


Abb. 3.8. Versuchsplan zur Erstellung der Nanokomposite. Die Proben werden in Serien mit gleicher Temperatur zusammengefasst. Jeder dieser Parametersätze wird zudem bei offenem Düsenkanal (linker Serienbuchstabe) und verengtem Düsenkanal (rechter Serienbuchstabe) untersucht.

matrix (Fremdpartikel, unaufgeschmolzenes Material, Schmelzebruch) waren - mit Ausnahme weniger einzelner kleiner Bläschen - nicht zu beobachten. Allerdings trat eine drehzahlabhängige Strangauflaufweitung auf, die aufgrund stärkerer viskoelastischer Effekte bei großen n zu deutlichen Relaxationserscheinungen führte. Die verschiedenen Prozessparametersätze wurden zu Gruppen (A-F) mit konstanter Temperatur und Düsenöffnung zusammengefasst (Abb. 3.8), die sich in jeweils fünf Teilversuche mit unterschiedlichem n unterteilen. Die konditionierte Materialmenge (s.o.) war so bemessen, dass sie jeweils für eine Versuchsgruppe reichte. Die Versuche wurden erst nach Erreichen eines stabilen Betriebspunktes (v.a. thermisch) begonnen, welches aufgrund der geringen Extrudermaße bereits nach wenigen Minuten der Fall war.

Da der Durchfluss der Mischung aufgrund seiner geringeren Einfülltemperatur und seiner Wärmekapazität zunächst zu einem Abkühlen der Innenwände führte, wurden die Versuche stets mit der kleinsten Schneckendrehzahl ($n = 20 \text{ min}^{-1}$) begonnen.

Die zu untersuchenden Proben wurden dem Strang erst entnommen, wenn das Gesamtsystem einen stabilen Temperaturzustand erreicht hatte und auch die Qualität des Extrudats (Homogenität, Oberflächeneigenschaften, Gaseinschlüsse, etc.) zeitlich konstant blieb. Bei darauf folgenden Variationen der Schneckendrehzahl änderte sich die benötigte Wärmezufuhr demgegenüber nur noch geringfügig, so dass zwischen zwei Versuchen mit unterschiedlichem n nur wenige Minuten bis zum Erreichen eines neuen stabilen Betriebspunktes gewartet werden musste.

Die verschiedenen Parametersätze resultierten in deutlich unterschiedlichen Farbwirkungen (vgl. Abb. 3.16, S. 65), so dass der Extruder vor jeder neuen Versuchsgruppe zunächst leergefahren und das Werkzeug von Kunststoffresten befreit werden mußte, um eine Vermischung des Probenmaterials aus verschiedenen Durchgängen auszuschließen. Danach begann die oben beschriebene Prozedur von vorne.

Das Material wurde manuell abgezogen, wobei die Abzugsgeschwindigkeit der Austrittsgeschwindigkeit des Schmelzestranges am Werkzeug angepasst wurde, um eine Stauchung oder Streckung der entstandenen Strukturen zu vermeiden. Eine zu große Abzugsgeschwindigkeit z.B. durch Schwerkraftbeschleunigung hätte u.a. zu einer Streckung des Strangs und damit einhergehender Ausrichtung der Polymermoleküle, sowie der CNT führen können. Dies hätte man nicht mehr unterscheiden können von der Wirkung des eigentlichen Extrusionsprozesses.

Die Auskühlung und Lagerung erfolgte für jede der insgesamt 30 Proben getrennt voneinander auf antihaft-beschichteten Unterlagen⁵ in beschrifteten Behältnissen, so dass eine nachträgliche Verwechslung ausgeschlossen werden konnte.

3.2. Messsysteme

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Messsysteme vorgestellt, die zur Charakterisierung der verschiedenen Proben benutzt wurden, deren Herstellung in Kap. 3.1 ausführlich beschrieben ist.

3.2.1. Ultraschallfeldvermessung per Hydrophon

Um die in dieser Arbeit untersuchte Dispergierwirkung eines Ultraschallfeldes mit varierten Parametern quantitativ charakterisieren zu können, war zunächst eine detaillierte Vermessung des im Dispergierprozess wirkenden Ultraschallfeldes notwendig. Im Folgenden werden daher alle dazu verwendeten Materialien und Softwarelösungen vorgestellt und näher erläutert.

⁵hier: konventionelles Backpapier

Auswahl des Hydrophons

Ein Hydrophon besteht meist aus einem drucksensitiven Piezokristall mit einer Gummimantelung zum Schutz des empfindlichen Kristalls vor schädlichen Einflüssen (Salzablagerungen, Auflösung des Kristalls durch angreifende Säuren, mechanische Zerstörungen, etc.). Der aufzunehmende Schall ist eine zeitlich variable Druckwelle, die über das entsprechende Medium übertragen wird. Wirkt nun ein veränderlicher Druck auf einen Piezokristall, so bewirkt dies eine Kompression und damit eine Deformation seines Kristallgitters, welche zu einer gegensätzlichen Ladung auf den gegenüberliegenden Seiten des Kristalls führt (Elektronenüberschuss bzw. -defizit). Diese räumliche Trennung gegensätzlicher Ladungen ist eine elektrische Spannung, die bei entsprechender Kontaktierung abgenommen und mittels geeigneter Verstärkung gemessen werden kann. Das entstehende Spannungssignal $U(t)$ ist dabei direkt proportional zum wirkenden Drucksignal $p(t)$:

$$U(t) \propto p(t)$$

Die Übertragungsfunktion ξ zwischen diesen beiden Größen ist jedoch in der Regeln primär von der Frequenz f der Schallwelle abhängig⁶:

$$U(t) \simeq \xi(f) \cdot p(t)$$

Da in einem mit Wasser gefüllten Ultraschallbad mehrere Effekte von der Erregerfrequenz der Ultraschallschwinger abweichende Frequenzanteile beisteuern können, ist eine der Anforderungen an das einzusetzende Hydrophon eine über einen weiten Bereich frequenzunabhängige Übertragungsfunktion. Insbesondere muss dieser Frequenzbereich auf die zu erwartenden Frequenzanteile des zu vermessenden Ultraschallbades angepasst werden. Da in dieser Arbeit ein Multifrequenz-Ultraschallbad mit den beiden Hauptfrequenzen $f = 35\text{ kHz}$ und $f = 130\text{ kHz}$ eingesetzt wurde, muss das Hydrophon entsprechend mindestens diesen Bereich abdecken.

Da z.B. aufgrund von Reflexionen an den Stahlwänden oder der Wasseroberfläche eines solchen Bades der Schall aus unterschiedlichen Richtungen einwirken kann, die Ultraschall-Einwirkrichtung aber auf ein im Mittel isotropes Ensemble von MWNT keine Bedeutung hat, so sollte auch das Hydrophon eine isotrope Übertragungsfunktion aufweisen.

Eine weitere wichtige Anforderung ist die Resistenz des Hydrophons gegenüber den lokal sehr zerstörerischen Wirkungen der Kavitation, die insbesondere bei spröden Materialien wie Piezokristallen zu schweren Beschädigungen führen kann. Eine geeignete Sicherung des Hydrophons ist somit unerlässlich, um die Reproduzierbarkeit der

⁶Bei genügend hohen Schallamplituden kommen einige nichtlineare Effekte hinzu, die jedoch in dieser Arbeit nicht explizit berücksichtigt werden.

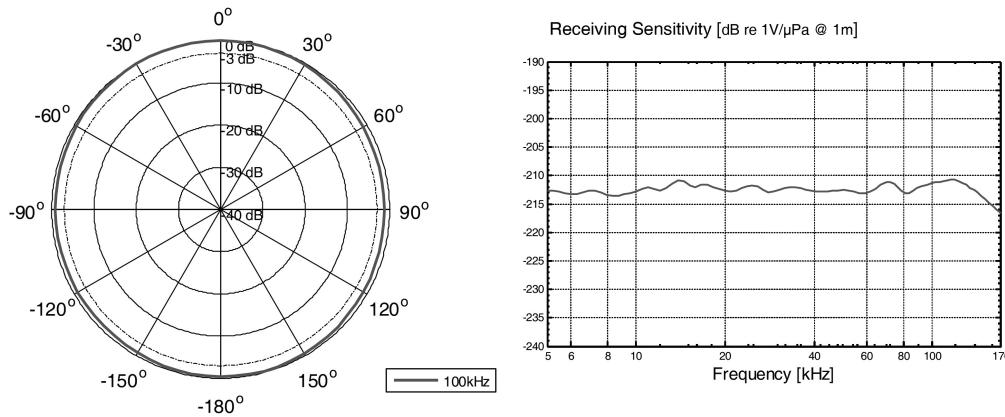


Abb. 3.9. Übertragungsfunktion des Hydrophons Reson TC4013. Die Empfangssensitivität (links) ist bei 100 kHz sehr isotrop. Die Frequenzabhängigkeit (rechts) ist bis zu einer Frequenz von ca. 160 kHz auf $\pm 2\text{dB}$ begrenzt. [Quelle: Datenblatt TC4013, Reson GmbH]

Spannungswerte auch nach längerem Einsatz im Ultraschallfeld noch gewährleisten zu können.

Zudem muss das Hydrophon möglichst kleine Abmessungen aufweisen, um das Schallfeld mit möglichst hoher Auflösung vermessen zu können, und die Störung des Ultraschallfeldes durch dessen Einbringung möglichst gering zu halten.⁷

Die Wahl fiel auf das Hydrophon TC4013 (Reson GmbH, Deutschland), da es neben seinem geringen Durchmesser von 9,5 mm eine spezielle Ummantelung des akustischen Zentrums mit besonders elastischem Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) aufweist. Das TC4013 überdeckt den Frequenzbereich von 1 Hz bis ca. 170 kHz bei einer weitgehend konstanten und isotropen Übertragungsfunktion (Empfangssensitivität, siehe Abb. 3.9).

Die Umrechnung der Spannungs-Messwerte in am Hydrophon anliegende Schalldrücke erfolgt aufgrund einer herstellerseitigen Kalibrierung des Hydrophons mithilfe eines wohldefinierten Schallfeldes. Die mittlere Empfangssensitivität des *TC 4013* liegt bei $-211 \text{ dB re } 1 \mu\text{Pa/V}$ (vgl. Abb. 3.9), so dass sich der tatsächlich an der Oberfläche des Hydrophonkopfes anliegende Schalldruck p wie folgt aus den Spannungen U errechnet:

$$p(t) / \mu\text{Pa} = \text{sgn}(U(t)) \cdot 10^{\frac{20 \log |U(t)| / \text{V} + 211}{20}} \quad (3.1)$$

mit $\text{sgn}(x)$ als Signum-Funktion.

⁷Hier findet sich ein langdiskutiertes Prinzip der Quantentheorie wieder: die Messung einer Observablen eines Systems verändert bereits das System, so dass es sich nach der Messung bzw. durch sie in einem anderen Zustand als zuvor befindet.

Realisierung der Datenaufnahme

Für die Weiterverarbeitung und Auswertung der Spannungssignale des Hydrophones ist ein digitales Sampling unabdingbar. Nach dem Nyquist-Shannon'schen Abtasttheorem (Nyquist, 2002) benötigt ein unbekanntes, frequenzgemischtes Signal eine Abtastrate ν von mindestens dem zehnfachen der höchsten beteiligten Signalfrequenz, um das ursprüngliche Signal korrekt aus diesen diskreten Datenpunkten rekonstruieren zu können. Da die höchste Grundfrequenz des verwendeten Ultraschallbades 130 kHz beträgt, so muss ν bei mindestens 1,3 Megasamples pro Sekunde (MS/s) liegen, um das Signal korrekt zu digitalisieren. Auch muss die digitale Auflösung der Signalamplitude (Quantisierung) fein genug unterteilt sein, um mögliche große Amplitudenunterschiede noch auflösen zu können. Bei einer minimalen Abtastrate von $\nu_{min} = 1,3 \text{ MS/s}$ und einer digitalen Auflösung von $\zeta = 16 \text{ bit}^8$ ergibt sich damit folgende minimal benötigte Datenrate:

$$r_{min} = \nu \cdot \zeta = 2,08 \cdot 10^7 \text{ bit/s} \approx 2,54 \text{ MByte/s} \quad (3.2)$$

Soll das Signal einige Sekunden lang vermessen werden, um z.B. seltene Ereignisse detektieren zu können, so erreichen die Datenmengen schnell eine Größenordnungen von einigen hundert MB. Die Kombination aus Datenrate und Dateigröße stellt für viele kommerzielle Produkte, z.B. Digitaloszilloskope, bereits eine Überforderung dar, so dass in dieser Arbeit zunächst eine geeignete Datenerfassung etabliert werden musste.

Zum Einsatz kam ein kommerzieller Analog-Digital-Wandler in Steckkartenausführung (M2i.4650-exp, Spectrum GmbH, Deutschland), der in einen Mess-PC eingebaut wurde. Der A/D-Wandler ermöglicht auf zwei analogen Eingangskanälen (8 Eingangsbereiche: $\pm 50 \text{ mV}$ bis $\pm 10 \text{ V}$) eine maximale Abtastrate von $\nu = 3 \text{ MS/s}$ bei 16 bit Digitalauflösung. Die Karte liefert laut Hersteller über die PCI-E Schnittstelle eine maximale Datenrate von bis zu $r_{max} = 160 \text{ MB/s}$ im Streaming-Modus an den PC, und verfügt zudem über einen 128 MS umfassenden on-board-Speicher, der die anfallenden Daten zwischenspeicherte, während die angeschlossene Festplatte (Western Digital Caviar Black, 500 GB) die Daten (theoretisch) mit einigen 10 MB/s parallel abspeichern konnte. Da nur einer der Kanäle bei einem Teil der maximalen Datenrate abgefragt wurde, reichte die Geschwindigkeit der verwendeten Festplatte völlig aus. Das Entgegennehmen der von der Hardware gelieferten Daten an der Treiberschnittstelle der Wandlerkarte, sowie das nachfolgende Abspeichern auf Festplatte wurde mittels eines mit *LabView 2009* (National Instruments, USA) eigens entwickelten Datenaufnahme-Programms realisiert, welches die Speicherpfade, Datenrate und Eingangsbereiche der beiden Analogeingänge verwaltete. Die Software-Eigenentwicklung

⁸Abzüglich eines Bits für das Vorzeichen entspricht dies einer Unterteilung der Signalamplitude in 32768 Werte

ist im Anhang A.1 detailliert beschrieben.

3.2.2. Goniometer

Das winkelabhängige statische Lichtstreuignal von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) in wässriger Suspension lässt vor allem aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses einen stark nichtlinearen Verlauf erwarten (siehe Kap. 2.2.3). Um die besonders interessanten Bereiche dieser Kurve mit geeigneten Winkelabständen erfassen zu können, bedurfte es eines Detektionssystems mit weitgehend freier Wahl der Messwinkel über einen sehr großen Winkelbereich bei hoher Winkelauflösung. Um auch die vergleichsweise schwache Streuung von hochverdünnten Suspensionen bei großen Messwinkeln detektieren zu können, waren zudem empfindliche Intensitätssensoren mit hochwertiger Auswertungselektronik vonnöten.

Die Wahl fiel auf das Goniometersystem *CGS-3* (ALV GmbH, Deutschland), welches den Winkelbereich 12° bis 152° bei einer Winkelauflösung von $0,025^\circ$ erfassen kann. Der eingebaute HeNe-Laser liefert eine Dauerstrichleistung von 22 mW (TEM_{00} Mode, senkrecht zur Detektionsebene polarisiert) und lässt sich über eine optische Dämpfungsscheibe in acht Stufen bis auf 0,1 % bzw. 0 % seiner Strahlintensität abschwächen. Die tatsächliche Strahlintensität und -stabilität, sowie die exakte Laserjustierung wird über eine optische 4-Quadranten-Diode kontrolliert, die mittels eines teildurchlässigen Spiegels im Strahlengang vor der Probe mit einem definierten Primärstrahlungsanteil kontinuierlich beleuchtet wird.

Die Detektionseinheit besteht aus einem faseroptischen Strahlteiler, der einfallendes Licht zu etwa gleichen Teilen in konstantem Verhältnis auf zwei unabhängige Avalanche-Photodioden⁹ einkoppelt. Die Spannungssignale der Photodioden werden von einem Hardwarekorrelator (Abb. 3.10, rechts) gegeneinander korreliert, um so das unvermeidbare elektronische Rauschen der Detektionseinheit herauszufiltern und somit auch geringste Lichtintensitäten noch sauber messen zu können.¹⁰

Strahlteiler und Photodioden sind auf einem Schwenkarm angebracht, der quasi stufenlos mit festem Abstand r zum Detektionsvolumen um dieses geschwenkt werden kann, um so den jeweiligen Streuwinkel θ anzusteuern (Abb. 3.11). Das vom Laserstrahl beleuchtete und vom Detektor erfasste Detektionsvolumen beträgt ca. $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$ (bei $\theta = 90^\circ$) und befindet sich im Zentrum einer entnehmbaren Messküvette, die mittels einer PETP-beschichteten Spannvorrichtung zentriert in einem Quarzglasgefäß, dem sog. Index Matching Vat (IMV), gehalten wird (vgl. Abb. 3.11).

⁹Dies sind elektronische Bauteile, die eine anliegende Beschleunigungsspannung in einem Halbleiter zur Erzeugung von Sekundärelektronen und damit zur Verstärkung des originären Spannungssignals um mehrere Größenordnungen nutzen.

¹⁰Diese Detektionsart wird auch Pseudo-Kreuzkorrelation genannt.



Abb. 3.10. Aufbau des verwendeten Goniometers mit allen Zubehörgeräten. Das komplette Messinstrument steht auf einer massiven Granitplatte, die durch Moosgummi schwingungsdämpfend vom Tischgestell getrennt ist.

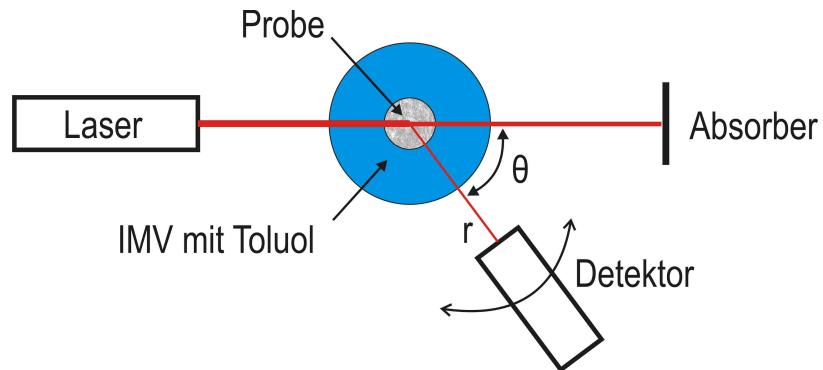


Abb. 3.11. Prinzipskizze eines Goniometers. Das Index Matching Vat (IMV) ist ein Glasgefäß, das mit temperiertem Toluol gefüllt ist und so den Brechindexunterschied zu den Glasoberflächen minimiert. Die Probe befindet sich im Zentrum des detektierten Bereichs, um den der Detektor geschwenkt werden kann.

Das IMV ist antireflektionsbeschichtet und wurde zusätzlich mit Toluol gefüllt, welches ebenso wie die verwendeten Gläser von IMV und Messküvette einen Brechungsindex von ca. 1,49 (temperaturabhängig in der dritten Nachkommastelle) aufweist, so dass etwaige störende Effekte durch Brechung oder Reflexion deutlich unterdrückt werden können. Um das Toluol möglichst staubfrei ins IMV einzufüllen, wurde es durch einen anorganischen Spritzenvorsatzfilter mit $0,02\text{ }\mu\text{m}$ Porenweite (Anotop 25, Whatman Ltd., USA) gefiltert und durch die Küvettenöffnung der Spannvorrichtung eingeträufelt.

Das die Messküvette umgebende Toluol wurden durch einen in der Spannvorrichtung integrierten Wärmetauscher mittels eines externen Thermostats (Abb. 3.10, unten links) auf konstanter Temperatur gehalten, um einen definierten Brechungsindex des verwendeten Lösemittels einzustellen und Kovektionsschlieren zu vermeiden. Die tatsächlich im IMV vorliegende Temperatur konnte mittels eines ebenfalls in der Spannvorrichtung integrierten Temperaturfühlers softwareseitig überprüft, dokumentiert und das Thermostat ggfs. nachjustiert werden.

Mithilfe dieses Temperiermoduls wurde die wässrige Suspension (siehe Kap. 4.2) während der Messung auf konstanten $25\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Für die Vermessung der extrudierten PMMA-Kompositstränge (vgl. Kap. 4.4) wurde die Temperatur hingegen auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, und zudem das Lösemittel Wasser gegen Toluol ausgetauscht. Bei dieser Temperatur stimmen die Brechungsindizes von Toluol und PMMA bis auf die vierte Nachkommastelle überein, so dass die PMMA-Matrix nur noch einen sehr geringen Streubeitrag liefern sollte, während die im Strang dispergierten CNT weiterhin einen vergleichsweise großen Streubeitrag liefern. Auf diese Weise lassen sich die CNT in-situ ihrer Polymermatrix mit statischer Lichtstreuung untersuchen.

Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindices von Suspensionsmedium (Wasser) und Standard (Toluol) ergibt sich jedoch eine Änderung des detektierten Volumens bei Vergleich der Suspensionsmessung mit der Standardmessung, und damit bei der Kalibrierung auf absoluten Intensitäten. Dies kann jedoch nach Hermans u. Levinson (1951) für eine runde Küvette leicht durch Anpassung des gerätespezifischen Kontrastfaktors K korrigiert werden, so dass Gl. 3.3 wie folgt zu modifizieren ist:

$$K_{Gonio} = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \left(n_{LM} \frac{dn}{dc_{LM}} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_{Bad}}{n_{LM}} \right)^2 = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} \left(n_{Bad} \frac{dn}{dc_{LM}} \right)^2 \quad (3.3)$$

Für alle Messungen in wässriger Suspension wurden identische Beobachtungswinkel verwendet, die im Überlappbereich bis auf die zweite Nachkommastelle genau mit den vorgegebenen Winkeln der in Kap. 3.2.3 beschriebenen Kleinwinkelstreumessungen übereinstimmten. Die verwendeten Streuwinkel Θ (vgl. Abb. 3.11) mit den zugehörigen Streuvektorbeträgen q gemäß Gl. 2.24 bzw. q^2 sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Wie in Kap. 2.2.7 näher erläutert, bedurfte es für eine Messung der absoluten Streulichtintensitäten der Probe zusätzlich der Vermessung des Lösemittelhintergrundes,

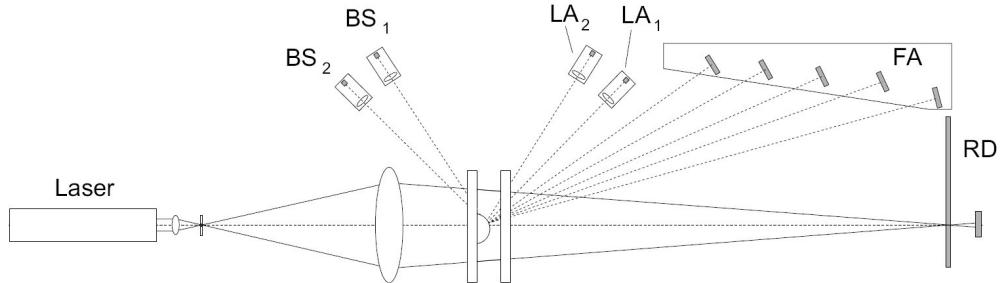


Abb. 3.12. Anordnungsskizze eines Detektorsystems für Kleinwinkelstreuung auf Basis eines Ringdetektors (RD). Die ergänzenden Detektoren für die Vorwärtsstreuung (FA), große Winkel (LA) und Rückstreuung (BS) bilden einen Winkelüberlapp zum verwendeten Goniometer.

sowie reinen Toluols als Standard. Die Streuquerschnitte reinen Toluols sind literaturbekannt, die Vermessung diente also neben der Berücksichtigung der gerätespezifischen Geometrie vor allem der Korrektur von störenden Effekten aufgrund möglicherweise verbliebener Verunreinigungen an der Oberfläche des IMV. Auch lässt sich anhand der zeitlichen Konstanz und des Intensitätsniveaus dieser Messungen der Streubeitrag von möglichen Schwebepartikeln im Toluol einschätzen, so dass dieses bei Bedarf ausgetauscht und das IMV rechtzeitig gereinigt werden konnte.

3.2.3. Statische Kleinwinkelstreuung

Wie in den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.7 beschrieben, bedarf es für eine Auswertung nach Zimm u.a. der Extrapolation auf $q = 0$. Das in Kapitel 3.2.2 beschriebene Goniometer kann jedoch bauartbedingt nur bis ca. 12° messen, und besitzt zudem eine feste Winkelauflösung von $0,025^\circ$, die durch den Raumfilter (Schlitz) vor der faseroptischen Detektionseinheit definiert und begrenzt wird. Eine Messung im Kleinwinkelbereich wäre mit diesem Goniometer also nicht empfehlenswert, eine Extrapolation von 12° auf 0° nur bei genügend kleinen Partikeln akzeptabel, die in diesem Winkelbereich noch lineare Streukurven zeigen.

Erste Messungen zeigten jedoch schnell, dass dies auf das gegebene System nicht zutrifft, so dass ergänzend ein Gerät zur Messung der statischen Kleinwinkelstreuung mittels eines Ringdetektors (RD, Abb. 3.12) eingesetzt wurde, um diese Lücke zu schließen. Dies erfordert jedoch eine unmittelbare Vergleichbarkeit der Geräte untereinander, welches eine eigene Kalibrierung bzw. Kopplung der Geräte aneinander

erfordert. Dies ist in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben.

Als Gerät zur Messung der statischen Kleinwinkelstreuung kam der Laserbeugungs-Partikelgrößenanalysator *Mastersizer 2000*¹¹ (Malvern Instruments, UK) zum Einsatz, der ebenso wie das Goniometer die unpolarisierte TEM00-Mode eines HeNe-Lasers bei 632,8 nm nutzt¹². Damit sind Anpassungen aufgrund unterschiedlicher Wellenlängen nicht nötig.

Der eigentliche Verwendungszweck dieses Gerätes ist die automatisierte Partikelgrößenanalyse sphärischer Partikel in Nass- oder Trockendispersierung, mit einer automatisierten Auswertung auf Basis der Mie-Streuung (Mie, 1908). Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der verwendeten CNT ist jedoch die Grundannahme einer sphärischen Partikelform nicht gegeben, so dass das Gerät nicht gemäß seiner eigentlichen Bestimmung auf CNT anwendbar ist. Mit ein paar Modifikationen war es jedoch möglich, das eingebaute Detektorsystem des *Mastersizer 2000* so einzusetzen, dass die Messdaten für eine Erweiterung des Streuwinkelbereichs genutzt werden konnten.

Modifikationen

Zum einen musste die Lichtquelle des *Mastersizer 2000* auf den eingebauten HeNe-Laser beschränkt werden, und damit auf exakt dieselbe Wellenlänge wie sie auch vom Goniometer *CGS-3* (vgl. Kap. 3.2.2) verwendet wird. Die im *Mastersizer 2000* zur Vergrößerung des q -Bereichs standardmäßig ebenfalls aktive Blaulichtdiode konnte hingegen nicht verwendet werden, da diese Daten aufgrund fehlender Umrechnungsfaktoren ξ_i (vgl. Kap. 3.3.2) nicht interpretierbar waren.

Zum Anderen bedurfte es der physischen Entkopplung der softwareseitig zwingend vorgesehenen Dispergiereinheiten von dem Probenmaterial, da deren Prozesseinflüsse jegliche Erkenntnis über die im Vorfeld definiert erzeugten und zu untersuchenden Dispergierprozesse überlagert und verfälscht hätten. Als Grundlage zur Analyse der Suspension im Laserstrahlengang diente die Flüssigkeits-Flachzelle (Abb. 3.13) der Nassdispergiereinheit *Hydro S* des *Mastersizer 2000*. Das *Hydro S* nutzt eine Dispergierstufe aus Propellerrührer und Ultraschall, um das Probenmaterial in wässrige Suspension zu überführen und diese dann kontinuierlich im Kreis zu pumpen, so dass die Suspension die Flüssigkeits-Flachzelle durchströmt. Der Laserstrahl ist dort auf einige Zentimeter aufgeweitet, so dass bei geeigneter Probenkonzentration und ho-

¹¹Die Begriffe „Mastersizer“ und „Mastersizer 2000“ sind urheberrechtlich geschützt. Im Folgenden ist mit „Mastersizer“ der „Mastersizer®“ gemeint, und mit „Mastersizer 2000“ der „Mastersizer 2000™“.

¹²Die ebenfalls vorhandene Blaulichtquelle wurde aus Gründen der Dateninterpretation nicht verwendet.

3. Experimentelle Methoden

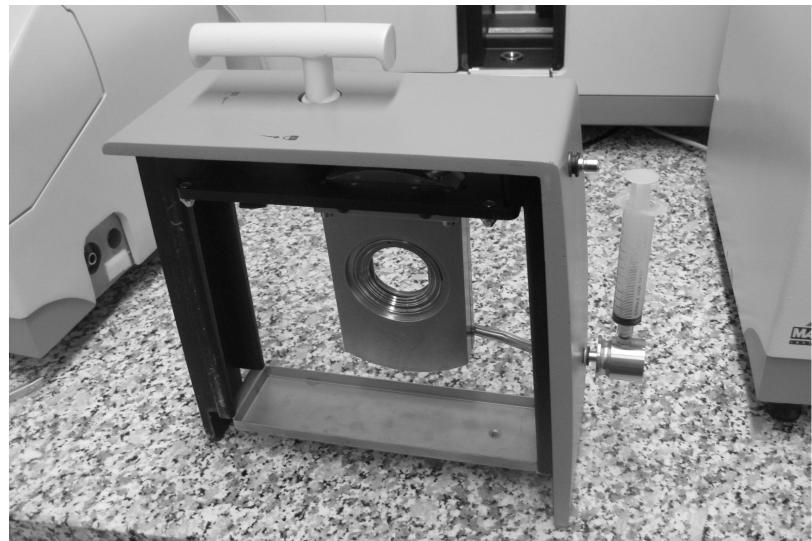


Abb. 3.13. Flüssigkeits-Flachzelle des *Mastersizer 2000*. Der Flüssigkeitsstand wird hier mit einer Spritze mit Luer-Lock (rechts) eingestellt. Die gesamte Zelle wird anschließend wieder in das Gerät eingesetzt, so dass das Analysefenster (mitte) im aufgeweiteten Laserstrahl liegt.

möglicher Dispersion das Streulichtmuster stets einen quasi-stationären Mittelwert der die Zelle durchströmenden Suspension wiedergibt.

Um diese zusätzlichen Dispergiereffekte zu umgehen, wurden der Flüssigkeitsein- und Ausgang des *Hydro S* so miteinander verbunden („kurzgeschlossen“), dass das Gerät die Flüssigkeit zwar intern weiterhin im Kreis pumpte, die Flüssigkeits-Flachzelle jedoch nicht mehr durchströmt wurde. Diese wurde stattdessen mittels einer Luer-Lock-Spritze (Abb. 3.13) so befüllt, dass die MWNT-Suspension das Analysefenster der Flachzelle vollständig ausfüllte. Dabei musste besonders darauf geachtet werden, dass sich innerhalb der Flachzelle keinerlei Luftblasen mehr befanden, da diese das Streulichtsignal der MWNT stark überlagern würden.

Zum Schutz vor sich ansammelnden Verunreinigungen war die Flachzelle zudem stets mit destilliertem Wasser gefüllt, das vor einer Messung abgelassen, die Nasszelle gereinigt und mit frischem destilliertem Wasser erneut gefüllt wurde. Dieser Austausch wurde jeweils dreimal wiederholt, um innerhalb der Flachzelle möglichst wenig Staubrückstände zu belassen, bevor sie mit der zu vermessenden Flüssigkeit befüllt wurde.

Versuchsdurchführung

Da sich mit der Zeit trotz aller Vorkehrungen Staubpartikel an der Glasoberfläche der Flachzelle ablagern konnten, wurden vor der Messung einer Verdünnungsreihe (vgl. Kap. 3.1.1) zunächst die Glasfenster der Flachzelle (Abb. 3.13, mitte) ausgebaut und mit Seifenlauge, Methanol und destilliertem Wasser gereinigt. Dies kann mit der Zeit jedoch zu Kratzern auf dem Glas führen, insbesondere wenn mechanische Energie zur Entfernung besonders hartnäckiger Verunreinigungen eingesetzt werden mußte. Dies würde sich in erhöhtem Signalpegel auf einzelnen Kanälen äußern, der im Rahmen der Hintergrundmessungen aber erfasst und berücksichtigt wird.

Es zeigte sich, dass die Hintergrundmessungen von destilliertem Wasser identisch sind mit Hintergrundmessungen der verwendeten Stammlösung, so dass kein signifikant detektierbarer Streubeurteilung evtl. vorhandener Mizellen feststellbar ist.

Um möglichst präzise Mittelwerte für jeden einzelnen Detektor¹³ zu erhalten, wurden die Messzeiten sowohl für die Messungen des Hintergrunds wie auch der jeweiligen Verdünnungsstufe der Mastersuspension (Kap. 3.1.1) auf das softwareseitige Maximum von 65 536 ms gesetzt, und jede Messung neunmal wiederholt. Der kanalweise Mittelwert über alle Wiederholungen umfasste also eine Gesamtzeit von knapp 11 min.

Umrechnung in relative Intensitäten

Im Gegensatz zum Goniometer (Kap. 3.2.2) nutzt der Mastersizer mehrere unterschiedliche Detektoren, die an festen Positionen mit jeweils anderen Abständen zum Probenvolumen angeordnet sind (vgl. Abb. 3.12).

Die gemessene elektrische Leistung des i-ten Detektors, $P_{i,mess}$, im Winkel Θ_i zum Fokusvolumen des Lasers muss also auf die jeweiligen geometrischen Verhältnisse sowie seine bauteilspezifischen Eigenheiten kalibriert werden, um auf den tatsächlich von der Probe in diesen Raumwinkel ausgesandten Streulichtanteil zu schließen. Malvern setzt dies mittels tabellierter Zahlen ξ_i um:

$$\Delta I_{i,rel} = P_{i,mess} / \xi_i \quad (3.4)$$

Diese berücksichtigen unter anderem die je nach Detektor verschiedenen *effektiven Detektionsflächen* ($dA \propto A_D/r^2$, A_D = Detektorfläche, r = Abstand des Detektors zum Fokusvolumen), sowie das winkelabhängig tatsächlich detektierte Untervolumen des Fokusvolumens ($\propto 1/\sin \theta$).

Die so korrigierten Messwerte $I_{i,rel}$ geben jedoch nur *relative*, untereinander vergleich-

¹³Diese verteilen sich wie folgt auf die verschiedenen Detektorarten: RD 34, FA 9, LA 2, BS 2.

3. Experimentelle Methoden

bare¹⁴ Intensitäten in unbekannten Einheiten wieder, und unterscheiden sich von den tatsächlichen, absoluten Intensitäten durch eine gerätespezifische, aber unbekannte Kalibrierkonstante. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Messgeräte ist somit nicht unmittelbar möglich.

Auch ein Ansatz wie in Kap. 2.2.7 beschrieben ist mit literaturbekannten molekularen Streuern (wie z.B. Toluol) als Standard nicht durchführbar, da die Detektorsensitivität nicht ausreicht, um das schwache Messsignal aus dem Rauschen der elektronischen Bauteile herauszufiltern.

Mit diesen Messwerten sind also ohne Weiteres nur solche Auswertungen möglich, die ohne eine Kalibrierung auf absolute Einheiten auskommen, wie z.B. die Guinier-Analyse (vgl. Gl. 2.39, S. 26).

3.2.4. Photonen Kreuzkorrelations-Spektroskopie

Das *NanoPhox* (Sympatec GmbH, Deutschland)) ist ein auf den Prinzipien der dynamischen Lichtstreuung (DLS) basierendes Messsystem, das auch sehr kleine Volumina ($V_{min} = 50 \mu\text{l}$) vermessen kann. Der besondere Vorteil dieses DLS-Systems besteht in der Aufspaltung des originären Rotlicht-Laserstrahls in zwei Teilstrahlen, die über Umlenkspiegel in unterschiedlichen Winkeln auf das Probevolumen treffen. Das resultierende Streulicht wird von zwei unabhängigen Detektoren unter 90° erfasst, und ermöglicht so eine echte Kreuzkorrelation der Teilstrahlen. Diese filtert alle zufällig auftretenden Störsignale heraus, da zufällige Störungen in der Regel nur jeweils einen der beiden Teilstrahlen betreffen. Insbesondere ist es so möglich, auch in trüben und stark mehrfachstreuenden Suspensionen zu messen, da die mehrfachgestreuten Lichtanteile auf den beiden Detektoren aufgrund der randomisierenden Wirkung der Mehrfachstreuung weitgehend unkorreliert sind. Diese Art der DLS wird daher auch ***Photon Crosscorrelation Spectroscopy*** (PCCS) abgekürzt. Die von Sympatec mitgelieferten ***Non-Negative-Least-Square*** (NNLS) genannten Auswertealgorithmen errechnen aus der Korrelationskurve unter Berücksichtigung der Mie-Streuung (Mie, 1908) eine dazu passende Partikelgrößenverteilung.

Hierbei ist zu beachten, dass die Theorie der Dynamischen Lichtstreuung auf der freien, rein diffusiven Bewegung als sphärisch angenommener Entitäten basiert. Eine wie in Kap. 3.1.1 beschrieben erstellte MWNT-Suspension lässt sich mit einem solchen System zwar prinzipiell vermessen, jedoch ist die Interpretation der resultierenden Korrelationskurven (ein Beispiel für eine Korrelationskurve ist gegeben in Abb. 3.19, S. 71) schwierig. Ein Grund ist die Möglichkeit, dass jede Art bewegliche Entität einen Beitrag zur Korrelationskurve liefern kann. So können zum Beispiel

¹⁴laut Hersteller Malvern Instruments UK

nicht zu weit voneinander entfernte Segmente eines semiflexiblen fadenförmigen Partikels durchaus korrelierte Streubeuräge mit nicht-verschwindender Korrelationszeit τ liefern - jedoch kann diese Bewegung nicht als rein diffusiv beschrieben werden. Die übliche Interpretation liefert dann fehlerhafte Ergebnisse.

Ebenfalls denkbar sind Korrelationsbeiträge aufgrund von Rotations- oder Oszillationsbewegungen, während die als sphärisch vorausgesetzten Modellpartikel ausschließlich Korrelaiionsbeiträge aufgrund von Translationsbewegungen liefern können.

Diese Methode ist demnach zur Vermessung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen aufgrund mangelnder Interpretierbarkeit ungeeignet, sie ist jedoch eine wertvolle Ergänzung zur Charakterisierung des partikulären Inter-Geräte-Standards (Kap. 3.3).

3.2.5. Durchlichtfotografie und Bildanalyse

In diesem Abschnitt wird die Methodik näher erläutert, mittels Bildanalyse der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen MWNT-PMMA-Komposite auf die Dispergiereigenschaften des Compoundierprozesses zu schließen. Hierbei wird zum Einen die Einfärbung des Matrixmaterials durch feindispergierte Partikel bestimmt (Grauwert), und zum Anderen die Häufigkeit und Größe der mittels eines Algorithmus optisch erkannten partikulären Strukturen (makroskopische Agglomerate). Aus der Gegenüberstellung dieser Größen lassen sich Hinweise auf die Wirksamkeit des Dispergierprozesses ableiten (Kap. 4.3).

Zur Bildanalyse wurde die auf wissenschaftliche Partikel-Bildanalyse spezialisierte Software *ImageJ* eingesetzt.¹⁵ Diese wird vom US National Institute of Health beständig weiterentwickelt, und ist eine gemeinfreie, java-basierte und damit plattformunabhängige Alternative zu kommerziellen Produkten. Insbesondere bietet sie alle Funktionen an, die man für eine valide Bildanalyse unabhängig von der Bildquelle benötigt¹⁵ - im Gegensatz zu häufig sehr speziell auf das konkrete Mikroskopiesystem zugeschnittener kommerzieller Software.

Die Proben wurden nach einiger Zeit Lagerung auf einer Elektrolumineszenz-Folie (vgl. Abb. 3.14) platziert, um eine flächig homogene Durchleuchtung der ca. 7 mm dicken Strangabschnitte zu gewährleisten. Das Intensitätsprofil entlang der Längsachse ist in Abb. 3.18 (S. 68) dargestellt. Zur Verbesserung der statistischen Güte der Bildanalyse wurden stets mehrere Stränge nebeneinander auf der EL-Folie platziert, und von oben im Durchlichtverfahren mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (Canon EOS 450D, 12,2 Megapixel CMOS-Sensor) fotografiert.

Zur Auswertung werden die Bilder im Canon-eigenen Rohdatenformat „.CR2“ weiterverarbeitet, um so etwaige kamerainterne digitale Bildnachbearbeitungen zu umge-

¹⁵Dazu zählen Bildbearbeitung, Kanalanalyse, Kombination mehrerer Einzelbilder, etc.

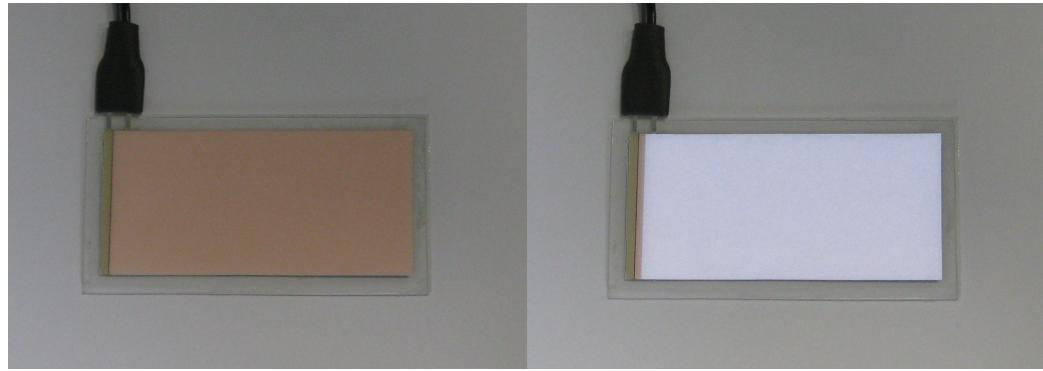


Abb. 3.14. Als Durchlichtquelle verwendete Elektrolumineszenzfolie. Links: ausgeschaltet, Rechts: eingeschaltet. Die Querabmessung beträgt exakt 3 cm und wurde als Maßstab zur Kalibrierung auf metrische Größenangaben verwendet.

hen. Die Rohdaten können jedoch nicht direkt durch *ImageJ* analysiert werden, sondern müssen zuvor in ein gängiges digitales Datenformat umgewandelt werden. Dazu wurde die Bildbearbeitungssoftware *GIMP 2* zusammen mit deren Plugin *UFRaw* eingesetzt, welche beide unter der „GNU General Public License“ (GPL) stehen und somit frei verwendet werden dürfen¹⁶. Die Rohdaten wurden in *UFRaw* eingelesen, ohne weitere Nachbearbeitung umgewandelt und direkt an *GIMP 2* weitergeleitet, wo dann ein ausschließlich die EL-Folie und die Proben umfassender Bildbereich ausgewählt wurde. Die äußeren Ränder der Kompositstränge (ca. 20 % der Strangbreite) wurden anschließend mit dem Tool *Radiergummi* entfernt, damit der dortige starke Kontrast aufgrund starker Lichtbrechung an den Rändern nicht die kontrastbasierte Unterscheidung der Partikel vom Matrixmaterial stört. Der so bearbeitete Bildausschnitt wurde anschließend verlustfrei LZW-komprimiert als „.tif“ abgespeichert und konnte dann direkt in *ImageJ* analysiert werden.

Partikelanalyse mittels digitaler Bildauswertung

Die Partikelanalyse mittels *ImageJ* arbeitet auf einem 8 bit-Graustufenbild, das *ImageJ* direkt aus dem gespeicherten Bildausschnitt generieren kann. Durch Einstellen eines geeigneten Schwellwertes (sog. *Threshold* = Grenzgrauwert zwischen Partikel und Nicht-Partikel) kann die Unterscheidungsgrenze zwischen Partikel und Umgebung feinjustiert werden. Zur Verbesserung der statistischen Qualität der Auswertung wurde dieser so gewählt, dass möglichst viele Partikel erkannt werden konn-

¹⁶Einzige Einschränkung: Eine Verwendung in kommerziellen Produkten ist nicht erlaubt.

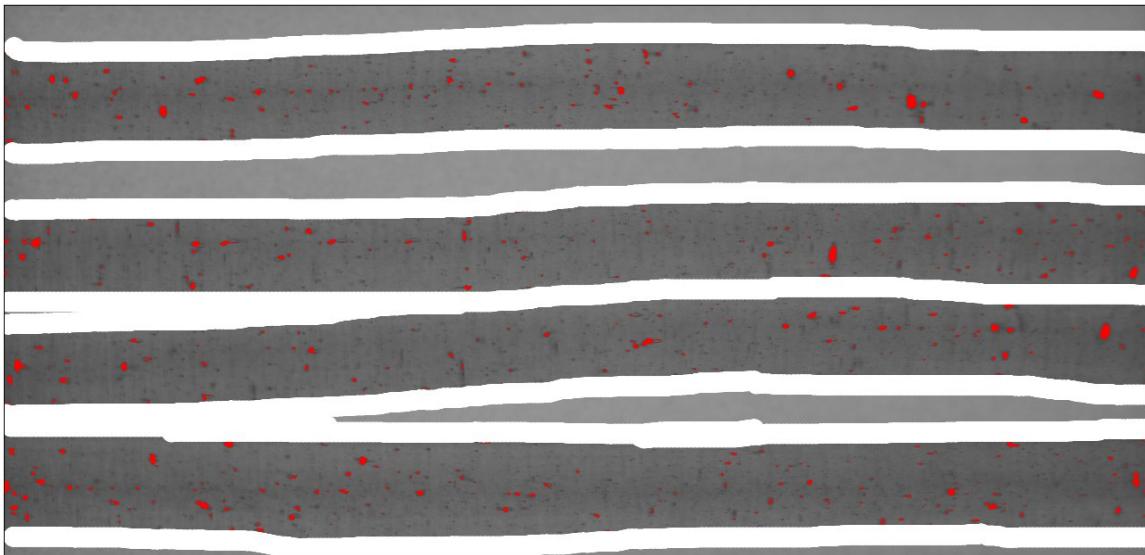


Abb. 3.15. Beispiel einer Partikelerkennung per *ImageJ* (Probe D-30). Die kontraststarken Ränder der Kompositstränge (dunkelgrau) wurden manuell entfernt („radiert“). Die Elektrolumineszenzfolie ist Lichtquelle und Hintergrund (hellgrau), erkannte Partikel sind rot hervorgehoben. Weitere Partikel lassen sich erahnen, sie sind jedoch nur unscharf abgebildet.

ten - ohne jedoch große, auf andere Weise abgedunkelte Bereiche mit einzuschließen. Die o.g. Bearbeitungsschritte sowie die durch Wahl eines Thresholds als Partikel erkannten Bildbereiche sind in Abb. 3.15 dargestellt.

