Untersuchungen zur Photo-Degradation von Kohlenstoff-Nanoröhren-gefüllten Polymerkompositen

vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Anne-Kathrin Barthel
geboren in Bad Muskau

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr.rer.nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers
1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Sturm
3. Gutachter: Dr. rer. nat. Volker Wachtendorf

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. November 2015

Berlin 2016

DISSERTATION – ANNE-KATHRIN BARTHEL

Untersuchungen zur Photo-Degradation von Kohlenstoff-Nanoröhren-gefüllten Polymerkompositen

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis
von Herrn Prof. Dr. rer.nat. Jörg F. Friedrich und
Prof. Dr. rer.nat. Heinz Sturm an der
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin,
in der Zeit von November 2011 bis August 2015 angefertigt.

BAM
Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Die Arbeiten wurde im Rahmen des CarboLifeCycle Projektes (FKZ 03x0114) der Inno.CNT durchgeführt, gefördert vom Bundesministerim für Bildung und Forschung (BMBF).

„LEBBE GEHT WEIDER.“

DRAGOSLAV STEPANOVIĆ, 1992,

FUßBALLSPIELER, TRAINER UND KNEIPIER

KURZZUSAMMENFASSUNG

Durch eine Additivierung von Kunststoffen mit Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) lassen sich ihre Eigenschaften gezielt optimieren. Die erzielten Leistungsverbesserungen können über steigende Nachfrage zu einem höheren Materialeinsatz der CNT-Polymerkomposite in den unterschiedlichsten technologischen Bereichen führen.

CNT sind faserförmige Nanomaterialien und müssen nach WHO-Regularien (Weltgesundheitsorganisation) als potenziell krebserregende Risikomaterialien in Betracht gezogen werden. Der voraussichtlich steigende Marktanteil an CNT-haltigen Polymer-Verbundwerkstoffen und der damit zunehmende Kontakt mit Umwelt und Verbrauchern erfordern eine hinsichtlich CNT-Freisetzung und -Exposition fokussierte Forschung zur Risikoabschätzung für Mensch und Umwelt.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Kompositabbaus unter simulierten Umweltbedingungen. Dabei lag der Fokus auf der photo-induzierten Schädigung solcher CNT-Polymerkomposite, welche den Lebenszyklus dieser Materialien bei Langzeit-Außenanwendungen oder auf Deponien nachstellen soll. Dafür wurden drei verschiedene, handelsübliche Polymermatrizes – Polyamid 6, Polycarbonat und hochverdichtetes (HD-) Polyethylen – ausgewählt. Es wurden dabei die jeweiligen Abbauprozesse der Polymere unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen verfolgt. Die Einwirkungen auf den Degradationsverlauf wurden sowohl hinsichtlich unterschiedlicher CNT-Konzentrationen in den Materialen, als auch matrixabhängig untersucht, um die mögliche Freilegung von CNT aus dem Material abzuschätzen. Unter sonnenähnlicher, integraler Xe-Bestrahlung zeigten die PE-Komposite die größte Beständigkeit hinsichtlich des Polymerabbaus und daher nur eine geringfügige Freilegung von CNT an der Oberfläche. Ein vollständiger Matrixabbau unter Bildung eines CNT-Netzwerkes auf der Oberfläche wurde unter den gewählten Bedingungen bei den Polycarbonatkompositen erreicht. Im Allgemeinen verzögerte eine Additivierung mit CNT die Degradation der jeweiligen Matrizes, verglichen mit dem reinen Polymermaterial. Der Degradationsverlauf der Komposite konnte mit verschieden spektroskopischen Methoden reproduzierbar nachvollzogen werden.

Der potenzielle Einfluss von CNT auf die Abbaumechanismen der Polymere wurde zusätzlich für den UV-Bereich wellenlängenspezifisch untersucht. Der Einfluss unterschiedlicher Oberflächentemperaturen, wie sie bei der sonnenähnlichen Bestrahlung durch die Materialfarbigkeit verursacht werden, auf die Degradation konnte relativiert werden.

Untersuchungen zum Einfluss der CNT-Konzentration auf den CNT-Freilegungsgrad in Polycarbonat zeigten eine frühzeitige Degradation der Matrix und CNT-Freilegung mit steigendem CNT-Gehalt.

Um Erkenntnisse über eine photo-induzierte Oxidation der an der Oberfläche freigelegten CNT zu gewinnen, konnte mittels verschiedener oberflächensensitiver Methoden eine geringe Oxidation der CNT analytisch nachgewiesen werden. Gelangen die oxidierten CNT in die Umwelt, könnte das durch eine höhere Hydrophilie auch eine erhöhte Bioverfügbarkeit bedingen. Über zusätzliche morphologische Beobachtungen des exponierten CNT-Netzwerks konnte eine Risikoabschätzung der potenziellen Emission von CNT und CNT-Fragmenten gemacht werden. Eine mögliche Quantifizierung der CNT-Freisetzung nach erfolgter photochemischer Degradation war in Zusammenarbeit mit Rhiem et al. mittels radioaktiv markierter inkorporierter CNT unter simulierten Umwelteinflüssen umsetzbar[1].

ABSTRACT

The incorporation of carbon nanotubes (CNT) in plastics allows a targeted optimization of material properties. The achieved improvements in performance might result in increasing demand for these products and hence accelerate the use of CNT-polymer composites.

Because CNT are fibrous nanomaterials that comply with the WHO fiber geometry specification (World Health Organization), they have to be considered a potentially carcinogenic risk material. The expected increase in market share of CNT-containing polymers and thereby it increasing interaction with environment and consumers demands for research that focuses on CNT exposure and release to estimate the risks for human health and the environment.

The aim of this work is a systematic study of composite degradation under simulated environmental conditions. The focus was on the photo-induced damage on CNT-polymer composites in the framework of the life cycle assessment of these materials in longterm outdoor applications or in landfills. Therefore, three different commercially available polymer matrices - polyamide 6, polycarbonate, and a high density polyethylene - were selected. The degradation processes were pursued under different irradiation conditions. Thereby the effects on the degradation were tested with regard to different concentrations of CNT in the materials as well as matrix-dependence in order to estimate the possible exposure of CNT out of the materials. Under Sun-like, integral Xe-arc spectra irradiation, the PE composites showed the greatest stability in terms of polymer degradation and therefore, only a slight exposure of CNT at the surface was observed. Under the chosen conditions a complete matrix degradation in polycarbonate composites occurred, forming an entangled, dense CNT network on the surface. In general, the addition of CNT delayed the matrix degradation for all polymers compared with the neat polymer material, respectively. Overall, the process of degradation curve of the composites could be traced reproducibly with different spectroscopic methods.

In addition to possible effects of CNT on the degradation mechanisms of the polymer, wavelength dependent monochromatic irradiation in the UV range was carried out. The influence of different surface temperatures on the degradation kinetics could be put into perspective. Studies of the influence of the CNT concentration on the degree of CNT exposure

in polycarbonate showed an increase in degradation and CNT uncovering with increasing CNT content in the composite.

To gain insight into a photo-induced oxidation of uncovered CNT, a slight increase of oxidation for CNT was found. That implies a higher hydrophilicity and can lead to an increased bioavailability when emitted to the environment. Due to additional morphological observations of exposed CNT networks, a risk assessment of the potential emission of bioavailable CNT and CNT fragments could be made. A quantification of the CNT release after photodegradation was conducted in collaboration with Rhiem et al.[1] by means of incorporated radio-labeled CNT under simulated environmental influences.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZZUSAMMENFASSUNG ..... **III**

ABSTRACT ..... **V**

INHALTSVERZEICHNIS ..... **I**

ABKÜRZUNGEN ..... **IX**

1 EINLEITUNG **1**

1.1 Motivation **1**

1.2 Ziele dieser Arbeit **2**

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN **5**

2.1 Grundsätzliches zu Kohlenstoffnanoröhren **5**

2.2 CNT-Polymerkomposite **10**

2.3 Photodegradation von Polymeren **12**

2.4 Polymer-spezifische Degradationsmechanismen **14**

2.4.1 Photochemische Abbaumechanismen in Polyamid 6 15

2.4.2 Photochemische Abbaumechanismen in Polyethylen 17

2.4.3 Photochemische Abbaumechanismen in Polycarbonat 21

2.5 Grundlagen der Bewitterung **25**

2.5.1 Wellenlängen-integrale, trockene Xenon-Bestrahlung 29

2.5.2 Integrale UV-A Bestrahlung im Bewitterungsgerät 31

2.5.3 Spektrale UV-Bestrahlung mittels Monochromator und Kerbfilter 31

3 MATERIALIEN UND METHODEN **35**

3.1 CNT-Spezifikation und Polymerkomposit-Herstellung **35**

3.2 Chemische Analysemethoden **37**

3.2.1 UV/Vis-Spektroskopie 37

3.2.2 Abgeschwächte Totalreflektion- Fourier-Transform –Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR) 37

3.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) 38

3.2.4 Raman-Spektroskopie 40

3.3 Morphologische Analysemethoden 41
3.3.1 Lichtmikroskopie (LM) 41
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 41

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 43

4.1 Integrale Langzeit-Xenon-Bestrahlung von CNT-Polymerkompositen 43
4.1.1 Alterung von Polyamid-CNT-Kompositen 45
4.1.2 Alterung von Polyethylen-CNT-Kompositen 55
4.1.3 Alterung von Polycarbonat-CNT-Kompositen 63
4.1.4 Vergleichende Zusammenfassung der Alterung verschiedener Matrizes 79

4.2 Untersuchung zu spektralen Einflüssen von CNT auf die Degradation 81
4.2.1 Vergleichende Ergebnisse aus der monochromatischen Alterung mittels Gitter-Monochromator und Kerbfilter 82

4.3 Einfluss der CNT-Konzentration in der Kurzzeit-Bestrahlung von PC 103
4.3.1 Vergleich von Kurzzeit- und Langzeit-Alterung 104

4.4 Temperatureinfluss in der Alterung in UV-A-Bewitterungsgeräten 111
4.4.1 Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Polymeralterung 111
4.4.2 Einfluss der Oberflächentemperatur 120

4.5 Untersuchungen zur photo-induzierten Oxidation an CNT 123
4.5.1 Chemische Oberflächenanalytik 124
4.5.2 Morphologische Veränderungen der CNT-Oberflächen 129

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 135

6 LITERATURVERZEICHNIS 141

7 DANKSAGUNG 151

8 VERÖFFENTLICHUNGEN 153

9 ANHANG 157

ABKÜRZUNGEN

ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexion-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
(C)CVD	(Katalytische) chemische Gasphasenabscheidung
CI	Carbonyl-Index
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhren, *engl.: Carbon Nanotubes*
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
E_λ	Wellenlängen abhängige Bestrahlungsstärke in W/m²
Gew.-%	Gewichtsprozent
(HD-)PE	Hochverdichtetes Polyethylen
H_E	Bestrahlung in MJ/m²
IR	Infrarote Strahlung (800 nm - 5000 nm)
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren
PA	Polyamid
PC	Poly-(Bisphenol A)-carbonat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/Vis	Ultraviolette (200 - 400 nm) / sichtbare Strahlung (400 - 800 nm)
UV-A	320 nm – 400 nm
UV-B	280 nm – 320 nm
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

1 EINLEITUNG

1.1 MOTIVATION

Die Vielfältigkeit etablierter und geplanter Einsatzmöglichkeiten von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) in ganz unterschiedlichen Werkstoffmatrizes motiviert die im Fokus dieser Arbeit stehende Frage nach Wegen der Freisetzung von CNT in die Umwelt und ihrem Abbau oder Verbleib darin. Während CNT auch in Metallen und Keramiken Anwendung finden, untersucht diese Arbeit die Freisetzungsaspekte bei Einsatz von CNT in Polymermatrizes.

Für eine Reihe von Polymeren und Elastomeren wurden die Entwicklung von CNT-haltigen Kompositwerkstoffen und ihre Markteinführung erfolgreich abgeschlossen. Mit dem Marktvolumen CNT-haltiger Produkte werden sowohl die Produktionsmengen als auch der Kontakt mit der Umwelt und Verbrauchern zunehmen. In den vergangenen Jahrzehnten wurden erfolgreiche Methoden zur Herstellung von CNT entwickelt und so die Produktionsmengen für einige CNT-Sorten bis auf den industriellen Maßstab skaliert. An einer Verbesserung der Produktqualität sowie an den Produktionskosten wird noch immer geforscht. Die katalytische Synthese von CNT ist zwar überraschend einfach, jedoch nur mit großem Aufwand können eine hohe Reinheit und strukturelle Einheitlichkeit der CNT erreicht werden.

Da CNT als in hohem Maße biopersistente, faserförmige Nanomaterialien unter die Definition der WHO für ein Fasermaterial (Länge-Durchmesser-Verhältnis überschreitet 3:1, Alveolengängig) fallen[2], gelten sie als potenziell krebserregende Risikomaterialien. Muller et al.[3] verweist auf durch CNT hervorgerufene Entzündungs- und Zellwachstumsreaktion. Murr et al. konnte in Toxizitätsuntersuchungen mit Makrophagenzellen ein ähnliches Agglomerationsverhalten für CNT finden wie für Asbest[4], Poland et al. zeigt einen pathogenen Zusammenhang mit dem Verhältnis von Länge-zu-Durchmesser, Agglomeration und Rigidität (Starre) der CNT-Fasern[5]. Rigide CNT-Fasern werden als besonders gesundheitsgefährdend erachtet, da sie von Makrophagen schlecht aufgenommen und nicht abgebaut werden und sich so im Organismus anreichern können. Es müssen daher Fragen nach Risiken bei Herstellung, Verwendung und Recycling von CNT-Kompositen beantwortet werden. Die Toxizität von CNT für Mensch und Umwelt ist noch nicht abschließend erforscht, denn neben den CNT-Eigenschaften und ihrer

Verteilung in Organismen müssen die Expositionsszenarien und Untersuchungsmethoden ebenfalls betrachtet werden[6-9].

Für CNT-haltige Polymerkomposite sind daher Emissionsszenarien für die enthaltenen CNT zu entwickeln und hinsichtlich des Expositionsrisikos von Arbeitern und Verbrauchern zu bewerten. Im Rahmen von Forschungsprojekten, z.B. *TRACER, NanoRisk, CarboSafe*[10] wurden erste öxotoxikologische Untersuchungen an CNT durchgeführt, Mess- und Charakterisierungstechniken für CNT entwickelt und Messstrategien zur Bestimmung einer möglichen Exposition von CNT erarbeitet. Es wird angestrebt CNT-Expositionsszenarien und analytische Studien über den kompletten Lebenszyklus von CNT-Kompositen, beginnend mit Herstellung, Verarbeitung und Gebrauch von CNT und CNT-haltigen Produkten bis zur Entsorgung und Wiederverwertung, zu etablieren[11-15]. Dabei sind die Abbaumechanismen und –geschwindigkeiten solcher CNT-Komposite weitestgehend unbekannt und von verschiedensten Parametern (Art der Beanspruchung, Kompositmatrix und CNT-Wechselwirkungen mit Matrix etc.) abhängig, sodass diese komplexen Wechselwirkungen viel systematischer Forschung bedürfen, um eine Risikoabschätzung zur CNT-Emission zu erstellen. Die Arbeiten von Wohlleben et al., Nguyen et al. und Kingston et al.[16-21] beschreiben neben photo-induzierten Schädigungen an verschiedensten CNT-Polymerkompositen auch andere Beanspruchungsarten, um Expositionsszenarien zu etablieren und stellen besonders die geringe Datenlage heraus, welche es gilt zu verbessern. Diese Arbeit soll hierfür einen Beitrag leisten.

1.2 Ziele dieser Arbeit

Im Mittelpunkt dieser Promotionsarbeit stehen CNT-haltige Polymerkomposite, die innerhalb ihres Lebenszyklus ganz unterschiedlichen physikalischen und chemischen Einflüssen ausgesetzt sein können. Es sollen daher Fragen nach der Art und Beständigkeit der Einbindung der CNT in die Polymermatrix, wie auch der Art und Morphologie potenzieller freigesetzter Bestandteile formuliert und untersucht werden, um Freisetzungswahrscheinlichkeiten für die enthaltenen Nanoröhren abschätzen zu können. Damit leistet diese Promotionsarbeit einen Beitrag zur Bewertung der Produktsicherheit einer hoch innovativen Kompositklasse. Hierfür wird die Wirkung von Bestrahlungsbeanspruchungen solcher Nanokomposite, wie sie bei Gebrauch, Entsorgung und Recycling auftreten, mittels - unter kontrollierten Bedingungen- durchgeführter Laborversuche systematisch untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem geklärt, welche Art von photo-induzierten Schäden an einer CNT-gefüllten Polymermatrix und den darin enthaltenen CNT resultieren können. Dazu wurden verschiedene Polymermatrizes mit unterschiedlichen Konzentrationen an CNT unter kontrollierten Laborbedingungen mit dem sonnenähnlichen Spektrum einer Xenon-Hochdruck-Lichtbogenlampe bestrahlt.

Neben der Untersuchung der Energieabhängigkeit von Degradationsmechanismen wird besonderes Augenmerk auf Veränderungen der Einbindung von CNT in die degradierte Polymermatrix gelegt. Für den Fall einer weitreichenden Degradation der einbettenden Matrix wird untersucht, ob die Freisetzungswahrscheinlichkeit von CNT in die Umwelt erhöht ist. Dabei ist von besonderem Interesse, ob und in welcher Weise die eingearbeiteten CNT durch eine Bewitterung chemisch und strukturell modifiziert werden, da dies ihre biologische Verfügbarkeit auf Grund einer besseren Benetz- und Dispergierbarkeit und eines daraus resultierenden veränderten Transportverhaltens in Umweltmedien und innerhalb von Organismen beeinflussen könnte[22]. Eine photo-induzierte Oxidation der CNT selbst würde eine Steigerung ihrer Hydrophilie bewirken. Diese könnte z.B. aufgrund besserer Adhärenzbedingungen ein Bakterien- oder Zellwachstum ermöglichen, wie es für modifizierte CNT-Buckypaper beschrieben wurde[23]. Das bedeutet, dass für oxidativ-geschädigte CNT eine gesteigerte Bioverfügbarkeit gegeben wäre, welche mit einem noch zu bestimmenden Risiko für biologische Systeme verbunden sein könnte. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit gezielt nach Oxidationseffekten der Kohlenstoffstruktur und einer Verkürzung von CNT-Röhren gesucht.

Für diese im Rahmen der Arbeit adressierten Fragestellungen wurden zahlreiche Methoden der mikroskopischen und spektroskopischen Analytik eingesetzt. Auf diese Weise wurden chemische und morphologische Veränderungen der Komposite und Additive Bewitterungsabhängig beschrieben.

Indem verschiedene Beanspruchungsszenarien unter gezielter Parametervariation im Labor nachgestellt wurden, konnten die Zeitskalen verschiedener Alterungsprozesse bestimmt und Versagensmechanismen des Komposits untersucht werden. Auch wurde untersucht, ob etablierte Methoden der künstlichen Bestrahlung und Bewitterung für CNT-haltige Komposite geeignet sind oder einer Anpassung bedürfen. So galt es zu untersuchen, in welcher Weise CNT die im Komposit ablaufenden photochemischen Prozesse beeinflussen. Während bei CNT-haltigen Kompositen auf der einen Seite eine erhöhte Absorption im Infrarotbereich[24] durch

das Schwarzpigment CNT erwartet wird, die über eine mit ihr verbundenen Temperaturerhöhung Abbauprozesse beschleunigen würde, vermögen CNT andererseits tiefer liegende Volumenbereiche über einen breiten Spektralbereich effektiv abzuschirmen. Es war ferner zu untersuchen, ob CNT oder ihre Oberflächen, Degradationsreaktionen des Polymers katalysieren können oder ob die von CNT absorbierte Photonenenergie solche Reaktionen initiieren kann[25,26]. Für unfunktionalisierte CNT wäre wiederum auch eine antioxidative Wirkung[27,28] analog zu der polyzyklischen Struktur[29] denkbar. Aus diesem Grund wurden in allen Versuchsreihen jeweils CNT-gefüllte mit ungefüllten Polymeren verglichen. Auch Experimente zu strahlungsbedingte Temperaturerhöhungen der Probekörper während einer beschleunigten Alterung durch künstliche Sonnenstrahlung wurden durchgeführt.

Es galt ferner, aus der Nanokompositbestrahlung Freisetzungswahrscheinlichkeiten von CNT zu bestimmen. Die Kompositproben wurden daher in geschlossenen Spezialbehältern bestrahlt, welche das Auffangen freigesetzten Materials erlauben sollten. Aufgrund der geringen Probengröße wurde die Freisetzung von CNT aus degradierten Kompositoberflächen in Kooperation mit externen Partnern mittels einer hochempfindlichen Radioisotopenmethode quantifiziert. Dafür standen aus ^{14}C-Benzol synthetisierte CNT zur Verfügung. Diese Arbeiten wurden durch detaillierte Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Probenoberflächendegradation begleitet. Dazu wurden morphologische Veränderungen der Oberfläche mittels rasterelektronischer Mikroskopie untersucht. Ziel war es, die photo-degradative Freilegung von ursprünglich polymerumhüllten CNT zeitaufgelöst zu verfolgen. Sie wird als ursächlich für die Freisetzung von CNT angesehen.

Schließlich wurde die Frage adressiert, auf welcher Zeitskala eine photo-induzierte Schädigung der CNT selbst erfolgt und mit welchen Methoden diese nachgewiesen werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundsätzliches zu Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffallotrope

Natürliche Verbindungen aus elementarem Kohlenstoff (C) wie Diamant oder Graphit sind seit jeher bekannt. Dabei ist für die sehr unterschiedlichen Eigenschaften dieser Materialien vor allem die Art der Bindung der Kohlenstoffatome entscheidend. Diamant ist das härteste natürlich vorkommende Material. Die Kohlenstoffatome bilden hier eine regelmäßige kubische Kristallstruktur mit starken sp^3-Bindungen aus. Im weichen Graphit hingegen sind die Kohlenstoffatome in planaren Schichten locker übereinander angeordnet, wobei die einzelnen Schichten aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen mit sp^2-Hybridisierung bestehen. Innerhalb einer solchen Graphitschicht sind die Bindungen sehr stark, zwischen den einzelnen Graphitschichten bestehen schwache Van-der-Waals-Bindungen, welche um das ca. 60-fache geringer[30] sind.

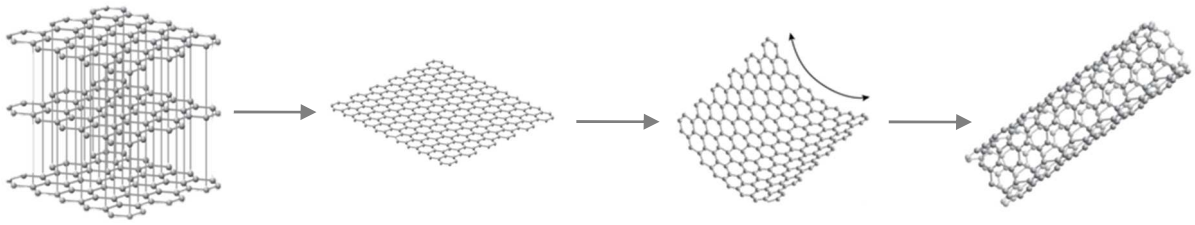
1985 wurde durch die Entdeckung des Buckminsterfullerens C_{60} die Existenz weiterer Strukturformen des Kohlenstoffs bekannt[31,32] und eröffnete damit eine ganze Klasse an Fullerenen (C_{50}-C_{90}). Diese sind sphärische Kohlenstoffcluster, welche aus einer in sich geschlossenen Lage von C-Atomen bestehen, die über sp^2- und sp^3-Bindugnen in Fünf- und Sechsecken gebunden sind.

Eine einzelne planare Schicht aus hexagonal angeordneten, sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen wird als Graphen bezeichnet und ist Gegenstand aktueller Forschungen. 2004 gelang es Geim und Novoselov et al.[33] erstmals solche Einzellagen zu präparieren und zu untersuchen. Graphen weist viele faszinierende Eigenschaften auf und ist unter anderem durch seine extreme mechanische Zugfestigkeit sowie seine elektrische und thermische Leitfähigkeit vor anderen Materialien ausgezeichnet (siehe Tabelle 1). Verantwortlich für diese Leitfähigkeit ist die sich innerhalb einer Graphenlage ausgebildete langreichweitige Konjugation der π-Elektronensysteme.

Kohlenstoffnanoröhren - Morphologie

Kohlenstoffnanoröhren (*engl.: Carbon Nanotubes; kurz: CNT*) bilden ein weiteres Allotrop des Kohlenstoffs. Sie bestehen aus einzelnen oder mehreren in sich geschlossenen Graphen-

schichten. Mehrwandige nadelförmige Kohlenstoffobjekte wurden bereits 1976 von Endo et al. synthetisiert. Die Beschreibung ihrer molekularen Struktur als Graphenröhren mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie 1991 durch Iijima et al.[34] erreichte eine breite Öffentlichkeit. CNT entstehen auf künstliche oder natürliche Weise in Pyrolyse- und Verbrennungsprozessen. Sie konnten bereits in Eisbohrkernen aus vormenschlicher Zeit nachgewiesen werden[35].



Nach Greßler et al.[36] (Illustration: Airi Iliste/© Royal Swedisch Academy of Sciences

Abbildung 1: Schematische Darstellung der räumlichen Anordnungen von übereinanderliegenden zweidimensionalen Graphenlagen in Graphit bis zu einer in sich geschlossenen, aufgerollten Graphenschicht - einer Kohlenstoff-Nanoröhre (CNT).

Die Kohlenstoffatome in CNT sind als Sechsringe, in einer hexagonalen Struktur verknüpft, planar angeordnet und ebenso sp^2-hybridisiert wie in Graphen. An den Enden von geschlossenen Kohlenstoffnanoröhren finden sich aus Fünf- und Sechsringen bestehende, Fullerenhalbschalen ähnliche Strukturen. Nicht zu verwechseln sind CNT mit den längst bekannten und bereits industriell verarbeiteten Kohlenstofffasern (engl.: Carbon Nanofibers, CNF), welche sich sowohl in Morphologie (teilweise keine zylindrische Anordnung, geringes Oberfläche-zu-Volume-Verhältnis) als auch in ihren Eigenschaften unterscheiden[37].

Durch den sich bildenden Hohlraum innerhalb einer Nanoröhre sind neben einwandigen CNT (*engl.: single-walled CNT, SWCNT*), die aus nur einer zylindrischen Graphenlage bestehen, auch doppelwandige CNT (*engl.: double-walled CNT, DWCNT*) und mehrwandige CNT (*engl.: multi-walled CNT, MWCNT*) bekannt. DWCNT bestehen aus zwei konzentrisch ineinander geschobenen Kohlenstoffröhren, MWCNT aus 6 bis zu 25 und mehr, einzelnen konzentrisch ineinandergeschobenen Graphenzylindern mit einem i. d. R. konstanten Lagenabstand von 0,34 nm. Alle CNT-Arten können unterschiedlichste Längen und Durchmesser (u. a. bedingt durch die Anzahl der Wände) aufweisen.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften von CNT werden maßgeblich von der Aufrollrichtung der Graphenlage, also der Orientierung ihrer C-Atome bestimmt. Die

Gitterorientierung einer Röhre wird durch ein Deskriptoren-Paar (*n,m*) beschrieben[38,39]. Dabei gibt es unterschiedliche Klassifikationen, „zick-zack“ oder „armchair“ sowie eine chirale Struktur. Besonders für SWCNT ist die Struktur bestimmend für ihre elektrische Leitfähigkeit (metallisch oder halbleitende CNT)[40,41]. Diese lässt sich über eine Formel nach Dresselhaus et al.[42] vorhersagen, dabei sind alle CNT-„armchair“-Konfigurationen und ein Drittel aller „zickzack“-Konfigurationen metallische Leiter.

CNT besitzen ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis (SA/V). Theoretische Oberflächen für SWCNT von 1315 m²/g und bis zu 500 m²/g für MWCNT wurden durch Pigney et al.[43] berechnet. Die reale Oberfläche variiert jedoch in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie Anzahl der Graphenlagen, Durchmesser, Länge, Agglomeration[43]

Eigenschaften

MWCNT sind unabhängig ihrer Gitterorientierung elektrisch leitfähig, besitzen eine hohe Zugfestigkeit und eine geringe spezifische Dichte von ca. 1,8 g/cm³ [44]. Ihre Wärmeleitfähigkeit gehört zu den höchsten für irdische Feststoffe bekannten. MWCNT besitzen eine große Oberfläche und können trotz ihres nanoskaligen Durchmessers, Längen im zweistelligen Mikrometerbereich erreichen.

Tabelle 1: Kenndaten zu CNT (Nanocyl®)-Eigenschaften[45]

Material	Spezifische Dichte	E-Modul (TPa)	Belastung (GPa)	Bruchdehnung (%)
CNT	1.3 - 2	1	10 - 60	10
HS Stahl	7.8	0.2	4.1	< 10
Carbonfaser (PAN-basiert)	1.7 - 2	0.2 - 0.6	1.7 - 5	0.3 - 2.4
Carbonfasern (Pech-basiert)	2 - 2.2	0.4 - 0.96	2.2 - 3.3	0.27 - 0.6
Kevlar™ 49	1.4	0.13	3.6 - 4.1	2.8

Material	Wärmeleitfähigkeit (W/m·K)	Elektrische Leitfähigkeit (S/m)
CNT	> 3000	10^6 - 10^7
Kupfer	400	$6 \cdot 10^7$
Carbonfaser, Pech-basiert	1000	2 - 8.5 $\cdot 10^6$
Carbonfaser, PAN-basiert	8 - 105	6.5 - 14 $\cdot 10^6$

Als hoch konjugiertes, sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffmaterial sind CNT, wie Graphen und Graphit, chemisch hoch inert.

Die Bindungslänge zwischen den einzelnen C-Atomen beträgt einheitliche 1,424 Å, was auf ein vollständig delokalisiertes π-Elektronensystem hindeutet. Durch die Krümmung der Graphenschichten sind die sp^2-Atomorbitale in den CNT in Abhängigkeit zum Krümmungsgrad und damit vom Röhrendurchmesser deformiert. Mit zunehmender Krümmung (und kleinerem Durchmesser) verschieben sich die sp^2-Hybridorbitale stärker in Richtung der sp^3-Hybridorbitale, was die Reaktivität erhöht. Die Reaktivität von CNT liegt daher etwas höher als in planaren Graphenschichten, aber geringer als bei den stärker gekrümmten Fullerenen. Ihr aromatischer Charakter ist aufgrund der Krümmung der Graphenlage geringer als der des Benzols und ihr Reaktionsverhalten ähnelt eher dem eines mäßig konjugierten Polyolefins. Inwiefern CNT (Teil-) Aromatizität aufweisen, ist nicht eindeutig geklärt und ist neben dem CNT-Durchmesser und der Anzahl von Defekten, welche die Konjugation unterbrechen, auch von der Röhrenlänge abhängig[46]. Besondere Angriffspunkte für chemische Reaktionen sind Defektstellen mit sp^3-Hybridisierungen auf der Röhrenoberfläche und den Röhrenenden und Endkappen, an denen selektive Funktionalisierungen möglich sind[41,47,48]. Ebenso erhöhen sogenannte *Stone-Wales-Defekte* - eine Umlagerung eines Sechsringpaars in ein anniliertes Fünf- und Siebenring-System - die Reaktivität der CNT. An diesen Stellen weisen die CNT Krümmungen auf, an denen Bindungspartner die Struktur leichter angreifen können.

In der Regel werden CNT erst durch eine Funktionalisierung der CNT-Oberfläche oder den Röhrenenden für technische Anwendungen in Suspensionen oder Verbundwerkstoffen zugänglich. Eine Vielzahl von Funktionalisierungen[49], z.B. die kovalente Anbindung von Säure- oder Amidgruppen, an CNT sind nasschemisch[47,50-55], über Plasma[23,56,57]-, Ultraschall[58]- sowie Mikrowellen-Verfahren[59] kontrolliert umsetzbar. Die kovalente Anbindung an CNT stört jedoch die sp^2-Netzwerkstruktur und somit geht eine Funktionalisierung der CNT immer mit einer Abschwächung dieser spezifischen CNT-Eigenschaften einher, vor allem der elektrischen und optischen Eigenschaften. Dies stellt allerdings für SWCNT ein größeres Problem dar als für MWCNT[60], bei denen innere Röhren die elektrische Leitfähigkeit erhalten können. Auch nichtkovalente Bindungen, wie das Umhüllen von CNT mit Komplexen und großen Molekülen (biologische Polymere) sowie Wechselwirkungen von aromatischen Systemen mit der CNT-Oberfläche, sogenannte „π-Stackings“, wurden in der Literatur beschrieben[46] und basieren auf

Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Zudem sind Interkalationen, also der Einlagerung von Atomen oder kleinen Molekülen in die CNT möglich. Dabei werden Metalle, Metallsalze und sogar Fullerene zwischen den einzelnen CNT-Lagen, im inneren Hohlraum der CNT oder zwischen den einzelnen Nanoröhren eines Bündels eingebracht.

In vielen Fällen wurde durch solche chemischen Umsetzungen die Agglomerationsneigung von CNT untereinander herabgesetzt und das Einbindungsverhalten von CNT in andere Matrixmaterialien erhöht werden, was in einer gleichmäßigeren Verteilung im Komposit und besseren Ausprägung der Eigenschaften resultiert.

CNT-Herstellung

Zur Synthese von CNT können verschiedene Verfahren verwendet werden. Sie haben teilweise ihren Ursprung in Verfahren der Fulleren-Synthese und wurden durch Einsatz von Katalysatoren weiterentwickelt. Dazu gehören die Lichtbogen-Methode und die Laser-Ablation. Einen alternativen Ansatz von großer technologischer Bedeutung sind die auf katalytischer Pyrolyse basierende chemische Gasphasenabscheidungsverfahren (*engl: (catalytical) chemical vapour deposition, (c)CVD*)[61,62]. Bei der CVD-Methode werden kohlenstoffhaltige Eduktgase wie Methan, Ethan, Ethen, Ethin etc. über ein mit Katalysatorpartikeln bestückten Träger geleitet und bei Temperaturen von 500-1000°C thermisch zersetzt[46]. Dabei löst sich ein Teil des freigesetzte Kohlenstoffs im Katalysator und bildet, abhängig von Katalysatorart und -größe CNT-Strukturen aus. Die Kohlenstoffquelle muss nicht gasförmig angeboten werden, sondern kann auch durch Pyrolyse aus z.B. polymeren Verbindungen bereitgestellt werden. Der Syntheseerfolg hinsichtlich Ausbeute und struktureller Ordnung der CNT wird maßgeblich von der Art und Beständigkeit des verwendeten Katalysators bestimmt Häufig kommen Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän und entsprechende Metall-Carbonylverbindungen und Metallocene zum Einsatz, wobei letztere erlauben, den Katalysator während der Synthese durch Pyrolyse zu erzeugen und nachzuliefern. Die Katalysatoren können entweder dem Eduktgas beigemischt oder auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Die Art und Defektfreiheit der gebildeten CNT (SWCNT, DWCNT, MWCNT) ist neben der Größe und Zusammensetzung des Katalysators, auch von der Synthesetemperatur abhängig. Die Partikelgröße des Katalysators steuert hierbei die Durchmesser der CNT, die CNT-Länge hängt von der Reaktionszeit und der Aktivität des Katalysators ab. Bei allen Verfahren entstehen neben den gewünschten CNT-Strukturen auch andere

Kohlenstoffallotrope als Nebenprodukte. Daher sind Reinigungsverfahren, neben der Allotropentrennung, auch zur Entfernung des teilweise nicht unerheblichen Katalysatoranteils nötig. Mittlerweile sind die CNT-Herstellungsverfahren soweit optimiert, dass mehrere Kilotonnen pro Jahr in hoher Qualität produziert werden können[63].

2.2 CNT-Polymerkomposite

Bedingt durch die besonderen intrinsischen Eigenschaften von CNT, wurden für viele Anwendungsbereiche erhebliche technologische Fortschritte erwartet. CNT werden zum Beispiel als Rasterkraftmikroskopie-Spitzen und Feldemitter eingesetzt. Auch als Katalysatoren[64] für chemische Reaktionen, wie der oxidativen Dehydrierung, erreichten oxidierte CNT hohe Effizienz[26]. Im Bereich der medizinischen Forschung wird ihre Eignung als Wirk- und Impfstoffträger erforscht. Ihre Einbindung in Kompositwerkstoffe eröffnet CNT den wohl vielversprechendsten Anwendungsbereich. Mit CNT versetzte Werkstoffe können bereits bei geringen CNT-Gehalten nicht nur elektrische Leitfähigkeit erreichen, sondern auch an Stabilität bzw. Zähigkeit gewinnen. Auf dieses Weise sollen CNT-haltige Werkstoffe neue Einsatzmöglichkeiten erschließen.

Polymer-Nanokomposite sind keine neuere Erfindung. Als Werkstoff für Dichtungen und Fahrzeugreifen und Farben sind sie schon lange Zeit auf dem Markt verfügbar. Allerdings führte die Forschung zu Nanomaterialien zu einer deutlich gesteigerten Vielfalt verfügbarer, nanoskaliger Partikel, welche als Additive in Matrizes eingebracht werden und den eigentlichen Begriff des Polymer-Nanokomposites prägen. Solche Kompositwerkstoffe müssen als multifunktionale Materialien in ihrer Komplexität verstanden werden. Dabei gilt es die zahlreichen wechselzeitigen Abhängigkeiten von Matrix und Nanofüllstoff hinsichtlich der gewünschten Funktionalität des Werkstoffs zu optimieren, um für spezifische Anwendungen einsetzbar zu sein und herkömmliche Materialien ersetzen zu können[60].

Für die Herstellung von leistungsfähigen CNT-Kompositen ist, unabhängig von der Art des Matrixmaterials, eine gute Dispergierung, d.h. Vereinzelung und Verteilung des Nanoadditivs, Voraussetzung. CNT liegen in ihrem Ausgangszustand in der Regel nicht in vereinzelter Form vor. Meist agglomerieren und verknäulen sie bereits bei ihrer Herstellung zu miteinander verschlungenen Aggregaten, die dann als mehr oder weniger kompaktes, tiefschwarzes Pulver zur Weiterverarbeitung gelangen. Um nun eine optimale, homogene Materialeinbindung zu

gewährleisten ist ein Aufbrechen dieser Agglomerate und Vereinzeln der CNT nötig (De-Agglomeration). Die hierfür aufzuwendenden Kräfte müssen hinreichend groß zur Zerkleinerung der Agglomerate und zur Fasertrennung sein. Sie können z.B. durch Mahlprozesse[65], Scherprozesse oder Behandlung mit Ultraschall[66] erzeugt werden. Der Grad der CNT-Verteilung beeinflusst die Kompositeigenschaften[67]. Der Erfolg und die Stabilität einer erhaltenen CNT-Dispersion hängen entscheidend von der Art des Lösungsmittels ab, welches bei nachfolgender Einbindung in ein Polymersystem mit diesem mischbar sein muss. Pötschke et al. haben hierzu umfassende Arbeiten geleistet, die die Auswirkungen von Dispersionsmethoden, Dauer, Dispergens- und CNT-Konzentrationen sowie weiterführenden Verarbeitungsprozessen auf die CNT-Längenverteilung im Material und die daraus resultierenden Eigenschafen des Komposits beschreiben[67-70].

Für eine bessere Dispergierbarkeit ist es z.B. bei Verwendung polarer Lösungsmittel oder reaktiver Polymersysteme vom Vorteil die Oberfläche von CNT mit Tensiden oder speziellen Polymeren zu beschichten oder wie bereits beschrieben direkt nasschemisch[51,71] oder plasmachemisch[27,28] zu modifizieren. So verbessert z.B. ein erhöhter Sauerstoffeinbau an der CNT-Oberfläche die Dispergierbarkeit in wässrigen Medien[72].

Bei der Herstellung von CNT-Kompositen müssen die CNT vor oder nach der De-Agglomeration durch verschiedene Reinigungsprozesse von Katalysatorresten und anderen Verunreinigungen befreit werden[73-76].

Für polymere Nanokomposite hat es sich unter Arbeitsschutz- und Verarbeitungs-technischen Maßstäben als vorteilhaft erwiesen, CNT bereits im direkten Anschluss an Synthese und Aufreinigung mit hoher Konzentration in die spätere Polymermatrix oder einer reaktiven Polymersystemkomponente einzuarbeiten. Solche Masterbatches, in denen CNT in Konzentrationen zwischen 10–40 Gew.-% in verschiedenen Polymermatrizes vorliegen, sind bereits kommerziell erhältlich (Nanocyl Plasticyl™, FutureCarbon CarboForce oder Arkema Graphistrength®). Je nach Art des herzustellenden Werkstoffs werden sie beim Anwender durch Zugabe weiterer Matrixbestandteile auf die erforderliche CNT-Konzentration verdünnt. Für thermoplastische Polymerkomposite eignen sich Extrusionsverfahren[77-79] zur Verdünnung und Weiterverarbeitung von Masterbatches, während sonst Harz-Härter-Systeme oder auch *in-situ*-Polymerisationen[80] zum Einsatz kommen. Durch die Bereitstellung von Masterbatches kann die Handhabung trockener Pulver und die möglicherweise verbundenen Freisetzung

nanofaserhaltiger Aerosole vermieden werden und der Weitertransport sowie die Verarbeitung von CNT werden einfacher und risikoärmer.

Die Einbettung von CNT in Polymersysteme kann im Vergleich zum Ausgangspolymer eine Verbesserung der mechanischen Stabilität (Zug-, Reiß- und Kratzfestigkeit, Schlagzähigkeit, Härte) und elektrische Volumenleitfähigkeit herbeiführen. So finden CNT-Polymerkomposite bei Leichtbauwerkstoffen in der Automobilindustrie und der Luft- und Raumfahrttechnik sowie als Beschichtung von Windkraftanlagen und Schiffen Anwendung. In diversen Sportgeräten (Baseball-, Tennis- und Eishockeyschläger, Fahrradrahmen) dienen CNT-Komposite der mechanischen Verstärkung. Elektrisch leitfähige CNT-Komposite für Anwendungen antistatischer und elektromagnetischer Abschirmung sowie in der Thermoelektrik für Kabel, Wandbeläge und Textilien, als auch leitfähige Polymerfasern[81] können bereits mit CNT-Gesamtmengen von 0,5 Gew.-% erreicht werden. Ihre hohe IR-Absorption und Wärmeleitfähigkeit macht CNT-Polymer-Komposite für einen Einsatz als Hitzeschutz-Schichten, z.B. im Satellitenbau sowie in der Solarthermie und Photovoltaik[40] interessant. Auch als Flammschutz-Additive werden CNT erprobt. Als besonders erfolgreich erwies sich der Einsatz von CNT in der photovoltaischen Energieerzeugung und Energiespeicherung in Lithium-Ionen-Akkus[36,63]. Auch als Bestandteile von Sensormaterialien und transparenten leitfähigen Schichten für Bildschirmanwendungen haben CNT-Komposite ihren industriellen Einsatz gefunden (OLED-Folien, Displays)[82].

2.3 Photodegradation von Polymeren

Die photo-induzierte Alterung in Polymeren (Photodegradation) wird überwiegend durch die Absorption der energiereichen UV-Strahlung initiiert. Dabei geht das Molekül in einen energetisch höheren, angeregten Zustand über. Der Desaktivierungsprozess erfolgt bei der Polymeralterung überwiegend durch photochemische mono- und bimolekulare Reaktionen, wie Photo-Isomerisierung, -Dissoziation und -Umlagerung. Im Allgemeinen stellt die Photolyse, also die homolytische Bindungsspaltung durch energiereiche Photonen, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der photo-oxidativen Alterungsreaktion dar. Für eine Bindungsspaltung muss die Energiedifferenz von Grund- und Anregungszustand größer sein als die Dissoziationsenergie (siehe Tabelle 2). Für die Spaltung der meisten Bindungen reichen die Anteile der Globalstrahlung (gesamte auf die Erdoberfläche treffende Solarstrahlung,

zusammengesetzt aus Direktstrahlung und durch Streuung an Wolken bedingte Diffusstrahlung) bei kurzen Wellenlängen nicht aus. Die Strahlungsabsorption der Polymere kann sich aber im Vergleich zum reinen Polymer durch Verunreinigungen zu höheren Wellenlängen verschieben, die in Form chromophorer Gruppen oder Metallionen während der Synthese- und Verarbeitungsprozesse in das Polymer eingebracht werden[83].

Tabelle 2: Übersicht ausgewählter Molekülbindungen mit den typischen Bindungsenergien und korrelierenden Wellenlängen.

CHEMISCHE BINDUNG	BINDUNGSENERGIE[84] (KJ/mol)	WELLENLÄNGE (nm)
C-C	345	346
C=C	615	194
C-H	416	274
C=O	708	169
C-O	358	334
N-C	305	392
N-H	391	306
H-H	436	274

Im Allgemeinen lassen sich die Abläufe bei der Photo-Oxidation wie in Abbildung 2 gezeigt gut zusammenfassend beschreiben. Beim photolytischen Desaktivierungsprozess (1) kommt es zur homolytischen Bindungsspaltung in der Polymerkette - oft an der labilsten Molekülbindung - unter der Bildung von Polymerradikalen. Diese lösen radikalische Folgereaktionen, wie weitere Kettenbrüche, Vernetzungs- und Oxidationsreaktionen aus und initiieren so den Degradationsprozess des Polymers. Neben der direkten Initiation am Polymermolekül, können ebenso interne Polymer-Verunreinigungen (Hydroperoxide), externe Verunreinigungen (Katalysatorreste, Antioxidantien, Pigmente) durch photolytisch eingetragene Energie reagieren und Radikale bilden (2)[85]. Unter atmosphärischen Bedingungen reagieren freie Radikale mit Sauerstoff, es kommt zur Photo-Oxidation, bei der reaktive Peroxiradikale (RO_2•) gebildet werden. Es kommt zu einer radikalischen Kettenreaktion, der sogenannten Autoxidation, unter der Bildung von Hydroperoxiden (RO_2H), welche in Alkoxyradikale (RO•) und Hydroxyradikale (•OH) zerfallen und erneut zu Wasserstoff-Abstraktionen in der Polymerkette führen.

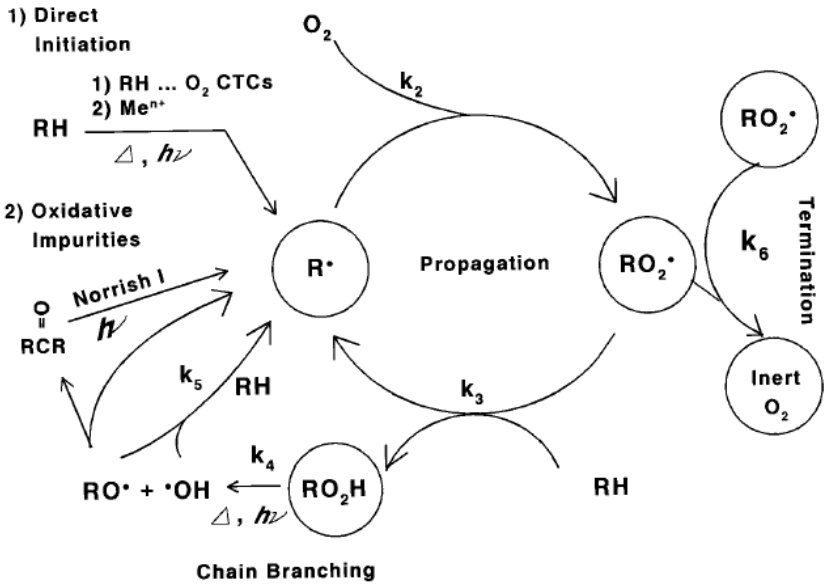


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Autoxidationsmechanismus für Polymere (R=Polymerkette H=labilstes, angreifbares Wasserstoffatom im Molekül, X•- Radikal, K_i =Reaktionsrate, Illustration nach Gijsman et al[86].

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation ist vor allem abhängig von der Konzentration der Peroxiradikale, welche einen quasistationären Zustand einnehmen kann. Die Kettenabbruchreaktion (Termination) erfolgt durch Rekombination zweier Radikalmoleküle sowie einer Disproportionierungsreaktion. Im Gegensatz zur Thermooxidation ist die Photo-Oxidation auf Reaktionen an oder nah der Polymeroberfläche begrenzt[87].

