

Abstract

Nanotechnology is now recognized as one of the most promising areas for technological development in the 21st century. In materials research, the development of polymer nanocomposites is rapidly emerging as a multidisciplinary research activity whose results could widen the applications of polymers to the benefit of many different industries. Nanocomposites are a new class of composites that are particle-filled polymers for which at least one dimension of the dispersed particle is in the nanometer range. In the related area polymer/clay nanocomposites have attracted considerable interest because they often exhibit remarkable property improvements when compared to virgin polymer or conventional micro- and macro- composites.

The present work addresses the toughening and reinforcement of thermoplastics via a novel method which allows us to achieve micro- and nanocomposites. In this work two matrices are used: amorphous polystyrene (PS) and semi-crystalline polyoxymethylene (POM). Polyurethane (PU) was selected as the toughening agent for POM and used in its latex form. It is noteworthy that the mean size of rubber latices is closely matched with that of conventional toughening agents, impact modifiers. Boehmite alumina and sodium fluorohectorite (FH) were used as reinforcements. One of the criteria for selecting these fillers was that they are water swella-ble/dispersible and thus their nanoscale dispersion can be achieved also in aqueous polymer latex. A systematic study was performed on how to adapt discontinuous- and continuous manufacturing techniques for the related nanocomposites.

The dispersion of nanofillers was characterized by transmission, scanning electron and atomic force microscopy (TEM, SEM and AFM respectively), X-ray diffraction (XRD) techniques, and discussed. The crystallization of POM was studied by means of differential scanning calorimetry and polarized light optical microscopy (DSC and PLM, respectively). The mechanical and thermomechanical properties of the composites were determined in uniaxial tensile, dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), short-time creep tests, and thermogravimetric analysis (TGA).

PS composites were produced first by a discontinuous manufacturing technique, whereby FH or alumina was incorporated in the PS matrix by melt blending with and without latex precompounding of PS latex with the nanofiller. It was found that direct

melt mixing (DM) of the nanofillers with PS resulted in micro-, whereas the latex mediated pre-compounding (masterbatch technique, MB) in nanocomposites. FH was not intercalated by PS when prepared by DM. On the other hand, FH was well dispersed (mostly intercalated) in PS via the PS latex-mediated predispersion of FH following the MB route. The nanocomposites produced by MB outperformed the DM compounded microcomposites in respect to properties like stiffness, strength and ductility based on dynamic-mechanical and static tensile tests. It was found that the resistance to creep (summarized in master curves) of the nanocomposites were improved compared to those of the microcomposites. Master curves (creep compliance vs. time), constructed based on isothermal creep tests performed at different temperatures, showed that the nanofiller reinforcement affects mostly the initial creep compliance.

Next, ternary composites composed of POM, PU and boehmite alumina were produced by melt blending with and without latex precompounding. Latex precompounding served for the predispersion of the alumina particles. The related MB was produced by mixing the PU latex with water dispersible boehmite alumina. The composites produced by the MB technique outperformed the DM compounded composites in respect to most of the thermal and mechanical characteristics.

Toughened and/or reinforced PS- and POM-based composites have been successfully produced by a continuous extrusion technique, too. This technique resulted in good dispersion of both nanofillers (boehmite) and impact modifier (PU). Compared to the microcomposites obtained by conventional DM, the nanofiller dispersion became finer and uniform when using the water-mediated predispersion. The resulting structure markedly affected the mechanical properties (stiffness and creep resistance) of the corresponding composites. The impact resistance of POM was highly enhanced by the addition of PU rubber when manufactured by the continuous extrusion manufacturing technique. This was traced to the dispersed PU particle size being in the range required from conventional, impact modifiers.

Kurzfassung

Die Nanotechnologie wird heute als eines der bedeutendsten Gebiete für technologische Entwicklungen des 21. Jahrhunderts gehalten. In der Werkstoffwissenschaft hat sich die Entwicklung von Polymernanocompositen schnell zu einem multidisziplinären Forschungsfeld entwickelt. Dessen Ergebnisse konnten das Einsatzgebiet von Kunststoffen zum Vorteil verschiedener Industriezweige erweitern. Nanocomposite sind eine neue Materialklasse, wobei es sich bei diesen Werkstoffen um partikelgefüllte Kunststoffe handelt. Die Größe der feinstverteilten Partikel liegt im Nanometerbereich. Weiterhin hat das Gebiet der Polymer/Schichtsilikat Nanocomposite beachtliches Interesse auf sich gezogen, da sie im Vergleich mit reinen Polymeren bzw. konventionellen Mikro- und Makrocompositen in vielen Fällen eine deutliche Eigenschaftsverbesserung zeigen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Zähigkeitsmodifizierung und der Verstärkung von Thermoplasten mittels einer neuartigen Methode, die es erlaubt Mikro- und Nanocomposite herzustellen. Es wurden zwei Matrixsysteme untersucht: zum einen amorphes Polystyrol (PS) und zum anderen teilkristallines Polyoxymethylen (POM). Als Zähigkeitsmodifikator für POM wurde Polyurethan (PU) eingesetzt, welches in Latex-form verwendet wurde. Die Kautschukpartikelgröße stimmt mit Abmessungen konventioneller Zähigkeitsmodifikatoren überein. Für die Partikelverstärkung wurde synthetischer Boehmit und synthetischer Fluorohectorit (FH) eingesetzt. Ein Grund für die Auswahl dieser Verstärkungselemente lag in deren Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit. Dadurch konnte eine nanoskalige Dispersion auch in wasserbasiertem Polymer-Latex erzielt werden. Weiterhin wurde im Rahmen der Arbeit eine systematische Studie über die Adaption von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Herstellungstechniken für derartige Nanocomposite durchgeführt.