Hier wird ersichtlich, dass nur ein Teil der Partikel erkannt wird. Eine weitere Senkung des Thresholds erlaubt zwar die Erkennung weiterer Partikel, jedoch würden aufgrund des zum Teil schwachen Kontrasts gleichzeitig auch andere, nicht-partikuläre Strukturen als Partikel erkannt, im ungünstigsten Fall sogar große zusammenhängende Bereiche. Diese Artefakte würden die durch die Absenkung hinzugewonnene statistische Signifikanz überkompensieren und eine Interpretation der Ergebnisse deutlich erschweren, weshalb der oben beschriebene Kompromiss gewählt wurde. Die so detektierten Partikelzahlen stellen also eine gesicherte untere Grenze der tatsächlich vorhandenen Partikel(-agglomerate) dar.

Weiter ist zu beachten, dass die Partikelerkennung auf Basis eines Grauwert-Thresholds dazu führt, dass bei mangelnder optischer Schärfentiefe die Ausdehnung von Partikeln nur zum Teil erkannt wird, so dass unscharf abgebildete Partikel systematisch als zu klein erfasst werden. Ein alternativer Ansatz zur Partikelerkennung basiert auf Graustufengradienten, welches die Selektivität der Bildanalyse verbessern

3. Experimentelle Methoden

kann, jedoch für diese Arbeit nicht zur Verfügung stand.

Die für die oben gezeigten Effekte ursächliche Einschränkung der optischen Unschärfe (vor allem der nicht ausreichenden Schärfentiefe) ließe sich durch Anfertigung von Dünnschnitten z.B. im Rahmen einer Dünnschnittserie veränderlicher Dicke (vgl. Kap. 4.3) minimieren. Dies ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des enormen experimentellen Aufwandes nicht durchgeführt worden, zumal auch trotz dieser Einschränkung noch erkannte Partikelanzahlen > 300 die Regel waren, so dass weiterhin eine gute Statistik gewährleistet war.

Die so erkannten Partikel konnten anschließend mithilfe des Partikelanalysealgoritmus von *ImageJ* analysiert werden. Dieser Algorithmus ermöglicht durch Einstellung der minimalen, erkannten Strukturfläche (hier: ≥ 3 pixel) die Filterung mitgeschleppter Kleinstartefakte, das Ausschließen von nicht vollständig im Bildbereich befindlicher Strukturen, sowie durch Eingrenzen der akzeptablen Partikelzirkularität das Ausfiltern eventuell vorhandener Bläschen, Risse oder anderer Artefakte. Die Zirkularität (in *ImageJ*: Circularity) ist wie folgt definiert:

$$\text{Circularity} = 4\pi \cdot \frac{A}{U^2} \quad (3.5)$$

mit A als Fläche und U als Umfang der erkannten Struktur. Bei langgestreckten oder hohlen Strukturen geht die Zirkularität gegen 0, kompakte Strukturen hingegen weisen Zirkularitäten gegen 1 (perfekter Kreis) auf. Bei allen analysierten Proben wurde die Zirkularität auf den Bereich $0,4 - 1,0$ eingegrenzt, um o.g. Störstrukturen auszuschließen. Das bedeutet aber auch, dass modellhaft als Ellipsen angenommene erkannte Strukturen nur noch bis zu einem Grenzaspektverhältnis (Quotient aus Haupt- und Nebenachse, $\frac{a}{b}$) berücksichtigt werden. Um dieses Grenzaspektverhältnis zu bestimmen, müssen Fläche und Umfang der Grenzellipse formal in Gl. 3.5 eingesetzt und nach dem Grenzaspektverhältnis $\frac{a}{b}$ umgestellt werden. Die Fläche einer Ellipse ist $A_{\text{Ellipse}} = \pi ab$, der Umfang einer Ellipse lässt sich hingegen analytisch präzise nur über ein vollständiges elliptisches Integral 2. Gattung beschreiben. Nach Bronstein u. a. (2001) lässt sich dafür aber folgende Näherungsformel ansetzen:

$$U_{\text{Ellipse}} \approx \pi \left(\frac{3}{2}(a + b) - \sqrt{ab} \right) \quad (3.6)$$

Für den oben gewählten Grenzwert der Zirkularität von 0,4 ergibt sich somit ein maximal akzeptiertes Ellipsen-Aspektverhältnis von $\frac{a}{b} \leq 5,6$.

Die so ausgewählten Strukturen können mit einiger Sicherheit als Partikel (genauer: Agglomerate aus CNT) angesehen werden, und zusammen mit den sie charakterisierenden Größen (Fläche, Position, Zirkularität, etc.) als Datensatz (Regions of Interest, ROI) abgespeichert werden.

Umrechnung in ellipsoidenäquivalente Partikelvolumina

Zur Charakterisierung der Dispergierwirkung des Extrusionsprozesses sind jedoch nicht die bisher bestimmten Projektionsflächen relevant, sondern vielmehr solche Maße wie die (detektierte) Partikel- bzw. Agglomeratgrößenverteilung, der in Agglomeratform detektierte Partikelmassenanteil, sowie ein Maß für die Dispergierung der nicht-detektierbaren CNT-Anteile.

Die detektierten Projektionsflächen lassen sich jeweils einzeln umrechnen in kugeläquivalente Volumina:

$$V_{K,\text{äq}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{x}{2} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{A}{\pi} \right)^{3/2} \quad (3.7)$$

Eine der von *ImageJ* ausgewerteten charakterisierenden Größen (s.o.) ist die *Roundness* („Rundheit“) der Partikel, die wie folgt definiert ist:

$$\text{Roundness} = \frac{4A}{\pi a^2} = \frac{b}{a} \quad (3.8)$$

mit a , b den Haupt- und Nebenachsen der modellhaft zugrundegelegten Ellipse. Aus dem kugeläquivalenten Volumen $V_{K,\text{äq}}$ nach Gl. 3.7 lässt sich nun mittels der Rundheit (Gl. 3.8) direkt das Volumen eines volumen- und projektiionsflächenäquivalenten, um die (scheinbare) Ellipsenhauptachse rotationssymmetrischen Ellipsoiden bestimmen:

$$V_{E,\text{äq}} = V_{K,\text{äq}} \cdot \sqrt{\frac{b}{a}} = V_{K,\text{äq}} \cdot \sqrt{\text{Roundness}} \quad (3.9)$$

Diese Auswertung wurde auf jedes detektierte Partikel einzeln angewandt, um anschließend eine Statistik aller detektierten Partikel zu erstellen, die zu je einem Prozessparametersatz gehören (siehe Kap. 3.1.2).

Kalibrierung auf metrische Größenangaben

Die bisherigen Angaben und Rechnungen basieren alle noch auf dem Flächenmaßstab „pixel“ bzw. dem Längenmaßstab „ $\sqrt{\text{pixel}}$ “, der jedoch nur auf dem Detektorchip der verwendeten Kamera direkt in einen physikalischen Längenmaßstab übersetzt werden kann. Die einfachste Möglichkeit zur Kalibrierung eines Auflichtbildes auf einen physikalischen Längenmaßstab, also zur Bestimmung eines Umrechnungsfaktors „pixel pro μm^2 “, ist das Mitfotografieren eines in der Ebene des zu kalibrierenden Objektes befindlichen Maßstabs präzise bekannter Größe. Durch Normierung der Pixelausdehnung dieses zu kalibrierenden Objektes, $X_{O,px}$, auf die Pixelausdehnung des Maßstabs

3. Experimentelle Methoden

$X_{M,px}$ und Multiplikation mit der realen Ausdehung des Maßstabs in physikalisch-metrischen Einheiten, $x_{M,m}$, ergibt sich unmittelbar die Größe des Objektes in metrischen Einheiten, $x_{O,m}$:

$$x_{O,m} = \frac{x_{M,m}}{X_{M,px}} \cdot X_{O,px} \quad (3.10)$$

Matrixcharakterisierung

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Bildanalyse erfasst aus mehreren Gründen nicht alle compoundierten Partikel. So werden zum Einen nur solche kontrastreiche Strukturen als Partikeln detektiert, die größer als 3 pixel bzw. $50 \mu\text{m}^2$ sind, zum Anderen werden auch dieser Anforderung genügende Strukturen teilweise nicht als Partikel detektiert, wenn sie zu weit außerhalb der Brennebene liegen, so dass sie zu wenig Kontrast im Vergleich zum Matrixmaterial aufweisen.

Der Anteil der insgesamt detektierten Partikel ist bei wie hier reproduzierbarer Bildaufnahmetechnik also ebenfalls eine interessante Größe, um die Dispergierwirkung der jeweiligen Prozesse zu charakterisieren. Liegt der Volumenanteil der detektierten Partikel also z.B. signifikant unterhalb der eingewogenen Menge, so ist dies ein Hinweis auf eine effektive disperse (zerteilende) Wirkung des Prozesses auf die zu Beginn mutmaßlich vorliegenden Agglomerate.

Diese Differenz der Partikel-Volumenanteile (abzüglich der wegen nicht ausreichender Schärfentiefe nicht erfassten Anteile) müssen dann also so gut dispergiert sein, dass die verbleibende Agglomeratgröße unterhalb der Detektionsgrenze von $50 \mu\text{m}^2$ liegt¹⁷. Da sie jedoch weiterhin vorhanden sein müssen¹⁸ und aufgrund ihres hohen Brechungsexponenten ein starkes Lichtstreuvermögen aufweisen (vgl. Kap. 2.1), müsste ein nennenswert feindisperser CNT-Anteil sich in einer stärkeren Einfärbung des umgebenden Matrixmaterials niederschlagen. Ein Beispiel für die stark prozessierungsabhängige Einfärbung - bei identischem Ausgangsrohstoff - ist in Abb. 3.16 gegeben.

Um dies auf eine quantitative Basis zu stellen, wird in den folgenden Abschnitten erläutert, wie sich der Volumenanteil der detektierten Partikel bestimmen lässt, und wie die Einfärbung des umgebenden, im Rahmen der o.g. Einschränkungen agglomératfreien Matrixmaterials gemessen werden kann. Diese Informationen ermöglichen eine Charakterisierung der Dispergierwirkung des Extrusionsprozesses.

¹⁷Bei sphärischen Partikeln entspricht dies einem Partikeldurchmesser von ca. $8 \mu\text{m}$, bietet also noch Optimierungspotenzial.

¹⁸Ein vollständiger Abbau der Kohlenstoffnanoröhrchen ist bei Prozesstemperaturen um 480 K aufgrund ihrer stabilen atomaren Struktur nicht zu erwarten.

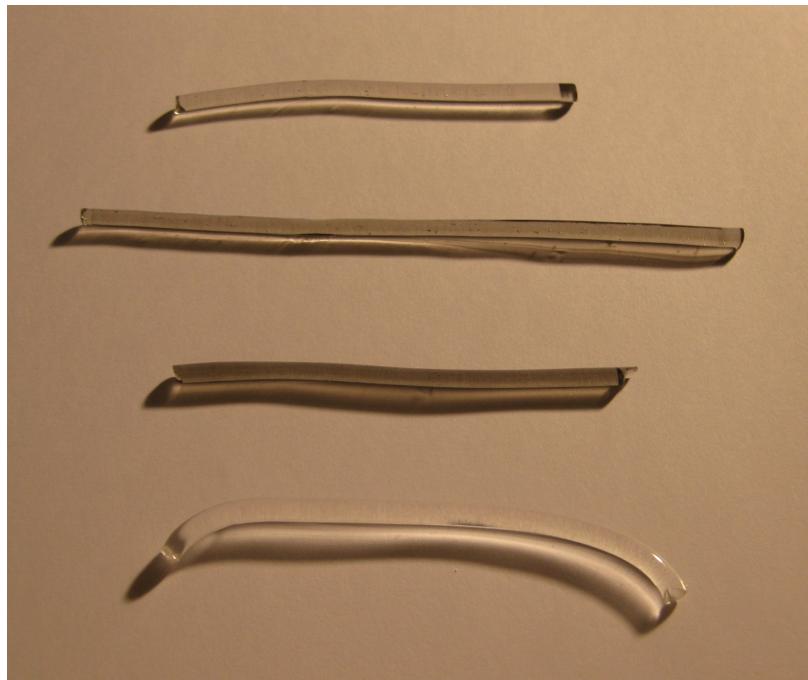


Abb. 3.16. Beispiel der prozessabhängigen Einfärbewirkung der MWNT. Dargestellt sind von unten nach oben: ein reiner PMMA-Strang ohne Nanopartikel, zwei Stränge aus der Reihe B ($n = 20 \text{ min}^{-1}$ und $n = 100 \text{ min}^{-1}$), sowie ein Strang aus Reihe E ($n = 80 \text{ min}^{-1}$). Für jeden der drei Stränge wurde eine identische Rohstoffmischung verwendet.

Volumenkonzentration der detektierten Partikel

Zur Bestimmung der Volumenkonzentration der detektierten Partikel bedarf es nicht nur der detektierten Partikel-Gesamtvolumina, sondern insbesondere auch des insgesamt analysierten Kompositvolumens als Vergleichsmaßstab.

Da jedoch die kontrastreichen Ränder der Einzelstränge in der Bildnachbearbeitung entfernt wurden (s.o.), lässt sich das detektierte Strangvolumen V_{det} selbst bei Annahme eines ursprünglich kreisförmigen Strangquerschnitts nicht mehr als Zylindervolumen beschreiben (vgl. Abb. 3.17). Allgemein berechnet es sich als Produkt aus dem Querschnitt eines solchen Strangs, A_{Quer} , und der Gesamtlänge L der vermessenen Einzelstränge. Sind die mittleren Breiten der vermessenen Einzelstränge mit Rändern (d) und ohne Ränder (d'), sowie die insgesamt in Draufsicht analysierte Fläche (in *ImageJ Area* genannt) bekannt, so lässt sich daraus wie folgt das detektierte

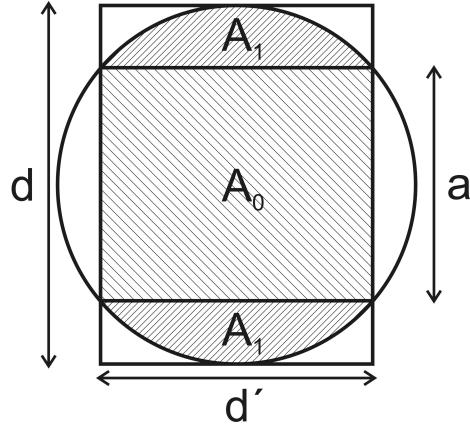


Abb. 3.17. Skizze des detektierten Strangvolumens im Querschnitt. Das Entfernen der kontrastreichen Strangränder hinterlässt einen rechteckigen Kern, A_0 , mit zwei aufgesetzten Kreisabschnitten, $2A_1$, als detektierten Strangquerschnitt.

Strangvolumen V_{det} bestimmen (siehe hierzu auch Bronstein u. a. (2001)):

$$\begin{aligned}
 V_{det} &= A_{Quer} \cdot L \\
 &= [A_0 + 2A_1] \cdot \frac{Area}{d'} \\
 &= \left[a \cdot d' + 2 \left(\frac{d^2}{8} \left[\frac{\pi}{90} \arcsin \frac{d'}{d} - \sin \left(2 \arcsin \frac{d'}{d} \right) \right] \right) \right] \cdot \frac{Area}{d'} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Wird d als Diagonale des Rechtecks mit Flächeninhalt A_0 (vgl. Abb. 3.17) betrachtet, so ergibt sich aus dem Satz von Pythagoras $a = \sqrt{d^2 - d'^2}$.

Die Einbeziehung der kompletten Höhe d des Kompositstranges setzt aber voraus, dass eine die von der Fotoapparatur vorgegebene Schärfentiefe den gesamten Strang umfasst. Es ist jedoch zu vermuten, dass nur ein Teil des Strangvolumens scharf genug abgebildet wird, damit die beschriebene Partikelerkennung greift. V_{det} stellt damit einen Maximalwert des detektierten Volumens dar, das real zur Partikelerkennung genutzte Volumen dürfte darunter liegen.

Unter der Annahme, dass das umgebende Polymer nicht in den optisch als Partikel identifizierten Bereich eingedrungen ist, lässt sich die Volumenkonzentration der detektierten Partikel $c_{V,det}$ schreiben als:

$$c_{V,det} = \frac{\sum_i V_{E,\ddot{a}q,i}}{V_{det}} \quad (3.12)$$

Hier sind $V_{E,\ddot{a}q,i}$ die in Gl. 3.9 definierten Volumina äquivalenter rotationssymmetrischer Ellipsoiden der i -ten Größenklasse.

In der Praxis ist die o.g. Annahme jedoch nicht erfüllt, da optisch so identifizierte partikelähnliche Strukturen in der Regel aus unterschiedlich weitverzweigten und locker im Matrixmaterial eingebetteten CNT-Agglomeraten bestehen. Die vermessenen „Partikel“ können also ein nicht zu vernachlässigendes Matrixvolumen beinhalten. Um dies zu berücksichtigen, wird üblicherweise eine Agglomerat-Packungsdichte f mit $0 < f < 1$ eingeführt, die jedoch stark von der Materialkombination des Komposit-
s abhängig ist (Kasaliwal u. a., 2009). Aus Gl. 3.12 folgt damit:

$$c_{V, \text{det}} = \frac{\sum_i V_{E,\ddot{\text{a}}q,i}}{V_{\text{det}}} \cdot f \quad (3.13)$$

Gemäß der vorangegangenen Überlegungen stellt $c_{V, \text{det}}$ somit eine Minimalschätzung der tatsächlichen Volumenkonzentration dar, da neben der systematischen Unterbewertung der Partikelzahlen und Volumina durch die zweidimensionale Projektion und die Partikelerkennung über einen abbildungsschärfen-sensitiven Threshold zusätzlich das detektierte Volumen überbewertet wird, da hier von einer die gesamte Strangdicke umfassenden Schärfentiefe ausgegangen wird. Diese Effekte sind jedoch vornehmlich von der verwendeten Fotoapparatur und ihren Abbildungseigenschaften abhängig, so dass sie bei allen untersuchten Proben die gleiche Ausprägung aufweisen. Die Vergleichbarkeit innerhalb der Proben bleibt also gewahrt, so dass eine Untersuchung der Prozessierungswirkung weiterhin möglich ist.

Als Vergleichsmaßstab für die detektierte Volumenkonzentration ist der Volumenanteil des insgesamt eingemischten Füllstoffs V_F am Gesamtvolumen des Komposit-
s bzw. im Vergleich zum Matrixvolumen V_M interessant. Das zu erwartende Volumen des Füllstoffs lässt sich direkt aus dem eingewogenen Massenanteil c_m berechnen:

$$c_m \equiv \frac{m_F}{m_G} = \frac{\rho_F V_F}{\rho_F V_F + \rho_M V_M} \quad (3.14)$$

Unter der Annahme, dass sich die Volumina von Füllstoff (hier: MWNT) und Matrixmaterial addieren, der Füllstoff also nicht eventuell vorhandene Lücken des Matrixmaterials ausfüllt, so lässt sich Gl. 3.14 wie folgt weiter umformen:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_F V_F}{\rho_F V_F + \rho_M (V_G - V_F)} &= c_m \\ \Leftrightarrow c_{V,0} = \frac{V_F}{V_G} &= \frac{\kappa c_m}{1 + \kappa c_m - c_m} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Hier ist die verkürzende Schreibweise $\kappa \equiv \frac{\rho_M}{\rho_F}$ benutzt worden.

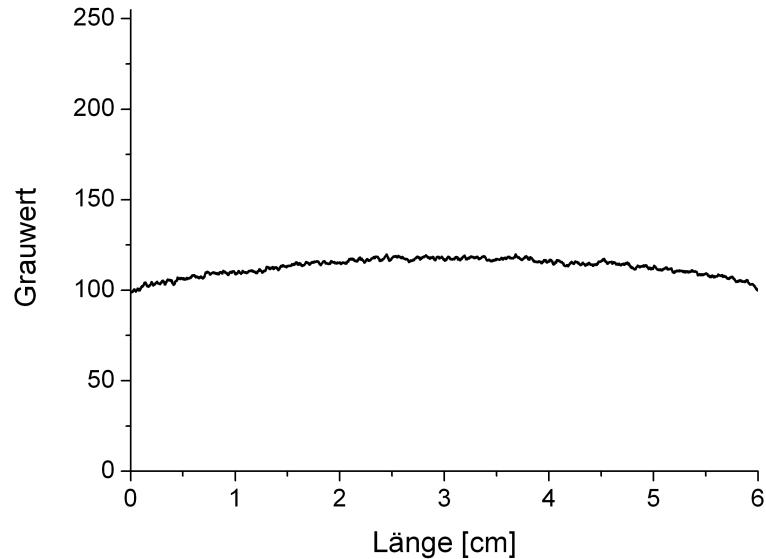


Abb. 3.18. Gemessenes Helligkeitsprofil der verwendeten Elektrolumineszenzfolie in Längsrichtung. Es zeigt ein schwach ausgeprägtes Helligkeitsmaximum im Zentrum der Folie.

Farbanalyse des umgebenden Matrixmaterials

Wie bereits erläutert, kann sich die Differenz zwischen eingewogener Massenkonzentration und detektierte Partikelmenge äußern als zunehmende Einfärbung des Matrixmaterials.¹⁹

Diese lässt sich mit dem aus der gesamten Matrixfläche errechneten *mittleren Grauwert* der Bildpixel beschreiben. Die konkrete Lage der Einzelpixel spielt dabei näherungsweise keine Rolle, da die Hintergrundbeleuchtung durch die Elektrolumineszenz-Folie relativ homogen ist (Abb. 3.18). Zwar führt diese ungleiche Beleuchtung zu unterschiedlichen Grauwerten je nach Position auf der Folie. Durch eine stets ähnliche Anordnung der zu untersuchenden Strangstücke auf der Folie lässt sich dies jedoch statistisch kompensieren, da dadurch eine (stets ähnliche) Mittelwertbildung der Hintergrundhelligkeit erreicht werden kann.

Um die Grauwertänderung der Kompositmatrix aufgrund der einfärbenden Wirkung

¹⁹Dies muss nicht zwangsläufig so sein, da der Streuquerschnitt eines Partikelkollektivs bei konstanter Massenbeladung stark Größenabhängig ist und i.d.R. ein Streumaximum bei einem bestimmten Größenparameter $\alpha = \frac{\pi x}{\lambda}$ existiert, unterhalb dessen die Streuaktivität und damit die Färbewirkung der feindispersierten Partikel wieder abnimmt.

feindispersierter Partikel, ΔG , zu bestimmen, muss zunächst ein geeigneter Bildbereich definiert werden, der nur Kompositmatrix ohne Agglomerate enthält. Dazu werden die Agglomerate wie oben beschrieben identifiziert und aus dem Bildbereich ausgeschnitten, bevor eine statistische Grauwertanalyse des Restbildes vorgenommen wird. Eine detaillierte Beschreibung der dazu notwendigen Vorgehensweise ist in Anhang A.3 zu finden.

Das Ergebnis G_M wird mit den Grauwerten G_{Bg} des unverdeckten Hintergrunds der Elektrolumineszenz-Folie, sowie dem Grauwert G_K eines analog durchleuchteten Strangs aus reinem PMMA ohne Partikelzusätze, also der Lichtabsorption und -streuung des Kunststoffes selbst, verrechnet:

$$\Delta G = (G_{Bg} - G_M) - G_K \quad (3.16)$$

Hier sind alle Grauwerte und deren Differenzen positiv gewählt, ΔG stellt somit eine Grauwertverschiebung in Richtung Schwarz (= Grauwert 0) aufgrund der Anwesenheit feindispersierter bzw. nicht als Agglomerate erkannter Partikel dar.

3.3. Inter-Geräte-Standard

In Kapitel 2.2 wurde dargelegt, wie man mittels der Lichtstreuung statistisch valide Mittelwerte strukturcharakterisierender Kenngrößen eines Ensembles von CNT *in situ* ermitteln kann. Es wurde gezeigt, dass man zur Ermittlung der gewichtsmittleren molaren Masse M_w und des zentrifugenmittleren Gyrationsradius $R_{g,z}$ Messungen im Rayleigh-Bereich bei kleinen Streuvektoren q benötigt (siehe insbesondere Gl. 2.32, S. 23). Weiterhin lässt sich aus dem asymptotischen Abklingen der Streukurven bei großen Streuvektoren die gewichtsmittlere lineare Massendichte $M_{L,w} = \frac{M_w}{L_w}$ ermitteln (Gl. 2.43, S. 29). Kombiniert man nun beide Messbereiche, so lässt sich die gewichtsmittlere Konturlänge L_w des Stäbchenensembles bzw. des zugehörigen Agglomeratensembles bestimmen.

Die beiden in Kap. 3.2.2 und 3.2.3 vorgestellten Geräte zur Messung der Statischen Lichtstreuung decken jedoch jeweils nur einen dieser beiden Extrembereiche ab. Zudem lässt sich der auf kleine Winkel spezialisierte *Mastersizer 2000* nicht direkt auf absolute Intensitäten bzw. Rayleigh-Verhältnisse normieren (vgl. Kap. 3.2.3), so dass eine Vergleichbarkeit mit den Werten anderer Geräte nicht unmittelbar möglich ist. Dazu bedarf es eines „Inter-Geräte-Standards“, der die Kopplung der Werte des *Mastersizer 2000* an die des Goniometers ermöglicht - und damit über den Toluol-Standard die Kopplung an absolute Intensitäten.

3.3.1. Auswahl und Charakterisierung

Die Streuzentren eines solchen Standards müssen genügend klein sein, um zumindest noch eine über weite q -Bereiche lineare Winkelabhängigkeit des Streusignals und damit eine möglichst valide Anpassung sicherzustellen²⁰. Gleichzeitig muss der Standard noch genügend Signal liefern, um dieses auch auf dem *Mastersizer 2000* noch deutlich oberhalb des Hintergrundrauschens detektieren zu können.

Dies lässt sich mit einer stabilen, stark streuenden hochkonzentrierten Suspension aus wenigen Nanometer großen Partikeln realisieren. Zum Einsatz kam eine wässrige Suspension aus Siliziumdioxidpartikeln (SiO_2) namens *Bindzil 15/750* (Akzo-Nobel Chemicals, Deutschland). Laut Herstellerangabe besitzt diese Suspension eine Massendichte von $\rho = 1,104 \text{ kg/m}^3$ bei einer Massenkonzentration des SiO_2 von $c = 15,2\%$ und einer dynamischen Viskosität von $\eta = 8,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Wasser bei 25°C : $\eta \approx 0,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Das Produkt ist laut Hersteller rein ionisch stabilisiert ($pH = 10,7$), so dass nicht mit Tensidmizellen oder ähnlichen supramolekularen Strukturen zu rechnen ist.

Die Partikel des *Bindzil 15/750* haben laut mitgeliefertem Analysezertifikat des Herstellers einen mittleren Durchmesser von $d \approx 4 \text{ nm}$, welcher klein genug ist um noch deutlich im Bereich der reinen Rayleigh-Streuung zu sein. Da jedoch im Rayleigh-Bereich die insgesamt gestreute Lichtintensität proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers ansteigt, $I \propto x^6$ (vgl. Kap. 3.1.1), würden bereits geringe Massenanteile großpartikulärer Verunreinigungen ausreichen, aufgrund des resultierenden Mischsignals stark unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen eine Kalibrierung zu erschweren.

Ein derart gemischtes Streulichtsignal lässt sich prinzipiell mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung identifizieren (siehe Pecora (1985)). Das *Bindzil 15/750* wurde dazu in eine steril verpackte Einmal-Messküvette des *NanoPhox* gegeben und dort bei $\Theta = 90^\circ$ in Kreuzkorrelation vermessen. Zum Vergleich wurde die Probe anschließend mit dem Goniometer *CGS-3* mittels DLS in einfacher Autokorrelation unter demselben Streuwinkel vermessen. Das *NanoPhox* liefert jedoch nur unnormierte Korrelationskoeffizienten (Anfangskorrelation ca. im Wertebereich 4-24), so dass der Graph des *NanoPhox* zunächst auf den Wertebereich 0-1 normiert werden musste. Dazu wurde das Verhältnis der mittleren Anfangskorrelationen von *NanoPhox* und *CGS-3* im quasi-statischen Bereich beider Korrelationskurven (Korrelationszeiten $\tau < 10^{-3} \text{ ms}$) als Normierungsfaktor für die gesamte Korrelationskurve des *NanoPhox* benutzt. Die so ermittelten Korrelationskoeffizienten sind in Abb. 3.19 dargestellt.

Da mit dem *NanoPhox* in Kreuzkorrelation, mit dem *CGS-3* aber in Autokorrelation gemessen wurde, und beide Kurven in ihrem Verlauf sehr genau übereinstimmen,

²⁰Zwar lassen sich grundsätzlich auch komplexere Streukurven anpassen, aufgrund der fixen Detektorpositionen im *Mastersizer 2000* steigt dann jedoch die Gefahr von Fehlanpassungen.

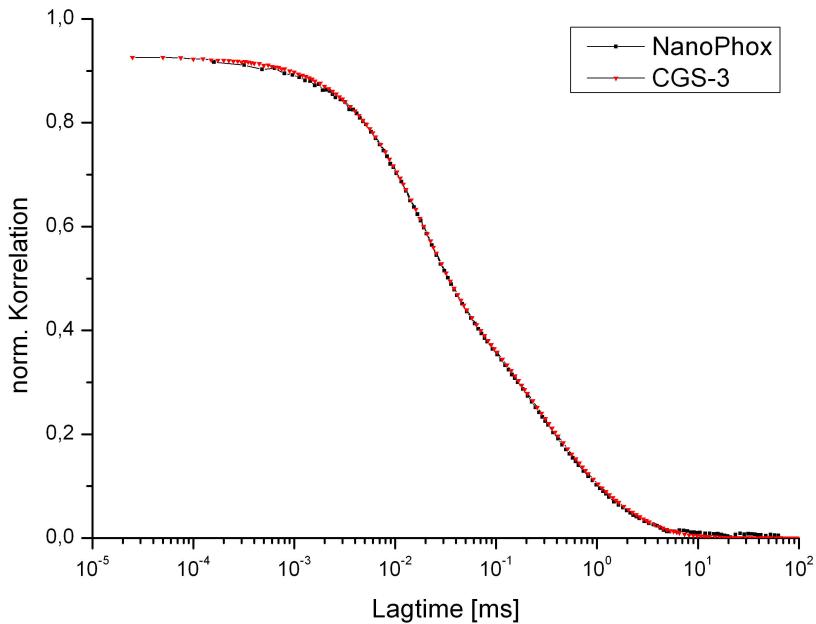


Abb. 3.19. Korrelationsgraphen des Inter-Geräte-Standards *Bindzil 15/750*, aufgenommen jeweils unter 90 deg mit dem NanoPhox in Kreuzkorrelation und mit dem CGS-3 in einfacher Autokorrelation. Die Kurven stimmen sehr genau überein, das abgeschwächte Abklingverhalten ab ca. 0,1 ms lässt eine multimodale Verteilung vermuten.

scheint Mehrfachstreuung trotz der hohen Massenkonzentration keine nennenswerten Beiträge zu den Korrelationskurven geliefert zu haben²¹. Aus dem abgeschwächten Abklingverhalten ab ca. 0,1 ms lässt sich weiterhin auf eine multimodale Partikelgrößenverteilung schließen.

Die Auswertung der Korrelationsfunktion mittels des *Sympatec*-Algorithmus *NNLS*²² ergab die in Abb. 3.20 dargestellte, entsprechend ihres Streulichtanteils gewichtete Partikelgrößenverteilung q_{int} . Neben der Hauptfraktion bei 4 nm finden sich zwei kleinere Fraktionen bei 25 nm und 85 nm, die zusammen nochmal in etwa den gleichen Anteil beisteuern wie die Hauptfraktion. Da selbst eine Partikelgröße von $x = 85$ nm nur zu einem Größenparameter $\alpha \approx 0,4$ führt, kann man das Partikelsystem als noch

²¹Unter der Prämisse zufälliger Streulichtbeiträge durch Mehrfachstreuung erwartet man vor allem einen Anstieg des Rauschuntergrundes. Die Gültigkeit dieser Prämisse ist jedoch bisher wenig untersucht.

²²Non Negative Least Square

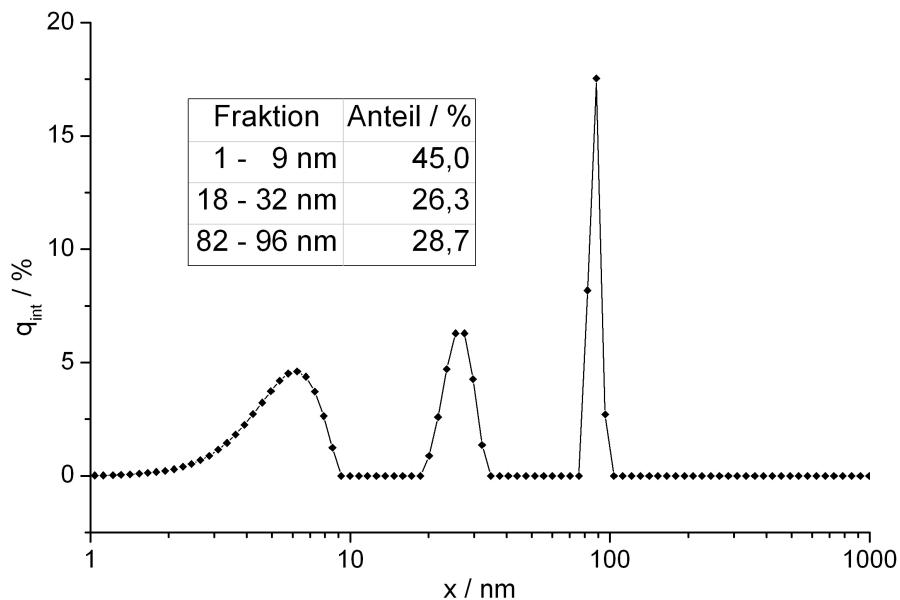


Abb. 3.20. Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung der Suspension *Bindzil 15/750* von AkzoNobel Chemicals, ermittelt mittels dynamischer Lichtstreuung in Kreuzkorrelation (*Sympatec NanoPhox*).

im linearen Streuchlichtbereich befindlich betrachten.

3.3.2. Bestimmung der Kopplungskonstante

In Kap. 3.2.2 wurde erläutert, dass das Goniometer *CGS-3* mithilfe des Toluol-Standards unmittelbar absolute Intensitäten bzw. Rayleigh-Verhältnisse (vgl. auch Kap. 2.2.7) liefert, während der *Mastersizer 2000* für sich genommen nur relative Intensitäten misst.

Die Detektorsignale des *Mastersizer 2000* lassen sich über das Template „Light Intensities“ aus der internen Datenbank exportieren. Der resultierende Datensatz teilt sich auf in die *Raw* genannten unmodifizierten Detektorsignale der Probenmessung und die unmodifizierten Detektorsignale der Hintergrundmessung (*Background, BG*), jeweils unter Angabe des zugehörigen, *Obscuration (Obs)* genannten Signals des zentralen Ringdetektorelements ($q = 0$). Diese Werte $P_{mess,i}$ (jeweils für *Raw*, *BG* und *Obs*) entsprechen dem kanalweisen Zeitmittel aller 65536 Samples einer Einzelmessung (vgl. Kap. 3.2.3). Um eine noch größere Datenbasis zu erzielen, wurde zudem

der kanalweise arithmetische Mittelwert aller zehn Einzelmessungen verwendet:

$$\bar{P}_i = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} P_{mess,i} \quad (3.17)$$

In Analogie zu den in Gl. 2.44 (S. 30) definierten Rayleigh-Verhältnissen des Goniometers wurden diese Mittelwerte wie folgt normiert:

$$\Delta\bar{\Gamma}_i = \frac{\Delta\bar{P}_i / \xi_i}{\bar{P}_{Obs}} = \frac{(\bar{P}_{Raw,i} - \bar{P}_{BG,i}) / \xi_i}{\bar{P}_{Obs}} \quad (3.18)$$

Die ξ_i bilden hier die spezifischen Umrechnungsfaktoren für jeden Detektorkanal i in relative, untereinander vergleichbare Intensitäten (vgl. Gl. 3.4, S. 57).

Das zeitmittlere Detektorsignal für den Streuvektor $q = 0$, \bar{P}_{Obs} , kann jedoch nicht unmittelbar als eingestrahlte Primärintensität analog zu I_0 in Gl. 2.44 interpretiert werden, da der betreffende Detektor hinter der Probe angeordnet ist: \bar{P}_{Obs} entspricht somit nur dem transmittierten Anteil von I_0 . Der Vergleich von \bar{P}_{Obs} der Suspension mit dem Signal von destilliertem Wasser zeigt jedoch, dass der Unterschied mit < 2% vernachlässigbar klein ist.

Zudem stellt Malvern für diesen Zentraldetektor keine Umrechnungsfaktoren zur Berücksichtigung der Geometrieaspekte, Detektionseffizienz, etc. zur Verfügung, so dass \bar{P}_{Obs} nicht direkt mit den relativen Intensitäten $\Delta\bar{P}_i / \xi_i$ vergleichbar ist. $\Delta\bar{\Gamma}_i$ ist somit in unbekannten Einheiten gegeben.

Durch formale Einführung eines zunächst unbekannten Umrechnungs- und Kalibrierfaktors ψ_{Obs} für $q = 0$ lässt sich $\Delta\bar{\Gamma}_i$ jedoch interpretieren als Rayleigh-Verhältnis der streuenden Partikel für die einzelnen Detektoren i :

$$\Delta\bar{R}_i = \frac{(\bar{P}_{Raw,i} - \bar{P}_{BG,i}) / \xi_i}{\bar{P}_{Obs} / \psi_{Obs}} \quad (3.19)$$

Der Wert ψ_{Obs} dient somit zum Einen der Vergleichbarkeit der Messwerte des zentralen Ringelementes mit den äußeren Ringelementen und Detektoren (analog zu den ξ_i), und zum Anderen der Einheitenumrechnung auf physikalische Intensitäten. Ist diese Kalibrierkonstante bestimmt, so lassen sich die Rayleigh-Verhältnisse der beiden Messsysteme gemäß Gl. 2.46 direkt miteinander vergleichen.

Da in beiden Messgeräten mit derselben Suspension²³ bei gleicher Laserwellenlänge λ gearbeitet wurde (vgl. Kap. 3.2.3, Kap. 3.2.2), so gilt für beide Geräte auch derselbe Kontrastfaktor K (vgl. Gl. 2.17) und dieselbe Partikelkonzentration c . Der Kontrastfaktor des Goniometers muss jedoch aufgrund der zylindrischen Küvettenform

²³Das Probenmaterial für beide Messgeräte wurde aus demselben Gefäß mit der entsprechenden Verdünnungsstufe der Mastersuspension entnommen, vgl. Kap. 3.1.1

3. Experimentelle Methoden

nach Hermans u. Levinson (1951) mit einem Faktor $(n_{Bad}/n_{LM})^2$ korrigiert werden²⁴. In Form einer Auftragung im Zimm-Plot lautet die Kalibriergleichung zur Umrechnung der Messwerte des *Mastersizer 2000* in absolute Intensitäten bzw. Rayleigh-Verhältnisse im Winkelüberlapp-Bereich also wie folgt:

$$\frac{K c \left(\frac{n_{Bad}}{n_{LM}} \right)^2}{\Delta R_{Gonio}(q_i)} \stackrel{!}{=} \frac{K c}{\Delta \bar{R}_i} \quad (3.20)$$

Ersetzt man hierin alle Rayleigh-Verhältnisse durch die entsprechenden Primärmessgrößen (gemäß Gl. 2.46 und Gl. 3.17 - 3.19), so bestimmt sich die Kalibrierkonstante ψ_{Obs}^{-1} gemäß der ausführlichen Kalibriergleichung:

$$\frac{K c \left(\frac{n_{Bad}}{n_{LM}} \right)^2}{\Delta I_S(q_i)} \cdot \frac{I_{S,Tol}(q_i)}{R_{Tol}} \stackrel{!}{=} \psi_{Obs}^{-1} \frac{K c}{(\bar{P}_{Raw,i} - \bar{P}_{BG,i}) / \xi_i} \cdot \bar{P}_{Obs} \quad (3.21)$$

Mit $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $n_{LM} = 1,332$ (Wasser), $n_{Bad} = 1,491$ (Toluol bei 30°C und dieser Wellenlänge, nach Rubio u. a. (2004)) und $\frac{dn}{dc} = 0,1 \text{ ml/g}$ ergibt sich der unkorrigierte Kontrastfaktor zu $K = 7,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$. Für $c = 152 \text{ kg/m}^3$ ergibt die Anpassung der Werte des *Mastersizer 2000* im Winkelüberlappbereich zum *CGS-3* gemäß Gl. 3.21 für die Kalibrierkonstante:

$$\psi_{Obs}^{-1} = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Die mit ψ_{Obs}^{-1} angepassten Messwerte des *Mastersizer 2000*, sowie die originären Messwerte des *CGS-3* sind in Abb. 3.21 dargestellt. Die Streulichtkurven des Inter-Geräte-Standards beider Messgeräte gehen durch Multiplikation mit der Kalibrierkonstanten sehr gut ineinander über, sowohl als lineare, wie auch als doppelt logarithmische Auftragung (Inset). Sie entspricht jedoch nicht einer Geraden, die man bei Streulichtdominanz von Partikeln mit $x = 4 \text{ nm}$ erwarten müsste. Stattdessen ist das Abknicken der Kurve bei ca. $q^2 = 100 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ ein klarer Hinweis auf das - trotz aller Bemühungen bei der Probenpräparation - Vorhandensein einer Partikelfraktion mit wesentlich größerem Gyrationstradius R_g , deren Streulicht zu kleineren q^2 hin das Streulicht der Nanopartikel immer stärker überwiegt. Der Winkelüberlappbereich der beiden Messgeräte liegt somit nicht mehr im Bereich des von den Nanopartikeln dominierten Streulichts, sondern wird klar von der größeren Partikelfraktion determiniert. Die Datenpunkt im Überlappbereich deuten jedoch auf einen weiteren linearen Verlauf hin, so dass die Kalibrierung weiterhin als valide angesehen werden kann, und so die Erweiterung des q^2 -Messbereichs von zwei auf ca. acht Größenordnungen erlaubt.

²⁴ n_{Bad} ist der Brechungsindex des umgebenden Temperiermediums, hier Toluol.

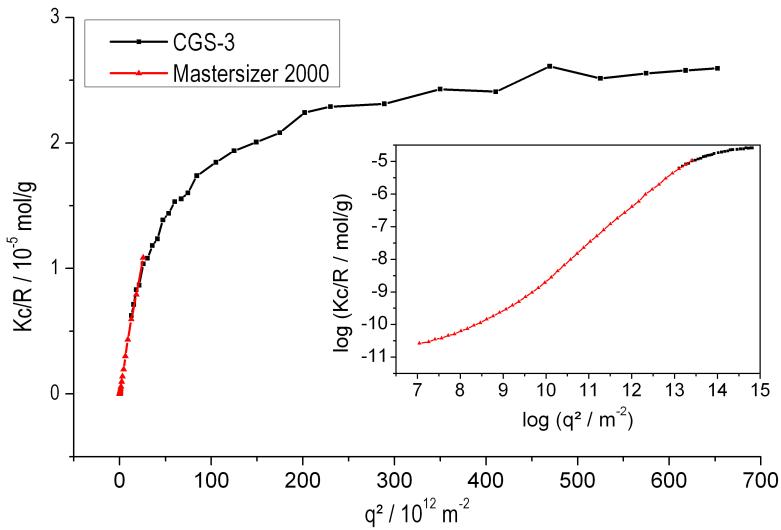


Abb. 3.21. Angepasste Streulichtkurven des Inter-Geräte-Standards im Zimm-Plot. Der Kurvenverlauf deutet auf das Vorhandensein einer deutlich größeren Partikelfraktion hin. Die Anpassung in diesem Bereich führt jedoch zu sehr glatt ineinander übergehenden Kurven.

Diese abknickende Kurve zeigt zugleich eine grundsätzliche Schwierigkeit der verwendeten Methodiken auf: der Streukurvenverlauf zeigt zwar klar dass Vorhandensein einer großen Partikelfraktion an, jedoch war trotz präziser Vermessung per DLS keine Partikelfraktion $> 100 \text{ nm}$ nachweisbar. Ursächlich hierfür ist die starke Größenabhängigkeit der Streulicht-Winkelverteilung. Während große Partikel vor allem in Vorwärtsrichtung streuen, verteilen kleine Partikel ihr Streulicht auch auf wesentlich größere Streuwinkel Θ . Während also bei kleinen Streuwinkeln das Streulicht der großen Fraktion auch bei geringer Partikelanzahl überwiegt, dominieren bei $\Theta = 90^\circ$ die Nanopartikel das Streulicht, so dass die großen Partikel per DLS-Analyse nur noch schwer nachweisbar sind.

4. Ergebnisse

4.1. Charakterisierung der Ultraschallquelle

4.1.1. Diskretisierung des Schallfeldes

Quantitative Korrelationen zwischen dem auf Ultraschall basierenden Dispergierprozess (vgl. Kap. 3.1.1) und den sich ergebenden Partikeleigenschaften (vgl. Kap. 4.2) lassen sich nur herstellen, wenn die Eigenschaften des verwendeten Ultraschallfeldes möglichst gut bekannt sind. Daher wurde das verwendete Ultraschallbad mit einem Raster aus insgesamt 30 Messpunkten versehen, die in zwei übereinander liegenden Ebenen regelmäßig angeordnet wurden (Abb. 4.1). Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Positionsbestimmung zu gewährleisten, wurde das schachbrettartige Gittergeflecht des Probenkorbes im Ultraschallbad (Abb. 4.1) als Referenzmuster genommen. Die Messpunkte wurden so verteilt, dass sie jeweils auf einem Knoten dieses Gitters liegen.

Da die Schallfeldverteilung neben der Badgeometrie auch von der Wellenlänge der verwendeten Ultraschallfrequenz abhängt, wurde an jedem dieser Messpunkte je eine Messung mit den Ultraschallfrequenzen 35 kHz und 130 kHz durchgeführt. Die Leistung des Gerätes wurde hierzu auf 100 % eingestellt, um ein maximales Messsignal¹ zu generieren. Eine separate Vermessung des Ultraschallbades bei halbierter Leistungseinstellung (vGl. 3.1, S. 37) ist hingegen nicht nötig, da die Schallfeldverteilung näherungsweise² unabhängig von der über die Badleistung absolut eingestellten Amplitude ist.