Die durch den chemischen Ab- und Umbau bedingten Veränderungen führen zu optischen (Ent- und Verfärbung, veränderte Rauigkeiten und Oberflächenglanz, Rissbildung), chemischen (Degradationsprodukte an Oberfläche, veränderte Benetzbarkeit, Oberflächenladungen, veränderte Molmassen, Vernetzungsgrad und Temperaturstabilität) und mechanischen Eigenschaftsänderungen (geringere Belastbarkeit in mechanischen Prüfmethoden). Der Zusatz von Additiven (UV-Stabilisatoren, Weichmachern, Pigmenten, Fasern) beeinflusst, wie unter 2.5 näher beschrieben, die Abbaugeschwindigkeit sowie die Degradationsmechanismen des gewählten Polymersystems in Abhängigkeit der umweltbedingten Einflüsse (Bewitterungsbedingungen) unterschiedlich stark.

2.4 Polymer-spezifische Degradationsmechanismen

Im folgenden Abschnitt werden die photo-induzierten Abbaumechanismen nach derzeitigem Stand des Wissens für die drei untersuchten Matrizes näher erläutert.

2.4.1 Photochemische Abbaumechanismen in Polyamid 6

Die Initiation des photochemischen Abbaus beginnt direkt mit der photolytischen Spaltung der Amid-Bindung[86] unter Bildung von Carbonyl- und Aminyl-Radikalen (1, Norrish I-Reaktion). In Folgereaktionen (2) können diese nach Kohlenmonoxid-Abspaltung zu sekundären Aminen rekombinieren oder durch weitere Wasserstoff-Radikalabspaltungen Amine, Ketene, Aldehyde und Imine bilden. Die photolytisch gebildeten Radikale sind in der Lage, vor allem die N-terminierten Methylengruppen zu attackieren und über eine Wasserstoffabstraktion oxidationsempfindliche, tertiäre Polymerradikale zu bilden (3). Diese können in einer Konkurrenzreaktion rekombinieren und eine Kettenvernetzung bewirken. Unter atmosphärischen Bedingungen dominiert jedoch die Photo-Oxidation.

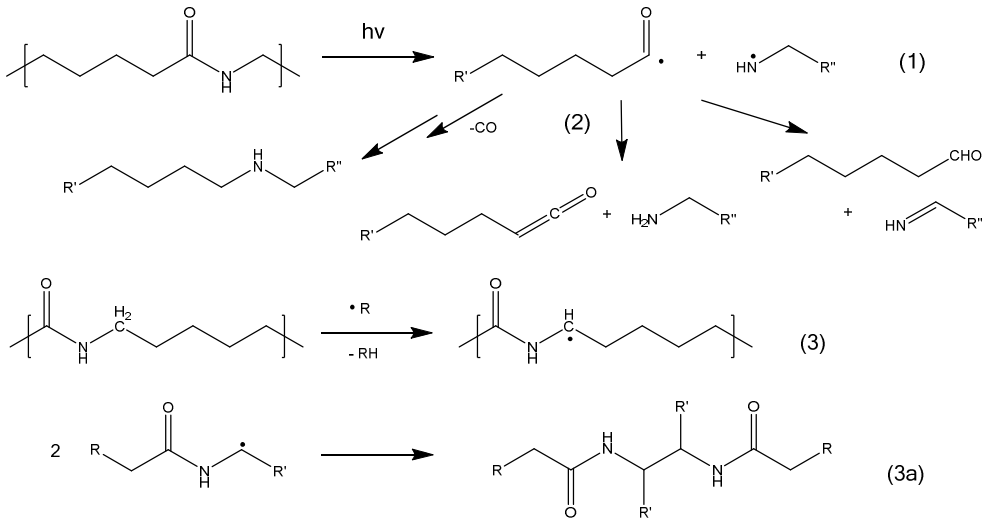


Abbildung 3: Mechanismen der photolytischen Spaltung von Polyamid unter Radikalbildung[88,89].

Neben der Photolyse der Amidbindung kann die Norrish I-Reaktion auch unter homolytischer Spaltung der Kohlenstoffbindung an der Carbonylgruppe ablaufen (4), welche in Folgereaktion u.a. nach H-Abstraktion oder mit Sauerstoff, diverse Degradationsprodukte bildet.

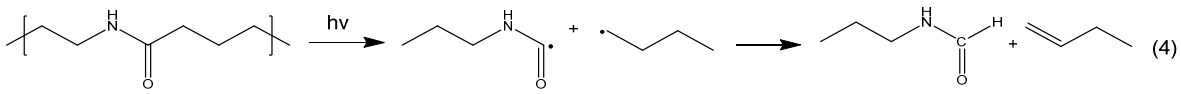


Abbildung 4: Norrish I-Reaktion an der Methylen-Carbonylbindung[90].

In einer Norrish-II-Reaktion kann ein Wasserstoff der γ-ständigen Methylengruppe abgespalten werden (5), welches zu Degradationsprodukten mit terminaler Methylidenrest und Methylamiden reagiert.

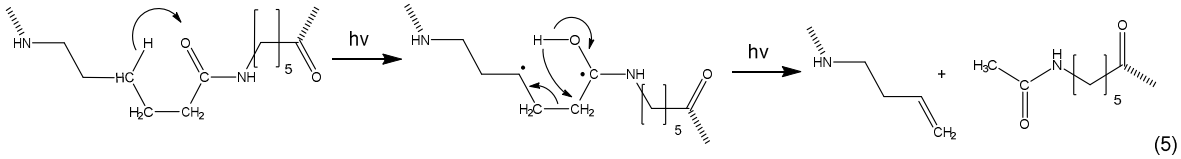


Abbildung 5: Norrish II-Reaktion unter H-Abstraktion in γ-Position[90].

Die in der Photolyse (3+4) gebildeten Radikale reagieren unter atmosphärischen Bedingungen mit Sauerstoff. Bei dieser Autoxidation entstehen Peroxiradikale, welche in Folgereaktionen reaktive Hydroxyradikale und diverse Oxidationsprodukte bilden.

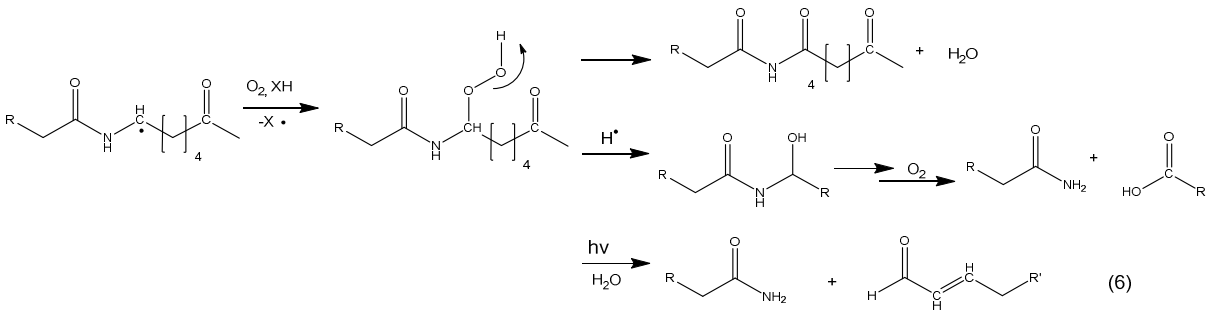


Abbildung 6: Autoxidation eines PA6-Radikals unter Bildung von Imiden, Säuren und primaren Amiden[90].

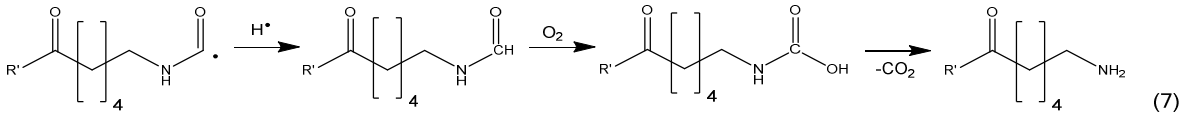


Abbildung 7: Mechanismen der Photo-Oxidation nach Norrish I-Photolyse[90].

Aus den unterschiedlichen Mechanismen der Photo-Oxidation bilden sich endständige primäre Amine, Aldehyde, Imide, Vinyle und Carbonsäuren. Durch Folgereaktionen unter Kohlenstoffdioxid-Abbau schreitet die Kettenverkürzung voran bis niedermolekulare, leichtflüchtige Stoffe wie Ameisensäure und Formaldehyd gebildet werden.

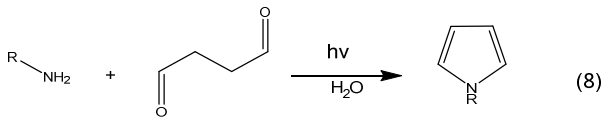


Abbildung 8: Kondensationsreaktion aus PA Degradationsprodukten zu vergilbungsverursachenden Pyrrolen.

Pyrrol-Derivate (8) sind neben anderen Abbauprodukten (Vinyle (4), Ketoimide und ungesättigte Carbonyle (6)) verantwortlich für die Polyamidverfärbung bei der Bestrahlung[88].

Untersuchungen zur spektralen Empfindlichkeit durch Hu et al.[91] zeigten die Photolyse der Amidbindung durch Absorption von Strahlung < 340 nm. Langwelligere Strahlung verursacht keine Radikalbildung der Polymerkette. Die Absorption langwelliger Strahlung bis 480 nm, wird durch Verunreinigungen und Defekte im PA 6 verursacht, welche eine Photo-Oxidation initiieren können.

2.4.2 Photochemische Abbaumechanismen in Polyethylen

Da reines PE nur aus C-C und C-H-Bindungen besteht wird vom ursprünglichen Material keine Strahlung oberhalb von 190 nm absorbiert und der photolytisch-induzierte Abbau sollte unter atmosphärischen Bedingungen mit der Spektralverteilung der Globalstrahlung (siehe Abbildung 17) nicht stattfinden. Jedoch sind in Polyolefinen einige strukturelle Verunreinigungen wie Carbonyl-, Peroxid, Hydroxyperoxid- und Hydroxylgruppen und ungesättigte Kettensegmente zu finden, welche während des Herstellungsprozesses im Polymer entstehen. Diese Gruppen absorbieren langwelligere Strahlung und sind Initiationszentren für UV-bedingte Abbauprozesse unter Bildung freier Radikale.

Daher ist für die Anwendung von PE eine Beimischung von UV-Stabilisatoren unabdingbar, da sonst der UV-induzierte Abbau die nutzbare Lebensdauer des Materials enorm verkürzt[92].

Durch die beim Herstellungsprozess eingebrachten Carbonylgruppen im PE finden nach Strahlungsabsorption, Reaktionsmechnismen nach Norrish I (1) und Norrish II (2) statt.

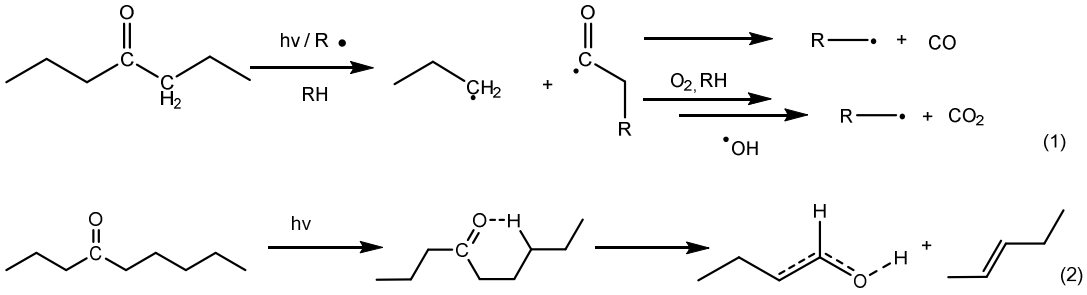


Abbildung 9: Norrish I und Norrish II-Reaktionen nach Strahlungsabsorption an chromophoren Gruppen[88].

Norrish I und II konkurrieren miteinander und sind je nach Temperatur unterschiedlich stark in ihrem Ablauf beeinflusst. Während bei Norrish I überwiegend Alkylradikale gebildet werden, welche in Konkurrenzreaktionen zwischen Kettenbruch- und Vernetzung rekombinieren (3), werden unter Norrish II vorwiegend Abbauprodukte gebildet, welche die spektrale Empfindlichkeit des Polymers in den langwelligeren Strahlungsbereich verschieben und eine Fortführung der Photolyse bei weitaus geringeren Energien bedingen. Beide Reaktionstypen führen zu einer autokatalytischen Degradationsbeschleunigung.

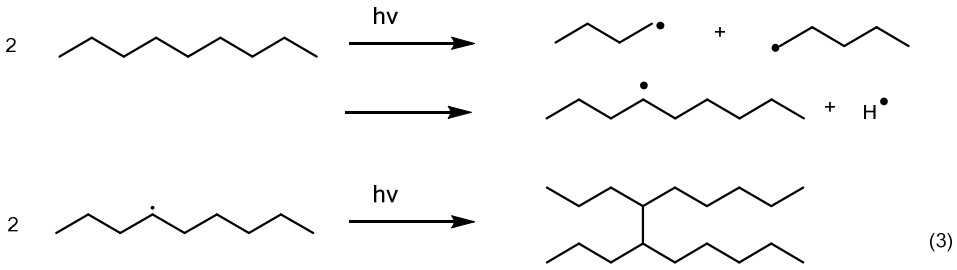


Abbildung 10: Photolytische Kettenspaltung und Quervernetzungsreaktion.

Durch Sauerstoff in der Umgebung kommt es zur Autoxidation, welche weitere Hydroxylradikale bildet und radikalische Spaltungen fortführen.

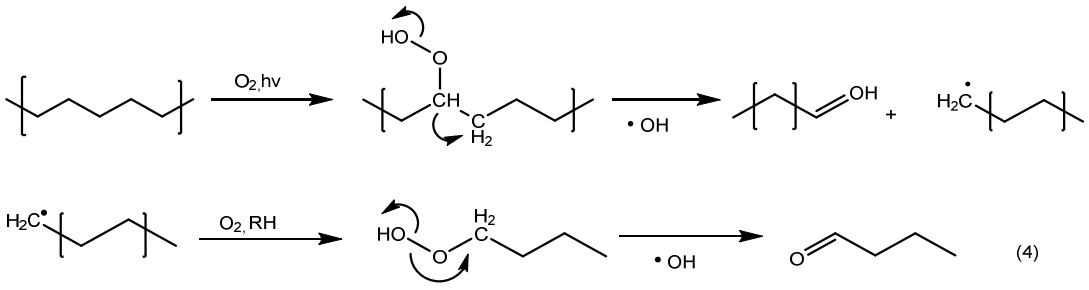


Abbildung 11: Photo-Oxidationsmechanismen in PE

Ungesättigte Kettensegmente in PE stellen zusätzlich gute Angriffspunkte für eine Oxidation unter Hydroxyl-Radikalbildung dar. Im Anschluss kommt es durch eine Rekombination des Alkyl-Radikals mit einer weiteren Vinyl-Seitenkette zur Kettenvernetzung (4a), was die Materialstabilität negativ beeinflusst.

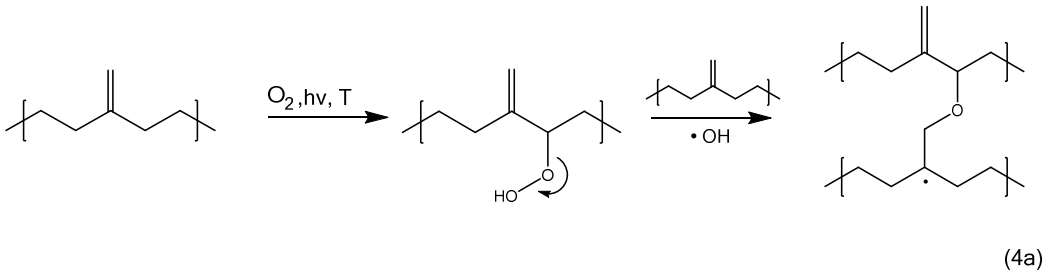


Abbildung 12: Photo-Oxidative Quervernetzung.

Untersuchungen zur Reaktionskinetik lassen den Schluss zu, dass weitere Initiation durch einen anderen Prozess nötig ist, um die beobachteten Degradationsraten zu erklären[88]. Gijsman et al. und Scott et al. bestätigten einen weiteren Reaktionsmechanismus für die Oxidation an Polyolefinen über die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes (CTC) mit Sauerstoff, über diesen die Sauerstoffeinlagerung während künstlicher UV-Alterung erklärt werden kann[86,93-95].

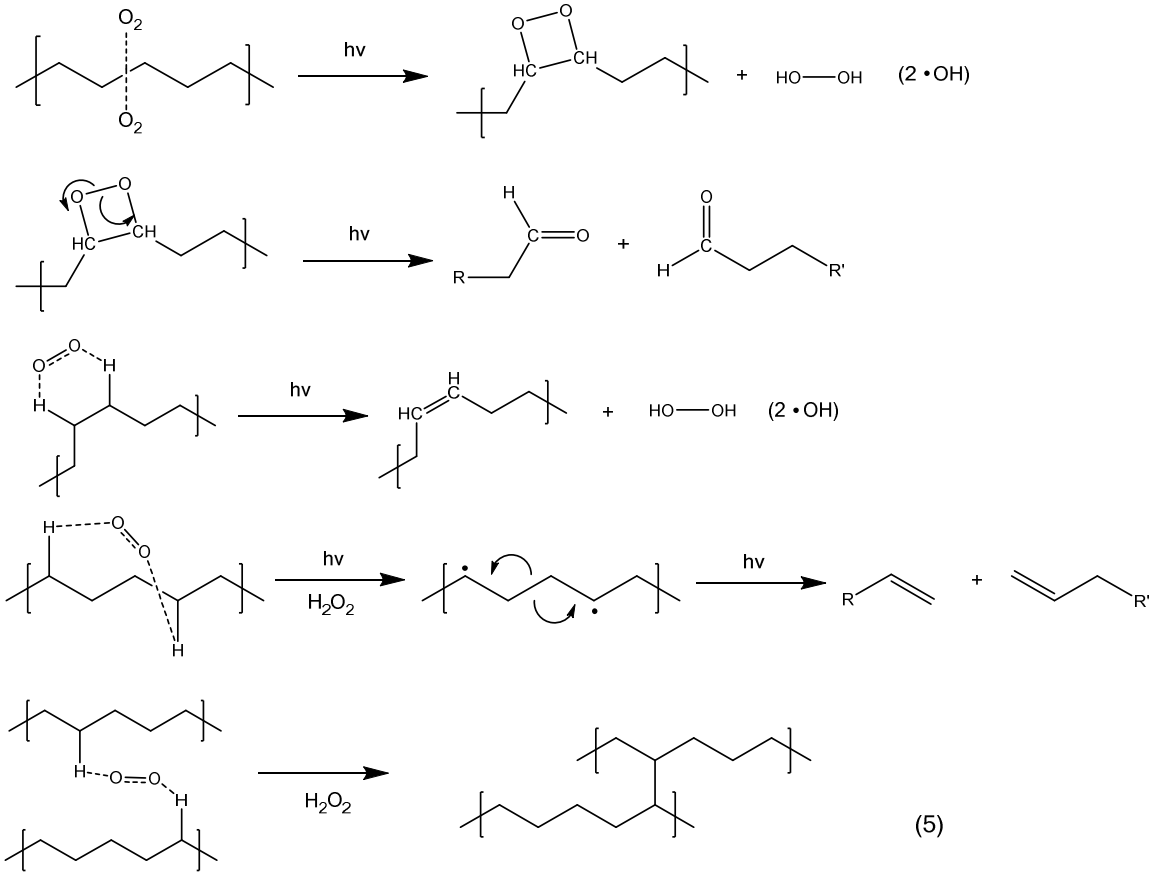


Abbildung 13: Charge-Transfer-Komplexe (CTC) bilden unterschiedliche Degradationsprodukte.

Hierbei werden im Initiationsprozess zwei Hydroxylradikale gebildet und es kommt in Folgereaktionen überwiegend zur Bildung von Vinyl-, Hydroxyl- und Carbonylgruppen, welche auch langwellige Strahlung absorbieren und die Degradationskette weiterführen.

2.4.3 Photochemische Abbaumechanismen in Polycarbonat

Die Prozesse der photochemischen Degradation von Polycarbonaten wurden von Factor et al.,[96,97] Rivaton et al.[98-100] und Diepens und Gijsman et al.[101-104] ausführlich untersucht und bestätig. Zwei Prozesse können den photochemischen Abbau initiieren.

Zum einen die in Abbildung 14 dargestellte *Photo-Fries-Umlagerung*, welche durch Strahlung von Wellenlängen < 330 nm[105] initiiert wird und unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff abläuft. Hierbei kommt es zu einer photolytischen Spaltung der Carbonatgruppe, in deren Folgereaktionen sich über die Photo-Fries-Umlagerung entweder ein Phenylsalicylat (PhS) bildet oder Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Kohlenstoffdioxid (CO_2) abgespalten wird und anschließend weitere radikalische Photolyseprodukte durch Rekombination gebildet werden. PhS kann in einem weiteren Umlagerungsprozess zu Dihydroxybenzophenon (DHBP) umgelagert werden.

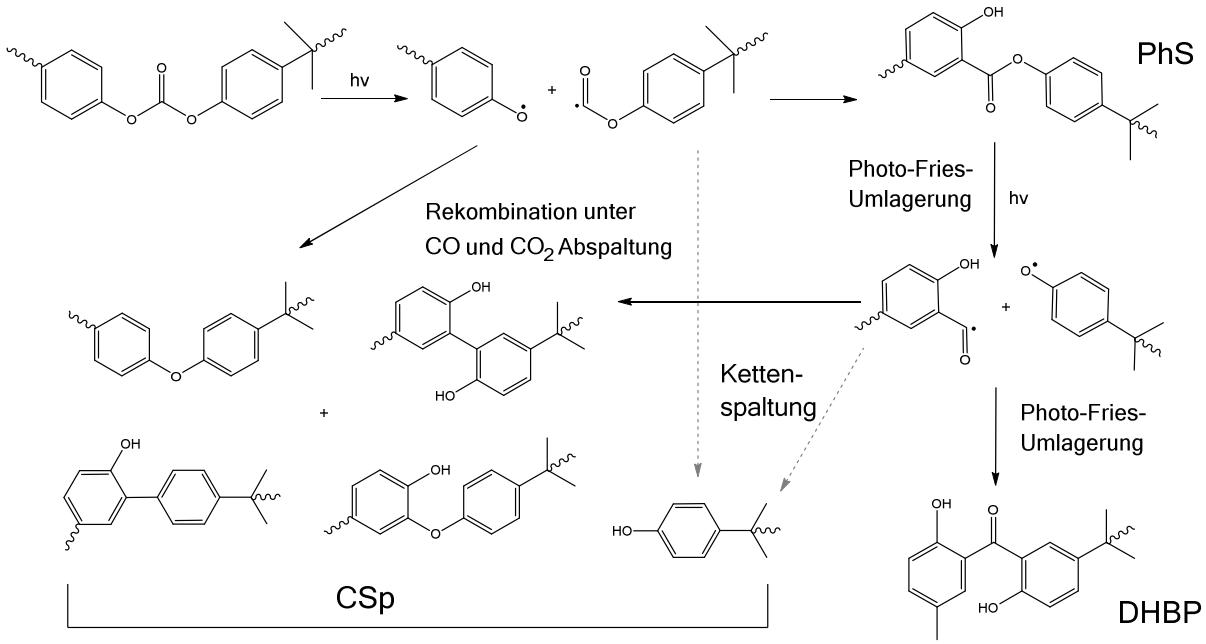


Abbildung 14: Reaktionsschemata zur Photolyse und Photo-Fries-Umlagerung in Poly-Bisphenol A-Carbonat nach Rivaton et al.[106].

Auch hier sind Konkurrenzreaktionen unter CO und CO_2 –Abspaltung möglich, bei denen die radikalischen Zwischenstufen zu chromophoren Spezies (CSp) rekombinieren. Diese Chromophore sind unter anderem für die gelbliche Verfärbung während der PC-Degradation verantwortlich. Neben den Umlagerungs- und Abspaltungsreaktionen kann der photolytische Bindungsbruch der Carbonatgruppe durch Wasserstoffanlagerung auch zu einem kompletten

Kettenbruch führen, bei dem besonders Phenol-Derivate gebildet werden, welche ebenfalls für eine Gelbfärbung des PCs verantwortlich sein sollen. Die photolytische Spaltung der Carbonatgruppe, gefolgt von Umlagerungs-, Fragmentierungs- und Rekombinationsreaktionen setzt diverse radikale Spezies frei, welche Folgedegra-dationsprozesse initiieren. Viele gebildete Degradationsprodukte sind instabil (besonders Ether-Verbindungen) und können photo-oxidativ umgesetzt werden[100] und so weitere Radikale für die Degradationsfortpflanzung bilden. Aus dieser Kurzlebigkeit resultieren die Schwierigkeiten der Detektion der jeweiligen Abbauprodukte.

Factor et al. konnte zeigen, dass viele Abbauprodukte aus der Photodegradation von Polycarbonat aus der photo-oxidativen Umsetzung der Methyl-Seitenketten stammen[97]. Dieser Mechanismus scheint auch unter den hier angesetzten Versuchsbedingungen - der Bestrahlung mit sonnenähnlichem Spektrum - der prominenteste zu sein.

Die *Seitenketten-Oxidation* von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC) erfolgt durch Strahlung mit Wellenlängen > 330 nm und der Reaktion mit atmosphärischen Sauerstoff. Ohne Sauerstoff würde es zu Kettenvernetzungs-Reaktionen kommen. Die Initiierung erfolgt über eine radikalische Wasserstoff-Abstraktion an der Methylseitenkette im PC. Das hierfür nötige Radikal kann entweder aus Verunreinigungen im Polymer oder Matrix- Additiven herrühren oder auch aus der Photo-Fries-Umlagerung stammen. Das entstehende Methylen-Radikal isomerisiert, unter Einbau der der radikalischen Methylgruppe in die Polymerkette und bildet so ein stabileres, tertiäres Benzylradikal. Durch die Reaktion mit Luftsauerstoff erfolgen Oxidationsprozesse, bei denen sich weitere reaktive Peroxy-Radikale bilden, welche wiederum in Hydroxyl-Radikale[106] zerfallen und die Prozesse der Autoxidation einleiten.

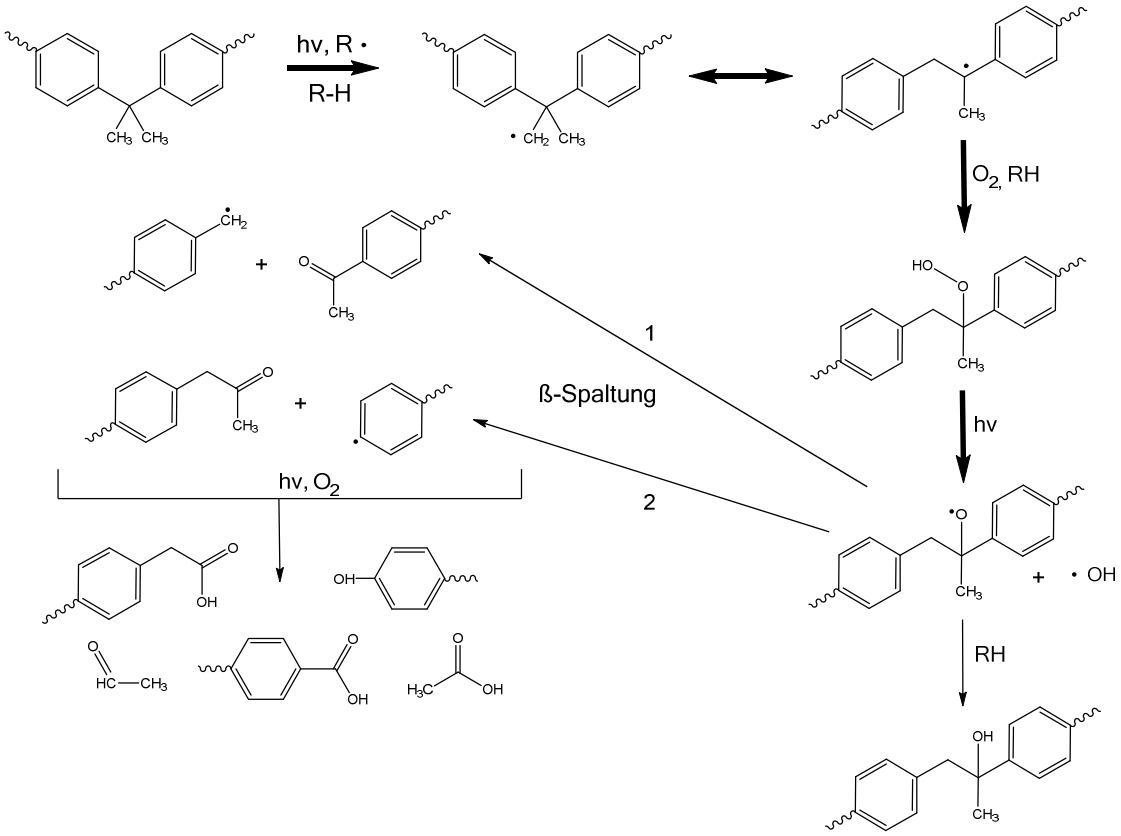


Abbildung 15: Photo-Oxidation der Methyl-Seitenketten in PC. Schemata nach Rivaton et al.[106]

Das Polymermolekül fragmentiert (ß-Spaltung) unter der Bildung von Arylketonen sowie Phenyl- und Benzyl-Radikalen. Diese photo-oxidieren und bilden neben aromatischen Alkoholen, Ketonen und Säuren auch niedermolekulare aliphatische Säuren, welche leicht flüchtig sind und bereits in der Gasphase nachgewiesen werden konnten[98].

Neben der Photo-Oxidation der Methyl-Seitenketten im Polymermolekül ist zudem ein direkter radikalischer Angriff an den Benzolringen möglich (Abbildung 16). Diese Ringoxidation wird durch Sauerstoff-Radikale verursacht, in deren Folge es zu einer Wasserstoff-Addition an den vorhandenen Doppelbindungen kommt.

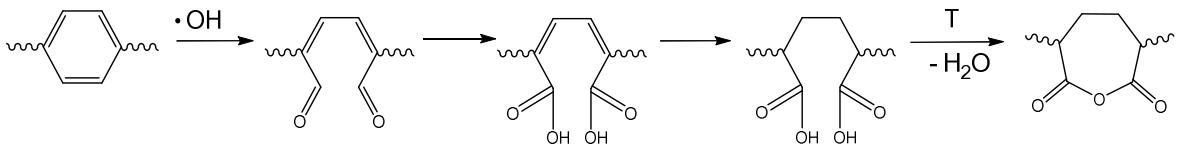


Abbildung 16: Ringoxidation und Anhydrid-Bildung an Phenylresten[106].

Es entstehen Di-Carbonsäuren, welche thermisch zu Anhydriden umgewandelt werden können. Zusammen mit den Degradationsprodukten aus der Seitenketten-Oxidation bedingen diese chromophoren Spezies ebenfalls die Gelbfärbung von PC[96,97].

Diepens et al.[103] konnte zeigen, dass bei der Bestrahlung von PC auch CTC gebildet werden und somit bei der Oxidation eine Rolle spielen. Dadurch entsteht eine Absorption von Strahlung mit Wellenlängen > 290 nm und begünstigt die weitere Oxidation des Polymers durch langwellige UV-Strahlung.

Bei der polychromatischen Bestrahlung von PC sind die dominierend ablaufenden Degradationsprozesse von der spektralen Verteilung des Lampenspektrums abhängig. Bei der Globalstrahlung, d.h. einer Spektralverteilung mit Anteilen ab 300 nm bis IR finden sowohl Photo-Fries-Umlagerungen als Photo-Oxidationsreaktionen statt. Da jedoch in der spektralen Verteilung der Xenonlampe entsprechend der Globalstrahlung Wellenlängen unter 330 nm nur eine geringe Intensität aufweisen, ist eine dominierende Photo-Oxidation als Hauptreaktion zu erwarten, während die Photo-Fries-Umlagerung eine eher untergeordnete Rolle einnimmt. Zudem sind die Degradationsprodukte der Photo-Fries-Umlagerung instabil und unterliegen weiterer Photo-Oxidation. Dennoch wird die Photolyse als initiierende Radikal-Bildner-Reaktion betrachtet.

2.5 Grundlagen der Bewitterung

Viele polymere Materialien und Werkstoffe werden für Außenanwendungen (z.B. in Windkraftanlagen, für Automobil- und Flugzeugindustrie) hergestellt. Unter den Einflüssen verschiedener Umweltbedingungen, denen die polymeren Verbundwerkstoffe ausgesetzt sind, unterliegen diese einem steten Materialverschleiß und -abbau, welcher die Lebensdauer dieser Materialien verkürzt. Um deren Witterungsbeständigkeit für den jeweiligen Einsatz zu prüfen und zu optimieren, werden die Werkstoffe verschiedenen Bewitterungsszenarien ausgesetzt. Neben der direkten Außenbewitterung an Testgeländen mit verschiedenen typischen Klimaten (z.B. in Phoenix, Miami, Südfrankreich), welche als Referenz weiterhin benötigt wird aber starken temporalen Schwankungen unterworfen ist, wird die auf Laborebene nutzbare beschleunigte, künstliche Bewitterung zur Untersuchung von Abbauszenarien unter verschiedenen Umwelteinflüssen genutzt. Bei der künstlichen Bewitterung lassen sich wichtige Beanspruchungsfaktoren, wie Bestrahlungsstärke und – spektrum, Temperatur und Feuchtigkeit wie auch Regenphasen gezielt, wiederholbar und reproduzierbar einstellen und kontrollieren, um damit die jeweiligen Effekte auf die bewirkten Alterungseffekte bestmöglich zu charakterisieren. Dennoch können die Ergebnisse aus Außenbewitterung und beschleunigter, künstlicher Bewitterung voneinander abweichen und andere Abbaumechanismen bedingen[95,107], wenn die Beanspruchungsparameter der künstlichen Bewitterung nicht denen der Freibewitterung angepasst waren und speziell wenn Parameter unzulässig stark überhöht wurden.

Polymere und Polymerkomposite sind vor allem in der Außenbereich-Nutzung verschiedensten Umweltbedingungen ausgesetzt. Neben starken Temperaturgradienten, Feuchtigkeit, biologischem Aufwachsen und mechanischen Belastungen beeinflusst die energiereiche UV-Strahlung als Teil der Sonnenstrahlung die nutzbare Lebensdauer der Polymerkomposite enorm. Durch unterschiedlichste Additive wird versucht die intrinsische Abbaugeschwindigkeit der Polymermatrix zu verlangsamen und damit die Lebensdauer der Materialien und Verbundwerkstoffe so weit wie möglich auszuweiten. Zum Schutz vor dem Abbau durch UV-Strahlung werden neben Farbpigmenten oder UV-Absorbern auch diverse Arten von UV-Stabilisatoren (z.B. HALS, *hindered amine light stabilizers*) den Materialien

zugesetzt, die in den radikalischen Autoxidationsmechanismus (siehe Abbildung 2) eingreifen[108].

Eine Additivierung von anderen Komponenten, wie Nanomaterialien, welche die Produkte noch effektiver im jeweiligen Applikationsbereich machen sollten, kann zu einer veränderten Photostabilität des Komposits führen.

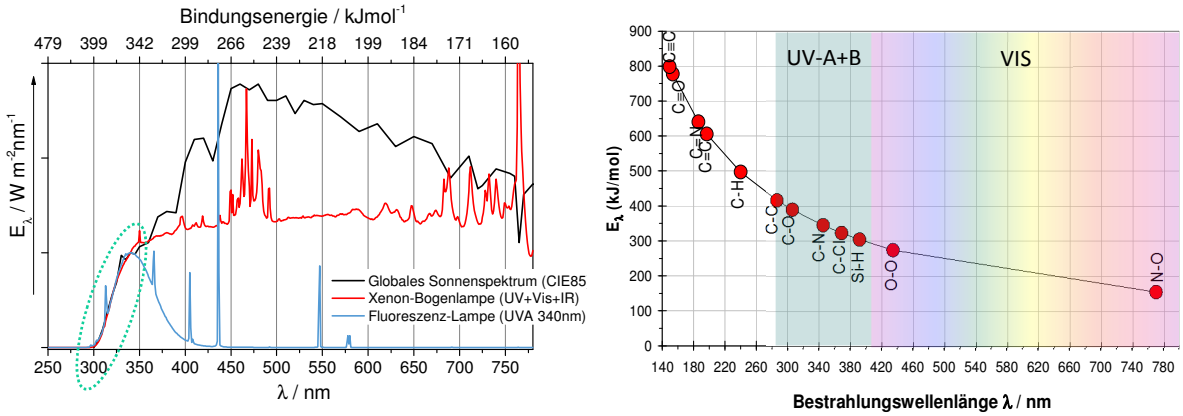


Abbildung 17: Links: Übersicht zu den Spektren unterschiedlicher Lichtquellen mit einheitlichem Cut-off bei 300 nm. Rechts: Diagramm mit Bindungsenergien in Abhängigkeit zur Bestrahlungsstärke (KJ/mol) und Bestrahlungswellenlänge (nm), Grafik nach: Lechner[83], Makromolekulare Chemie, S. 669

Abbildung 17 zeigt den spektralen Verlauf von Ultraviolett-Fluoreszenzlampen und Xenon-Kurzbogenlampen, als die am häufigsten für Bestrahlungs- und Bewitterungsprüfungen verwendeten künstliche Bestrahlungsquellen, im Vergleich zum Spektrum der Global-strahlung, also jenem Teil der solaren Strahlung, wie sie nach Filterung durch Atmosphäre und Troposphäre die Erdoberfläche erreicht. Das Spektrum von UV-Fluoreszenzlampen erstreckt sich nur leicht in den sichtbaren Bereich (bis ca. 420 nm für die gebräuchlichsten 340 nm UV-A-Lampen). Als Grenze zwischen UV und sichtbarem Bereich wird heutzutage 400 nm und die zum IR-Bereich bei 800 nm gewählt. Das kurzwellige Ende spektraler Anteile der Global-strahlung liegt bei etwa 290 nm, der sogenannten Cut-off Grenze der Globalstrahlung, unterhalb derer künstliche Bestrahlungsquellen keine Anteile aufweisen sollten. Der lang-welligere Bereich der sichtbaren Strahlung (Vis) sowie der Infrarot-Strahlung (IR) wird kaum noch (bis auf vereinzelte Linien) von UV-A-Fluoreszenzlampen ausgesendet. In vielen Anwendungen künstlicher Bestrahlung wird mit exklusiv im UV-Bereich emittierenden Bestrahlungsquellen gearbeitet, da sie genau im niederwelligen, hochenergetischen Spektralbereich eine hohe Strahlungsleistung aussenden, der allein energiereich genug ist Bindungen in Polymeren brechen zu können (siehe Abbildung 17, rechts). Der kurzwellige Teil ($\lambda < 450$ nm) im globalen

Sonnenspektrum beträgt ca. 5%. Anhand der spektralen Energieverteilung ist dieser energiereiche Anteil jedoch ausreichend groß um photochemische Prozesse am Polymergerüst zu bewirken[83]. Die langwellige sichtbare und infrarote Strahlung des Global-Sonnenspektrums führt hingegen zur Strahlungserwärmung der Oberfläche und damit zu deutlichen Temperaturerhöhungen gegenüber der Umgebungstemperatur, welches wiederum andere Degradationsmechanismen und –geschwindigkeiten bedingt. Wenn es sich bei dem Probensystem nicht nur um die Polymermatrix selber handelt, sondern auch Farben und Pigmente enthalten sind, die auch für den sichtbaren und den infraroten Bereich empfindlich sein können und damit das Gesamtsystem beeinflussen, ist es sinnvoll, entsprechend der Globalstrahlung über den UV-Bereich hinaus auch den sichtbaren und infraroten Bereich in der künstlichen Bestrahlung mit einzubeziehen. CNT haben die Eigenschaft, IR-Strahlung besonders gut zu absorbieren. Es ist also nicht auszuschließen, dass durch die CNT-Einbettung in die Polymermatrix an den CNT-Polymer-Grenzflächen höhere lokale Temperaturen auftreten, welche wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix selbst auch nur schwach ausgeglichen werden. Um ein künstliches, sonnenähnliches Spektrum zu erhalten, wurde für den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit eine Xenon-Kurzbogenlampe als Bestrahlungslichtquelle gewählt, da ihr Spektrum der natürlichen Globalstrahlung sehr nahe kommt[109]. Da in dieser Arbeit sowohl Bestrahlungen mit Xenon-Bogenlampen und UV-A Fluoreszenzlampen durchgeführt wurden, war es aus Vergleichsgründen mit der Globalstrahlung besonders wichtig, dass der Spektralanteil im kurzwelligen UV-Bereich für alle Spektren gleich ist und auch keine Intensitäten unter 300 nm, dem sogenannten solaren Cut-Off, messbar sind[110].

Spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit s(λ) kennzeichnet die spezifische Wirksamkeit verschiedener Wellenlängen der Strahlung auf die alterungsbedingten Veränderungen in Polymeren. Diese ist je nach Polymer, Additiv und untersuchter alterungsbedingte Eigenschaft unterschiedlich.

Abbildung 18 zeigt die Bestrahlungsstärke der Xenonlampen-Strahlung, welche im kurzwelligen UV-Bereich sehr gering und mit zunehmender Wellenlänge, bis zum Erreichen des sichtbaren Bereiches, nahezu linear ansteigt. Als weitere Kurve ist die gemessene IR-Absorption im Carbonylbereich normiert auf 1740 cm^{-1} als Carbonylindex (CI) dargestellt. Differenziert man die gemessene Kurve nach der spektralen Bestrahlungsstärke der Quelle erhält man die spektrale Empfindlichkeit der Eigenschaftsänderung (hier des Carbonyl-

indizes). Die sich ergebende dargestellte Kurve für die spektrale Empfindlichkeit ist repräsentativ für den prinzipiellen Verlauf bei Polymeren: mit abnehmender Wellenlänge nimmt die spektrale Empfindlichkeit in exponentiellem Maß zu. Der Verlauf der Photo-Absorption von Polymeren und die Material-spezifische spektrale Empfindlichkeit zeigen einen gegenläufigen Trend. Dies verdeutlicht, dass die Photoabsorption im kurzwelligen UV-Bereich sehr hoch ist und schon geringe Strahlungsmengen der energiereichen kurzen UV-Strahlung ausreichen, um Bindungsbrüche und Photolyse zu initiieren.

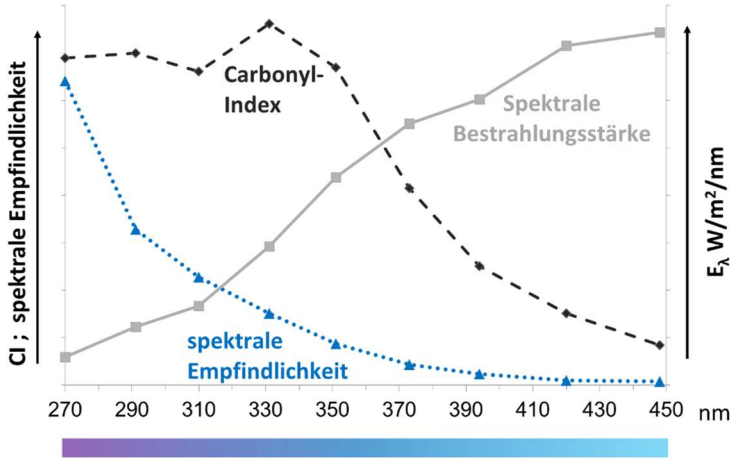


Abbildung 18: Verlauf der polymerspezifischen spektralen Empfindlichkeit des Carbonylindex, der spektralen Bestrahlungsstärke der Bestrahlungsquelle und des gemessenen spektralen Carbonylindex als gewählte Eigenschaftsänderung. Abbildung aus Konferenzbeitrag A. Geburtig zur Gesellschaft für Umweltsimulation Jahrestagung(GUS), 2005.

Die Kurve der spektralen Empfindlichkeit ist dabei nicht identisch mit dem Absorptionsspektrums des betreffenden Polymers. Die Absorption von Strahlung und ein damit erreichbarer elektronischer Anregungszustand ist erst die Voraussetzung für eine photolytische Bindungsspaltung. Die sich anschließenden Prozesse bestimmen darüber, zu welchem Anteil elektronisch angeregte Molekülen tatsächlich in einer Bindung gespalten werden. Die Bindungsspaltung steht in Konkurrenz zu strahlungslosen Übergangen in den Grundzustand mit strahlenden Übergängen wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Je nach Molekül, Bestrahlungswellenlänge, Temperatur etc. sind die kinetischen Verhältnisse für diese Konkurrenz unterschiedlich. Nicht jede Bindungsspaltung führ demnach, wie im hier gewählten Beispiel des Carbonylindexes, zu einer Oxidation.

2.5.1 Wellenlängen-integrale, trockene Xenon-Bestrahlung

Von den Beanspruchungsfaktoren die bei der Freibewitterung eine Rolle spielen, blieben die Einflüsse von Feuchte und Nässe unter diesem Beanspruchungsmodus unberücksichtigt, um allein die Photodegradation als Schädigungsmechanismus zu untersuchen.

Eine wellenlängenintegrale Bestrahlung wurde gewählt, um den Verlauf der Alterung der ausgewählten Polymerkomposite zu analysieren. Hierfür wurde eine in der BAM entwickelte kugelförmige Bestrahlungseinrichtung mit 22, zum mittig positionierten Lichtbogen äquidistant angebrachten, kreisförmigen Öffnungen die zur Bestrahlung zur Verfügung stehen, verwendet. Als Leuchtmittel wurde eine ozonfreie Xenon-Kurzbogenlampe (Xe) mit einer Leistungsaufnahme von 900 W gewählt. Der alterungs-bedingte Abfall der UV-Bestrahlungsstärke wurde durch kontinuierliche Messung und manuelle Nachregulierung der Stromstärke kompensiert. Darüber hinaus wurden die Xe-Lampen nach etwa 3000 Betriebsstunden getauscht. Neben der UV-Bestrahlungsstärke kommt es bei Xenonlampen im Laufe der Nutzung (anders als bei Fluoreszenzlampen) auch zu Änderungen der Spektralverteilung. Deshalb wurde die Lampenemission auch in regelmäßigen Abständen spektral vermessen.

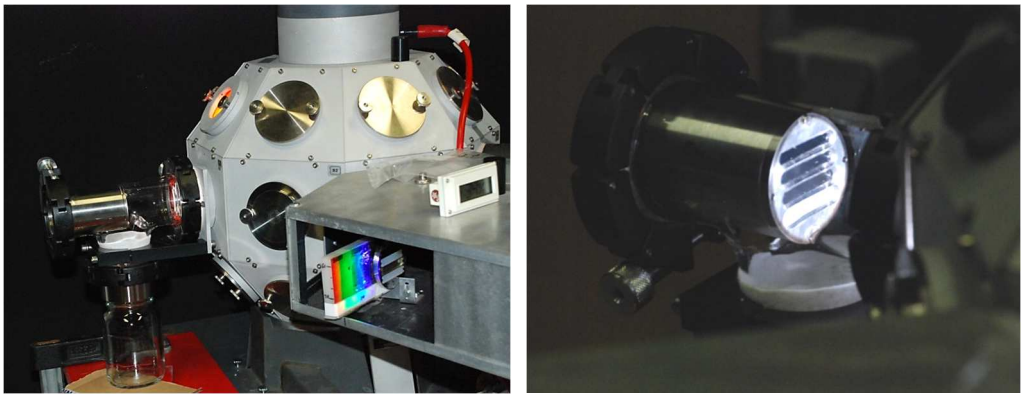


Abbildung 19: Aufbau zur integralen Bestrahlung an Bestrahlungskugel mit Probenhalter (1,3). Zusätzlich angebaut ist eine Einheit zur ortsaufgelösten spektralen Bestrahlung (2)

Die divergente Strahlung der Xe-Lampe wurde mit einer bikonvexen Quarzlinse auf die Probenebene parallelisiert. Der Linse war ein Kantenfilter vom Typ WG 320 (Schott) vorangestellt, dessen Transmissionskante bei 320 nm (T_{320nm}= 50%) einen möglichst der Globalstrahlung nahen Verlauf der kurzwelligen Flanke der UV-Spektralverteilung realisieren sollte (siehe Abbildung 17).