Die Dispersion der Füllstoffe wurde durch Transmissions-, Rasterelektronen-, Atomkraftmikroskopie (TEM, REM und AFM), Röntgendiffraktion (XRD) charakterisiert und diskutiert. Die Kristallinität von POM wurde mittels Differentialkalorimetrie und Polarisationslichtmikroskopie (DSC und PLM) untersucht. Eine Bestimmung der mechanischen und thermomechanischen Eigenschaften der Composite erfolgte durch quasistatische Zugversuche, dynamisch-mechanische

thermische Analyse (DMTA), Kurzzeitkriechversuche und thermogravimetrische Analyse (TGA).

Die PS-Verbundwerkstoffe wurden zunächst mit Hilfe eines diskontinuierlichen Verfahrens hergestellt, wobei FH oder Aluminiumoxid durch ein Schmelzcompoundingverfahren, mit oder ohne Vorkompounding des PS-Latex mit Nanofüllstoffen, eingearbeitet wurden. Es wurde festgestellt, dass wenn die Nanofüllstoffe mit dem PS im direkten Schmelzverfahren (DSV) verarbeitet wurden Microcomposite zur Folge hatten, während bei Anwendung der latexbasierenden Masterbatchtechnik (MBT) Nanocomposite entstanden. Die FH Partikel wurden durch PS-ketten nicht interkaliert, wenn es mit dem DSV verarbeitet wurde. Andererseits wurde das FH gut im PS dispergiert und lag in interkalierter Form vor, wenn die MBT angewendet wurde. Die Nanocomposite, die mittels MBT hergestellt wurden, übertreffen die Microcomposite, die mit Hilfe des DSV gefertigt wurden, in diversen Eigenschaften, wie zum Beispiel: Steifigkeit, Festigkeit und Duktilität. Außerdem konnte der Kriechwiderstand der Nanocomposite im Vergleich zu den Microcompositen verbessert werden, was in Masterkurven zusammengefasst wurde. Diese Masterkurven (Änderung der Nachgiebigkeit über die Zeit) wurden basierend auf den Ergebnissen von isothermen Kriechversuchen konstruiert, welche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Sie zeigen, dass die Nachgiebigkeit am Anfang von der Nanoverstärkung beeinflusst wird. Im Rahmen der Arbeit wurde weiterhin ein dreikomponentiger Verbundwerkstoff untersucht, welcher aus POM, PU und Boehmit hergestellt wurde. Das bewährte Schmelzcompoundingverfahren, mit oder ohne Vorkompounding des Latex zur Verteilung der Boehmitpartikel, wurde erneut verwendet. Das zugehörige Masterbatch (MB) wurde durch Mischen von PU-Latex mit in Wasser dispergiertem Boehmit hergestellt. Die Composite, die mit der MBT hergestellt wurden, übertrafen die mittels DSV gefertigten Composite in den meisten thermischen und mechanischen Eigenschaften.

Im Rahmen der durchgeführten Forschungsarbeiten konnten zähigkeitsmodifizierte und/oder verstärkte PS- und POM- basierte Verbundwerkstoffe erfolgreich mittels einer kontinuierlichen Extrusionstechnik hergestellt werden. Der Einsatz der Extrusionstechnologie hatte eine gute Dispersion von Nanofüllstoff (Boehmit) und

Zähigkeitsmodifikator (PU) zur Folge. Weiterhin konnte im Vergleich zu den Mikrocompositen, welche im konventionellen DSV hergestellt wurden, durch den Einsatz einer wasserbasierten Vordispersion eine feinere und gleichmäßigere Verteilung der Nanofüllstoffe erreicht werden. Die resultierende Struktur der jeweiligen Composite hat einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechwiderstand ausgeübt. Die Impakteigenschaften von POM konnten durch die Zugabe von PU-Kautschuk deutlich verbessert werden, wenn die kontinuierliche Extrusionsfertigungstechnik angewendet wurde. Diese Verbesserung der Impakteigenschaften ist begründet durch die Größe der dispergierten PU-Partikel, welche in der Größenordnung konventioneller Zähigkeitsmodifikatoren liegt.