Alle Messungen wurden mit einer konstanten Samplingrate von $\nu = 1,5 \text{ MS/s}$ durchgeführt, um auch bei 130 kHz noch eine ausreichende genaue Diskretisierung des Messsignals zu erzielen.

¹Erste vorsichtige Vorversuche mittels eines 1:10 Spannungsteilers hatten ergeben, dass die resultierenden Messspannungen auch ohne Spannungsteiler stets unterhalb des maximalen Eingangssignalpegels der A/D-Wandlerkarte von 10 V blieben.

²Dies gilt, solange die Übertragungsfunktion der Emitter in Bezug auf die Amplitude im linearen Bereich liegt. Dies ist in kommerziellen Geräten in der Regel gegeben, während die Übertragungsfunktion durchaus frequenzabhängig sein wird (vgl. Abb. 3.9).

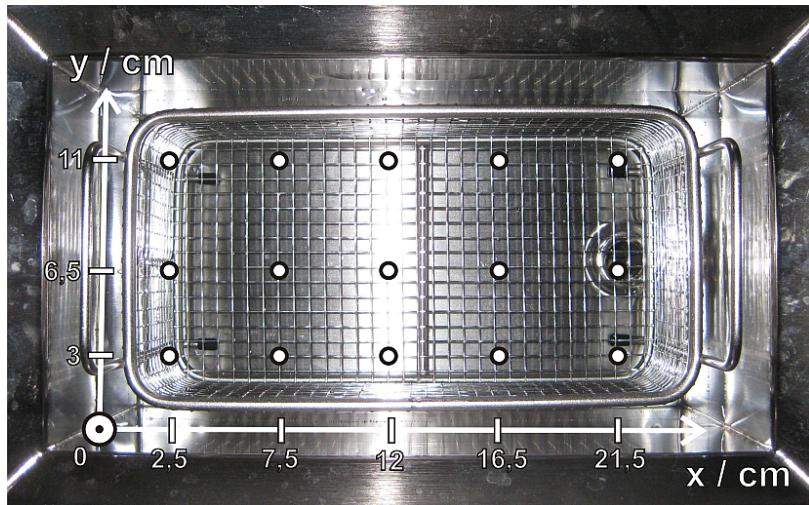


Abb. 4.1. Diskretisierung des Schallfeldes. In das Ultraschallbad wurde ein Raster aus insgesamt 30 Messpunkten gelegt, aufgeteilt in zwei Ebenen mit Höhe $z = 3 \text{ cm}$ und $z = 6,5 \text{ cm}$, gemessen vom Boden.

4.1.2. Auswahl der charakteristischen Feldgrößen

Dank der hohen Samplingrate des Hydrophon-Spannungssignals konnten auch die Basisschwingungen innerhalb des Ultraschallbades aufgelöst werden. Zudem zeigten alle Messpunkte eine sehr ausgeprägte Schwebung des Amplitudenverlaufs (Abb. 4.2). Die Basisschwingung folgt keiner reinen Sinusschwingung, sondern ihr komplexer Verlauf deutet auf verschiedene Frequenzanteile mit unterschiedlichen Amplitudenbeiträgen hin. Die Schwebung zeigt ebenfalls ein leichtes Nebenmaximum, und weist eine Periodizität von ca. 10 ms auf.

Um dieses komplexe Schwingungsverhalten besser zu verstehen, wurde eine Frequenzanalyse eines Datensatzes über 3,5 s ($\approx 5,2$ Mio Messpunkte) mittels einer FFT (Fast Fourier Transformation) exemplarisch an denselben Daten wie in Abb. 4.2 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Hauptfrequenz beträgt ca. 37 530 kHz, mit deutlich ausgebildeten höheren Harmonischen. In der Vergrößerung sind Nebenfrequenzen im Abstand von etwa 100 Hz zu der Hauptfrequenz erkennbar, welches mit der Periodendauer der in Abb. 4.2 dargestellten Schwebung von ca. 10 ms korreliert.

Eine analoge Analyse für die Einstellung³ „130 kHz“ (Abb. 4.4) ergibt zwei gleichbe-

³Wie z.B. in Abb. 4.3 gezeigt, existieren neben der Hauptfrequenz noch viele Nebenfrequenzen. Eine Charakterisierung über nur eine Frequenz ist daher nicht möglich, aus Gründen der sprachlichen Einfachheit wird aber im Folgenden statt von der „Einstellung 130 kHz“ nur von „130 kHz“ gesprochen!

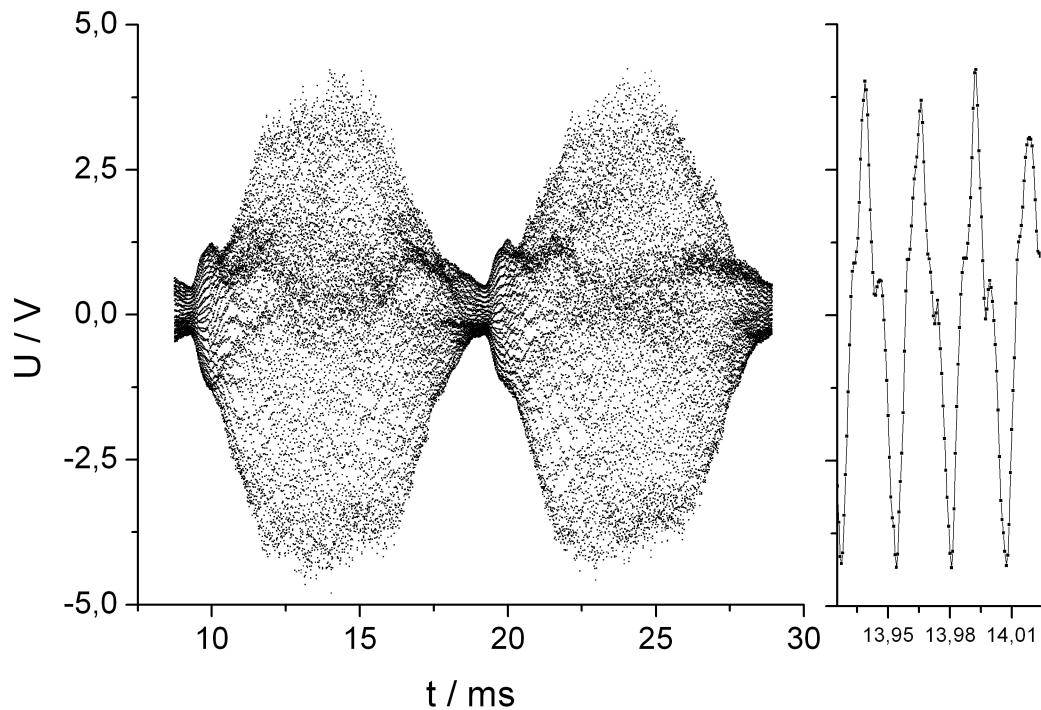


Abb. 4.2. Schwingungsform des Ultraschallfeldes, exemplarisch für den Punkt ($x/y/z=12/6,5/3$) bei 35 kHz gezeigt. Die Basisschwingung (rechts) zeigt einen komplexen Verlauf, ebenso wie die sehr ausgeprägte Schwebung (links). Beides deutet auf das Vorhandensein unterschiedlicher Frequenzanteile hin.

rechtegte Hauptfrequenzen bei 133,6 kHz und 133,7 kHz, mit höheren Harmonischen und Nebenfrequenzen im Abstand von ebenfalls 100 Hz analog zu der Einstellung „35 kHz“.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die beiden Ultraschallemitter am Boden des Ultraschallbades um 100 Hz differieren und so die gezeigte Schwebung auslösen.

Aufgrund dieses komplexen Frequenzspektrums eignet sich z.B. die Amplitude der Hauptfrequenz nicht als alleiniges Kriterium zur Charakterisierung der Ultraschallfeldstärke. Stattdessen wird die in Abb. 4.2 dargestellte Schwebung der Amplituden modelliert mittels einer um singuläre Extremwerte korrigierten mittleren Einhüllenden $\hat{U}(t)$, die aus den Effektivwerten der im Vergleich zur Schwebung sehr schnellen Basisschwingung (Abb. 4.2, rechts) zurückgerechnet wurde.

Um eventuell auftretende Nullpunktsverschiebungen der Messspannungen zu berück-

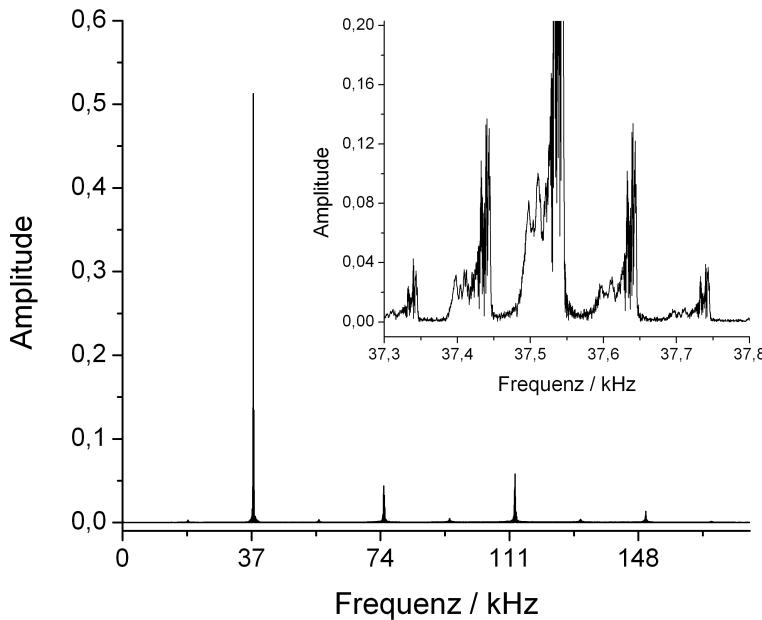


Abb. 4.3. Exemplarische Frequenzanalyse des Ultraschallbades am Beispiel des Punktes (x/y/z=12/6,5/3) bei 35 kHz. Neben der Hauptfrequenz von ca. 37 530 Hz sind deren höheren Harmonische ersichtlich, sowie einige Halbwellen mit deutlich geringeren Amplituden. Die Vergrößerung (Inset) zeigt, dass nahe der Hauptfrequenz mehrere Nebenfrequenzen im Abstand von ca. 100 Hz existieren.

sichtigen, wird im Folgenden stets mit dem Absolutbetrag der Messwerte gerechnet, welche bei Mittelwertbildung über volle Schwingungsperioden (s.u.) solche Verschiebungen filtern. In Analogie zur Elektrotechnik wird der Verlauf von $\hat{U}(t)$ beschrieben über einen zeitlich konstanten Gleichspannungsanteil \hat{U}_{DC} und einen mit konstanter Frequenz ω_s schwingenden Wechselspannungsanteil \hat{U}_{AC} :

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_{DC} + \hat{U}_{AC} \cdot \sin \omega_s t \quad (4.1)$$

Diese Modellierung nähert den realen Amplitudenverlauf (Abb. 4.2) mit einer Sinusschwingung an, welche zwar den groben Amplitudenverlauf richtig wiedergibt, die Details der Schwebung (z.B. das kleine Nebenmaximum in Abb. 4.2) jedoch glättet. Diese Näherung mit einer monofrequenten Sinusschwingung erlaubt die Bestimmung von äquivalenten Amplituden \hat{U} aus den Effektivwerten $U_{\text{eff}}(t)$ der Basischwingung, indem diese mit dem Faktor $\sqrt{2}$ multipliziert werden.

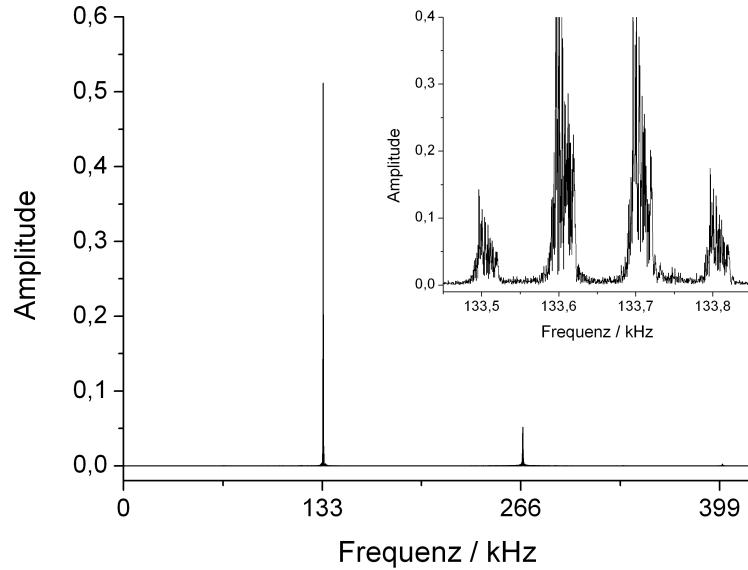


Abb. 4.4. Frequenzanalyse des Ultraschallbades am Beispiel des Punktes (12/6,5/3) bei 130 kHz. Es existieren zwei Hauptfrequenzen bei 133,6 kHz und 133,7 kHz mit höheren Harmonischen, sowie Nebenfrequenzen im Abstand von ca. 100 Hz zu den Hauptfrequenzen.

Die Analogie zur Aufteilung in Gleich- und Wechselspannung ist jedoch unvollständig, da auch im von \hat{U}_{DC} dominierten Minimum der Schwebung noch eine Grundschwingung auftritt, deren *Amplitude* mit \hat{U}_{DC} beschrieben wird. Um dies begrifflich abzugrenzen, werden im Folgenden die Bezeichnungen **Schwebungsamplitude** (\hat{U}_{AC}) und **Grundamplitude** (\hat{U}_{DC}) verwendet.

Übertragen auf das gegebene System, entspricht die Grundamplitude \hat{U}_{DC} dem mit $\sqrt{2}$ multiplizierten Effektivwert des Schwebungsminimums (in Abb. 4.2 z.B. bei ca. 19 ms), und die Schwebungsamplitude \hat{U}_{AC} entspricht der mit diesem Faktor multiplizierten Differenz aus den Effektivwerten von Schwebungsmaximum und -Minimum. Die Schwebungsfrequenz wird mit $\omega_s \approx 2\pi \cdot 100$ Hz angenähert (vgl. Abb. 4.2). Die Effektivwerte $U_{\text{eff}}(t)$ lassen sich wie folgt aus den Spannungsverläufen $|U(t)|$ bestimmen:

$$U_{\text{eff}}(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} |U(\tau)| d\tau \quad (4.2)$$

Dies stellt eine Mittelung (gleitender Durchschnitt) über eine vollständige Schwingungsperiode T der Basisschwingung⁴ dar. Diese Wahl der Integrationsgrenzen führt

⁴Bei 35 kHz ist $T \approx 27 \mu\text{s}$, bei 130 kHz ist $T \approx 4 \mu\text{s}$.

zu einer Korrektur von eventuell aufgetretenen Nullpunktsverschiebungen, da sich die Ausschläge im Positiven und Negativen Spannungsbereich betragsmäßig mitteln.

Bei Diskretisierung mit konstanter Samplingrate $\Delta t^{-1} = (0,67 \mu\text{s})^{-1}$ folgt aus Gl. 4.2:

$$U_{\text{eff}}(t_i) = \frac{1}{n_b \Delta t} \sum_{j=i-n_b/2}^{i+n_b/2} |U(t_j)| \Delta t = \frac{1}{n_b} \sum_{i=j-n_b/2}^{j+n_b/2} |U(t_i)| \quad (4.3)$$

Hier ist $n_b \approx \frac{T}{\Delta t}$ die auf ganze Zahlen gerundete Anzahl der Datenpunkte pro Basis-schwingungsdauer T .

Die in Gl. 4.1 verwendeten Größen \hat{U}_{DC} und \hat{U}_{AC} werden bestimmt, indem diese Effektivwerte $U_{\text{eff}}(t_i)$ (Gl. 4.3) über zehn Schwebungsperioden statistisch ausgewertet werden. Der Wechselspannungsanteil \hat{U}_{AC} (Gl. 4.1) entspricht dabei dem Wert U_{95} einer Summenverteilung aller Messwerte dieses Intervalls, d.h., 95% aller Messwerte liegen unterhalb dieser Grenze. Der Gleichspannungsanteil \hat{U}_{DC} wird entsprechend aus der Grenze U_5 bestimmt. Durch diese statistische Auswertung spielen vereinzelt auftretende Ausreißer keine Rolle für die äquivalenten Amplituden \hat{U} , solange sie weniger als 5% aller betrachteten Effektivwerte ausmachen.

Abb. 4.5 (S. 87) zeigt den Vergleich zwischen den Messwerten, den per gleitendem Durchschnitt ermittelten Effektivwerten und dem phasenangepaßten Modell gemäß Gl. 4.1, jeweils umgerechnet in Schalldrücke gemäß Gl. 3.1 (S. 49). Das glättende Modell gibt die mit $\sqrt{2}$ rückgerechneten Effektivwerte gut wieder, jedoch zeigen sich deutliche Abweichungen in den Maximalamplituden der Effektivwerte zu den Messwerten. Auch unterliegen die Effektivwerte bei Druckamplituden im Fall 35 kHz oberhalb von ca. 50 kPa starken Schwankungen von ca. ± 10 kPa. Im Fall 130 kHz ist ein signifikantes Rauschen erst oberhalb von ca. 25 kPa zu beobachten, mit einer Rauschamplitude von ca. 5 kPa.

Eine andere Erklärung für diese sehr unregelmäßig auftretenden Druckschwankungen, die anscheinend nur oberhalb einer kritischen Druckschwelle auftreten, könnte auch das Phänomen der Kavitation sein. Dieses wird im Folgenden näher beleuchtet.

4.1.3. Kavitation

Kavitation beschreibt das Aufblähen und Zusammenfallen kleiner Gasbläschen parallel mit einer durchlaufenden Schalldruckwelle, deren Amplitude das kritische Unterdruckniveau des Fluids unterschreitet, so dass es schlagartig in die Gasphase übergeht. Wird dieses kritische Druckniveau aufgrund der Schwingung der Schallwelle anschließend wieder überschritten, so implodiert die Gasblase und sendet lokal sehr starke kugelförmige Druck- bzw. Schallwellen aus. Aufgrund der quadratischen Oberflächenvergrößerung einer sich ausbreitenden Kugelwelle nimmt die Schallamplitude jedoch

4. Ergebnisse

stark ab. Zusätzlich können nichtlineare Effekte des Fluids die Ausbreitung dieser Schallwelle dämpfen. Nach Hickling u. Plesset (1964) ist die Kavitationswirkung daher nur auf der Längenskala der ursprünglichen Blasenausdehnung (ca. Mikrometer-Maßstab) noch relevant, der Effekt ist also stark lokalisiert.

Ein Hydrophon würde solche Kavitationsereignisse also nur im unmittelbaren Umkreis seiner Oberfläche (Abstand maximal wenige mm) detektieren können. Zudem würde der Effekt aufgrund seiner punktuellen Natur nur zu einer leichten Erhöhung des aktuellen Schalldruckniveaus führen, da sich die vom Kavitationsereignis ausbreitende Kugelwelle auf die im Vergleich große lateralen Ausdehnung des Hydrophon-Messkopfes (Durchmesser 9,5 mm) verteilen würde. Ein solcher plötzlicher Anstieg des Druckniveaus wäre weiterhin auf eine Zeitdauer deutlich unterhalb der halben Basis-schwingungsperiode (s.o.) begrenzt, so dass er nur mit sehr wenigen Datenpunkten ($n_b \leq 3$) erfasst werden könnte.

Es ist also gut vorstellbar, dass die sehr unregelmäßig auftretenden Kavitationsereignisse als erhöhtes Rauschen detektiert würden, die dem relativ regelmäßigen Ultraschallsignal aufmoduliert wären. Eben dies ist in Abb. 4.5 zu beobachten. Das im Fall 130 kHz beobachtete geringere Rauschen könnte dann als verminderte Kavitationsaktivität interpretiert werden.

Eine quantitative Analyse der Kavitationshäufigkeit und -stärke ist unter den genannten Einschränkungen jedoch mit so großen Unsicherheiten verbunden, dass die folgenden Diskussionen sich im Wesentlichen auf die in Gl. 4.1 definierten charakteristischen Größen U_{DC} bzw. umgerechnet p_{DC} und p_{AC} bechränken.

4.1.4. Spatiale Verteilung der Schalldrücke

Die Bestimmung der spatialen Schalldruckverteilung dient einerseits dem Auffinden einer geeigneten Probenposition für die Ultraschalldispergierung (vgl. Kap. 3.1.1). Andererseits soll der dort herrschende Schalldruck möglichst präzise quantifiziert werden, um auf Korrelationen des Ultraschall-Dispergierprozesses mit den resultierenden Partikeleigenschaften (Kap. 4.2) zu schließen.

Einstellung 35 kHz

Abb. 4.6 (S. 88) zeigt die Schalldruckverteilung für 35 kHz in der Ebene $z = 3$ cm. Der Schalldruck konzentriert sich auf zwei Zentren, die sich in etwa oberhalb der Ultraschallmitter befinden. In ihren Zentren werden makroskopische Schalldrücke (mittlere Schwebungsamplitude) bis 250 kPa erreicht, während die Grundamplitude bis zu 44 kPa erreicht. Beide Anteile sind lokal stark korreliert, so dass Gesamtschalldrücke

bis fast 300 kPa erreicht werden. Die starke Korrelation spricht für eine Kopplung der Mechanismen, welche einerseits zur Ausbildung der zeitlichen Schwebung (Abb. 4.2) führen, andererseits wird aber ein gewisser Schwellwert (Grundamplitude) nicht unterschritten.

Auch in größerem Abstand ($z = 6,5 \text{ cm}$) zum Boden des Ultraschallbades bleibt diese spatiale Korrelation zwischen AC- und DC-Anteil bestehen (Abb. 4.7). Die Schallfelder sind hier jedoch gänzlich andersartig verteilt und nicht mehr direkt mit den Positionen der Emitter korreliert. Während der Wertebereich der Grundamplitude quasi unverändert ist, haben sich die Schwebungsamplituden nahezu halbiert: Die Schwebung ist weniger stark ausgeprägt. Beides spricht für eine größere Unabhängigkeit der Schallfelder von den Eigenschaften der Ultraschallemitter.

Die sehr unterschiedlichen Schallfeldverteilungen in den beiden betrachteten Ebenen gibt keine eindeutigen Hinweise über eine optimale Probenposition. Am ehesten ausgleichen könnten sich die verschiedenen Effekte in der Mitte des Bades, die Asymmetrie kann aber nicht vollständig aufgehoben werden.

Einstellung 130 kHz

Bei der Einstellung 130 kHz (Abb. 4.8) ergibt sich für die untere Ebene ($z = 3 \text{ cm}$) ein sehr ähnliches Bild wie bei 35 kHz (Abb. 4.6): der Schalldruck konzentriert sich auf zwei Zentren oberhalb der Emitter, beide Anteile sind stark korreliert. Der Schalldruck erreicht mit $p_{AC,max} \approx 120 \text{ kPa}$ und $p_{DC,max} \approx 15 \text{ kPa}$ jedoch nur etwa die halbe Maximalamplitude wie bei 35 kHz.

Für die obere Ebene ($z = 6,5 \text{ cm}$) ergibt sich eine Schalldruckverteilung (Abb. 4.9), die weder mit der unteren bei 130 kHz noch mit derselben Ebene bei 35 kHz vergleichbar ist. Die Maximalamplituden der beiden Ebenen unterscheiden sich jedoch bei 130 kHz kaum.

Auch bei dieser Einstellung bietet sich keine Probenposition an, die in beiden untersuchten Höhen eine gleichmäßig starke Ultraschalleinwirkung garantieren könnte. Die zentrale Position bei $x = 12 \text{ cm}$ und $y = 6,5 \text{ cm}$ sollte auch hier noch am ehesten relativ homogene Bedingungen liefern.

Lösungsansatz: Becherglas

Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt, bietet sich für keine der beiden Frequenzeinstellungen eine Probenposition mit homogener und relativ isotroper Ultraschalleinwirkung an, da sich in beiden Fällen die Schallfelder der unteren und oberen Ebene zu stark unterscheiden. Die zentrale Position bei $x = 12 \text{ cm}$ und $y = 6,5 \text{ cm}$ bietet

Tab. 4.1. Zusammenstellung der angepaßten Ultraschallamplituden im Becherglas.

Einstellung	Hauptfrequenz kHz	p_{AC} kPa	p_{DC} kPa
35 kHz	37, 53	93, 58 \pm 34, 13	10, 87 \pm 7, 51
130 kHz	133, 44/133, 54	69, 39 \pm 40, 45	5, 82 \pm 4, 77

in beiden Fällen zwar noch die gleichmäßigsten Bedingungen, doch bleibt stets ein signifikanter Gradient in mindestens einer der Ebenen bestehen.

Um diesen Gradienten abzuschwächen, wird ein breites Becherglas mit etwa 150 ml Innenvolumen gewählt, um die rotationssymmetrische Geometrie zur Ausbildung einer entsprechenden Schallfeldverteilung im Inneren des Becherglases zu nutzen.

Der Einsatz des Becherglases verändert wegen seiner schallreflektierenden Oberfläche jedoch das Schallfeld im Ultraschallbad. Zudem ist nur schwer vorherzusagen, welcher Anteil der Schallenergie von den auf die Außenwände des Becherglases auftreffenden Schallwellen in sein Inneres weitergeleitet wird.

Die tatsächlich im Inneren des Becherglases herrschenden Schalldrücke wurden daher mit der bekannten Technik vermessen. Die dazu verwendeten fünf Messpunkte wurden dabei entlang der x-Achse des Bades gleichmäßig auf den Durchmesser des Becherglases verteilt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.10 dargestellt. Für beide Frequenzeinstellungen zeigen sich weiterhin deutlich höhere Amplituden auf der Seite, die schon im ungestörten Schallfeld höhere Amplituden aufwies (vgl. Abb. 4.7 und Abb. 4.9). Die rotationssymmetrische Geometrie des Becherglases konnte die kontinuierlich unsymmetrische Anregung durch das Ultraschallfeld also nur teilweise ausgleichen.

Im Folgenden wird daher mit dem per Regression mit Nullsteigung bestimmten Mittelwert (gestrichelte Linie) über alle Messpunkte des Becherglases gerechnet, um die mittlere Schallfeldstärke im Becherglas zu charakterisieren. Das Konfidenzintervall dieser Regression kann wieder als Maßstab für die Genauigkeit dieses Mittelwerts angesehen werden (Tab. 4.1).

Die mittlere Schallfeldstärke ist bei 35 kHz im Vergleich zu 130 kHz sowohl im AC- wie auch im DC-Anteil erhöht, jedoch etwa auf gleichem Niveau. Deutlich abgeschwächt im Vergleich zum ungestörten Schallfeld (vgl. Abb. 4.6) ist im Becherglas jedoch die Maximalamplitude bei 35 kHz, während die Amplituden bei 130 kHz auf vergleichbarem Niveau bleiben.

4.1.5. Zusammenfassung

Das Schallfeld des Multifrequenz-Ultraschallbades *TI-H-5* konnte mit der verwendeten Kombination aus schmalem Hydrophon, schnellem A/D-Wandler und eigens programmierter Datenaufnahmesoftware erfolgreich und differenziert vermessen werden. Auch die jeweiligen Basisschwingungen konnten Dank der hohen Samplingrate noch gut aufgelöst werden.

Diese Basisschwingungen zeigten jedoch für beide Frequenzeinstellungen (35 kHz und 130 kHz) eine sehr ausgeprägte Schwebung mit einer Periodendauer von jeweils ca. 10 ms, die mittels einer FFT-Analyse auf Frequenzanteile im Abstand von je 100 Hz zu den Hauptfrequenzen zurückgeführt werden konnte.

Dieser komplexen Signalverlauf ließ eine einfache Charakterisierung des Ultraschallfeldes über dessen jeweilige Hauptfrequenz und deren Amplitude als nicht zweckmäßig erscheinen. Daher wurde eine Modellierung der Amplitudenverläufe \hat{U} vorgenommen, die zwischen Schwebungs- und Grundamplitude unterscheidet, in Analogie zu einem elektrischen Mischsignal mit Gleich- und Wechselspannungsanteilen.

Mit diesem Modell konnten die Amplitudenverläufe erfolgreich nachgebildet werden. Jedoch lagen weiterhin viele Datenpunkte deutlich oberhalb dieser rein periodisch modellierten Schwingung. Es wurde vermutet, dass diese Datenpunkte aus nicht-periodischen Ereignissen mit sehr hohen Schallamplituden stammen. Als wahrscheinlichste Ursache solcher Ereignisse wurde die Kavitation identifiziert, die jedoch aufgrund der nicht ausreichenden temporalen und spatialen Auflösung des Hydrophones nicht näher charakterisiert werden konnte.

Ausgehend von den errechneten Amplituden des Modells konnte zudem für beide Frequenzeinstellungen die spatiale Schalldruckverteilung innerhalb des Ultraschallbades anhand von 30 Datenpunkten in zwei Höhenebenen vermessen werden. Die Ergebnisse zeigten eine ausgeprägte Korrelation zwischen Schwebungs- und Grundamplitude des Modells, sowie starke Unterschiede zwischen den Schalldruckverteilungen der beiden Höhenebenen.

Um für die Ultraschalldispergierung ein möglichst homogenes Ultraschallfeld bereitzustellen, wurde daher ein Becherglas in der identifizierten optimalen Position zentral im Ultraschallbad platziert. Die radial charakterisierte Schallfeldverteilung innerhalb des Becherglases zeigte zwar einen leichten Gradienten hin zum Ort der stärksten äußeren Anregung, jedoch blieb das Schallfeld insgesamt gleichmäßig verteilt, so dass eine Beschreibung durch Mittelwertbildung möglich erscheint. Durch Rühren lässt sich zudem der zeitliche Verlauf der Ultraschallfeldstärken auf einzelne Partikel harmonisieren, so dass einem solchen Mittelwert eine bessere Passung zu den realen Verhältnissen zukommt.

Es ist jedoch fraglich, ob die gewählte Modellierung über äquivalente Amplituden dem Dispergiermechanismus einer Ultraschallquelle gerecht wird. So ist z.B. aus der

4. Ergebnisse

mechanischen Zerkleinerung (vgl. Kap. 2.1.4) bekannt, dass eine Zerteilung von Agglomeraten erst bei Überschreiten einer kritischen Schubspannung einsetzt. Dies ist durch die verwendete Betrachtungsweise nur sehr bedingt modellierbar, da aufgrund der Mittelung der Basisschwingungen insbesondere auch Kavitationsereignisse nur wenig explizit berücksichtigt werden konnten. Diese werden in der Literatur aber als zentraler Wirkmechanismus der Ultraschalldispersierung angesehen (vgl. die Diskussion der Molaren Massen in Kap. 4.2.6).

Um Kavitationsereignisse gebührend berücksichtigen zu können, bedarf es eines kleineren Hydrophones mit noch höherer temporaler Auflösung, um solche singulären Ereignisse von möglichen anderen Effekten unterscheiden zu können. Gelingt dies, so ist eine quantitative Untersuchung der Korrelation zwischen Dispersierwirkung (vgl. Kap. 4.2) und Kavitationsaktivität mit den hier vorgestellten Methoden denkbar.

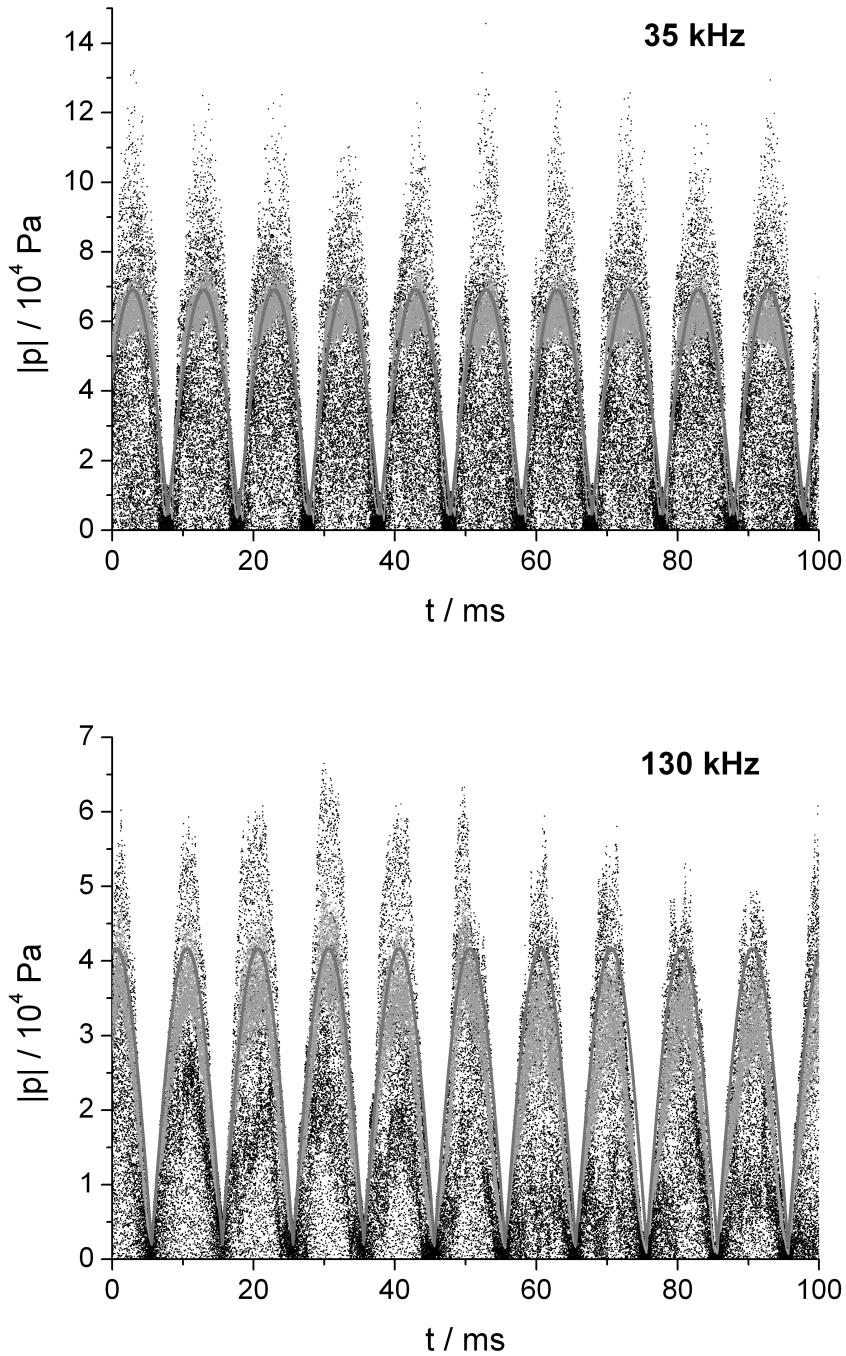


Abb. 4.5. Vergleich der Messwerte (schwarz) mit den auf Äquivalentamplituden rückgerechneten Effektivwerten (hellgrau) und dem Modell (durchgezogene Linie). Das Modell gibt die Effektivwerte und den Schwebungsverlauf gut wieder, jedoch liegen viele Messwerte bis zu 80 % bzw. 50 % oberhalb der Effektivwerte.

4. Ergebnisse

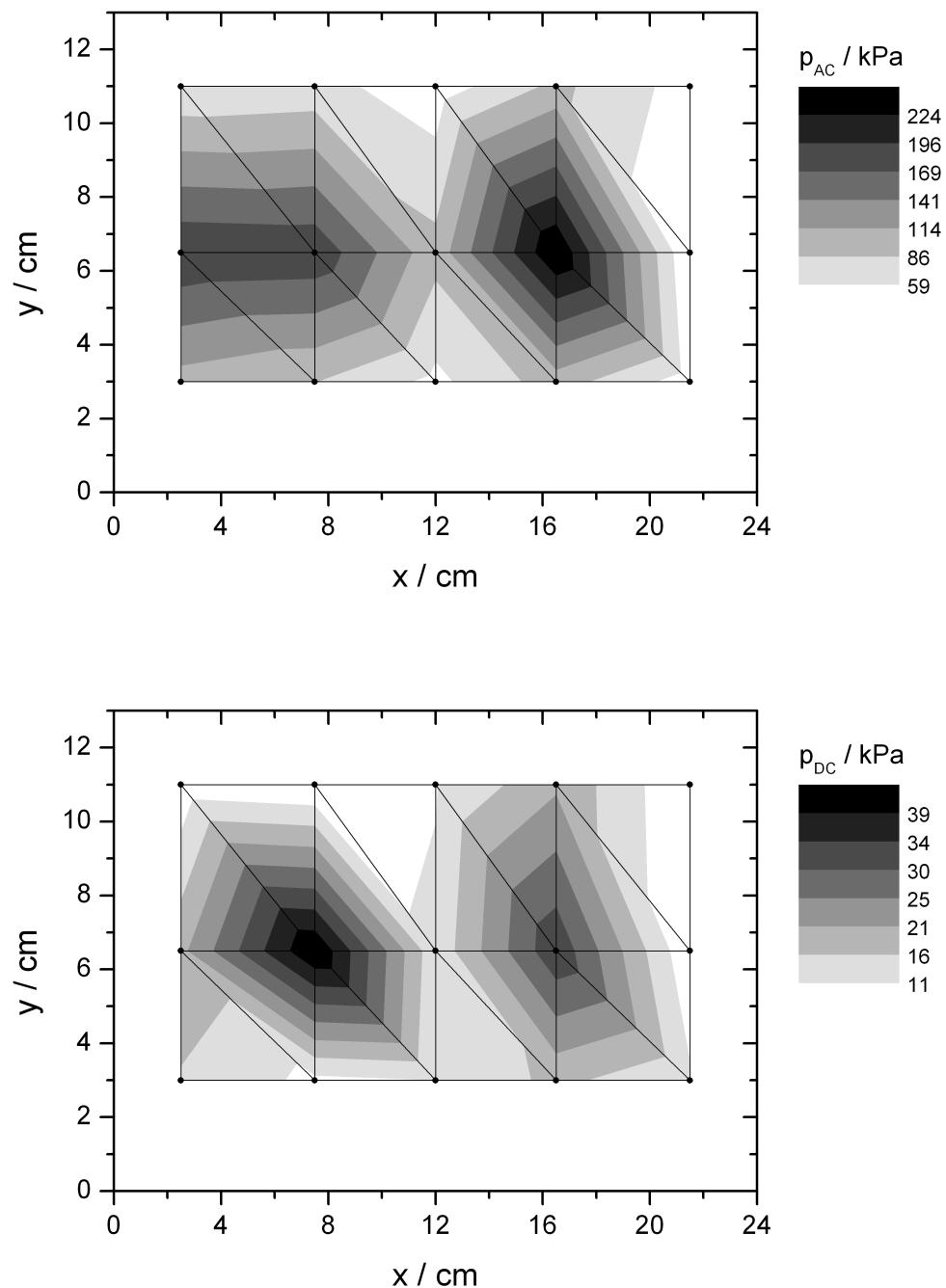


Abb. 4.6. Schalldruckverteilung für 35 kHz, untere Ebene ($z = 3 \text{ cm}$). Der Schalldruck verteilt sich auf zwei Zentren oberhalb der Emitter. Schwebungs- und Grundamplitude sind deutlich korreliert.

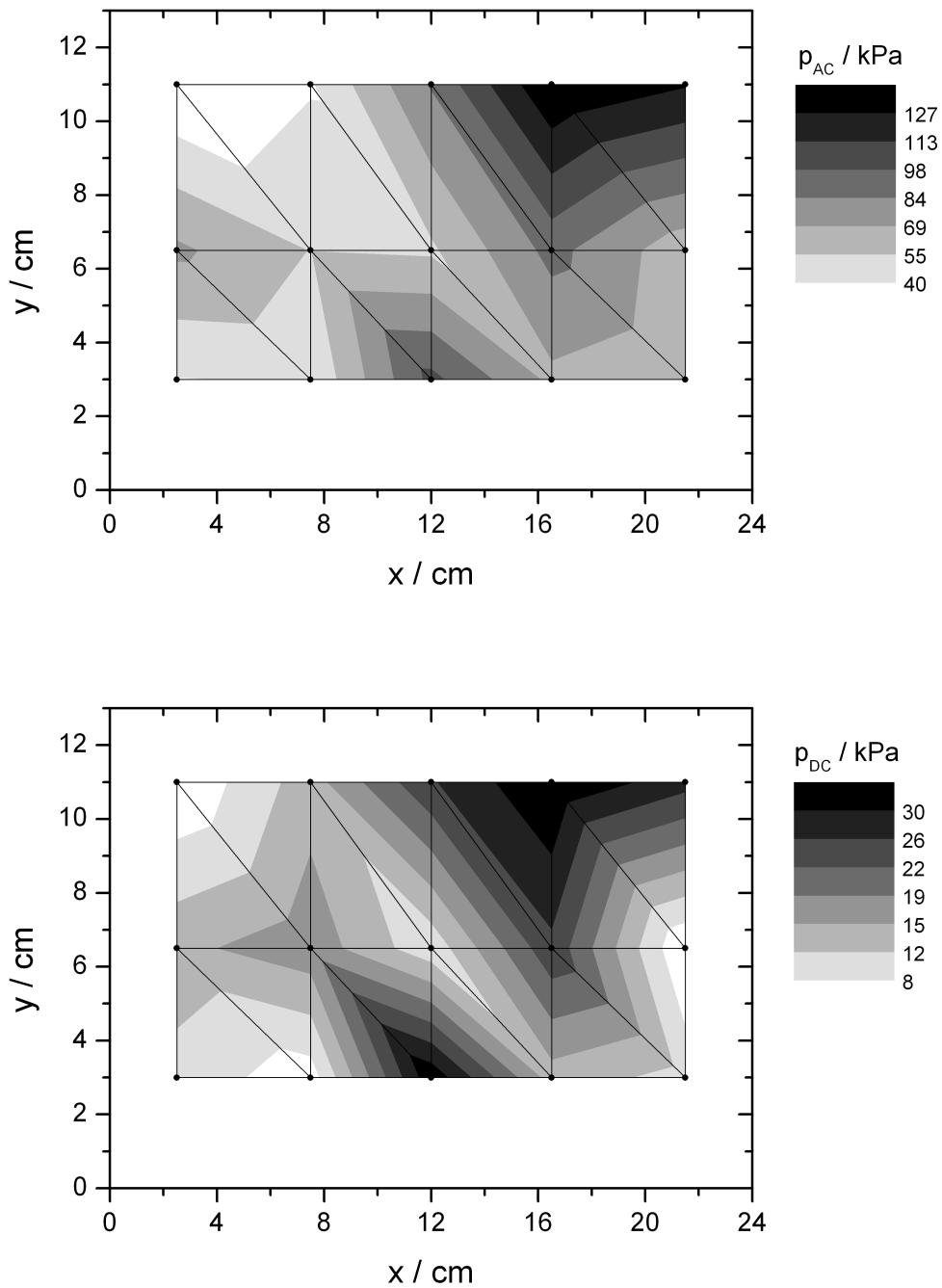


Abb. 4.7. Schalldruckverteilung für 35 kHz, obere Ebene ($z = 6,5 \text{ cm}$). Schwebungs- und Grundamplitude sind korreliert, es bildet sich aber ein komplexeres Muster heraus, dass nicht mehr an die Emitterpositionen gekoppelt ist.

4. Ergebnisse

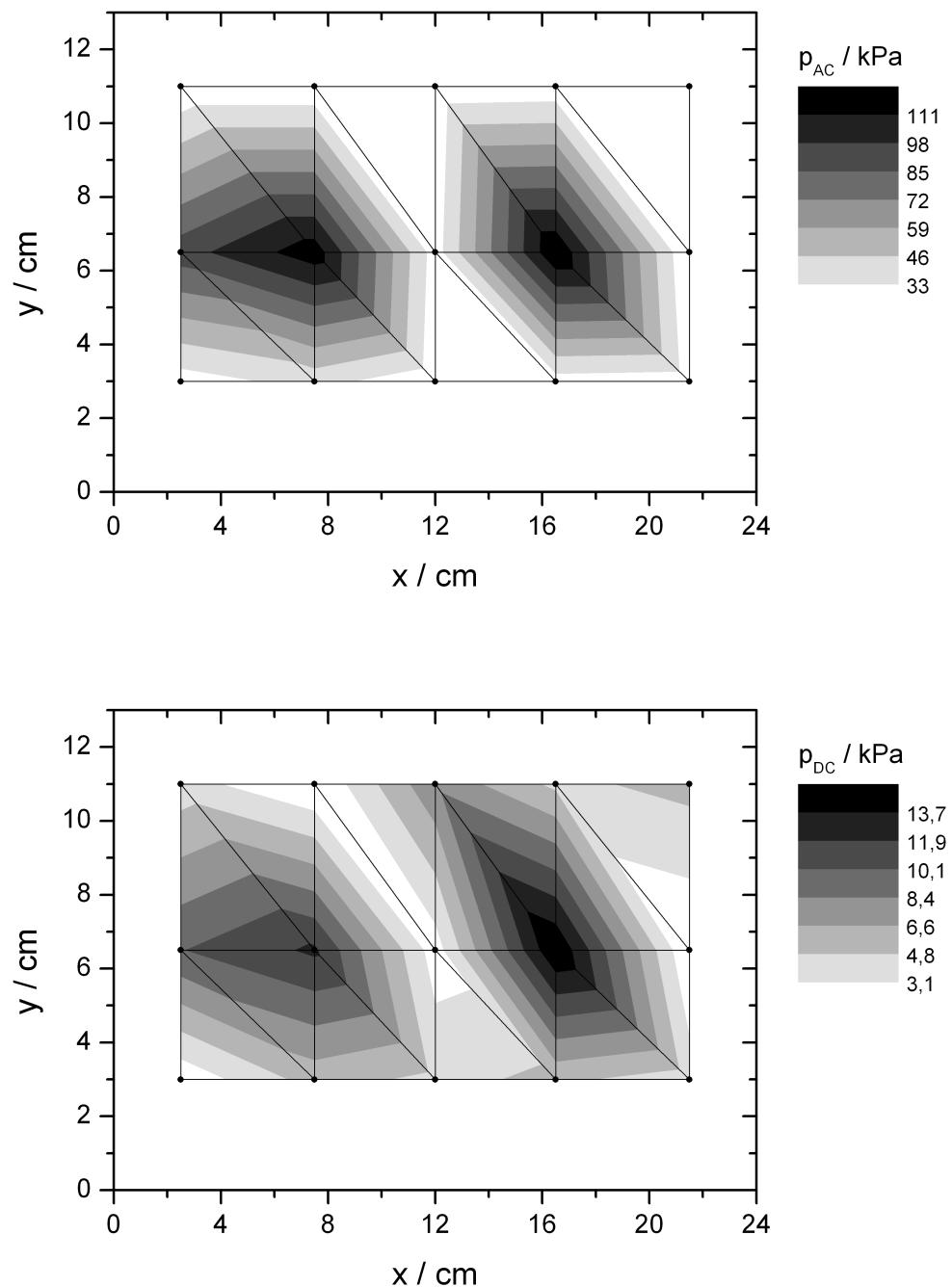


Abb. 4.8. Schalldruckverteilung für 130 kHz, untere Ebene ($z = 3 \text{ cm}$). Der Schalldruck ist in zwei Zentren konzentriert, Schwebungs- und Grun-damplitude sind stark korreliert.