Eine in anderen Untersuchungen teilweise verwendete Filterung, mit gezielt höheren Spektralanteilen im kurzwelligen Bereich (unterhalb 300 nm) als es in der Globalstrahlung vorkommt, bewirkt eine schnellere Degradation aber bedingt, bei diesen hohen Energien ermöglichten andere Reaktionspfade, zu den realistischen Bedingungen völlig unkorrelierbare Effekte und wird daher als ungeeignet angesehen. Die UV-Bestrahlungs-stärke kann entweder breitbandig z.B. für den UV-Bereich 280 nm-400 nm oder schmalbandig, z.B. bei 340 nm gemessen werden. Die physikalische Größe „Bestrahlung H_e“ (in MJ/m²) ist als zeitliches Integral der Bestrahlungsstärke E (in W/m²) definiert. Die entsprechende spektrale Größe ist die spektrale Bestrahlung H_λ (in MJ/(m^2 nm)). Im Rahmen dieser Arbeit bezieht sich die Wellenlängen-Integration des UV-Bereiches für die Größe „Bestrahlung“ auf den Bereich 280 nm-400 nm. An den Öffnungen der Bestrahlungskugel wurden Probenkammern, bestehend aus einem T-förmigen Flansch aus Quarzglas angeschlossen (Abbildung 19). Nach Korrektur des Xe-Strahlungsgangs durch Linsen konnte eine gleichmäßige Ausleuchtung der Probenoberfläche gewährleistet werden. In der Probenmaske wurden maximal vier Probenstreifen (BxHxT von 35 mm x 7 mm x 4 mm) platziert. Die nach unten führende Öffnung der Probenkammer wurde mit einem feinporigen Glasfaserfilter (d=40 µm) abgeschlossen, so dass Gase aber keine Partikel (größer als der Porendurchmesser) in die bzw. aus der Kammer heraus gelangen konnten.

Tabelle 3: Messbedingungen der integralen Xe-Bestrahlung

BESTRAHLUNGSBEREICH	300 nm - 1100 nm
BESTRAHLUNGSSTÄRKE E_λ (280-400 nm)	40- 46 W/m²
RELATIVE LUSTFEUCHTIGKEIT (%) UND TEMPERATUR (°C) IM PROBENRAUM	20% bei 21°C
TEMPERATUR IN DER PROBENKAMMER (°C)	24°C
OBERFLÄCHENTEMPERATUREN (°C)	Transparente Proben: 25°C CNT-gefüllte Proben: 45-50°C

Ein Vorteil der Verwendung des kompletten Sonnenlichtspektrums liegt in der realitätsnahen Nachbildung der unterschiedlichen Probenerwärmung durch die unterschiedliche Färbung der Probenoberflächen. Die unterschiedlichen Temperaturen der Probenoberfläche sind letztlich für die Schädigung relevant.

2.5.2 Integrale UV-A Bestrahlung im Bewitterungsgerät

Zusätzlich zur sonnenähnlichen Bestrahlung mittels Xenon-Bogenlampe wurde der Einfluss von UV-Strahlung (290 nm-400 nm) auf die CNT-Polymerkomposite in Bewitterungsgeräten getestet. Hier wurden in drei unterschiedlichen Expositionen die Temperaturabhängigkeit und der spezifische Einfluss der UV-Strahlung bei jeweils konstanter Temperatur untersucht. Die verwendeten Fluoreszenzlampengeräte sind mit UV-A Lampen entsprechend *DIN EN ISO 4892-3*[111] bestückt, die eine breitbandige Spektralverteilung zwischen etwa 290 nm und 450 nm mit einem Maximum bei 340 nm aufweisen (siehe Abbildung 17).

	Temperatur	UV-Bestrahlungsstärke
Exp. 1	-10°C	40 W/m²
Exp. 2	+50°C	keine
Exp. 3	+50°C	40 W/m²

Abbildung 20: Ein UV-Bewitterungsgerät, wie es an der BAM zur Alterung von CNT-haltigen Polymerkompositen eingesetzt wurde.

Mit dieser Variante der künstlichen Bewitterung sollte die Temperaturabhängigkeit des Grades der UV-induzierten Schädigung durch UV-A- Bestrahlung (Exposure 3, 50°C und 40 W/m² und Exposure 1, -10°C und 40 W/m²) mit den erzielten Degradationen unter integraler Bestrahlung verglichen werden.

2.5.3 Spektrale UV-Bestrahlung mittels Monochromator und Kerbfilter

Durch spektral aufgelöste Bestrahlung wurde die Energieabhängigkeit der Schädigungsmechanismen untersucht. Neben der Möglichkeit auf diese Weise parallele Schädigungsmechanismen unterscheiden zu können, hat sie große praktische Bedeutung für die Auswahl geeigneter Anwendungen (z.B. innen / außen / Weltraum), wie auch für spezifische Schutzmöglichkeiten für die Matrix-Polymere durch Additive und Füllstoffe wie z. B. UV-Absorber, HAL-Stabilisatoren, Pigmente.

In Abbildung 21 ist der Aufbau zur spektralen Bestrahlung und Proben vor dem Beginn einer Bestrahlung gezeigt. Hierfür wurden Probenstreifen von 35 mm x 7 mm x 4 mm (BxHxT) verwendet.

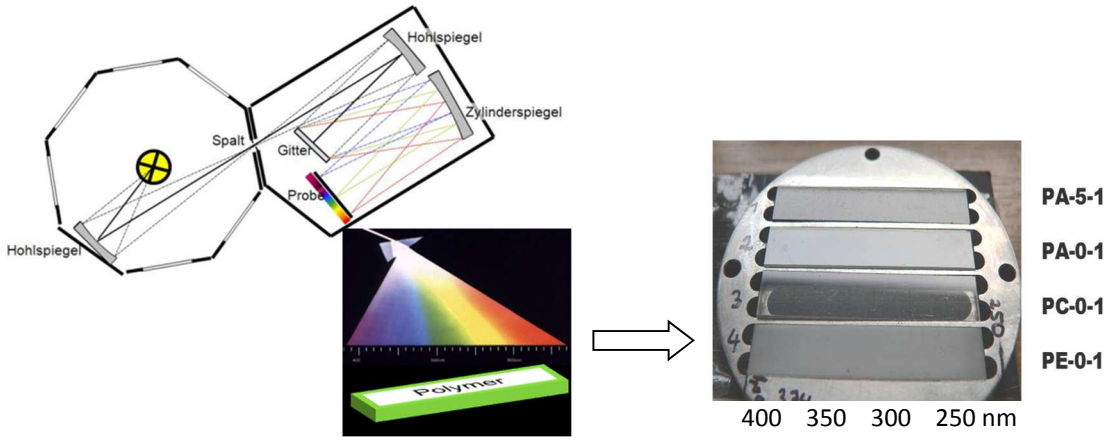
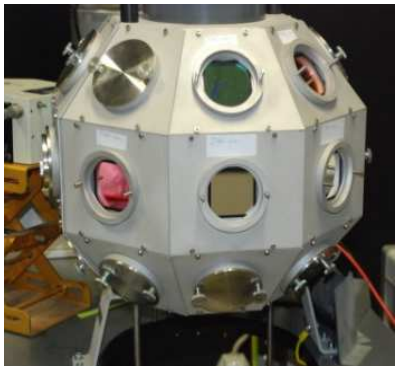


Abbildung 21: Der Aufbau der spektralen Bestrahlung mittels Gitter-Monochromator in spektrografischer Anordnung führt zur Abbildung eines Spektrums auf die Länge des Probenkörpers. Der Probenort wird damit zu einer Funktion der Bestrahlungswellenlänge. Die Polymerproben (rechts) werden mit Wellenlängen zwischen 250 nm und 400 nm, d.h. in dem Bereich, in dem die Polymere die höchste spektrale Empfindlichkeit aufweisen, spektrographisch bestrahlt und anschließend ortaufgelöst charakterisiert.

Eine energieaufgelöste Untersuchung von Schädigungsmechanismen wurde realisiert, indem die Strahlung der Xenon-Kurzbogenlampe über einen Spalt und Gittermonochromator monochromatisiert und über eine Zylinderlinse kollimiert wird. Dadurch wird das Spektrum mit einer räumlichen Dispersion von 4 nm/mm auf einen Probenhalter abgebildet[112,113], so dass die Bestrahlungswellenlänge eine Funktion des Probenortes wird und ortsauflösende Analytik Schädigungen als Funktion einer quasi-monochromatischen Bestrahlungs-wellenlänge zu charakterisieren vermag. Durch Bezug der gemessenen Eigenschafts-änderung auf die spektrale Bestrahlungsstärke der Quelle wird die spektralen Empfindlichkeit s(λ) einer bestimmten Probeneigenschaften bestimmbar.

Für Untersuchungen des CNT-Einflusses auf die spektralen Empfindlichkeiten wurden an einer zweiten Bestrahlungskugel neun Kerbfilter von 270 nm, 280 nm, 290 nm, 300 nm, 310 nm, 320 nm, 330 nm, 350 nm und 370 nm mit je 10 nm spektraler Halbwertbreite und einer Transmission zwischen 20 und 45 % installiert.



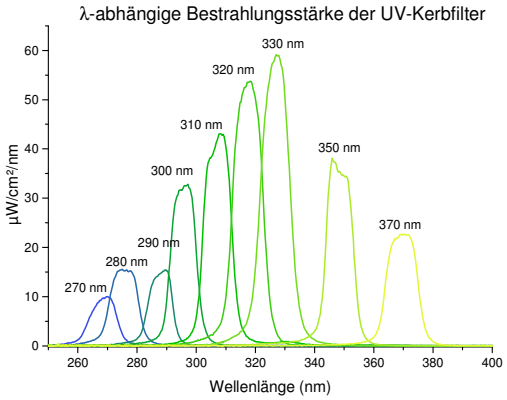


Abbildung 22: Wellenlängenselektiven Alterung an zweiter Bestrahlungseinrichtung mit UV-Kerbfiltern 270 nm - 370 nm.

Bedingt durch die unterschiedlichen Transmissionen der Filter wurden unterschiedliche Bestrahlungsstärken gemessen. Je nach Messzeitpunkt (Exposition 100 MJ/m², 200 MJ/m² und 300 MJ/m², gemessen im Gesamt-UV-Bereich von 280 nm - 400 nm) ergeben sich unterschiedliche, wellenlängenspezifische Bestrahlungswerte für die jeweiligen Proben hinter den Kerbfiltern.

Tabelle 4: Berechnete wellenlängenspezifische Bestrahlungen der Kerbfilterproben zu den jeweiligen Abmusterungszeitpunkten (Exposition).

Bestrahlungs-wellenlänge [nm]	**Wellenlängen-spezifische Bestrahlung der Probe nach jeweiliger Exposition [MJ/m²]**		
270	1,8	3,8	6,5
280	3,0	6,5	10,8
290	2,4	5,2	8,7
300	5,4	11,7	19,7
310	7,5	16,4	27,4
320	9,9	21,6	36,1
330	11,0	24,1	40,4
350	6,3	13,7	23,0
370	4,6	10,0	16,9
Exposition gemessen im Gesamt-UV (280-400 nm)	**100 MJ/m²**	**200 MJ/m²**	**300 MJ/m²**

3 Materialien und Methoden

3.1 CNT-Spezifikation und Polymerkomposit-Herstellung

Die in dieser Arbeit untersuchten MWCNT (Baytubes ® C150 P) wurden im CVD-Verfahren von der Firma Bayer Material Science, Leverkusen hergestellt und in agglomerierter Form als schwarzes Pulver geliefert. Die von Bayer zur Verfügung gestellten Spezifikationen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5: CNT-Spezifikation[114]

C-Reinheit	Ø Außen-	Ø Innen-	Anzahl der Wände	Länge	Schüttdichte	lose Agglomerat-größe
	Durchmesser					
≥ 95 Gew.-%	ca. 13 – 16 nm	ca. 4 nm	3 – 15	1 -> 10 µm	130 – 150 kg/m³	0,1 – 1 mm

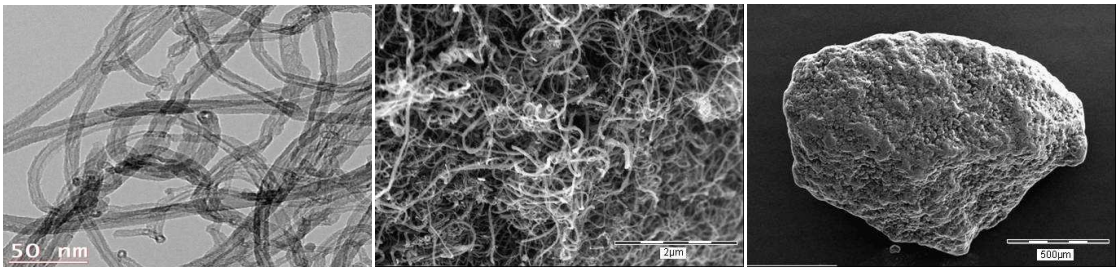


Abbildung 23: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten CNT Baytubes ® C 150 P. [114]

Die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Probenmaterialien bestehen aus industriell gefertigten Spritzgussplatten unterschiedlicher thermoplastischer Polymermatrizes und variierenden CNT-Beimischungen (Baytubes® C 150 P). Zur Bestimmung der Alterungsmechanismen wurden folgende Variationen der Polymerkomposite untersucht:

Tabelle 6: Untersuchte CNT-Polymerkomposite

Polymermatrix	CNT- Gehalt in Gew.-%			Glasübergangs (T_g) / Schmelztemperatur (T_s)
Polyamid 6 (PA, Durethan ® PA 6 B29)	0 %	5 %	7,5 %	48-50°C / 220°C
Poly –Bisphenol A- carbonat (PC, Makrolon®2605)	0 %	5 %	7,5 %	144-150°C / 260-300°C
Hochverdichtetes Polyethylen (HDPE; Lupolen® 4261 AG HDPE)	0 %	5 %	7,5 %	< -50°C / 128-130°C

Zusätzlichen wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Polycarbonat-Folien (Makrolon®2805) mit 1 Gew.-% CNT-Gehalt (Baytubes® C150P) im Doppelschnecken-extruder mit anschließender Folienextrusion hergestellt (genaue Angaben siehe Anhang, S.157). Die Foliendicke beträgt ca. 270 µm. Nur durch Extrusion hergestellte Folien erreichten eine ausreichende Dispergierung und Oberflächeneigenschaften, während das Gießen aus Lösung mit und ohne anschließendes Heißpressen diese Anforderungen nicht erfüllte.

Abbildung 24: Übersicht der verwendeten Polymer-CNT-Komposit-Platten. Links: Polyamid 6 , Mitte: Polycarbonat, Rechts: HD-Polyethylen jeweils mit 0 -5 - und 7,5 Gew.-% CNT (von unten nach oben).

3.2 Chemische Analysemethoden

3.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Um durch Witterungsbeanspruchung bewirkte chemische Veränderungen der Matrix verfolgen zu können wurden ungefüllte, 4 mm dicke Spritzguss-Proben im Transmissionsmodus mit einem „Cary 300 Scan“ UV-Vis-Spektrometer der Firma Varian im Bereich von 220 nm-850 nm untersucht. Wegen der auftretenden Streuung der Proben wurde dabei eine Ulbrichtkugel (Labsphere, DRA-CA-30I) verwendet. Durch den Nachweis eines sich verändernden Absorptionsverhaltens spezifischer Wellenlängenbereiche der Materialien, können Abbauprozesse nachvollzogen werden, die auf Bildungen oder Zerstörungen von Doppelbindungen (C=C) sowie Oxidationen (C=O) bis hin zu einer beginnenden farblichen Veränderung zurückzuführen sind. Bei CNT-Polymerkompositen war die Absorption bei allen CNT-Füllungs-graden bei gegebener Dicke der Proben für den Detektor des Spektrometers zu hoch.

Bei der Untersuchung quasi-monochromatisch spektral bestrahlter Matrizes (siehe 4.2.1) wurde eine automatische Proben-Transporteinheit innerhalb des Spektrometers (ohne Ulbrichtkugel) verwendet, um Spektren über die Breite der Probe und damit der Bestrahlungswellenlängen aufzunehmen. Die bestrahlten Proben wurden hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens ortsaufgelöst auf Veränderungen untersucht. Die Transmissionseigenschaften der jeweils 35 mm langen Probenstücke, die im Bereich von 260 nm-400 nm, also mit einer Dispersion von 4 nm/mm bestrahlt worden waren, wurden dazu nach der Bestrahlung alle 2 mm im UV-Spektrometer vermessen, also mit einer spektralen Auflösung von 8 nm bezüglich der Bestrahlungswellenlänge.

3.2.2 Abgeschwächte Totalreflektion- Fourier-Transformations–Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Mittels ATR-FTIR lassen sich oberflächennahe Abbauprozess (besonders Oxidationen) durch Veränderung der schwingenden funktionellen Gruppen im Molekülgerüst analysieren und so Rückschlüsse auf Abbaumechanismen ziehen. Zur Charakterisierung funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der bestrahlten Proben wurden FT-IR-Spektren mit einem FTIR-Spektro-

meter vom Typ Nicolet 8700 (Fisher Scientific GmbH) unter Verwendung eines Germanium-ATR-Kristalls aufgenommen. Germanium wurde gewählt, da es sich, aufgrund seines hohen Brechungsindexes (n_{Ge} = 4) und entsprechend kleiner Analysentiefe von 0,6-1 µm, besser zur Untersuchung stark absorbierender Proben eignet als Diamant. Die Spektren wurden mit einem Flüssigstickstoff-gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellur- Detektor (MCT-Detektor) im Bereich von 650 cm^{-1}-4000 cm^{-1}, einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Scanzahl von 64 aufgenommen. Als Spülgas wurde getrocknete, Kohlenstoffdioxid-freie, synthetische Luft verwendet. Die Spektren wurden mit OMNIC 7.3 Software ausgewertet (ATR- und Basislinien-Korrektur).

3.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur detaillierten Analyse der elementaren Oberflächenzusammensetzung sowie der Speziesanalyse über die chemische Umgebung wurde die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) verwendet. Durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen aus der Probenoberfläche lassen sich, mit einer Informationstiefe von max. 9 nm, Aussagen über die Bindungs- und Oxidationszustände der Elemente einer Oberfläche treffen. Die durch photochemische Degradationsprozesse hervorgerufenen Veränderungen der chemischen Bindungen können mittels XPS sehr oberflächensensitiv ermittelt werden.

Zur Analyse wurde ein Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer der Firma Specs vom Typ Sage 150 (Specs GmbH, Berlin) verwendet. Die Messungen wurden mit nicht-monochromatischer Al-K_α-Strahlung (1486,6 eV) bei 200 W (20 mA, 10 kV) ohne Ladungskompensation im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-7}$ mbar) durchgeführt. Die emittierten Elektronen wurden mit einer Passenergie von 20 eV in einem hemisphärischen Analysator unter einen Winkel von 54,9° aufgenommen. Die spektralen Regionen von C_{1s}, O_{1s} und N_{1s} (siehe Abbildung 25) wurden mit einer Auflösung von 0,1 eV gemessen. Die untersuchten Probenoberflächen hatten eine Größe von 1x3 mm pro Messung.

Die Auswertung erfolgte mittels *CasaXPS* Software (Version 23.16, Casa Software Ltd, Teignmouth, Großbritannien). Zur Auswertung der Elementpeaks (siehe Übersichtsspektrum Abbildung 25, links) wird eine Tougaard-Untergrundfunktion[115,116] sowie ein Peakfit-Modell nach Beamson und Briggs herangezogen[117] (siehe Anhang, Tabelle 14, S.159).

Für die Peakfit-Modelle der aliphatische Polymere (PA, PE) wurde der C1s Peak bei einer Elektronenenergie von 285,0 eV festgelegt, für aromatische Polyolefine (PC) ist der C1s Peak bei 284,7 eV definiert[118,119]. Die Peakform wurde als Gauß-Lorentz-Kurvenformüberlagerung im Verhältnis 80:20 festgelegt. Ein Beispiel für das Peakfit-Modell ist in Abbildung 25, rechts dargestellt. Anhand der Veränderung der Peakflächen der spezifischen Bindungsenergien unter dem angepassten C1s-Peak, können Aussagen über die Bindungszustände an der Polymeroberfläche gemacht werden. Für die sp^2-Hybrisdisierung von Kohlenstoff, wie er überwiegend in der Struktur von CNT zu finden ist, wird eine Bindungsenergie von 284,0 eV festgelegt[55,57], da die XPS-Messungen ohne Ladungskompensation durchgeführt wurden. Als Referenz wurden das CNT-Ausgangsmaterial (Baytubes® C150P) mit XPS gemessen und so die Bindungsenergie und die Peakform für die späteren Fits bestimmt.

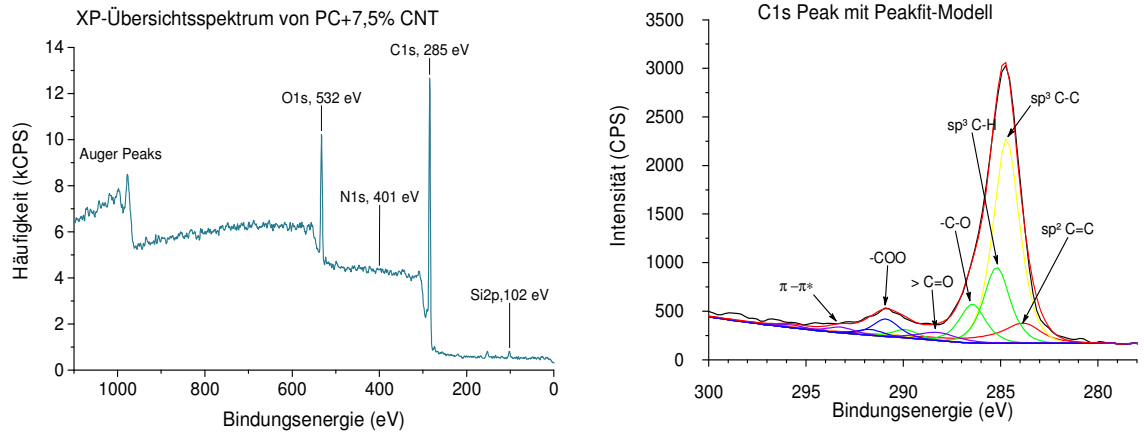


Abbildung 25: Links: XP-Übersichtsspektrum von PC+7,5% CNT mit den Elementpeaks für Kohlenstoff (C1s), Sauerstoff (O1s), Stickstoff (N1s) und Silizium (Si2p). Rechts: C1s Peak mit dargestellten Peakfit-Modell von PC+5% CNT mit angepassten Bindungspeaks zu den Polymer-spezifischen Bindungsenergien nach Beamson und Briggs.

Der Peak bei 284 eV ist im Folgenden als Indikator-Peak für freigelegte CNT-Strukturen an der Oberfläche zugeordnet. Für den sp^2-C-Peak, wurde die asymmetrische Peakform nach Doniach-Sunjic als Annäherung für Peakfits gewählt[120]. Zudem konnten *π-π*-shake-up*-Peaks aus der CNT-Freilegung bei Energien >292 eV beobachtet werden und wurden in der Dateninterpretation ebenfalls als Hinweis auf CNT-Freilegung an der Oberfläche gewertet.

3.2.4 Raman-Spektroskopie

Mittels Raman-Spektroskopie werden Molekülspektren aufgenommen, welche unter Änderung der Polarisierbarkeit nach Photonenabsorption entstehen. Komplementär zur FTIR-Spektroskopie lassen sich aus den Raman-Spektren neben den Veränderungen der Molekülschwingungen auch Änderungen in der Materialeigenschaft (Zusammensetzung, Kristallinität und Kristallorientierung) erkennen. Durch die resonante Raman-Streuung an CNT können Durchmesser, Chiralität als auch ihre strukturelle Integrität (besonders für SWCNT-metallische Leiter oder Halbleiter) bestimmt werden; Adsorptionen von u.a. Polymerschichten auf CNT-Oberflächen und Defektstrukturen können nachgewiesen werden. Die Raman-Spektren wurden mit einem konfokalen Raman-Imaging Mikroskopsystem alpha300 R (WITec, Ulm, Deutschland) basierend auf einem konfokalem Raman Mikroskop und einem UHTS300 Spektrometer mit gekühlter CCD-ANDOR Kamera, aufgenommen. Ein DPSS-Laser (Exelsior® Compact CW Laser) mit einer Wellenlänge von 488 nm (2,54 eV) und einer Laserleistung von 50 mW wurde als Anregungsquelle verwendet. Der Anregungs- und Rückstreuungsstrahl wurden durch ein 20x Objektiv (NA: 0,4) geleitet und über eine 100 µm Multimode-Faser zum Spektrometer geleitet. Die Raman-Spektren wurden in einem Bereich von 0 - 4400 cm^{-1} aufgenommen.

3.3 Morphologische Analysemethoden

3.3.1 Lichtmikroskopie (LM)

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem „Axio.Scope A1“ Mikroskop der Firma Zeiss durchgeführt. Durch die Möglichkeit im differenziellen Interferenz-Kontrast-Verfahren (EPI C-DIC) mittels zirkular polarisiertem Licht eine stärkere Kontrastierung unterschiedlich gerichteter Objektstrukturen zu erzeugen, wurde es zur Analyse der Oberflächenstrukturierung herangezogen.

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur detaillierten topographischen Untersuchung gealterter Oberflächen wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen durchgeführt. Hierfür wurde ein Zeiss SUPRA 40 mit Feldemissionskathode genutzt, deren kohärente Strahlung eine Bildauflösung deutlich kleiner 5 nm ermöglicht. Zusätzliche wurden Bilder mit einem Zeiss EVO MA 10 mit Wolfram-Kathode aufgenommen. Die Aufnahmen wurden mit geringer Elektronenbeschleunigung (5 kV-10 kV) erhalten. In einigen Fällen war eine vorherige Beschichtung der nichtleitenden Probenoberfläche mit Kohlenstoff, Platin oder Gold (ca. 20 nm) nötig, um Aufladungseffekte und die Erzeugung von Artefakten zu minimieren.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse der Beimischung von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Material chemisch-physikalisch wie morphologisch untersucht. Es wird geklärt, welche Abbauprozesse stattfinden und ob diese von den CNT beeinflusst werden. Darüber hinaus wird in Abhängigkeit der Bestrahlungsmethode und -dauer die CNT-Freilegung an der geschädigten Oberfläche an verschiedenen Modellsystemen untersucht.

4.1 Integrale Langzeit-Xenon-Bestrahlung von CNT-Polymerkompositen

Zunächst werden in den folgenden Abschnitten die Ergebnisse der CNT-Polymerkomposite nach Bestrahlung mit dem integralen Spektrum der Xenon-Bogenlampe (300-1100 nm) vorgestellt. Die Ergebnisse werden zuerst vergleichend innerhalb der gleichen Polymermatrix in Abhängigkeit zum CNT-Gehalt aufgeführt. Im Anschluss folgt eine kurze Darstellung zur Matrixabhängigkeit der Degradationsverläufe.

Die Bestrahlung der Probenoberflächen erfolgte unter trockenen Bedingungen (mit Probenoberflächentemperaturen von ca. 50°C auf schwarzen Oberflächen und ca. 25°C auf weißen/transparenten Oberflächen; relative Luftfeuchtigkeit <20%).

Untersuchung des Original-Zustands der Komposite

Die Oberflächen der Kompositplatten wurden im Ausgangszustand mittels Lichtmikroskopie (LM) und Weißlicht-Interferometrie (WLI) untersucht, wobei sich auf CNT-gefüllten Polymeroberflächen Krater zeigten. Diese Strukturen bilden sich vermutlich aus CNT-Agglomeraten in der Polymerschmelze und gelangen während des Spritzguss-Verfahrens an die Oberfläche[121]. Solche Krater wurden sowohl bei 5% als auch bei 7,5% CNT-Polymer-kompositen in Polyamid und Polycarbonat gefunden und weisen einen Höhenunterschied (z-Achse) von bis zu 4 µm auf.

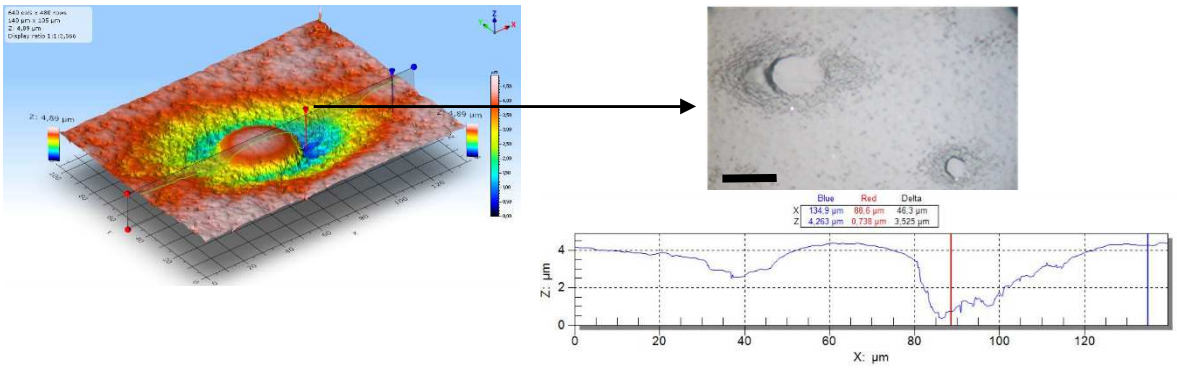


Abbildung 26: Weißlichtmikroskopie-Bild mit 1000x Vergrößerung (links) und LM-Bild von PC + 5% CNT mit 50x Vergrößerung. (rechts); Messskala entsprich 50 µm.

Um spektrale Veränderungen zu erkennen, welche durch CNT bedingt werden, wurden FTIR-Transmissionsmessungen von reinem CNT-Material[122] in Kaliumbromid-Presslingen gemacht (Abbildung 27). Viele Schwingungsbanden werden durch Verunreinigungen und Defekt-strukturen in den CNT[123] erzeugt. Die Bande bei 3733 cm^{-1} deutet zusammen mit den Absorptionen bei 1260 cm^{-1} und 1043 cm^{-1} auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen auf den CNT hin (primäre Alkohole bzw. Phenol-verwandte Strukturen). Weitere Oxidation an den CNT wird durch die schwachen Banden bei 1736 cm^{-1} und 1115 cm^{-1} erkennbar (C=O, C-O; Ketone, Alkohole). Die Methylen-Schwingungen bei 2920 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} und 1454 cm^{-1}-1425 cm^{-1} entstehen durch amorphen Kohlenstoff auf den CNT, welcher sp^3-hybridisiert ist. Die Schwingung bei 1650 cm^{-1} ist assoziiert mit Vinylgruppen (C=C). Allein die Peaks bei 1573-1540 cm^{-1} sind dem sp^2- Kohlenstoff-Skelett der CNT[124] zugeordnet und bilden damit die spezifische CNT-Indikatorbande.

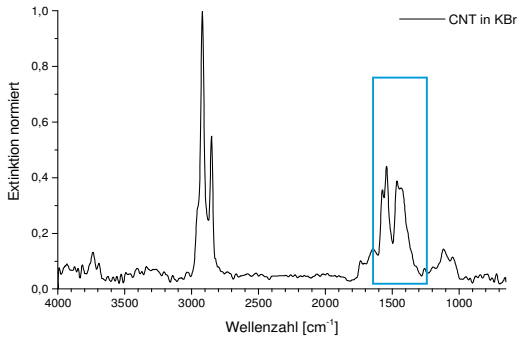


Abbildung 27: FTIR-Spektrum der CNT BayTubes® C150 P im KBr-Pressling zeigt die charakteristischen Peaks für CNT.

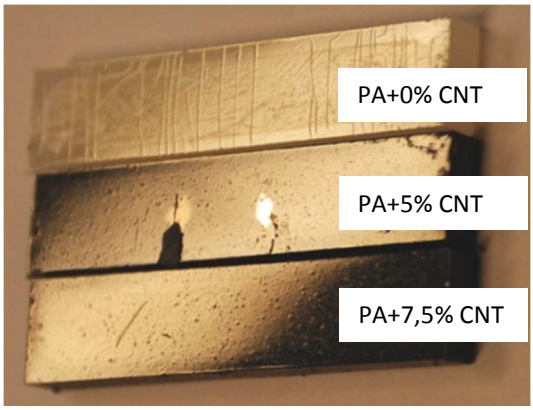
Aus der Vorcharakterisierung mittels IR-Spektroskopie (siehe Anhang, Abbildung 77) ergaben sich einheitliche Spektren der jeweiligen Polymermatrizes unabhängig vom CNT-Gehalt. Spezifische Peaks für CNT wurden in den ungealterten Kompositen nicht gefunden.

4.1.1 Alterung von Polyamid-CNT-Kompositen

Die Proben wurden im Wellenlängenbereich von 300 nm bis IR bis zum Erreichen einer UV-Bestrahlung von 1000 MJ/m² bestrahlt. In Folge der Bestrahlung ergaben sich optisch sichtbare Veränderungen der Komposit-Oberflächen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst und geben einen Überblick der oberflächlichen Veränderungen an den bestrahlten PA-Kompositen wieder.

Tabelle 7: Veränderungen nach E_{UV}=1000 MJ/m² der trockenen Bestrahlung für PA.

PA 0%	• geringe gelbliche Verfärbung • Glanzverlust • Starke Rissbildung
PA 5% PA 7,5%	• vereinzelte mikroskopisch kleine Risse • unregelmäßige Oberfläche durch Agglomerat-Einschlüsse • geringer Glanzverlust



Die Lichtmikroskopie (LM)-Aufnahmen zeigten eine stark erodierte, mit Rissen durchsetzte PA-Oberfläche des reinen Polymers, welche die Rauigkeit und den Glanzverlust nach 1000 MJ/m² (UV) bedingt (siehe Anhang Abbildung 78). Die CNT-haltigen PA–Proben erscheinen weniger rau, sind aber durchsetzt von CNT-Agglomerat-Einschlüssen, welche schon auf den ungealterten Oberflächen zu erkennen waren. Für PA+5% CNT konnten nach Aufdampfen einer Kohlenstoffschicht ebenfalls, wenn auch nur vereinzelte Risse beobachtet werden, welche in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) näher analysiert werden konnten. Die Ausbildung von Haarrissen (*engl.: Crazes*) in CNT-gefüllten PA-Proben blieb verglichen zum reinen Polymer stark reduziert.

UV/Vis-Ergebnisse

Farbliche Veränderungen der PA-Oberflächen waren über die gesamte Bestrahlungszeit nur geringfügig für die reine PA-Oberfläche erkennbar. Diese erscheint nach maximaler Bestrahlung leicht gelblich und stumpf. Aus den UV-Vis Transmissionsspektren, welche nur bei CNT-freiem PA möglich waren, sind chemische Veränderungen durch unterschiedliche Absorptionen vor Bestrahlung und nach Maximaldosis messbar. Das Spektrum der unbestrahlten PA-

Probe lässt eine hohe Eigenabsorption des Polymers von Wellenlängen unter 240 nm und im Bereich von 280 nm-330 nm erkennen. Im Zuge der Bestrahlung verändern sich die spektralen Empfindlichkeiten des Polymers durch die Bildung unterschiedlicher Photo-Oxidationsprodukte.

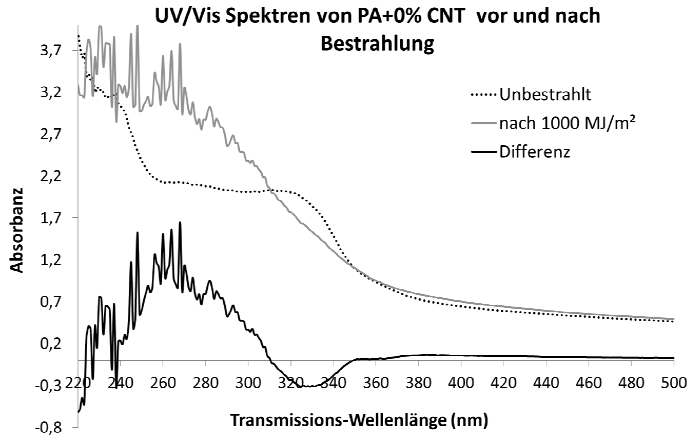


Abbildung 28: UV/Vis - Spektrum der reinen PA-Probe vor und nach Ende der Bestrahlung. Die Differenzkurve, verdeutlicht die Änderungen in den Wellenlängen-Absorbanzen.

Aus der Spektrendifferenz (schwarz, Absorbanz Bestrahlungsende-Absorbanz Bestrahlungsanfang) lässt sich eine erhöhte Absorbanz von kurzwelliger Strahlung zwischen 240 nm-310 nm feststellen. Dieser Absorptionsanstieg kann durch die Bildung von Vernetzungen (siehe S. 15) und Vinylbindungen (siehe S.15-16) nach Photolyse der Amidbindung des Polyamids verursacht werden. Durch Umsetzungsreaktionen mit atmosphärischem Sauerstoff werden zudem Carbonylverbindungen, wie Aldehyde, Ketone und Carboxysäuren gebildet, welche in Konjugation mit Vinylgruppen auch langwelligere Strahlung absorbieren und unter anderem für die leichte Gelbfärbung des gealterten Polyamids verantwortlich sind. Desweitern ist eine geringere Absorbanz nach der Bestrahlung für den Bereich von 310 nm–350 nm ersichtlich. Die leichte Zunahme der Absorbanz über 350 nm, zeigt die während der Bestrahlung eintretende gelbliche Verfärbung des Polyamides an. Die Verbindungen, welche die Verfärbung des Materials bedingen, sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Thermo-oxidative PA-Untersuchungen zeigten, dass die Bildung von Oligo-Eniminen[125], α-Keto-Carboxyl-Verbindungen[126] oder Pyrrol-Derivaten für die PA-Verfärbung verantwortlich sein könnten.

FTIR-Ergebnisse

Die FTIR-Analyse der PA-CNT-Proben zeigt mit zunehmender Bestrahlung Veränderungen unterschiedlicher Peaks, welche mit zwei grundsätzlichen Prozessen assoziiert sind: Der Spaltung der Amidbindung im Polymermolekül und der Bildung von Oxidationsprodukten in Folge photochemischer Prozesse an der Oberfläche. Die Veränderungen der FTIR Spektren sind in für alle CNT-Konzentrationen der PA-Komposite (0%, 5% und 7,5%) erkennbar und unterscheiden sich lediglich in der Absorptionsintensität. Hierfür wurden alle Spektren einheitlich auf eine Referenzbande bei 1463 cm^{-1} normiert. Diese entspricht der Methylen-Deformationsschwingung, welche sich während der Oxidation nicht verändert[127]. Exemplarisch wird das Spektrum der reinen PA-Probe ausgewertet, die Spektren der beiden CNT-haltigen PA-Ober-flächen sind im Anhang (Abbildung 79) zu finden.

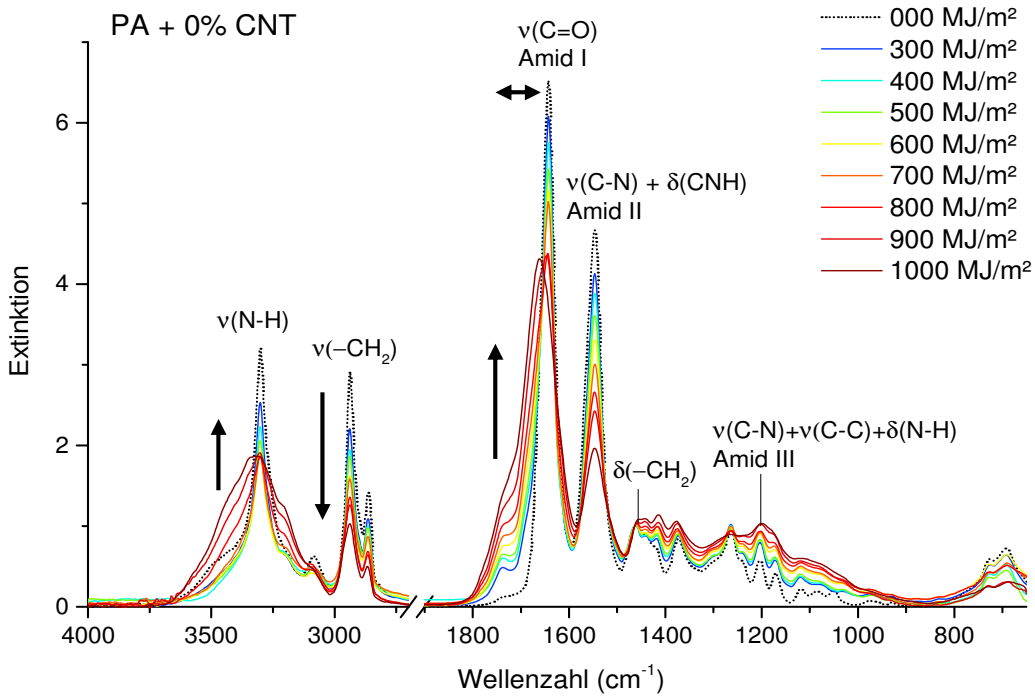
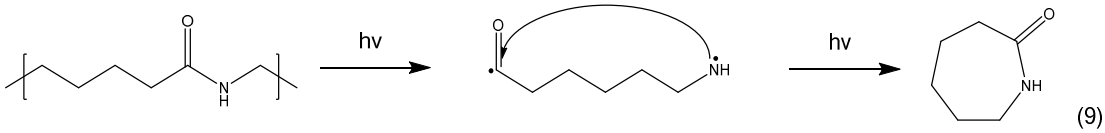


Abbildung 29: FTIR-Spektren der trockenen integralen Bestrahlung exemplarisch von PA mit 0% CNT nach konsistent steigender Bestrahlung (bis maximal 1000 MJ/m²). Alle Spektren sind auf die IR-Absorption bei 1463 cm^{-1} normiert.

Die Spaltung der Amid-Bindung (-CO-NH-) ist energetisch am günstigsten und wird daher als Initiationszentrum der photolytischen Spaltung angesehen (siehe S.15). Bindungsbrüche werden dabei im Spektrum durch eine Absorptionsabnahme erkennbar. Der ν(NH)-Peak bei 3300 cm^{-1} sinkt mit zunehmender Bestrahlung und bildet eine Schulter zwischen 3500 - 3400 cm^{-1}. Diese entsteht einerseits durch das gebildete primäre Amin ($-NH_2$) mit Wasserstoffbrückenbindungen, was durch die sinkende Amid I-Bande (ν-C=O) bei 1640 cm^{-1}

bestätigt wird. Die Abnahme der Amid I-Bande ist zudem durch die Emission von CO und CO_2 bedingt. Für reines PA ist zusätzlich eine Peakverschiebung der Amid I-Bande um +20 cm^{-1} erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Carbonylgruppe nun nicht mehr mit dem Amin assoziiert ist und daher zu höheren Wellenzahlen schwingt. Assoziiert mit dem Bruch der Amidbindung sind sinkende Intensitäten bei Amid II (1546 cm^{-1}) und den Amid III-Banden (1263cm^{-1}, 1200 cm^{-1} und 1170 cm^{-1}). Letztere Bandentripletts werden im Verlauf der Bestrahlung überlagert und sind nicht mehr signifikant voneinander trennbar. Zusätzlich sinkt die Kombinations-schwingungsbande der Amid II-Bande bei 3100 cm^{-1} und indiziert damit auch den Amid-bindungsbruch. Ebenso sinkt die Amid V Bande (δ-NH) bei 730 cm^{-1} und 690 cm^{-1}, welches ebenfalls für den Bindungsbruch am sekundären Amid spricht. Die Peakverschiebung von Amid I zu 1600 cm^{-1}, die Intensitätsabnahme der NH-Bande, der Amid II-Bande und der Kombinationsschwingung bei 3100 cm^{-1}, weisen auf die Bildung des Monomers von PA6 - ε-Caprolactam hin. Durch die photolytische Spaltung der Amidbindung, wäre ein homolytischer Ringschluss denkbar. Solche intramolekularen Reaktionen sind bei thermischer Degradation von PA6 nachweisbar[128,129]. Diese Zyklisierungsreaktionen sind auch für PA6-Oligomere möglich.[130,131]



(9)

Eine strahlungsbedingte Oxidation wird an drei Bereichen im Spektrum deutlich. Die zuvor beschriebene Schulter zwischen 3500 cm^{-1}-3400 cm^{-1} kann zudem durch die Schwingung von Hydroxylgruppen, in Alkoholen und Säuren und Hydro-Peroxiden, welche bei der Photo-Oxidation der Molekülketten entstehen, erzeugt werden. Dies korreliert mit der im Bestrahlungsverlauf entstehenden Carbonyl-Bande bei 1740 cm^{-1}, die als Schulter an der Amid I-Bande liegt und der Überlagerung der Amid III-Banden im Bereich von 1263 cm^{-1}-1170 cm^{-1}, durch Schwingungen von Oxidationsprodukten wie Ether (-C-O-C-) und Alkohole (-C-OH). Das Maximum der Carbonyl-Bande bei 1740 cm^{-1} weist auf das Vorhandensein von Aldehyden und Imiden[89] als Degradationsprodukte hin. Eine Kettenverkürzung in Folge der Oxidation kann anhand der sinkenden Methyl/Methylenbanden bei 2940 cm^{-1}-2860 cm^{-1} bestätigt werden. Die Peakverschiebung der Amid I Bande ist nur im Spektrum von reinem PA zu finden, so dass von einem anderen Mechanismus zu den jeweiligen Strahlungsdosen im Vergleich zu CNT-haltigen PA-Oberflächen ausgegangen werden kann.

Für reines PA sind die genannten Intensitätsveränderungen weitaus stärker als für die beiden CNT-gefüllten PA-Proben. Dies wird durch die Auftragung der Carbonyl-Indizes in Abhängigkeit zur Bestrahlung aus Abbildung 30 ersichtlich. Der Carbonyl-Index ($CI = I_{Carbonyl}/I_{Referenz}$) wird aus dem Verhältnis integrierter IR-Banden berechnet. Hierbei wird die Carbonyl-Oxidationsbande von 1710 cm^{-1}-1760 cm^{-1} und die Referenzbande bei 1458 cm^{-1}-1468 cm^{-1} ins Verhältnis gesetzt[127]. Deutlich sichtbar ist der Anstieg aller Kurven mit zunehmender Bestrahlung, welcher für reine PA-Oberflächen am Intensivsten ist. Der Verlauf der CNT-gefüllten PA-Komposite hingegen ist flacher und unterscheidet sich nicht signifikant in Anhängigkeit ihrer CNT-Konzentration. Einen Einfluss der Oberflächen-temperaturen von ca. 30°C an reinem PA und ca. 50°C an CNT-PA-Kompositen, ist innerhalb der verwendeten experimentellen Bedingungen nicht erkennbar. Ribeiro et al. stellten fest, dass bereits ein geringer Zusatz von MWCNT (0,5-Gew.-%) in PA 6.6 eine höhere thermische Stabilität bewirken[132]. Vermutlich gilt ähnliches für CNT-PA-Komposite, so dass die CNT und die dadurch bedingte Schwarzfärbung des Komposits eine Verzögerung des photooxidativen Abbaus als auch eine geringere thermische Degradation bewirken. Bekannt ist dieser Effekt bereits für Polyamide, die durch Additive wie Ruß und Farbpigmenten, ebenfalls einen stark reduzierten Matrixabbau zeigen und Polyamide dadurch für Außenanwendungen stabil machen[29,88].

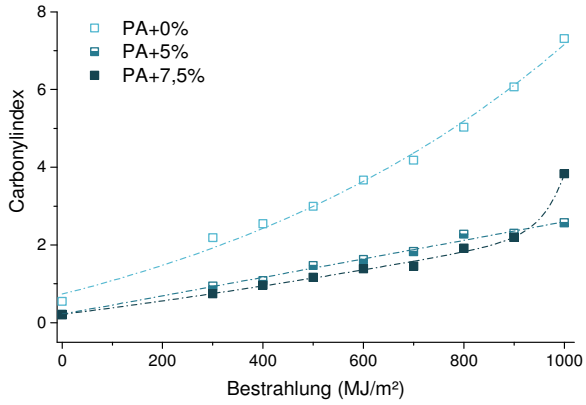


Abbildung 30: Auftragungen der Carbonyl-Indizes von PA+0%, PA+5% CNT und PA+7,5% CNT in Abhängigkeit von der Bestrahlung. Deutlich wird die stärkere Oxidation der CNT-ungefüllten Matrix. Die Peakflächenberechnung erfolgte aus Mittelwertspektren dreier FTIR Spektren.