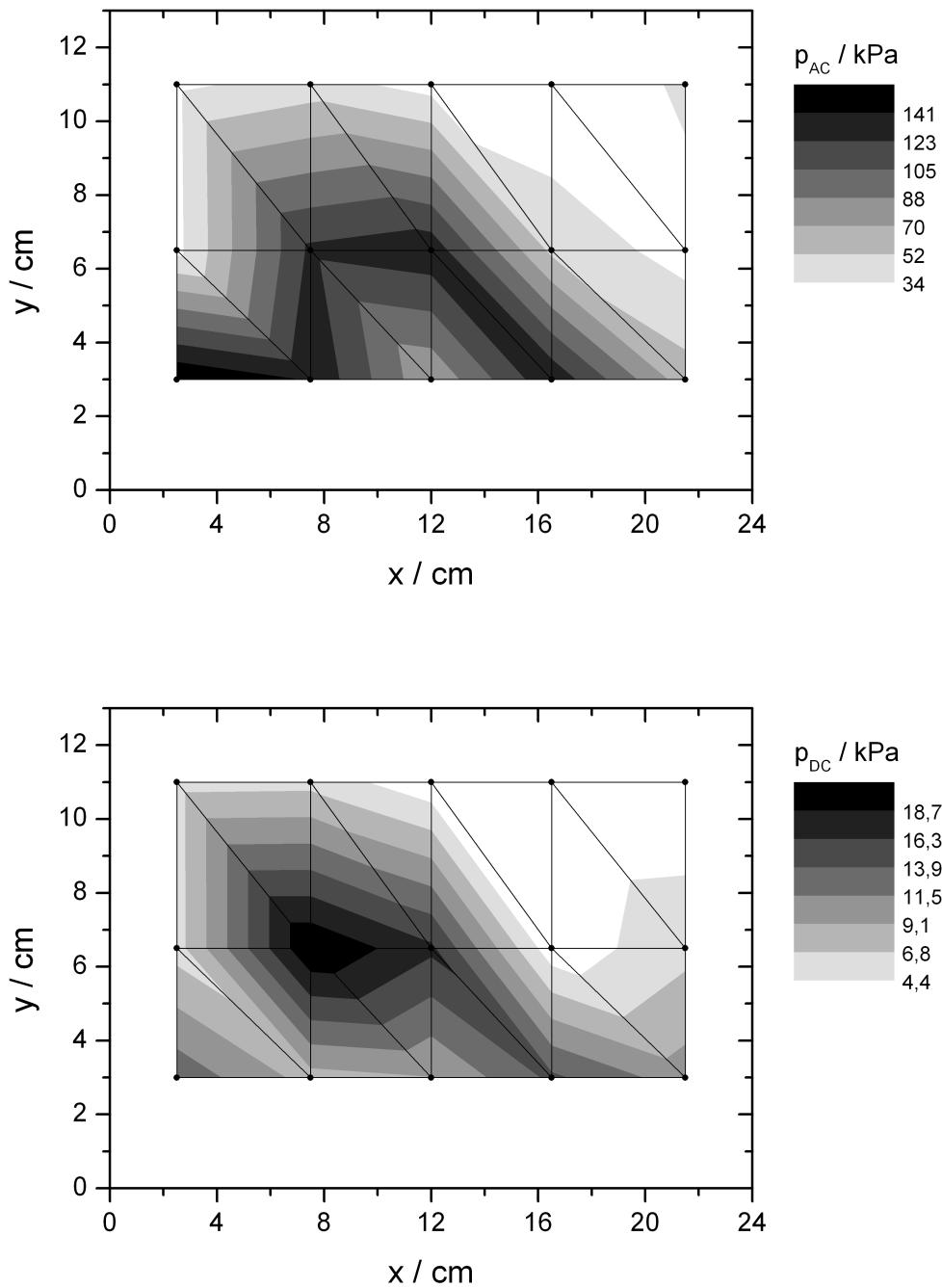


Abb. 4.9. Schalldruckverteilung für 130 kHz, obere Ebene ($z = 6,5 \text{ cm}$). Schwebungs- und Grundamplitude sind korreliert, die Verteilung hat jedoch keine Ähnlichkeit mit anderen vermessenen Parametersätzen.

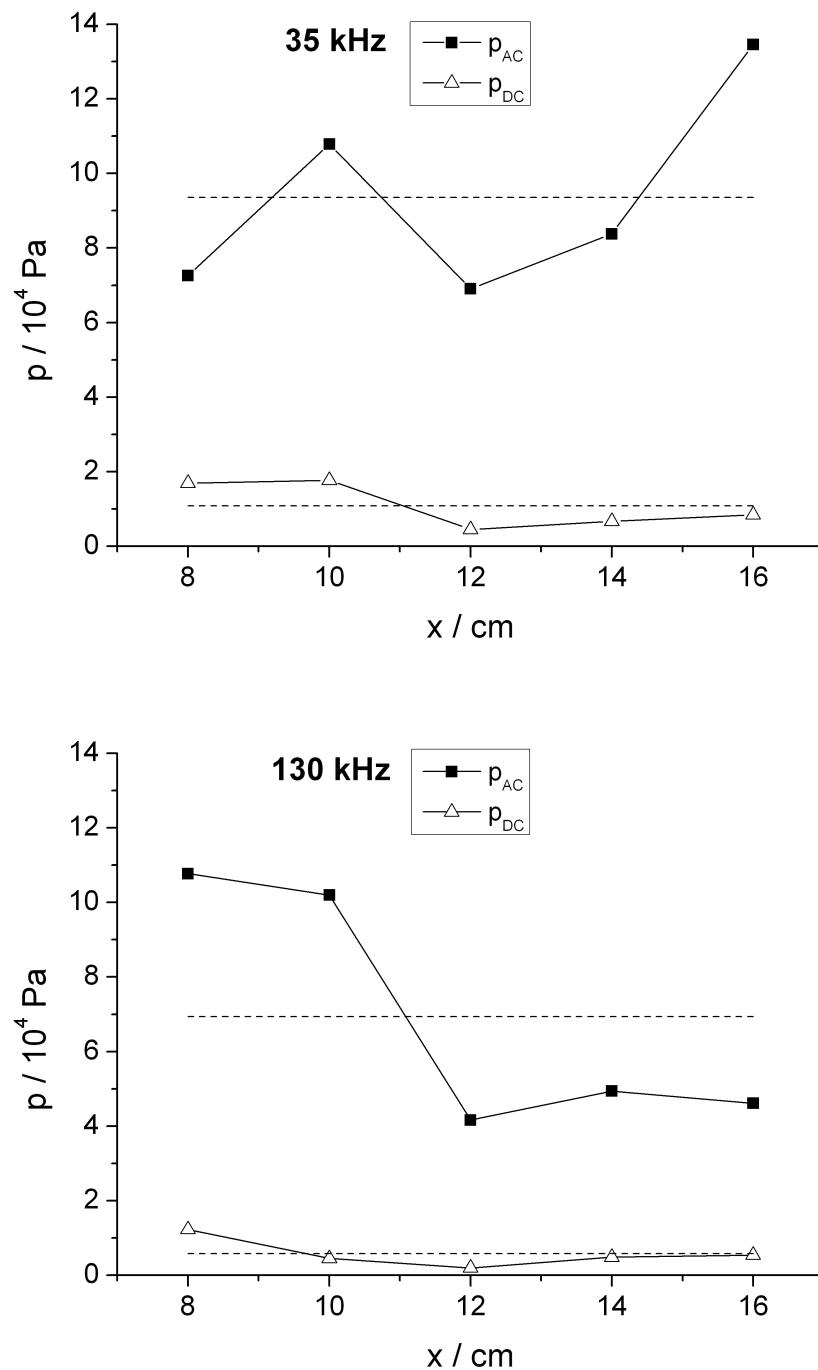


Abb. 4.10. Schallamplituden und jeweiliger Mittelwert (gestrichelte Linie) im Becherglas, aufgenommen entlang der Linie ($y/z=6,5/3$). Die Gradienten im ungestörten Schallfeld des Bades können durch den Einsatz des Becherglases begrenzt, aber nicht vollständig ausgeglichen werden.

4.2. Dispergierwirkung Ultraschallbad

Zur Charakterisierung der Dispergierwirkung des verwendeten Mehrfrequenz-Ultraschallbades (Kap. 4.1) auf die gelösten MWNT können mehrere per SLS ermittelbare strukturcharakterisierende Größen herangezogen werden, die jedoch mit Ausnahme der linearen Massendichte alle von einer möglichst präzisen Bestimmung der Molaren Masse (Ordinatenabschnitt im Zimm-Plot) abhängen. Dies stellt jedoch im gegebenen System eine besondere Herausforderung dar, da die gemessenen Streukurven im Zimm-Plot Ordinantenabschnitte nahe Null liefern, so dass sich sehr große relative Fehler ergeben. Um diese Unsicherheiten möglichst weit zu verringern, wurde ein besonderes Augenmerk auf die präzise Bestimmung und wissenschaftliche Validierung der Molaren Masse gelegt. Das folgende Kapitel beleuchtet daher zunächst sehr detailliert alle methodischen Aspekte und diskutiert alle verbliebenen Unsicherheiten bei deren Bestimmung. Darauf folgen dann die methodischen Aspekte bei der Bestimmung der anderen strukturcharakterisierenden Größen.

Abschließend werden diese Größen mit den Ergebnissen aus Kap. 4.1 zusammengeführt, um daraus Prozess-Struktur-Korrelationen des Prozesses der Ultraschalldispersierung zu gewinnen.

4.2.1. Überprüfung der tatsächlichen Partikelkonzentration

In Kap. 3.1.1 ist der hohe experimentelle Aufwand dargelegt, mit dem die MWNT-Mastersuspensionen und ihrer Verdünnungsstufen vor jeglichen Verunreinigungen geschützt werden sollten. Einen wichtigen Beitrag lieferte die Zentrifugation der im Ultraschallbad prozessierten Suspension, um jegliche partikuläre Strukturen (vor allem Luftstaub) mit sedimentationsäquivalenten Durchmessern $x_h \geq 1 \mu\text{m}$ aus der Suspension zu entfernen. Davon betroffen war aber auch ein Teil der MWNT-Restagglomerate, welches sich in Form eines schwarzen Rückstandes am Boden der Zentrifugengefäße zeigte. Der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Konzentrationsbestimmung im Anschluß an diesen Aufreinigungsschritt kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, da nicht mehr davon ausgegangen werden kann, dass die Konzentration in der resultierenden MWNT-Mastersuspension mit der ursprünglich eingewogenen Konzentration übereinstimmt.

Die Differenz der Massen der verwendeten Keramikschälchen, Δm , vor- und nach dem Auffüllen mit Mastersuspension und anschließender Trocknung ermöglicht eine Schätzung der verbliebenen MWNT-Konzentration in der aufgereinigten Mastersuspension. In der Feststoffkonzentration der Mastersuspension c_{MS} enthalten sind jedoch neben der MWNT-Konzentration c_{MWNT} auch die Konzentrationen der sonstigen nichtflüchtigen Suspensionsbestandteile. Dies sind insbesondere die Tenside (Konzentration

4. Ergebnisse

Tab. 4.3. Bestimmung der MWNT-Konzentration in den aufgereinigten Mastersuspensionen C1-C4 (unverdünnt, $c=1$).

Probe	c_{MS} kg/m ³	c_{SL} kg/m ³	c_{MWNT} kg/m ³	c_{Wasser} kg/m ³
C1	1,576	1,582	*	*
C2	1,615	1,553	0,062	0,017
C3	1,630	1,553	0,077	0,017
C4	1,640	1,600	0,040	0,063

c_{NaDBS}), sowie die elektrolytischen Bestandteile (Konzentration c_{NaCl}):

$$c_{MS} = c_{MWNT} + c_{NaDBS} + c_{NaCl} \quad (4.4)$$

Die Rückstandskonzentration der Referenzproben mit Stammlösung c_{SL} enthält hingegen nur die Massenanteile von Tensid und Salz in annähernd gleicher Konzentration wie die Mastersuspension, so dass näherungsweise gilt:

$$c_{MWNT} \approx c_{MS} - c_{SL} \quad (4.5)$$

Die Bestimmung der Rückstandskonzentration der Leerprobe mit ultrafiltriertem reinen Wasser, c_{Wasser} , ermöglicht eine quantitative Schätzung der Genauigkeit der verwendeten Konzentrationsbestimmung, da jede Abweichung von Null direkt als Messfehler der Methode interpretiert werden kann. Die Absoluteinwaagen lagen hier bei 24 mg für die Mastersuspensionen bzw. ca. 0,4 mg bei den Wasser-Referenzproben, welches ausreichend von der Wäagegenauigkeit der verwendeten Mikrowaage abgedeckt ist. Die so bestimmten Konzentrationen sind in Tab. 4.3 wiedergegeben. Die gemessenen Konzentrationen der (jeweils identischen) Stammlösung sowie der Wasser-Referenzproben legen eine Bestimmungsgenauigkeit der gewählten Gesamtmethode von etwa $\pm 0,02 \text{ kg/m}^3$ nahe. Die großen Abweichungen von c_{SL} und c_{Wasser} in der Bestimmung von C4 deuten hingegen darauf hin, dass hier während der Trocknung erhöhter Staubeintrag stattgefunden haben könnte. Gemäß Gl. 4.5 schlägt sich dies in niedrigeren Werten für c_{MWNT} nieder, welches auch beobachtet werden kann.

Die mit „*“ bezeichneten Werte in Tab. 4.3 führen rechnerisch zu negativen Konzentrationen, die mit einer Kombination eines Messfehlers im Rahmen o.g. Messgenauigkeit und einer tatsächlich geringeren MWNT-Einwaage erklärt werden. Einen Hinweis darauf liefert die um ca. $0,05 \text{ kg/m}^3$ kleinere Rückstandskonzentration der Mastersuspension.

Die ermittelten MWNT-Konzentrationen müssen also als unsicher angesehen werden.

Zudem ist zu berücksichtigen, dass die MWNT-Konzentration in dieser Methodik systematisch unterschätzt wird, da durch die Zentrifugation zusammen mit den abgeschiedenen MWNT-Anteilen auch an ihnen adsorbierte Tensid-Massenanteile aus der Suspension entfernt werden, so dass die Tensidkonzentration in der Mastersuspension kleiner ist als in der ursprünglichen Stammlösung. In Gl. 4.5 wird aber die ursprüngliche Tensidkonzentration subtrahiert.

Im Folgenden wird daher nicht mit den in Tab. 4.3 genannten Konzentrationswerten der einzelnen Proben C1-C4 gerechnet. Stattdessen wird eine mittlere Konzentration \bar{c}_0 der Mastersuspensionen verwendet, die wie folgt abgeschätzt wird:

$$0,03 \text{ kg/m}^3 < c_0 < 0,07 \text{ kg/m}^3, \quad \bar{c}_0 \approx 0,05 \text{ kg/m}^3 \quad (4.6)$$

Diese Unsicherheit in der Ausgangskonzentration c_0 der Verdünnungsreihen wirkt sich aufgrund der Normierung des Zimm-Plots auf die Partikelkonzentration (Gl. 2.32, S. 23) antiproportional auf die in Kap. 4.2.3 beschriebene Bestimmung der Molaren Masse M_w aus: eine (rein rechnerische) Verdopplung von c_0 führt zu einer Halbierung von M_w .

Das Gleiche gilt für die Bestimmung der in Kap. 4.2.5 beschriebenen Bestimmung der linearen Massendichte $M_{L,w}$, da auch in Gl. 4.16 die Partikelkonzentration im Nenner steht. Die vom Plateau abgeleitete Gerade mit Achsenabschnitt e skaliert demnach ebenfalls antiproportional mit c_0 .

Die Bestimmung des Gyrationsradius ist davon hingegen unbeeinträchtigt, da in Gl. 4.14 die Geradensteigung b proportional mit c_0 skaliert. Die Konzentration kürzt sich bei der Bestimmung von $R_{g,z}$ heraus.

Gleiches gilt für die Konturlänge L_w , da diese der Quotient aus der Molaren Masse M_w und der linearen Massendichte $M_{L,w}$ ist, welche beide mit c_0^{-1} skalieren. Also ist auch L_w rechnerisch unabhängig von der Ausgangskonzentration c_0 .

4.2.2. Überprüfung der Signalqualität im Kleinwinkelstreugerät

Im Gegensatz zum wesentlich sensitiveren Goniometer *CGS-3* (Kap. 3.2.2) ist das Kleinwinkelstreugerät *Mastersizer 2000* (Kap. 3.2.3) eher für große Partikel mit deutlich mehr Streulichtintensität ausgelegt. Daher kann die Vermessung von niedrigkonzentrierten Nanopartikelsuspensionen (Kap. 3.1.1) zu einem nicht ausreichenden Intensitätsniveau führen, welches von den Detektoren nicht mehr erfasst werden kann. Dieses Kapitel widmet sich daher der Analyse der Signalqualität bei Vermessung der eingesetzten MWNT-Suspension.

Eines der wichtigsten Kriterien bei der Beurteilung einer Signalqualität ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis (Signal-to-Noise Ratio, SNR), welches Nutzsignal aus Differenz

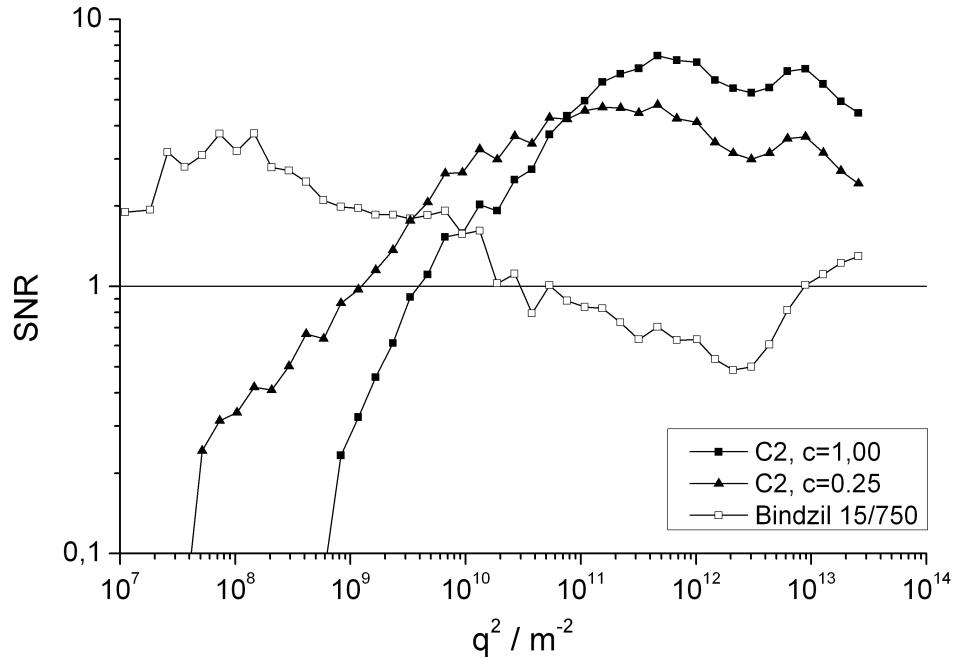


Abb. 4.11. Verhältnis des Messsignals (SNR) der Suspensionen zum Hintergrundsignal (dest. Wasser). Der Inter-Geräte-Standard (*Bindzil 15/750*) liefert für alle Streuvektoren ein ausreichendes SNR. Das Signal der Mastersuspension C2 und ihrer höchsten Verdünnungsstufe $c = 0,25$ ist hingegen bei sehr kleinen q^2 kaum unterscheidbar vom Hintergrundsignal des Wassers.

des Signals der Suspension, P_S , mit dem Signal der Hintergrundmessung, P_{BG} , in Beziehung setzt zum Hintergrundsignal:

$$\text{SNR} = \frac{P_S - P_{BG}}{P_{BG}} \quad (4.7)$$

In Abb. 4.11 sind die SNR der Mastersuspension C2 für die Ausgangskonzentration ($c = 1$) und die höchste verwendete Verdünnungsstufe ($c = 0,25$), sowie das SNR des zur Kalibrierung verwendeten Inter-Geräte-Standards *Bindzil 15/750* (Kap. 3.3) dargestellt. Als Referenz dienen die Hintergrundmessungen reinen destillierten Wassers (vgl. Kap. 3.2.3).

Während die SNR des *Bindzil 15/750* für alle Streuvektoren größer als 0,5 ist und damit eine akzeptable Signalstärke garantiert, ist dies bei den MWNT-Suspensionen stark vom Streuvektor q abhängig. Bei sehr kleinen q^2 ist die Sensitivität der Detektoren des *Mastersizer 2000* nicht ausreichend, um die sehr geringen Streuintensitäten

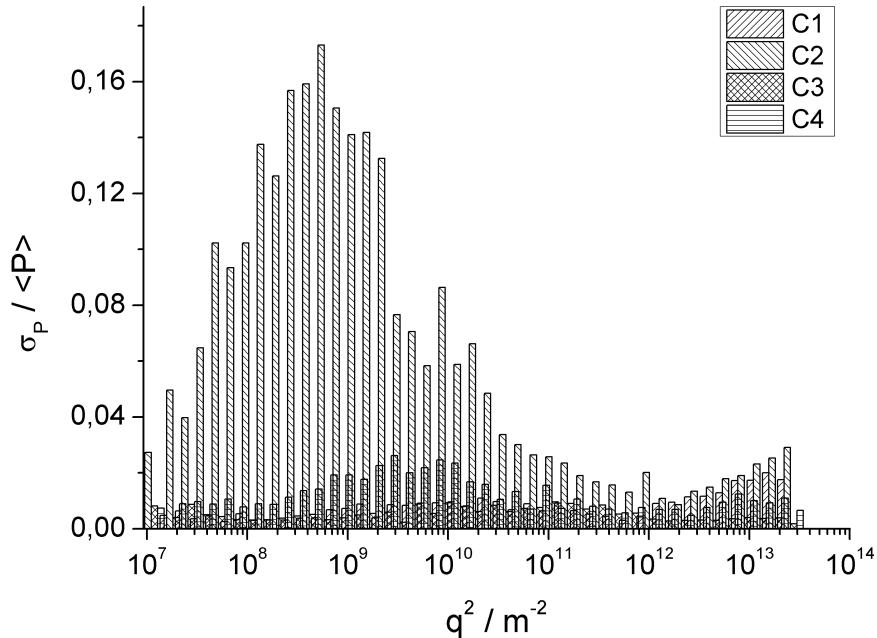


Abb. 4.12. Relative Standardabweichung der unabhängig bestimmten Hintergrundsignale aller Verdünnungsreihen. Die Werte der meisten Hintergrundmessungen liegen unterhalb von 2%, die Referenzprobe von C2 scheint hingegen leicht verunreinigt gewesen zu sein.

der MWNT-Suspension detektieren zu können. Das Messsignal wird in diesem Bereich von elektronischem Rauschen oder optischen Beugungseffekten dominiert, so dass die Signale der Suspension und des Hintergrundes (Wasser) kaum mehr zu unterscheiden sind. Dabei fällt auf, dass die höhere Verdünnungsstufe ein besseres SNR nach dieser Definition liefert. Dieser Effekt wird in Kap. 4.2.6 näher beleuchtet. Ein zweites Kriterium zur Beurteilung der Signalqualität ist die Reproduzierbarkeit der Messungen, welche durch eine statistische Analyse der mehrfach wiederholten Einzelmessungen beurteilt werden kann. Dazu wird die Standardabweichung σ_P der als Stichproben interpretierbaren Wiederholungsmessungen ins Verhältnis gesetzt zum Mittelwert $\langle P \rangle$ der Stichprobe:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_P}{\langle P \rangle} \quad (4.8)$$

In Abb. 4.12 sind die relativen Standardabweichungen $\tilde{\sigma}$ für die Hintergrundmessungen aller Verdünnungsreihen aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 . Die

Hintergrundmessungen der meisten Verdünnungsreihen zeigen relative Standardabweichungen unter 2%. Die Hintergrundmessung der Reihe C2 liefert hingegen relative Standardabweichungen von bis zu 17%, so dass hier von einer leichten Verunreinigung des auch zur Verdünnung verwendeten Wassers mit z.B. Flugstaub auszugehen ist. Der Verlauf der Werte zeigt die charakteristische Form einer Streuintensitätsverteilung relativ großer Partikel mit einem Maximum bei etwa $q^2 \approx 7 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$.

Um die Signalqualität der MWNT-Suspensionen winkelabhängig zu beurteilen, werden die Varianzen $\tilde{\sigma}^2$ von Suspension (S) und Hintergrund (BG) kombiniert und ins Verhältnis gesetzt zum Nutzsignal der Partikel:

$$dP(q^2) = \frac{\sqrt{\tilde{\sigma}_S^2(q^2) + \tilde{\sigma}_{BG}^2(q^2)}}{< P_S(q^2) > - < P_{BG}(q^2) >} \quad (4.9)$$

Der Ausdruck dP kann interpretiert werden als Anteil der Streulichtschwankungen am Nutzsignal der dispergierten Partikel, und somit als Fehlermaß des Partikelsignals.

In Abb. 4.13 ist dP gegen das Streuvektorquadrat q^2 für die besonders problematische Verdünnungsreihe C2 (vgl. Abb. 4.12) aufgetragen. Bei kleinen q^2 steigt dP deutlich an, aufgrund der ungenügenden Detektorsensitivität bei sehr kleinen q^2 (ca. $q^2 \leq 1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$) fallen die Schwankungen $\tilde{\sigma}$ sehr gering aus, so dass dP hier wieder abfällt. Für $c=1$ wird der Nenner in diesem Streuvektorbereich teilweise negativ, so dass die Kurve zusätzlich starken Oszillationen unterliegt, die zugunsten der Übersichtlichkeit in Abb. 4.13 ausgeblendet sind. Bei mittleren und großen q^2 liegt dP hingegen in einem akzeptablen Bereich.

4.2.3. Bestimmung der Molaren Masse und des Gyurationsradius

In den Kapiteln 2.2.3 und 2.2.4 wurde hergeleitet, dass sich im Zimm-Plot ($q^2 \mapsto \frac{Kc}{\Delta R(q)}$) durch eine lineare Regression mit einer Geraden der Form

$$f(x) = a + b \cdot x$$

aus dem Ordinatenabschnitt a und der Steigung b der Streukurven im Kleinwinkelbereich die (apparente) gewichtsmittlere Molare Masse $M_{w,app}$, sowie der zentrifugennmittlere Gyurationsradius $R_{g,z}$ bestimmen lassen (vgl. Gl. 2.32):

$$a \equiv \frac{Kc}{\Delta R(q \rightarrow 0)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c = \frac{1}{M_{w,app}} \quad (4.10)$$

$$b = \frac{d\left(\frac{Kc}{\Delta R(q)}\right)}{d(q^2)} = \frac{R_{g,z}^2}{3M_w} \quad (4.11)$$

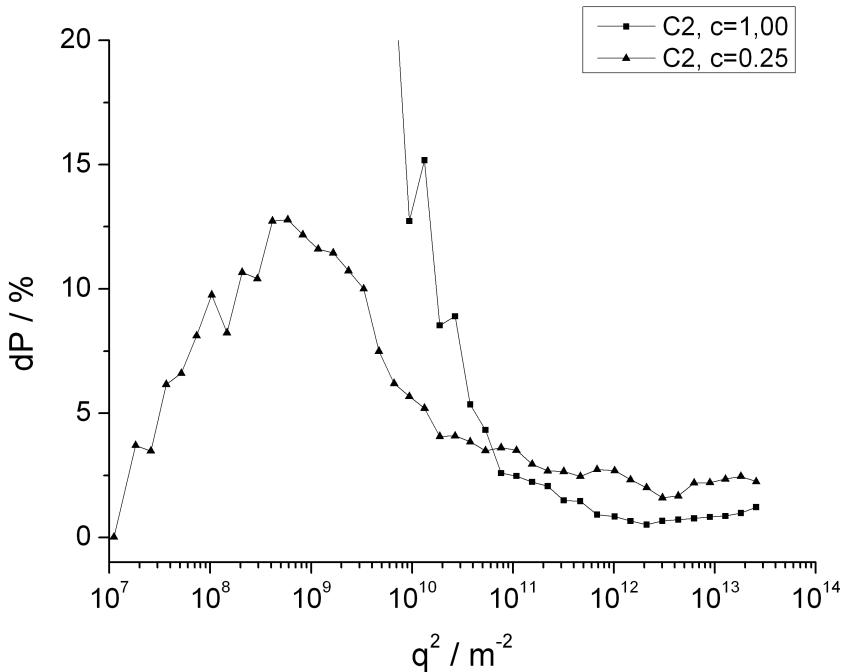


Abb. 4.13. Signalfehler der Verdünnungsreihe C2. Beide Konzentrationsstufen liefern für $q^2 \geq 1 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$ Signalfehler von $dP < 2,5\%$.

Durch die Extrapolation der apparenten Molaren Masse einer Verdünnungsreihe auf $c = 0$ (Abb. 4.16) lässt sich dann auf die tatsächlichen Werte des Ensembles für die Molare Masse M_w und den Gyrationsradius $R_{g,z}$ schließen.

Optimierung des Streuvektorbereichs

Die Bestimmung von Ordinatenabschnitt und linearer Steigung nach Zimm ist stark von der Auswahl des einbezogenen Streuvektorbereichs abhängig, da einerseits der sehr kleine Streuvektorbereich trotz aller Bemühungen (Kap. 3.1.1) von in der Suspension verbliebenen Staubpartikeln dominiert werden kann, andererseits die Berücksichtigung zu großer Streuvektoren q das Verlassen des Gültigkeitsbereichs der Guinier-Näherung bedeuten würde.⁵ Ein Ausschnitt der Streukurve einer wässrigen MWNT-Suspension (Verdünnungsreihe C2, $c=1$) ist in Abb. 4.14 beispielhaft dargestellt (Inset: gesamte Streukurve). Im sehr kleinen Streuwinkelbereich ($q^2 < 1 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$) er-

⁵Eine Bestimmung des Gültigkeitsbereichs ist a-priori nicht möglich, da dieser direkt von der (unbekannten) Größe und Form der streuenden Strukturen abhängt.

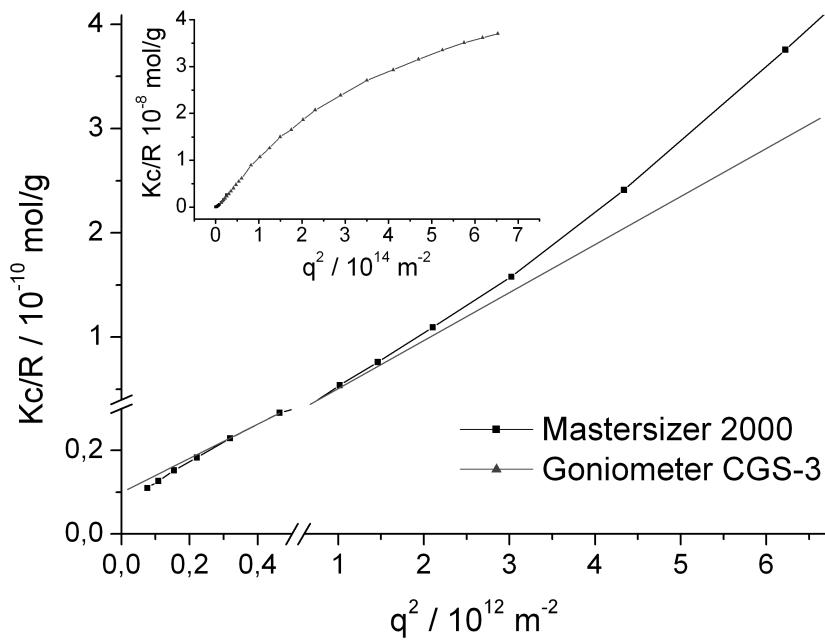


Abb. 4.14. Beispiel einer Streukurve im Kleinwinkelbereich (C2, $c=1$). Die Krümmung der Streukurve wechselt von negativen Werten bei sehr kleinen q^2 zu positiven Werten im mittleren Bereich und wieder zurück zu negativen Werten bei sehr großen q^2 (Inset). Zur besseren Orientierung ist im mutmaßlichen Guinier-Gültigkeitsbereich der MWNT eine Tangente (gepunktet) angelegt.

kennt man eine negative Krümmung, die auf den Übergangsbereich einer Geraden deutlich größerer Steigung zu einer Geraden mit kleinerer Steigung schließen lässt. Aus der Grenzbedingung für den Guinier-Bereich, $R_g \cdot q \leq 1$, lässt sich aus o.g. Grenzstreuvektor q_{min} eine Abschätzung der minimalen Größe der störenden Partikelgrößenklasse $x_{Stör}$, ableiten:

$$x_{Stör} \geq \sqrt{\frac{1}{q_{min}^2}} = 3,2 \mu\text{m}$$

Dies liegt im typischen Größenbereich von Flugstaub, der zugehörige Streuvektorbereich bei kleinsten q^2 muss somit bei der Auswertung der Streukurven unberücksichtigt bleiben, um die Ergebnisse für die MWNT nicht zu verfälschen. Jenseits dieses vermutlich von Staub dominierten Bereichs beginnt demnach der Gültigkeitsbereich der Guinier-Näherung der gelösten MWNT, an die in Abb. 4.14 zur

einfacheren Orientierung eine Tangente (gepunktet) angelegt wurde. Man erkennt sehr deutlich die Abweichung der Streudaten von der Geraden bei größeren q^2 , welches durch die mesoskopische Struktur (hier: stäbchenform) der vorliegenden Agglomerate ausgelöst wird. Dies wird in Kap. 4.2.4 noch näher beleuchtet. Der für die lineare Regression benutzte Streuvektorbereich q^2 muss hier also auch nach oben begrenzt werden.

Eine zu starke Einschränkung des Streuvektorbereichs würde jedoch die Zuverlässigkeit der zur Bestimmung benutzten linearen Regression beeinträchtigen, da die Streuung der Messwerte $R(q)$ dann zu großen statistischen Fehlern führen könnte. Insbesondere die Bestimmung des Ordinatenabschnitts ist sehr sensitiv gegenüber diesen statistischen Schwankungen, da bereits minimale Absolutänderungen des sehr nahe bei Null liegenden Ordinatenabschnitts ($< 10^{-11}$, siehe Abb. 4.14) zu sehr großen Relativänderungen von M_w führen - und daraus folgend zu großen Relativänderungen von $R_{g,z}$ und L_w (vgl. Gl. 2.43).

Um hier das Optimum zwischen genügend großer Datenbasis und ausreichend eingegrenztem Streuvektorbereich zu finden, wurde als Qualitätskriterium die Statistik der linearen Regression der Messwerte verwendet. So ist aus der mathematischen Statistik bekannt, dass der wahre Wert einer zufällig um ihren Mittelwert schwankenden Größe mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit γ innerhalb eines sog. Konfidenzintervalls um den Mittelwert lokalisiert sein wird. Das Konfidenzintervall KI skaliert bei einer normalverteilten Zufallsgröße antiproportional mit dem Stichprobenumfang n :

$$KI \propto \frac{1}{n}$$

Eine lineare Regression über einen größeren Messbereich führt also bei rein zufällig schwankenden Messwerten zu kleineren Konfidenzintervallen der beiden Regressionskoeffizienten a und b , welche im *Zimm Plot* Schätzwerte für den wahren Ordinatenabschnitt $M_{w,app}^{-1}$ und die wahre Geradensteigung $1/3 R_{g,z}^2 M_{w,app}^{-1}$ darstellen (s.o.). Für eine genauere Betrachtung der Grundlagen der linearen Regression und ihrer Statistik sei hier auf Kreyszig u. Kreyszig (2006) verwiesen.

Wie in Kap. 2.2 dargelegt, bilden die inversen Rayleigh-Verhältnisse im *Zimm Plot* bei Verlassen des Gültigkeitsbereichs der Guinier-Näherung jedoch eine nichtlineare Kurve⁶, so dass die erfassten Messwerte nicht mehr als zufällige Schwankungen um ihre - auf einer Geraden liegenden - wahren Werte interpretiert werden können. Eine Ausweitung des einbezogenen Messbereichs in dieses nichtlineare Regime hinein führt demnach bei Anwendung einer rein linearen Regressionsanalyse unweigerlich zu größeren Konfidenzintervallen (vgl. Abb. 4.14).

⁶Ob diese anfangs links- oder rechtsgekrümmt ist, hängt von der Form der streuenden Strukturen ab, vgl. Kap. 4.2.4

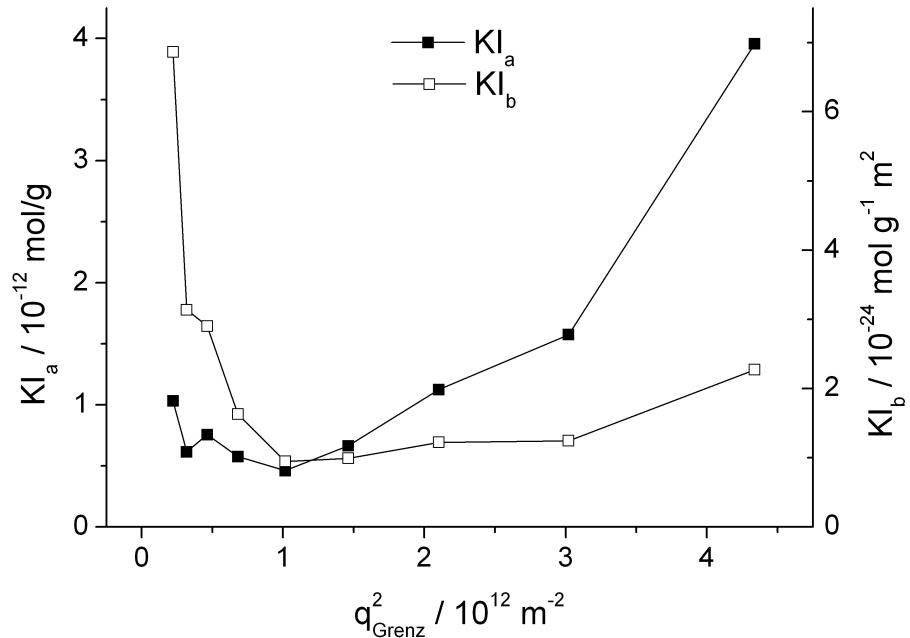


Abb. 4.15. Abhängigkeit der Konfidenzintervalle der linearen Regression vom Grenzwinkel q_{Grenz}^2 , dargestellt am Beispiel der Messung C2 ($c=1$). Das Optimum zwischen mangelnder Statistik bei kleinen q^2 und Verlassen des linearen Guinier-Näherungsbereichs bei großen q^2 ist bei $q^2 \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ zu lokalisieren.

Dieser Effekt überkompensiert je nach Krümmungsgrad der Kurve schnell das Schrumpfen der Konfidenzintervalle durch den größeren Stichprobenumfang, so dass die Konfidenzintervalle bei Ausdehnung in den nichtlinearen Bereich effektiv wieder ansteigen. In Abb. 4.15 ist gezeigt, wie sich die halben Konfidenzintervallbreiten des Ordinatenabschnitts, KI_a , und der Steigung, KI_b , der Regressionsgeraden bei Variation des Grenzstreuvektors q_{Grenz}^2 für die Messung C2 ($c=1$) verändern. Die untere Grenze des Streuvektorbereichs wurde hier bei $q^2 = 7,6 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ festgehalten. Man erkennt sehr gut das rein statistisch begründbare Ansteigen der Konfidenzintervallbreiten bei Wahl kleiner q_{Grenz}^2 , sowie das prognostizierte starke Ansteigen bei größeren q_{Grenz}^2 , welches durch das Verlassen des linearen Guinier-Näherungsbereichs ausgelöst wird. Es zeigt sich zudem, dass KI_a aufgrund der starken relativen Änderung sehr viel sensitiver auf ein Überschreiten des Guinier-Näherungsbereichs reagiert, als dies bei KI_b zu beobachten wäre.

Als Optimum zwischen der Größe des berücksichtigten Messbereichs und der Be-

schränkung desselben auf den (mutmaßlichen) Gültigkeitsbereich der Guinier-Näherung wird hier also das Minimum des Produkts der halben Konfidenzintervallbreiten KI_a , KI_b der beiden Regressionsparameter a, b für den Ordinatenabschnitt und die Steigung der Streukurve im Zimm Plot gewählt:

$$KI_a(q_{Grenz}^2) \cdot KI_b(q_{Grenz}^2) \longrightarrow \text{Min}$$

Für die weitere Betrachtung werden diejenigen Werte a, b (und daraus $M_{w,app}, R_{g,z}$) gewählt, die sich bei linearer Regression mit dem so ermittelten Grenzstreuvektor ergeben.

Extrapolation der Molaren Masse auf Nullkonzentration

Die im vorigen Abschnitt ausführlich diskutierte Unsicherheit aufgrund der starken Abhängigkeit insbesondere des Ordinatenabschnitts im Zimm-Plot ($= M_{w,app}^{-1}$) von der Auswahl des Streuvektorbereichs überträgt sich direkt auf die Extrapolation der apparenten Werte auf Nullkonzentration, um so den wahren Wert M_w des Aggregatensembles zu bestimmen.

Hier können jedoch die sich aus obiger Optimierung ergebenden Werte für die Konfidenzintervallbreiten genutzt werden, um ein Vertrauensintervall der apparenten Größe $M_{w,app}(c)$ abzuschätzen. Dieses Konfidenzintervall KI_a kann als (Mess-)Fehler der Größe Achsenabschnitt a interpretiert werden, weist jedoch mit $\gamma = 0,95$ ein besonders hohes Signifikanzniveau auf. Der wahre Wert liegt somit mit 95% Wahrscheinlichkeit innerhalb dieser Grenzen, welches einem 3σ -Intervall bei normalverteilten Fehlern entspricht.

Weiterhin hat Berry (1966) zeigen können, dass sich die Qualität einer solchen empirischen Extrapolation mittels einer linearen Regression weiter verbessern lässt, wenn statt der direkten Auftragung $c \mapsto a = M_{w,app}^{-1}$ eine quadratische Auftragung $c \mapsto \sqrt{a}$ gewählt wird. Die Ursache für diese Verbesserung ist nach Berry in dem Einfluss des in Gl. 2.32 vernachlässigten Terms $3A_3c^2$ (vgl. Gl. 2.18) zu suchen, welcher eine Krümmung in die sonst als linear erwartete Abhängigkeit der apparenten Werte von der Partikelkonzentration induziert. In Abb. 4.16 ist ein Vergleich zwischen linearer Auftragung (Inset) und Berry-Auftragung von $a(c)$ am Beispiel der Konzentrationsreihe C2 gegeben. Die deutlich positive Krümmung in linearer Auftragung deutet auf einen signifikanten Einfluss des Dritten Virialkoeffizienten A_3 hin. Die Berry-Auftragung ergibt hingegen wieder eine nahezu perfekte Gerade, so dass diese Auftragung bei allen folgenden Extrapolationen dieser Art für die Bestimmung der Molaren Masse M_w genutzt wird.

Die in Abb. 4.16 gezeigten und zur instrumentalen Gewichtung der linearen Regression genutzten Fehlerbalken ergeben sich aus den Konfidenzintervallen $KI_a(c)$ gemäß

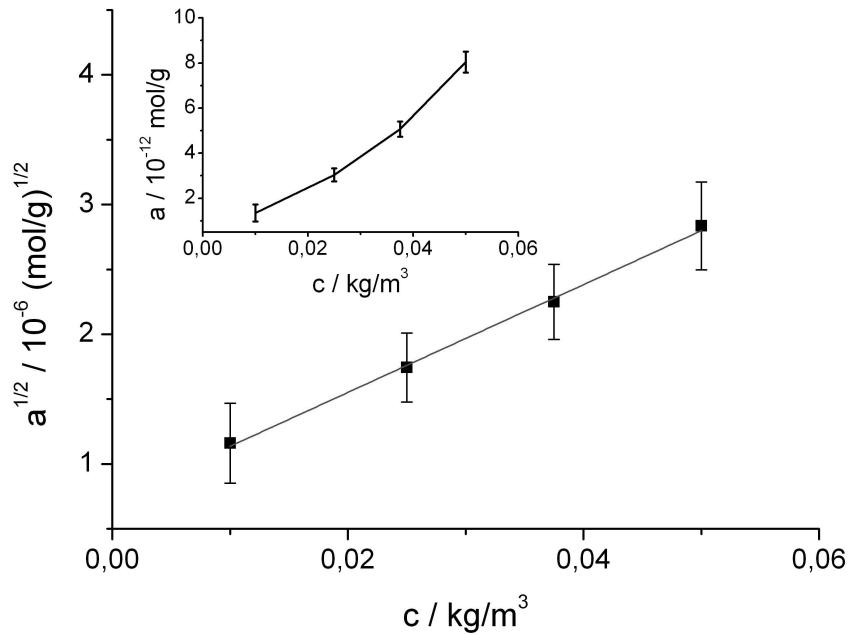


Abb. 4.16. Extrapolation auf Nullkonzentration nach Berry von Konzentrationsreihe C2 ($c_0 = 0,05 \text{ g/mol}$). Die lineare Auftragung von a (Inset) zeigt ein deutlich nichtlineares Verhalten, die Berry-Auftragung liefert hingegen wieder eine fast perfekte Gerade durch die Datenpunkte hindurch.

der Fehlerfortpflanzung nach Gauss. Die Herleitung dazu ist in Kap. A.4 (Gl. A.3) wiedergegeben. Die Quadrierung und Invertierung des so gefundenen Wertes $\sqrt{a(c=0)}$ ergibt dann nach Gl. 4.10 die gesuchte Molare Masse M_w der diskutierten Konzentrationsreihe C2:

$$M_w = (1,93 \pm 1,02) \cdot 10^{12} \text{ g/mol} \quad (4.12)$$

Nach Gl. 4.10 lässt sich zudem ein apparter Zweiter Virialkoeffizient $A_{2,app}$ abschätzen, welcher sich vom wahren Zweiten Virialkoeffizienten A_2 durch den Einfluss der nichtlinearen Terme um die höheren Virialkoeffizienten A_3, A_4 usw. unterscheidet (vgl. Gl. 2.18, S. 19):

$$A_{2,app}(c) = \frac{a - M_w^{-1}}{2c} \quad (4.13)$$

Mit Gl. 4.12 lässt sich daraus für jede Konzentrationsstufe ein zugehöriger $A_{2,app}(c)$ berechnen und zur weiteren Auswertung verwenden. Eine noch präzisere Kenntnis der Parameter M_w , A_2 und auch A_3 erhält man prinzipiell durch Anpassen einer

Virialkoeffizientenreihe bis zur zweiten Ordnung in c mittels einer polynomialen Regression.

Auf diese Möglichkeiten der erweiterten Auswertung von Streulichtdaten wurde jedoch bewusst verzichtet, da die zugrundeliegenden Konzentrationsdaten in ihrer Anzahl und Qualität nicht die nötige Validität vermuten lassen (vgl. Kap. 4.2.1).

Bestimmung des Gyrationsradius

Aus der Steigung der Regressionsgeraden b im optimierten Streuvektorbereich (siehe S. 99ff.) und der im vorigen Abschnitt bestimmten Molaren Masse M_w kann der zentrifugenmittlere Gyrationsradius des vermessenen Ensembles $R_{g,z,c}$ nach Gl. 4.11 bestimmt werden:

$$R_{g,z,c} = \sqrt{3bM_w} \quad (4.14)$$

Die Genauigkeit $dR_{g,z,c}$ ergibt sich ähnlich wie bei M_w aus dem Konfidenzintervall KI_b der Steigung b der Regressionsgeraden (siehe Anhang A.4, Gl. A.5).

Da $R_{g,z}$ nach Gl. 2.32 (S. 23) nicht von der Partikelkonzentration abhängt, so können die Gyrationsradien $R_{g,z,c}$ (Einzelauswertungen bei verschiedenen Verdünnungsstufen) als Einzelrealisierungen derselben Größe betrachtet werden, die um einen wahren Wert schwanken. Dieser wahre Wert kann angenähert werden durch eine Regression von $R_{g,z}(c)$ auf $c = 0$, mit einer auf Null fixierten Geradensteigung und einer instrumentalen Gewichtung der so bestimmten Ungenauigkeiten $dR_{g,z,c}$.

Das Ergebnis dieser Regression ergibt den wahren zentrifugenmittleren Gyrationsradius $R_{g,z}$, das Konfidenzintervall der Regression kann wiederum als dessen Fehler $dR_{g,z}$ interpretiert werden.

Für die diskutierte Verdünnungsreihe C2 ergibt diese Auswertung:

$$R_{g,z} = (14,4 \pm 4,0) \mu\text{m} \quad (4.15)$$

4.2.4. Charakterisierung der Partikelstruktur

Der in Kap. 2.2.6 beschriebene Ansatz zur Bestimmung der linearen Massendichte $M_{L,w}$ und der Konturlänge L_w mittels statischer Lichtstreuung setzt voraus, dass die untersuchten partikulären Strukturen in Form langer Stäbchen mit großem Aspektverhältnis vorliegen. Einzelne CNT genügen zwar dieser Forderung, jedoch können CNT-Agglomerate auch dichtgepackte Kugeln oder andere abweichende Überstrukturen ausbilden.

Gemäß Gl. 2.20 wird die Auftragung

$$q \mapsto q \frac{R(q)}{Kc} = q \frac{P(q)}{M_w} \quad (4.16)$$

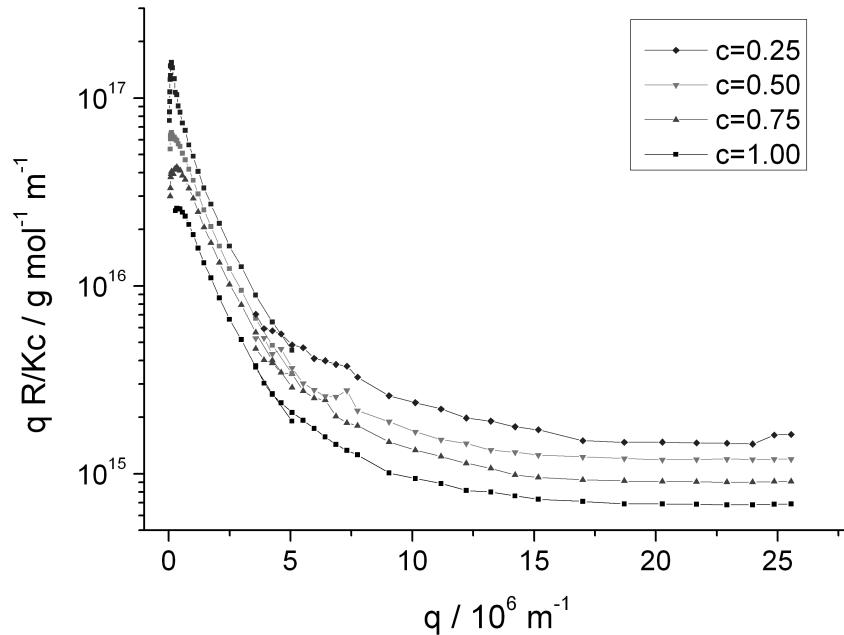


Abb. 4.17. Bended-Rod Plot der Verdünnungsreihe C2. Alle Verdünnungsstufen zeigen ein Maximum bei kleinen q und laufen asymptotisch in ein Plateau aus, allerdings auf unterschiedlichem Niveau.

Bended-Rod oder auch *Holtzer* Plot genannt, und liefert Informationen über die Struktur der Partikel. So erlaubt das asymptotische Verhalten der Kurven nach Gln. 2.25 bis 2.27 eine Unterscheidung der Partikelform zwischen Kugel, Knäuel und Stab. Dies ist leicht ersichtlich, wenn man folgende Umformung betrachtet:

$$P(q) = \frac{\Delta R(q)}{\Delta R_0} = \frac{R(q)}{Kc} / \frac{R_0}{Kc} = \text{const.} \cdot \frac{R(q)}{Kc} \propto q^{-n} \quad (4.17)$$

Im Fall einer Kugel ist $n = 4$, für ein Knäuel gilt $n = 2$, und ein Stab liefert $n = 1$. In Abb. 4.17 sind daher die Streukurven aller Verdünnungsstufen der exemplarisch diskutierten Reihe C2 im *Bended-Rod* Plot dargestellt. Alle Verdünnungsstufen laufen in ein sehr klar ausgeprägtes Plateau (gleichbedeutend mit $n = 1$) aus, welches einen eindeutigen Beweis für die Stabform der vermessenen Partikel darstellt. Die Kurven der einzelnen Verdünnungsstufen unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrem Streulichtniveau (R/Kc) des Plateaus. Dies legt das Vorhandensein eines Signalbeitrags nahe, der nicht proportional mit der Partikelkonzentration variiert und auch nicht durch Subtraktion des Hintergrundsignals (vgl. Kap. 2.2.2) zu beheben ist.

Die betreffenden Messungen haben bei großen Streuwinkeln mittels des Goniometers *CGS-3* stattgefunden, so dass die Signalqualität als gut betrachtet werden kann (vgl. Abb. 4.11). Ein Messfehler aufgrund mangelnder Sensitivität kommt demnach ebenfalls nicht in Betracht. Die diskutierte Unsicherheit in der Suspensionskonzentration kann ebenfalls nicht der Grund für diesen Effekt sein, da die *relative* Lage der Kurven in Abb. 4.17 davon unbeeinflusst ist.

Zudem weisen alle Kurven ein Maximum bei ca. $q \approx 2 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ auf⁷, welches ein deutlicher Hinweis dafür ist, dass diese Stäbchen nicht starr, sondern flexibel sind. Liegen die flexiblen Stäbchen zudem in polydispersen Längen vor, so lässt sich aus der Position des Maximums bei Skalierung der Abzisse mit dem Gyrationsradius, sowie dem Verhältnis des Maximalwertes zum Plateau niveau Informationen gewinnen über den Polydispersitätsindex z des Systems (siehe Denkinger u. Burchard (1991)). Ein solches Maximum im *Bended-Rod* Plot kann jedoch auch durch Verzweigungen der stäbchenförmigen Partikel ausgelöst werden, wie die Arbeiten von Katzenstein u. Huber (2002) gezeigt haben. Eine Unterscheidung, sowie ein deutlicher Zugewinn an Strukturinformationen ist mittels des sog. *Kratky* Plot möglich:

$$q \mapsto q^2 \frac{R(q)}{Kc} = q^2 \frac{P(q)}{M_w} \quad (4.18)$$

Bildet die Streukurve hierin eine Gerade, so handelt es sich um feste, unflexible Stäbe. Wenn die Kurve zwar monoton ansteigt, aber nach einem Übergangsbereich asymptotisch in einen linearen Anstieg ausläuft, so handelt es sich um polydisperse semiflexible Stäbchen (Wormlike Chain, WLC). Läuft die Kurve hingegen in ein Plateau aus, so dominiert ein statistisches Knäuel das Streulicht (vgl. Gl. 2.26).

Das Auftreten eines Maximums im *Kratky* Plot ist weiterhin ein klarer Hinweis auf eine Verzweigung der Stäbchen. Um dies zu überprüfen, ist in Abb. 4.18 der *Kratky* Plot der Verdünnungsreihe C2 dargestellt. Alle Verdünnungsstufen zeigen ein stark ausgeprägtes Maximum, sowie asymptotisch einen linearen Anstieg: die vermessenen Partikel können also als polydisperse, semiflexible Stäbchen mit Verzweigungen angesehen werden. Solche Verzweigungen könnten aus MWNT bestehen, die aufgrund von strukturellen Defekten z.B. Y-förmig gewachsen sind (nachgewiesen von Louie u. a. (2001)).

Ebenfalls möglich sind auch lineare MWNT-Agglomerate, an die einige der beteiligten MWNT nur teilweise adhäriert sind, während der andere Teil von diesem Hauptstrang absteht und eine Verzweigung bildet. Bei entsprechender Oberflächenbelegung mit Tensiden könnte dies ebenfalls einen stabilen Zustand darstellen.

All diese Überlegungen gehen jedoch davon aus, dass die Streulichtkurve für alle

⁷Bei einzelnen Verdünnungsreihen wird dieses jedoch durch den Einfluss von Verunreinigungen teilweise überdeckt.

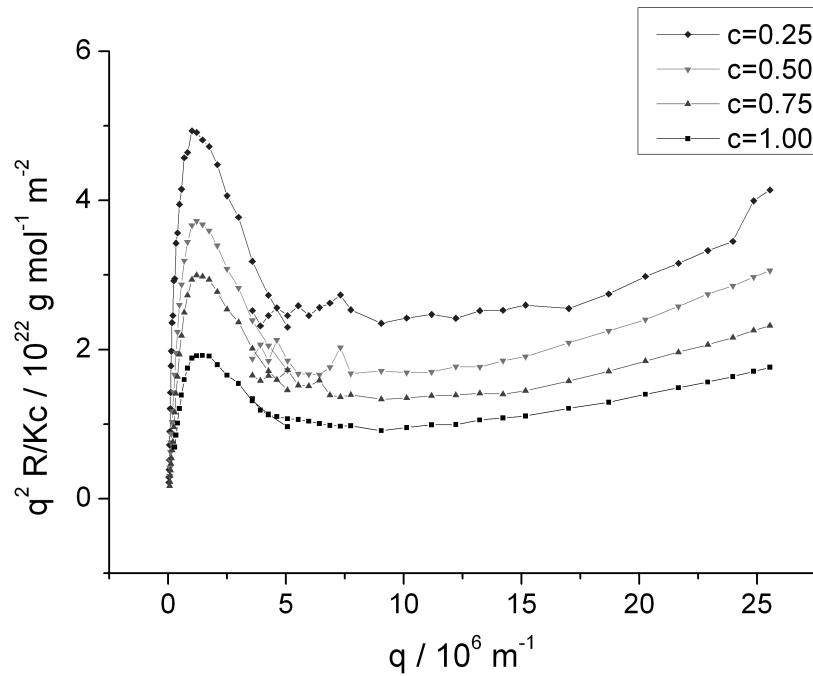


Abb. 4.18. Kratky Plot der Verdünnungsreihe C2. Nach einem Maximum gehen alle Streukurven in einen linearen Anstieg über.

Streuvektoren von derselben Partikelfraktion und insbesondere -form dominiert wird. Wie in Kap. 3.3.2 aber bereits diskutiert, ist insbesondere bei kleinen Streuvektoren mit einem Mischsignal aus MWNT und größeren Partikeln, z.B. Flugstaub oder Ruß aus der MWNT-Produktion, zu rechnen.

Um dies zu überprüfen, wurden Formfaktoren für semi-flexible Stäbchen mittels off-lattice Monte-Carlo Simulationen auf Basis des WLC-Modells errechnet⁸ (siehe hierzu Pedersen u. Schurtenberger (1996), Methode 2). Die Kuhn-Länge wurde zu $l_K = 500$ nm gewählt, welches in der Größenordnung der für MWNT berichteten Biegelängen liegt (Lee u. a., 2007). Die Konturlängen der Würmer wurden mit 2 μm , 5 μm und 10 μm so gewählt⁹, dass eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Streukurvenverlaufs auch für längere Agglomerate aus mehreren versetzten MWNTs möglich ist. Die gerechneten Formfaktoren wurden dazu mittels eines empirisch bestimmten Faktors so an die real gemessenen Streukurven angepasst, dass diese im Bereich großer Streuvektoren - also geringen Einflusses der großen Fremdpartikel - übereinstimmen.

⁸Herzlichen Dank hierfür an die AG Huber (Physikalische Chemie, Universität Paderborn), insbesondere an Herrn Rolf Michels!

⁹Der Hersteller nennt durchschnittliche Längen einzelner MWNT von 1,5 μm .

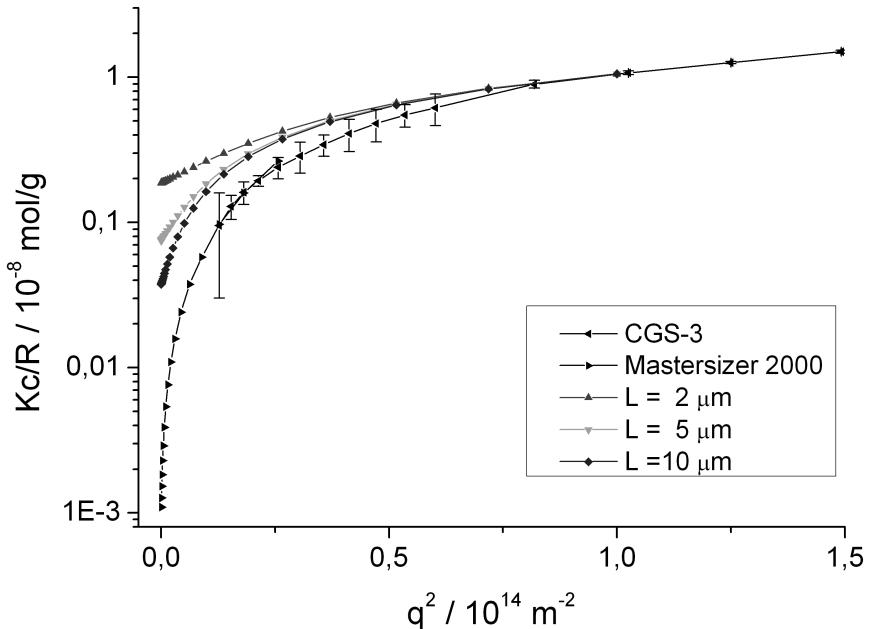


Abb. 4.19. Vergleich der Messdaten der Suspension C2 ($c=1$) mit gerechneten Streukurven gemäß des WLC-Modells. Auch große Konturlängen zeigen einen deutlich schwächeren Abfall der Streukurven bei kleinen q^2 als gemessen.

Abb. 4.19 zeigt beispielhaft den Vergleich der gemessenen mit den gerechneten Streukurven für die Suspension C2 ($c=1$). Spätestens bei $q^2 \leq 3,6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ fällt die gemessene Streukurve deutlich schneller ab als alle gerechneten Streukurven. Dieses starke Abknicken ist demnach nicht allein dem großen Aspektverhältnis der MWNT geschuldet, sondern wird von jener diskutierten Fremdpartikelfraktion mit wesentlich größerem Gyrationradius zumindest mitverursacht.

Entsprechend sind auch die in Abb. 4.17 und 4.18 zu beobachtenden Maxima bei kleinen q nicht eindeutig der Partikelform der MWNTs zuzuschreiben, sondern können zum Teil durch die Fremdpartikelfraktion determiniert sein. Die oben getroffenen Aussagen bezüglich einer möglichen Verzweigung der MWNTs wären insofern zu relativieren. Auch die wie in Kap. 4.2.3 beschrieben bestimmte Molaren Masse M_w und der Gyrationradius $R_{g,z}$ müssen dann als Mischwert zwischen den MWNT und den Fremdpartikeln gesehen werden, welche aufgrund der Mittelwertgewichtung anhand der Partikelmasse diese beiden Werte leicht dominieren können.

Eine sichere Unterscheidung oder Verifizierung dieser diskutierten Interpretations-

möglichkeiten ist allein mit den Methoden der Statischen Lichtstreuung aufgrund des Inversen Streuproblems (Kap. 2.2.4) nicht möglich. Daher sollten entsprechend vorbereitete Proben mit bildgebenden Verfahren wie z.B. der Kryo-Elektronenmikroskopie untersucht werden, um die gefundenen Interpretationen zu verifizieren.

Von diesen Einschränkungen der Interpretierbarkeit unbeeinflusst ist jedoch die Erkenntnis der semi-flexiblen Stäbchenform der MWNTs, da diese auf den Streukurvenverlauf bei großen Streuvektoren beruht, bei denen große Partikel keine relevanten Streubeiträge mehr liefern. Auf dieser Basis wird im Folgenden gezeigt, wie sich daraus weitere, unabhängige struktcharakterisierende Größen ableiten lassen.

4.2.5. Bestimmung der linearen Massendichte und der Konturlänge

In Kap. 2.2.6 ist erläutert, dass Voraussetzung für die Bestimmung der linearen Massendichte das Vorliegen eines stäbchenförmigen Partikels ist. Neben dieser grundsätzlichen Voraussetzung existieren noch einige methodische Einschränkungen, die den relevanten Streuvektorbereich betreffen.

Dieser sollte so groß gewählt sein, dass unter Umständen mesoskopisch verknäulte Strukturen keine Rolle mehr spielen, sondern die Fadenform der Primärpartikel dominiert. Im *Bended-Rod* Plot äußert sich dies aufgrund der Proportionalität $P_{\text{Stab}} \propto q^{-1}$ durch Erreichen eines Plateaus.

Nach oben begrenzt wird der hierfür geeignete q -Bereich durch die Bedingung, dass der maximal genutzte Streuvektor q_{\max} kleiner sein muss als der maximal vorkommende inverse Durchmesser d_{\max}^{-1} dieser Stäbchen:

$$q_{\max} < d_{\max}^{-1} \quad (4.19)$$

Ein Überschreiten dieses q_{\max} würde den Fokus der Lichtstreuung auf die intrapartikuläre Ebene verschieben, so dass eine Bestimmung der linearen Massendichte nicht mehr möglich ist.

Aus Gl. 4.19 folgt mit dem mittels des CGS-3 maximal erreichbaren Streuvektor $q_{\max} = 2,55 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$:

$$d_{\max} < \frac{1}{2,55 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}} = 39 \text{ nm} \quad (4.20)$$

Diese Grenze stellt ein Kriterium dar, um die Validität der folgenden Ergebnisse für die Lineare Massendichte abschätzen zu können: liegen sie unterhalb dieser Maximaldicke, so kann die Gültigkeit der Ergebnisse angenommen werden.

Konkret ergibt sich die lineare Massendichte $M_{L,w}$ gemäß Gl. 2.43 aus der horizontalen Asymptote an ein solches Plateu im *Bended-Rod* Plot. Eine lineare Regression in

diesem Bereich mit einer Geraden der Form

$$f(x) = e = \text{const.}$$

liefert den Achsenabschnitt $e = \pi M_{L,w}$. Umgeformt bestimmt sich die lineare Massendichte zu:

$$M_{L,w} = \frac{e}{\pi} \quad (4.21)$$

Diese Größe ist unabhängig von der Molaren Masse M_w oder dem Gyrationstradius $R_{g,z}$, ihre Bestimmung stützt sich ausschließlich auf das Plateauhöhe e im *Bended Rod Plot*, sowie auf die Steueldichten in Form der Rayleigh-Ratios R .

Die Konturlänge ergibt sich nach Gl. 2.43 aus der linearen Massendichte $M_{L,w}$ und der Molaren Masse M_w :

$$L_w = \frac{M_w}{M_{L,w}} \quad (4.22)$$

Entsprechend addieren sich auch die Fehler, die bei der Bestimmung der Molaren Masse und der Linearen Massendichte gemacht wurden (vgl. Anhang A.4, Gl. A.7).

4.2.6. Auswertung der Dispergierwirkung und Diskussion

Einfluss der Ausgangskonzentration

In Kap. 4.2.1 wurde diskutiert, dass die nicht ausreichend genaue Kenntnis der Partikelkonzentration in der Mastersuspension nach dem Aufreinigungsschritt in der Zentrifuge, c_0 , zu Unsicherheiten bei der Absolutbestimmung der Molaren Masse M_w (Kap. 4.2.3) und der linearen Massendichte $M_{L,w}$ (Kap. 4.2.5) führt.

Bei der Bestimmung von M_w skaliert nicht nur die Ordinate im *Zimm Plot* proportional mit c_0 , sondern es skaliert auch die Abzisse im Berry-Plot linear. Um die Auswirkungen dieser Skalierungen auf den resultierenden Wert von $M_w \pm \text{d}M_w$ abzuschätzen, wird rein rechnerisch eine Parametervariation von c_0 durchgeführt. Die Ergebnisse für die Verdünnungsreihe C2 sind in Abb. 4.20 dargestellt. Der wahrscheinliche Konzentrationsbereich (schraffiert) für die tatsächlich in der Mastersuspension vorliegende Ausgangskonzentration c_0 wurde anhand der Überlegungen in Kap. 4.2.1 eingezeichnet.

Der Einfluss der Ausgangskonzentration c_0 auf M_w ist deutlich ausgeprägt, aber aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit analytisch nur schwer zu berücksichtigen.

Die Auswirkungen einer rechnerisch veränderten Ausgangskonzentration auf die davon betroffenen Größen M_w und $M_{L,w}$ lässt sich aber einschätzen, wenn c_0 innerhalb dieser Grenzen des wahrscheinlichen Konzentrationsbereichs rechnerisch variiert wird, und dies bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt wird.

Der Einfluss von c_0 auf die lineare Massendichte $M_{L,w}$ ist in Abb. 4.21 anhand einer

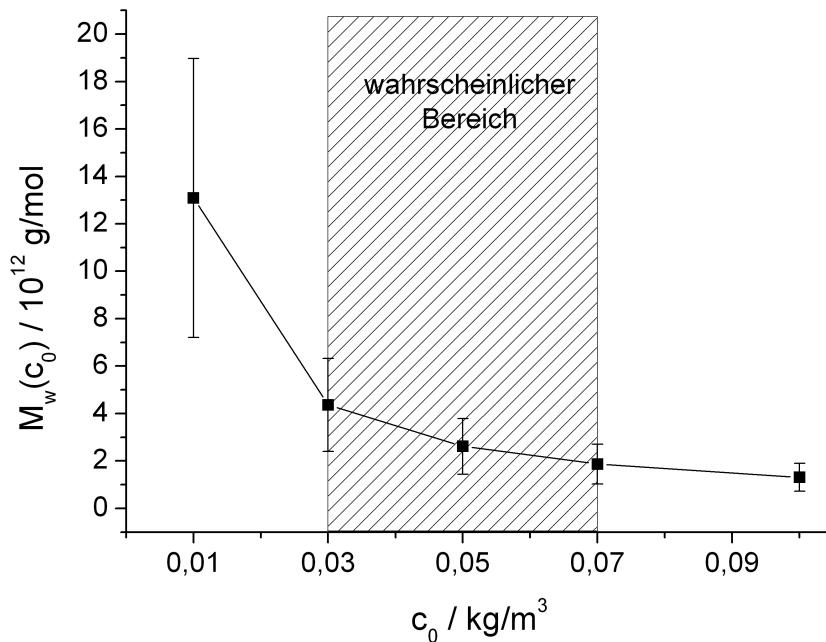


Abb. 4.20. Parametervariation der Ausgangskonzentration c_0 anhand der Molaren Masse M_w für Verdünnungsreihe C2. Die wahrscheinlichste Ausgangskonzentration wird zu $c_0 = 0,05 \text{ kg/m}^3$ gewählt, die Grenzen des wahrscheinlichen Konzentrationsbereiches $c_0 = 0,03 \text{ kg/m}^3$ und $c_0 = 0,07 \text{ kg/m}^3$ dienen aber der Abschätzung des Einflusses dieser Unsicherheit.

Parametervariation innerhalb des wahrscheinlichen Konzentrationsbereichs verdeutlicht. Die Werte der linearen Massendichte steigen zwar mit rechnerisch variierender Ausgangskonzentration c_0 , das Vorzeichen der Ableitung $\frac{\partial M_{L,w}}{\partial c}$ bleibt aber erhalten. Die Aussagekraft der Absolutwerte der betroffenen Größen ist somit auf die entsprechende Größenordnung beschränkt, aber Aussagen über qualitative Korrelationen der gefundenen Werte können weiterhin als valide betrachtet werden.

Lineare Massendichte

Die in Kap. 4.2.5 beschriebene Bestimmung der gewichtsmittleren linearen Massendichte $M_{L,w}$ lässt keine Abhängigkeit von der tatsächlichen Konzentration c erwarten. Um dies zu überprüfen, ist in Abb. 4.22 $M_{L,w}$ gegen die Konzentration c (Annahme:

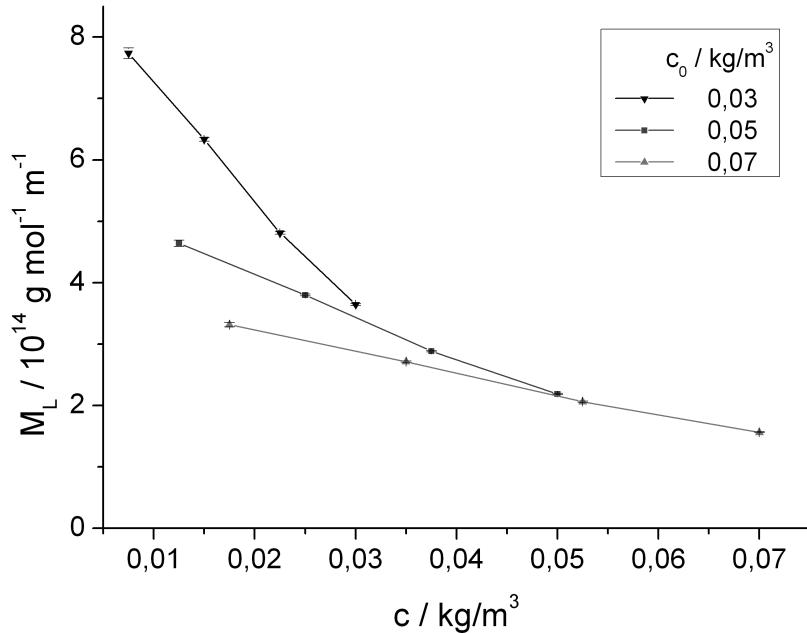


Abb. 4.21. Parametervariation der Ausgangskonzentration c_0 anhand der linearen Massendichte $M_{L,w}$ für Verdünnungsreihe C2. Die Werte für $M_{L,w}$ steigen, wenn bei gleichbleibendem Streulichtsignal eine kleinere Konzentration c_0 angenommen wird. Das Vorzeichen der Konzentrationsabhängigkeit bleibt erhalten.

$c_0 = 0,05 \text{ kg/m}^3$) für alle untersuchten Ultraschalleinstellungen aufgetragen. Die Kurven zeigen mit Ausnahme der Einstellung (35 kHz, 50 % Leistung) in unterschiedlichem Maße eine negative Korrelation der linearen Massendichte mit der tatsächlichen Konzentration c der Verdünnungsstufen. Dies könnte von der Verdünnung der Mustersuspension mit Wasser anstelle von Stammlösung ausgelöst worden sein. Diese Substitution war vorgenommen worden, um der Bildung von Mizellen aufgrund verringerter Partikeloberfläche bei kleinerer Partikelkonzentration vorzubeugen. Damit würde aber der von Islam u. a. (2003) beschriebene Bereich des optimalen Massenverhältnis NaDDBS:MWNT von 10:1 verlassen, falls die an den Partikeloberflächen adhäsierenden Tensidanteile nicht in einem ähnlichen Massenverhältnis zu den in Lösung verbliebenen Tensidanteilen standen. Das verminderte Tensidangebot könnte dann zu einer Verschiebung des Ratengleichgewichts zwischen adhäsierenden und desadhäsierenden Tensidmolekülen geführt haben, und somit zu einer verminderten Belegung der Partikeloberflächen mit Tensid. Die Folge dieser verringerten sterischen Stabilisie-

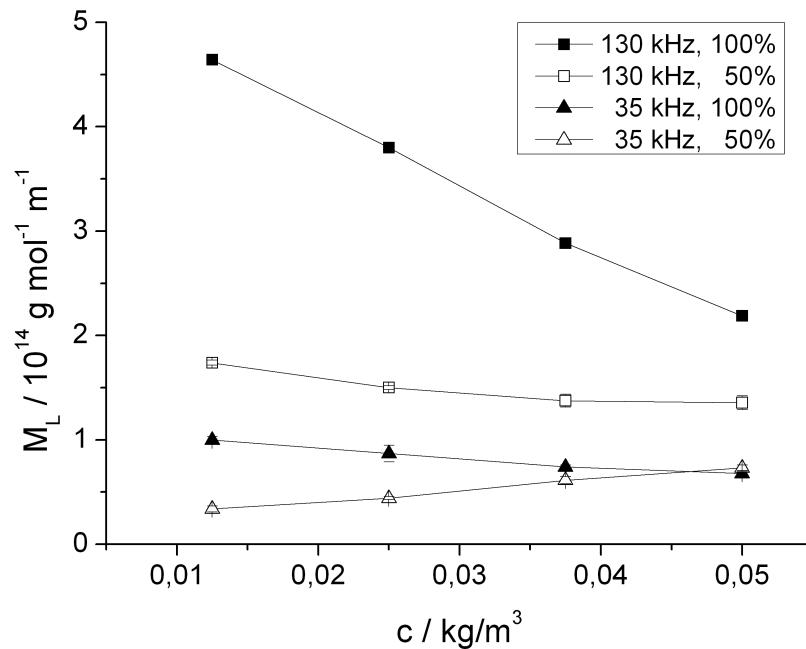


Abb. 4.22. Die Konzentrationsabhängigkeit der linearen Massendichte $M_{L,w}$ ist für die meisten Ultraschalleinstellungen negativ. Dieser Trend kehrt sich jedoch bei der Einstellung (35 kHz, 50 % Leistung) um. Die Absolutwerte variieren um bis zu Faktor 10 zwischen den Ultraschalleinstellungen.

rung wäre eine vermehrte Agglomeration der Partikel, und bei paralleler Anlagerung zusätzlicher MWNT zu Fasern dann eine erhöhte lineare Massendichte.

Dem entgegen steht die positive Konzentrationsabhängigkeit bei der Einstellung 35 kHz und 50 % Leistung. Der Effekt ist signifikant, da die zugehörigen Plateaus im *Bended Rod* Plot so gut definiert waren, dass nur kleine Unsicherheiten anzunehmen sind. Zudem wurden die Verdünnungsstufen aus derselben Mastersuspension (vgl. Kap. 3.1.1) angefertigt, so dass ein konzentrationsabhängiger Einfluss der Ultraschall-dispergierung, z.B. aufgrund effektiverer Dispergierung bei kleineren Konzentrationen, weitgehend ausgeschlossen werden kann. Die erneute Anfertigung einer solchen Verdünnungsreihe mit anschließender Vermessung (wie in Kap. 3.2.3 und Kap. 3.2.2 beschrieben) sollte zeigen können, ob der Effekt zeit- und probenunabhängig reproduzierbar ist.

Der Vergleich der Amplitudeneinstellungen in Abb. 4.22 untereinander zeigt zudem, dass größere Ultraschallfrequenzen und Ultraschallamplituden (vgl. auch Tab. 4.1)

zu größeren linearen Massedichten führen. Besonders ausgeprägt scheint der Effekt bei kleinen Konzentrationen c zu sein, bei größeren Konzentrationen sind hingegen alle Werte von $M_{L,w}$ sehr ähnlich. Die unterschiedlichen Steigungen legen zudem den Schluß nahe, dass der o.g. Agglomerationseffekt aufgrund abnehmender Belegung der Partikeloberflächen mit Tensid zusätzlich abhängig von der vorliegenden Ultraschallfeldstärke ist. Weitere Untersuchungen mit angepaßten Testparametern sollten hier Klarheit schaffen können.

Die gefundenen linearen Massendichten von ca. $2 \cdot 10^{14} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ können zudem quantitativ verglichen werden mit der theoretischen Abschätzung der linearen Massendichte eines 18-lagigen MWNT mit 3 nm Innendurchmesser (siehe Kap 2.1, Gl. 2.5). Die Abschätzung der Schichtenzahl beruht dabei auf den Herstellerangaben für den per TEM ermittelten mittleren MWNT-Außendurchmesser von $d = 9,5 \text{ nm}$. Tucho u. a. (2010) haben mit ausführlichen TEM-Untersuchungen zeigen können, dass exakt diese MWNT-Sorte eine Verteilung der Innendurchmesser von $3 \text{ nm} < d_0 < 10 \text{ nm}$ aufweist, und die Zahl der Kohlenstofflagen im Bereich drei bis 25 variiert, welches einer Variation des Außendurchmessers vereinzelter MWNT im Bereich von $5 \text{ nm} \leq d_A \leq 18 \text{ nm}$ entspricht.

Die getroffenen Annahmen liegen somit in einem mittleren Bereich, und ergeben eine lineare Massendichte von $1,69 \cdot 10^{14} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Der Vergleich zeigt, dass die MWNT (auch unter Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Bestimmung von c_0 , vgl. Abb. 4.21) im Wesentlichen vereinzelt oder als dünne Agglomerate aus wenigen parallel angeordneten MWNT zum Streulicht unter großen q^2 beigetragen haben. Der Gesamtdurchmesser dieser dünnen Stränge bleibt demnach deutlich unter dem in Gl. 4.20 bestimmten mit der vorhandenen Apparatur maximal bestimmbarer Strangdurchmesser von $d_{max} \leq 39 \text{ nm}$. Die gefundenen Werte für die Lineare Massendichte können also als valide betrachtet werden.

Molare Masse und Gyrationradius

Die Methodiken zur Auswertung der gewichtsmittleren Molaren Masse M_w und des zentrifugenmittleren Gyrationradius $R_{g,z}$ sind in Kap. 4.2.3 beschrieben. Die Charakterisierung des Ultraschallbades, sowie die Bestimmung der als charakterisierend gewählten Schallfeldparameter „mittlere Schwebungsamplitude“ p_{AC} und „mittlere Grundamplitude“ p_{DC} sind in Kap. 4.1.2 diskutiert.

Um möglicherweise voneinander abweiche Einflüsse der Schwebungsamplitude p_{AC} von der Grundamplitude p_{DC} unterscheiden zu können, ist in Abb. 4.23 die gewichtsmittlere Molare Masse jeweils gegen diese beiden Amplitudenanteile aufgetragen. Beide Auftragungen liefern - im Rahmen der Abzissenskalierung - exakt dieselben Ergebnisse: die Molare Masse nimmt mit steigender Schallamplitude zu, ohne dass

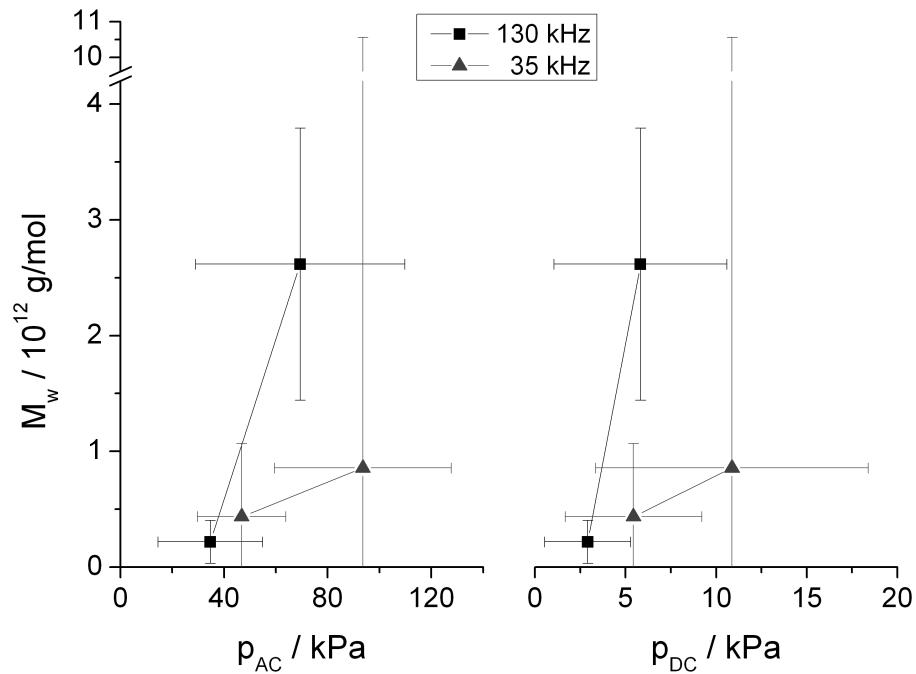


Abb. 4.23. Auftragung der Molaren Masse M_w gegen die mittlere Schwebungsamplitude p_{AC} und die mittlere Grundamplitude p_{DC} . Beide Darstellungen ähneln sich stark und zeigen dieselben Trends auf.

dies zur Bildung von optisch erkennbaren Agglomeraten in der weiterhin homogenen Suspension führt.

Die breiten Amplituden-Fehlerbalken aufgrund der unsymmetrischen Amplitudenverteilung im Becherglas erlauben zwar keinen endgültigen Ausschluß einer negativen Korrelation zwischen Schallamplitude und Molarer Masse. Berücksichtigt man aber dass die Fehlerbalken so ausgelegt wurden, dass sie den Wahren Wert mit 95% Wahrscheinlichkeit beinhalten, so erscheint eine positive Korrelation zumindest für 130 kHz als sehr wahrscheinlich. Für 35 kHz sind die Fehlerbalken insbesondere der Molaren Masse jedoch so groß, dass eine gesicherte Aussage über einen solchen Zusammenhang nicht getroffen werden kann.

Zudem wurden in Kap. 4.2.4 Hinweise erläutert, welche die Interpretation der so bestimmten Molare Masse (und des Gyrationsträgheitsmomentes) als Mischgröße der MWNT mit großen Fremdpunkten erlauben. Da die Herkunft und Dispergierbarkeit solcher Fremdpunkte nur vermutet werden kann, so ist auch nicht auszuschließen, dass die oben gefundene positive Korrelation z.B. durch verstärkte Aufwirbelung und Dispergierung abgelagerter großer Partikel verursacht wurde. Andererseits deckt sich diese

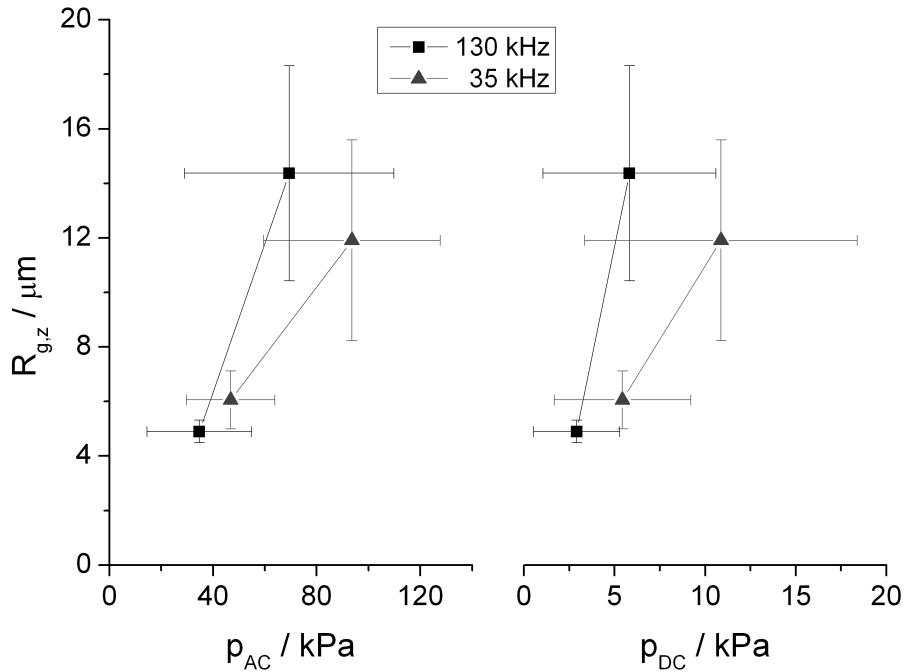


Abb. 4.24. Auftragung des Gyrationsradius $R_{g,z}$ gegen die mittlere Schwebungsamplitude p_{AC} und die mittlere Grundamplitude p_{DC} . Beide Darstellungen ähneln sich stark und zeigen dieselben Trends auf.

positive Korrelation mit der im vorigen Abschnitt gefundenen positiven Korrelation zwischen Schallamplitude und linearer Massendichte, deren Bestimmung weitgehend unabhängig von ggf. vorhandenen Fremdpartikeln ist. Eine Zunahme der Linearen Massendichte lässt eine proportionale Zunahme der Molaren Masse erwarten, welches hier zu beobachten ist.

Eine solche Agglomeration wäre jedoch nicht auf die parallele Anlagerung weiterer MWNT beschränkt, sondern kann auch zu räumlich ausgedehnteren Agglomeraten führen - insbesondere, da die in Kap. 4.2.4 diskutierte Partikelstruktur auch eine Interpretation als verzweigte Agglomerate zulässt. Eine solche vergrößerte räumliche Ausdehnung ginge dann mit größeren Gyrationsradien einher. Daher ist in Abb. 4.24 der zentrifugenmittlere Gyrationsradius $R_{g,z}$ gegen die beiden Schallamplituden aufgetragen. Es zeigt sich bei beiden Ultraschallfrequenzen dieselbe positive Korrelation mit der Ultraschallamplitude wie schon bei M_w , unabhängig von der Unterscheidung in Schwebungs- (AC) und Grundamplitude (DC).

Dies legt den Schluß nahe, dass die Agglomeration nicht allein in breiteren Partikelsträngen resultiert, sondern auch in einer signifikanten räumlichen Vergrößerung

4. Ergebnisse

der (gewichtsgemittelten) Agglomerate. Falls diese Vergrößerung des Gyrationstradius nicht allein auf einen zunehmenden Anteil von Fremdpartikeln zurückzuführen ist, so bleibt aufgrund der beschriebenen Unsicherheiten bei der Bestimmung von M_w weiter unklar, ob diese räumliche Vergrößerung auf der Anlagerung zusätzlicher Primärpartikel an den Rändern des Agglomerats basiert, oder ob die Parallelanlagerung der MWNT - zu beobachten in Form einer vergrößerten linearen Massendichte - zu einer Versteifung und damit Streckung der Agglomeratstruktur führt. Beides würde den Gyrationstradius (Trägheitsradius) vergrößern, eine Unterscheidung wäre jedoch bei genügender Messgenauigkeit anhand der Molaren Masse möglich.

Vergleicht man weiterhin die Kurven bei verschiedenen Frequenzeinstellungen, so zeigen sich Überlappungen der jeweiligen Fehlergrenzen für alle Amplitudeneinstellungen, so dass eine Korrelation zwischen Gyrationstradius und Ultraschallfrequenz für die beiden verwendeten Frequenzspektren (vgl. Abb. 4.3, sowie Abb. 4.4) als eher gering ausgeprägt einzuschätzen ist.

Diese Überlegungen sind unbeeinflusst von den Unsicherheiten bezüglich der Ausgangskonzentration c_0 , da die Größen $M_{L,w}$ und M_w antiproportional mit c_0 skalieren, und $R_{g,z}$ unabhängig von c_0 ist - wie gezeigt wurde.

Eine positive Korrelation zwischen Ultraschallfeldstärke und Agglomeratgröße ist generell zunächst kontraintuitiv, da man überlicherweise beim Einsatz von Ultraschallfeldern eine Desagglomeration erwartet, die bei Einsatz eines Tensids irreversibel ist (Strano u. a., 2003). Ohne Tensid ergibt sich nach dem Abschalten des Ultraschallfeldes eine Reagglomeration, wie Bryning u. a. (2005) anhand einer SWNT/DMF-Suspension belegen konnten.

Baldyga u. a. (2008) hatten in einer kombiniert theoretisch-experimentellen Arbeit sehr detailliert die Zerkleinerung von Aerosilagglomeraten in hochgefüllten Suspensionen ($m_{SiO_2} \approx 5 - 20$ Massenprozent) mittels einer Ultraschallsonotrode nachbilden können: bei hohen Scherbelastungen brechen die Agglomerate, während die Zerkleinerung bei kleinen Scherbelastungen von Erosion dominiert wird.

Speziell für SWNT in verschiedenen Lösemitteln konnten Cheng u. a. (2010) zudem nachweisen, dass einzelne SWNT durch Ultraschalleinwirkung tatsächlich verkleinert werden. Cheng zeigt weiterhin, dass die disperse Wirkung von Ultraschall weniger von den Löslichkeitsparametern der festen und flüssigen Phase abhängt, als vielmehr von den zum Ultraschallprozess gehörigen Parametern wie Frequenz, Amplitude und Dampfdruck der flüssigen Phase.

Agglomerationseffekte auf Basis von Schall sind hingegen für Aerosole gut bekannt. So identifizieren z.B. Hoffmann u. Koopmann (1996) den Hauptwirkmechanismus einer Agglomeration aufgrund der Beschallung mit akustischen Frequenzen mit dem akustischen Wirbelschleppen-Effekt¹⁰, der auf asymmetrischen Strömungsfeldern in

¹⁰acoustic wake effect

der Nähe der Partikel basiert. Riera-Franco de Sarabia u. a. (2003) nutzen schallinduzierte Agglomeration bei 21 kHz zur Abgasreinigung von Diesel-Motoren. In der Arbeit von Czyz u. a. (2002) werden die verschiedenen Mechanismen diskutiert, die zur ultraschallinduzierten Agglomeration von Gasblasen in flüssigen Phasen beitragen könnten.