XPS-Ergebnisse

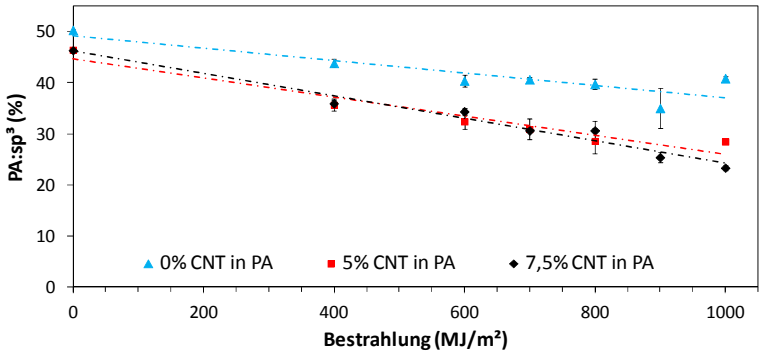
Um die Änderung der chemischen Zusammensetzung der bestrahlten Oberflächen zu untersuchen, wurden die molekularen Bindungsverhältnisse anhand der Bindungsenergien mittels XPS gemessen. Für Polyamid wurde der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Oberfläche bestimmt.

Im Anhang finden sich in Abbildung 80 die normierten C1s Spektren aller drei PA-Proben nach unterschiedlichen Bestrahlungsdosen. Diese liefern erste Erkenntnisse hinsichtlich der CNT-Freilegung im Verlauf der Bestrahlung. Für reines Polyamid bleibt das Peakmaximum des C1s-Peaks bei 285 eV bestehen. Durch die Normierung aller Spektren wird eine Intensitätszunahme im Bereich 287 eV-289 eV sichtbar, welche die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen beschreibt. Eine Zunahme der Matrixoxidation ist dadurch belegbar. Für die C1s-Spektren der PA+5% CNT-Oberflächen ist ebenfalls eine Zunahme der Oxidationspeaks zu erkennen. Zusätzlich kommt es zu einer geringen Verschiebung des Peakmaximums von 285,1 eV auf 284,7 eV. Diese Peak-Verschiebung um 0,4 eV in Richtung der Bindungsenergie von sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff (284 eV) deutet auf eine beginnende Freilegung der CNT an der Oberflächen hin, welche mit einer Zunahme des sp^2-Peaks im C1s-Peakmodell erklärt werden kann. Für PA+7,5% CNT-Proben zeigen die C1s-Spektren einen ähnlichen Kurvenverlauf und eine Peak-Verschiebung von ebenfalls 0,4 eV zu geringeren Bindungsenergien und deuten damit auf die einhergehende CNT-Freilegung.

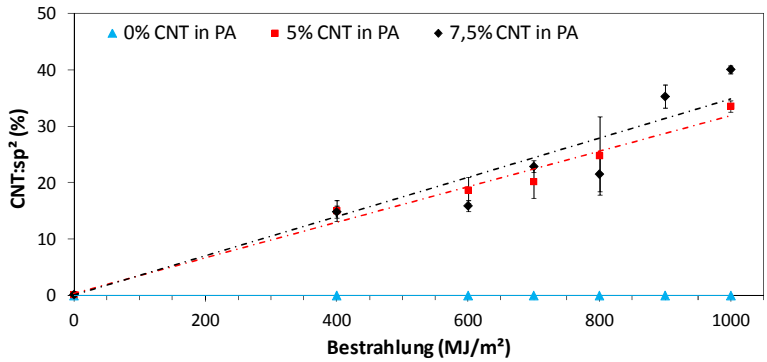
Die Ergebnisse der Bindungsspezies-Analysen des C1s-Peaks sind in der Abbildung 31 zusammengefasst. Drei markante Kohlenstoff-Bindungspeaks wurden näher betrachtet: Der sp^3-Kohlenstoffpeak (C-C), welcher mit dem Kohlenstoff der PA-Matrix korreliert, der sp^2-Kohlenstoffpeak (C=C), welcher den CNT-Strukturen zugeordnet wird und ein Oxidationspeak (C-O/C=O), welcher zusätzliche Oxidationen am Matrixpolymer anzeigt, die erkennbar bei der Bestrahlung und Degradation entstehen.

C1S-PEAKFLÄCHENVERÄNDERUNGEN NACH INTEGRALER BESTRAHLUNG VON POLYAMID-CNT-KOMPOSITEN

C1s:sp³-PA-Polymerpeak (285,0 eV)



CNT: sp²-Peak (284,0 eV)



PA-Oxidationspeak (288,5 eV)

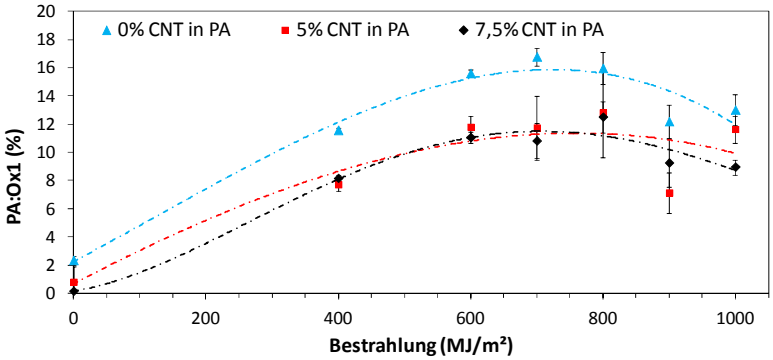


Abbildung 31: Auswertung der XPS-Spektren der integral bestrahlten Polyamidproben ohne CNT 0% (blau) und mit 5% (rot) und 7,5% CNT (schwarz). Es ist der prozentuale Peakflächenanteil der Peakfits im C1s-Peak nach unterschiedlichen Bestrahlungen aufgetragen. Dargestellte spezifische Peakflächen: C-C (sp³-Peak) der Polymermatrix bei 285 eV; C=C (sp²-Peak) für CNT bei 284 eV und der Oxidationspeak (Ox1) für die Bildung von Oxidationsderivaten an der Oberfläche bei 288 eV. Die Peakflächen wurden aus drei Messungen an verschiedenen Positionen pro Probe und Alterungszeitpunkt gemittelt

Mit zunehmender Bestrahlung zeigt sich eine geringe Abnahme der Peakflächen des Kohlenstoff- sp³-Peaks (C-C, C-H-Bindungen) für alle PA-Komposite. Der sinkende Anteil von sp³-gebundenem Kohlenstoff ist mit dem Abbau der Polymermatrix assoziiert. Der Trendlinienverlauf ist für alle PA-Oberflächen ähnlich, was für ähnliche Degradationsprozesse auf allen PA-Oberflächen spricht. Der negative Anstieg scheint für CNT-haltige PA-Oberflächen jedoch etwas steiler zu verlaufen (Abbildung 31, oben), was durch eine schrittweise CNT-Freilegung bedingt wird und sich der sp²-Kohlenstoffanteil erhöht und einen geringeren

Flächeninhalt für sp^3-Kohlenstoffpeak bewirkt. Für ähnliche Degradations- und Oxidationsprozesse spricht auch der Verlauf des gefitteten PA-Oxidationspeaks (bei 288,8 ± 0,3 eV). Die Kurvenverläufe aller Proben sind ähnlich, für reines PA liegen die Oxidationswerte immer etwas höher als die ermittelten Werte auf den CNT-PA-Kompositoberflächen. Dies weist auf eine reduzierte Oxidation an CNT-PA-Kompositen hin. Für alle PA-Proben sinken die Oxidationswerte ab 700 MJ/m². Es ist möglich, dasss ab dieser Bestrahlung viele leichter flüchtige Degradationsprodukte (z.B. kurzkettige Säuren und Amine) auf der Oberfläche adsorbiert sind, welche im Ultrahochvakuum des XPS evaporieren und für die Messung eher vernetzte Strukturen mit geringerem Sauerstoffanteil verbleiben. Unterschiede zwischen 5% und 7,5% CNT-Konzentration auf die Oxidation der Oberfläche sind hier nicht signifikant zu erkennen.

Auch der Verlauf des sp^2-Kohlenstoffpeaks (C=C, 284,0 eV, Abbildung 31, Mitte) ist für beide CNT-PA-Proben ähnlich linear, wobei sich größere CNT-Peakflächenanteile für 7,5% CNT-Oberflächen vor allem ab 800 MJ/m² messen lassen, was darauf hindeutet, dass in der höheren CNT-Konzentration mehr CNT an der Oberfläche freigelegt sind. Dies erscheint logisch, da sich prozentual mehr CNT im Material befinden und an der Oberfläche somit im Verhältnis mehr CNT und weniger Polymermatrix befindet, welche degradiert werden muss, um CNT freizulegen. Dies soll im Folgenden mittels REM Aufnahmen geklärt werden. Erwartungsgemäß wird für reines PA kein signifikanter sp^2-Peak ermittelt, da weder CNT enthalten sind, noch im signifikanten Maß Vinylgruppen während der Photodegradation in den obersten Schichten gebildet werden.

Morphologische Untersuchung mittels REM

Um die Ergebnisse aus der chemisch-physikalischen Analyse zu überprüfen, wurden die gealterten Oberflächen mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) hinsichtlich der Degradationsmorphologie und CNT-Freilegung untersucht. Wie mit Hilfe der Lichtmikrokopie festgestellt wurde, bilden sich während der artifiziellen Alterung unter den gewählten Bedingungen leichte Risse in der PA-Oberfläche aus. Diese waren bei reinem PA stärker ausgeprägt als bei CNT-PA-Proben. In Letzteren entstanden kleine Mikrorisse (auch an den CNT-Kratern, siehe Abbildung 26), welche bei hohen Vergrößerungen erkennbar wurden.

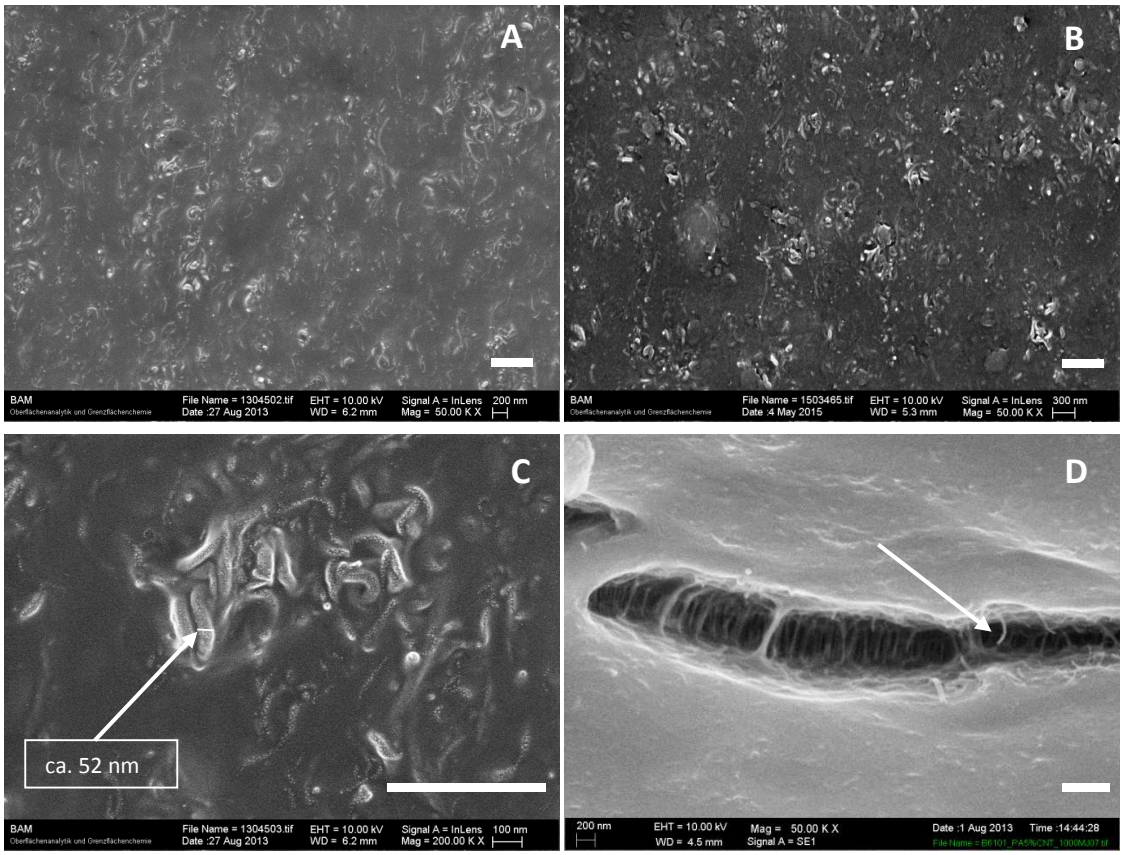


Abbildung 32: (A+C) PA+ 5% CNT nach 1000 MJ/m² mit beginnender CNT-Freilegung. (B) PA+7,5% CNT nach 1000 MJ/m². (D):Aufnahme eines Risses in PA+ 5% CNT Oberfläche nach 1000 MJ/m², welcher mit Polymerfibrillen und CNT durchzogen ist. Zur Untersuchung war eine Beschichtung der Oberfläche mit einer dünnen Goldschicht (ca. 40 nm) oder Platinschicht und eine elektrische Kontaktierung aufgrund von Aufladungseffekten nötig. Messskalen jeweils 500 nm.

Grundsätzlich lässt sich nach 1000 MJ/m² kein Unterschied in der CNT-Exposition an der Kompositoberfläche zwischen 5% (A) und 7,5% (B) CNT-Gehalt erkennen. In PA+5% CNT Oberflächen wurden vereinzelt kleine Haarrisse gefunden. Abbildung 32 D zeigt einen strahlungsbedingten rissähnlichen Defekt, welcher sich um einen, während der Compoundierung entstandenen, CNT-Agglomerat-Einschluss gebildet hat. Es handelt sich hier um sogenannte Crazes, welche sich unter mechanischer Spannung in der Nähe der Glasübergangstemperatur ausbilden, wobei es zu einer regelmäßigen Ausrichtung der Polymerketten kommt[133]. Da bei der integralen Bestrahlung von PA-CNT-Komposite Oberflächentemperaturen um die 50°C erreicht werden, was dem Bereich der Glasübergangstemperatur für PA entspricht, könnte es sich durchaus um ein Crazing handeln. Zudem stimmt die Größe des Defekts mit den für Crazes typischen Ausdehnungen (einige Mikrometer breit und mehrere hundert Mikrometer lang) gut überein. Teilweise sind neben den verstreckten Polymerfibrillen auch einzelne CNT-Fasern zu erkennen. Es ist denkbar, dass durch das Anwachsen der Crazes die Fibrillen reißen und so auch ein Brechen der CNT-Fasern bewirken. Ebenso

scheint an diesen Stellen eine Risshemmung durch das CNT-Netzwerk im PA nicht zu funktionieren, da durch die Verstreckung der Polymerketten die CNT entweder an den Rissrändern verknäult zurückbleiben oder mit den Fibrillen ausrichten und so weniger verschlungen vorliegen. Da es dennoch zu weitaus weniger Rissen in der CNT-haltigen PA-Oberfläche kommt, stützt dies die Annahme einer kompositverstärkenden Wirkung der CNT und erklärt die beobachtete verminderte Rissbildungsneigung der gealterten CNT-Komposite verglichen mit der reinen PA-Oberfläche. Bild A zeigt eine Übersicht der PA-Oberfläche mit 5 Gew.-% CNT nach einer Bestrahlung von 1000 MJ/m², welche rau erscheint und mit hellen Strukturen durchsetzt ist. Diese sind CNT-Agglomerate, welche zu geringem Teil von der Matrix freigelegt sind und heller erscheinen, was durch den Kanteneffekt und der dort auftretenden, hohen Elektronenemission entsteht. Der größte Teil der CNT-Agglomerate ist jedoch von Matrix bedeckt und darin eingebettet. Verglichen mit der PA+7,5% CNT-Oberfläche nach 1000 MJ/m² (Bild B) scheint eine höhere CNT-Konzentration auch eine schnellere CNT-Freilegung nach spezifischer Bestrahlung zu bewirken. Die ungealterte PA-CNT-Oberfläche (nicht gezeigt) ist hingegen einheitlich grau kontrastiert und CNT lassen sich nicht erkennen.

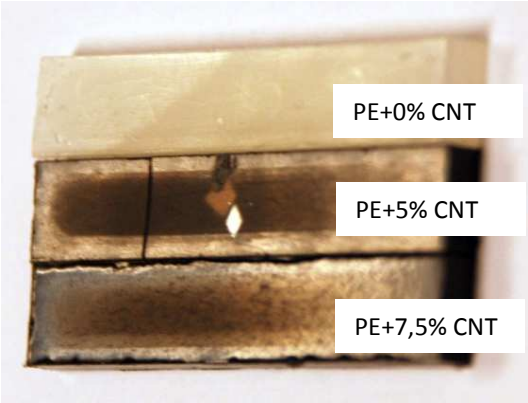
Die CNT-Freilegung ist nach der maximalen Bestrahlung unter trockenen Bedingungen gering. Die stark vergrößerte Aufnahme eines CNT-Knäuels (Bild C) zeigt miteinander verschlungene CNT-Fasern. Die oberflächennahen Fasern erscheinen hier ebenfalls sehr hell, wogegen die Polymermatrix dunkelgrau kontrastiert ist und den leicht verwaschenen Schleier auf den Bildern bedingt. Die hohe Vergrößerung macht zudem kleine Goldpartikel sichtbar, welche aus der zuvor für die Untersuchung aufgebrachte Gold-Schutzschicht herrühren, die Aufladungseffekte des Polymers minimieren soll. Die Faserstärke der CNT beträgt etwa 52 nm. Da der Durchmesser eines einzelnen CNT laut Hersteller (Tabelle 5) nur ca. 16 nm beträgt, ist ein Verbleib von Restmatrix, welche die CNT umhüllt für einen größeren Durchmesser verantwortlich. Betrachtet man den allgemein recht geringen Matrixabbau, scheint diese Erklärung plausibel.

4.1.2 Alterung von Polyethylen-CNT-Kompositen

Eine Übersicht der optischen Veränderung der PE-Oberflächen nach erfolgter integraler Bestrahlung ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Veränderungen an Polyethylen-Kompositen nach E_{UV}=1000 MJ/m² trockener Bestrahlung

PE 0%	• keine Verfärbung • starke Rissbildung
PE 5% PE 7,5%	• keine Risse • unregelmäßige Oberfläche durch Agglomerat-Einschlüsse • Glanzverlust



Die LM-Aufnahmen der PE-Komposite nach Ende der Bestrahlung (siehe Anhang, Abbildung 81) zeigen in ungefüllten PE eine starke Rissbildung. Die Risse entstehen bereits nach einer Bestrahlung von 500 MJ/m² und verlaufen parallel zueinander und in Extrusionsrichtung der Herstellung des Polymerwerkstoffes. Die stark aufgerauten Oberflächen der CNT-PE-Proben gehen mit einem Glanzverlust einher. Unter dem Mikroskop sind keine Risse in der Oberfläche der CNT-Komposite erkennbar, die unregelmäßigen Strukturen sind auch auf den unbestrahlten Proben sichtbar, wirken am Ende der Bestrahlung jedoch „verwaschener“. Die ausbleibende Rissbildung in den PE-CNT-Kompositen wird als stabilisierende Wirkung der CNT im Verbund interpretiert.

UV/Vis-Ergebnisse

Mit dem Auge sind Farbveränderungen in reinem PE nach der maximalen Bestrahlung nicht zu erkennen. Lediglich die starke Rissbildung fällt auf. Die UV/Vis-Spektren der reinen PE-Proben geben Aufschluss über die Veränderung der Polymer-Absorption während der Bestrahlung. Wie bereits angemerkt, sind herstellungsbedingt Carbonyl- und Vinylgruppen im Ausgangspolymer vorhanden und auch die Beimischung von UV-Stabilisatoren bedingt eine Absorption von höheren Wellenlängen. Dies wird auch aus dem Ausgangsspektrum des ungefüllten PEs erkennbar, bei dem drei Banden erkennbar sind, die auf UV-Absorber (Benzophenon-Derivat) zurückführbar sind[134]. Beim bestrahlungsbeanspruchten PE zeigt sich

eine deutliche Zunahme der Absorption für den gesamten untersuchten Bereich von UV-VIS, vor allem aber im UV-Bereich. Die Absorbanz im UV oberhalb eines Wertes von 3 liegt im Grenzbereich des Detektors und ist deshalb stark verrauscht. Die Zunahme der Absorption im UV-Bereich ist durch die Oxidation des PEs und die damit einhergehende Bildung von Carbonylverbindungen zurückzuführen. Die Bandenstruktur des Stabilisators und Absorbers ist nicht mehr erkennbar.

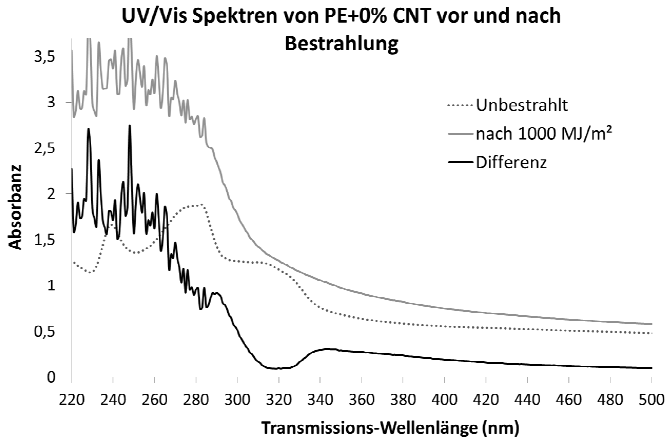


Abbildung 33: UV-Vis-Spektrum der ungefüllten PE-Probe vor und nach Ende der Bestrahlung. Die Differenzkurve (schwarz) verdeutlicht eine Zunahme der Absorption infolge der Bestrahlung.

Eine allgemeine höhere Absorbanz von Strahlung bis 500 nm stellt sich dar. Dies deutet auf eine bei der bei der photolytischen Spaltung vorkommenden Bildung von Vinylgruppen in Konjugation und besonders Carbonylgruppen hin (Norrish I und II). Letztere absorbieren Strahlung über 250 nm durch die Anregung von Elektronen aus dem freien Elektronenpaares des Sauerstoffs (n-π*-Übergänge). Mit zunehmender Konjugation freier Elektronenpaare werden die absorbierten Wellenlängen größer. Die starke Abnahme der optischen Dichte bei 280 nm und zwischen 300 nm-330 nm wird durch die Umsetzung des zugesetzten UV-Stabilisators in PE bedingt, wie Hoekstra et al. dies beschreibt[134]. Die allgemeine Erhöhung der Absorbanz ist bei der hier durchgeführten Transmissionsmessung zusätzlich auf die starke Rissbildung zurückzuführen. Das Material wird zunehmend opak.

FTIR-Ergebnisse

Die FTIR-Spektren der PE-Komposite weisen vor der Bestrahlung lediglich Banden der Methylengruppen auf. Signifikant sind die asymmetrischen und symmetrischen Valenz-Streckschwingungen bei 3000 cm^{-1}-2750 cm^{-1}, welche im Alterungsverlauf an Intensität verlieren (siehe hierzu komplette Spektren im Anhang Abbildung 82). Die Deformations-

schwingungen der Methylengruppen liegen bei 1468 cm^{-1} und bei 730 cm^{-1} -720 cm^{-1}. Letztere wurde auf Grund ihrer geringen Veränderung während der Bestrahlung als Normierungspeak verwendet.

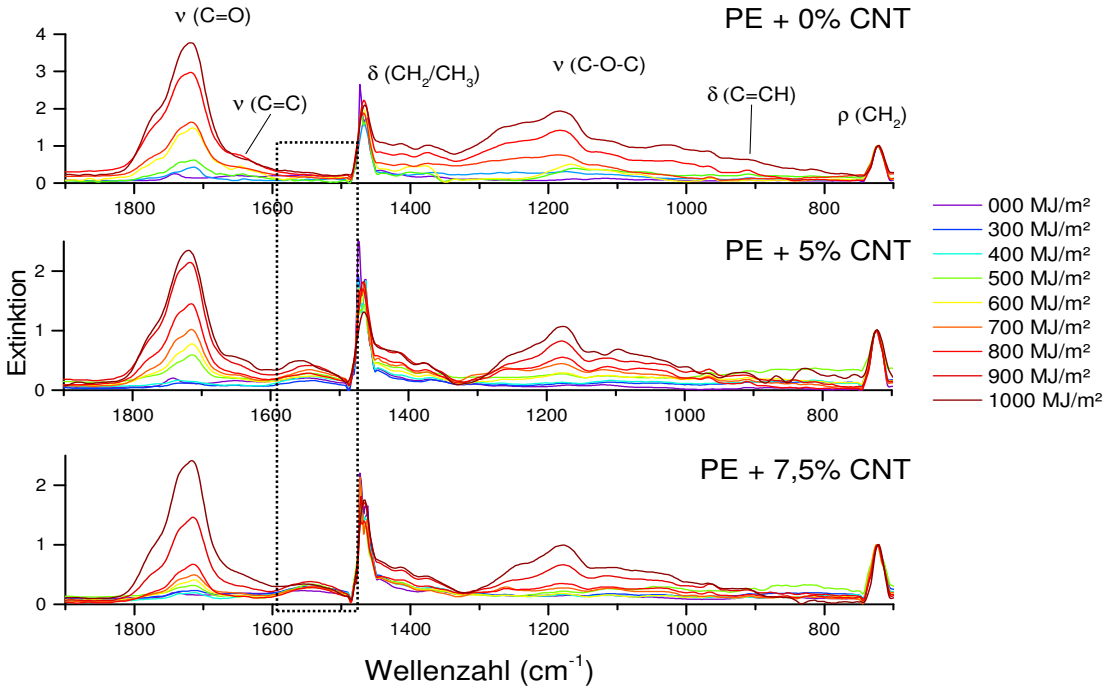


Abbildung 34: Ausschnitt der FTIR-Spektren von PE mit 0%, 5 % und 7,5% CNT-Gehalt nach trockener Bestrahlung in Abhängigkeit der Bestrahlung von 0 -1000 MJ/m². Der vergrößerte Wellenlängenbereich ab 1800 cm^{-1} zeigt den entstehenden Carbonyl-Peak mit einem Maximum bei 1718 cm^{-1}. Alle Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf einen Peak bei 723 cm^{-1} normiert.

Um die Oberflächenchemie besser zu beschreiben, wird in Abbildung 34 nur der relevante Bereich der Spektren gezeigt. Der Carbonyl-Peak im Bereich von 1800-1650 cm^{-1} indiziert die strahlungsbedingte Oxidation der PE-Oberflächen. Eine geringe Carbonylschwingung lässt sich bereits in ungealterten PE-Oberflächen erkennen und ist auf eine Oxidation bei der PE-Herstellung und Verarbeitung oder auf Stabilisatoren mit CO-Gruppen zurückzuführen. Das Peakmaximum bei 1718 cm^{-1} ist spezifisch für Keto-Gruppen im Polymermolekül. Die Schulter bei 1733 cm^{-1}-1743 cm^{-1} wird der Bildung von Aldehyden und Estergruppen zugeschrieben. Die Schulter bei 1780 cm^{-1} ist signifikant für die Bildung von γ-Lacton[135], welche aus einer Kondensationsreaktion aus Hydroxy-Carbonsäuren entstehen. Die Bildung von Carbonsäuren findet nur in geringen Mengen statt, da es in den Spektren aller PE-Proben keinen spezifischen Peak bei 1700 cm^{-1}-1715 cm^{-1} gibt, noch bei 3200 cm^{-1}, im Bereich der Hydroxylgruppen, signifikante Intensitätsveränderungen erkennbar sind. Unter diesen Bedingungen entstehen also überwiegend Ketone, Aldehyde und Ester als Degradationsprodukte. Lediglich im

Spektrum von PE+0% CNT bildet sich bei 3700 cm^{-1} ein Peak heraus, welche auf unassoziierte OH-Gruppen (Alkohole) und Hydroperoxide hinweist. Letztere bilden sich während der Photo-Oxidation von PE und sind nur auf reinen PE-Oberflächen nachweisbar, was vermuten lässt, dass mit CNT die radikalische Autokatalyse verlangsamter abläuft. CNT könnten als Radikal-fänger agieren und die Radikal-Kettenreaktionen unterbinden. Das Peaktailing bei 1650 cm^{-1}-1600 cm^{-1} wird mit Vinylgruppen assoziiert[92], welche eine Deformationsschwingung bei 1000 cm^{-1}-900 cm^{-1} haben[134,136]. Dem Fingerprint-Bereich von 1300 cm^{-1}-1100 cm^{-1} sind vor allem Valenz-schwingungen aus Ether, Ester und Anhydriden zugeordnet.

Alle Bandenveränderungen weisen für CNT-freie PE-Oberflächen die intensivsten Differenzen in der IR-Absorption auf, was als stärker ablaufende Degradationsprozesse an CNT-freiem PE gedeutet wird. Durch die Normierung der Spektren kann hier grob quantifiziert werden. Eine geringere Bildung von Oxidationsspezies in beiden CNT-PE-Proben lässt sich mit einer UV-stabilisierenden Wirkung der CNT in Verbindung bringen, wie Hoekstra et al. es auch publiziert[134]. In CNT-PE-Kompositen ist im Spektrum eine schwache Bande bei 1600 cm^{-1}-1500 cm^{-1} erkennbar (graue Markierung), die im Laufe der Bestrahlung weiter zunimmt. Diese ist in reinem PE-Spektrum zu keinem Zeitpunkt zu finden. Es handelt sich vermutlich um einen CNT-spezifischen Peak, da im FTIR-Spektrum der CNT bei 1544 cm^{-1} eine Bande für die Ringschwingung von sp^2-hybridiserten Kohlenstoff auftritt. Diese Überlegung würde auch ein Peakwachstum während der Bestrahlung mit der Freilegung der CNT an der Polymeroberfläche erklären.

Um die Oberflächenoxidation besser zu veranschaulichen wurde auch hier der Carbonyl-Index berechnet und gegen die Bestrahlung aufgetragen. Analog wurde ein Vinylindex (VI) nach dem Verhältnis der Peakintensitäten bei 909 cm^{-1} und dem Referenzpeak bei 723 cm^{-1} berechnet. Wie die beiden Diagramme in Abbildung 35 zeigen, folgt der CI bei allen PE-Kompositen einem ähnlichen Verlauf. Der CI des reinen PE ist für alle Bestrahlungsdosen am höchsten und sinkt mit steigender CNT-Konzentration. Die UV-stabilisierende Wirkung der CNT kann bestätigt werden. Beim Vinylindex ist eine Interpretation schwierig, da der gewählte Peak klein ist und großen Abweichungen unterliegt. Der Trendverlauf ist jedoch für alle PE-Komposite gleich, die Vinyl-Bildung steigt mit der Bestrahlung an. Für reines PE scheint der VI zu geringeren Strahlungsdosen höher als bei CNT-gefüllten PE-Proben.

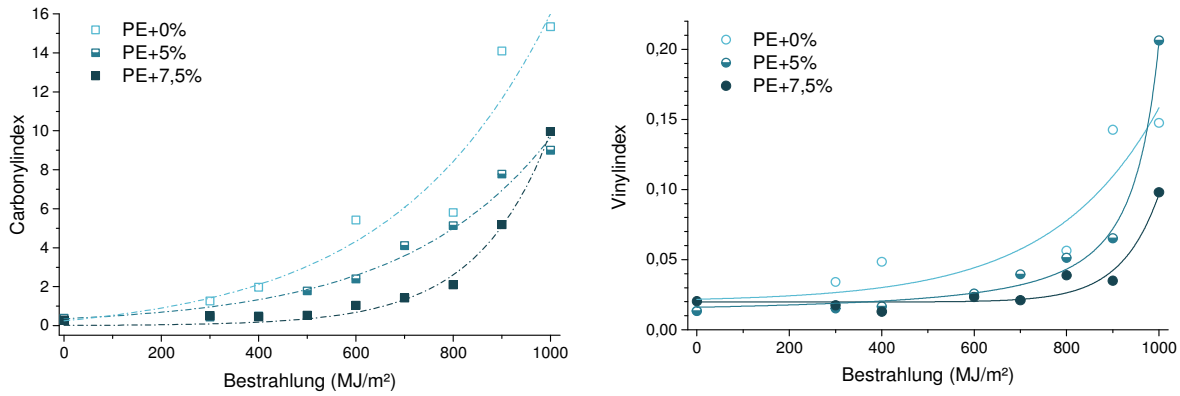


Abbildung 35: Auftragungen der Carbonyl (CI)- und Vinylindizes (VI) von PE+0%, PE+5% CNT und PE+7,5% CNT in Abhängigkeit zur Bestrahlung. Berechnet über CI= I(1714 cm^{-1})/I (723 cm^{-1}) und VI=I (909 cm^{-1})/ I(723 cm^{-1}). Die Datenpunkte ergeben sich aus den Mittelwerten von Dreifachmessungen.

XPS-Ergebnisse

Eine erste Auswertung der normierten C1s-Spektren (im Anhang, Abbildung 83) zu unterschiedlichen Bestrahlungszeiten zeigt für alle drei PE-Oberflächen geringe Unterschiede. Im Bereich von 286-290 eV bildete sich eine kleine Schulter am C1s-Peak aus. Die Bindungsenergien in diesem Bereich sind Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen zugeordnet, so dass sich hier die Zunahme von oxidativen Spezies an der Oberfläche zeigt. Erstaunlicherweise ist eine Zunahme an Intensität in diesem Energiebereich für PE+0% CNT über die Bestrahlungszeit sehr gering und erst ab 900 MJ/m² klar zu erkennen, während in PE+5% CNT und PE+7,5% CNT-Oberflächen der Anstieg kontinuierlich mit zunehmender Strahlungsdosis verläuft. Es lässt vermuten, dass CNT hier nicht unbedingt als Schutz vor Degradation dienen, wie zuvor aus den IR-Ergebnissen ersichtlich. Es könnten also andere Degradationsprozesse in CNT-PE-Proben stattfinden, welche sehr oberflächennah ablaufen und eine Oxidation der Matrix begünstigen. Eine Peakverschiebung des C1s-Maximums wurde für reines PE nicht gemessen. Für PE+5% CNT ergibt sich einer Verschiebung von 285 eV auf 284,6 eV, allerdings erst nach der maximalen Bestrahlung von 1000 MJ/m². Die Verschiebung um 0,4 eV kann auch hier als beginnende CNT-Freilegung an der Oberfläche gedeutet werden. In den PE+7,5% CNT-Spektren liegt das C1s-Maximum der ungealterten Probe bei 284,7 eV und damit um 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dies wird möglicherweise durch die hohe CNT-Konzentration hervorgerufen, welche sich auf den Polymer-C1s-Wert (eigentlich bei 285 eV) dahingehend auswirkt. Zu höheren Bestrahlungsdauern verschiebt sich der C1s-Peak um nochmals 0,4 eV zu geringeren Energien und zeigt damit eine beginnende CNT-Freilegung an der Oberfläche, welche auch in PE+5% CNT-Proben ermittelt wurde.

Im Abbildung 36 sind nun die ermittelten Flächeninhalte des PE-Peakfitmodells (spezifische Peaklagen der jeweiligen Bindungszustände, siehe Abbildung 25, 3.2.3) im C1s Spektrum gegen die Bestrahlung aufgetragen. Hierbei wird der Verlauf der Intensität des sp^3-Kohlenstoff-Peaks bei 285 eV beobachtet, welcher mit dem Kohlenstoff in der PE-Matrix (C-C/C-H) assoziiert ist. Ebenfalls ist der Verlauf des sp^2-Peaks dargestellt, der den Bindungsenergien von 284 eV den CNT zugeordnet wird und der Oxidationspeak bei 287,6 eV, welcher mit seiner Intensität mit dem Vorhandensein von Keto-Gruppen auf der Oberfläche verknüpft wird, um so die Oxidationsverläufe beobachten zu können.

Die sp^3-Peakfläche sinkt im Verlauf der Bestrahlung für alle PE-Komposite nur sehr gering. Ab einem Wert von 700 MJ/m² lassen sich signifikante Unterschiede zwischen reinem PE und CNT-PE-Oberflächen erkennen. Der sp^3-Anteil in CNT-gefüllten Oberflächen ist geringer als in der reinen PE-Probe. Das könnte auf einen schnelleren Matrixabbau in CNT-Kompositen hinweisen, wohl aber eher von der reinen mathematische Verknüpfung (100% Peakfläche, welche auf die einzelnen Bindungsenergie-Peakmodelle aufgeteilt wird) mit den zusätzlichen ansteigenden sp^2-CNT-Peak herrühren. Dieser steigt für PE+7,5% Proben bereits ab 400 MJ/m² kontinuierlich, bei PE+5% Proben erst ab 600 MJ/m² signifikant an. Der Unterschied zwischen den beiden CNT-Konzentrationen könnte, wie schon bei den PA-Proben, durch den unterschiedlichen Anteil von Polymer an der Probenoberfläche erklärt werden. Die Auswertung des Oxidationspeaks bei 287,6 eV liefert für alle PE-Oberflächen ein ähnliches Ergebnis. Vom Ausgangswert bis zu 400 MJ/m² sinkt die Intensität, danach stagniert der C=O-Gehalt bis zu einem Wert von 800 MJ/m² und steigt erneut wieder an. Der Oxidations-Anfangswert hängt von der Vorgeschichte des Materials ab. Durch das Spritzguss-Verfahren, werden durch thermische Oxidation, Keto-Gruppen gebildet. Durch photochemische Prozesse an den Oxidationsgruppen (Norrish I und Norrish II), werden Abbauprodukte gebildet unter Emission von CO und CO_2. Die C=O-Anteile sinken in allen PE-Kompositen darauf hin und da ebenfalls alle Komposite zusätzlich mit einem UV-Stabilisator versetzt sind, werden Photo-Radikale über-wiegend durch diese verbraucht und verhindern vorerst eine Oxidation der Polymermatrix, was die Stagnation der C=O-Intensität zwischen 400 MJ/m² - 800 MJ/m² darstellt. Danach scheint der UV-Stabilisator verbraucht zu sein und die Autoxidation direkt an der Polymerkette erhöht den Sauerstoffanteil an der Oberfläche, ebenso nimmt der C=O-Anteil an der PE-Ober-fläche zu. Da die Kurvenverläufe sehr ähnlich sind, scheint der

Degradationsschutz in CNT maßgeblich durch die UV-Stabilisatoren verursacht zu werden, als durch die CNT-Zugabe.

C1s: *sp³-PE-*Polymerpeak (285,0 eV)

CNT: *sp²-Peak* (284,0 eV)

PE: -C=O Peak (287,6 eV)

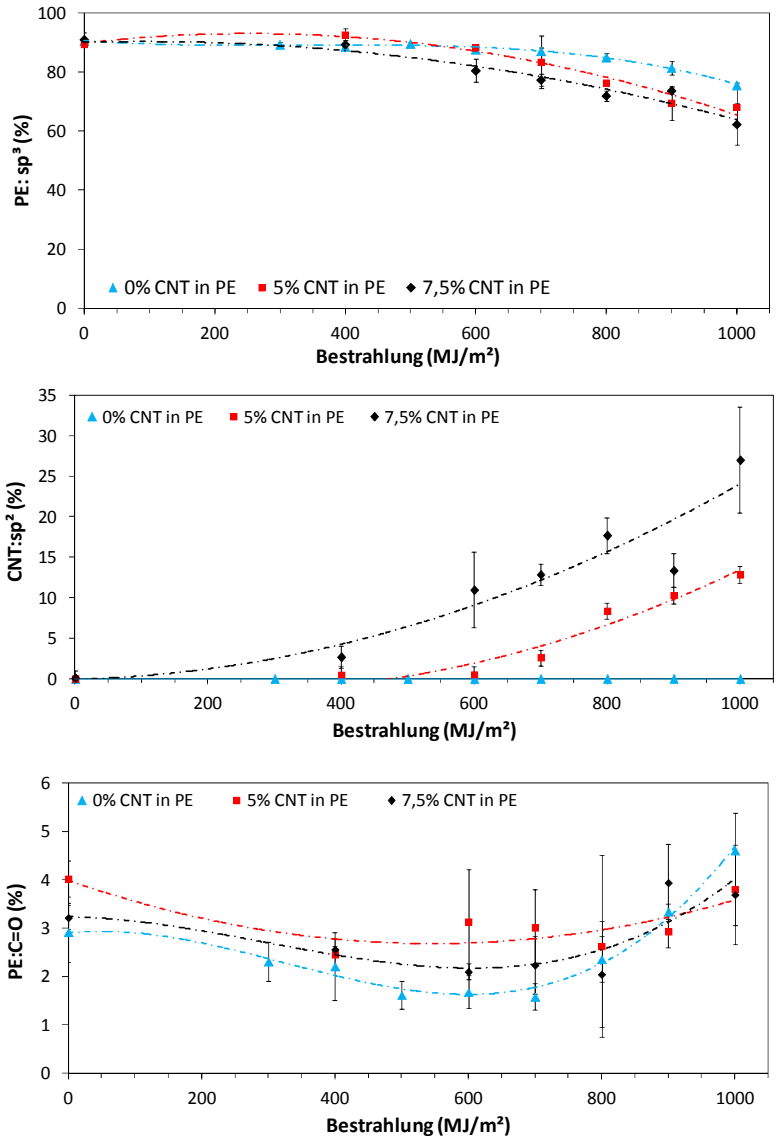


Abbildung 36: Auswertung der XPS-Spektren der integral bestrahlten Polyethylenproben mit 0% (blau), 5% (rot) und 7,5% CNT (schwarz), jeweils nach unterschiedlichen Strahlungsdosen. Auftragung gegen den prozentualen Anteil spezifischer Peakflächen: C1s (sp^3-Peak) der Polymermatrix bei 285 eV; C1s (sp^2-CNT-Peak) für CNT bei 284 eV und die Defektstruktur (C=O-Peak) bei 287,6 eV. Die Fehlerbalken ergeben sich aus jeweils drei XPS-Messungen pro Bestrahlungswert und Probe.

Morphologische Untersuchung mittels REM

Nach der maximalen Bestrahlung von 1000 MJ/m² wurden auf den Oberflächen der CNT-gefüllten PE-Kompositen unregelmäßige, wellige Strukturen entdeckt (Abbildung 37, A+B). Bei Aufnahmen mit höherer Vergrößerung wurden diese als CNT-Agglomerate erkennbar, welche diese „Blumenkohl"-artige Oberflächenmorphologie bedingen. Auf diesen einzelnen Hügelstrukturen sind verknäulte CNT erkennbar, welche teilweise freigelegt sind (siehe Abbildung 37, C+D). Die Freilegung ist relativ gering, die CNT-Bündel sind überwiegend in Polymermatrix eingebettet. Die gemessen CNT-Stärke variiert zwischen 10 nm bis 32 nm und lässt darauf schließen, dass diese überwiegend von Polymermatrix umgeben sind.

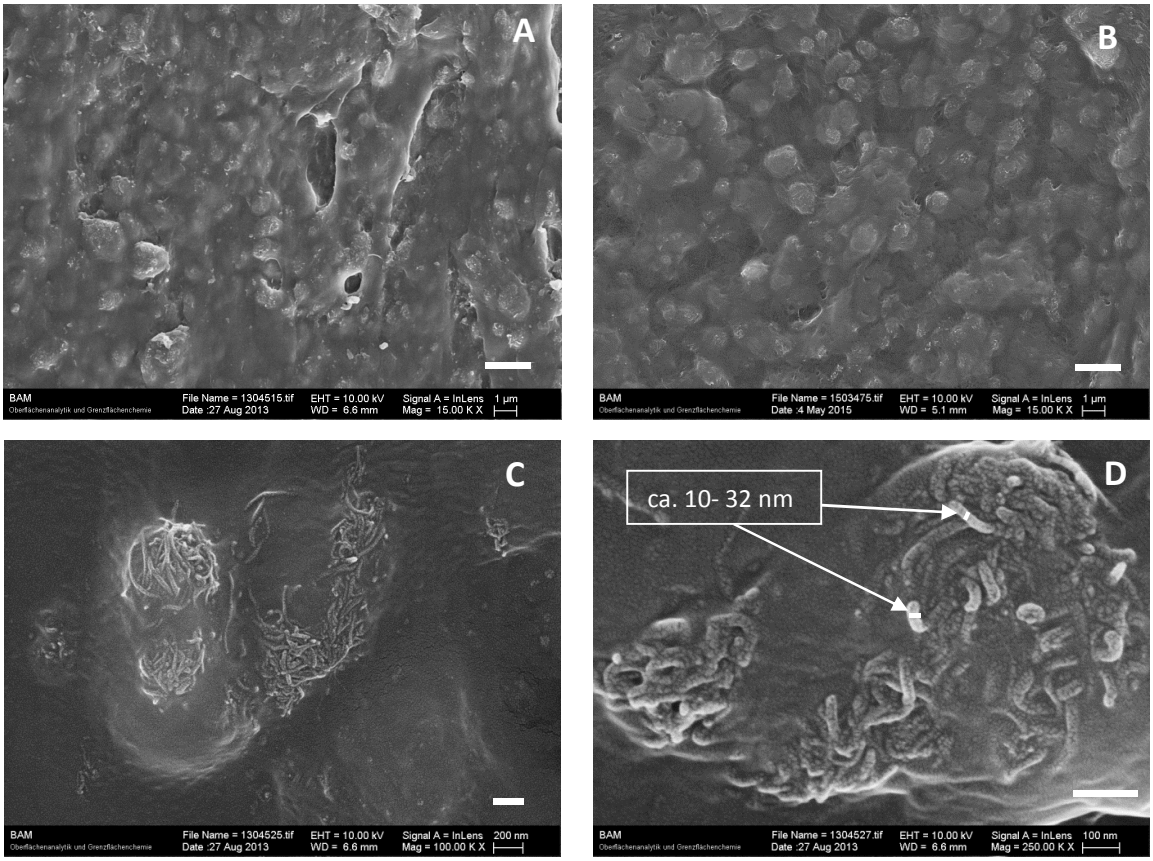


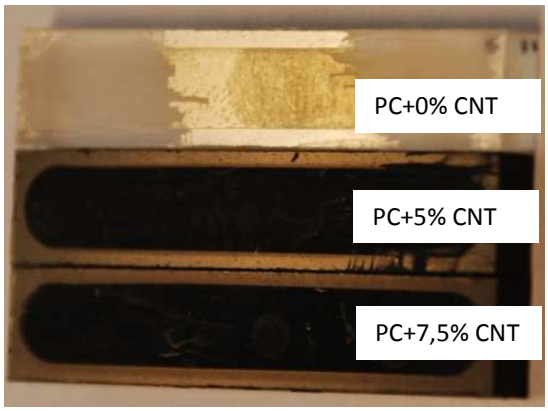
Abbildung 37: REM-Aufnahmen von Polyethylen-Proben mit 5% CNT (A, C, D) und 7,5% CNT (B) nach 1000 MJ/m² trockener, integraler Bestrahlung. Die CNT-Agglomerate sind „blumenkohlartig" an der Oberfläche verteilt. Messskalen in A+B jeweils 2 µm, in C+D jeweils 200 nm.

4.1.3 Alterung von Polycarbonat-CNT-Kompositen

Für Polycarbonat (PC)-Oberflächen ergaben sich selbst nach kurzer Bestrahlung sichtbare Veränderungen, welche im Folgenden zusammenfassend dargestellt sind.

Tabelle 9: Veränderungen an Polycarbonat-Kompositen nach E_{UV}=1000 MJ/m² trockener Bestrahlung

PC 0%	• Starke Gelbfärbung • zunehmende Rauheit und Glanzverlust • beginnende Risse und Kratzer
PC 5% PC 7,5%	• keine Risse • stark strukturierte Oberfläche durch CNT-Freilegung • hohe Rauheit, Kreidung und Glanzverlust



Die Aufnahmen mit dem Auflicht-Lichtmikroskop zeigen schon nach 500 MJ/m² eine stark erodierte Oberfläche der CNT-PC-Komposite, welche es unmöglich machten Lichtstrahlen zur Bildgenerierung zurück zu werfen. Der Glanz der CNT-gefüllten PC-Oberflächen nimmt durch die Kreidung stark ab. Feinere Strukturen oder etwaige Risse konnten nicht identifiziert werden und machten REM-Aufnahmen zur Hauptmethode für morphologische Untersuchungen dieser Proben. Die Probenoberfläche des reinen PCs erscheint ebenfalls rau und wird von feinen, langen Kratzern durchzogen, die auf eine beginnende Rissbildung hindeuten. Zusätzlich verfärben sich alle drei PC-Komposite gelblich, was besonders bei reinem PC erkennbar war. Im seitlichen Reflexionslicht wird eine Vergilbung auch bei CNT-PC-Proben sichtbar, jedoch lässt sich dies nicht mittels Photospektrometrie messen, da zu wenig Licht von der gealterten, stark strukturierten Oberfläche reflektiert wird.