Aber auch Beispiele für die Agglomerationswirkung von Ultraschall auf Nanopartikel finden sich in der Literatur, insbesondere bei der Aggregation von Silica-Nanopartikeln bei 20 kHz (Enomoto u. a., 1997; Ramesh u. a., 1997).

Diese Beispiele zeigen, dass die Wirkung von Ultraschall nicht eindeutig mit einer Größenänderung verbunden ist, sondern durchaus komplexe Wirkzusammenhänge existieren können. Die hier gefundene Zunahme der Primärstrangdicke ohne gleichwertige Größenänderung des Agglomerats stellt sicherlich einen weiteren interessanten Aspekt dieser Prozess-Struktur-Korrelationen dar.

4.2.7. Zusammenfassung

Die Messbereiche der verwendeten Messinstrumente *Mastersizer 2000* und *CGS-3* konnten mithilfe eines hierfür konzipierten, partikelbasierten Inter-Geräte-Standards verknüpft und auf Absolutintensitäten normiert werden (Kap. 3.3). Der nutzbare Streuvektorbereich konnte damit um mehrere Größenordnungen erweitert werden. Erst diese Kombination der Streuvektorbereiche ermöglichte die Charakterisierung der vorliegenden Strukturen des MWNT-Partikelensembles als Agglomerate aus semiflexiblen, fadenförmigen Primärpartikeln. Dies erlaubte die Eruierung einer weiteren struktcharakterisierenden Größe: der linearen Massendichte.

Die methodisch inhärente Unsicherheit bei der Charakterisierung großer partikulärer Strukturen, den optimalen Referenzwinkelbereich der Rayleigh-Debye-Streuung einzugrenzen, konnte mithilfe eines hierfür entwickelten objektivierbaren Kriteriums minimiert werden.

Die dadurch ermöglichte quantitative Vermessung der linearen Massendichte, der Molaren Masse und des Gyrationstrahlradius der streuenden partikulären Strukturen gab detaillierte Hinweise über Wirkkorrelationen der in Kap. 4.1 detailliert charakterisierten Ultraschallfelder auf die resultierenden Agglomeratstrukturen. Insbesondere die Zunahme der Molaren Masse mit stärkerer Ultraschalleinwirkung bei beiden untersuchten Ultraschallfrequenzen ist hier hervorzuheben, jedoch ohne dass die optische Homogenität der Suspension gelitten hätte.

Eingeschränkt wurden diese Erkenntnisse vor allem durch das vermutete Vorhandensein großer Fremdpartikel, die eine quantitative Vermessung und Interpretation insbesondere im Kleinwinkelbereich deutlich erschwerten. Deren möglicher Einfluss bei den verschiedenen Schritten der Auswertung wurde zwar ausführlich diskutiert, jedoch ließ sich vor allem aufgrund des Inversen Streuproblems mit Methoden der

4. Ergebnisse

Statischen Lichtstreuung nicht zwischen den alternativen Interpretationsmöglichkeiten unterscheiden.

Zudem führte die Probenaufreinigung durch Zentrifugation zu Unsicherheiten bei der Bestimmung der Anfangskonzentration der Stammlösungen, deren Auswirkungen auf die einzelnen abgeleiteten Größen und Aussagen jedoch ausführlich diskutiert und eingegrenzt werden konnten. Eine präzisere Bestimmung der Partikelkonzentration in der aufbereiteten Mastersuspension könnte würde außerdem die Auswertung der Virialkoeffizienten ermöglichen, und so zusätzlichen Informationen über die Wechselwirkungen der Partikel liefern.

Weitere Qualitätsverbesserungen der Messdaten sind bei Optimierung des Umgangs mit dem Lösemittel (Tensidlösung) zu erwarten. So sollte eine für jede Verdünnungsstufe angepaßte Tensidkonzentration dazu beitragen, stets im optimalen Bereich des Tensidüberschusses zu bleiben, ohne zusätzliche Mizellen zu bilden. Die beobachteten Agglomerationseffekte könnten damit unter Umständen vermieden werden.

Diese Arbeit hat Hinweise aufgezeigt, die eine positive Korrelation zwischen Agglomeratgröße und der Schallfeldamplitude während der Ultraschallbehandlung erkennen lassen. Wenn der beschriebene Einfluss der Fremdpartikel ausgeschlossen werden kann, so ließe sich dieser Zusammenhang durch Erweitern der Versuchsreihen auf vier oder mehr Leistungsstufen verifizieren und quantifizieren.

Ein weiterer wichtiger Ansatzpunkt bei der Charakterisierung der effektiv wirksamen Prozess-Struktur-Korrelationen ist das Einbeziehen der Kavitationsstärke. Es konnten starke, scheinbar an die Schalldruckschwebung gekoppelte unregelmäßige Ereignisse registriert werden, die von einer solchen Kavitationsaktivität verursacht worden sein können. Eine Untersuchung mit höherer Samplingrate sollte es ermöglichen, Häufigkeit und Stärke dieser Kavitationsereignisse abzuschätzen und in Beziehung zur resultierenden Agglomeratstruktur zu setzen.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Statische Lichtstreuung als Methode zur statistisch signifikanten Charakterisierung hoch anisotroper Nanopartikel in-situ in transparenten kontinuierlichen Phasen geeignet ist, und viele wertvolle Informationen über Primär- und Sekundärsstrukturen der Partikelagglomerate liefern kann. Es ist jedoch als kritisch einzustufen, wenn in einem solchen System neben den zu untersuchenden Nanopartikeln weitere, deutlich größere Partikel zu finden sind, welche die Auswertung im Kleinwinkelbereich stark behindern. Dies stellt die unmittelbare Anwendbarkeit der Methode für praktische Aufgabenstellungen in Frage, in kontrollierten Laborumgebungen lassen sich damit jedoch wertvolle Prozess-Struktur-Korrelationen aufdecken, die wiederum zu deutlichen Prozess- und Produkteigenschaftsverbesserungen in der industriellen Anwendung führen können.

Inwieweit die Übertragung des hier verwendeten Modellsystem einer wässrigen MWNT-Suspension auf compundierte MWNT in einer transparenten Polymermatrix möglich ist, wird in Kap. 4.4 diskutiert.

4.3. Dispergierwirkung Einschneckenextruder

In Kap. 1 und 3.1.2 wurde erläutert, dass ein Einschneckenextruder weniger Scher spitzen als die meisten anderen kunststoffverarbeitenden Maschinen erwarten lässt, und so dem Ziel eines perkolierenden MWNT-Netzwerks im noch immer transparenten Nanokomposit entgegenkommt. Hier wird untersucht, ob die Dispergierwirkung des Einschneckenextruders ausreichend ist zur Herstellung von Nanokompositen.

In einem ersten Schritt wird daher die Dispergierwirkung des verwendeten Labor-Einschneckenextruders Teach-Line E 20 T (Dr. Collin GmbH) auf die eingesetzte MWNT-PMMA-Mischung (siehe Kap. 3.1.2) mittels Durchlichtfotografie und anschließender Bildanalyse (Kap. 3.2.5) untersucht. Die Möglichkeit der direkten Charakterisierung der MWNT in der PMMA-Matrix mittels Statischer Lichtstreuung (vgl. Kap. 2.2 und 4.2) ist in Kap. 4.4 beschrieben.

Die Durchlichtfotografie liefert jedoch zunächst nur relative Größen, die unmittelbar abhängig sind vom verwendeten optischen Aufbau. Um daraus quantitativ vergleichbare Informationen über die vorliegende Agglomeratgröße zu ziehen, bedarf es also zunächst einer Kalibrierung auf physikalische Einheiten.

4.3.1. Kalibrierung auf physikalische Längeneinheiten

Die sich unmittelbar ergebende pixelbasierte Längeneinheit¹¹ $\sqrt{\text{px}}$ ist für eine quantitative Charakterisierung der Agglomeratgröße ungeeignet, da sie direkt vom Abstand der Kameralinse zur Probe und der Auflösung des CCD-Chips der Kamera abhängt. Ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit anderen Arbeiten wäre dadurch nahezu unmöglich.

Um diese Vergleichbarkeit herzustellen, bedarf es eines mitfotografierten Längenmaßstabs definierter Größe, um eine aufwändige und mit Unsicherheiten verbundene Umrechnung der physikalischen Größe der CCD-Zellen in Pixelgrößen zu umgehen. Als nativ vorhandener Maßstab eignet sich die Querausdehnung der EL-Folie, die zu $x_{M,m} = 30,0 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ bestimmt werden konnte. Dieser erscheint zwar aufgrund seines einige Millimeter größeren Abstandes vom Detektor im Vergleich zum zu kalibrierenden Objekt (Fokusebene innerhalb des Strangs) leicht verkürzt, doch ist dieser Effekt aufgrund der relativ großen Brennweite des verwendeten Kameraobjektivs ($> 0,5 \text{ m}$) vernachlässigbar. Gleiches gilt für die winkelabhängige Verzerrung bei zunehmendem Abstand der Strukturen vom Fokuspunkt des Objektivs.

¹¹1 px = 1 Pixel ist eine flächige Einheits-Bildzelle.

Mit Gl. 3.10 (S. 64) ergibt sich der Kalibrierungsfaktor zu:

$$\frac{x_{M,m}}{X_{M,px}} = \frac{30 \text{ mm}}{1837 \sqrt{\text{px}}} \approx 16,33 \mu\text{m} / \sqrt{\text{px}} \quad (4.23)$$

4.3.2. Bestimmung der Agglomeratpackungsdichte

Aus den Projektionsflächen der detektierten Partikel (vgl. dazu Abb. 3.15, S. 61) wurde mit Gl. 3.7 bis 3.9 (S. 63) jeweils das Volumen $V_{E,\ddot{a}q}$ eines querliegenden, rotationssymmetrischen und zur detektierten Struktur projektierte flächengleichen Ellipsoiden bestimmt. Durch statistische Analyse der Volumina eines so charakterisierten Agglomeratensembles kann auf die disperse Wirkung des verwendeten Extrusionsprozesses geschlossen werden (siehe folgende Abschnitte).

Mithilfe dieser Einzelpartikelvolumina $V_{E,\ddot{a}q}$ lässt sich weiterhin auf die Gesamt-Volumenkonzentration aller erfassten Partikel $c_{V,det}$ (Gl. 3.13, S. 67) schließen. Dazu muss jedoch zunächst die Agglomeratpackungsdichte f bestimmt werden.

Diese hängt vermutlich stark von den Eigenschaften der verwendeten MWNT (z.B. ursprünglicher Dispersionszustand, Länge der Einzeltubes, Verschlaufungsgrad, Oberflächenbeschaffenheit, etc.) und des verwendeten Kunststoffs (z.B. Kettenaufbau und -länge, Degradationsgrad, Feuchtegehalt, Füllstoffe, etc.) ab, doch ist dies bisher nur unzureichend erforscht. In der Literatur wird stattdessen oft ein Näherungswert von $f = 0,25$ eingesetzt: Le u. a. (2009) für die Kombination CNT-Gummi, Kasaliwal u. a. (2009) für die Kombination MWNT-Polycarbonat (PC), und Krause u. a. (2009b) für die Kombinationen Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 6.6 (PA66) mit MWNT. In einer neueren Arbeit (Buschhorn u. a., 2011) wird hingegen argumentiert, dass die Packungsdichte von MWNT zwischen 0,09 und 0,25 liegen müsse. Darin wurde jedoch das reine MWNT-Pulver mit einer Infiltrations- und einer Kompaktierungsmethode untersucht, so dass u.a. Wechselwirkungen mit einer Kunststoffmatrix keine Rolle spielten.

Die obigen Beispiele zeigen, dass die Packungsdichte f mitnichten als bekannt angesehen werden kann. Daher wird in dieser Arbeit eine Maximalwertabschätzung für f anhand der vorhandenen Daten vorgenommen. So kann die Volumenkonzentration der detektierten Agglomerate $c_{V,det}$ unter Berücksichtigung der Agglomeratpackungsdichte, d.h. des in ihnen befindlichen Volumenanteils an MWNT, nicht die Volumenkonzentration $c_{V,0}$ der MWNT in der Rohstoffbasis (vgl. Kap. 3.1.2) überschreiten. Dies wäre allein durch Freisetzung zuvor im Extruder aufkonzentrierter MWNT möglich. Diese Möglichkeit kann jedoch weitgehend ausgeschlossen werden, da zum Einen der Schneckenkanal ohne Nutbuchse oder ähnliche Vertiefungen¹² gefertigt ist, und

¹²Solche Vertiefungen werden häufig zur Erhöhung der Zylinderreibung eingesetzt, um so höhere Scherraten zu erzielen.

zum Anderen sowohl die glatt gearbeitete Schnecke ohne Mischteile wie auch das Extrusionswerkzeug (Abb. 3.3) keine Totzonen aufweisen.

Die Agglomeratpackungsdichte f wird daher so gewählt, dass die folgende Abschätzung für alle Messdaten erfüllt ist:

$$c_{V, \text{det}} = \frac{\sum_i V_{E, \text{äq}, i}}{V_{\text{det}}} \cdot f \stackrel{!}{<} c_{V,0} \quad (4.24)$$

Da in allen Proben eine Verfärbung festgestellt wurde, welche auf feindispergierte und nicht detektierte MWNT hinweist, so muss der Fall $c_{V, \text{det}} = c_{V,0}$ ausgeschlossen werden.

Mit $\rho_F = \rho_{\text{MWNT}} \approx 1,75 \text{ kg/m}^3$ (Shaffer u. Windle, 1999) und $\rho_M = \rho_{\text{PMMA}} = 1,19 \text{ kg/m}^3$ (Herstellerangabe), sowie der eingewogenen Massenkonzentration $c_m = 5 \cdot 10^{-5}$ ergibt sich aus Gl. 3.15 (S. 67):

$$c_{V,0} = 3,4 \cdot 10^{-5} \quad (4.25)$$

Die Agglomeratpackungsdichte f wurde so gewählt, dass Gl. 4.24 für alle untersuchten Proben erfüllt ist. Für die verwendete Materialkombination MWNT-PMMA ergibt sich somit:

$$f \approx 0,013 \quad (4.26)$$

Da $c_{V, \text{det}}$ aufgrund verschiedener methodischer Effekte (siehe Kap. 3.2.5) bereits eine Minimalschätzung der tatsächlich vorhandenen Agglomeratkonzentration darstellt, kann der hier gefundene Wert für f als Maximalschätzung der Agglomeratpackungsdichte interpretiert werden. Dies liegt eine Größenordnung unter den Werten, die in der Literatur für andere Materialkombinationen angegeben werden.

4.3.3. Einfluss der Schneckendrehzahl

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Ergebnisse der einzelnen Probenserien mit offenem Düsenkanal (A-C) bzw. verengtem Düsenkanal (D-F) diskutiert. Anschließend werden die Seriengruppen untereinander verglichen, um globale Trends und Prozess-Struktur-Korrelationen abzuleiten.

Serie A: $T_4 = 180^\circ\text{C}$, Düse offen

In Abb. 4.25 ist beispielhaft die Veränderung der Summenfunktionen $Q_3(V_{E, \text{äq}})$ bei Variation der Schneckendrehzahl n für die Kompositprobenserie A dargestellt. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich deutlich, insbesondere bei $n = 20 \text{ min}^{-1}$ und $n =$

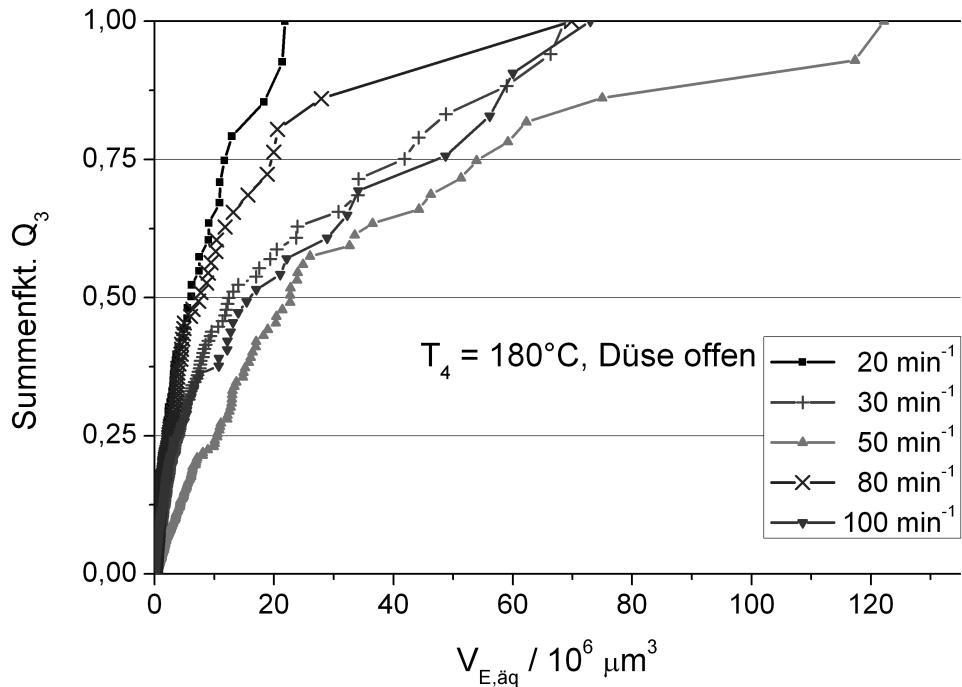


Abb. 4.25. Kompositserie A: Summenfunktionen. Insbesondere bei $n = 20 \text{ min}^{-1}$ und $n = 80 \text{ min}^{-1}$ waren keine größeren Agglomerate zu beobachten, während bei $n = 50 \text{ min}^{-1}$ wenig kleine Agglomerate detektiert wurden.

80 min^{-1} scheint der Extrusionsprozess besonders dispersiv zu sein, während die Dispergierwirkung bei $n = 50 \text{ min}^{-1}$ am schlechtesten ist. Dieses Minimum der Dispergierwirkung deutet auf gegenläufige Effekte der Schneckendrehzahl auf die Dispergierung hin, wie sie im Versuchsplan (Abb. 3.8, S. 46) bereits angedeutet wurden: eine höhere Schneckendrehzahl führt im Extruder zwar zu größeren Scherraten und damit einer besseren Dispergierung, jedoch nimmt die Verweilzeit der Agglomerate in diesen Scherfeldern aufgrund des größeren Massendurchsatzes bei höheren Schneckendrehzahlen ab. Für die Dispergierwirkung sind jedoch beide Größe von entscheidender Bedeutung.

Da die Durchlichtfotografie nur eine begrenzte Ortsauflösung zulässt (siehe Kap. 3.2.5), bilden die detektierten Agglomerate nur einen Teil der eingemischten Nanopartikel ab. Alle Partikel mit Strukturgrößen unterhalb der Auflösungsgrenze werden hingegen als Einfärbung des umgebenden Matrixmaterials erfasst, und gemäß Gl. 3.16 in eine relative Grauwertänderung ΔG gegenüber dem Leuchtfolienhintergrund umgerechnet.

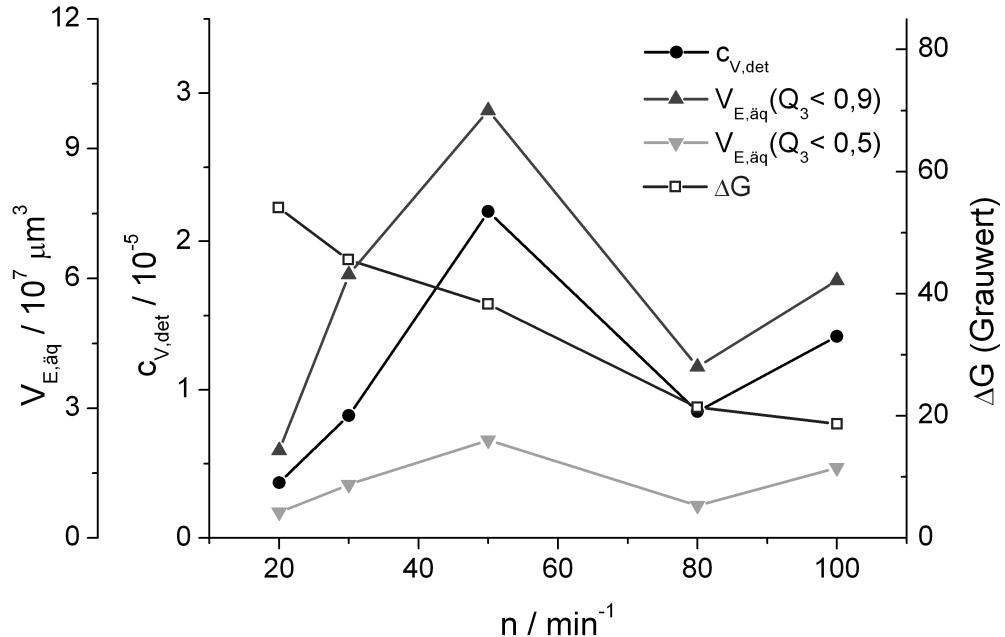


Abb. 4.26. Kompositserie A. Die Einfärbung ΔG fällt mit der Drehzahl n kontinuierlich ab. Die Agglomeratvolumenkonzentration $c_{V,det}$, sowie die charakteristischen Äquivalentvolumina $V_{E,\ddot{a}q}$ steigen hingegen nur bis $n = 50 \text{ min}^{-1}$ an und fallen dann wieder ab.

Abb. 4.26 zeigt einen direkten Vergleich zwischen detekterter Gesamtvolumenkonzentration $c_{V,det}$ und Grauwertänderung ΔG für die Kompositprobenserie A. Zusätzlich sind in Abb. 4.26 diejenigen charakteristischen Ellipsoiden-Äquivalentvolumina $V_{E,\ddot{a}q}$ eingetragen, bei denen die Volumen-Summenfunktion Q_3 50% bzw. 90% ihres Totalwertes erreicht hat. Das detektierte Agglomeratvolumen steigt bis einschließlich $n = 50 \text{ min}^{-1}$ kontinuierlich an, während die Einfärbung kontinuierlich abfällt. Dies entspricht der Arbeitshypothese, dass alle eingemischten Partikel entweder in Agglomeratform zu $c_{V,det}$ oder als feindisperse Partikel zu ΔG beitragen. Da die Kenngrößen der Summenfunktion dem Verlauf des detektierten Agglomeratvolumens folgen, ist zudem eine Fehlinterpretation wegen der methodischen Schwächen bei der Referenzvolumenbestimmung (Kap. 3.2.5) auszuschließen.

Während Summenfunktion und Agglomeratkonzentration für eine gute Dispergierung bei $n = 80 \text{ min}^{-1}$ sprechen, überrascht das auch dort kontinuierliche Abfallen von ΔG . Denkbar ist, dass bei $n = 80 \text{ min}^{-1}$ ein Betriebspunkt mit besonders kleinen, feindispersierten Partikeln erreicht wurde, deren Größe das Maximum im Übergangsbereich

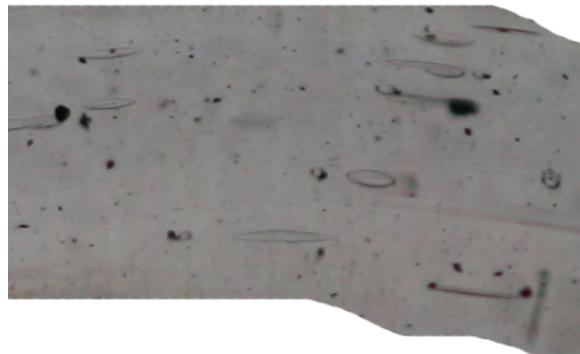


Abb. 4.27. Beispiel für Bläschen in einem Kompositstrang (Ausschnitt aus A-80, Strangränder digital entfernt). Ihre zumeist langgezogene Form und kontrastreiche Ränder unterscheiden sie von Agglomeraten.

von Rayleigh-Streuung und optischer Streuung (Größenordnung 100 nm) unterschritten hat, so dass sie trotz relativer Konzentrationserhöhung effektiv einen geringeren Beitrag zur Färbewirkung liefern. Dies ist vorstellbar, wenn die MWNT stark vereinzelt vorliegen, sie also in zwei Dimensionen eine deutlich geringere Ausehnung als diese 100 nm aufweisen.

Einschränkend auf die Gültigkeit dieser Aussage wirkt hier aber eine methodischen Schwäche bei der Grauwertbestimmung. So sind z.B. die verschiedenen Partikelerkennungsfilter (Kap. 3.2.5) so ausgelegt, dass sie Bläschen nicht als Partikel detektieren. Somit werden diese Bereiche zur Matrix gerechnet und können aufgrund ihres Hohlraumes die mittlere Einfärbung senken. An ihren Oberflächen könnten zudem MWNT der Matrix entzogen und angelagert worden sein, die dann in der Nähe der Bläschenränder keinen zusätzlichen Kontrast mehr liefern, also effektiv nicht mehr zur Einfärbung des umgebenden Materials beitragen. Abb. 4.27 zeigt ein Beispiel für einen Strang mit solchen Bläschen für die Serie A bei $n = 80 \text{ min}^{-1}$.

Mithilfe von Dünnschnitten und hochauflösenden, bildgebenden Verfahren (z.B. TEM) ließen sich die angesprochenen Erklärungsmodelle unterscheiden. Aufgrund der starken Größenabhängigkeit des Lichtstreuverhaltens ist eine auf optischen Wellenlängen beruhende Untersuchung dieser Phänomene jedoch nicht möglich.

Bei $n = 100 \text{ min}^{-1}$ steigen die Agglomeratvolumina hingegen wieder an, welches seine Ursache in einer stark verkürzten Verweilzeit haben könnte. Die Grauwertänderung bleibt hingegen nahezu konstant, welches erneut auf die gegenläufigen Effekte von erhöhter Zerkleinerungswirkung und verkürzter Verweilzeit mit größeren Drehzahlen hinweist.

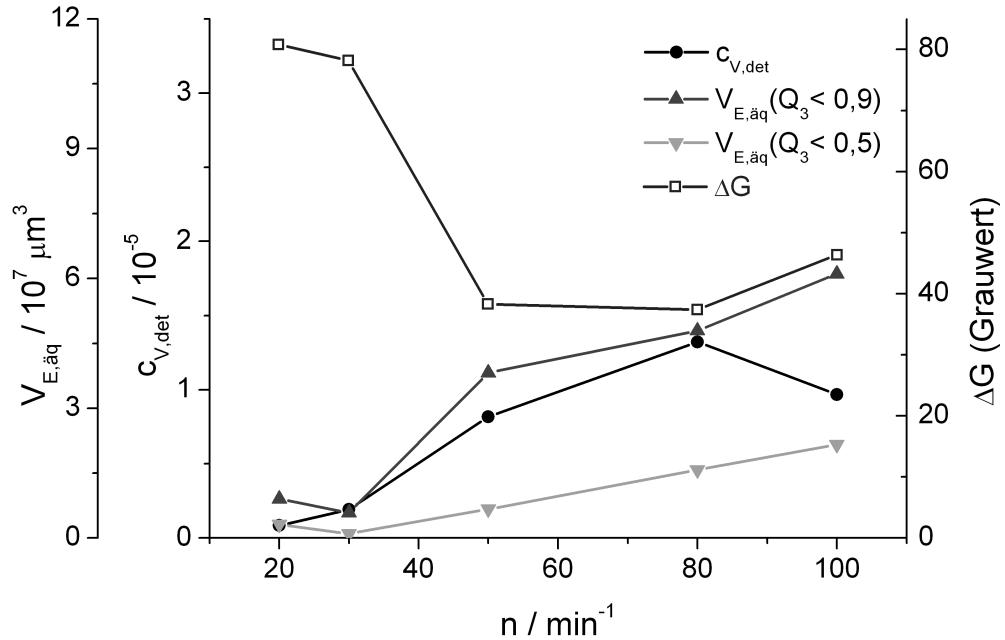


Abb. 4.28. Kompositserie B. Agglomerat-Volumenkonzentration und Grauwertänderung verlaufen antiproportional zueinander, und zeigen eine komplexe Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl n .

Serie B: $T_4 = 200^\circ\text{C}$, Düse offen

Abb. 4.28 zeigt analog zu Abb. 4.26 den Vergleich der charakteristischen Größen für die Serie B. Diese verlaufen vollständig antiproportional zueinander, welches der genannten Arbeitshypothese entspricht. Es zeigt sich eine nichtlineare Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl n , die aufgrund der höheren Volumenkonzentration auf eine sich verschlechternde Dispergierwirkung bis $n = 80 \text{ min}^{-1}$ hindeutet. Wie schon in Serie A finden sich kaum Agglomerate oberhalb von $V_{E,\text{äq}} = 6 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$.

Serie C: $T_4 = 220^\circ\text{C}$, Düse offen

In Abb. 4.29 sind die charakteristischen Größen für Serie C aufgetragen. Wie bei Serie A steigt die Agglomeratkonzentration zunächst mit n an, bricht dann jedoch bei $n = 80 \text{ min}^{-1}$ wieder ein. Die Kenngrößen der Summenfunktion folgen diesem Verlauf.

Die Grauwertänderung durch die feindispergierten Partikel scheint wie in Serie C

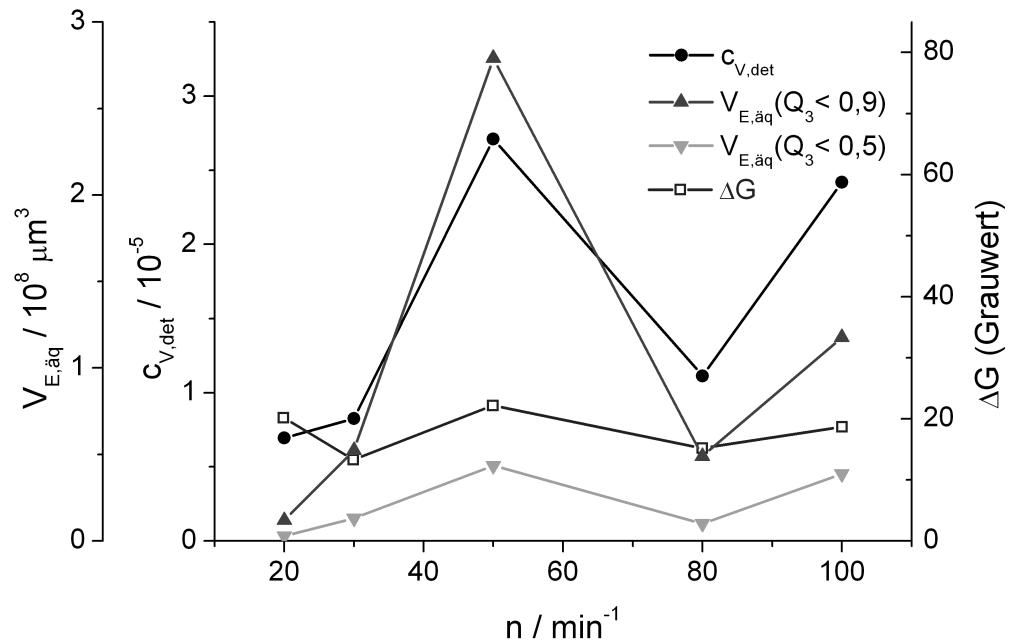


Abb. 4.29. Kompositserie C. Die Einfärbung bleibt weitgehend konstant, während die Agglomeratkonzentration ansteigt, dann aber wie bei Serie A bei $n = 80 \text{ min}^{-1}$ einbricht.

hingegen unabhängig von der Schneckendrehzahl zu sein. Ob dies auf methodische Probleme oder einen Ausgleich zwischen zunehmender Einfärbung bei Feindispersierung und abnehmender Einfärbung bei Ultrafeindispersierung (vgl. Diskussion von Serie A) zurückzuführen ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei klären.

Serie D: $T_4 = 180^\circ\text{C}$, Düse geschlossen

Die hohe Einfärbung und die geringe detektierte Agglomeratkonzentration bei $n = 20 \text{ min}^{-1}$ (Abb. 4.30) deuten auf eine gute Dispergierwirkung entsprechend der Arbeitshypothese hin. Auch bei verengtem Düsenquerschnitt zeigt sich demnach der Trend, dass kleine Drehzahlen (mit den damit verbundenen kleineren Scherraten, aber deutlich vergrößerten Verweilzeiten) zu kleineren detektierten Agglomeraten führen. Zwischen $n = 30 \text{ min}^{-1}$ und $n = 80 \text{ min}^{-1}$ bildet sich ein drehzahlunabhängiges Plateau heraus. Dort sind weiterhin viele kleine, aber insbesondere bei $n = 50 \text{ min}^{-1}$

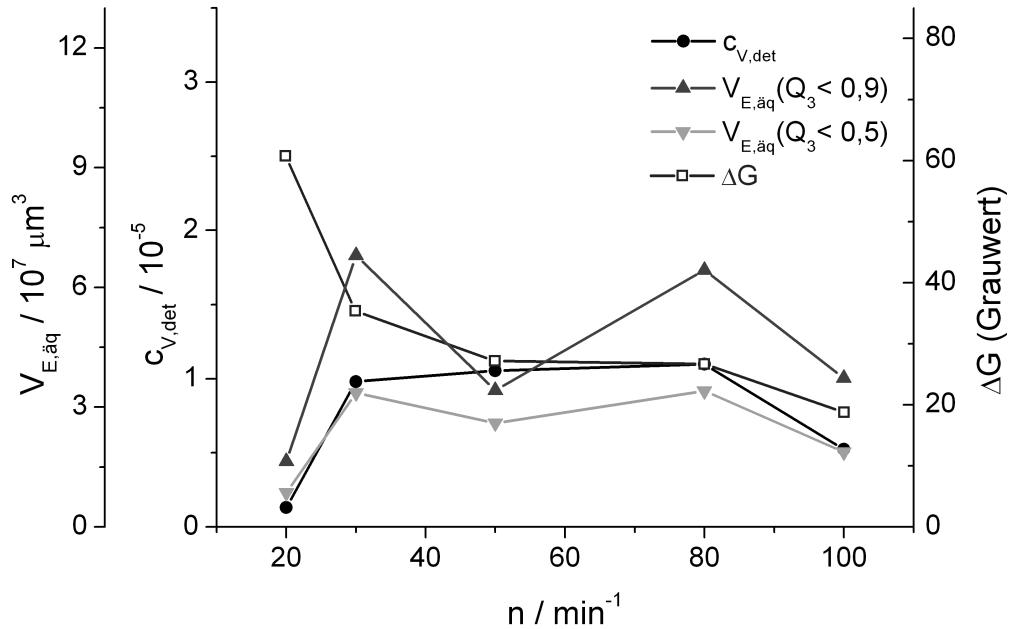


Abb. 4.30. Kompositserie D. Bei $n = 20 \text{ min}^{-1}$ liegt ein Betriebspunkt guter Feindispersierung vor. Bei größeren Drehzahlen bildet sich ein drehzahlunabhängiges Plateau aus, erst bei $n = 100 \text{ min}^{-1}$ fallen sowohl Volumenkonzentration als auch Grauwertänderung ab.

keine großen Agglomerate mehr vorhanden, wie die Verteilungskenngrößen zeigen. Da Volumenkonzentration und Einfärbung parallel sinken, ergibt sich eine ähnliche Konstellation wie bei Serie A ($T_4 = 180^\circ\text{C}$, $n = 80 \text{ min}^{-1}$), mit den beiden möglichen Interpretationen einer methodischen Schwäche aufgrund verstärkter Partikelanlagerung an Bläschenoberflächen, oder einer Ultrafeindispersierung der Agglomerate mit resultierender verminderter Streuaktivität.

Serie E: $T_4 = 200^\circ\text{C}$, Düse geschlossen

In dieser Serie nimmt die Agglomeratkonzentration mit der Schneckendrehzahl stetig zu, während der Grauwert auf einem konstanten Niveau verbleibt (Abb. 4.31). Erst bei $n = 100 \text{ min}^{-1}$ geht die detektierte Agglomerat-Volumenkonzentration wieder zurück.

Die Verteilungskenngrößen folgen dem Verlauf der Volumenkonzentration, es zeigen

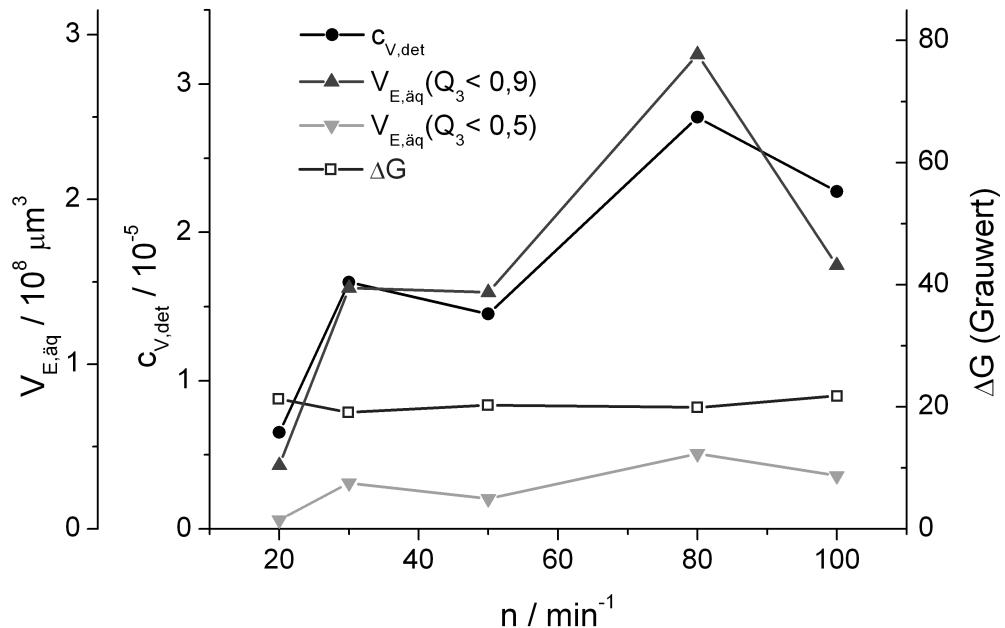


Abb. 4.31. Kompositserie E. Die Einfärbung bleibt drehzahlunabhängig auf einem niedrigen Niveau, während die Agglomeratkonzentration bis $n = 80 \text{ min}^{-1}$ deutlich ansteigt.

sich also anders als bei Serie D, und ähnlich wie bei den Serien A-C keine agglomeratgrößenabhängigen Einflüsse auf die Dispergierung.

Serie F: $T_4 = 220^\circ\text{C}$, Düse geschlossen

Ähnlich wie in Serie B verlaufen Agglomeratkonzentration und Einfärbung (Abb. 4.32) antiproportional zueinander, mit einem Maximum der Dispergierwirkung¹³ bei $n = 50 \text{ min}^{-1}$. Die anderen Drehzahlen weisen einen relativ hohen Anteil detekter Agglomerate insbesondere bei kleineren Drehzahlen auf, welches als insgesamt schlechtere Dispergierung im Vergleich zu anderen Serien interpretiert werden kann.

¹³Entsprechend der Arbeitshypothese interpretiert.

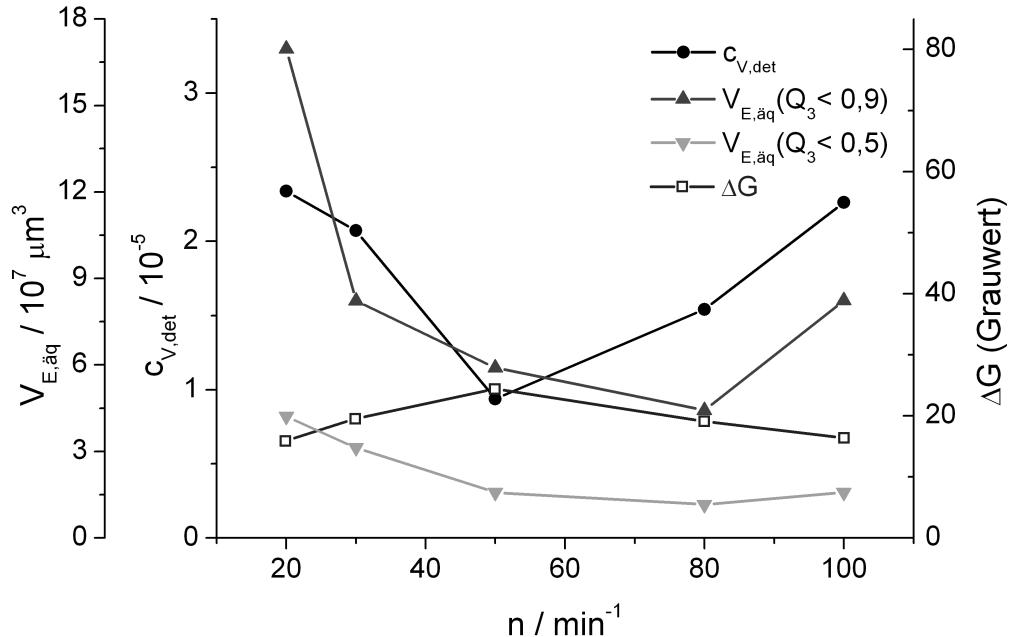


Abb. 4.32. Kompositserie F. Diese beiden großen verlaufen antiproportional zueinander, mit einem Maximum der Partikeldispersierung bei $n = 50 \text{ min}^{-1}$.

4.3.4. Einfluss von Düsentemperatur und Düsenverengung

In den vorigen Abschnitten wurde der Einfluss der Schneckendrehzahl für jede Kombination aus Düsentemperatur T_4 und Düsenverengung einzeln diskutiert. In Abb. 4.33 ist hingegen eine Zusammenstellung der Agglomerat-Volumenkonzentrationen aller Serien wiedergegeben. Der Einfluss von Düsentemperatur und Düsenverengung auf die detektierte Agglomerat-Volumenkonzentration ist aufgrund mehrerer beschriebener methodischer Unsicherheiten sehr differenziert zu sehen. Zudem scheinen diese Unsicherheiten bei den verschiedenen Serien in unterschiedlichem Maße zum Tragen gekommen zu sein, so dass eine Verallgemeinerung nicht durchführbar ist. In Abb. 4.33 zeigt sich aber der in allen Einzeldiskussionen gefundene Trend, dass eher die kleinen Drehzahlen mit ihren geringeren Scherraten, aber höheren Verweilzeiten zu geringeren detektierten Agglomeratkonzentrationen führen.

Die Gegenüberstellung der Einfärbewirkung aller Serien (Abb. 4.34) liefert ein ähnliches Bild. Die Serien A, B und E zeigen deutliche Einfärbewirkung bei kleinen Drehzahlen, alle anderen Serien unterscheiden sich bei allen Drehzahlen hingegen kaum

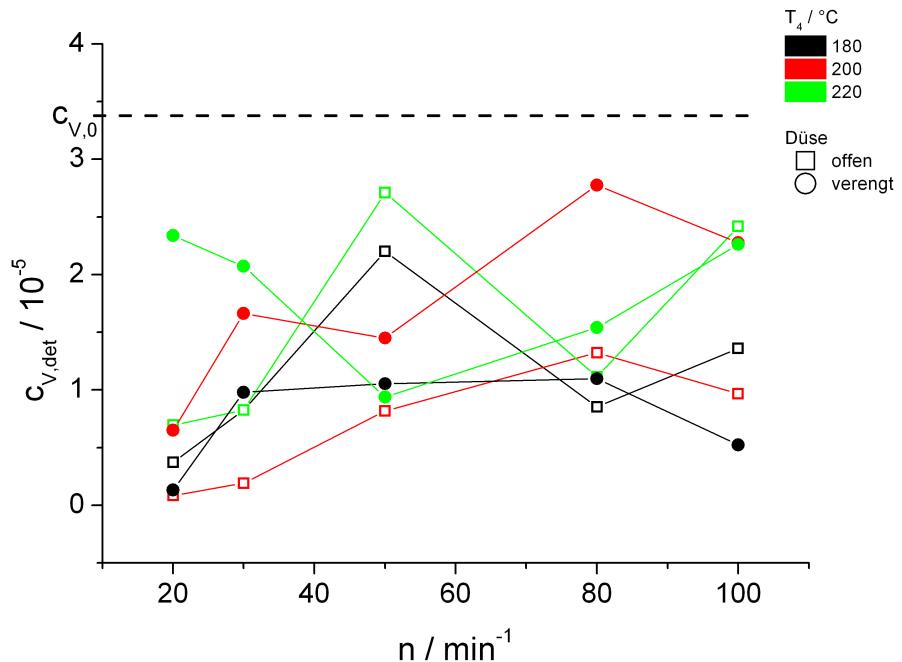


Abb. 4.33. Agglomerat-Volumenkonzentrationen aller Serien. Die Agglomerat-Packungsdichte f wurde so gewählt, dass alle Kurven deutlich unter der eingewogenen MWNT-Volumenkonzentration $c_{V,0}$ liegen. Mit Ausnahme von Serie F ($T_4 = 220^\circ\text{C}$, Düse verengt) ergibt sich ein Trend, dass niedrigere Drehzahlen zu kleineren Agglomeraten führen. Der Einfluss von Düsentemperatur und -verengung ist jedoch sehr differenziert.

vom Einfärbe-Grauwert 20. Wie bereits diskutiert, lässt sich aus der Einfärbewirkung aber nur indirekt auf die Dispergierwirkung des Prozesses schließen, da Blasen und ggf. sehr starke Zerkleinerung der Agglomerate zu einer deutlich transparenterem Matrix führen können, als man aufgrund des Dispergiergrades erwartet hätte.