Um den Glanzverlust von reinem PC und CNT/PC-Proben während der Alterung nachzuweisen, wurden die Proben mit dem Photospektrometer wellenlängenabhängig in Reflexion vermessen (siehe Abbildung 38). Der Glanz nimmt sowohl für CNT-gefüllte wie ungefüllte PC-Oberflächen ab. Der Glanz-Wert wird aus der Differenz der SCI -(specular component included, diffuse und fokussierte Reflexionen der Oberfläche) und den SCE-Werten (specular component excluded, nur diffuse Reflexionen) berechnet. Der Glanzabfall ist für reines PC und PC+5% CNT ähnlich stark, jedoch fällt PC+5% CNT nach der Bestrahlung auf einen Wert nahe null, auf

Grund der starken Oberflächenerosion und der schwarzen Farbe. Der Glanzverlust der PC+0% CNT Oberfläche ist ebenfalls auf eine erhöhte Rauigkeit zurückzuführen, welches auch die LM-Aufnahmen beweisen. Zudem sinkt die Absorption von Wellenlängen unter 450 nm in den gealterten reinen PC-Oberflächen, was sich durch die Gelbfärbung des Polymers erklärt.

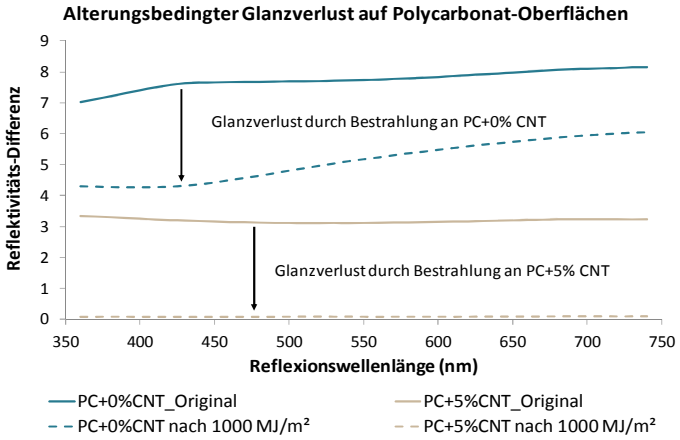


Abbildung 38: Unterschiede im relativen Glanz (Reflektivität SCI - Reflektivität SCE) von PC+0% CNT und PC+5% CNT zeigen den Glanzverlust nach der Bestrahlung durch erhöhte Rauigkeit und CNT-Freilegung.

UV/Vis-Ergebnisse

Aus den Transmissions-UV/Vis-Spektren (Abbildung 39) der PC+0% CNT-Probe vor und nach der Bestrahlung, ist eine Zunahme der Absorption von Wellenlängen zwischen 280 nm-480 nm zu erkennen. PC zeigt eine hohe Eigenabsorption für Strahlung < 280 nm, welche bereits im Originalspektrum erkennbar wird. Diese Absorptionskante verschiebt sich während der Bestrahlung um ca. 25 nm in den langwelligen Bereich (bis 305 nm). Rivaton[98] und Factor et al[96] ordnen die Absorption bei λ= 320 nm den Umlagerungsprodukten Phenylsalicylat (PhS) und λ= 355 nm Dihydroxybenzophenon (DHBP) zu, welche bei der Photo-Fries-Umlagerung entstehen. Da jedoch unter Anwesenheit von Sauerstoff gealtert wurde, können auch Degradationsprodukte aus den Photo-Oxidationen bei diesen Wellenlängen absorbieren. Die Bildung von DHBP ist unter Sauerstoffumgebung eher un-wahrscheinlich, da sich DHBP nachweislich durch Sauerstoff quenchen lässt[98] und Photo-Oxidationsprodukte dominieren. Die Zunahme der Absorbanz ab 380 nm indiziert die Bildung von chromophoren Degradationsprodukten (CSp), welche die gelbliche Verfärbung der PC-Oberfläche bedingen. Letztere bilden durch die Strahlungsabsorption im sichtbaren Bereich eine Art Schutzschicht und verhindern die Degradation in tieferen Polymerschichten[137].

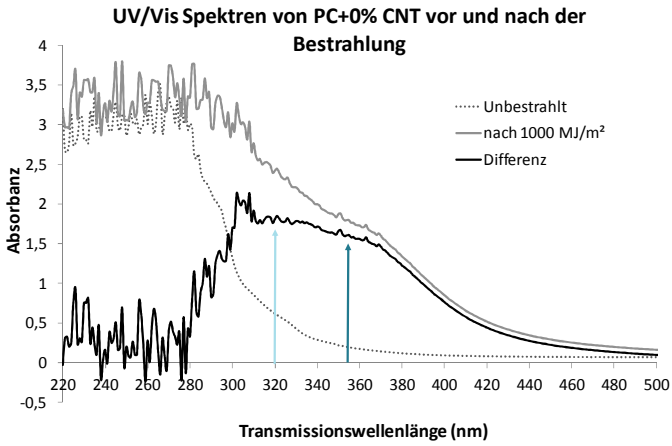


Abbildung 39: UV/Vis Spektren und Differenz von PC+0% CNT vor und nach Ende der Bestrahlung.

FTIR-Ergebnisse

Bei Polycarbonat-CNT-Kompositen nimmt das Signal/Rauschverhältnis mit steigender Bestrahlung im IR-Spektrum ab. Dieser Effekt wird durch die Strahlungs-induzierte Matrixdegradation und CNT-Freilegung bedingt, welche die Hauptgründe für eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit sind. Besonders in den CNT-Polymerkompositen bereitet das freigelegte CNT-Netzwerk an der Oberfläche große Schwierigkeiten für die ATR-FTIR-Messungen. Zum einen verringert die starke Oberflächenstrukturierung die Kontaktfläche zwischen ATR-Stempel und Probenoberfläche. Dies stellt ein Problem für die ATR-Technik dar, denn die IR-Intensität und der Lichttransport über interne Reflexionen hängen mit dem Kontakt zwischen Probenoberfläche und Kristall zusammen. Je geringer die Kontaktierung, desto weniger Strahlungsintensität wird detektiert. Zusätzlich absorbieren CNT im hohen Maße die eingestrahlte mittlere IR-Strahlung (MIR). Auch das von der umgebenen Matrix reflektierte IR-Signal inklusive der damit verbundenen analytischen Information, wird durch CNT absorbiert und das detektierbare Signal somit geschwächt[138]. Um die Spektren trotz der starken Intensitätsunterschiede adäquat vergleichen zu können, ist eine Spektren-normierung auf einen Peak, welcher sich im Alterungsverlauf nicht verändert, unabdingbar. Daher wurden die nachfolgenden Spektren alle auf einen Referenzpeak bei 1014 cm^{-1} normiert[104,139].

Bedingt durch die photochemischen Abbauprozesse, wie Photo-Fries-Umlagerung und Photo-Oxidation, sind in den Polycarbonat-Spektren drei starke Veränderungen erkennbar: Die Schwingung der Carbonatgruppe, welche durch CO_2-Emission in der Photo-Fries-Umlagerung an Intensität verliert; die Schwingungsbande der Methyl-Seitenketten im Bisphenol A (BPA) und die Schwingungen der aromatischen Ringstruktur des BPAs, welche in Prozessen der

Photo-Oxidation abgebaut werden[140]. Um die Unterschiede in den Spektren besser nachvollziehen zu können, sind im Folgenden (Abbildung 40) die Spektrendifferenzen aufgetragen. Diese werden aus der Differenz der normierten Spektren nach spezifischer Bestrahlung und den normierten Ausgangspektrum des Komposits berechnet. Die Originalspektren und Differenzspektren mit ν >2000 cm^{-1} finden sich im Anhang (Abbildung 85 und Abbildung 86).

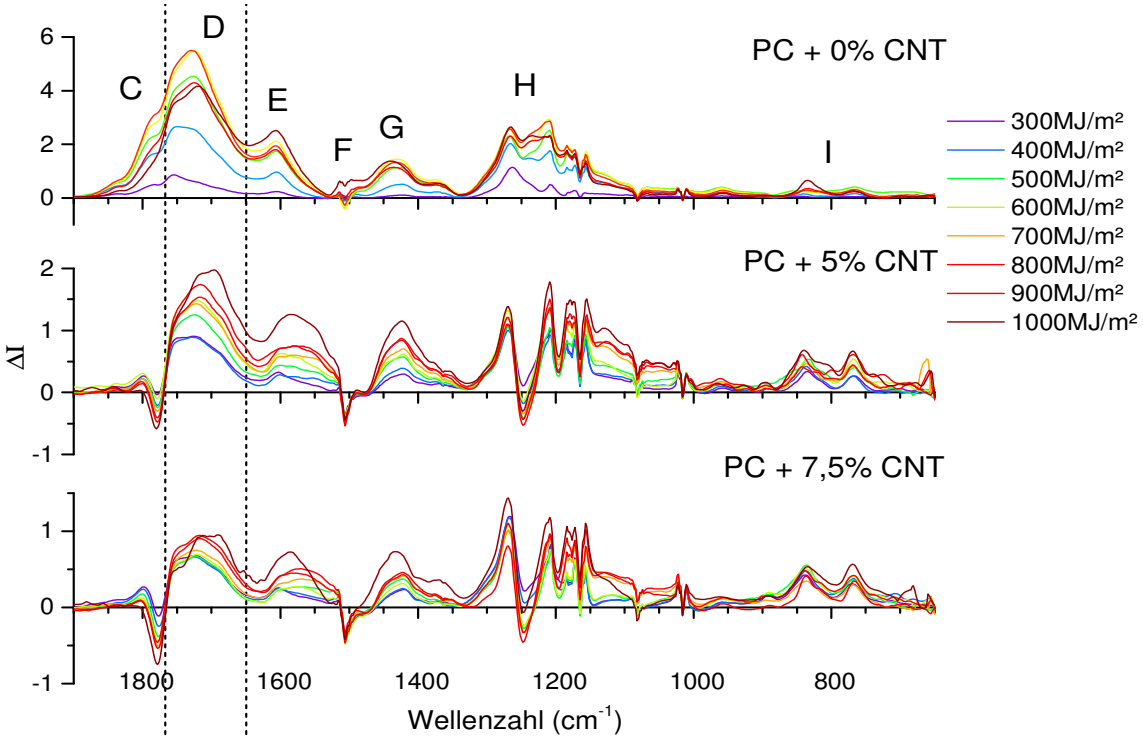


Abbildung 40: Ausschnitt aus den FTIR-Differenzspektren von PC -Kompositen ohne CNT, mit 5 Gew.-% CNT und 7,5 Gew.-% CNT zu unterschiedlichen Bestrahlungsdosen. Die Spektren wurden auf 1014 cm^{-1} normiert.

Die Bildung von Carbonsäuren und Alkoholgruppen wird durch die Entstehung einer breiten *OH*-Schwingungsbande von 3100 cm^{-1}-3600 cm^{-1}, mit einem Maximum bei 3200 cm^{-1} in allen gealterten PC-Oberflächen beobachtet. Für PC+0% CNT finden sich zudem Schultern bei 3500 cm^{-1} und 2600 cm^{-1}, welche Obertonschwingungen und Kombinationsbanden darstellen. Die Bandenlage ist charakteristisch für assoziierte OH-Gruppen (Säure-Dimere) und korreliert mit der Carbonylschwingung bei 1718 cm^{-1}. Für CNT-Oberflächen sind in der breiten OH-Bande keine Maxima zu erkennen, jedoch bildet sich nach hohen Bestrahlungsdosen eine scharfe Bande bei 3740 cm^{-1}. Diese entsteht durch CNT-Wechselwirkungen bzw. Freilegungen. Wie das FTIR-Transmissions-Spektrum von CNT in KBr (siehe Abbildung 27, 4.1) zeigt, befindet sich bei dieser Wellenzahl ein Peak, welcher mit freien Hydroxylgruppen assoziiert ist der auf primäre Alkohole, welche bereits an den CNT-Oberflächen gebunden sind, hinweist. In allen PC-Proben wird die Schwingung der Methyl/Methylengruppen bei 3010 cm^{-1}-2800 cm^{-1} von

der breiten OH-Bande überlagert, die Differenzspektren zeigen dennoch eine Intensitätsabnahme der Methylbanden, welche über die Bestrahlungszeiten jedoch konstant erscheint. Der Angriff der Methylseitenketten findet also statt, erscheint dennoch wenig ausgeprägt, da sowohl die Methyl-Streckschwingung, als auch die Deformationsschwingung bei 1423 cm^{-1} in den Spektren nicht sinken. Für CNT-Oberflächen wird die Bandenidentifikation zudem durch ein steigendes Signalrauschen erschwert.

Beim Vergleich der FTIR-Differenzspektren von reinem PC mit den CNT-Kompositen fällt besonders die Schwingungsbande der Carbonylbindung bei 1800 cm^{-1}-1650 cm^{-1} auf. Die Schwingung bei 1778 cm^{-1} (siehe Abbildung 40, C) ist auf die Carbonatgruppe im Polycarbonat zurückzuführen. Für PC+0% CNT steigt die Intensität bis 700 MJ/m² an, um danach zu sinken. Für die CNT-Oberflächen wird ein anderer Spektrenverlauf sichtbar. Hier sinken die Intensitäten der Carbonat-Schwingung mit zunehmender Bestrahlung. Dies deutet auf einen abweichenden Degradationsmechanismus an der CNT-Oberfläche hin. Der Peak bei 1835 cm^{-1} zeigt sich nur in reinem PC und wird mit der Bildung von Anhydriden assoziiert. Die Anhydrid-Bildung wird thermisch beschleunigt, doch trotz höherer Oberflächentemperaturen auf den schwarzen CNT-PC-Kompositen, kommt es in den CNT-Spektren zu keiner signifikanten Schwingungsbande.

Die Schwingungen von 177 cm^{-1}- 1650 cm^{-1} (Abbildung 40, D) entstehen durch die Photo-Oxidation an der Matrixoberfläche und sind mit den Degradationsprodukten assoziiert. Für PC+0% CNT sind die Carbonylschwingungen um ein Dreifaches intensiver als für CNT-PC-Spektren. Die Peak-Maxima in PC+0% CNT liegen bei 1750 cm^{-1}, 1728 cm^{-1}, 1718 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} und indizieren die Bildung von Aldehyden und Carbonsäureestern (z.B. Phenylsalicylat aus der Photo-Fries-Umlagerung), Ketonen und Carbonsäuren. In den CNT-PC-Spektren findet sich eine abweichende Form dieser breiten Carbonylbande. Hier sind neben der Bande bei 1718 cm^{-1} (Carbonsäuren) auch ein Maximum bei 1690 cm^{-1} und eine Schulter bei 1681 cm^{-1} erkennbar. Dies deutet auf abweichende Degradationsprozesse in CNT-PC-Kompositen unter der verstärkten Bildung von Phenylsalicylat hin. Die Ringschwingungen von PC finden sich in allen Spektren bei 1606 cm^{-1} (Abbildung 40, E) und 1506 cm^{-1} (Abbildung 40, F). In reinem PC kommt es zu einem Intensitätsanstieg der ersten Ringvibration, in CNT-PC-Spektren wird neben der Intensitätszunahme das Maximum zu 1590 cm^{-1} verschoben. Die Peakverschiebung und die starke Verbreiterung scheinen im direkten Zusammenhang mit den

CNT zu stehen, welche bei einer Freilegung mit ihrem π-Elektronen-Ringsystem die Ringschwingung dahingehend beeinflussen. Wie das FTIR-Spektrum von reinem CNT zeigte befindet sich die charakteristische *sp²*-Kohlenstoff-Ringschwingung bei 1567 cm^{-1}-1546 cm^{-1} und erklärt somit die Peakverschiebung in den degradierten CNT-PC-Kompositoberflächen. Die zweite Ringschwingung bei 1505 cm^{-1} ändert sich in PC+0% CNT Spektren kaum, in CNT-haltigen Oberflächen wird eine klare Abnahme dieser Schwingung beobachtet, welche sich bereits nach 300 MJ/m² zu einem Minimum ausprägt und nicht weiter verändert. Hier scheinen erneut andere Degradationsprozesse durch das Vorhandensein von CNT im Polymer abzulaufen. Für alle drei PC-Proben steigen die Intensitäten der Methyl/Methylen-Deformationsbande mit einem Maximum bei 1423 cm^{-1} (Abbildung 40, G) an und widersprechen einem ausgeprägten Seitenkettenabbau. Die Intensitätserhöhung kann auch durch Ringöffnungsprozesse verursacht werden, da hierbei die aromatische Struktur verloren geht und sp²-Kohlenstoff zu sp³-Kohlenstoff-Methylgruppen reduziert wird. Der Anstieg dieser Bande kann durch eine Überlagerung mit der Deformationsschwingung der Alkoholgruppe in Carbon-säuren (C-O-H) und der dritten Bande der Ringschwingung bei 1440 cm^{-1} erklärt werden. Zusätzlich könnte in CNT-Oberflächen eine Überlagerung durch den CNT-bedingten Peak bei 1454 cm^{-1}-1425 cm^{-1} verantwortlich für den kontinuierlichen Bandenanstieg sein.

Im Fingerprintbereich sind die Intensitäten in den einzelnen Probenspektren ähnlich, jedoch stellt das Differenzspektrum starke Abweichungen zwischen PC+0% CNT und CNT-PC-Kompositen dar. Die Peaks bei 1270 cm^{-1}-1100 cm^{-1} (Abbildung 39, H) sind mit Deformationsschwingungen der Ester/Ether und Alkoholgruppen assoziiert. Im Lauf der Bestrahlung steigen diese Peaks in allen PC-Spektren an, was auf eine vermehrte Bildung dieser Substanzklassen hinweist. Bei CNT-Oberflächen ist bei 1247 cm^{-1} eine klare Abnahme der Molekülschwingung ersichtlich. Dies könnte mit der ebenfalls starken Abnahme der Carbonatgruppe oder der zweiten Ringschwingung erklärt werden. Bei 840 cm^{-1} (Abbildung 40, I) findet sich in allen Spektren eine Zunahme der Deformationsschwingung für substituierte Benzolderivate. In CNT-Spektren wächst zudem eine Bande bei 770 cm^{-1} und induziert eine verstärkte Bildung von Phenylderivaten.

Die Unterschiede der Alterungsverläufe von reinem Polymer und CNT-haltiger PC-Matrix werden auch durch die Auftragung der Carbonyl-Indizes gegen die Bestrahlung (Abbildung 41) sichtbar. Bis zur ersten Untersuchung nach 300 MJ/m² scheint die Alterung ähnlich zu

verlaufen. Zu höheren Bestrahlungen findet im reinen PC eine starke Oxidation der Matrix statt, welche einen Maximalwert bei 600 MJ/m² erreicht und bis zum Bestrahlungshöchstwert abfällt. Dies kann nur durch einen konkurrierenden Prozess bewirkt werden, der die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation verringert. Bei einem solchen Prozess könnte es sich, neben der Verarmung an Reaktionspartnern infolge Diffusionskontrolle, um eine Filterschutzwirkung gebildeter Oxidationsprodukte handeln. Die bei der Photo-Oxidation von PC gebildeten gelb-braun gefärbten chromophoren Spezies ab 600 MJ/m² führen dazu, dass energiereiche Strahlung nicht tiefer in die Oberfläche vordringen können, da diese von den Chromophoren absorbiert und so eine Tiefenausbreitung des Matrixabbaus verhindert wird. So müsste es eigentlich zu einem konstant verlaufenden weiteren Kurvenverlauf kommen. Der Carbonylgehalt auf der Oberfläche sinkt jedoch nach 700 MJ/m², da kurzkettige, aliphatische Säuren und Alkohole evaporieren und nur noch weniger flüchtige und chromophore Verbindungen an der Oberfläche zurück bleiben.

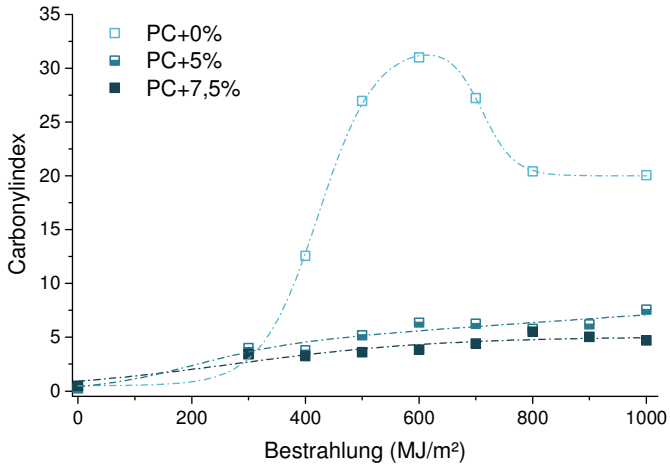


Abbildung 41: Auftragungen der Carbonylindizes (CI) von PC+0%, PC+5% CNT und PC+7,5% CNT in Abhängigkeit der Bestrahlung. Berechnet über CI= I(1740 cm^{-1})/I(1014 cm^{-1}).

Der CI-Anstieg in CNT-PC-Kompositoberflächen verläuft linear und weitaus flacher. Es kann spekuliert werden, ob die Oxidation an der Oberfläche mit 5% CNT-Gehalt stärker abläuft, was durch den höheren Anteil an Matrixpolymer erklärt werden könnte, ansonsten ist das Oxidationsverhalten beider CNT-PC-Proben gleich. Der dennoch geringe weitere CI-Anstieg wird durch Degradation in der Tiefe unter dem freigelegten CNT-Netzwerk sowie durch weiteren Abbau von Polymer und Degradationsresten, welche die freigelegten CNT umhüllen, erklärt. Trotz der Strahlungsabschirmung der CNT scheint eine tieferliegende Matrixoxidation unter CI-Zunahme abzulaufen. Die IR-Strahlung erreicht in der verwendeten ATR-Geometrie

eine maximale Informationstiefe von 0,6-1 µm. Demnach wird trotz CNT-Filz an der Oberfläche weiterhin Signal vom Polymer aus tieferem Schichten aufgenommen, welches weiterhin oxidiert. Dies kann durch die radikalische Kettenreaktion verursacht werden. Da die Proben nur trocken gealtert wurden, kommt diese nicht zum erliegen, wie es zum Beispiel durch Feuchtigkeit der Fall wäre. In der ungefüllten PC-Oberfläche verringert sich die Oxidation deutlich, was entweder bedeuten kann, dass das Polymer bis zur maximalen Informationstiefe degradiert ist, jedoch würde dann wohl das Spektrum sehr vom PC-Spektrum abweichen. Oder die Gelbfärbung schützt die darunterliegende Matrix, so dass der Sauerstoffeinbau deutlich verlangsamt ist. In den CNT-Kompositen scheint die Tiefe der Schädigung noch nicht erreicht zu sein und es kann weiterhin Matrix durch radikalische Kettenreaktionen abgebaut werden.

Zusammengefasst liegen die Hauptunterschiede zwischen CNT-freien und CNT-haltigen PC-Spektren vor allem in der Intensität, d.h. in der Reaktionsgeschwindigkeit der Degradation. Die Spektrenveränderungen sind bei CNT-PC-Kompositen weitaus weniger intensiv als in reinem PC. Die Degradation der Matrix wird durch den Zusatz von CNT verzögert bzw. gehemmt. Durch die Normierung der Spektren und der Berechnung des CI mittels Verhältnis zum Referenzpeak, kann sowohl der Einfluss der Strahlungsabsorption durch CNT, als auch das geringere Polymerverhältnis an der Oberfläche von CNT-Kompositen vernachlässigt werden.

Um den Einfluss der CNT auf die Degradation ergänzend zu untersuchen, wurden thermogravimetrische FTIR- Analysen (TGA-FTIR) von ungealterten und nach 1000 MJ/m² bestrahlten PC+0% und PC+5% CNT Proben durchgeführt.

TGA-FTIR-Untersuchungen

Aus den TG-Kurven bzw. der Ableitung (DTG) der ungealterten PC-Komposite (siehe Abbildung 42) ist ein Einfluss von CNT auf die Abbautemperatur zu erkennen. Die Zersetzungstemperatur wird durch den CNT-Zusatz um 19 K erhöht, die Zersetzungsbeginn (Onset) liegt um 11 K höher. Nach Erhitzen auf 600°C unter inerten Bedingungen (N_2) bleibt für das PC-CNT-Komposit ein um 3,5% höherer Rückstand zurück, welcher überwiegend aus CNT besteht.

Nach der photo-oxidativen Alterung mit integraler Xe-Bestrahlung von 1000 MJ/m², wurden die Oberflächen erneut mit einem Skalpell abgetragen und untersucht. Hier zeigen sich durch die photo-induzierte Schädigung der Matrix deutliche Veränderungen. In reinem PC verschiebt sich die Zersetzungstemperatur im Vergleich zum Ausgangszustand zwar nur um 7 K auf 489°C, jedoch beginnt der thermolytische Abbau mit ca. 277°C bei weitaus geringeren Temperaturen. Der energieärmere Zersetzungsbeginn erfolgt durch die geringere thermische Stabilität der unter der Bestrahlung gebildeten Oxidationsprodukte und oligomeren Strukturen, die auf der Oberfläche des Materials verbleiben. Nach der Photodegradation ist für PC+ 5% CNT die Zersetzungstemperatur weiterhin höher als die des reinen PCs. Verglichen mit der Ausgangsmessung setzt die Zersetzung bei 40 K geringeren Temperaturen ein, was wiederum durch thermisch instabilere Degradationsprodukte der Polymermatrix bedingt wird.

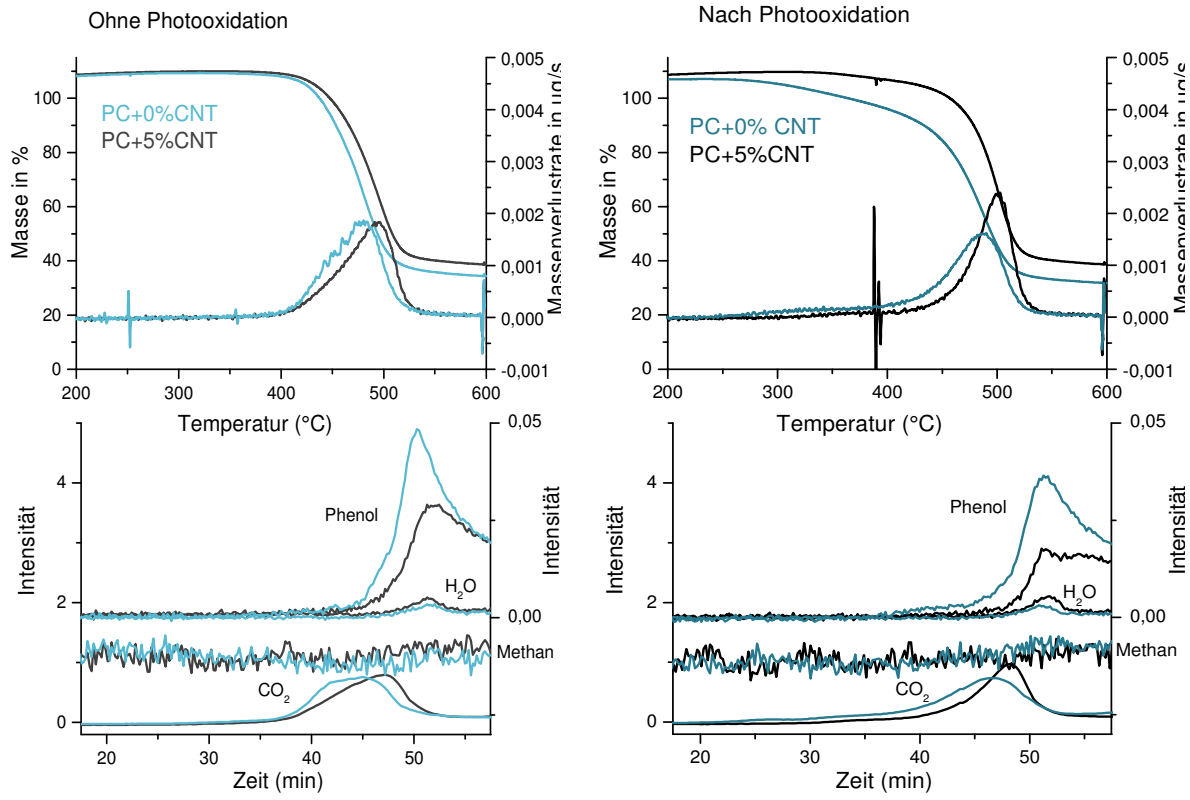


Abbildung 42: TGA-FTIR Diagramme von PC+0% CNT und PC+5% CNT ungealtert (links) und nach 1000 MJ/m² Bestrahlung (rechts). Die TGA-Kurven sind nicht auftriebskorrigiert.

Bei der Analyse der Zersetzungsgase mittels FTIR wird zudem deutlich, dass die die Bildung von Phenol und CO_2 durch die CNT beeinflusst wird und durch den CNT-Zusatz verzögert erfolgt. In allen Untersuchungen wird zuerst CO_2 frei[141] und danach erfolgt die Phenol-Freisetzung aus der Matrix[142]. Neben der zeitlichen Verzögerung der Degradationsgas-Freisetzung, finden sich in den CNT-Kompositen weitaus geringere Intensitäten für Phenol (siehe Tabelle 10). Offenbar stören die CNT die thermische Vernetzung der Phenole, wodurch die Freisetzungsrate sinkt. Nach der Photo-Oxidation der Oberflächen bleiben die Effekte der Freisetzungsraten gleich. Die Bildung von Wasser ist in beiden Kompositen gering, Methan konnte nicht festgestellt werden. Es wird deutlich, dass es sich bei CNT nicht um einen inerten Füllstoff handelt, sondern dieser chemisch interagiert und die thermische Zersetzung des Materials beeinflusst.

Tabelle 10: Messdaten aus den TGA-FTIR-Messungen der PC-Komposite vor und nach 1000 MJ/m² integraler Xe-Bestrahlung.

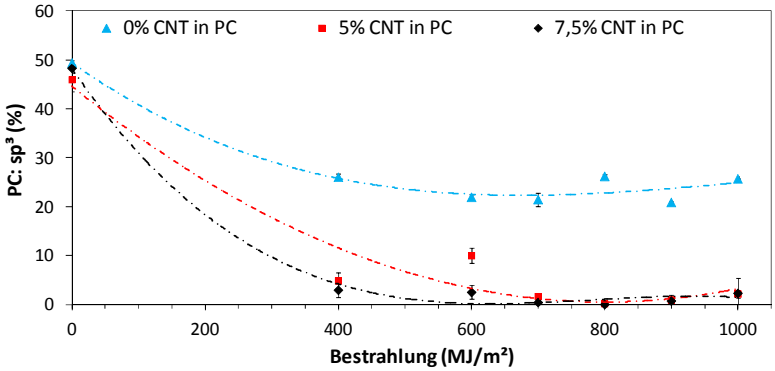
	ungealtert		Nach 1000 MJ/m²	
	PC+0%	**PC+5%**	**PC+0%**	**PC+5%**
Einwaage [mg]	2,3980	2,2348	2,5134	2,1126
T_{Onset} [°C]	384	393	277	353
DTG_{Max} [°C]	482	501	489	493
Restmenge nach 800°C [%]	4,4	5,3	5,6	6
Flächeninhalt H_2O [%] normiert auf Einwaage	0,6	1,0	0,3	0,9
Flächeninhalt Phenol [%]	10,6	5,5	6,5	3,2
Flächeninhalt CH_4 [%]	-	-	-	-
Flächeninhalt CO_2 [%]	234,8	245,4	202,4	220,3

XPS-Ergebnisse

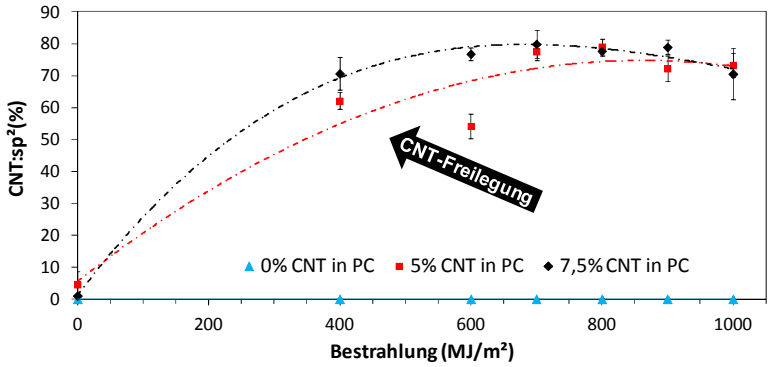
Bei der Auswertung der normierten C1s-Spektren (Darstellung im Anhang, Abbildung 87) zu den unterschiedlichen Bestrahlungszeiten, zeigte sich eine Verschiebung der Peakmaxima von 284,7 eV auf 284,0 eV (Bindungsenergie von sp²-hybridisiertem Kohlenstoff) nur bei CNT-haltigen PC-Oberflächen. Bei reinem PC wurde keine Verschiebung sichtbar. Der C1s-Shift zu geringeren Bindungsenergien beträgt 0,7 eV und weist auf die CNT-Freilegung an der Oberfläche hin. Diese tritt schon beim ersten Messpunkt nach einer Bestrahlung von 400 MJ/m² auf. Demnach scheint bereits sehr früh ein Matrixabbau mit CNT-Freilegung einzusetzen. In reinem PC kommt es über den gesamten Bestrahlungszeitraum zu einer kontinuierlichen Zunahme des Oxidationspeaks bei 288,5 eV. Das heißt, hier findet an der Oberfläche weiterhin Oxidation statt, welche erst nach 800 MJ/m² sinkt. Dies korreliert mit den FTIR-Ergebnissen. In den CNT-haltigen PC-Oberflächen entsteht ebenfalls bei 288,5 eV der Oxidationspeak. Dieser erreicht bei 400 MJ/m² sein Maximum und sinkt zu höheren Bestrahlungen. Bei PC+5% CNT ist der Oxidationspeak intensiver als bei PC+7,5% CNT. Durch die frühe CNT-Freilegung nach einer Bestrahlung von 400 MJ/m² wird die darunterliegende PC-Matrix durch das CNT-Netzwerk geschützt und es sind keine oberflächennahen Oxidationsprodukte mehr messbar. Das der Oxidationspeak bei geringerem CNT-Gehalt höher ist, liegt an dem höheren Polymer/CNT-Oberflächenverhältnis, was bedeutet das die CNT-Freilegung aus dem Polymer länger andauert als bei PC+7,5% CNT-Proben.

Die Ergebnisse der Bindungsspezies-Analysen des C1s-Peaks sind in Abbildung 43 zusammengefasst. Es wurden der sp^3-Kohlenstoffpeak, welcher mit dem Kohlenstoff der PC-Matrix korreliert, der sp^2-Kohlenstoffpeak, welcher den CNT-Strukturen zugeordnet wird und der Oxidationspeak, welcher zusätzliche oxidative Schädigung der Polymermatrix anzeigt, näher betrachtet.

C1s:sp^3-PC-Polymerpeak (284,7 eV)



CNT: sp^2-Peak (284,0 eV)



PC-Oxidationspeak (288,5 eV)

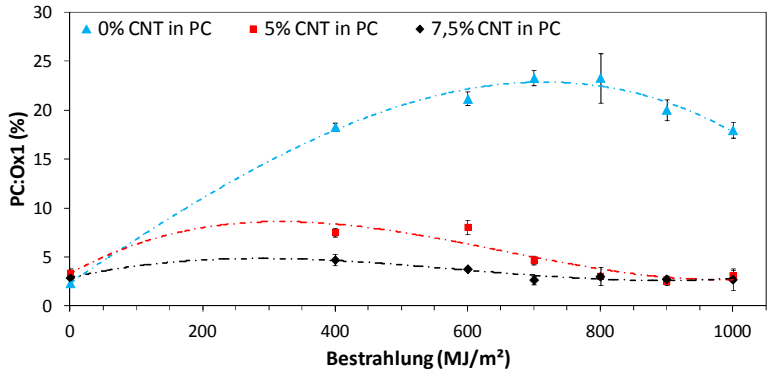


Abbildung 43: Auswertung der XPS-Spektren der integral bestrahlten Polycarbonatproben ohne CNT 0% (blau) sowie mit 5% (rot) und 7,5% CNT (schwarz). Auftragung gegen den prozentualen Anteils spezifischer Peakflächen der Peakfits im C1s-Peak nach unterschiedlichen Strahlungsdosen: C-C (sp^3-Peak) der Polymermatrix bei 284,7 eV; C=C (sp^2-Peak) für CNT bei 284 eV und der Oxidationspeak (Ox) für die Bildung von Oxidationsderivaten an der Oberfläche bei 288,5 eV.

Die sp^3-Peakfläche sinkt im Verlauf der Bestrahlung für alle PC-Komposite bereits nach einer Bestrahlung von 400 MJ/m² stark. Besonders die beiden CNT-PC-Komposite zeigen einen großen Signalverlust. Das könnte zum einen auf einen schnelleren Matrixabbau in den CNT-Kompositen hindeuten. Eine weitere Erklärung wäre die geringe Informationstiefe (ca. 9 nm)

der XPS Messungen. Bereits durch einen geringen Matrixabbau werden erste CNT an der Oberfläche freigelegt und erzeugen einen Peak bei 284 eV. Nach 600 MJ/m² werden keine sp^3-Peakanteile mehr gemessen. Für reines PC bleibt nach einer Bestrahlung von 600 MJ/m² der sp^3-Anteil weitestgehend konstant (20-30%), was auf eine beendete Degradation in den ersten nm-Schichten des Polymers hindeutet. Korrelierend mit der schnellen Abnahme des sp^3-Anteils, steigt der sp^2-Anteil in den CNT-Kompositen bereits nach 400 MJ/m² stark an und induziert die CNT-Freilegung an der Oberfläche. Hier finden sich geringe Unterschiede zwischen den beiden CNT-Konzentrationen, die 7,5% CNT-PC-Oberfläche scheint anfänglich einen höheren Freilegungsgrad zu zeigen. Nach längerer Bestrahlung gleichen die beiden CNT-Komposite ihren sp^2-Anteil an, was darauf hindeutet, dass im Informationstiefenbereich der XPS die Freilegung der CNT-Netzwerke gleich ist.

Die Auswertung des Oxidationspeaks bei 288,5 eV zeigt für reines PC eine starke Intensitätszunahme während der Bestrahlung bis 800 MJ/m², danach sinkt der Oxidationspeak-Anteil wieder geringfügig. Nach 800 MJ/m² scheint die Oxidation in den ersten nm-Schichten vollständig zu sein und niedermolekulare Oxidationsprodukte verflüchtigen sich, während schwerflüchtigere, vernetzte Strukturen, mit einem geringeren Sauerstoffanteil an der Oberfläche verbleiben. Die Oxidation in den CNT-Proben ist weitaus geringer als bei reinem PC. In den CNT-Oberflächen steigt die Intensität der Oxidationspeaks bis 600 MJ/m² an und sinkt danach. Ab 600 MJ/m² scheint die CNT-Freilegung vollständig. Das Polymer in den ersten nm-Schichten und um die CNT herum scheint oxidiert zu sein und die Degradationsprodukte verflüchtigt, so dass es zu einer Abnahme des Oxidationspeaks kommt. Die Unterschiede zwischen 5% und 7,5% CNT-Kompositen erklärt sich durch das unterschiedliche Oberflächenverhältnis von Polymer/ CNT. Dies ist für 5% CNT-Proben größer, was wiederum heißt, es muss mehr Matrix oxidiert werden und der Oxidationspeak sinkt etwas verzögert im Vergleich zur 7,5% CNT-Probe.

Morphologische Untersuchung mittels REM

Aufnahme C in Abbildung 44 zeigt die ungealterte PC+5% CNT-Oberfläche. Die CNT erscheinen durch ihre elektrische Leitfähigkeit sehr hell und sind in der Polymermatrix gut verteilt eingebettet. Da PC nicht leitfähig ist und sich unter Einwirkung des Elektronenstrahls auflädt, kommt es zu einer verschwommenen Darstellung der ungealterten PC-Oberfläche. Die CNT liegen teilweise in größeren Bündeln zusammen oder gestreckt in der Matrix vor. Dennoch finden sich immer wieder Regionen in denen keine CNT unter der Oberfläche zu erkennen sind (gestrichelte Markierung). Diese scheinen überwiegend aus Polymermatrix zu bestehen und erklären die Bildung großer Loch-Strukturen im freigewitterten CNT-Netzwerk (Bild A, B und D) nach erfolgtem Matrixabbau.

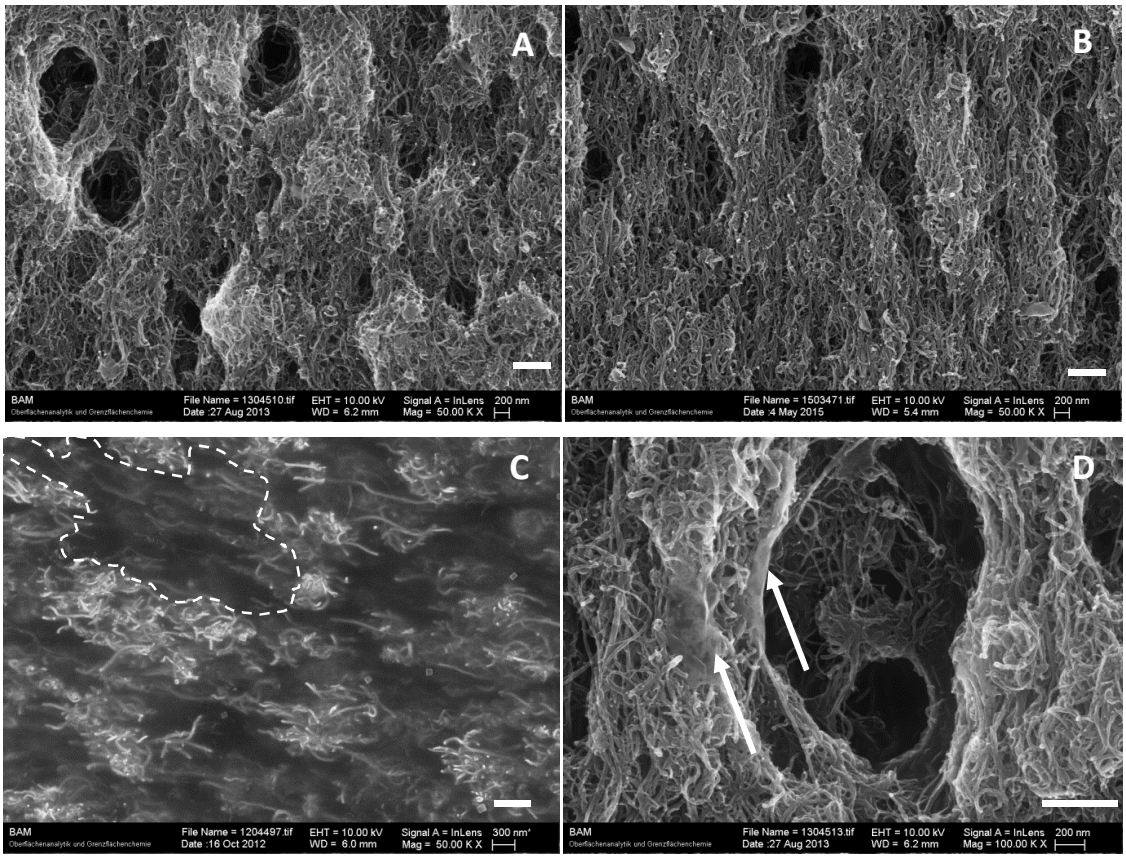


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von Polycarbonat-Proben mit 5% (A) bzw. 7,5 % CNT-Gehalt (B) nach 1000 MJ/m² trockener, integraler Bestrahlung: (C) Ungealterte PC+ 5% CNT-Oberfläche mit unterschiedlicher CNT-Verteilung. (D) Lochstrukturen im CNT-Netzwerk in PC+5 % CNT mit Polymerresten an den Kanten und in der Tiefe. Messskalen jeweils 500 nm.

Wie die XPS-Ergebnisse der PC-CNT-Komposite zeigen, ist die Matrixdegradation schon nach 400 MJ/m² stark vorangeschritten und die REM-Aufnahmen nach 500 MJ/m² bestätigen die Freilegung von CNT an der Oberfläche.

Die CNT liegen verknäult als großflächiges Netzwerk auf der Oberfläche. Dadurch entsteht eine starke Oberflächenstrukturierung der Probe, welche den starken Glanzverlust und die Kreidung erklärt. Nach der Alterung und Matrixdegradation erscheinen die CNT dichter, als noch unter der Polymermatrix im ungealterten Zustand. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass sich die CNT beim Abbau der Matrix umordnen und diesen „Filz“ erst ausbilden. Neben dem CNT-Netzwerk entstehen auf der ganzen Oberfläche löchrige Strukturen, welche auf die ursprüngliche Verteilung von Polymer und CNT an der Kompositoberfläche zurückzuführen sind (siehe Bild C, gestrichelte Markierung). Das dichte CNT-Netzwerk und die Lochstrukturen erklären auch das Fehlen von Rissen, im Vergleich zur reinen PC-Matrix. Diese können sich nicht ausreichend im Polymer fortpflanzen, da sie immer wieder von CNT-Agglomeraten unterbrochen werden.

Das CNT-Netzwerk verändert sich bis zur maximalen Bestrahlung von 1000 MJ/m² nicht mehr signifikant, es wirkt lediglich etwas dichter. Es konnten keine starken Abweichungen in der Ausprägung der Oberfläche zwischen den zwei CNT-Gehalten (A- 5%, B-7,5 % CNT) festgestellt werden. Jedoch wurden in Oberfläche mit 7,5 % CNT-Gehalt weniger Loch-strukturen gefunden, welche zudem geringer ausgeprägt erscheinen. Polymerrückstände auf der CNT-Oberfläche lassen sich vor allem rund um die Lochstrukturen und darin in tieferen Schichten erkennen, wie Bild D zeigt. Das CNT-Netzwerk wirkt indes brüchiger. Es finden sich vermehrt sehr helle Flächen und Kanten. Solche „Überstrahlungen“ entstehen durch eine hohe Elektronendichte, die besonders an Bruchkanten entsteht und daher auch Kanteneffekt heißt. Es könnte ein Hinweis auf eine zunehmende Brüchigkeit der CNT-Matrix sein. Eine Emission von CNT-Fragmenten während der Bestrahlung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine Freisetzung in die Umwelt durch Abrieb ist jedoch jederzeit gegeben, ebenso wie durch andere mechanische Einwirkungen z.B. Verbiegung, Schlag und Vibration.

Um Polymerreste auf der CNT-Oberfläche zu belegen wurden die CNT-Durchmesser aus den REM-Aufnahmen bestimmt. Wie Abbildung 45 darstellt verändert sich das CNT-Netzwerk zwischen 500 MJ/m² bis 1000 MJ/m² UV nicht mehr signifikant. Die CNT-Durchmesser variieren in beiden Bestrahlungsstadien zwischen 15 nm-26 nm. Tabelle 5 gibt einen natürlichen CNT-Durchmesser, je nach Wandanzahl, von 13 nm-16 nm an.

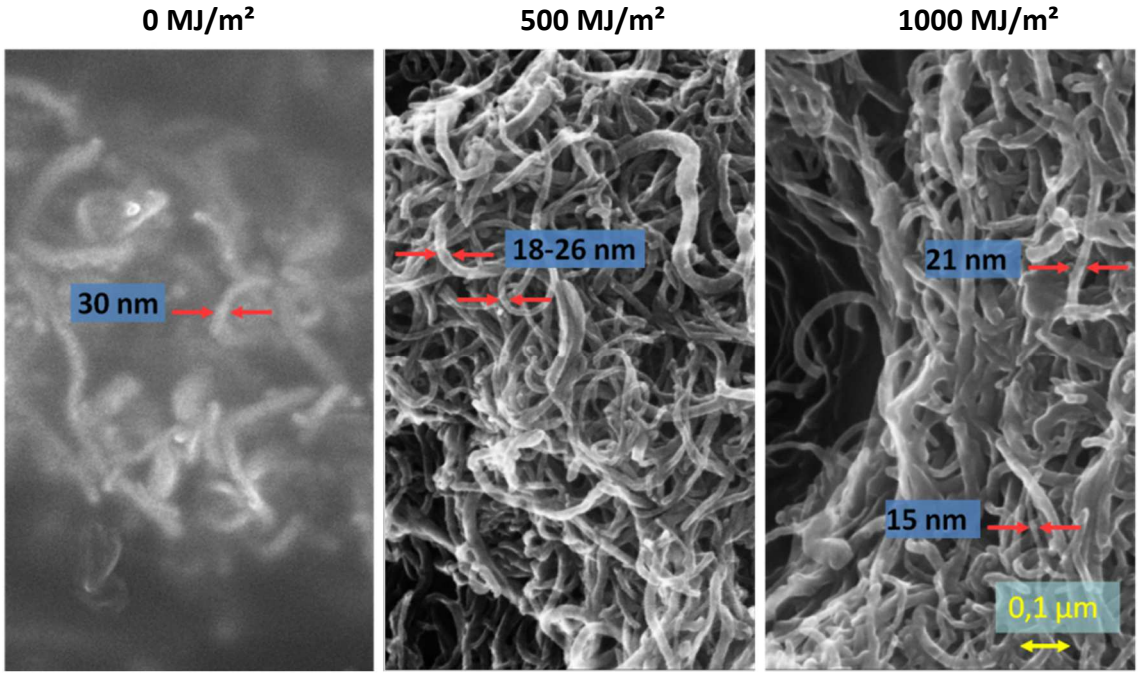


Abbildung 45: Vergrößerungen der CNT-Netzwerke einer PC+5% CNT-Oberfläche nach unterschiedlichen Bestrahlungsstadien.

Damit entsprechen die aus den REM-Bildern ermittelten Durchmesser zum Teil den der ursprünglichen CNT. Höhere Durchmesser deuten darauf hin, dass sich Polymerreste und/oder Degradationsprodukte auf der CNT-Oberfläche befinden. Diese scheinen auch nach der maximalen Bestrahlung noch nicht abgebaut zu sein. Die starke Bündelung der CNT könnte auch durch diese Polymerreste bedingt sein, welche als eine Art „Kleber“ fungieren könnten. Die Größenbestimmung mittels REM wird immer begleitet von einer hohen Fehlerquote und exaktere Angaben sind daher nicht möglich.

4.1.4 Vergleichende Zusammenfassung der Alterung verschiedener Matrizes

Unterschiedliche CNT-Konzentrationen

Bei allen Matrizes zeigt sich, im Vergleich zur reinen Polymermatrix, eine Verzögerung oder Verringerung bei der Bildung degradationstypischer Abbausignale, was darauf schließen lässt, dass die CNT einen gewissen Degradationsschutz der Matrix bedingen. Es waren keine spezifischen Unterschiede im Degradationsverlauf zwischen 5% und 7,5% CNT-Gehalt in FTIR-Untersuchungen erkennbar. Allein über die XP-Spektren wurde bei der CNT-spezifischen Bindungsenergie von 284,0 eV in allen Matrizes höhere Werte für 7,5% CNT-Proben, als für 5% CNT-Materialien ermittelt. Dies wird erklärbar, durch das geringere Polymer/CNT-Oberflächenverhältnis. Basierend auf einer einheitlichen CNT-Verteilung ist bei höherer CNT-Konzentration weniger Polymermatrix an der Materialoberfläche präsent. Daher scheint ein schnellerer Matrixabbau, einhergehend mit einer früheren CNT-Freilegung, für Proben mit höheren CNT-Gehalten wahrscheinlich.

Zusammenfassung der CNT-Freilegung nach integraler Xenon-Bestrahlung

Unter trockenen Bestrahlungsbedingungen mit sonnenähnlicher Xenon-Strahlung war die CNT-Freilegung nach einem Maximal-Bestrahlungswert von 1000 MJ/m², was in etwa 5 ½ Jahren Außenbewitterung in Mitteleuropa entspricht, bei den verschiedenen Matrizes sehr unterschiedlich.

PE zeigte kaum CNT-Exposition auf der Oberfläche. Die CNT lagen in größeren Agglomeraten in der Matrix vor und lassen eine ungenügende Verteilung vermuten. CNT-Strukturen, welche degradationsbedingt freigelegt wurden, waren auf diesen CNT-„Aggregaten“ erkennbar, die gesamte Oberfläche wurde durch diese Agglomerate „Blumenkohl“-artig durchsetzt. Die geringe Freilegung wird vor allem durch die, der Matrix zugesetzten, UV-Stabilisatoren bedingt, welche bis ca. 600 MJ/m² abgebaut wurden, was sich mittels XPS-Messungen nachweisen lies. Danach steigt die Oxidation an der Oberfläche erneut an. Die Untersuchungen an PE machten es möglich, CNT-spezifische Schwingungsbande im FTIR-Spektrum sichtbar zu machen, welche durch Peaküberlagerungen bei anderen Matrizes nicht möglich war. Die Bande bei 1540 cm^{-1} steigt in den CNT-Oberflächen mit zunehmender Alterungsdauer kontinuierlich an und indiziert die CNT-Freilegung.

Die Degradation in PA lief unter den festgelegten Bestrahlungsbedingungen vergleichsweise langsam ab. Da der Zusatz von CNT zur PA-Matrix, allein durch die Schwarzfärbung des Materials, maßgeblich zum Degradationsschutz beiträgt[88], wurde nach der Bestrahlungsmaximaldosis nur eine beginnende, geringe CNT-Freilegung erhalten. Auch die spektroskopischen Untersuchungen ergaben einen deutlich stärkeren Matrixabbau im reinen PA gegenüber CNT-PA-Kompositen. Auf der Oberfläche von letzteren ist das Durchbrechen der CNT durch die Matrix erkennbar, jedoch blieben die CNT weiterhin mit PA-Resten umhüllt.

Die CNT-Exposition in PC-Kompositen war am deutlichsten. Dass nicht UV-stabilisierte PC war bereits nach der der Hälfte der Maximaldosis soweit abgebaut, dass ein vollständiges CNT-Netzwerk die Kompositoberfläche bedeckte. Die CNT lagen verknäult und agglomeriert auf der Oberfläche. Morphologisch veränderte sich dieses CNT-Netzwerk im Verlauf der Alterung kaum. Die CNT-Freilegung ging mit optischen Veränderungen wie Glanzverlust und Kreidung einher. Ein weiterer Anstieg des, mittels FTIR ermittelten, Carbonylindizes nach der CNT-Freilegung läßt eine fortlaufende Oxidation der Matrix unterhalbt der CNT-Netzwerke vermuten. Mittels TGA-FTIR wurde bestätigtm dass CNT den thermischen Abbau des Materials beeinflussen.

4.2 Untersuchung zu spektralen Einflüssen der CNT auf die Degradation

Da CNT breitbandig Strahlung absorbieren, vor allem sichtbare und Infrarot-Strahlung, wurde in den folgenden Experimenten untersucht, ob sich die spektralen Empfindlichkeiten der Polymermatrix und damit verbundenen spektral unterschiedliche Abbaureaktionen durch die Einbringung von CNT verändert werden. Wie in Abbildung 21 zum Aufbau der spektralen Bestrahlung gezeigt, wurden die spektral gealterten Proben regelmäßig aus der Bestrahlungs-apparatur entnommen und mittels lokalaufgelöster Infrarot- und UV-Vis-Spektroskopie sowie Lichtmikroskopie, auf wellenlängenabhängige Schädigungen an den Komposit-oberflächen hin untersucht. In der monochromatischen, spektral-ortsaufgelösten Bestrahlung wurden mittels Gittermonochromator die Polymerproben der Länge nach mit Wellenlängen von 260 nm-400 nm bestrahlt (siehe 2.5.3) und nach unterschiedlichen Zeitpunkten unter-sucht. Um zu überprüfen, ob es Unterschiede zu ortsaufgelöst gealterten Proben gibt, wurden PA und PC-Proben zudem mittels Kerbfiltern (im Bereich von 270 nm-370 nm) im jeweiligen vom Filter durchgelassenen Spektralbereich selektiv photooxidativ beansprucht. Die Ergebnisse der spektralen Bestrahlungen werden im Folgenden vorgestellt und miteinander verglichen.

4.2.1 Vergleichende Ergebnisse aus der monochromatischen Alterung mittels Gitter-Monochromator und Kerbfilter

Monochromatisch-ortsaufgelöste Bestrahlung

Nach einer spektralen Bestrahlungsdauer von 2750 h, die einer applizierten Energie von 200 MJ/m² im UV-Bereich entsprechen, waren lichtmikroskopisch bereits erste optische und morphologische Veränderungen der Probenoberflächen erkennbar, welche sich bis zum Ende der Bestrahlung (nach 620 MJ/m²) weiter ausgebildet haben. Die Schädigung der Proben sind in Tabelle 11 kurz bilanziert.

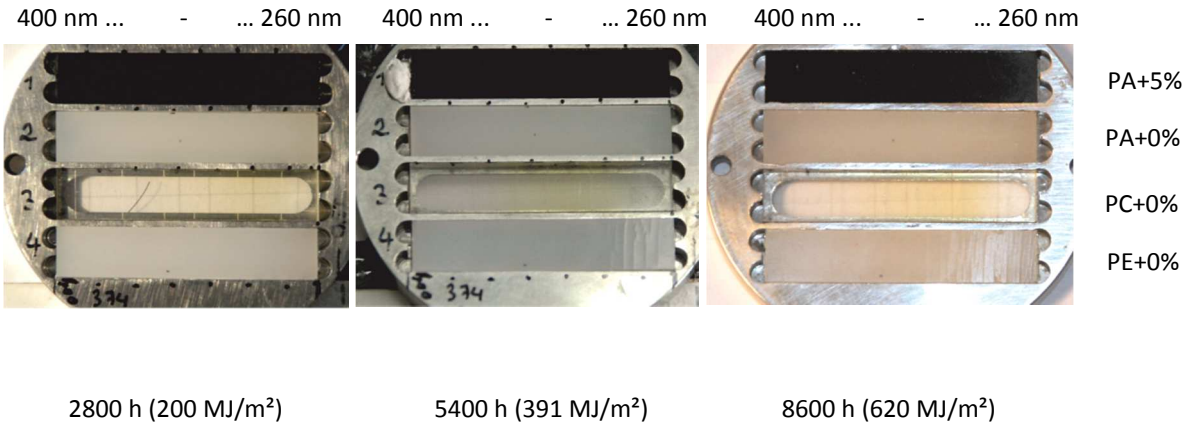


Abbildung 46: Kamera-Aufnahmen unterschiedlicher Komposit-Proben nach spektral-ortsaufgelöster Bestrahlung (mittels Gittermonochromator) zu unterschiedlichen Abmusterungszeiten.

Tabelle 11: Zusammenfassung der lichtmikroskopischen Ergebnisse aus spektral ortsaufgelöster Bestrahlung

Material	*Optische Veränderungen*
PC 0%	Im Bestrahlungsbereich zwischen 300 nm-340 nm kommt es zu einer starken Vergilbung (Yellowing), welche sich mit zunehmender Dosis intensiviert und bis zu einem Bestrahlungsbereich von 360 nm ausbreitet. Nach einer Dosis von 390 MJ/m² wird ein erster Glanzverlust im Bestrahlungswellenlängenbereich < 300 nm erkennbar.
PC 5%	Im Bereich zwischen 260 nm-360 nm steigt mit zunehmender Bestrahlung die Rauigkeit und es kommt zum Glanzverlust, welche sich zu kurzwellig bestrahlten Bereichen intensiviert.
PA 0%	Im Bestrahlungsbereich zwischen 260 nm-280 nm kommt es zu einer leichten Vergilbung. Eine starke Rissbildung einhergehend mit Glanzverlust bildet sich über die gesamte Bestrahlungsdauer im Bereich von 260 nm-320 nm. Die beginnende Rissbildung wird bis 340 nm sichtbar.

PA 5%	Ein Glanzverlust und eine leicht erhöhte Rauigkeit im Bestrahlungsbereich von < 290 nm tritt auf.
PE 0%	Ab 391 MJ/m² finden sich parallele, stark ausgeprägte Risse im Bereich zwischen 260 nm-320 nm, welche zu kürzeren Wellenlängen hin dichter auftreten.
PE 5%	Zu keinem Bestrahlungszeitpunkt waren optische Veränderungen erkennbar.

Spektrale Bestrahlung hinter Kerbfiltern

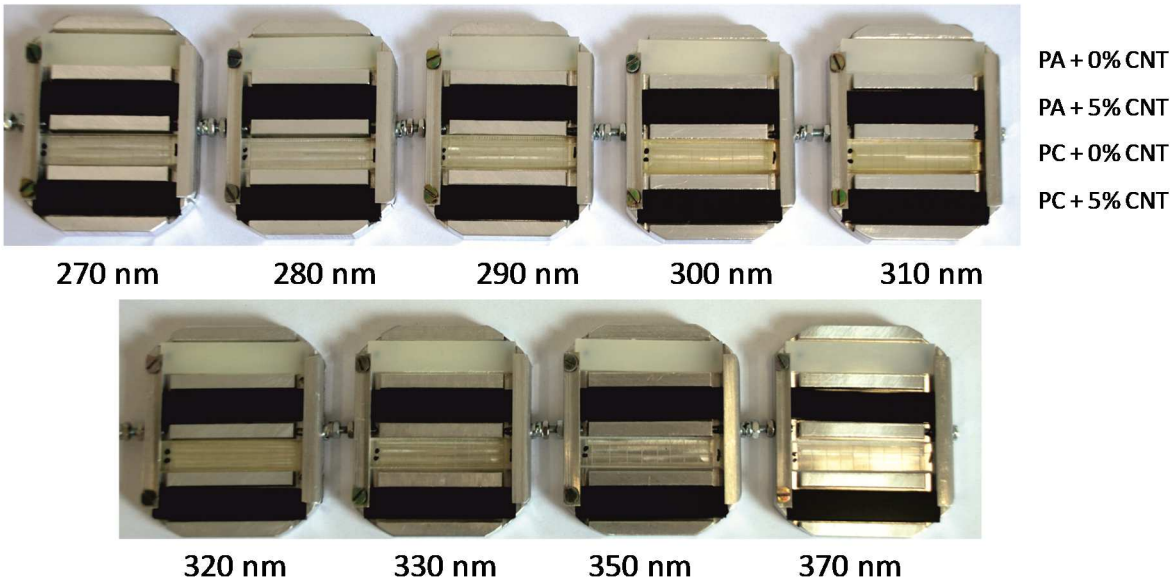


Abbildung 47: Spektral bestrahlte Proben nach 200 MJ/m². Es sind erste Bestrahlungswellenlängenabhängige Unterschiede zu erkennen.

Die PA- und PC-Proben aus der Kerbfilter- Beanspruchung zeigen ähnliche Ergebnisse. Die Vergilbung der ungefüllten PA-Proben findet sich bis zu einer Bestrahlung von 300 MJ/m² bei Bestrahlungswellenlägen unterhalb von 320 nm. Optische Veränderungen bei CNT-gefülltem PA wurden bis 300 MJ/m² bei keiner Beanspruchungswellenlänge erkennbar. Die PC-Proben vergilben durch Wellenlängen im Bereich von 290 nm-330 nm bereits nach 200 MJ/m². Dies stimmt mit den Ergebnissen aus der spektral-ortsaufgelösten Bestrahlung überein. Eine zunehmende Rauigkeit bei PC+5% CNT Proben nach 200 MJ/m² ist erkennbar, welche Bestrahlungswellenlängen unter 300 nm ausgesetzt waren. Die Matrixdegradation ist daher unter 300 nm schon so weit vorangeschritten, dass bereits nach kurzer Bestrahlung eine CNT-Freilegung möglich ist. Letzteres wird auch aus Reflexionsmessungen der gealterten Oberflächen sichtbar.

Während nach 300 MJ/m² die Glanzkurven bei CNT-PC-Proben (Abbildung 48), welche Strahlung über 310 nm ausgesetzt waren, der Kurve der ungealterten Probe ähnlich sind (Original), weichen die Glanzkurven der Oberflächen unter 310 nm Bestrahlungswellenlänge in Intensität und Verlauf ab. Verantwortlich für den gemessenen geringeren Glanz ist die Freilegung der CNT im Zuge der Matrixdegradation. Der PC-Abbau scheint besonders durch die energiereiche UV-Strahlung unter 300 nm verursacht zu werden. Die Reflexion von Strahlung über 550 nm steigt für die 270 nm-300 nm Kerbfilter-Proben an, was durch den geringeren Matrixabbau und die ebenere Probenoberfläche verursacht wird.

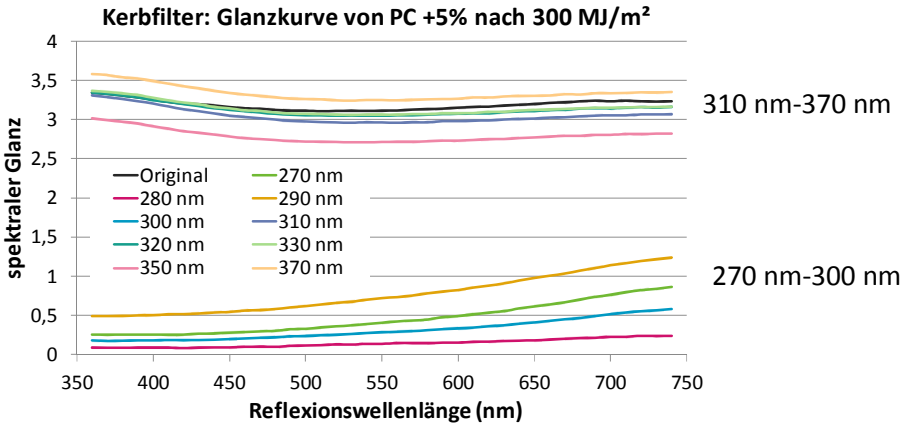


Abbildung 48: Unterschiede im relativen Glanz (Differenz aus SCI minus SCE-Komponente der spektralen Reflektivität) durch unterschiedliche Bestrahlungswellenlängen von Polycarbonat mit 5% CNT nach Alterung hinter Kerbfiltern bei 300 MJ/m². Dargestellte Glanzkurven sind Mittelwerte aus jeweils drei Spektren pro Probenoberfläche.

In reinen PC-Oberflächen (Abbildung 49) kommt es auch zu Abweichungen der Glanzkurve in Abhängigkeit zur Bestrahlungswellenlänge, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Glanz und Alterungswellenlänge zeigt sich jedoch nicht. Der allgemeine Verlauf ist bei allen PC-Proben ähnlich, durch die Alterung hinter Kerbfilter (von 270 nm-330 nm), sinkt die Reflektivität von Wellenlängen unter 450 nm weiterhin ab, was bedeutet, dass Degradations´-produkte gebildet werden, welche kurzwellige Strahlung absorbieren. Ein verminderter Glanz ist besonders bei Oberflächen, welche mit Strahlung im Bereich von 290 nm-310 nm beansprucht wurden, zu beobachten. Dies entspricht gerade den Proben, die auch den stärksten Vergil-bungseffekt zeigen. Hinter 350 nm und 370 nm-Kerbfiltern gealterte PC-Oberflächen weichen am geringsten vom Originalkurvenverlauf ab.

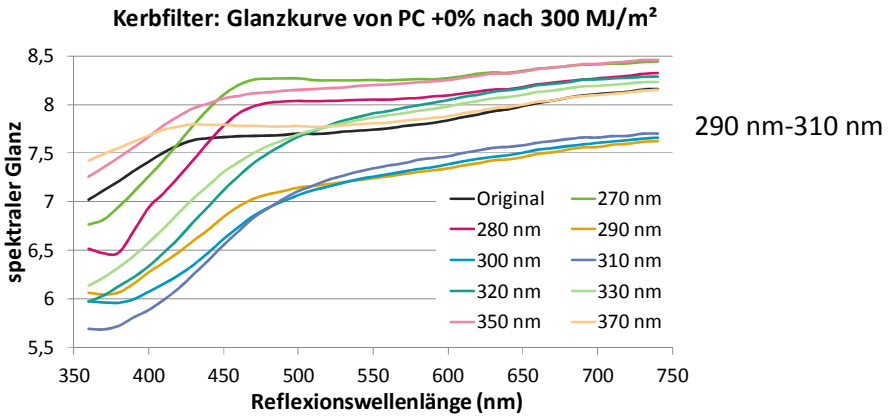


Abbildung 49: Unterschiede im relativen Glanz (Differenz aus SCI minus SCE-Komponente der spektralen Reflektivität) durch unterschiedliche Bestrahlungswellenlängen von Polycarbonat mit 0% CNT nach 300 MJ/m². Dargestellte Glanzkurven sind Mittelwerte aus jeweils drei Spektren pro Probenoberfläche.

Der sehr unterschiedliche Kurvenverlauf der unbehandelten PC+0% CNT und PC+5% CNT-Proben deutet auf einen Einfluss der CNT auf das Absorptionsverhalten des Material hin. Die Glanzwerte der reinen PC-Matrix liegen über den gesamten Reflexionswellenlängenbereich hinweg, im ungealterten Zustand doppelt so hoch wie in der CNT-gefüllten PC-Probe. Dies spricht für eine weitaus höhere Reflektivität der Strahlung an reinen PC-Oberflächen bzw. zeigt deutlich die gesteigerte Strahlungsabsorption für die CNT-Oberflächen, auch im kurzwelligen Bereich unter 400 nm. Dieser Kurvenverlauf ändert sich für PC+5% CNT-Oberflächen durch die unterschiedliche Alterung hinter Kerbfiltern kaum, der Glanz sinkt nur durch die CNT-Freilegung.

Vergleich der Ergebnisse aus der monochromatischen Bestrahlung von Polyamid

UV-Vis-Spektren

Um die Bestrahlungsschäden genauer zu charakterisieren, wurden die ortsaufgelösten, monochromatisch bestrahlten reinen Polymerproben hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens mittels UV-Vis-Spektroskopie ebenfalls ortsaufgelöst auf Veränderungen untersucht. So wurden Hinweise auf die Art der wellenlängenabhängigen Schädigung gewonnen. Die Proben wurden wie unter 3.2.1 beschrieben, Expositionswellenlängen-abhängig vermessen. Auf der X-Achse ist die Transmissionswellenlänge des Spektrometers aufgetragen, während die Z-Achse die Expositionswellenlänge (Bestrahlungswellenlänge) des jeweiligen Probenortes zeigt.

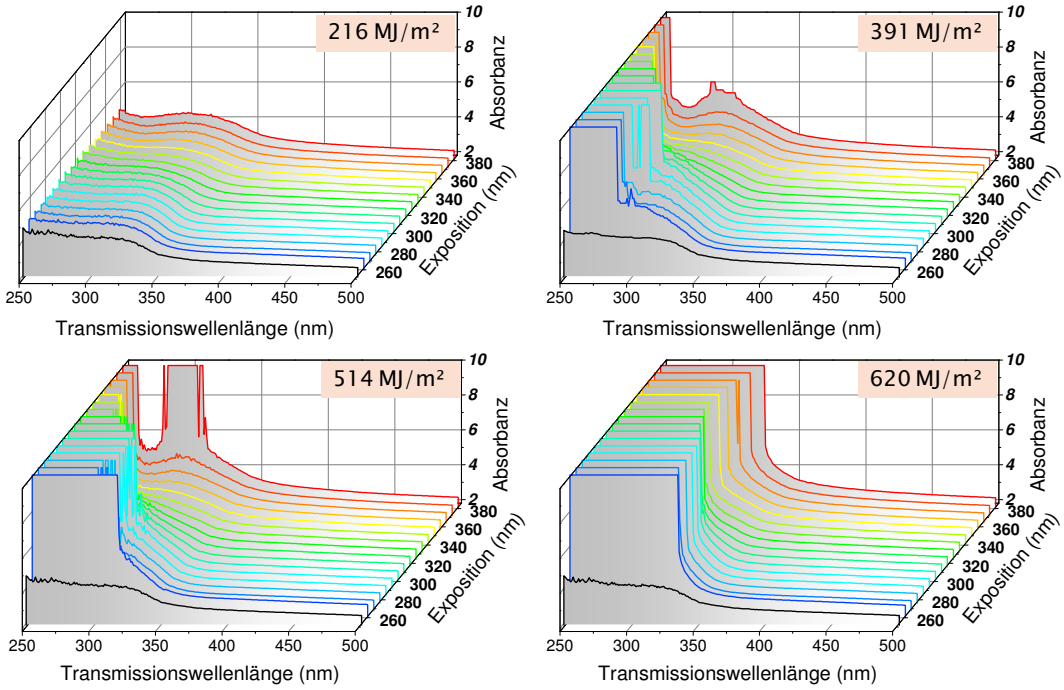


Abbildung 50: UV-Vis-Transmissionsspektren von monochromatisch-ortsaufgelösten bestrahlten ungefüllten PA-Proben nach 0 h (schwarze Kurve), 216 MJ/m², 391 MJ/m², 514 MJ/m² und 620 MJ/m². Die Farbe codiert die Bestrahlungswellenlänge an der untersuchten Position (blau – 260 nm, rot – 380 nm).

Die UV-Alterung von PA scheint bevorzugt durch Bestrahlung mit kurzwelliger UV-Strahlung (< 320 nm) ausgelöst zu werden, da dort schon nach 391 MJ/m² die maximale Absorption von Transmissions-Wellenlängen unterhalb 300 nm zu verzeichnen ist. Die energiereiche Strahlung (< 330 nm) kann im PA sehr effektiv chemische Bindungen brechen (siehe 2.4.1), obwohl die Photolyse der C-N-Bindung bereits durch Wellenlängen unter 392 nm erreicht werden kann. Die PA-Oberflächen, welche mit Strahlung unterhalb 320 nm exponiert waren, sind

zudem die Bereiche, welche Vergilbung zeigen. Mit zunehmender Bestrahlung kommt es zu einer Rotverschiebung der Wellenlänge, bei der maximale Absorption messbar ist. Nach 391 MJ/m² und 514 MJ/m² ist zudem eine erhöhte Absorption in Bereichen, welche einer Strahlung von 280 nm-310 nm und Strahlung über 360 nm ausgesetzt waren, erkennbar. Dies entspricht der spektralen Empfindlichkeit von PA bei 290 nm – 310 nm und 340 nm-460 nm. Hier bilden sich offenbar spezifische Degradationsprodukte, welche UV-Strahlungen von 280 nm-350 nm stark absorbieren. Obwohl die Exposition von Strahlung > 360 nm eine starke Absorption hervorruft, findet sich optisch bei diesen Wellenlägen auf der Probenoberfläche keine Vergilbung. Daraus lässt sich schließen, dass chromophore Verbindungen bevorzugt durch kurzwellige UV-Strahlung gebildet werden. Verantwortlich für die erhöhte Absorption von Probenoberflächen, welche langwelliger UV-Strahlung ausgesetzt waren, ist neben der Spaltung der Amid-Bindung die photochemische Reaktion von Verunreinigungen in PA, infolge derer die Photo-Oxidation am PA initiiert wird[91]. Dabei bilden sich Degradationsprodukte, welche ebenso Strahlung von 280 nm-350 nm absorbieren, jedoch keine Vergilbung verursachen. Nach 620 MJ/m² zeigen alle Bestrahlungsbereiche eine maximale Absorption von Strahlung < 380 nm, was bedeutet, dass in durch alle Alterungswellenlängen Degradationsprodukte gebildet wurden, welche die UV-Strahlung in diesem Bereich absorbieren können. Veränderte Absorptionen von Wellenlängen im sichtbaren Bereich konnten nicht erkannt werden.

Die UV-Vis-Spektren von PA+0% CNT nach 300 MJ/m² der Wellenlängen-spezifischen Bestrahlung hinter Kerbfiltern zeigten ähnliche Verläufe (siehe Anhang, Abbildung 88). Hier führen die kurzwellig gealterten PA-Proben (< 300 nm) zu einer hohe Absorption von Strahlung zwischen 280-330 nm, ebenso wie langwellig bestrahlten Proben (> 330 nm). Letztere weisen zudem eine stärkere Absorption von Strahlung unter 280 nm auf. Eine Vergilbung wird für PA-Proben, welcher Strahlung bis 320 nm ausgesetzt waren erkennbar.

FTIR-Ergebnisse

Für ungefüllte PA-Proben (Spektren siehe Anhang, Abbildung 89) ergibt sich die stärkste chemische Veränderung im FTIR nach Bestrahlung mit Wellenlängen von 260 nm-320 nm. Dies entspricht den höchsten Strahlungsenergien und ist besonders durch Veränderungen an der NH-Bande (3300 cm^{-1}), den Amid-Banden (1640 cm^{-1} und 1546 cm^{-1}, Intensitäten sinken, Bindungsbruch der Amidbindung) und der Carbonylbande zwischen 1800-1700 cm^{-1} (Inten-

sität steigt, verstärkte Oxidation) erkennbar. Eine Wellenlängenabhängigkeit kann über den verstärkten Abbau und einhergehenden Intensitätsverlust im Spektrum, bestätigt werden und ist für die kurzwellig UV-bestrahlten PA+0% CNT Oberflächen am deutlichsten. Hinweise auf Wellenlängen-spezifisch gebildete, abweichende Degradationsprodukte konnten nicht gefunden werden. Trotz der hohen UV-Vis-Absorption von PA-Oberflächen die langwelliger UV-Strahlung exponiert waren, konnten hier keine stärkeren Degradationshinweise in den FTIR-Spektren erkannt werden. Für PA+5% CNT-Oberflächen werden ähnliche Veränderungen in den Spektren ersichtlich, jedoch fallen die Intensitätsverluste der NH-und Amid I Bande sichtbar geringer aus. Eine signifikante Carbonylbande, welche Oxidationen indiziert, konnte in den CNT-PA-Spektren nicht identifiziert werden. Die Oxidation wird, wie aus den integralen Bestrahlungsergebnissen zuvor ersichtlich, durch die CNT offenbar reduziert. Wellenlängen-abhängige Degradation war in den CNT-PA-Oberflächen nur gering zu erkennen, verläuft aber ähnlich zu der Abhängigkeit der reinen PA-Matrix. Je energiereicher die Strahlung, desto stärkere Degradationshinweise im Spektrum.

In den FTIR-Spektren der Bestrahlung hinter Kerbfiltern nach 300 MJ/m² (siehe Anhang, Abbildung 90) sind für PA+0% CNT und PA+5% CNT-Oberflächen keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Eine Wellenlängenabhängigkeit konnte hier nicht gesehen werden. Die gewählte Bestrahlungsdauer wurde für alle Polymere einheitlich gewählt und fiel womöglich für PA unter den gewählten Bedingungen zu kurz aus, um oxidative Veränderungen messen zu können.

In der spektralen Alterung kam es zu einer zu geringen Degradation der PA-CNT-Proben, so dass hier auf die Darstellung von REM-Aufnahmen verzichtet wurde.

Vergleich der Ergebnisse aus der monochromatischen Bestrahlung von Polyethylen

UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden analog zu unter 3.2.1 beschreiben untersucht, um ortsaufgelöst Hinweise auf die Art der wellenlängenabhängigen Schädigung zu erhalten.

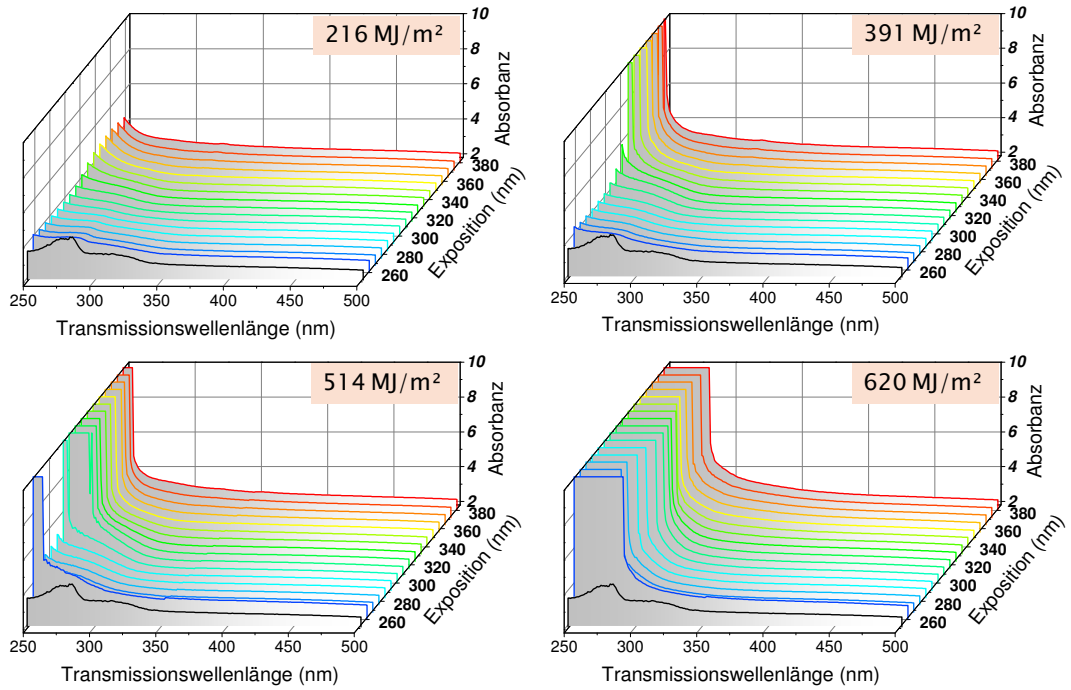


Abbildung 51: UV-Vis-Transmissionsspektren von spektral bestrahlten ungefüllten PE-Proben nach 0 h (schwarze Kurve), sowie für die UV-Bestrahlungen 216 MJ/m², 391 MJ/m², 514 MJ/m² und 620 MJ/m². Die Farbe codiert die Bestrahlungswellenlänge an der untersuchten Position (blau – 260 nm, rot – 380 nm).

Ohne Verunreinigungen sollten Polyolefine eigentlich erst UV-Wellenlängenbereiche unterhalb 200 nm absorbieren. Durch Verunreinigungen und Additivierungen absorbiert PE auch Strahlung im UV-A und UV-B-Bereich. Im Spektrum der ungealterten PE-Oberfläche ist eine erhöhte Absorption von $\lambda < 300$ nm messbar. Mit zunehmender Alterung von PE+0% CNT-Proben steigt die Absorptionsintensität am stärksten für Probenbereiche, welche mit langwelliger UV-Strahlung gealtert wurden. Je höher die Bestrahlungsdauer, desto mehr steigt die Absorption auch in Bereichen kurzwelliger Bestrahlung. Zum Bestrahlungsende ist das Absorptionsverhalten in allen Probenbereichen nahezu gleich. Es wird deutlich, dass die Absorption langwelliger Strahlung eine deutlichere Degradation von PE zeigt, was durch Norrish I und II-Reaktionen an Verunreinigungen im Polymer initiiert wird. Dadurch kommt es zur Bildung von Vinylidenen und Quervernetzungen, welche mit der Reaktion mit Sauerstoff und der Carbonylbildung konkurrieren. Es scheint plausibel, dass zu früheren Bestrahlungszeitpunkten die Carbonylbildung mit der UV-Vis-Absorption korreliert und im langwelligen UV-

Bestrahlungsbereich Oxidation und die Bildung von reaktiven Sauerstoff-Spezies (RO•) verstärkt stattfindet. Makroskopisch finden sich bereits nach einer Bestrahlung von 391 MJ/m² starke Risse im Polymer an Orten mit kurzwelliger UV-Exposition. Die Rissbildung spricht für Vinylidenbildung und Quervernetzungsreaktionen, welche keine neue UV-Absorption bedingen. An mit langwelliger UV-Strahlung exponierten Probenorten, ist die Konkurrenz der Quervernetzung zu Oxidationsprozessen verschoben, so dass hier stärkere Absorptionen von UV-Strahlung gemessen werden. Mit zunehmender Bestrahlung könnten aus anderen Bestrahlungsarealen gebildete Sauerstoff-Radikale auch kurzwellig bestrahlte Bereiche „infizieren“ und dort die Oxidation vorantreiben. Celina et al. beschreibt solch eine Degradationsinitiation durch einen Transfer von flüchtigen Degradationsprodukten (Peroxiden) auf andere Polymere, deren Abbau dadurch beschleunigt wird[143]. Solch ein Transfer oder eine mögliche Diffusion reaktiver Spezies ist auch innerhalb einer PE-Probe, welche ortsaufgelöst mit unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt wurde, denkbar. Diese würden in Bereichen in denen ursprünglich überwiegend Vernetzungsreaktionen stattfinden die Oxidationsmechanismen begünstigen, was die verzögerte Bildung von UV-absorbierenden Spezies im unteren Wellenlängen-Expositionsbereich erklären würde.

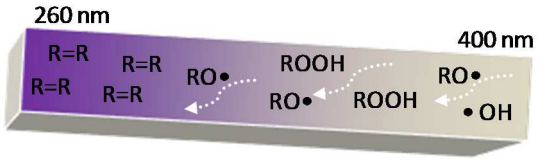


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Transfers radikalischer Sauerstoffspezies

FTIR-Ergebnisse

Für PE ist nur ein geringer Einfluss der Bestrahlungswellenlänge der monochromatisch-ortsaufgelöster Bestrahlung auf die am Ende der Bestrahlung gemessenen IR-Spektren zu verzeichnen (siehe Anhang, Abbildung 91). In der reinen PE-Matrix ist die Carbonylbande (1740 cm^{-1}) für alle Wellenlängen-bestrahlten Bereich etwa gleich intensiv. Die Valenzschwingungen der Methylen-Gruppen bei 2985 cm^{-1} zeigen eine Intensitätsabnahme entlang der Strahlungsenergien. Je kürzer die Bestrahlungswellenlänge, desto geringer die Intensität der Methylenbande, da hier die Polymer-Degradation am stärksten zu verlaufen scheint. In den PE+5% CNT-Probe sind geringere Methylenbandenintensität und die Bildung der Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} nur in Probenbereichen detektierbar, welche mit Strahlung unter 300 nm beansprucht wurden. Kürzere Wellenlängen verursachen verstärkt die Oxidation und den Matrixabbau. Hier wird ein geringer Einfluss der CNT auf die spektrale Empfindlichkeit des Polymers erkennbar. Während bei reinem PE die Intensitäten der Oxidationsbanden nicht wellenlängenabhängig sind, ist dies bei CNT-haltigem PE-Proben messbar; je geringer die Bestrahlungswellenlänge, desto intensiver die Oxidationsbande.

Da die bestrahlungsbedingten Unterschiede für PE-Proben nach monochromatisch-ortsaufgelöster Bestrahlung sehr gering waren, wurde auf eine genauere Untersuchung des Wellenlängeneinflusses mittels Alterung hinter Kerbfiltern verzichtet. Wie auch in der integralen Bestrahlung der PE-Komposite ist die CNT-Freilegung unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen sehr gering, weshalb keine weiteren rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahmen gezeigt sind.

Vergleich der Ergebnisse aus der monochromatischen Bestrahlung von Polycarbonat

UV-Vis-Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden analog zu unter 3.2.1 beschrieben untersucht, um ortsaufgelöst Hinweise auf die Art der wellenlängenabhängigen Schädigung zu erhalten.

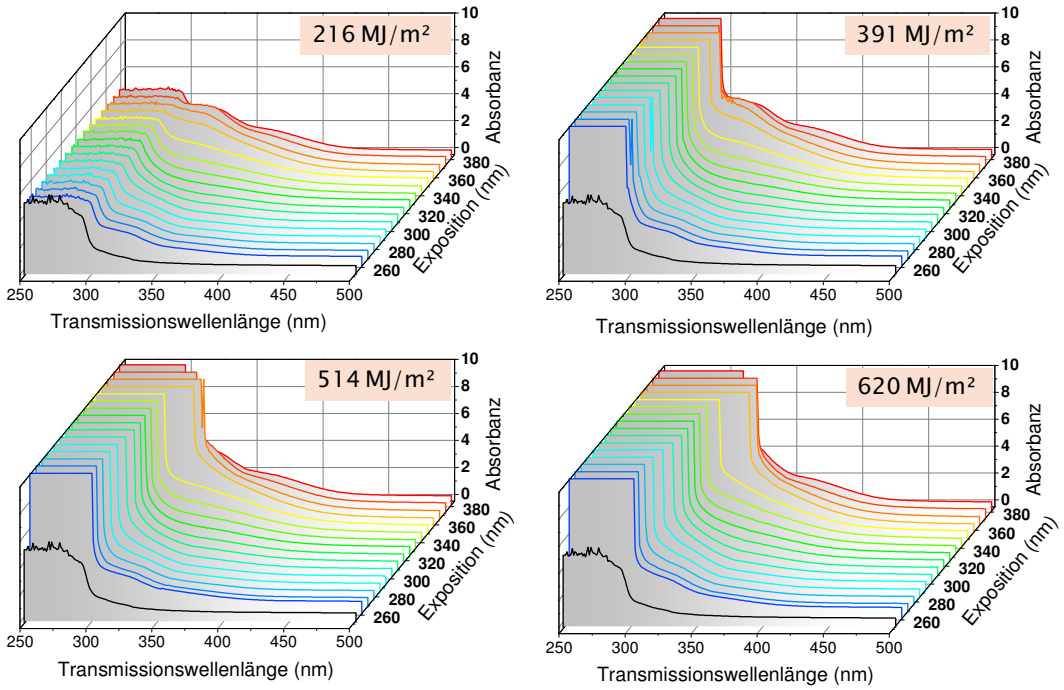


Abbildung 53: UV-Vis-Transmissionsspektren von spektral bestrahlten ungefüllten PC-Proben nach 0 h (schwarze Kurve), 216 MJ/m², 391 MJ/m², 514 MJ/m² und 620 MJ/m² UV. Die Farbe codiert die Bestrahlungswellenlänge an der untersuchten Position (blau – 260 nm, rot – 380 nm).

Polycarbonat zeigte bereits ungealtert eine starke Absorption von UV-Strahlung < 280 nm (schwarze Kurve). Weitergehende Veränderungen des PC im UV-Vis-Spektrum konnten aufgrund der starken Absorption für höhere Bestrahlungsdauer nur in exponierten Bereichen über 320 nm nachgewiesen werden. Die Absorption langwelliger UV-Strahlung (bis 400 nm) stieg hier kontinuierlich an. Eine Rotverschiebung der Absorptionskante (bei 300 nm) wurde für gealterte Bereiche ab 340 nm messbar. Durch die Strahlung über 320 nm bildeten sich weitere UV-absorbierende Degradationsprodukte. Die Absorptionskante bei 300 nm Transmission veränderte sich in Bereichen, welche einer Strahlung kürzer als 320 nm ausgesetzt waren, nur noch gering. Es wurden offenbar keine Umbauprodukte gebildet, die langwelliger Strahlung zu absorbieren vermögen. Wie Rivaton[98] und Factor et al.[96] zeigen konnten, entspricht eine Absorption bei λ= 320 nm den Umlagerungsprodukten Phenylsalicylat und λ= 355 nm Dihydroxybenzophenon. Die Vergilbung der PC-Oberfläche war besonders im

Bereich von 300-330 nm erkennbar (aus Kerbfilter-Bestrahlung nach 300 MJ/m²), welche sich in den ortsaufgelösten gittermonochromatischen Bestrahlung nach längerer Bestrahlung zu langwelliger bestrahlten Bereichen (bis 360 nm) hin ausdehnt.

UV-Vis-Transmissionsspektren aus der Alterung hinter Kerbfiltern ergaben für PC+0% CNT nach 300 MJ/m² andere Spektrenverläufe (Abbildung 54). Hier waren deutlich stärkere Strahlungsabsorptionen zwischen 300 nm-400 nm bei mit λ < 320 nm gealterten Proben zu erkennen. Bei langwelligeren UV-Expositionen war die Absorption in dem Bereich geringer, die Spektren ähnelten dem ungealterten PC-Spektrum. Dies widerspricht den Ergebnissen aus der spektral-ortsaufgelösten Bestrahlung zu ähnlichen Zeiten (391 MJ/m²).

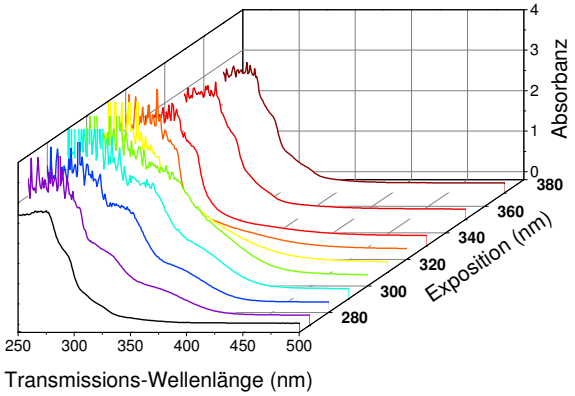


Abbildung 54: UV-Vis-Transmissionsspektren von PC+0% CNT nach 300 MJ/m² Alterung hinter verschiedenen Kerbfiltern. Die Farbe codiert die Bestrahlungswellenlänge (blau – 270 nm, rot – 370 nm).

Gründe dafür liegen möglicher Weise in einer Beeinflussung durch Degradationsprozesse in direkter Nachbarschaft zum untersuchten λ-Expositionsort auf der ortsaufgelöst bestrahlten Oberfläche. Es wäre möglich, dass Radikale und Degradationsprodukte, welche besonders in der Photolyse-Reaktion von Strahlung unter 330 nm gebildet werden, lateral auf der Probenoberfläche migrieren (ähnlich zu PE- Schemata in Abbildung 52). Phenylsalicylat (PhS) absorbiert selbst Strahlung oberhalb 300 nm und soll zudem die Photo-Oxidation durch längere Wellenlängen und der Seitenketten-Oxidation initiieren[106]. So stehen an Orten, welche mit langwelliger UV-Strahlung bestrahlt werden, Radikale zur Kettenreaktion bereit und können hier effektiv Bindungen spalten, welche dann in Folge der Seitenketten-Oxidation Carbonylverbindungen bilden, die im erwähnten Wellenlängenbereich stark absorbieren. Der Prozess der Seitenketten-Oxidation bedarf eines Startradikals und findet bei Exposition mit Strahlung unter 330 nm eher untergeordnet statt. Bei der Bestrahlung hinter Kerbfiltern wurde die Probenoberfläche homogen mit einer einzigen Wellenlänge (±5 nm) bestrahlt

(Abbildung 22). Dadurch konnte an Oberflächen, welche λ < 330 nm ausgesetzt waren, überwiegend Photolyse erfolgen, deren Abbauprodukte von Sauerstoffradikalen weiter oxidiert wurden. An Oberflächen beansprucht mit λ >330 nm erfolgte die Seitenketten-Oxidation als dominierender Prozess, in dessen Folge weniger UV-absorbierende Verbindungen (300 nm < λ < 400 nm) gebildet wurden.

FTIR-Ergebnisse

In PC-Oberflächen werden die Unterschiede in der wellenlängenabhängigen Bestrahlung von Proben mit und ohne CNT deutlich. In allen PC-Proben sind für alle Wellenlängenbereiche monochromatisch-ortsaufgelöster und Kerbfilter-Bestrahlung degradationsspezifische Unterschiede in den IR-Spektren zu erkennen. Besonders markant sind die OH-Bande mit einem Maximum bei 3200 cm^{-1}, die Carbonylbande zwischen 1750 cm^{-1}-1650 cm^{-1} und die Methylen-Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1}. Dabei unterscheiden sich jedoch nur die Intensitäten voneinander, es gibt für PC+0% CNT und PC+5% CNT keine Veränderungen in der Bandenlage und auch keine unterschiedliche Schwingungsbanden in Anhängigkeit zu Bestrahlungswellenlänge. Es konnten keine wellenlängenabhängig variierenden Degradationsprodukte nachgewiesen werden. Allgemein sind die erwähnten Bandenveränderungen in PC+0% Proben intensiver ausgeprägt. Im PC-CNT-Komposit wirken die CNT degradationshemmend. Um die Degradation anhand der Oxidation zu veranschaulichen, sind in Abbildung 55 die Carbonyl-Indizes (CI) der PC+0% CNT und PC+5% CNT-Oberflächen nach monochromatisch-ortsaufgelöster Bestrahlung (links) und nach monochromatischer Bestrahlung hinter Kerbfiltern (rechts) aufgetragen. Die Oxidationsintensität wird dabei als proportional zum CI gesehen.