4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick

Mittels Durchlichtfotografie und Bildanalyse konnten sowohl die (minimale) Volumenkonzentration der detektierten Agglomerate, als auch die Einfärbewirkung der feindispersierten MWNT relativ zum Hintergrund unter Berücksichtigung der Lichtabsorption durch das reine PMMA ermittelt werden. Es wurde herausgearbeitet, dass

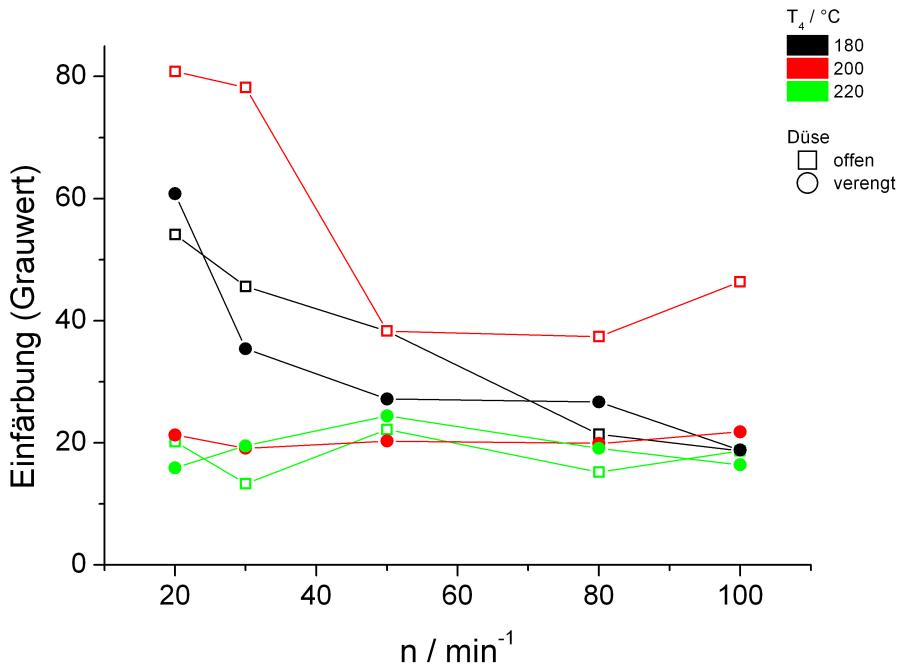


Abb. 4.34. Einfärbewirkung aller Serien. Düsentemperaturen von $T_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$ führen bei kleinen Drehzahlen generell zu starken Einfärbungen, ebenso wie $T_4 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ bei verengtem Düsenkanal. Alle anderen Parametersätze liefern Grauwertänderungen von etwa 20.

die gewählte Kombination aus Volumenkonzentration und Einfärbewirkung zwar hilfreich ist, aber nicht ausreicht um die verschiedenen Einflüsse der Prozessierung und der Methodik isolieren und zuordnen zu können.

Aufgrund dieser Daten konnte jedoch eine Maximalwertabschätzung der Agglomeratpackungsdichte für das System MWNT-PMMA vorgenommen werden. Der gefundene Wert liegt jedoch eine Größenordnung unter den in der Literatur für andere Materialkombinationen und Dispergiermethoden verwendeten Werten. Die Übertragbarkeit der Agglomeratpackungsdichte auf unbekannte Material- und Dispergiersysteme muss also bezweifelt werden.

Allerdings ist die hier verwendete Methodik zur Bestimmung der Agglomeratpackungsdichte abhängig von der Gültigkeit der in Kap. 3.2.5 getroffenen Annahmen, insbesondere von der Arbeitshypothese, dass nicht detektierte Partikelanteile im Wesentlichen zur Einfärbung des Matrixmaterials beitragen. Die Diskussionen der einzelnen Serien stützen dies zwar größtenteils, aber es wurden auch Hinweise gefunden, dass dies nicht immer gilt. Weitere Experimente mit höherer optischer Auflö-

4. Ergebnisse

sung (z.B. optische Nahfeldmikroskopie) sollten hier Klarheit bringen können. Sehr hilfreich wäre auch die Nutzung einer komplementären Detektionsmethode wie z.B. der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), da so methodische Einschränkungen und mögliche, bisher unberücksichtigte systematische Fehler der optischen Untersuchung aufgedeckt und vermieden werden könnten.

Die Analyse der einzelnen Versuchsserien hat weiterhin gezeigt, dass der variierte experimentell zugängliche Parametersatz aus Düsentemperatur, Düsenverengung und Schneckendrehzahl nicht ausreicht, um die Dispergierprozesse eindeutig zu charakterisieren. Als weiterer Parameter, der jedoch nur indirekt beeinflusst werden kann, sollte zuvorderst der Druck am Werkzeug wegen seiner großen Bedeutung für die Strömungsvorgänge innerhalb des Extruders berücksichtigt werden.

Zudem wurden insbesondere in den Serien B und D Hinweise gefunden, welche die Bedeutung einer sauberen Trennung zwischen Scherrate und Verweilzeit (beide stark beeinflusst von der Drehzahl) nahelegen. Dies ist experimentell in einem Extruder jedoch nahezu unmöglich, so dass für eine valide Charakterisierung dieses Compoundingprozesses auf Simulationen zurückgegriffen werden sollte, welche die Berechnung der Trajektorien von Agglomeraten vorgegebener Startposition, sowie der währenddessen auf sie wirkenden Scher- und evtl. auch Dehnfelder erlauben. Parallel sollte die Dispergierwirkung von Scher- und Dehnfeldern unabhängig voneinander untersucht werden (z.B. mit unabhängig drehenden Kalandern, oder eine Variation der Schneckenlänge), um die letztlich resultierende Dispergierwirkung einer solchen Trajektorie auf das vorgegebene Agglomerat experimentell bestimmen zu können. Extrusionsversuche mit wohldefinierten Anfangsverteilungen der Nanopartikel, sowie bekannten Scher- und Dehnfeldern könnten dann das gefundene Modell verifizieren.

Die Serien A und D lassen den Schluss zu, dass der gewählte Prozess zu einer Ultrafeindispergierung der MWNT in PMMA-Matrix mit einhergehender verbesserter Transparenz des Kompositos geführt hat, welches einen großen Fortschritt zu den in Kap. 1 genannten Zielen darstellt. Dies bedarf aber einer Verifizierung durch ergänzende Methoden, die insbesondere zwischen Desagglomeration und Verkürzung der MWNTs unterscheiden können. Zusätzliche Vermessungen der makroskopischen Eigenschaften des Nanokompositos (el. Leitfähigkeit, Transparenz, mech. Eigenschaften, etc.) sollten hier einen tieferen Einblick in zugrundeliegende Prozess-Struktur-Eigenschaftskorrelationen ermöglichen.

Eine solche ergänzende Methode könnte z.B. das Anfertigen von Dünnschnittserien (vgl. Buschhorn u. a. (2011)) und deren Charakterisierung z.B. mittels eines hochauflösenden TEM sein, um daraus tomografische Aufnahmen der dreidimensionalen Struktur der MWNT innerhalb der PMMA-Matrix zu erstellen (vgl. die Arbeiten am Institut für Textiltechnik, Aachen). Dadurch könnte das Problem der Schärfentiefe gelöst werden, und zudem eine direkte Beobachtung der zugrundeliegenden 3D-Strukturen und Netzwerke der MWNT in der Kunststoffmatrix ermöglichen.

Mit experimentell geringerem Aufwand bei nicht minder interessantem Erkenntnispotential ist auch die in-situ Untersuchung der MWNT mittels statischer Lichtstreuung verbunden, wie sie in Kap. 4.2 ausführlich für eine wässrige Suspension diskutiert wird. Erste Hinweise auf die dabei zu beachtenden Herausforderungen sind im folgenden Kapitel 4.4 dargestellt.

4.4. Anwendung der Statischen Lichtstreuung auf Nanokomposite

Wie in Kap. 1 beschrieben ist das Hauptziel dieser Arbeit die Erforschung von Prozess-Strukturkorrelationen bei Nanokompositen. So sind in Kap. 4.2 einige Korrelationen zwischen der Ultraschalldispersierung und den resultierenden MWNT-Strukturen in wässriger Suspension aufgedeckt worden. In Kap. 4.3 sind einige Korrelationen zwischen der Extrusion auf einer Einschneckenmaschine und dem Dispergierzustand der MWNT in der PMMA-Matrix gefunden worden.

Letzteres basiert jedoch auf der Bildanalyse von Durchlichtfotografien, und ist somit methodisch begrenzt auf sehr große Agglomerate (kugeläquivalenter Projektionsdurchmesser $\geq 7 \mu\text{m}$, vgl. Kap. 3.2.5). Der Anteil kleinerer Partikel konnte hingegen nur indirekt mittels einer Farbanalyse eingegrenzt werden.

Dieses Kapitel beleuchtet daher die Möglichkeit, mithilfe der statischen Lichtstreuung die in Kap. 4.2 herausgearbeiteten strukturcharakterisierenden Größen auch für MWNT innerhalb einer optisch transparenten Kunststoffmatrix (hier: PMMA) zu bestimmen. Die Herstellung der zugrundeliegenden Kunststoff-Leerproben und Nanokomposite ist in Kap. 3.1.2 beschrieben, die Vermessung mittels Goniometer in Kap. 3.2.2.

Aus dem in Abb. 3.8 gezeigten Versuchsplan wurde aus der Reihe E eine Probe des Versuchs $n = 20 \text{ min}^{-1}$ ausgewählt. Diese Prozessbedingungen hatten zu einer homogenen Dispersierung und minimalem Verbleib größerer Agglomerate geführt (vgl. Kap. 3.2.5), welche das Lichtstreuignal der feindispersierten MWNT stark überlagert hätten (vgl. Kap. 3.1.1).

Die Vermessung in temperiertem Toluol zeigte jedoch, dass die aufgenommenen Werte zeitlich nicht stabil sind. Daher wurden Wiederholungsmessungen mit verkürzten Messdauern durchgeführt, um diese zeitlichen Änderungen einzuschätzen. Die Ergebnisse sind analog zum *Zimm-Plot* in Abb. 4.35 dargestellt. Da die Konzentration der MWNT in der PMMA-Matrix mit der Einwaage von $0,05 \text{ kg/m}^3$ nur grob abgeschätzt werden kann, ist die Abzisse in Abb. 4.35 abweichend vom *Zimm-Plot* nicht auf die Partikelkonzentration normiert.

4. Ergebnisse

Es wird ersichtlich, dass sich bereits nach wenigen Minuten der Lagerung im Toluol-Bad starke Ausschläge ausbilden, die stark verminderten Streuintensitäten unter diesem Winkel entsprechen. Diese Ausschläge scheinen zudem mit der Zeit wieder zu verschwinden, und an anderer Position neu zu bilden. Um dies zu überprüfen, wurde die Probe bei der letzten Wiederholungsmessung um ca. 20° gedreht. Das resultierende Streumuster entspricht nicht dem Muster, welches man bei Verschiebung des vorangegangenen Musters um 20° erwarten würde.

Diese Ausschläge können nicht auf einer tatsächlichen Änderung der MWNT-Strukturen innerhalb der erstarnten Kunststoffmatrix basieren. Zudem sind derart starke, singuläre Ausschläge atypisch für die Streukurve eines polydispersen Systems. Wahrscheinlicher ist, dass hier Oberflächeneffekte dominieren, die trotz der thermischen Anpassung des Toluol-Brechungsindexes an das Matrixmaterial einen signifikanten Effekt aufweisen.

Ausgelöst werden könnten solche Oberflächeneffekte durch die langsame Quellung und Auflösung des oberflächennahen PMMA unter Einwirkung des Toluols. Dieses ist zwar kein so gutes Lösemittel für PMMA wie z.B. DMF, führt jedoch nach mehreren Stunden Einwirkzeit zu einem sichtbaren Anlösen des PMMA-Strangs.

Um diese Oberflächeneffekte vom tatsächlichen Streulichtsignal der MWNT innerhalb der Matrix unterscheiden zu können, wurde daher eine ausführliche Wiederholungsmessung der statischen Lichtstreuung an einem reinen PMMA-Strang durchgeführt (Abb. 4.36). Auch hier zeigen sich starke, singuläre Ausschläge mit ähnlicher Amplitude wie beim Komposit-Strang (Abb. 4.35). Die Streukurve der um -30° gedrehten dritten Wiederholungsmessung scheint die Streukurve der zweiten Wiederholungsmessung zu reproduzieren, wenn man diese um -30° verschieben würde. Zudem zeichnet sich ein Trend ab, dass sich die Amplitude der Ausschläge (Intensitätseinbrüche) mit der Zeit abzuschwächen scheint.

Sollte das Toluol tatsächlich innerhalb der gezeigten Zeiträume das äußere PMMA an- und evtl. herauslösen, so müßte dies bei Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung nachweisbar sein. Da das verwendete Goniometer neben der statischen Lichtstreuung parallel die dynamische Lichtstreuung misst¹⁴, können die Daten der in Abb. 4.36 gezeigten Messreihe direkt zur Auswertung der dynamischen Lichtstreuung verwendet werden. Eine Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden ist also unmittelbar gegeben, da sie auf identischen Messungen und damit Versuchsbedingungen basieren.

Bei der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung wird die Autokorrelation der Intensitäts-Zeit-Daten berechnet und gegen die Korrelationszeit τ aufgetragen, in Abb. 4.37 für $\theta = 20^\circ$ ($q \approx 5,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$). Die erste Versuchsreihe (oben) zeigt einen deutlichen Anstieg des Korrelationsniveaus mit der Versuchszeit. Dies ist gleichbedeu-

¹⁴Dazu bedarf es zusätzlich nur der Speicherung des Intensitäts-Zeit-Verlaufs einer jeden Teilmessung.

tend mit einer größer werdenden Anzahl sich dynamisch bewegender Streuer. Sollten sich diese Streuer (z.B. herausgelöstes PMMA) in Lösung befinden, so würde ein Austausch des Toluols gegen frisches, unkontaminiertes Toluol zu einem deutlich verringerten Korrelationsniveau führen.

Daher wurde nach ca. 230 min Aufenthaltszeit im Toluolbad der PMMA-Strang aus diesem entnommen und in staubarmer Atmosphäre (Produktschutzwerkbank, vgl. Kap. 3.1.1) für einige Stunden gelagert. Anschließend wurde der Strang in einer neuen Messküvette mit frischem, unkontaminiertem Toluol erneut vermessen. Abb. 4.37 (unten) zeigt, dass das Korrelationsniveau hierdurch deutlich abgesunken ist, und auch nach weiteren 81 min im Toluol nicht mehr signifikant ansteigt.

Das aus dem Strang herausgelöste PMMA konnte also zusammen mit dem alten Toluol entfernt werden. Nach der Lagerung konnte das frische Toluol kein vergleichbares Korrelationsniveau wie bei der ersten Versuchsreihe mit diesem Strang aufbauen. Dies deutet ebenfalls auf eine Veränderung der Strangoberfläche hin, die anscheinend nach der Lagerung und erneutem Kontakt mit Toluol wesentlich weniger von diesem angegriffen wird.

Die nach 115 min erneutem Kontakts des Strangs mit Toluol aufgenommene Streulichtkurve (Abb. 4.36) deutet darauf hin, dass die Veränderung der Strangoberfläche nach dieser Zeit deutlich an Geschwindigkeit verloren hat. Die trotzdem weiterhin vorhandenen abrupten und sprunghaften Intensitätswechsel zwischen benachbarten Winkeln zeigen jedoch, dass dieser Prozess nicht zu einer optisch weitgehend inaktiven Oberfläche geführt hat, durch die hindurch die MWNT im Inneren des Strangs beobachtet werden könnten.

Eine direkte Vermessung der Prozess-Strukturkorrelationen mit den in Kap. 4.2 aufgezeigten Methoden ist daher nicht möglich, ohne eine bessere Kontrolle über die Strangoberfläche und ihre Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium zu erzielen. Dieses Medium sollte wie das Toluol zwar einen möglichst ähnlichen Brechungsindex wie das PMMA aufweisen, die Oberfläche aber auch nach längerer Einwirkzeit unverändert lassen.

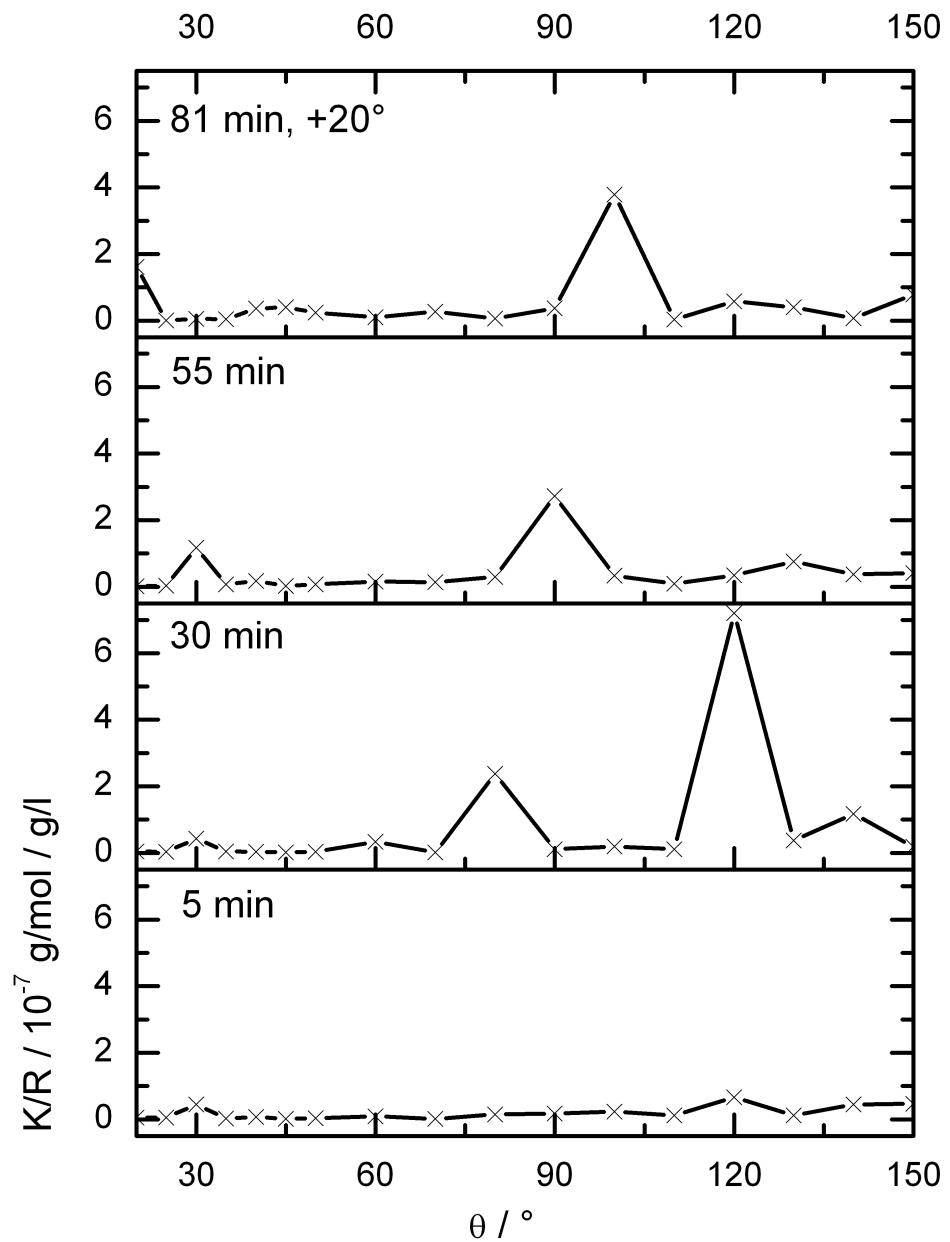


Abb. 4.35. Zeitliche Veränderung der Streukurve des MWNT-PMMA-Nanokomposit E-20 (vgl. Abb. 3.8). Bereits nach wenigen Minuten zeigen sich starke, nur zeitweilig existente Ausschläge. Die Vermessung der um 20° gedrehte Probe reproduziert die vorangegangene Streukurve nicht.

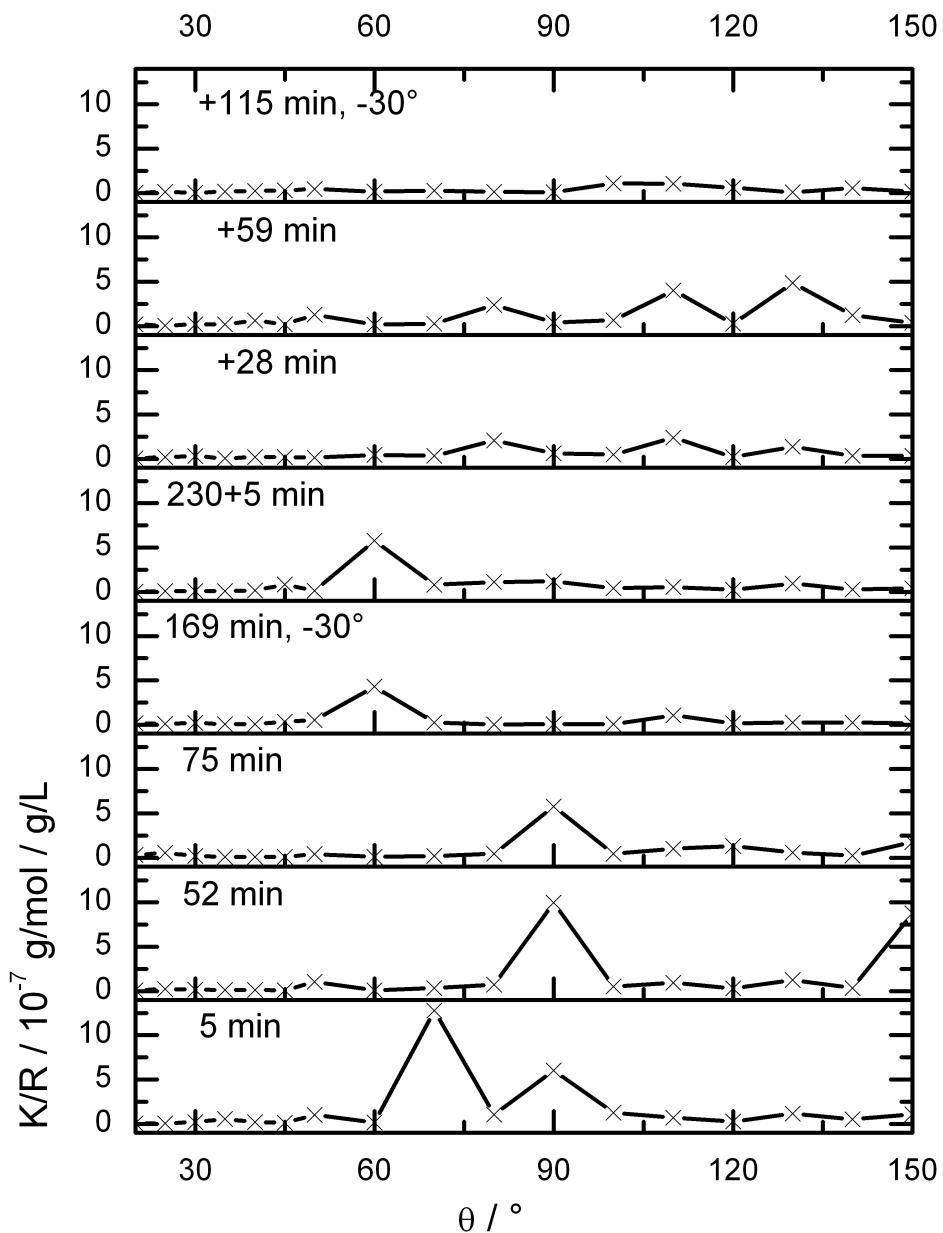


Abb. 4.36. Zeitliche Veränderung der Streukurve eines reinen PMMA-Strangs ohne MWNT-Beimischung. Die zeitlich wechselnden Ausschläge schwächen sich mit der Zeit ab. Die Drehung um -30° scheint die vorangegangene Kurve entsprechend zu reproduzieren. Nach 230 min wurde die Probe entnommen, einige Stunden in staubfreier Atmosphäre gelagert und in frischem Toluol erneut vermessen.

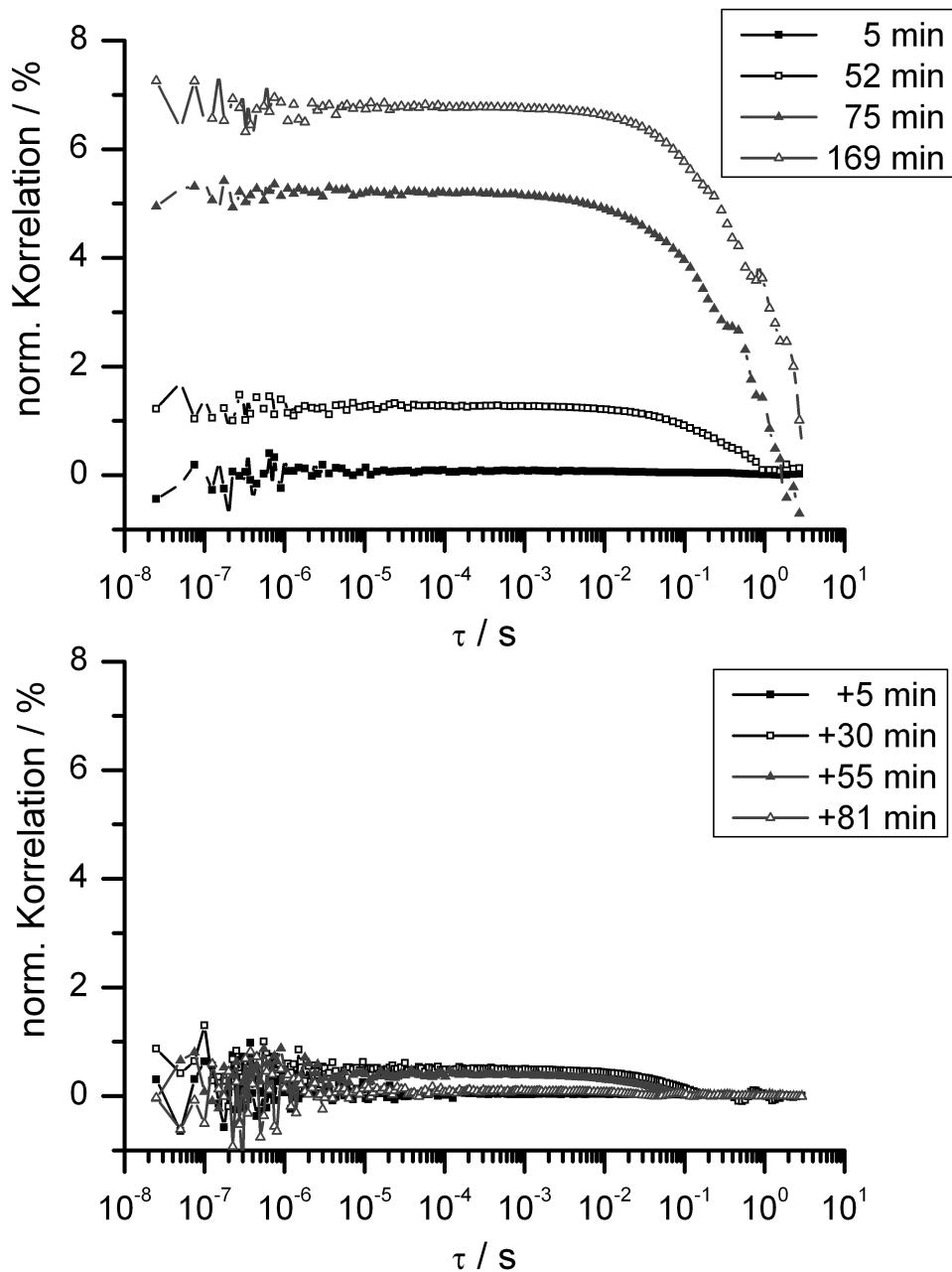


Abb. 4.37. Korrelationskurven des reinen PMMA-Stranges anhand der Daten aus Abb. 4.36 ($\theta = 20^\circ$). Bei der ersten Wiederholungsreihe (oben) baut sich das Korrelationssignal mit der Zeit deutlich auf. Die zweite Reihe (unten) nach Austausch des Toluols bleibt hingegen auf niedrigem Niveau.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Methode der Statischen Lichtstreuung konnte erfolgreich modifiziert und mit handelsüblichen Messgeräten auf dispergierte MWNT angewandt werden. Eine Schlüsselrolle spielte dabei die Messbereichskombination zweier unterschiedlicher Messsysteme mithilfe eines für diese Anwendung konzipierten partikelbasierten Inter-Geräte-Standards. Die Grenzen und Möglichkeiten der statischen Lichtstreuung bei Anwendung auf MWNT konnten aufgezeigt und diskutiert werden.

Mithilfe der statischen Lichtstreuung war es möglich, ensemblemittlere Werte der strukturcharakterisierenden Größen Molare Masse, Gyrationradius, Lineare Massendichte und potenziell auch Konturlänge und Zweiter Virialkoeffizient zu bestimmen. Aufgrund in der Probe verbleibender Verunreinigungen waren dabei insbesondere die aus dem Kleinwinkelbereich bestimmten Größen Molare Masse und Gyrationradius mit Unsicherheiten behaftet, welche ausführlich diskutiert und eingegrenzt wurden. Dazu wurde auch auf Daten aus dem Bereich großer Streuwinkel, sowie auf Simulationen von Formfaktoren zurückgegriffen, mit denen Abschätzungen über die Auswirkung dieser Verunreinigungen möglich waren.

Die Kombination dieser Größen ergab ein differenziertes Bild einiger Prozess-Struktur-Korrelationen der Ultraschalldispersierung. So wurde insbesondere gefunden, dass die ermittelten gewichtsmittleren Linearen Massendichten bei allen Ultraschallbedingungen vereinzelten oder wenigen aneinander liegenden MWNT entsprechen, basierend auf der Abschätzung in Kap. 2.1.

Auch der gefundene Trend zunehmender Linearer Massendichte und Molarer Masse mit zunehmender Schallfeldstärke zeigt, dass hier andere als die erwarteten Effekte dominieren. Eine nähere Untersuchung zu diesem Thema verspricht deutlich erweiterte Erkenntnisse zur Ultraschalldispersierung zu liefern.

Das klare Identifizieren solcher Korrelationen wurde zusätzlich erschwert durch die temporale wie spatiale hochgradige Inhomogenität der verwendeten Ultraschallfelder. In zukünftigen Versuchen sollte daher der Komplexitätsgrad der zugrundeliegenden Ultraschallfelder reduziert werden, um eine bessere Trennung der verschiedenen Wirkmechanismen zu gewährleisten.

Die Eignung der Einschneckenextrusion als effektive Methode zur Dispersierung und Homogenisierung von MWNT in PMMA wurde nachgewiesen. Aufgrund von noch unaufgeklärten Oberflächeneffekten der Kompositstränge im brechungsindexan-

5. Zusammenfassung und Ausblick

gepaßten Thermofluid Toluol war es jedoch nicht möglich, die Methode der statischen Lichtstreuung direkt auf die im transparenten Kunststoff dispergierten MWNT anzuwenden, und eine ähnlich differenzierte Analyse durchzuführen. Ersatzweise wurde daher die Methode der Durchlichtfotografie mit anschließender Bildanalyse auf die unter variierten Prozessbedingungen extrudierten Nanokompositstränge angewandt. Trotz ihrer methodischen Mängel konnte diese erfolgreich verwendet werden, um die Dispergierwirkung des variierten Extrusionsprozesses zu charakterisieren und einige Prozess-Struktur-Korrelationen des Extrusionsprozesses herauszuarbeiten. Weiterführende Konzepte zur Verbesserung der Methodik, sowie zur direkten Anwendung der statischen Lichtstreuung auf Nanokomposite konnten abgeleitet werden. Auch hier erwies sich jedoch die Komplexität des Dispergierprozesses - insbesondere die Kopplung von Scherrate und Verweilzeit durch die Schneckendrehzahl - als nachteilig bei der Analyse eindeutiger Wirkzusammenhänge. Die unabhängige Variation von Scherrate und Verweilzeit z.B. mittels einer Kalandermaschine sollte hier die Erkenntnisqualität verbessern helfen. Weitere Erkenntniszugewinnse sind bei der Absicherung der getroffenen Interpretationen durch gezielten Einsatz komplementärer Analysemethoden, wie z.B. Elektronenmikroskopie, zu erwarten.

In dieser Arbeit konnten einige interessante Prozess-Strukturkorrelationen zweier sehr unterschiedlicher Dispergierprozesse untersucht, sowie viele wichtige Fundamente bei der Erforschung der Grundlagen der Nanokompositdispergierung gelegt werden. Auf dieser Grundlage sollten zukünftige Arbeiten in der Lage sein, viele gut gesicherte Prozess-Struktur-Eigenschaftskorrelationen von Materialkombinationen mit hohem Anwendungspotenzial zu erforschen, um so dem Ziel markttauglicher Anwendungen neuartiger Materialien wie optisch transparenter, el. leitfähiger Nanokomposite deutlich näher zu kommen.

Literaturverzeichnis

- [Akiyoshi u. a. 1993] AKIYOSHI, K. ; DEGUCHI, S. ; MORIGUCHI, N. ; YAMAGUCHI, S. ; SUNAMOTO, J.: Self-Aggregates of Hydrophobized Polysaccharides in Water - Formation and Characteristics of Nanoparticles. In: *Macromolecules* 26 (1993), Nr. 12, S. 3062–3068
- [Alivisatos 1996] ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. In: *Science* 271 (1996), Nr. 5251, S. 933–937
- [Anantram u. a. 2001] ANANTRAM, M. ; DELZEIT, Lance ; CASSELL, Alan ; HAN, Jie ; MEYYAPPAN, M.: Nanotubes in nanoelectronics: transport, growth and modeling. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 11 (2001), Nr. 2-3, S. 118–125
- [Ash u. a. 2004] ASH, B. J. ; SIEGEL, R. W. ; SCHADLER, L. S.: Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites. In: *Macromolecules* 37 (2004), Nr. 4, S. 1358–1369
- [Awasthi u. a. 2005] AWASTHI, K. ; SRIVASTAVA, A. ; SRIVASTAVA, O. N.: Synthesis of carbon nanotubes. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005), Nr. 10, S. 1616–1636
- [Balasubramanian u. Burghard 2005] BALASUBRAMANIAN, Kannan ; BURGHARD, Marko: Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. In: *Small* 1 (2005), Nr. 2, S. 180–192
- [Baldyga u. a. 2008] BALDYGA, Jerzy ; MAKOWSKI, Lukasz ; ORCIUCH, Wojciech ; SAUTER, Caroline ; SCHUCHMANN, Heike P.: Deagglomeration processes in high-shear devices. In: *Chemical Engineering Research and Design* 86 (2008), Nr. 12, S. 1369–1381
- [Barlow 2004] BARLOW, Roger: *Asymmetric Errors*. 01/2004 2004
- [Bashyam u. Zelenay 2006] BASHYAM, R. ; ZELENAY, P.: A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. In: *Nature* 443 (2006), Nr. 7107, S. 63–66

- [Baskaran u. a. 2005] BASKARAN, D. ; MAYS, J. W. ; BRATCHER, M. S.: Noncovalent and Nonspecific Molecular Interactions of Polymers with Multiwalled Carbon Nanotubes. In: *Chemistry of Materials* 17 (2005), Nr. 13, S. 3389–3397
- [Baur u. Schmachtenberg 2007] BAUR, E. ; SCHMACHTENBERG, E.: *Saechting Kunststoff-Taschenbuch*. 30. Hanser Fachbuchverlag, 2007
- [Berry 1966] BERRY, G.: Thermodynamic and Conformational Properties of Polystyrene. I. Light?Scattering Studies on Dilute Solutions of Linear Polystyrenes. In: *J. Chem. Phys.* 44 (1966), Nr. 12, S. 4550
- [Bethune u. a. 1993] BETHUNE, D. S. ; KLANG, C. H. ; VRIES, M. S. ; GORMAN, G. ; SAVOY, R. ; VAZQUEZ, J. ; BEYERS, R.: Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. In: *Nature* 363 (1993), Nr. 6430, S. 605–607
- [Biercuk u. a. 2002] BIERCUK, M. J. ; LLAGUNO, M. C. ; RADOSAVLJEVIC, M. ; HYUN, J. K. ; JOHNSON, A. T. ; FISCHER, J. E.: Carbon nanotube composites for thermal management. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 15, S. 2767–2769
- [Blond u. a. 2006] BLOND, D. ; BARRON, V. ; RUETHER, M. ; RYAN, K. P. ; NICOLOSI, V. ; BLAU, W. J. ; COLEMAN, J. N.: Enhancement of Modulus, Strength, and Toughness in Poly(methyl methacrylate)-Based Composites by the Incorporation of Poly(methyl methacrylate)-Functionalized Nanotubes. In: *Advanced Functional Materials* 16 (2006), Nr. 12, S. 1608–1614
- [Branca u. a. 2005] BRANCA, C. ; MAGAZU, V. ; MANGIONE, A.: Determination of MWNTs length-to-diameter ratio by static and dynamic light scattering. In: *Diamond and Related Materials* 14 (2005), Nr. 3-7, S. 846–849
- [Bronstein u. a. 2001] BRONSTEIN, Ilja N. ; SEMENDJAJEW, K. A. ; MUSIOL, Gerhard ; MUEHLIG, Heiner: *Taschenbuch der Mathematik*. Thun und Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 2001
- [Brown u. a. 1991] BROWN, W. ; SCHILLEN, K. ; ALMGREN, M. ; HVIDT, S. ; BAHADUR, P.: Micelle and Gel Formation in a Poly(Ethylene Oxide) Poly(Propylene Oxide) Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymer in Water Solution - Dynamic and Static Light-Scattering and Oscillatory Shear Measurements. In: *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), Nr. 4, S. 1850–1858
- [Bryning u. a. 2005] BRYNING, M. B. ; ISLAM, M. F. ; KIKKAWA, J. M. ; YODH, A. G.: Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon

Nanotube-Epoxy Composites. In: *Advanced Materials* 17 (2005), Nr. 9, S. 1186–1191

[Buehler u. a. 2006] BUEHLER, Markus J. ; KONG, Yong ; GAO, Huajian ; HUANG, Yonggang: Self-Folding and Unfolding of Carbon Nanotubes. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 128 (2006), Nr. 1, S. 3–10

[Burchard 1983] BURCHARD, W.: Static and Dynamic Light-Scattering from Branched Polymers and Bio-Polymers. In: *Advances in Polymer Science* 48 (1983), S. 1–124

[Buschhorn u. a. 2011] BUSCHHORN, Samuel T. ; WICHMANN, Malte H. G. ; SUMFLETH, Jan ; SCHULTE, Karl ; PEGEL, Sven ; KASALIWAL, Gaurav R. ; VILLMOW, Tobias ; KRAUSE, Beate ; GÖLDEL, Andreas ; PÖTSCHKE, Petra: Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in Polymer-Nanokompositen Characterization of the State of Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 6, S. 767–781

[Casassa 1955] CASASSA, Edward F.: Light Scattering from Very Long Rod-Like Particles and an Application to Polymerized Fibrinogen. In: *Journal of Chemical Physics* 23 (1955), Nr. 3, S. 596–597

[Celzard u. a. 1996] CELZARD, A. ; MCRAE, E. ; DELEUZE, C. ; DUFORT, M. ; FURDIN, G. ; MARECHE, J. F.: Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. In: *Physical Review B* 53 (1996), Nr. 10, S. 6209–6214

[Chen u. a. 2002] CHEN, Jian ; LIU, Haiying ; WEIMER, Wayne A. ; HALLS, Mathew D. ; WALDECK, David H. ; WALKER, Gilbert C.: Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 31, S. 9034–9035

[Cheng u. a. 2010] CHENG, Qiaohuan ; DEBNATH, Sourabhi ; GREGAN, Elizabeth ; BYRNE, Hugh J.: Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 19, S. 8821–8827

[Chico u. a. 1996] CHICO, L. ; CRESPI, Vincent H. ; BENEDICT, Lorin X. ; LOUIE, Steven G. ; COHEN, Marvin L.: Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), Nr. 6, S. 971–974

- [Coleman u. a. 2006] COLEMAN, J. N. ; KHAN, U. ; BLAU, W. J. ; GUN'KO, Y. K.: Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. In: *Carbon* 44 (2006), Nr. 9, S. 1624–1652
- [Collins u. a. 2001] COLLINS, Philip G. ; HERSAM, M. ; ARNOLD, M. ; MARTEL, R. ; AVOURIS, Ph: Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 14, S. 3128–3131
- [Cooper u. a. 2002] COOPER, Carole A. ; RAVICH, Diana ; LIPS, David ; MAYER, Joerg ; WAGNER, H. D.: Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix. In: *Composites Science and Technology* 62 (2002), Nr. 7-8, S. 1105–1112
- [Croce u. a. 1998] CROCE, F. ; APPETECCHI, G. B. ; PERSI, L. ; SCROSATI, B.: Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. In: *Nature* 394 (1998), Nr. 6692, S. 456–458
- [Czyz u. a. 2002] CZYZ, H. ; GUDRA, T. ; OPIELINSKI, K. J.: Investigation and visualisation of ultrasonic agglomeration of gas bubbles in liquid. In: *Acta Acustica United with Acustica* 88 (2002), Nr. 5, S. 682–686
- [Dai u. a. 1996] DAI, Hongjie ; WONG, Eric W. ; LIEBER, Charles M.: Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. In: *Science* 272 (1996), Nr. 5261, S. 523–526
- [Debye 1944] DEBYE, P.: Light Scattering in Solutions. In: *Journal of Applied Physics* 15 (1944), Nr. 4, S. 338–342
- [Denkinger u. Burchard 1991] DENKINGER, Peter ; BURCHARD, Walther: Determination of chain stiffness and polydispersity from static light-scattering. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 29 (1991), Nr. 5, S. 589–600
- [Dettlaff-Weghowska u. a. 2006] DETTLAFF-WEGHKOWSKA, U. ; KAEMPGEN, M. ; HORNBOSTEL, B. ; SKAKALOVA, V. ; WANG, J. P. ; LIANG, J. D. ; ROTH, S.: Conducting and transparent SWNT/polymer composites. In: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 243 (2006), Nr. 13, S. 3440–3444
- [Dove 2011] DOVE, Martin; *Reverse Monte Carlo Homepage*. ISIS Facility, 2011
- [Dreiss 2007] DREISS, C. A.: Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. In: *Soft Matter* 3 (2007), Nr. 8, S. 956–970

- [Du u. a. 2004] DU, F. ; SCOGNA, R. C. ; ZHOU, W. ; BRAND, S. ; FISCHER, J. E. ; WINEY, K. I.: Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. In: *Macromolecules* 37 (2004), Nr. 24, S. 9048–9055
- [Dyke u. Tour 2004] DYKE, C. A. ; TOUR, J. M.: Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications. In: *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004), Nr. 51, S. 11151–11159
- [Ebbesen u. Takada 1995] EBBESEN, T. W. ; TAKADA, T.: Topological and Sp3 Defect Structures in Nanotubes. In: *Carbon* 33 (1995), Nr. 7, S. 973–978
- [Einstein 1910] EINSTEIN, A.: Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes. In: *Annalen der Physik* 338 (1910), Nr. 16, S. 1275–1298
- [Enomoto u. a. 1997] ENOMOTO, Naoya; ; MARUYAMA, Shingo; ; NAKAGAWA, Zenbe-e: Agglomeration of silica spheres under ultrasonication. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997), S. 1410–1415
- [Fiedler u. a. 2006] FIEDLER, Bodo ; GOJNY, Florian H. ; WICHMANN, Malte H. G. ; NOLTE, Mathias C. M. ; SCHULTE, Karl: Fundamental aspects of nano-reinforced composites. In: *Composites Science and Technology* 66 (2006), Nr. 16, S. 3115–3125
- [Fornes u. a. 2002] FORNES, T. D. ; YOON, P. J. ; HUNTER, D. L. ; KESKKULA, H. ; PAUL, D. R.: Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. In: *Polymer* 43 (2002), Nr. 22, S. 5915–5933
- [Frank u. a. 1998] FRANK, Stefan; ; PONCHARAL, Philippe; ; WANG, Z. L. ; DEHEER, Walt A.: Carbon nanotube quantum resistors. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5370, S. 1744
- [Gangopadhyay u. De 2000] GANGOPADHYAY, R. ; DE, A.: Conducting polymer nanocomposites: A brief overview. In: *Chemistry of Materials* 12 (2000), Nr. 3, S. 608–622
- [Gojny u. a. 2004] GOJNY, F. H. ; WICHMANN, M. H. G. ; KÖPKE, U. ; FIEDLER, B. ; SCHULTE, K.: Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), Nr. 15, S. 2363–2371
- [Gubbels u. a. 1994] GUBBELS, F. ; JEROME, R. ; TEYSSIE, P. ; VANLATHEM, E. ; DELTOUR, R. ; CALDERONE, A. ; PARENTE, V. ; BREDAS, J. L.: Selective

- Localization of Carbon-Black in Immiscible Polymer Blends - a Useful Tool to Design Electrical Conductive Composites. In: *Macromolecules* 27 (1994), Nr. 7, S. 1972–1974
- [Hantgan u. a. 1983] HANTGAN, R. ; McDONAGH, J. ; HERMANS, J.: Fibrin Assembly. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 408 (1983), Nr. JUN, S. 344–366
- [Harada u. Kataoka 1998] HARADA, Atsushi ; KATAOKA, Kazunori: Novel Polyion Complex Micelles Entrapping Enzyme Molecules in the Core: Preparation of Narrowly-Distributed Micelles from Lysozyme and Poly(ethylene glycol)-Poly(aspartic acid) Block Copolymer in Aqueous Medium. In: *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 2, S. 288–294
- [Hellerich u. a. 2004] HELLERICH, W. ; HARSCH, G. ; HAENLE, S.: *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*. 9. Hanser, 2004
- [Hennrich u. a. 2007] HENNRICH, F. ; KRUPKE, R. ; ARNOLD, K. ; ROJASSTUTZ, J. A. ; LEBEDKIN, S. ; KOCH, Th ; SCHIMMEL, Th ; KAPPES, M. M.: The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Journal of physical Chemistry B* 111 (2007), Nr. 8, S. 1932–1937
- [Hennrich u. a. 2008] HENNRICH, F. ; LEBEDKIN, S. ; KAPPES, M. M.: Improving separation techniques for single-walled carbon nanotubes: Towards monodisperse samples. In: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 245 (2008), Nr. 10, S. 1951–1953
- [Hermans u. Levinson 1951] HERMANS, J. J. ; LEVINSON, S.: Some Geometrical Factors in Light-Scattering Apparatus. In: *J. Opt. Soc. Am.* 41 (1951), Nr. 7, S. 460–464
- [Hickling u. Plesset 1964] HICKLING, Robert ; PLESSET, Milton S.: Collapse and Rebound of a Spherical Bubble in Water. In: *Physics of Fluids* 7 (1964), Nr. 1, S. 7–14
- [Hoffmann u. Koopmann 1996] HOFFMANN, Thomas L. ; KOOPMANN, Gary H.: Visualization of acoustic particle interaction and agglomeration: Theory and experiments. In: *The Journal of the Acoustical Society of America* 99 (1996), Nr. 4, S. 2130–2141
- [Holtzer 1955] HOLTZER, Alfred: Interpretation of the angular distribution of the light scattered by a polydisperse system of rods. In: *Journal of Polymer Science* 17 (1955), Nr. 85, S. 432–434

[Hone u. a. 1999] HONE, J. ; WHITNEY, M. ; PISKOTI, C. ; ZETTL, A.: Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 4, S. R2514–R2516

[Hsieh u. a. 2010] HSIEH, Yu-Fang ; HUANG, Bao-Yu ; LIU, Ching-Piao ; LIU, Chuen-Ying: NaDDBS as a dispersion agent for multiwalled carbon nanotubes in capillary EKC separation of nucleotides. In: *ELECTROPHORESIS* 31 (2010), Nr. 19, S. 3288–3295

[Iijima 1991] IIJIMA, S.: Helical Microtubules of Graphitic Carbon. In: *Nature* 354 (1991), Nr. 6348, S. 56–58