In reinem PC ist, zum Bestrahlungsende nach 620 MJ/m^2 der monochromatisch-ortsaufgelösten Bestrahlung, die Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} und die damit verbundene Bildung von Oxidationsprodukten für Bestrahlungswellenlängen zwischen 300 nm-360 nm am intensivsten. Nicht etwa die energiereichste Strahlung unter 300 nm bedeutet hier die stärkste Carbonylbildung und damit den höchsten CI-Wert, sondern der Bereich zwischen 300 nm-340 nm Bestrahlungsfläche, welcher die stärkste Gelbverfärbung zeigt, da sich in diesem Bestrahlungsbereich besonders viele chromophore Gruppen zu bilden scheinen. Rivaton et al. beschreibt die Bildung von photo-oxidativen Produkten im Zusammenhang mit der Seiten-Kettenoxidation und der Phenylring-Oxidation, welche jedoch von der Bildung von Chromo-

phoren durch die Photo-Fries-Umlagerung und Strahlung unter 330 nm dominiert wird[110]. Während PhS als photo-sensitiv besonders für eine Photo-Oxidation durch langwelliges UV angesehen wird, scheint DHBP die photo-induzierte Oxidation zu hemmen, was auch als „anti-UV“ Eigenschaft von DHBP bezeichnet wird, bedingt durch dessen Photo-Enolisation[98].

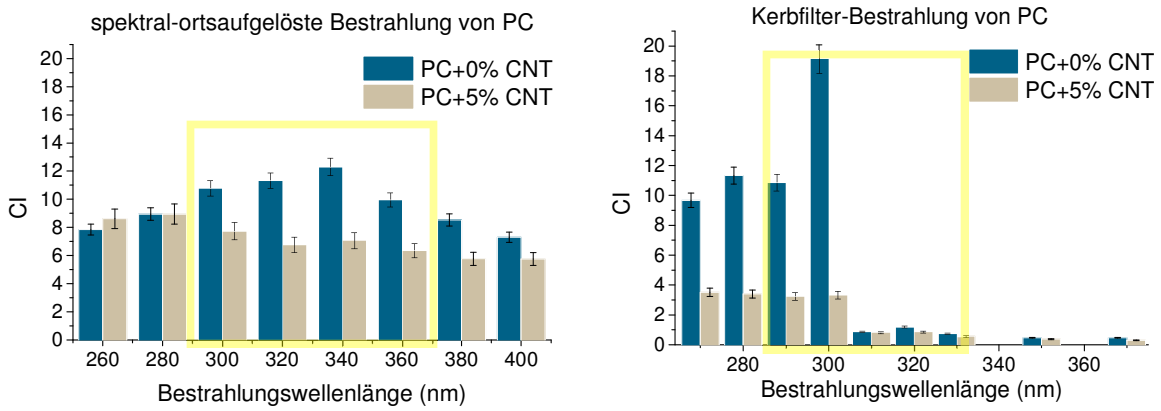


Abbildung 55: Verlauf der Carbonyl-Indizes (CI) von PC+0% CNT (blau) und PC+5 % CNT (grau) nach monochromatisch-ortsaufgelöster Beanspruchung (links, 620 MJ/m² bzw. 516 MJ/m² UV) und nach Kerbfilter-Beanspruchung (rechts, 300 MJ/m² UV) in Anhängigkeit zur Bestrahlungswellenlänge. Die CIs sind aus drei Spektren gemittelt. Die gelben Markierungen zeigen die λ-Bereiche der Gelbverfärbung in PC+0% CNT an.

In PC+5% CNT-Oberflächen ist im Bereich der sich bildenden Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} eine Bestrahlungswellenlängen-abhängige Veränderung der IR-Spektren erkennbar, welche von der des reinen PCs abweicht. Hier verlaufen die Intensitäten der Carbonylbande und damit die CI-Werte entlang der Energie der Bestrahlungswellenlängen. Je kürzer die Wellenlängen und damit je höher die Energie der Strahlung, desto intensiver die Carbonylbande. In den Bestrahlungsbereichen unter 300 nm sind die CIs der reinen PC-Probe und der PC+5% CNT Oberfläche nahezu gleich. Erst nach 300 nm kommt es zu Unterschieden der CI-Werte. Da die CNT-Freilegung in PC+5% CNT-Proben bis zum Bestrahlungsbereich von 350 nm erkennbar war (nach 516 MJ/m²), scheint hier ein Grund für die unterschiedlichen Oxidationen zu liegen. Möglicherweise absorbiert das aus dem Polymerverbund freigelegte CNT-Netzwerk Strahlung über 300 nm weitestgehend, so dass diese Strahlung nur noch geringfügig das unter dem Netzwerk befindliche Polymer erreicht und somit die Bildung von Oxidationsprodukten und Vis-aktiven Chromophoren hemmt. Sehr kurzwellige Strahlung scheint von den CNT nicht absorbiert zu werden, so dass diese weitere Polymer-abbaureaktionen initiieren kann, photo-oxidative Produkte bildet, jedoch zu keiner Bildung Vis-absorbierender Chromophore führt. Die spektrale Empfindlichkeit in Bezug auf den Carbonylindex scheint in diesem Fall durch die

CNT-Additivierung verändert zu werden. Für eine Folgealterung des Komposits nach der CNT-Freilegung können überwiegend Photo-Fries-Mechanismen verantwortlich gemacht werden.

Die Unterschiede der Wellenlängenabhängigkeit der CIs der reinen PC-Matrix und der CNT-gefüllten PC-Oberflächen sollen durch die Bestrahlung hinter Kerbfilter geklärt werden. Die PC-Proben wurden hierzu hinter verschiedenen Kerbfiltern mit definierten Wellenlängen-Transmissionen zwischen 270 nm und 400 nm bis zu einem Bestrahlungswert von 300 MJ/m² beansprucht (siehe Kapitel 2.5.3), um eine mögliche Beeinflussung durch andere Strahlungsenergie zu vermeiden.

Die Auftragung der Carbonyl-Indizes nach der Kerbfilter-Bestrahlung bis 300 MJ/m² (Abbildung 55, rechts), zeigen einen ähnlichen CI-Verlauf für die reine PC-Matrix und das CNT-PC-Komposit. Die höchsten Carbonylindizes sind bei Bestrahlungswellenlängen unter 310 nm messbar und sinken für beide Materialien mit steigender Bestrahlungswellenlänge ab. Reines PC+0% CNT scheint besonders bei 300 nm viele Oxidationsprodukte zu bilden, längere Bestrahlungswellen verursachen in PC+0% und PC+5% CNT Proben kein Anstieg der Carbonyl-bande. Da die Regionen der Gelbfärbung für Monochromator und Kerbfilter-Alterung in reinem PC jedoch in den gleichen Bereichen (300 nm–340 nm, ± 10 nm) zu finden ist, kann bei der Kerbfilter-Bestrahlung kein Zusammenhang zwischen CI und Vergilbung festgestellt werden. Die Gelbfärbung bzw. Bildung von Vis-absorbierenden Chromophoren korreliert nicht mit dem Grad der Oxidation und tritt in beiden spektralen Bestrahlungsmodifikationen erst durch Strahlung über 290 nm aus. Somit kann die überwiegende Bildung von Chromophoren aus Photo-Fries-Reaktionen ($\lambda < 330$ nm) bestätigt werden. Das sich die Vergilbung in den spektral-ortsaufgelöst bestrahlten Oberflächen nach längerer Bestrahlung zu höheren Wellen-längen verschiebt, könnte durch die bereits beschriebene Beeinflussung von migrierenden reaktiven Radikalen und Peroxiden (siehe PE S.90 und Abbildung 52), aus kurzwellig bestrahl-ten Arealen auch in PC, erklärt werden.

Ein weiterer Grund für die abweichenden CI-Verläufe nach gittermonochromatisch-ortsaufgelöster Bestrahlung und der Wellenlängen-separierten Kerbfilterbestrahlung könnte neben der bereits beschriebenen Beeinflussung von migrierenden reaktiven Radikalen und Peroxiden (siehe PE S.90 und Abbildung 52) bei ortsaufgelöster Bestrahlung, die unterschiedliche Bestrahlungsdauer sein. Während bei spektral-ortsaufgelöster Bestrahlung FTIR-Messungen nach einem Bestrahlungswert von 516 MJ/m² bzw. 620 MJ/m²

aufgenommen wurden, sind die FTIR-Spektren und damit die CIs der Kerbfilter-Proben nach 300 MJ/m² aufgenommen. Um den Einfluss der Bestrahlungszeit bei monochromatischer Bestrahlung auf die Oberflächenoxidation zu veranschaulichen, sind in Abbildung 56 die Wellenlängen-abhängigen Verläufe der CIs der Kerbfilterproben mit zunehmender Bestrahlung dargestellt. Diese zeigen eine Zunahme der Oxidation mit längerer Bestrahlung im Bereich von Wellenlängen unter 300 nm für beide PC-Oberflächen. Allgemein ist die Oxidation in der reinen PC-Probe um das 2 bis 5-fache höher als bei der CNT-gefüllten PC-Oberfläche. Die antioxidative Wirkung von CNT kann damit bestätigt werden. Wellenlängen ab 310 nm führen in beiden Oberflächen zu keiner signifikanten Oxidation nach 300 MJ/m².

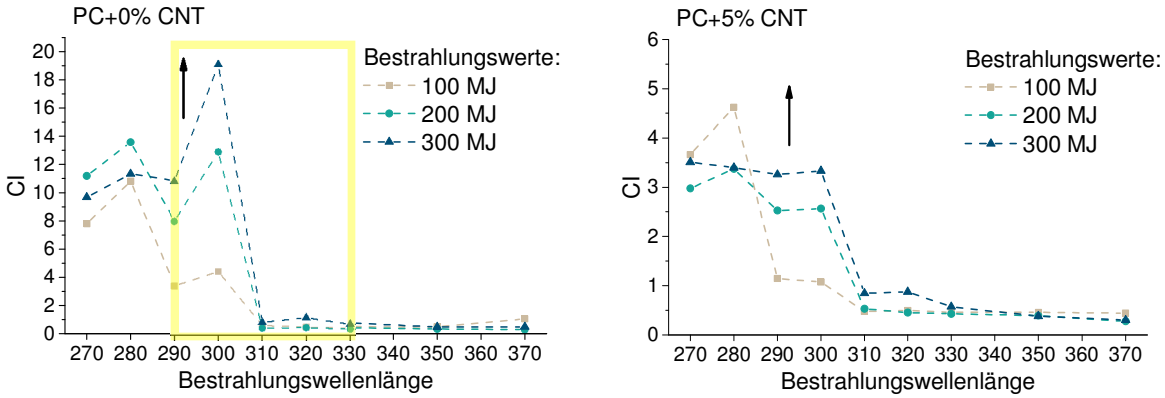


Abbildung 56: Verlauf der ermittelten Carbonyl-Indizes (CI) der jeweiligen Kerbfilter-Bestrahlung (270 nm - 370 nm) von PC+0% CNT (links) und PC+5% CNT (rechts) nach 100 MJ/m², 200 MJ/m² und 300 MJ/m². Die gelbe Markierung zeigt den λ-Bereich der Gelbverfärbung in PC+0% CNT an.

Durch die geringere Strahlungsenergie dauert die photolytische Bildung von Radikalen bis zum Einsetzen der Autoxidation länger, welche die Degradationsprodukte liefert, an denen weitere Photo-Oxidation stattfinden kann. Das erklärt die Zunahme der Oxidation bei längeren Bestrahlungswellenlängen und höheren Bestrahlungszeiten für reines PC, wie sie aus der gittermonochromatisch-ortsaufgelösten Bestrahlung ersichtlich (Abbildung 55) wurde. Eine Vergilbungszunahme korreliert jedoch nicht mit der Oberflächenoxidation und die Bildung im Vis-Bereich absorbierender chromophorer Degradationsprodukte scheint keine Folgeabbauprozesse an der Materialoberfläche hervorzurufen.

XPS-Ergebnisse der PC+5% CNT-Proben aus der Kerbfilter-Alterung

Die unterschiedlichen CNT-Freilegungen in PC+5% CNT Oberflächen nach der wellenlängen-abhängigen Kerbfilterbestrahlung (300 MJ/m²) werden mittels XPS ebenfalls nachgewiesen werden (siehe Abbildung 57). Der sp³-Peak, welcher die C-C-Bindungen im Polymer repräsentiert, liegt bei Bestrahlungswellenlängen von 270 nm–300 nm von ursprünglichen 56 % nur noch zwischen 15% bis 20% und beweist die starke Matrixdegradation des Polymerkomposits. Die Oberflächen welche Strahlungen über 310 nm ausgesetzt waren, zeigen einen größeren sp³-Anteil, gleichbedeutend mit mehr intaktem Matrixpolymer an der Oberfläche. Korrelier-end zu diesen Werten liegt der sp²-Anteil und damit die CNT-Freilegung für Proben nach 300 MJ/m² Bestrahlung mit Wellenlängen < 310 nm zwischen 40%-53%. Bei langwelligerer Strahlung > 320 nm sinkt dieser Anteil auf ca. 5%. Die mit XPS ermittelte Oxidation an der Oberfläche (PC:Ox1 –Peak bei 288,5 eV) ist für kurzwellig bestrahlte Proben am höchsten. Die Messdaten stimmen mit den im FTIR ermittelten Carbonylindizes überein. An kurzwellig bestrahlten PC+5% CNT Proben findet die stärkste Oxidation und Matrixdegradation statt, infolge derer es zu einer Freilegung der zuvor eingebetteten CNT kommt.

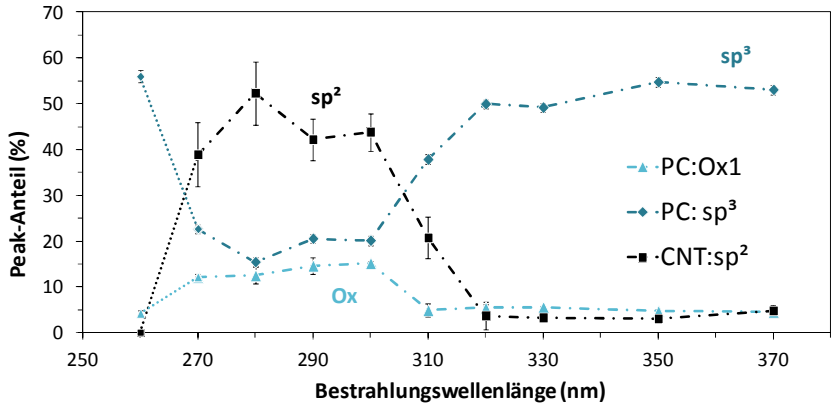


Abbildung 57: Auswertung der XP-Spektren der hinter Kerbfilter bestrahlten Polycarbonat+5% CNT Proben nach 300 MJ/m² (Gesamt-UV) Bestrahlung. Dargestellt sind spezifische Peakflächen: PC C1 (sp³-Peak) der Polymermatrix bei 284,7 eV; CNT:sp²-Peak bei 284 eV und der Oxidationspeak (PC:Ox1) für die Bildung von Oxidationsderivaten an der Oberfläche bei 288,5 eV nach Bestrahlung zu unterschiedlichen Wellenlängen, wie sie durch die verwendeten Kerbfilter festgelegt waren.

REM-Analyse der Proben aus der Kerbfilter-Alterung

In Abbildung 58 ist die spektral-aufgelöste Degradation der PC-CNT-Komposite nach 300 MJ/m² Kerbfilter-Bestrahlung dargestellt. Hier ließ sich das Maß der Degradation von PC+5% CNT in Abhängigkeit der Bestrahlungs-Wellenlänge mittels REM verfolgen, welche die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen bestätigten. Die Matrixdegradation und damit einhergehend die Freilegung von CNT auf der Oberfläche wird durch kurze Bestrahlungswellenlängen begünstigt. Die deutliche CNT-Exposition wird durch Wellenlängen unterhalb von 310 nm erreicht.

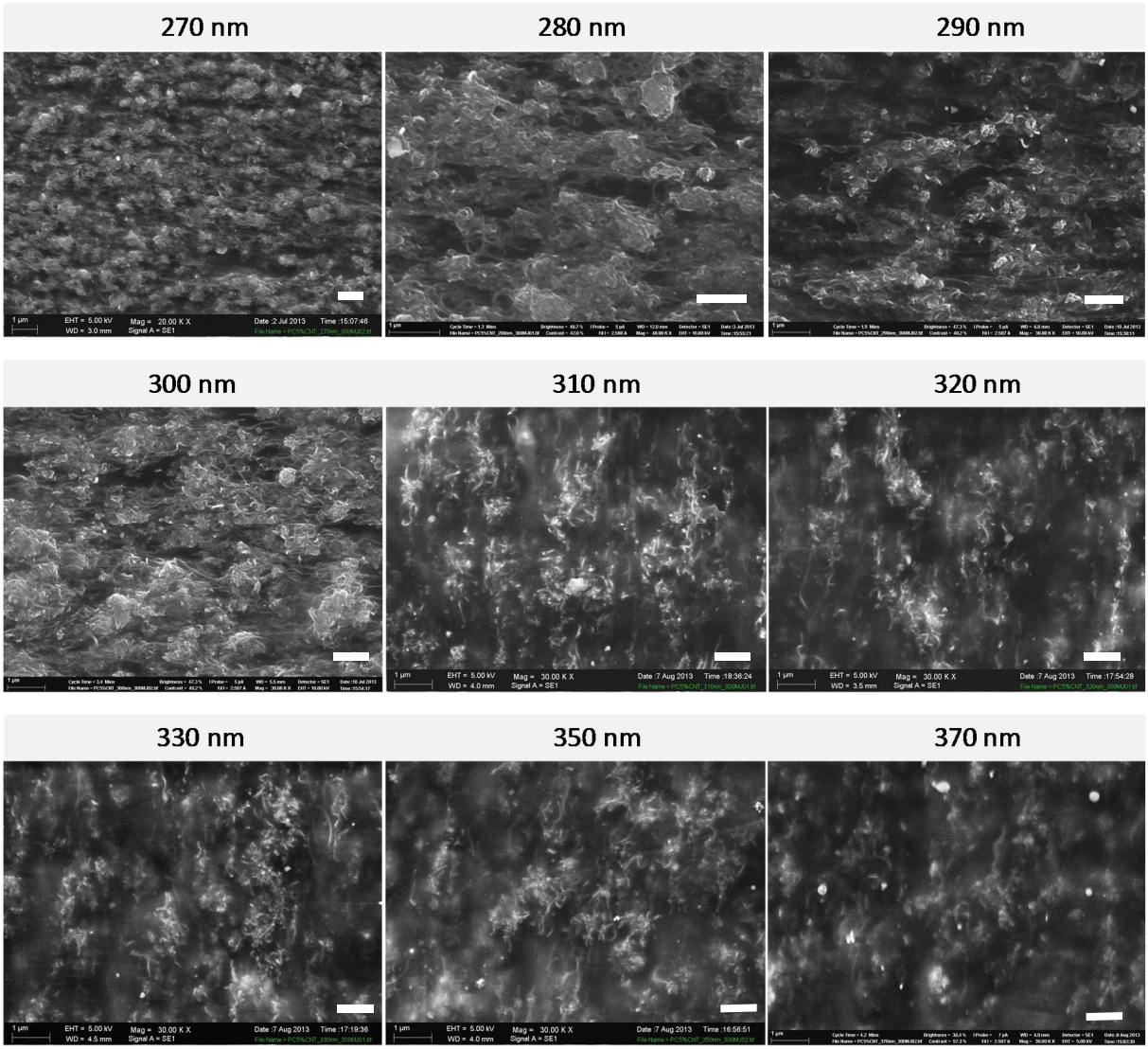


Abbildung 58: REM-Aufnahmen spektral bestrahlter PC+5% CNT-Komposite zeigen eine spektrale Abhängigkeit der Freilegung von CNT nach einer Bestrahlung von 300 MJ/m² UV. Maßstableiste jeweils 1 µm.

Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus monochromatischer Bestrahlung

Die Ergebnisse der monochromatischen Bestrahlung mittel spektral-ortsaufgelöster Gitter-monochromator-Bestrahlung und der Bestrahlung hinter Wellenlängen-separierten Kerbfiltern zeigten Folgendes:

Für PA konnte hinsichtlich CNT-bedingter Veränderung der spektralen Empfindlichkeit kein Unterschied festgestellt werden. Auch wellenlängenabhängige Abbaumechanismen, welche durch andere spektrale Veränderungen im FTIR sichtbar wären, konnten nicht festgestellt werden. Wie in der integralen Xe-Bestrahlung schon bekannt, verlangsamen CNT die Degradations- und Oxidationsprozesse der PA-Komposite, verglichen mit der reinen PA-Matrix. Eine geringe Freilegung von CNT aus der PA-Matrix wurde durch Bestrahlung mit Wellenlängen unterhalb 300 nm erreicht, allerdings erst bei maximalen Bestrahlungswerten von 620 MJ/m².

Die spektralen Untersuchungen von PE zeigten im FTIR geringe Wellenlängen-abhängige Unterschiede für CNT-haltige PE-Proben. Je kürzer die Wellenlänge, desto stärker die Oxidationsbanden in den IR-Spektren. In reinen PE-Proben konnten keine wellenlängen-abhängigen Oxidationsunterschiede erkannt werden. Die Absorption im UV/Vis-Spektrum von reinem PE zeigte eine stärkere Absorption von Arealen, welche langwelliger UV-Strahlung ausgesetzt waren. Hier scheint es zu einer verstärkten Bildung von Radikalen zu kommen. Mit zunehmender Bestrahlungszeite zeigt sich auch in kurzwellig bestrahlten Bereichen eine erhöhte Absorption im UV/Vis-Spektrum, was auf eine zunehmende Degradation hindeutet. Die Bildung von reaktiven Spezies in langwelligen Bereichen scheint durch eine mögliche Diffusion oder auch in kurzwelligen Bereichen Oxidation zu initiieren. Dieses Transfer-Modell zu „Infektion“ anderer Bestrahlungsbereiche mit z.B. Peroxiden, könnte in allen spektral-ortsaufgelöst bestrahlten Polymerproben wirken.

In PC-Proben zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen der Kerbfilter-Alterung und der spektral-ortsaufgelösten Bestrahlung mittels Gittermonochromator, was auf den „Transfer-Mechanismus“ von reaktiven Spezies hindeutet und zudem durch unterschiedliche Bestrahlungswerte bedingt wird. Allgemein führt die kurzwellige UV-Strahlung zu einer starken Degradation und Oxidation in beiden PC-Proben (PC+0% und PC+5 % CNT). Eine längere Bestrahlungsdauer führt zum Polymerabbau und einer CNT-Freilegung auch bei höheren Bestrahlungswellenlängen. Die CNT-Freilegung schützt darunter liegendes Polymer durch eine stärkere Absorption von Strahlung über 300 nm, so dass diese Strahlung weniger für Oxidationsreaktionen am Polymer verfügbar ist und weitere Degradationsprozesse danach eher durch Photolyse und Photo-Fries-Reaktionen initiiert werden. Die Bereiche in denen Vergilbung auftrat sind unabhängig zu den Bereich mit der höchsten gemessenen Oxidation an der Oberfläche.

4.3 Einfluss der CNT-Konzentration in der Kurzzeit-Bestrahlung von PC

Die Einwirkungen von CNT auf die Alterung von verschiedenen Polymermatrizes zeigen, dass besonders Polycarbonat unter den gewählten Alterungsszenarien der künstlichen sonnenähnlichen Xe-Bestrahlung und der UV-A-Bestrahlung einer starken Degradation unterliegt. Die Untersuchung der chemischen Degradation vor der CNT-Freilegung konnte für PC zu den zeitlich weit auseinander liegenden Probenahme-Zeitpunkten der Langzeit-alterung deshalb nicht erfolgen. Daher wurden die Proben einer Kurzzeit-Bestrahlung mit integraler Xe-Strahlung sowie UV-A-Bestrahlung, bis zur CNT-Freilegung nach 300 MJ/m² ausgesetzt und die Oberflächenveränderungen jeweils nach 50 MJ/m² analysiert und dokumentiert.

Zudem wird im Folgenden die Alterung von PC mit einem speziell hergestellten Komposit mit einem geringeren CNT-Gehalt von 1 Gew.-% untersucht, um den Einfluss des CNT-Gehaltes auf die Alterung und Freilegung genauer nachzuvollziehen. Diese CNT-Konzentration wurde gewählt, da CNT-Polymerkomposite mit geringeren Konzentrationen von 1-3 Gew.-% industriell gefertigt werden und bereits diese Zusatzmenge ausreicht, um zum Beispiel eine höhere Stabilität zu gewährleisten. Hierfür wurde Polycarbonat mit 1 Gew.-% CNT extrudiert und in Folien gezogen. Damit ähnelt die Vorgeschichte des Matrixpolymers den extrudierten Spritzguss-Platten von Bayer® BTS, welche bei den vorangegangenen Untersuchungen verwendet wurden.

4.3.1 Vergleich von Kurzzeit- und Langzeit-Alterung

UV/Vis-Ergebnisse

Da wie zuvor gezeigt nach einer kurzzeitigen Bestrahlung der Polycarbonat-Proben bis 300 MJ/m² bereits Degradationseffekte messbar waren, konnten diese im ursprünglichen Polycarbonat (ohne CNT-Zusatz) auch durch UV-Vis-Spektren sichtbar gemacht werden.

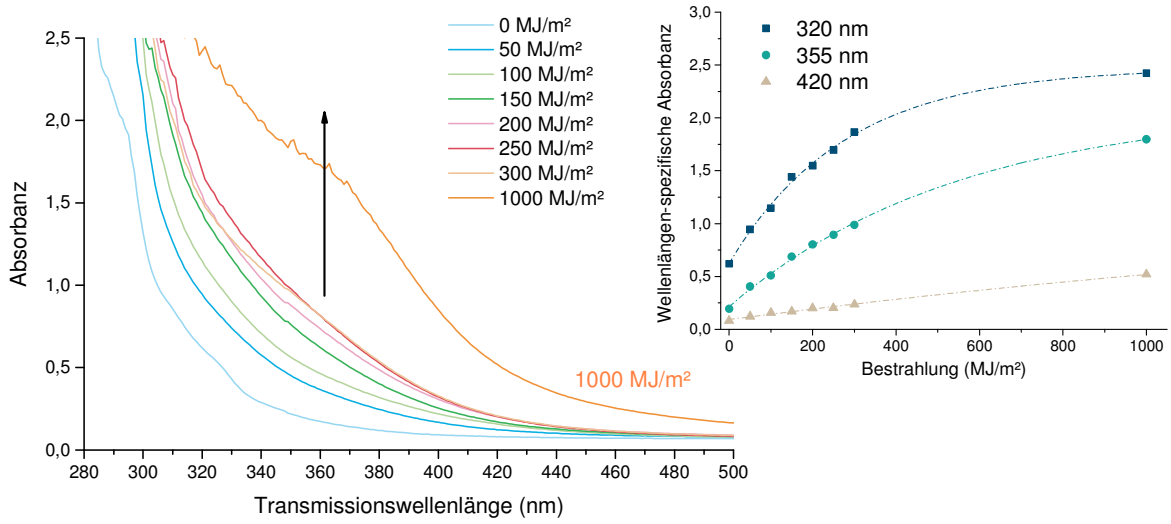


Abbildung 59: UV/Vis-Absorptionsspektren von kurzzeitig gealterten PC+0% nach verschiedenen Bestrahlungszeiten aus integral, trockener Beanspruchung.

Die UV/Vis- Spektren ungefüllter Polycarbonat-Proben (siehe Abbildung 59) zeigen einen linearen Anstieg der Absorption im UV-Bereich (< 400 nm). Dies indiziert die Bildung von Abbauprodukten, die im Zuge der photolytischen Alterung entstehen, entsprechend den Absorptionen bei λ= 320 nm (Phenylsalicylat) und λ= 355 nm (Dihydroxybenzophenon)[97,98]. Die Degradationsreaktionen beginnen nach nur kurzer Bestrahlung von 50 MJ/m² und wie die mit der Bestrahlung zunehmende Absorption zeigt, wird die Reaktion weiter fortgeführt. Dies deutet auf eine Aktivität der Photo-Fries-Umlagerungen auch unter oxidativen Bedingungen und bei Bestrahlungswellenlängen > 300 nm hin[110]. Im Vergleich hierzu ist das UV/Vis-Spektrum nach Ende der integralen Langzeitbestrahlung (nach 1000 MJ/m²) zu sehen, welches deutlich eine Schulter bei ca. 355 nm-360 nm aufweist. Darüber hinaus sind höhere Absorptionen im Vis-Bereich (> 380 nm) zu finden, welche die optisch sichtbare Gelbfärbung des Materials erklären lassen.

FTIR-Ergebnisse

Der Verlauf der Carbonyl-Indizes (Abbildung 60) unterscheidet sich bis zu einer Bestrahlung von 150 MJ/m² zwischen CNT-haltigen und ungefüllten Polycarbonat-Proben kaum. Ab einem Wert von 200 MJ/m² sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Carbonylindizes aller CNT-gefüllten Proben (PC 1%, 5% und PC 7,5%) sind höher, als der CI der reinen Polycarbonatprobe (PC 0%). Ab 200 MJ/m² ändert sich für die CNT haltigen Proben der Degradationsprozess (stufiger Verlauf), was sich in einer stärkeren Oxidation mit höheren Carbonyl-indizes äußert. Da ab 500 MJ/m² eine vollständige CNT-Netzwerk-Freilegung für 5% und 7,5%-CNT-PC-Komposite zuvor belegt werden konnte, steigen die CIs dieser beiden Oberflächen aufgrund der Polymerabschirmung durch die CNT nur noch leicht im weiteren Bestrahlungsverlauf.

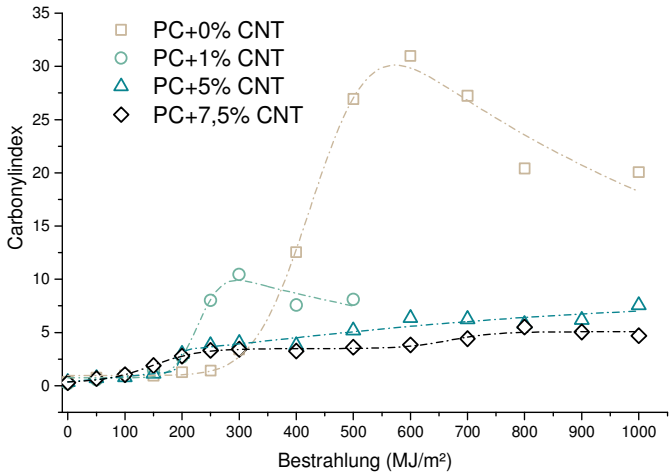


Abbildung 60: Carbonyl-Index in Abhängigkeit der Kurzeitbestrahlung bis 300 MJ/m² und den Ergebnissen aus der Langzeit-Bestrahlung. Der Carbonyl-Index (CI= $I_{carbonyl}$/ $I_{Referenz}$) ist definiert als Quotient der Integration der Oxidationsbande ($I_{Carbonyl}$ von 1650 -1750 cm^{-1}) und der Referenzbande ($I_{Referenz}$ bei 990- 1045 cm^{-1}).

Der CI in PC+1% CNT wird bei 300 MJ/m² maximal und fällt zu höheren Bestrahlungsdosen wieder ab. Das wird von dem höheren Polymer/CNT-Verhältnis auf der Oberfläche bedingt. Mehr Polymer muss oxidiert und abgebaut werden, was in einem höheren CI resultiert. Der Kurvenverlauf ähnelt daher stärker dem Verlauf der PC+0% CNT-Oberfläche. In PC+0% CNT Proben steigt die Oxidation erst nach einer Bestrahlung von 300 MJ/m² rapide an, der autokatalytische Degradationsprozess scheint erst ab diesem Bestrahlungswert in Gang gesetzt worden zu sein. Die in der integralen Bestrahlung bis 1000 MJ/m² beobachtete allgemein geringere Oxidation der Proben mit CNT-Zusatz und die darauf basierende Vermutung, dass CNT die Degradation hemmen und damit verlangsamen, erfolgt für PC erst nach

der CNT-Freilegung. Erst die Ausbildung eines CNT-Netzwerks an der Oberfläche schützt vor einem weiteren Polymerabbau in der Tiefe. Vor der CNT-Freilegung ist, wie eben gezeigt, die Oxidation an CNT-Proben kurzzeitig höher als bei der reinen PC-Matrix.

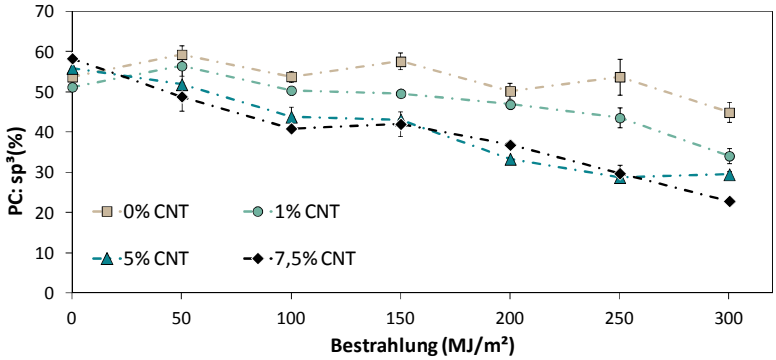
Durch die spektral-monochromatische Alterung in Kapitel 4.2.1 wurden spektrale Unterschiede durch die CNT-Additivierung festgestellt. Die CNT scheinen Wellenlängen oberhalb 300 nm stärker zu absorbieren, so dass es zu einer Verringerung des Polymerabbaus unter dem CNT-Netzwerk kommt. Dennoch findet eine geringfügig steigende Oxidation nach CNT-Freilegung zu längeren Bestrahlungszeiten statt. Diepens et al. zeigte, dass Sauerstoff die Photo-Fries-Reaktion unterdrückt[103]. Es wäre denkbar, dass die CNT als Radikalfänger agieren und mit dem radikalischen Sauerstoff interagieren, so dass es zu einer Verschiebung der konkurrierenden Degradationsprozesse in Richtung Photo-Fries-Umlagerung kommt und die Polymer-Oxidation nach CNT-Freilegung vorwiegend aus diesem Degradationsmechanismus gebildet werden. Ein möglicher Einfluss, durch die CNT-bedingte Schwarzfärbung des Komposits, auf die lokale Oberflächen-Temperatur, wird in Abschnitt 4.4.2 untersucht.

XPS-Ergebnisse der integralen Kurzzeitbewitterung von PC-CNT-Kompositen

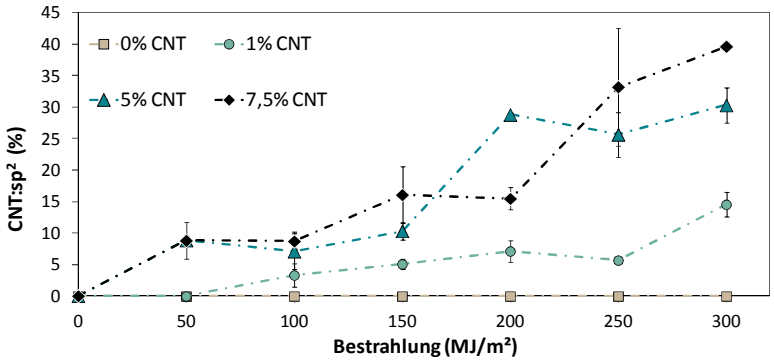
Die prozentual ermittelten Peakflächen der C1s- Peakfits für die Kurzzeit-Bestrahlung (bis 300 MJ/m²) von allen vier PC-CNT-Kompositen sind in Abbildung 61 aufgetragen und veranschaulichen die Veränderungen der Bindungsverhältnisse auf den bestrahlten Polymeroberflächen in Abhängigkeit zur Bestrahlungsdauer.

Der C1s-sp^3-Peak illustriert die Kohlenstoffbindungen in der Polymermatrix. Die Abnahme dieser Peakfläche über die Bestrahlungsdauer indiziert den Abbau des Polymers. Während der Abbau bei CNT-Kompositen mit höherer Konzentration (5 % und 7,5 %) fast linear sinkt, nimmt in reinem PC der sp^3-Anteil anfänglich zu, um dann in einer geringeren Steigung kontinuierlich über die Bestrahlung zu sinken. Der sp^3-Anteil in den PC+1% CNT-Proben nimmt ebenfalls anfänglich zu, um dann ebenfalls kontinuierlich zu sinken mit einer geringeren Steigung als bei PC+5% und PC+7,5% CNT Proben. Die Intensität des sp^3-Peaks scheint abhängig vom CNT-Zusatz zu sein und daher auch die Degradation. Je höher der CNT-Anteil, desto stärker erfolgt der Matrixabbau.

C1s:sp³-PC-Polymerpeak (284,7 eV)



CNT: sp²-Peak (284,0 eV)



PC-Oxidationspeak (288,5 eV)

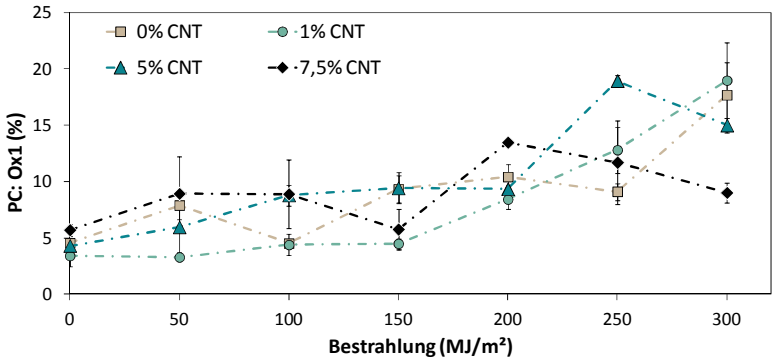


Abbildung 61: Auswertung der XPS-Spektren der integral Xe-Kurzzeit-bestrahlten Polycarbonatproben ohne CNT 0% (beige) und mit 1% (grün), 5% (blau) und 7,5% CNT (schwarz). Prozentualer Peakflächenanteil der Peakfits im C1s-Peak nach unterschiedlichen Strahlungsdosen. Dargestellte spezifische Peakflächen: C-C (sp³-Peak) der Polymermatrix bei 284,7 eV; C=C (sp²-Peak) für CNT bei 284 eV und der Oxidationspeak (Ox1) für die Bildung von Oxidationsderivaten an der Oberfläche bei 288,5 eV.

Nach 300 MJ/m² hat sich auch der sp³-Anteil in PC+1% CNT Proben den Werten der höher konzentrierten CNT-Komposite angeglichen. Verglichen mit der integralen Bestrahlung bis 1000 MJ/m² (Abschnitt 4.1.3) sinken die sp³-Anteile für PC 0% - 7,5% CNT bis zum nächsten Messwert bei 400 MJ/m² noch stark ab, was mit dem Einsetzen der Autokatalyse der Polymerdegradation und somit einer Beschleunigung des Abbauprozesses erklärt werden kann. Die Integrale des CNT-spezifischen sp²-Anteils des C1s-Peaks zeigen ein ähnliches Bild; der CNT-Freilegungsgrad scheint ebenfalls vom CNT-Anteil in den Proben bzw. vom Verhältnis Polymer/CNT an der Oberfläche abhängig zu sein. Je geringer dieses, desto höher die ermittelten CNT-Peakflächen, d.h. je eher und stärker die CNT-Freilegung, was sich besonders

deutlich nach einer Bestrahlung von 300 MJ/m² zeigt. Verglichen mit den ermittelten Peakflächen für CNT bei der integralen Bestrahlung nach 400 MJ/m², steigen die sp^2-Anteile für PC+5% und PC+7,5% CNT von 32% bzw. 40% auf ca. 60% bzw. 70%. Durch die autokatalytischen Degradationsprozesse sinkt nach 400 MJ/m² der Polymeranteil (hier sp^3-Peak) rapide, der sp^2-Anteil und die damit verbundene CNT-Freilegung steigen an.

Die Intensität des Peaks bei 288,5 eV, welcher eine C-O-Bindung darstellt und somit die Oberflächenoxidation demonstriert, zeigt keine klaren Unterschiede zwischen den Proben im Verlauf der Bestrahlung. Ein Oxidationsunterschied in Abhängigkeit zur CNT-Konzentration ist nicht erkennbar. Es scheint bei allen Proben einen leichten Anstieg der Oxidation mit zunehmender Bestrahlung zu geben, was am deutlichsten bei PC+1% CNT Proben ermittelt wurde. Für PC+5% und 7,5% CNT sinkt die Oxidation nach 250 MJ/m² bzw. 200 MJ/m², was mit der gleichzeitigen Erhöhung des sp^2-Peaks korreliert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nach einem gewissen Grad der CNT-Freilegung an der Oberfläche, die Oxidation reduziert wird. Aus der integralen Bestrahlung bis 1000 MJ/m² in Abschnitt 4.1.3 wird bis 600 MJ/m² ein geringerer Anstieg des Oxidationspeaks ermittelt, danach sinkt dieser, was darauf hindeutet, dass erst dann das CNT-Netzwerk völlig frei auf der Oberfläche vorliegt.

Morphologische Untersuchungen mittels REM

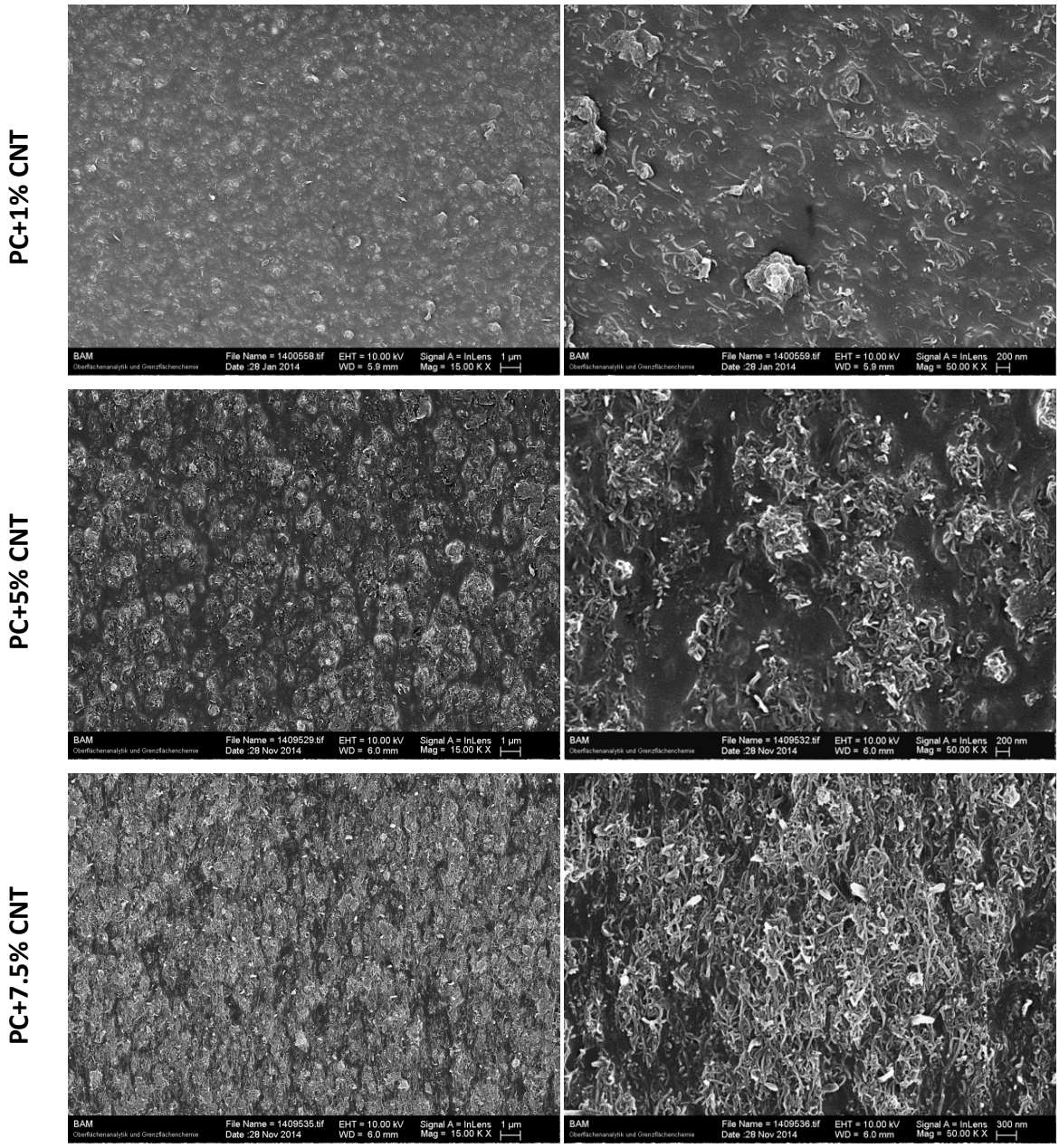


Abbildung 62: Unterschiedliche CNT-Freilegungsgrade in Abhängigkeit zum CNT-Gehalt nach 300 MJ/m² Bestrahlung mit integraler Xe-Strahlung. Oben: PC+1% CNT. Mitte: PC+5% CNT. Unten: PC+7,5% CNT.

Die REM-Bilder veranschaulichen deutlich die unterschiedlichen CNT-Freilegungsgrade der unterschiedlich konzentrierten CNT-PC-Komposite nach einer Bestrahlung von 300 MJ/m². Wie bereits aus den spektroskopischen Analyseergebnissen ersichtlich korreliert die CNT-Freilegung mit der Konzentration bzw. mit dem Polymer/CNT-Verhältnis an der Oberfläche. Je höher der CNT-Gehalt und je geringer das Polymer/CNT-Verhältnis, desto höher und eher erfolgt die CNT-Exposition an der Oberfläche. Hierüber steigt auch das Freisetzungsrisiko an CNT, Faser-Bruchstücken und CNT-Polymer-Kompositpartikeln in die Umwelt.

Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Kurzzeitalterung von PC

Der Grad der CNT-Freilegung aus der Polymermatrix hängt von der CNT-Konzentration bzw. vom Verhältnis Polymer/CNT an der Oberfläche ab. Je höher der CNT-Gehalt, desto eher erfolgt die Freilegung der Fasern. Nach einem festen Bestrahlungswert von 300 MJ/m² wurden abweichende CNT-Expositionsgrade mikroskopisch ermittelt. Diese korreliert vor allem mit den Ergebnissen der XPS-Messungen, hier wird eine Freilegung anhand des sp^2-Anteils im C1s Peak nach 300 MJ/m² von 32 % bzw. 40 % ersichtlich. Während in der integralen Bestrahlung bis 1000 MJ/m² die Oxidation nach der vollständigen CNT-Freilegung (600 MJ/m²) mittels XPS sinkt, wurde mit IR-Spektroskopie weiterhin ein leichter Anstieg der CIs für beide CNT-Proben ermittelt. Diese Diskrepanz lässt sich durch die unterschiedlichen Analysetiefen der beiden Methoden erklären. Während XPS die Oxidationszustände der ersten 9 nm nachweisen kann und darunter liegende Ebenen nicht mehr erfasst werden, ist die Informationstiefe bei IR Messungen mit 1,6 µm weitaus größer. Somit lassen sich mit dem IR auch noch Oxidationen aus tiefer gelegenen Ebenen nachweisen, welche jedoch an direkter Oberfläche (obersten atomaren Schichten) nicht mehr präsent sind.

Die IR-Daten geben Aufschluss über die Oxidation an der Oberfläche und deuten darauf hin, dass die Oxidation der CNT-PC-Proben unter 300 MJ/m² stärker verläuft, als die Oxidation an PC+0% CNT. Es lassen sich demnach zwei Expositionsszenarien für die zwei getesteten CNT-Konzentrationen in PC aufstellen:

Die Oxidation ist bei reinem Polycarbonat verzögert, erst ab ca. 300 MJ/m² gibt es einen dramatischen Anstieg der Intensität der Oxidationsbanden. Bei niedrigeren Bestrahlungsdosen oxidieren die CNT-gefüllten PC Proben schneller, was im Zusammenhang mit den CNT, und einer lokalen weitaus höheren Temperatur stehen könnte. Bis 200 MJ/m² findet die Degradation der darüber liegenden PC-Schicht statt.

Erst nach der Freilegung von CNT-Fasern an der Oberfläche scheint ein „Degradations-Schutz“ der unterliegenden Polymermatrix durch eine Strahlungsabsorption der CNT zu wirken. Eine Anti-Oxidative Wirkung von CNT, wie bereits beschrieben wurde[27,28], kann erst nach CNT-Freilegung erfolgen, wobei trotz Strahlungs-absorbierendem CNT-Netzwerk noch Oxidationsprozesse nachgewiesen werden. Ein Einfluss der Oberflächentemperatur wird im folgenden Abschnitt anhand von UV-Klimaschrank-Experimenten überprüft.