[Iijima u. Ichihashi 1993] IIJIMA, Sumio ; ICHIHASHI, Toshinari: Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. In: *Nature* 363 (1993), Nr. 6430, S. 603–605

[Ingles u. a. 2000] INGLES, Sergio E. ; KATZENSTEIN, Armin ; SCHLENKER, Wolfgang ; HUBER, Klaus: Time-Resolved Recording of Ionic Dyestuff Aggregation by Static Light Scattering. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 7, S. 3010–3018

[Islam u. a. 2003] ISLAM, M.F. ; ROJAS, E. ; BERGEY, D.M. ; JOHNSON, A.T. ; YODH, A.G.: High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 2, S. 269–273

[Jayaratne u. a. 2011] JAYARATNE, E. R. ; JOHNSON, G. R. ; MCGARRY, P. ; CHEUNG, H. C. ; MORAWSKA, L.: Characteristics of airborne ultrafine and coarse particles during the Australian dust storm of 23 September 2009. In: *Atmospheric Environment* 45 (2011), Nr. 24, S. 3996–4001

[Jenderka u. Koch 2005] JENDERKA, Klaus-Vitold ; KOCH, Christian: *Untersuchung der räumlichen Verteilung von Schallfeldparametern in Ultraschall-Reinigungsbädern unter dem Einfluss von Kavitation.* 14.-17. März 2005

[Jiang u. a. 2003] JIANG, Linqin ; GAO, Lian ; SUN, Jing: Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003), Nr. 1, S. 89–94

[Kasaliwal u. a. 2009] KASALIWAL, G. ; GOLDEL, A. ; POTSCHE, P.: Influence of Processing Conditions in Small-Scale Melt Mixing and Compression Molding on the Resistivity and Morphology of Polycarbonate-MWNT Composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 112 (2009), Nr. 6, S. 3494–3509

- [Katzenstein u. Huber 2002] KATZENSTEIN, Armin ; HUBER, Klaus: Model of Polydisperse Wormlike Stars and Its Application to Dyestuff Aggregates. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 18, S. 7049–7056
- [Kaye u. McDaniel 1974] KAYE, Wilbur ; McDANIEL, J. B.: Low-Angle Laser Light Scattering ? Rayleigh Factors and Depolarization Ratios. In: *Appl. Opt.* 13 (1974), Nr. 8, S. 1934–1937
- [Kerker 1969] KERKER, Milton: *The Scattering of Light*. New York : Academic Press, 1969 (Physical Chemistry - A Series of Monographs)
- [Kim u. a. 2001] KIM, P. ; SHI, L. ; MAJUMDAR, A. ; MC EUEN, P. L.: Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), Nr. 21, S. 215502
- [Kim u. a. 2005] KIM, Yoon J. ; SHIN, Taek S. ; CHOI, Hyung D. ; KWON, Jong H. ; CHUNG, Yeon-Choon ; YOON, Ho G.: Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. In: *Carbon* 43 (2005), Nr. 1, S. 23–30
- [Kovtyukhova u. a. 2003] KOVTYUKHOVA, Nina I. ; MALLOUK, Thomas E. ; PAN, Ling ; DICKEY, Elizabeth C.: Individual Single-Walled Nanotubes and Hydrogels Made by Oxidative Exfoliation of Carbon Nanotube Ropes. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 32, S. 9761–9769
- [Krause u. a. 2009a] KRAUSE, Beate ; PETZOLD, Gudrun ; PEGEL, Sven ; PÖTSCHKE, Petra: Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers. In: *Carbon* 47 (2009), Nr. 3, S. 602–612
- [Krause u. a. 2009b] KRAUSE, Beate ; PÖTSCHKE, Petra ; HÄUSSLER, Liane: Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. In: *Composites Science and Technology* 69 (2009), Nr. 10, S. 1505–1515
- [Kreyszig u. Kreyszig 2006] KREYSZIG, Erwin; ; KREYSZIG, Herbert;: *Advanced engineering mathematics*. Hoboken, NJ : Wiley, 2006
- [Le u. a. 2009] LE, H. H. ; KASALIWAL, G. ; ILISCH, S. ; RADUSCH, H. J.: Online Measured Electrical Conductance In-Process Characterization of the Dispersion Behavior of Carbon Nanotubes in Rubber Compounds. In: *Kgk-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 62 (2009), Nr. 6, S. 326–333

- [Lee u. a. 2007] LEE, H. S. ; YUN, C. H. ; KIM, H. M. ; LEE, C. J.: Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 51, S. 18882–18887
- [Lee u. a. 2009] LEE, Heon S. ; YUN, Chang H. ; KIM, Sun K. ; CHOI, Ji H. ; LEE, Cheol J. ; JIN, Hyoung-Joon ; LEE, Hyunjung ; PARK, Sang J. ; PARK, Min: Percolation of two-dimensional multiwall carbon nanotube networks. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 13, S. 134104–3
- [Lew u. a. 2009] LEW, C. Y. ; CLAES, M. ; LUIZI, F.: The Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of Polypropylene Nanocomposites Incorporating Multiwall Carbon Nanotube / Nanocyl S. A. 2009. – Forschungsbericht
- [de Lima u. Felisberti 2009] LIMA, Juliana A. ; FELISBERTI, Maria I.: Porous polymer structures obtained via the TIPS process from EVOH/PMMA/DMF solutions. In: *Journal of Membrane Science* 344 (2009), Nr. 1-2, S. 237–243
- [Lonergan u. a. 1996] LONERGAN, M. C. ; SEVERIN, E. J. ; DOLEMAN, B. J. ; BEABER, S. A. ; GRUBB, R. H. ; LEWIS, N. S.: Array-based vapor sensing using chemically sensitive, carbon black-polymer resistors. In: *Chemistry of Materials* 8 (1996), Nr. 9, S. 2298–2312
- [Louie u. a. 2001] LOUIE, Steven ; DRESSELHAUS, Mildred ; DRESSELHAUS, Gene ; AVOURIS, Phaedon: Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes. In: *Carbon Nanotubes* Bd. 80. Springer Berlin / Heidelberg, 2001, S. 113–145
- [Lu 1995] LU, Jian P.: Novel Magnetic Properties of Carbon Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 7, S. 1123–1126
- [Mamedov u. a. 2002] MAMEDOV, A. A. ; KOTOV, N. A. ; PRATO, M. ; GULDI, D. M. ; WICKSTED, J. P. ; HIRSCH, A.: Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. In: *Nature Materials* 1 (2002), Nr. 3, S. 190–194
- [Mandelbrot 1982] MANDELBROT, B. B.: *Fractal Geometry of Nature*. San Francisco : Freman, 1982
- [Martin u. a. 2004] MARTIN, C. A. ; SANDLER, J. K. W. ; SHAFFER, M. S. P. ; SCHWARZ, M. K. ; BAUHOFER, W. ; SCHULTE, K. ; WINDLE, A. H.: Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. In: *Composites Science and Technology* 64 (2004), Nr. 15, S. 2309–2316

- [McGreevy 2001] McGREEVY, R. L.: Reverse Monte Carlo modelling. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), Nr. 46, S. R877
- [Metropolis u. a. 1953] METROPOLIS, N. ; ROSENBLUTH, A. W. ; ROSENBLUTH, M. N. ; TELLER, A. H. ; TELLER, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 6, S. 1087–1092
- [Michaeli 2006] MICHAELI, W.: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. 5. Hanser Fachbuchverlag, 2006
- [Mie 1908] MIE, Gustav: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Annalen der Physik* 330 (1908), Nr. 3, S. 377–445
- [Moniruzzaman u. Winey 2006] MONIRUZZAMAN, M. ; WINEY, K. I.: Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. In: *Macromolecules* 39 (2006), Nr. 16, S. 5194–5205
- [Munson-McGee 1991] MUNSON-MCGEE, Stuart H.: Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. In: *Physical Review B* 43 (1991), Nr. 4, S. 3331
- [Nadler u. a. 2008] NADLER, Michael ; MAHRHOLZ, Thorsten ; RIEDEL, Ulrich ; SCHILDE, Carsten ; KWADE, Arno: Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge. In: *Carbon* 46 (2008), Nr. 11, S. 1384–1392
- [Nicolai u. a. 1994] NICOLAI, Taco ; DURAND, Dominique ; GIMEL, Jean-Christophe: Static structure factor of dilute solutions of polydisperse fractal aggregates. In: *Physical Review B* 50 (1994), Nr. 22, S. 16357
- [Nyquist 2002] NYQUIST, H.: Certain topics in telegraph transmission theory (Reprinted from Transactions of the A. I. E. E., February, pg 617-644, 1928). In: *Proceedings of the Ieee* 90 (2002), Nr. 2, S. 280–305
- [O'Connell u. a. 2002] O'CONNELL, Michael J. ; BACHILO, Sergei M. ; HUFFMAN, Chad B. ; MOORE, Valerie C. ; STRANO, Michael S. ; HAROZ, Erik H. ; RIALON, Kristy L. ; BOUL, Peter J. ; NOON, William H. ; KITTRELL, Carter ; MA, Jianpeng ; HAUGE, Robert H. ; WEISMAN, R. B. ; SMALLEY, Richard E.: Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Science* 297 (2002), Nr. 5581, S. 593–596

- [Paredes u. Burghard 2004] PAREDES, J.I. ; BURGHARD, M.: Dispersions of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of High Length. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 12, S. 5149–5152
- [Pauli 1925] PAULI, W.: Ueber den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 31 (1925), Nr. 1, S. 765–783
- [Pecora 1985] PECORA, R.: *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. Plenum Press, 1985
- [Pedersen u. Schurtenberger 1996] PEDERSEN, Jan S. ; SCHURTENBERGER, Peter: Scattering Functions of Semiflexible Polymers with and without Excluded Volume Effects. In: *Macromolecules* 29 (1996), Nr. 23, S. 7602–7612
- [Piner u. a. 1999] PINER, R. D. ; ZHU, J. ; XU, F. ; HONG, S. H. ; MIRKIN, C. A.: "Dip-pen"nanolithography. In: *Science* 283 (1999), Nr. 5402, S. 661–663
- [Poetschke u. a. 2002] POETSCHKE, P. ; FORNES, T. D. ; PAUL, D. R.: Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. In: *Polymer* 43 (2002), Nr. 11, S. 3247–3255
- [Qian u. a. 2000] QIAN, D. ; DICKEY, E. C. ; ANDREWS, R. ; RANTELL, T.: Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 20, S. 2868–2870
- [Ramesh u. a. 1997] RAMESH, S. ; KOLTYPIN, Y. ; GEDANKEN, A.: Ultrasound driven aggregation and surface silanol modification in amorphous silica microspheres. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997), Nr. 12, S. 3271–3277
- [Richard u. a. 2003] RICHARD, Cyrille ; BALAVOINE, Fabrice ; SCHULTZ, Patrick ; EBBESEN, Thomas W. ; MIOSKOWSKI, Charles: Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. In: *Science* 300 (2003), Nr. 5620, S. 775–778
- [Rubio u. a. 2004] RUBIO, Jose E. F. ; ARSUAGA, Jesus M. ; TARAVILLO, Mercedes ; BAONZA, Valentin G. ; CACERES, Mercedes: Refractive index of benzene and methyl derivatives: temperature and wavelength dependencies. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 28 (2004), Nr. 8, S. 887–891
- [Rul u. a. 2004] RUL, S. ; LEFEVRE-SCHLICK, F. ; CAPRIA, E. ; LAURENT, Ch ; PEIGNEY, A.: Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. In: *Acta Materialia* 52 (2004), Nr. 4, S. 1061–1067

- [Salvetat u. a. 1999] SALVETAT, J. P. ; BONARD, J. M. ; THOMSON, N. H. ; KULIK, A. J. ; FORRO, L. ; BENOIT, W. ; ZUPPIROLI, L.: Mechanical properties of carbon nanotubes. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 69 (1999), Nr. 3, S. 255–260
- [Sandler u. a. 2003] SANDLER, J. K. W. ; KIRK, J. E. ; KINLOCH, I. A. ; SHAFFER, M. S. P. ; WINDLE, A. H.: Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. In: *Polymer* 44 (2003), Nr. 19, S. 5893–5899
- [Riera-Franco de Sarabia u. a. 2003] SARABIA, E. Riera-Franco d. ; ELVIRA-SEGURA, L. ; GONZALEZ-GOMEZ, I. ; RODRIGUEZ-MAROTO, J. J. ; MUÑOZ-BUENO, R. ; DORRONSORO-AREAL, J. L.: Investigation of the influence of humidity on the ultrasonic agglomeration of submicron particles in diesel exhausts. In: *Ultrasonics* 41 (2003), Nr. 4, S. 277–281
- [Sayari u. Hamoudi 2001] SAYARI, A. ; HAMOUDI, S.: Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials. In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), Nr. 10, S. 3151–3168
- [Schweins u. Huber 2001] SCHWEINS, R. ; HUBER, K.: Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. In: *European Physical Journal E* 5 (2001), Nr. 1, S. 117–126
- [Seo u. Park 2004] SEO, Min-Kang ; PARK, Soo-Jin: Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. In: *Chemical Physics Letters* 395 (2004), Nr. 1-3, S. 44–48
- [Shaffer u. Windle 1999] SHAFFER, Milo S. P. ; WINDLE, Alan H.: Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 11, S. 937–941
- [Simien u. a. 2008] SIMIEN, Daneesh ; FAGAN, Jeffrey A. ; LUO, Wei ; DOUGLAS, Jack F. ; MIGLER, Kalman ; OBRZUT, Jan: Influence of Nanotube Length on the Optical and Conductivity Properties of Thin Single-Wall Carbon Nanotube Networks. In: *ACS Nano* 2 (2008), Nr. 9, S. 1879–1884
- [Sloan u. a. 2000] SLOAN, Jeremy ; DUNIN-BORKOWSKI, Rafal E. ; HUTCHISON, John L. ; COLEMAN, Karl S. ; CLIFFORD WILLIAMS, V. ; CLARIDGE, John B. ; YORK, Andrew P. E. ; XU, Cigang ; BAILEY, Sam R. ; BROWN, Gareth ; FRIEDRICH, Steffi ; GREEN, Malcolm L. H.: The size distribution, imaging and obstructing properties of C60 and higher fullerenes formed within arc-grown single walled carbon nanotubes. In: *Chemical Physics Letters* 316 (2000), Nr. 3-4, S. 191–198

- [v. Smoluchowski 1908] SMOLUCHOWSKI, M. v.: Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen. In: *Annalen der Physik* 330 (1908), Nr. 2, S. 205–226
- [Sorensen 2001] SORENSEN, C. M.: Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. In: *Aerosol Science and Technology* 35 (2001), Nr. 2, S. 648 – 687
- [Stauffer 1991] STAUFFER, D.: In: *Introduction to the percolation theory*. London : Francis and Taylor, 1991, S. 1–14, 73–86
- [Strano u. a. 2003] STRANO, Michael S. ; MOORE, Valerie C. ; MILLER, Michael K. ; ALLEN, Mathew J. ; HAROZ, Erik H. ; KITTRELL, Carter ; HAUGE, Robert H. ; SMALLEY, R. E.: The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (2003), S. 81–86
- [Sumita u. a. 1991] SUMITA, M. ; SAKATA, K. ; ASAI, S. ; MIYASAKA, K. ; NAKAGAWA, H.: Dispersion of Fillers and the Electrical-Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon-Black. In: *Polymer Bulletin* 25 (1991), Nr. 2, S. 265–271
- [Teixeira 1986] TEIXEIRA, J.;: Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates. In: STANLEY, H. E. (Hrsg.) ; OSTROWSKI, N. ; (Hrsg.): *On Growth and Form, Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics*. Dordrecht : Nijhoff, 1986, S. 145–165
- [Thostenson u. Chou 2002] THOSTENSON, Erik T. ; CHOU, Tsu-Wei: Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (2002), Nr. L77
- [Tishkova u. a. 2011] TISHKOVA, Victoria ; RAYNAL, Pierre-Ivan ; PUECH, Pascal ; LONJON, Antoine ; FOURNIER, Marion L. ; DEMONT, Philippe ; FLAHAUT, Emmanuel ; BACSA, Wolfgang: Electrical conductivity and Raman imaging of double wall carbon nanotubes in a polymer matrix. In: *Composites Science and Technology* 71 (2011), Nr. 10, S. 1326–1330
- [Tjong 2006] TJONG, S. C.: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 53 (2006), Nr. 3-4, S. 73–197
- [Treacy u. a. 1996] TREACY, M. M. J. ; EBBESEN, T. W. ; GIBSON, J. M.: Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. In: *Nature* 381 (1996), Nr. 6584, S. 678–680

- [Tuchu u. a. 2010] TUCHO, W. M. ; MAUROY, H. ; WALMSLEY, J. C. ; DELEDDA, S. ; HOLMESTAD, R. ; HAUBACK, B. C.: The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes. In: *Scripta Materialia* 63 (2010), Nr. 6, S. 637–640
- [Utsumi u. a. 2007] UTSUMI, Shigenori ; KANAMARU, Mamiko ; HONDA, Hiroaki ; KANO, Hirofumi ; TANAKA, Hideki ; OHKUBO, Takahiro ; SAKAI, Hideki ; ABE, Masahiko ; KANEKO, Katsumi: RBM band shift-evidenced dispersion mechanism of single-wall carbon nanotube bundles with NaDDBS. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007), Nr. 1, S. 276–284
- [Vacher u. a. 1988] VACHER, Rene ; WOIGNIER, Thierry ; PELOUS, Jacques ; COURTENS, Eric: Structure and self-similarity of silica aerogels. In: *Physical Review B* 37 (1988), Nr. 11, S. 6500
- [Vanblaaderen u. Vrij 1992] VANBLAADEREN, A. ; VRIJ, A.: Synthesis and Characterization of Colloidal Dispersions of Fluorescent, Monodisperse Silica Spheres. In: *Langmuir* 8 (1992), Nr. 12, S. 2921–2931
- [Villmow u. a. 2010] VILLMOW, Tobias ; KRETZSCHMAR, Bernd ; PÖTSCHKE, Petra: Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. In: *Composites Science and Technology* 70 (2010), Nr. 14, S. 2045–2055
- [Wagenknecht u. a. 2008] WAGENKNECHT, U. ; KRETZSCHMAR, B. ; PÖTSCHKE, P. ; COSTA, F. â. ; PEGEL, S. ; STÖCKELHUBER, K. â. ; HEINRICH, G.: Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 80 (2008), Nr. 11, S. 1683–1699
- [Wang u. Blau 2008] WANG, Jun ; BLAU, Werner J.: Solvent Effect on Optical Limiting Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 7, S. 2298–2303
- [Wang u. a. 2006] WANG, Shiren ; LIANG, Zhiyong ; WANG, Ben ; ZHANG, Chuck: Statistical characterization of single-wall carbon nanotube length distribution. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 3, S. 634–639
- [Wegner 1976] WEGNER, A.: Head to Tail Polymerization of Actin. In: *Journal of Molecular Biology* 108 (1976), Nr. 1, S. 139–150

- [Wu u. Zhou 1995] WU, C. ; ZHOU, S. Q.: Laser-Light Scattering Study of the Phase-Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) in Water .1. Single-Chain. In: *Macromolecules* 28 (1995), Nr. 24, S. 8381–8387
- [Yao u. a. 2001] YAO, Zhenhua ; ZHU, Chang-Chun ; CHENG, Min ; LIU, Junhua: Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation. In: *Computational Materials Science* 22 (2001), Nr. 3-4, S. 180–184
- [Yeh u. a. 2001] YEH, J. M. ; LIOU, S. J. ; LAI, C. Y. ; WU, P. C.: Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials. In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), Nr. 3, S. 1131–1136
- [Zeng u. a. 2005] ZENG, Q. H. ; YU, A. B. ; LU, G. Q. ; PAUL, D. R.: Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005), Nr. 10, S. 1574–1592
- [Zhan u. a. 2003] ZHAN, G. D. ; KUNTZ, J. D. ; WAN, J. L. ; MUKHERJEE, A. K.: Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites. In: *Nature Materials* 2 (2003), Nr. 1, S. 38–42
- [Zhang u. a. 2008] ZHANG, Jing ; GAO, Lian ; SUN, Jing ; LIU, Yangqiao ; WANG, Yan ; WANG, Jiaping ; KAJIURA, Hisashi ; LI, Yongming ; NODA, Kazuhiro: Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes by Nafion in Water/Ethanol for Preparing Transparent Conducting Films. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 42, S. 16370–16376
- [Zheng u. a. 2003] ZHENG, Ming ; JAGOTA, Anand ; SEMKE, Ellen D. ; DINER, Bruce A. ; MCLEAN, Robert S. ; LUSTIG, Steve R. ; RICHARDSON, Raymond E. ; TASSI, Nancy G.: DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. In: *Nat Mater* 2 (2003), Nr. 5, S. 338–342
- [Zhou u. a. 2004] ZHOU, W. ; ISLAM, M. F. ; WANG, H. ; HO, D. L. ; YODH, A. G. ; WINEY, K. I. ; FISCHER, J. E.: Small angle neutron scattering from single-wall carbon nanotube suspensions: evidence for isolated rigid rods and rod networks. In: *Chemical Physics Letters* 384 (2004), Nr. 1-3, S. 185–189
- [Zimm 1948] ZIMM, Bruno H.: The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions. In: *The Journal of Chemical Physics* 16 (1948), Nr. 12, S. 1093–1099

Literaturverzeichnis

[Zimm u. Dandliker 1954] ZIMM, Bruno H. ; DANDLIKER, Walter B.: Theory of Light Scattering and Refractive Index of Solutions of Large Colloidal Particles. In: *The Journal of Physical Chemistry* 58 (1954), Nr. 8, S. 644–648

Abbildungsverzeichnis

2.1. Struktur und Systematik von SWNT	7
2.2. Darstellung des Lennard-Jones-(exp,6)-Potentials	14
2.3. Perkolationsbeispiel in einem MWNT-Epoxy-Komposit	15
2.4. Schema der intramolekularen Interferenz eines ausgedehnten Partikels	21
3.1. Einfluss der Filterwahl	35
3.2. Verwendete Produktwerkschutzbank und Mikrogrammwaage	36
3.3. Technische Zeichnung des verwendeten Extrusionswerkzeugs	41
3.4. Zusammengesetztes Extrusionssystem	42
3.5. Rhönrad-Vormischer	43
3.6. Vergleich der Extrusionsrohstoffe	44
3.7. Schema der Extruderheizzonen	45
3.8. Versuchsplan zur Erstellung der Nanokomposite	46
3.9. Übertragungsfunktion des Hydrophons	49
3.10. Aufbau des verwendeten Goniometers	52
3.11. Prinzipskizze eines Goniometers	52
3.12. Anordnungsskizze der Kleinwinkelstreuendetektoren	54
3.13. Flüssigkeits-Flachzelle des Mastersizer 2000	56
3.14. Verwendete Elektrolumineszenzfolie als Durchlichtquelle	60
3.15. Beispiel einer Partikelerkennung per <i>ImageJ</i>	61
3.16. Beispiel der prozessabhängigen Einfärbewirkung der MWNT	65
3.17. Skizze des detektierten Strangvolumens	66
3.18. Gemessenes Helligkeitsprofil der Elektrolumineszenz-Folie	68
3.19. Korrelationsgraphen des Inter-Geräte-Standards	71
3.20. Intensitätsgewichtete Größenverteilung des Inter-Geräte-Standards	72
3.21. Angepasste Streulichtkurven des Inter-Geräte-Standards	75
4.1. Diskretisierung des Schallfeldes	77
4.2. Exemplarische Schwingungsform des Ultraschallfeldes	78
4.3. Frequenzanalyse des Ultraschallbades bei 35 kHz	79
4.4. Frequenzanalyse des Ultraschallbades bei 130 kHz	80
4.5. Vergleich Ultraschallamplitude mit dem Modell	87
4.6. Schalldruckverteilung 35 kHz, untere Ebene	88

4.7. Schalldruckverteilung 35 kHz, obere Ebene	89
4.8. Schalldruckverteilung 130 kHz, untere Ebene	90
4.9. Schalldruckverteilung 130 kHz, obere Ebene	91
4.10. Schallamplituden im Becherglas	92
4.11. SNR von Inter-Geräte-Standard und ausgewählten MWNT-Suspensionen	96
4.12. Rel. Standardabw. des Hintergrundsignals der Verdünnungsreihen	97
4.13. Signalfehler der Verdünnungsreihe C2	99
4.14. Beispiel einer Streukurve im Kleinwinkelbereich	100
4.15. Abhängigkeit der Konfidenzintervalle vom Grenzstreuvektor	102
4.16. Extrapolation auf Nullkonzentration	104
4.17. Bended-Rod Plot der Verdünnungsreihe C2	106
4.18. Kratky Plot der Verdünnungsreihe C2	108
4.19. Vergleich der Messdaten mit gerechneten Streukurven	109
4.20. Parametervariation der Ausgangskonzentration: Molare Masse	112
4.21. Parametervariation der Ausgangskonzentration: lineare Massendichte	113
4.22. Konzentrationsabhängigkeit der linearen Massendichte	114
4.23. Auftragung Molare Masse gegen Schwebungs- und Grundamplitude .	116
4.24. Auftragung Gyrationsradius gegen Schwebungs- und Grundamplitude	117
4.25. Kompositserie A: Summenfunktionen	124
4.26. Kompositserie A: Vergleich der charakteristischen Größen	125
4.27. Bläschen in einem Kompositstrang	126
4.28. Kompositserie B: Vergleich der charakteristischen Größen	127
4.29. Kompositserie C: Vergleich der charakteristischen Größen	128
4.30. Kompositserie D: Vergleich der charakteristischen Größen	129
4.31. Kompositserie E: Vergleich der charakteristischen Größen	130
4.32. Kompositserie F: Vergleich der charakteristischen Größen	131
4.33. Agglomerat-Volumenkonzentrationen aller Serien	132
4.34. Einfärbewirkung aller Serien	133
4.35. Zeitliche Veränderung der Komposit-Streukurven	138
4.36. Zeitliche Veränderung der Streukurve eines PMMA-Strangs	139
4.37. Korrelationskurven des reinen PMMA-Stranges, $\theta = 20^\circ$	140
 A.1. Grafische Oberfläche des Programms zur Ultraschallvermessung	162
A.2. Beispiel eines Grauerthistogramms	165
A.3. Zeichnung der Extruderschnecke	168

A. Anhang

A.1. Softwaredokumentation

Die Software zur Verwaltung, Aufnahme und Speicherung des von der A/D-Wandler-Karte gelieferten Datenstroms an der Treiberschnittstelle wurde mit *LabView 2009* (National Instruments, USA) eigens entwickelt. Eine grafische Oberfläche (Abb. A.1) ermöglichte den leichten Zugriff auf diese (und einige weitere) Parameter der A/D-Wandlerkarte, sowie auf den Status des on-board-Speichers.

Da die Speicherraten heutiger Festplatten sehr stark von der Größe der zu speichernden Blöcke abhängen (lange, zusammenhängende Blöcke lassen sich schneller abspeichern als viele kleine Blöcke), lag das Hauptaugenmerk bei der Entwicklung einer geeigneten Datenerfassungssoftware auf der softwareseitigen Speicherverwaltung des on-board-Speichers. Die Daten wurden dort in 16 Blöcken gesammelt und diese Blöcke im FIFO-Modus¹ an die Festplatte weitergegeben. Die Blockgröße konnte variabel gestaltet werden, minimal betrug sie jedoch genau 16384 Samples, welches der vom A/D-Wandler vorgegebenen Blockgröße im Modus „SingleShot“ entspricht. Über einen „Buffer-Multiplikator“ (siehe Abb. A.1) konnte diese Blockgröße jedoch vervielfacht werden, um einen optimalen Kompromiss zwischen der real anfallenden Messdatenrate, der Ausnutzung des on-board-Speichers und der realen Festplatten-Speichergeschwindigkeit zu gewährleisten. Ohne diesen Multiplikator führten die real anfallenden Daten ab Samplingraten von ca. 1 MHz innerhalb kürzester Zeit zu einem Bufferoverflow des on-board-Speichers, da die resultierenden kleinen Blockgrößen die Schreibgeschwindigkeit der Festplatte zu stark ausbremsten. Der aktuelle Füllgrad des reservierten Bufferbereichs konnte während der Datenaufnahme mittels einer kleinen Füllgradleiste (horizontaler Balken in Abb. A.1) beobachtet und der Buffer-Multiplikator bei folgenden Messungen ggfs. angepaßt werden. Den Multiplikator standardmäßig auf Maximum zu setzen ist jedoch nicht empfehlenswert, da die Datenblöcke stets nur als Ganzes auf die Festplatte gespeichert werden, bei kleinen Samplingraten also große Zeitspannen zwischen zwei Datenübertragungen an die Festplatte vergehen würden, in denen die Blöcke zunächst mit Daten gefüllt werden müssten. Dies würde dazu führen, dass die Messzeiten unerwünscht lang und nur

¹First In, First Out: ein durchlaufender Stack, in dem die eingehenden Daten nur solange Zwischengespeichert werden, bis sie auf der Festplatte abgelegt werden können.

A. Anhang

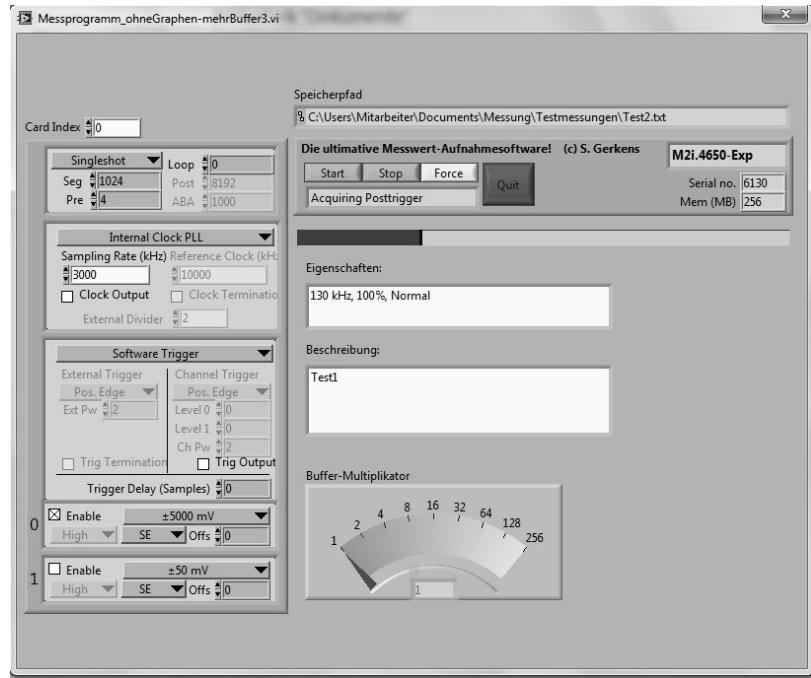


Abb. A.1. Grafische Oberfläche des Programms zur Ultraschallvermessung. Die Parameter der verwendeten A/D-Wandlerkarte werden in der Box links eingestellt. Von zentraler Bedeutung ist die Überwachung (rote Füllgradleiste) und Steuerung des on-board Speichers (unten).

noch grob quantisiert wählbar wären.

Die auf diese Weise erzeugten Textdateien nahmen bereits nach einigen Sekunden Messzeit Größenordnungen von mehreren hundert MB an und bestanden dabei aus mehreren zehnmillionen Datenzeilen. Diese enorme Datenmenge konnte mit herkömmlicher Bürossoftware nicht mehr weiterverarbeitet werden², sondern bedurfte des Einsatzes spezieller Software zur wissenschaftlichen Auswertung großer und komplexer Datensätze. Die Wahl fiel auf *Origin 8.5* (OriginLab, USA; Distributor für Deutschland: Additive GmbH, Deutschland), welches u.a. einen Teilimport der Daten nach Zeilen- oder Spaltennummer erlaubt, aber auch vollständig eingelesene Datendateien noch verarbeiten, analysieren und darstellen konnte.

²So kann z.B. Microsofts **Excel 2010**TM nur mit maximal 1048576 Zeilen umgehen, welches bei 1,3 MS einer Aufnahmedauer von gerademal 0,8 s entspricht.

A.2. Messwinkel und -zeiten

Tab. A.1. Zur Charakterisierung der wässrigen MWNT-Suspensionen verwendete Streuwinkel und Messdauern des Goniometers *CGS-3*. Die für den Überlapp zum *Mastersizer* benötigten Winkel wurden besonders lange vermessen, um noch bessere Mittelwerte der Streuintensität zu erhalten.

Θ_z °	q 10^6 m^{-1}	q^2 10^{12} m^{-2}	Messdauer s
15,525	3,6	12,8	10 · 180
17,025	3,9	15,4	10 · 180
18,525	4,3	18,2	10 · 180
20,1	4,6	21,4	10 · 180
22,1	5,1	25,8	10 · 180
24,1	5,5	30,6	10 · 180
26,1	6,0	35,8	10 · 60
28,1	6,4	41,4	10 · 60
30,1	6,9	47,3	10 · 60
32,1	7,3	53,6	10 · 60
34,1	7,8	60,3	10 · 60
40	9,1	82,1	3 · 60
45	10,1	102,8	3 · 60
50	11,2	125,3	3 · 60
55	12,2	149,6	3 · 60
60	13,2	175,4	3 · 60
65	14,2	202,6	3 · 60
70	15,2	230,9	3 · 60
80	17,0	290,0	3 · 60
90	18,7	350,9	3 · 60
100	20,3	411,8	3 · 60
110	21,7	470,9	3 · 60
120	22,9	526,3	3 · 60
130	24,0	576,4	3 · 60
140	24,9	619,7	3 · 60
150	25,6	654,8	3 · 60

A.3. Grauwertbestimmung in *ImageJ*

Zur Ermittlung des mittleren Grauwertes des Matrixmaterials muss zunächst in *ImageJ* eine vollständig, aber ausschließlich das Matrixmaterial umfassende *Region of Interest* (ROI) definiert werden, innerhalb derer dann die statistische Auswertung der Pixelgrauwerte stattfinden kann. Dazu müssen vom Gesamtbild jene Bildbereiche ausgenommen werden, welche die digital entfernten Ränder oder den unverdeckten Hintergrund beinhalten. Dies lässt sich im 8 bit-Graustufenbild direkt in *ImageJ* durch Addition eines geeigneten Thresholds erreichen. Dieser ist so zu wählen, dass damit jedes Pixel des EL-Hintergrunds auf den Graustufen-Wert 255 (rein weiß) gesetzt wird, ohne dass dabei die Abgrenzung der Stränge zum Hintergrund verloren geht. Anschließend lassen sich Ränder und unverdeckte Hintergründe durch Anwenden des Tools *Zauberstab* auf die dann weißen Bereiche kombiniert auswählen und zum ROI-Manager hinzufügen.

Aus dieser Strang-ROI müssen zusätzlich explizit jene Bildbereiche ausgenommen werden, die zuvor bereits als Partikel-ROI identifiziert werden konnten. Dies ist in *ImageJ* möglich durch Hinzufügen (Einlesen) der zuvor abgespeicherten Partikel-ROI in den ROI-Manager, Kombinieren (Befehl: ADD(combine)) mit dem bereits im ROI-Manager befindlichen Hintergrund-ROI, und anschließender Inversion (Befehl: Selection -> Make inverse) dieses alle nicht-interessierenden Bereiche umfassenden ROI hin zu den ausschließlich Matrixmaterial umfassenden Bildbereichen.

Wählt man diese Matrix-ROI in *ImageJ* in dem nicht aufgehellten Bild ausgewählt, so lassen sich der arithmetisch mittlere Matrix-Grauwerte G_M und dessen Standardabweichung durch Erstellen eines Grauerthistogramms über diese ausgewählten Bildbereiche ermitteln. Ein Beispiel für ein solches Grauerthistogramm ist in Abb. A.2 gegeben.

Die ermittelte Nicht-Strang-ROI lässt sich noch weiter verwenden, um die insgesamt auf Partikel analysierte Fläche (*Area*), wie sie in Gl. 3.11 verwendet wird, präzise zu bestimmen. Hierzu bedarf es nur einer automatischen Zählung der Gesamtpixelzahl innerhalb der (invertierten) Hintergrund-ROI.

Das Herausnehmen der digital entfernten Randbereiche aus der Nicht-Strang-ROI mithilfe des *Zauberstab*-Tools erlaubt - analog zur Bestimmung des Matrix-Grauwerts - auch die Bestimmung des mittleren Grauwerts des Elektrolumineszenz-Hintergrundes G_{Bg} , welches einen nachträglichen digitalen Weißlicht-Abgleich ermöglicht.

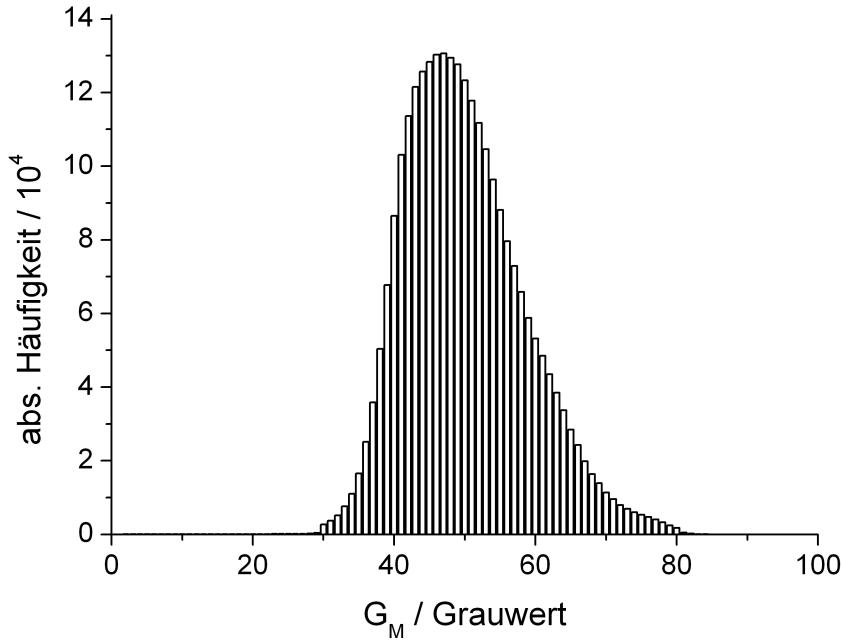


Abb. A.2. Grauerthistogramm am Beispiel der Probe A-20. Die Verteilung ist nahezu symmetrisch um den arithmetischen Mittelwert.

A.4. Fehlerrechnung

Die Fehlerfortpflanzung nach Gauss (vgl. z.B. Bronstein u. a. (2001)) basiert auf einer Taylor-Reihenentwicklung um die konkreten Messwerte \bar{x}_j einer Zielfunktion $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ herum. Voraussetzungen sind die stochastische Unabhängigkeit der Variablen x_j , die als Realisierungen von Zufallsgrößen angesehen werden, sowie die Differenzierbarkeit von f .

Der Gesamtfehler Δf ergibt sich aus den Fehlern dx_j der Variablen x_j :

$$\Delta f \approx df = \sum_{j=1}^k dx_j \left. \frac{\partial f}{\partial x_j} \right|_{x_j=\bar{x}_j} \quad (\text{A.1})$$

Als Maß für die (Un-)Genauigkeit der von den fehlerbehafteten Größen x_j abgeleiteten Funktion f wird deren Standardabweichung σ_f genommen, die sich aus Gl. A.1 ableitet:

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{j=1}^k \left(dx_j \left. \frac{\partial f}{\partial x_j} \right|_{x_j=\bar{x}_j} \right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Molare Masse

Die Molare Masse M_w ergibt sich aus der Rücktransformation der im Berry-Plot zur Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 4.16) gefundenen Größe $\sqrt{a(c=0)} \equiv a^*$:

$$M_w(a^*) = \frac{1}{(a^*)^2}$$

$$dM_w = \sqrt{(-2(a^*)^{-3} \cdot da^*)^2} = 2(a^*)^{-3} \cdot KI_{a^*} \quad (A.3)$$

Hier ist KI_{a^*} die Konfidenzintervall-Halbbreite zum Ordinatenabschnitt a^* , der sich aus der linearen Regression von \sqrt{a} (Berry-Plot) ergibt. Da dieses Konfidenzintervall eine Schätzung ähnlich einer Standardabweichung darstellt, wird es als Maß für die Genauigkeit von a^* herangezogen.

Diese Fehlerschätzung stellt jedoch nur ein Zwischenergebnis dar, da hier der Fehlerinfluss aufgrund der unbekannten Anfangskonzentration c_0 der Mastersuspensionen noch unberücksichtigt ist. Dieser Einfluss wird durch eine Parametervariation von c_0 abgeschätzt, siehe Kap. 4.2.3. Die so gefundenen Fehler $d\tilde{M}_{w,\pm}$ der wahrscheinlichsten Molaren Masse \tilde{M}_w der betreffenden Verdünnungsreihe werden in allen folgenden Rechnungen unabhängig voneinander berücksichtigt, indem jeweils Rechnungen für den Fehler „+“ und den Fehler „-“ durchgeführt werden. Dies ist zwar nach Barlow (2004) streng genommen nicht korrekt, stellt jedoch eine gängige Praxis dar und ist im Gegensatz zu der von Barlow vorgeschlagenen Vorgehensweise noch mit vertretbarem Aufwand durchführbar.

Gyrationsradius

Für die sich aus den einzelnen Verdünnungsstufen ergebenden Gyrationsradien $R_{g,z,c}$ folgt aus Gl. 4.14:

$$R_{g,z,c} = f(b_c, M_w) = \sqrt{3b_c M_w} \quad (A.4)$$

$$dR_{g,z,c} = \frac{1}{2\sqrt{3b_c M_w}} (3M_w db_c + 3b_c dM_w)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3b_c M_w}} (3M_w KI_{b,c} + 3b_c dM_w) \quad (A.5)$$

Hier ist $db_c = KI_{b,c}$ die Konfidenzintervall-Halbbreite der Steigung b im Zimm-Plot der jeweiligen Verdünnungsstufe. Es wird implizit angenommen, dass die im Berry-Plot bestimmte Molare Masse (vgl. Abb. 4.16, S. 104) bzw. die davon abgeleitete Abschätzung durch die Parametervariation für alle Verdünnungsstufen gültig ist, da diese aus derselben Masterlösung angefertigt wurden. Eine konzentrationsabhängige Aggregation innerhalb der Messdauer einer Verdünnungsreihe (ca. zwei Tage) ist

aufgrund der sterischen Stabilisierung der Suspension und der sehr geringen MWNT-Konzentration nicht zu erwarten.

Lineare Massendichte

Die lineare Massendichte $M_{L,w}$ ergibt sich nach Gl. 4.21 aus dem Ordinatenabschnitt e des Plateaus in der Auftragung $q \mapsto q \frac{R(q)}{K_c}$ (Kap. 4.2.5). In Analogie zur Fehlerrechnung für $R_{g,z}$ wird die Konfidenzintervall-Halbbreite KI_e als Messfehler interpretiert, welche sich aus der linearen Regression einer Ausgleichsgeraden mit Steigung Null an dieses Plateau ergibt. Nach Gl. A.2 folgt mit $de = KI_e$:

$$M_{L,w} = \frac{e}{\pi}$$

$$dM_{L,w} = \frac{de}{\pi} = \frac{KI_e}{\pi} \quad (\text{A.6})$$

Konturlänge

Die Gesamt-Konturlänge der vermessenen Partikelstrukturen L_w ergibt sich nach Gl. 2.43 aus der linearen Massendichte $M_{L,w}$ und der Molaren Masse M_w der Partikelstrukturen. Anwendung von Gl. A.2 ergibt:

$$L_w = \frac{M_w}{M_{L,w}}$$

$$dL_w = \sqrt{\left(\frac{1}{M_{L,w}} dM_w\right)^2 + \left(\frac{M_w}{M_{L,w}^2} dM_{L,w}\right)^2} \quad (\text{A.7})$$

A.5. Extruderschnecke

BETRIEBSANLEITUNG  **COLLIN**[®]

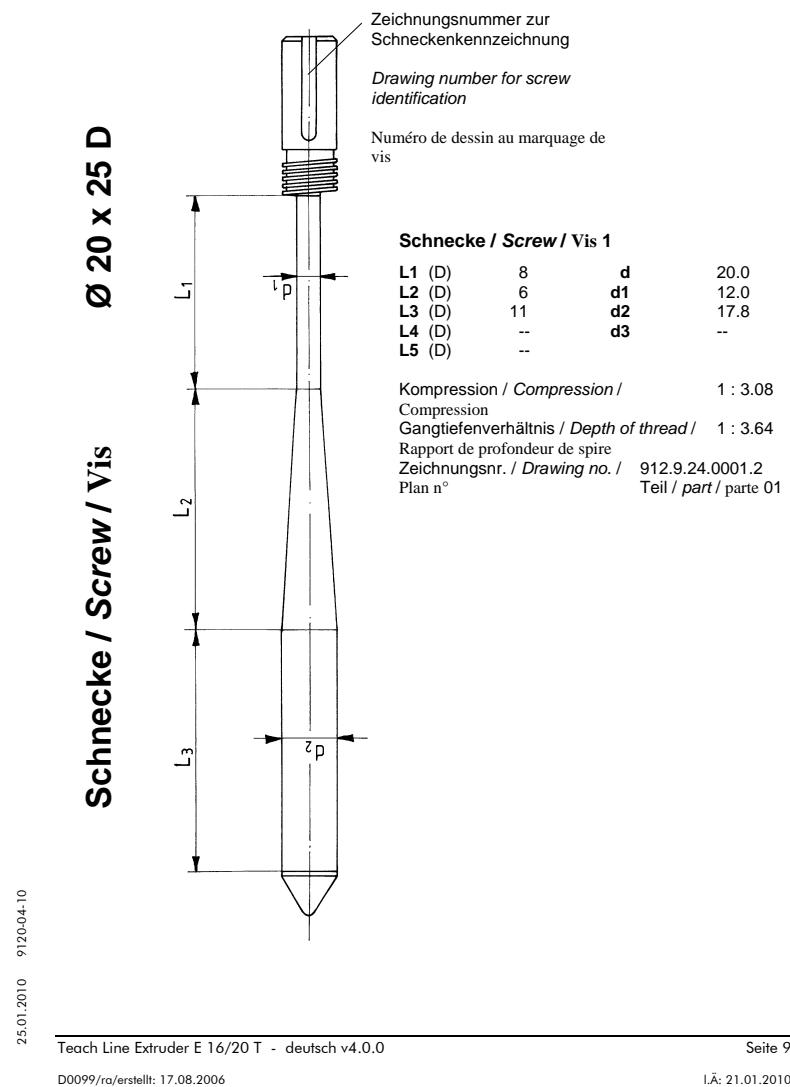


Abb. A.3. Zeichnung der Extruderschnecke (Auszug aus dem Benutzerhandbuch des Teach-Line E 20 T).