4.4 Temperatureinfluss bei der Alterung in UV-A-Bewitterungsgeräten

4.4.1 Temperaturabhängige Untersuchungen der Polymeralterung

Zusätzlich zur sonnenähnlichen Bestrahlung mittels Xenon-Bogenlampe wurde der Einfluss von UV-Strahlung (290-400 nm) auf die CNT-Polymerkomposite in Bewitterungsgeräten getestet. Die verwendeten Fluoreszenzlampengeräte entsprechen in ihrer Spektralverteilung in ihrem kurzwelligen Bereich der Globalstrahlung und besitzen kaum VIS und IR-Anteile. Diese Art der Bestrahlung hat den experimentellen Vorteil, dass durch fehlende strahlungsbedingte Erwärmung niedrige Probentemperaturen (auch unterhalb von null Grad Celsius) realisiert werden können, so dass die Temperatur der Probenoberfläche, der der Probenkammer entspricht und daher im Gegensatz zur Xenonbestrahlungsmethode genau bekannt ist. Dadurch werden temperaturabhängige Messungen wesentlich einfacher durchführbar. Auf diese Weise wurden drei unterschiedliche Bestrahlungsbedingungen bis zu einer Exposition von 800 MJ/m² (integral gemessen von 280 nm-400 nm UV) durchgeführt.

	Temperatur	**UV-Bestrahlungsstärke**
Exposure 1	-10°C	40 W/m²
Exposure 2	+50°C	keine
Exposure 3	+50°C	40 W/m²

Mit dieser Variante der künstlichen Bewitterung soll die Abhängigkeit des Grades der UV-induzierten Schädigung von der Temperatur untersucht werden. Die gealterten Kompositproben wurden mittels FTIR-Spektroskopie analysiert. Für ungefüllte Proben kam auch die UV-Vis-Spektroskopie zum Einsatz, um den zeitlichen Verlauf der Polymerdegradation anhand ihres Transmissionsverhaltens zu untersuchen.

Zusammenfassung der optischen Veränderungen aus der UV-Bestrahlung

Allgemein zeigte sich ein ähnliches Abbauverhalten der Polymerkomposite wie in der integralen Bestrahlung. Polycarbonat degradiert besonders schnell, ab 200 MJ/m² sind CNT an der Oberfläche freigelegt. Polyamid-und Polyethylenkomposite, wie aus der integralen Xe-Bestrahlung beobachtet, zeigen geringere Alterungseffekte.

Der Vergleich der unterschiedlichen Expositionen brachte insgesamt folgende Erkenntnis:

Exp. 2 (+50°C ohne UV-Strahlung): Bei einer „Dunkellagerung“ bei erhöhter Temperatur wurden bei keinem untersuchten Komposit chemische Degradationsprozesse nachgewiesen. Bei den ungefüllten Matrizes verformten sich lediglich die Polyethylen-Proben geringfügig. In ungefüllten PA und PE-Proben, deren Glastemperatur (T_g) knapp unter bzw. weit unter 50°C liegt, wurden im Laufe dieser Lagerung allerdings veränderte UV-Spektren ermittelt.
Exp. 1 und 3 (UV-Strahlung bei -10°C bzw. 50°C): Die Alterungseffekte an gleichen Polymerkompositen ähneln sich weitestgehend, wobei die Beanspruchung bei -10°C etwas verzögert Alterungseffekte, verglichen mit der Bestrahlung bei 50°C zu zeigen scheint. Dafür hat bei der -10°C-Bewitterung die höhere relative Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die mechanische Stabilität, so dass in hygroskopisch neigenden Polymeren, wie Polyamid und Polycarbonat, bei höheren Bestrahlungswerten Risse nachgewiesen werden konnten. Die Vergilbung von Polycarbonat erfolgt auch bei den verschiedenen Temperaturen unter UV-A-Bestrahlung. Eine parallele Rissbildung zeigte sich in reinem PE bei Exp 3 nach einer Bestrahlung von 300 MJ/m², bei Exp 1 verzögert erst nach 800 MJ/m².

Zusammenfassung der UV/Vis-Spektroskopischen Ergebnisse

Die UV-Vis-Spektren der ungefüllten Proben geben über ein verändertes Absorptionsverhalten des Materials Auskunft über chemische Veränderungen im Polymer. Im Anhang (Abbildung 94) befinden sich die Auftragungen der unterschiedlichen Absorbanzen bei spezifischen Transmissionswellenlängen zu den jeweiligen Bestrahlungswerten bis maximal 800 MJ/m².

In reinen *Polyamid-Proben* wurden Veränderungen besonders bei der Absorption von Wellenlängen von 280 nm und 320 nm im Spektrometer erkennbar. Diese erfolgten für Exp 3 erwartungsgemäß am stärksten. Die Absorptionen bei 280 nm sind bei in Exp 1 und 3 besonders nach längerer Exposition ähnlich. Hier zeigt sich nur am Anfang eine geringere Absorption und damit eine verlangsamte Degradation durch die geringeren Temperaturen bei

Exp 1. Der UV-induzierte Abbau wird durch geringere Temperaturen verzögert, bzw. scheint der Zeitpunkt bis zum Einsetzen der Autokatalyse verschoben, die Folgereaktion verlaufen thermodynamisch und werden daher gehemmt. Die Dunkellagerung bei 50°C ergab für PA bei beiden Absorptionswellenlängen einen leichten Absorptionsanstieg mit zunehmender Expositionsdauer. Dies weist auf einen geringen Temperatureinfluss auf die UV-Absorption von PA hin, in FTIR Untersuchungen wurden jedoch keine chemischen Veränderungen für die Exp 2-Lagerung gefunden.

Bei *reinen Polyethylen* veränderten sich im UV-Vis-Spektrum besonders die Absorptionen bei 238 nm, 280 nm und 320 nm. Hier gibt es eine klare Temperaturabhängigkeit beim Absorptionsverhalten und der damit einhergehenden chemischen Veränderung. Diese finden sich für alle drei Absorptionswellenlängen erwartungsgemäß am deutlichsten bei Exp 3-Lagerung. Für Exp 1 sind diese Absorptionsänderungen auch erkennbar, jedoch unter anderem Verlauf. Während die Absorption aller drei Wellenlängen in Exp 3 über die Bestrahlungsdauer ansteigt, sind bei 280 nm und 320 nm sinkende Absorptionen mit zunehmender Bestrahlungsdauer messbar. Die Exposition bei tiefen Temperaturen scheint bei PE andere Degradationsprozesse zu bedingen. Möglicherweise werden hier Folgereaktionen thermodynamisch gehemmt, so dass eine weiter Umsetzung nicht verzögert wird, sondern gar nicht stattfindet. Während sich bei 50°C Degradationsprodukte bilden, die bei 280 nm und 320 nm absorbieren, bleiben diese bei -10°C UV-Bestrahlung aus. Die Dunkellagerung (Exp 2) zeigt bei PE eine geringe Absorptionszunahme bei 320 nm im Lauf der Lagerung, was jedoch nicht zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung führte, wie die FTIR-Spektren belegen.

Für *reines PC* wird der Einfluss der Temperatur bei der photo-induzierten Alterung besonders deutlich. Hier hat die Dunkellagerung zu keinerlei Effekten geführt. Dagegen ist eine höhere Absorption bei 320 nm, 355 nm und 420 nm für Exp 3-Proben im Vergleich zu den Exp 1-Proben messbar. Die um 60 K höhere Temperaturen beschleunigen die Degradation enorm. Die sigmoidalen Kurvenverläufe sind für die Bestrahlung bei 50°C deutlich steiler, als für -10°C. Der Es sind hier keine unterschiedlichen Degradationsprozesse für Exp 1 und Exp 3 Bestrahlungen anzunehmen, da alle gemessenen Absorptionen über die Bestrahlungsdauer ansteigen und keine gegensätzlichen Verläufe zu beobachten sind, wie in PE. Die Degradationsprozesse laufen bei -10°C UV-Bestrahlung lediglich verzögert ab.

Vergleich der FTIR-Ergebnisse nach UV- und integraler Bestrahlung

Um den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenchemie zu überprüfen, wurden nach spezifischen Bestrahlungszeiten FTIR-Spektren aller Matrix-CNT-Komposite und den drei gewählten Expositionsbedingungen (Exp 1-3) aufgenommen. Die Oberflächentemperaturen aller Proben sind in der UV-Bestrahlung gleich und liegen bei entweder -10°C (Exp 1) oder +50°C (Exp 2 und 3). Um zusätzlich den Einfluss der Oberflächentemperatur zwischen CNT-gefüllten und ungefüllten Proben zu analysieren, wurde zudem das jeweilige Spektrum nach integraler Xenon-Bestrahlung zu gleicher Bestrahlung in die IR-Spektren zum Vergleich eingefügt. Da bei Exp 2 auch nach maximaler Beanspruchungsdauer (entsprechend dem Zeitwert zur Bestrahlung von 800 MJ/m²) keine Unterschiede in den FTIR-Spektren für keines der CNT-Polymerkomposite erkennbar waren, sind diese hier nicht eingefügt. Da sich weiterhin keine signifikanten Unterschiede zwischen 5% und 7,5 % CNT-Konzentrationen nachweisen ließen, werden exemplarisch die Ergebnisse der 5%-igen CNT-Komposite dargestellt.

FTIR-Spektren der Polyamid-Komposite

In Abbildung 63 sind oben die Spektren von reinem PA nach 400 MJ/m² und 800 MJ/m² gezeigt. Ein starker Matrixabbau wird durch spektrale Veränderungen - verglichen mit dem Originalspektrum - der NH-Bande (3300 cm^{-1}), der Methylen-Banden (2990 cm^{-1} -2850 cm^{-1}) und der Amid I und II-Bande (1650 cm^{-1} bzw. 1550 cm^{-1}) sowie einem Intensitätsanstieg der Carbonylbande (>1700 cm^{-1}) erkennbar. Bereits nach 400 MJ/m² ist der Matrixabbau bei Exp 3 stark vorangeschritten. Die Unterschiede zwischen integraler Xe-Bestrahlung und Exp 1 sind hingegen gering, obwohl hier ein Oberflächentemperatur-Unterschied von ca. 38 K vorliegt. Am Ende der Bestrahlung (800 MJ/m²) wird besonders bei der Carbonyl- und Amid I-Bande eine Temperaturabhängigkeit bei der photoinduzierten Oxidation erkennbar. Die stärkste Degradation, belegt durch die Intensität der spektralen Veränderungen, ist weiterhin bei Exp 3 gegeben, gefolgt von der integralen Bestrahlung bei ca. 28°C und Exp 1 bei -10°C. Die Abbauprozesse in PA+0% werden durch erhöhte Oberflächentemperaturen beschleunigt, nach längerer Bestrahlung steigt auch die Degradation von Oberflächen mit geringerer Temperatur an. Abweichende Peaks, welche auf abweichende Degrada-tionsprozesse hindeuten würden, wurden nicht ermittelt.

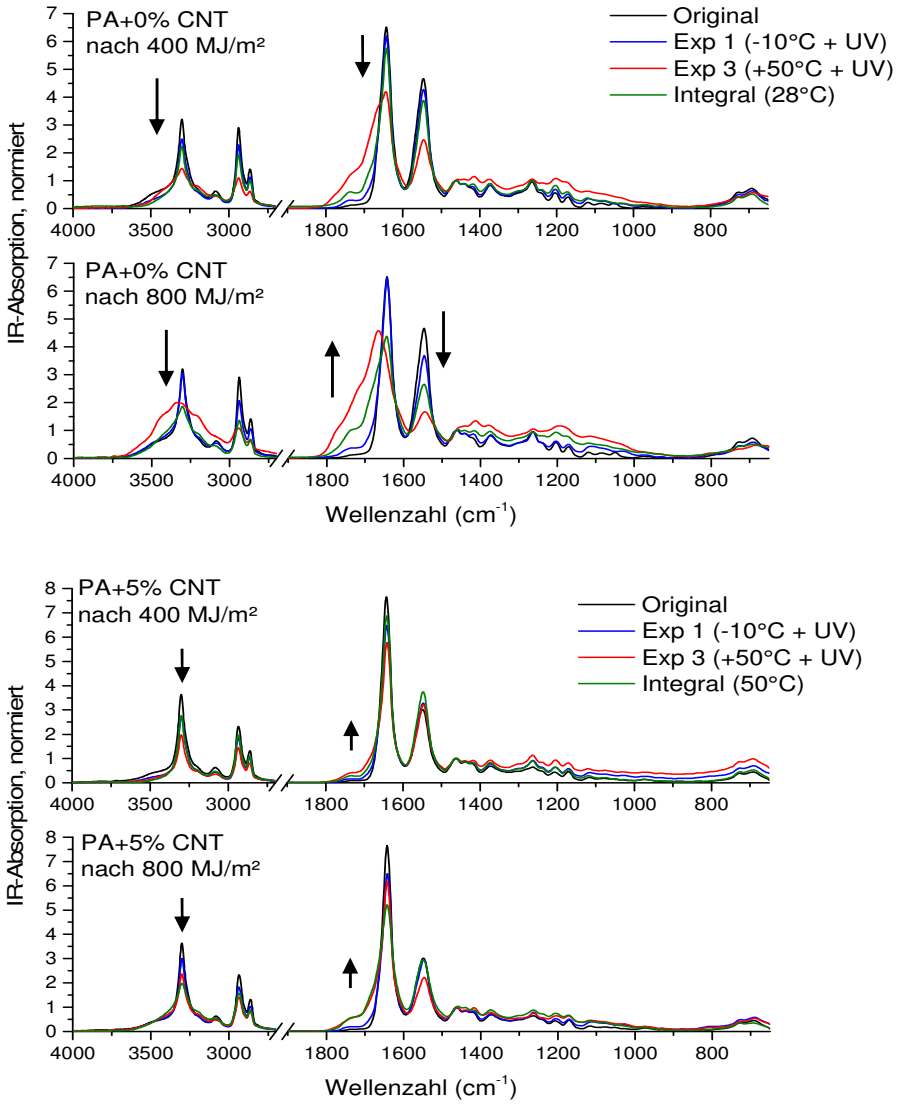


Abbildung 63: FTIR-Spektren von PA+0% und PA+5% CNT nach 400 MJ/m² und 800 MJ/m² nach unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen. Exp 1:UVA-Bestrahlung bei -10°C (blau), Exp 3: UV-A-Bestrahlug bei +50°C (rot) und integrale Xenon-Bestrahlung UV+Vis+IR (grün) mit jeweiligen Temperaturunterschieden für reines PA bei ca. 28°C und PA+5% CNT bei ca. 50°C. Spektrennormierung auf 1463 cm^{-1}.

In PA+5% CNT Oberflächen sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Nach 400 MJ/m² sind die Spektren-Differenzen gering, das Exp 3 PA-Spektrum zeigt dennoch eine leicht intensivere Carbonylbande. Nach längerer Bestrahlung sind die Spektren von Proben aus Exp 3 und integraler Bestrahlung im Carbonylbereich identisch. Die scheint insofern logisch, als das die Oberflächentemperaturen von PA+5% CNT bei Exp 3 und integraler Bestrahlung beide bei einem Wert von 50°C liegen. Die erhöhte Temperatur beschleunigt die Degradationsprozesse, die Alterung bei Exp 1 zeigt keine großen Unterschiede zum Ausgangsspektrum. Der Vergleich der FTIR-Spektren von PA+0% und PA+5% CNT zeigt die Temperaturabhängigkeit der Alterung, als auch die Verzögerung der Degradation durch die CNT.

FTIR-Spektren der Polyethylen-Komposite

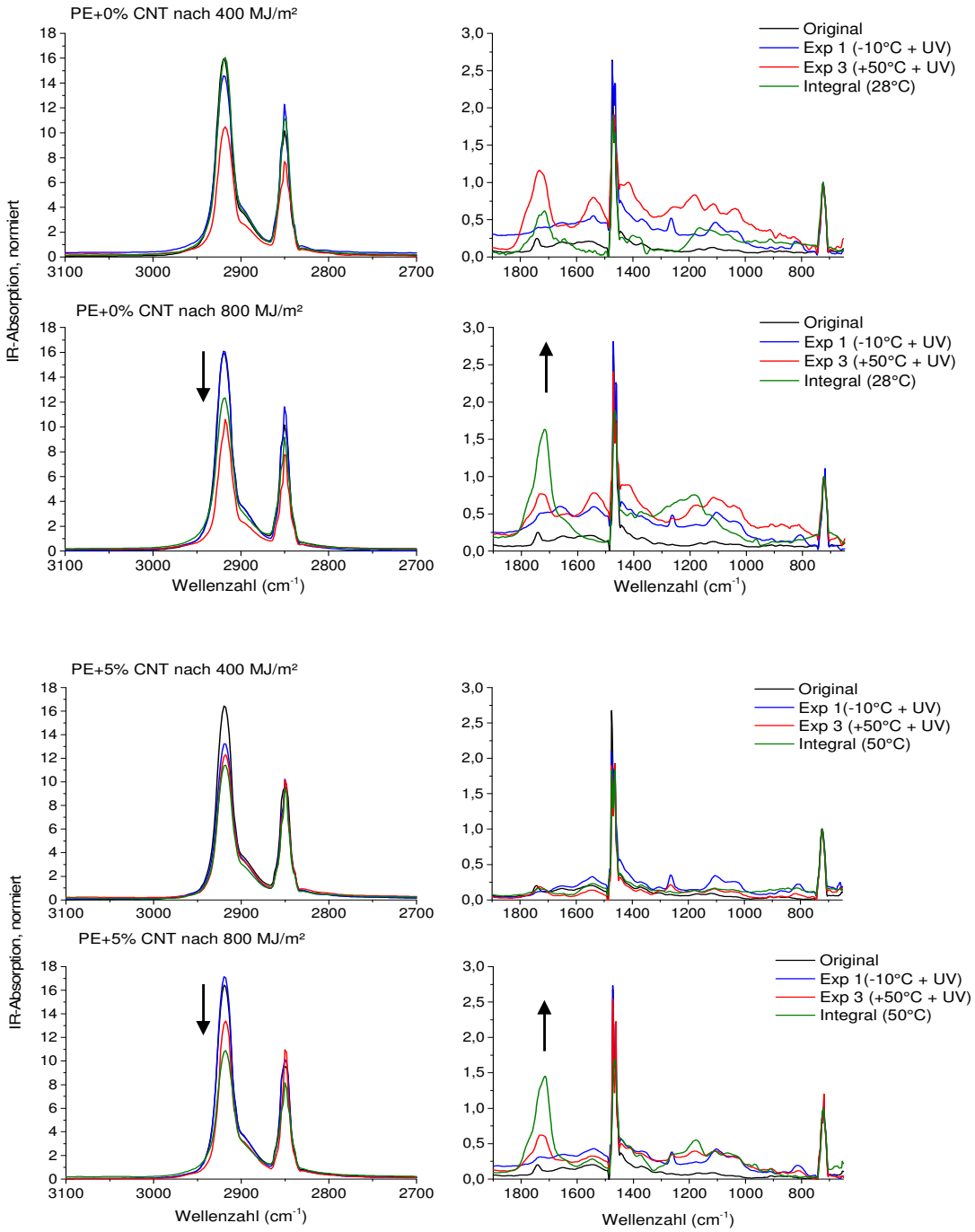


Abbildung 64: FTIR-Spektren von PE+0% und PE+5% CNT nach 400 MJ/m² bzw. 800 MJ/m² unter variierenden Bestrahlungsbedingungen. Exp1: UVA-Bestrahlung bei -10°C (grün), Exp3: UV-A-Bestrahlug bei +50°C (rot) und integraler Xenon-Bestrahlung UV+Vis+IR (blau) mit jeweiligen Temperaturunterschieden für reines PE bei ca. 28°C und PE+5% CNT bei ca. 50°C. Spektrennormierung auf 723 cm^{-1}.

Die Veränderungen der Banden in den PE-FTIR-Spektren, welche auf einen Abbau der Polymermatrix hindeuten, sind sinkende Intensitäten der Methylenbanden (2990 cm^{-1}-2850 cm^{-1}) und die Bildung einer Carbonylbande bei 1740 cm^{-1}. Für reines PE ist die Carbonylbande nach einer Bestrahlung von 400 MJ/m² unter Exp 3-Bedingungen am intensivsten. Hier gibt es eine Staffelung der Intensitätsveränderungen nach Bestrahl-ungstemperatur, welche sich zu höherer Bestrahlung weiter ausprägt. Je höher die Oberflächentemperatur, desto stärker die Oxidation und der Matrixabbau. Nach 800 MJ/m² scheint zudem die Degradation der integral bestrahlten PE-Proben stärker zu sein, als die der Exp 3 Proben. Dies könnte durch eine veränderte spektrale Empfindlichkeit während des photo-oxidativen Abbaus bedingt sein. Durch die Bildung von Oxidationsprodukten, welche in der Lage sind vermehrt energieärmere Strahlung des sichtbaren Bereiches zu absorbieren, können weitere Degradations-prozesse durch langwellige Strahlung initiiert werden. Da bei der UV-A-Bestrahlung Vis- und IR-Strahlungsanteile nicht mehr vorkommen, finden solche Prozesse nicht statt und die Konzentration an Oxidationsprodukten bleibt konstant bzw. sinkt in Folge von Evaporation leichtflüchtiger Abbauprodukte. Für Exp 1 sind die Spektrenveränderungen gering, es bildet sich hier keine signifikanten Carbonylbande, die Oxidation läuft verzögert ab.

In PE+5% CNT Oberflächen sind die Spektrenunterschiede für alle Expositionen nach 400 MJ/m² gering. Erst nach 800 MJ/m² zeigen sich temperaturbedingte Abweichungen vom Originalspektrum, welche den reinen PE-Proben ähnlich sind. Die intensivste Carbonylbande wird bei integraler Bestrahlung gefunden, weniger intensiv ist diese für Exp 3 und wiederum keine signifikanten Veränderungen sind für Exp 1 erkennbar. Da hier die Oberflächen-temperaturen von ca. 50°C bei Exp 3 und integraler Bestrahlung gleich waren, sind die Oxidationsunterschiede in den Spektren wie bereits zuvor beschrieben, durch eine veränderte spektrale Empfindlichkeit bedingt, infolge derer nur Oberflächen einer fortlaufenden Photo-Oxidation unterliegen, welche auch mit langwelliger Strahlung gealtert wurden (integrale Bestrahlung). Ein Degradationsschutz durch CNT, verglichen mit den PE+0% Spektren, kann nur nach 400 MJ/m² erkannt werden, nach maximaler Bestrahlung sind die Intensitäten der Carbonylbanden von PC+0% CNT und PC+5% CNT gleich.

FTIR-Spektren der Polycarbonat-Komposite

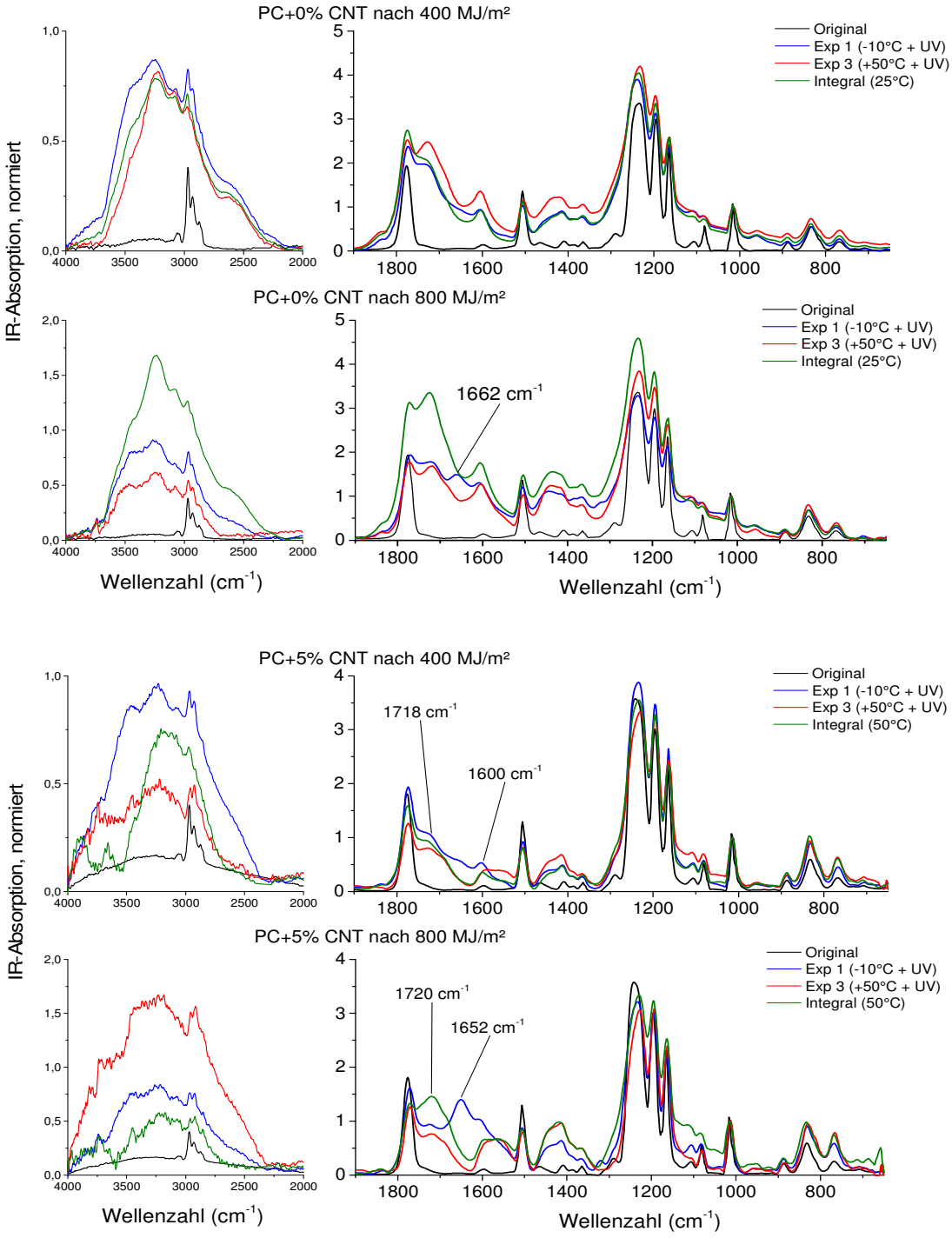


Abbildung 65: FTIR-Spektren von PC+0% und PC+5% CNT nach 400 MJ/m² bzw. 800 MJ/m² zu unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen. Exp1:UVA-Bestrahlung bei -10°C (hellblau), Exp3: UV-A-Bestrahlug bei +50°C (rot) und integraler Xenon-Bestrahlung UV+Vis+IR (blau) mit jeweiligen Temperaturunterschieden für reines PC bei ca. 25°C und PC+5% CNT bei ca. 50°C. Spektrennormierung auf 1014 cm^{-1}.

In PC sind die zur Identifizierung von Degradationsprozessen an der Oberfläche markanten Spektrenveränderungen folgende; eine Zunahme der Intensität der OH-Bande (3200 cm^{-1}), die Verschiebung und Zunahme der Carbonylbande (< 1770 cm^{-1}) und für PC+5% CNT die steigende Bande bei 1600 cm^{-1}-1530 cm^{-1}, welche die CNT-Freilegung an der Oberfläche kennzeichnet. Für reines PC sind nach 400 MJ/m² deutliche Bandenveränderungen erkennbar, welche jedoch für alle Expositionsszenarien nahezu gleich sind. Hier scheint es nur wenig Einfluss durch die unterschiedlichen Oberflächentemperaturen zu geben (Exp 1: -10°C, Integral: 25°C, Exp 3: 50°C). In PC+5% CNT Proben sind die Spektren nach 400 MJ/m² Bestrahlung ebenfalls sehr ähnlich. Auch hier scheint es kaum einen Einfluss der Temperatur auf die Abbauprozesse zu geben (Exp 1: -10°C, Integral und Exp 3: 50°C).

Nach längerer Bestrahlung bleibt das Spektrum für PC+0% CNT-Proben nach Exp 1 weitestgehend konstant, für Exp 3 sinken die Intensitäten der o.g. Schwingungsbanden, während sie im Spektrum des integral bestrahlten PC weiter zunehmen. Möglicherweise kommt es bei Exp 3-Lagerung zur Evaporation leichtflüchtiger Degradationsprodukte und damit zu einem Sinken der Oxidationsbanden. In der integralen Bestrahlung scheint die Oxidation noch nicht abgeschlossen zu sein und vielleicht, wie bei PE, durch zusätzliche Absorption von langwelliger Strahlung, Folgereaktionen zu initiieren. Nach 800 MJ/m² steigt in den PC+5% CNT-Proben die Intensität der OH-Bande nur für die Exp 3 an, während die Carbonylbande konstant bleibt. Dies spricht für die Bildung vieler Säuregruppen nach hoher Bestrahlungsdauer. Die Probenspektren nach integraler Bestrahlung und Exp 1 verändern sich kaum, lediglich die Carbonyl-bande (1718 cm^{-1}) der integral gealterten PC+5% CNT Probe steigt an, was darauf hinweist, dass noch Oxidationsprozesse der Polymermatrix stattfinden, obwohl zu diesem Zeitpunkt das CNT-Netzwerk auf der Oberfläche vollständig ausgebildet ist.

Für beide PC-Komposite findet sich nach 800 MJ/m² nur in den Exp 1-Spektren bei 1650-1670 cm^{-1} ein ausgeprägtes Bandensignal, welche auf aromatische Ketone hindeutet, wie sie unter Photo-Fries-Prozessen entstehen (Dihydroxybenzophenon). Möglicherweise sind Folgereaktionen, wie eine CO oder CO_2-Abspaltung, bei diesen Temperaturen soweit gehemmt, dass diese Degradationsprodukte auf der Oberfläche verbleiben und so nachgewiesen werden können.

4.4.2 Einfluss der Oberflächentemperatur

Die zuvor schon angesprochenen Unterschiede zwischen integraler Bestrahlung (UV-Vis-IR) und UV-A-Bestrahlung finden sich auch in der Kurzzeitbestrahlung wieder. In Abbildung 66 sind die CIs aller PC-Komposite nach integraler Xe-Bestrahlung und Fluoreszenzlampen-Bestrahlung bei 50°C gegenüber gestellt. Es soll geklärt werden, ob die höhere Oxidation an PC-CNT-Kompositen, im Vergleich zu einer reinen PC-Probe, während der integralen Xe-Bestrahlung vor der CNT-Freilegung (Kurzzeitbestrahlung bis 300 MJ/m²) durch unterschiedliche Oberflächentemperaturen, infolge der Schwarzfärbung der CNT-Komposite, bedingt wird. Die Bedingungen wurden in beiden Versuchsaufbauten einander angepasst, die Bestrahlungsstärke im UV-Bereich ist gleich. Die Oberflächentemperatur aller Proben in der UV-A-Fluoreszenzlampen-Bestrahlung wurde auf 50°C eingestellt. Bei der integralen Bestrahlung gab es bedingt durch die IR-Strahlung unterschiedliche Oberflächentemperaturen, welche für CNT-gefüllte Proben bei 50°C und für PC+0% CNT-Proben bei ca. 25°C lagen. Da die reine UV-A-Fluoreszenzlampen-Bestrahlung praktisch keine Strahlungserwärmung mit sich bringt, wurde die Probenraumtemperatur von 50° C im Klimaschrank durch aktive konvektive Erwärmung erreicht, was für CNT-gefüllte wie ungefüllte Proben die gleiche Oberflächen-temperatur von 50°C bewirkt.

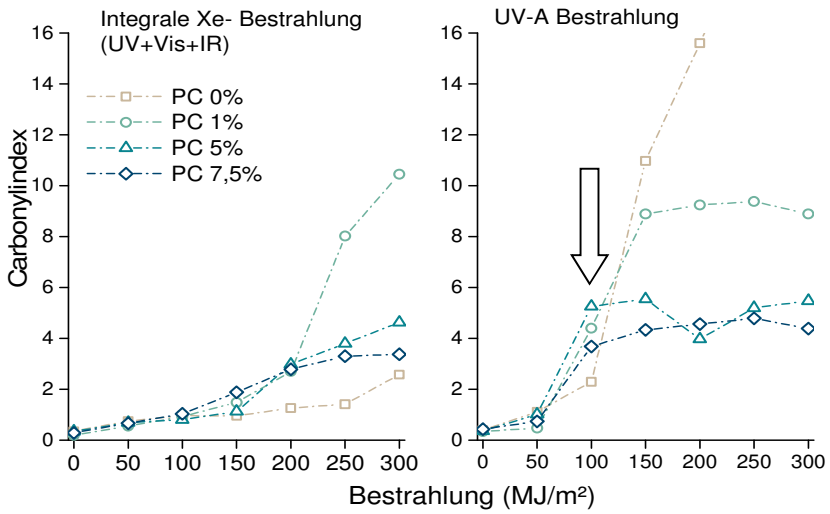
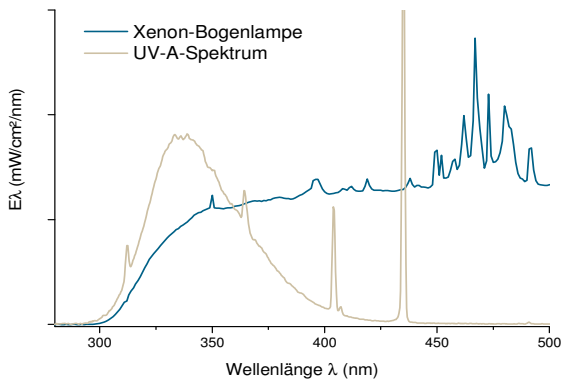


Abbildung 66: Carbonyl-Indizes (CI) unterschiedlicher PC-CNT-Komposite nach integraler Bestrahlung und UV-Bestrahlung.

Zum einen verläuft die Photodegradation unter UV-A-Bestrahlung bei einheitlichen 50° C für alle PC-Proben (auch PC+0% CNT) stärker bzw. schneller, da die CIs trotz einheitlicher Spektrennormierung zu geringeren Bestrahlungszeiten weitaus höher sind und somit eine

frühere und stärkere Oberflächenoxidation anzeigen. Diese Verzögerungen bei integraler Bestrahlung können durch die Synergismen von geringerer Oberflächen-temperatur (im Fall von PC+0% CNT mit ca. 25°C) bei der integralen Bestrahlung gegenüber 50° C bei der Fluoreszenzlampenbestrahlung und der unterschiedlichen Spektralverteilung der Intensität im UV-Bereich erklärt werden (Abbildung 67). Denn trotz der, auf gleiche Integrale der Bestrahlungsstärke im UV-Bereich von 280 nm-400 nm normierter Bestrah-lungswerte, liegt die Intensität bei 340 nm (Strahlungsmaximum im UV-A-Bereich) im UV-Lampenspektrum bei 0,3 W/m² und sind damit um 1/3 höher als im integralen Xenonspektrum. Wegen des relativ höheren Spektralanteils kürzerer Wellenlängen bei Fluoreszenzlampen als bei Xenonlampen bewirken diese eine stärkere Schädigung, so dass es zu Differenzen beim Vergleich der Oxidationswerte (CI) kommt, wenn gleiche Bestrahlungswerte verglichen werden.



Integrale Xe-Bestrahlung:
@340 nm: 0,2 W/m²
E (280-400 nm): 45 W/m²

UV-A-Bestrahlung im Bewitterungsgerät:
@340 nm: 0,3 W/m²
E (280 -400 nm): 45 W/m²

Abbildung 67: Unterschiedliche spektrale Bestrahlungsintensitäten des UV-A-Lampenspektrums und des Xe-Bogenlampen-Spektrums. Die intensivere Strahlung der kurzen UV-Wellenlängen unter 340 nm verursacht eine stärkere Polymerdegradation.

Eine lineare Anpassung der Bestrahlungswerte der Xe-Bestrahlung hinsichtlich der UV-A-Bestrahlung (z.B. 150 MJ/m² im UV-A entspricht nur 99 MJ/m² in der Xe-Bestrahlung) und der Vergleich der ermittelten CIs der angeglichenen Bestrahlungswerte (z.B. PC+5%: UV-A CI (100 MJ/m²)= 5,26 und Xe-Bestrahlung: CI (angepasste 100 MJ/m², ehemals 150 MJ/m²-Wert = 1,13), führte jedoch nicht zu übereistimmenden Oxidationswerten. Das kann durch die exponentiell, zu niedrigen Bestrahlungswellenlängen ansteigenden Eigenschaftsänderungen (hier Carbonylindex) (siehe Abbildung 18) erklärt werden. Eine lineare Bestrahlungs-anpassung der CI-Werte aus der Xe-Bestrahlung ist unzureichend, da sie die ablaufende Kinetik der Autokatalyse der Photooxidation nicht korrekt erfasst.

Zum anderen sind die Verläufe der CI-Graphen nach UV- und integraler Bestrahlung dennoch ähnlich und die Oxidation reiner PC-Oberflächen scheint eine längere Initiationsphase bis zum Anstieg der Oxidation zu benötigen, als CNT-haltige Oberflächen. In der UV-Bestrahlung sind die Temperaturen für alle Oberflächen gleich, aber der CI für PC+0% CNT bei 100 MJ/m² ist geringer als in allen anderen PC-CNT-Proben. Während bei integraler Bestrahlung eine klare Abweichung zwischen 100 MJ/m²-300 MJ/m² zwischen CNT-Kompositen und reiner Matrix in Bezug auf Oxidation zu erkennen ist, welche eine stärkere Oxidation für CNT Proben aufzeigt, wird dieser Effekt bei UV-Bestrahlung nur kurzzeitig beobachtbar. Hier steigt bereits ab 150 MJ/m² die Oxidation aufgrund der temperaturabhängigen Autokatalyse rapide an. Also lässt sich, wenn auch für einen kürzeren Zeitraum, in der UV-A-Bestrahlung eine vorübergehend höhere Oxidation der CNT-Proben vor der CNT-Freilegung nachweisen. Die höheren CI-Werte in den CNT-PC-Proben im Vergleich zum reinen PC werden also nicht nur durch eine erhöhte Oberflächentemperatur bedingt. Vielmehr scheinen CNT einen Einfluss auf die Oxidation der PC-Matrix zu nehmen. Nach der CNT-Freilegung (integral-300 MJ/m², UV-A ab 150 MJ/m²) steigt der CI nur noch geringfügig, da die CNT Strahlung über 300 nm absorbieren und eine weitere Matrixdegradation vermindert wird. Es ist anzunehmen, dass die dennoch stattfindende Alterung vorwiegend durch kurzwellige Strahlungsanteile (< 350 nm) bedingt wird und so die Konkurrenzreaktion von Photo-Fries-Umlagerung und Seitenkettenoxidation in PC zu Gunsten des ersten Prozesses verschoben wird.

4.5 Untersuchungen zur photo-induzierten Oxidation an CNT

Im folgenden Abschnitt soll die Photo-Oxidation an CNT nach der Freilegung aus der Polymermatrix betrachtet werden. Oxidationen an CNT-Oberflächen wurden in der Vergangenheit durch nasschemische Verfahren[52-55], mittels Plasma[23,56,57], Ultraschall[58] und Ozonolyse[144] bereits umgesetzt und analysiert. Um zu untersuchen, ob eine strahlungsinduzierte Oxidation[145] von freigelegten CNT-Strukturen unter sonnenähnlicher Bestrahlung möglich ist, wurden alle drei Polymermatrizes mit 7,5 % CNT-Gehalt nach 1000 MJ/m² weiter bestrahlt. Photochemisch erzeugte oxidierte Defekte der CNT-Struktur würden Kohlenstoffnanoröhren polarer und reaktiver werden lassen. Dies würde eine stärkere Wechselwirkung von CNT beispielsweise mit Umweltmedien ermöglichen. In Folge einer gesteigerten Reaktivität und Benetzbarkeit könnten emittierte CNT eine erhöhte Bioverfügbarkeit aufweisen.

Zur Analyse der oberflächennahen Bindungszustände an den CNT[146] wurden alle 200 MJ/m² XPS-Messungen bis zu einem Finalwert von 2000 MJ/m² (entspricht ca. 11 Jahre Außenbewitterung) durchgeführt. Zusätzlich wurden Raman- und FTIR -Spektren der Materialien angefertigt und mittels REM die Veränderungen der CNT-Netzwerke dokumentiert. Die Proben wurden bis 1000 MJ/m² unter alternierend trocken-feuchter Bewitterung im Klimaschrank mit integraler Xe-Bestrahlung (nach DIN EN ISO 11341[147] mit einer UV-Bestrahlungsstärke von 60 W/m², 102 min Trockenphase bei einer Schwarzstandardtemperatur von 65°C und einer Luftfeuchte von 40 %r.F.–60 % r.F. und einer 18 minütigen Regenphase, durch Bayer BTS®, Leverkusen) gealtert, um so eine größtmögliche CNT-Exposition an der Oberfläche zu gewährleisten. Für die Oxidationsuntersuchungen wurden die PA-, PC- und PE-Proben mit jeweils 7,5% CNT weitere 1000 MJ/m² unter trockenen Bedingungen mit integraler Xe-Strahlung bestrahlt. Da Polycarbonat besonders schnell unter den gewählten Bedingungen degradiert, sind lediglich die Messungen an der PC+7,5% CNT-Oberflächen dargestellt. Die Polymerkomposite aus PA und PE altern langsamer, so dass die Untersuchungen auf CNT-Oxidation auch nach 2000 MJ/m² noch durch Polymermatrix überlagert wurden oder wie bei PA nicht aussagekräftig waren.

4.5.1 Chemische Oberflächenanalytik

Raman-Spektroskopie

Die Hybridisierungszustände der Kohlenstoffatome in CNT (sp^2/sp^3) und Modifikationen der elektronischen und phononischen Struktur, welche durch Funktionalisierungen an der Oberfläche verändert werden, können mit Raman-Spektroskopie sehr sensitiv ermittelt werden[148]. In der CNT- und Graphenherstellung und -Entwicklung dient diese Methode unter anderem zur Reinheitsprüfung der hergestellten Kohlenstoffstrukturen. In Tabelle 12 sind die charakteristischen Banden der CNT im Ramanspektrum und ihre Bedeutung kurz beschrieben.

Tabelle 12: Charakteristische Banden der CNT im Raman-Spektrum

Bande	**Lage [cm^{-1}]***	**Eigenschaften**
RDB (***radial breathing mode***)	150 - 300	Nicht in MWCNT, indirekt proportional zum Nanotube-Durchmesser Abstandsmessung von SWCNT, Durchmesserbestimmung einzelner SWCNT
D-Bande (***disordered, defect or diamond band***)	1250 - 1450	sp^3-hbyridiserter Kohlenstoff, Peakintensität ist sensitiv für Defekte und Fehlordnungen (Seitenwandfunktionalisierungen)
G-Bande (***graphite oder tangential band***)	1580	sp^2-hybridisierter Kohlenstoff, bestehend aus zwei Peaks, daher asymmetrisch in MWCNT, Peakposition und -intensität korrelieren mit Schichtdicke (Graphene), im Verhältnis zur D-Bande zur Bestimmung des CNT Graphitisierungszustandes
2D-Bande (Oberton der D-Bande)	2500 - 2750	Peakposition , Bandenform und Intensität korrelieren mit Schichtdicke (Graphene)

* Bandenlage und -intensität wird stark von der verwendeten Wellenlänge des Laser beeinflusst

Das Verhältnis von D/G gibt an, wie stark sich die graphitischen (sp^2-hybridisierten) Kohlenstoffatome in den CNT ändern[149]. Durch photo-induzierte Oxidation an den CNT würde der graphitische Anteil abnehmen (G-Bande), die Aromatizität verringert und der Anteil an sp^3-hybridisiertem, amorphen Kohlenstoff steigen (D-Bande)[57]. Bleibt das Verhältnis von D/G-Peak ähnlich, so bleibt auch die sp^2-Bindung in den CNT erhalten und es kann von keiner Oxidation in Folge der Photo-Alterung gesprochen werden. Sehr defektarme CNT haben ein geringes D/G-Verhältnis (<1), industriell hergestellte CNT weisen oft vermehrt Defektstrukturen aus, was ein höheres D/G-Verhältnis bedingt.

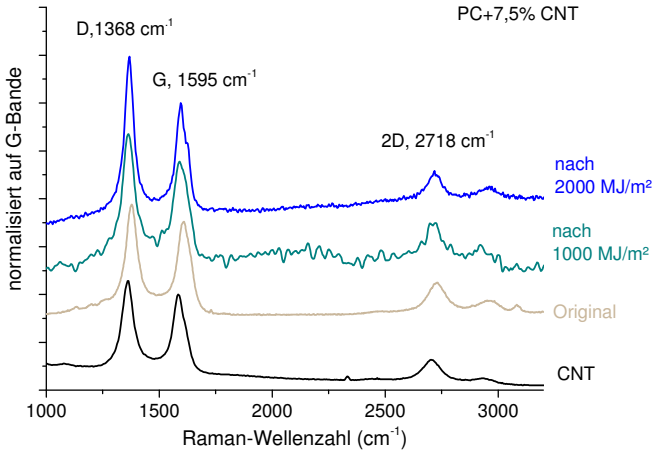


Abbildung 68: Raman-Spektren von reinen CNT (schwarz), des Original PC+7,5% CNT Komposit vor Bestrahlung (braun), nach 1000 MJ/m² (grün) und 2000 MJ/m² integraler Xe-Bestrahlung (blau). Die Spektren sind auf 1 normiert und wurden mit einer Laserwellenlänge von 488 nm aufgenommen.

Tabelle 13: Berechnete Verhältnisse der Intensitäten der D-und G-Bande

PC+7,5 Gew.-%	Original	1000 MJ/m²	2000 MJ/m²	Reine CNT
Ratio I_D/I_G	1,08	0,98	1,24	0,96
Ratio I_D/I_{2D}	2,64	2,01	4,47	2,65

Die Ergebnisse aus der Tabelle 13 bestätigen eine Zunahme des G-Peaks und damit des sp^2-Anteils nach einer Bestrahlung von 1000 MJ/m², im Vergleich zur ungealterten Originalprobe. Während des photochemischen Abbaus des Polymers, welches die CNT ummantelt und einen Beitrag zum sp^3-Anteil liefert, werden Kohlenstoff-Einfachbindungen gebrochen und die leichter flüchtigen Degradationsprodukte von der Oberfläche entfernt. Dadurch sinkt der gemessene sp^3-Anteil und das Verhältnis verschiebt sich zu Gunsten des graphitischen Anteils (G-Peak). Durch die Freilegung der CNT an der Oberfläche ist zudem die inelastische Streuung größer, was die G-Bande intensiviert. Die Freilegung von CNT aus der Matrix wird über das geringere D/G-Verhältnis ersichtlich. Das Ergebnis der Messung nach 2000 MJ/m² Bestrahlung zeigen eine leichte Zunahme des D-Flächenanteils, was für eine Erhöhung der sp^3-Kohlenstoffbindungen auf der CNT-Oberfläche spricht und somit mehr Defektstrukturen indiziert, welche durch einen möglichen Einbau von Sauerstoff und Photo-Oxidation der CNT bedingt werden. Zusätzlich zeigt ein Intensitätsverlust des 2D-Peaks eine Störung der sp^2-Struktur an. Aus dem Verhältnis D/2D, welches in Folge der Bestrahlung nach 1000 MJ/m² auf 2000 MJ/m² stark steigt, wird diese sp^2-Hybridisierungsabnahme ersichtlich[145]. Gspann et

al.[150] konnte in der Bestrahlung von CNT-Buckypaper weitaus stärkere Oxidationseffekte an CNT nachweisen. Da in dieser Arbeit die Kompositoberflächen betrachtet wurden, kann trotz freigelegtem CNT-Netzwerk die Oxidation an den CNT nicht so stark verlaufen wie in extra hergestellten Bucky-paper, da hier die Polymermatrix die Oxidation der CNT durch ihre eigene Folgeoxidationen reduzieren könnte.

Die Beobachtung der Polymermatrix-Oxidation mittels Raman-Spektroskopie wurde durch die hohe Fluoreszenz der Degradationsprodukte eingeschränkt. Die FTIR-Daten aller drei untersuchten Polymersysteme geben über die Oberflächendegradation Auskunft.

Ergebnisse der XPS-Messungen

Auf Grund der hohen CNT-Freilegung der PC+7,5% CNT Proben nach 1000 MJ/m² wurden für die Oxidationsuntersuchungen auf der Oberfläche nur das CNT-Peakfit-Modell verwendet (siehe Abbildung 56 rechts). Vergleicht man den C1s-Peak von reinen CNT (rechts) mit dem C1s-Peak von PC+7,5% CNT nach 2000 MJ/m² (linkes Bild) fällt sofort der größere sp^3-Peakanteil (blau) auf. Ebenso steigen die Intensitäten der verschiedenen Bindungsenergien für C-O-Bindungen (grün-gelb) an. Die CNT-spezifischen sp^2-Bindungen wurden durch die Bestrahlung oxidiert und sp^3-Defektstrukturen vermehrt gebildet.

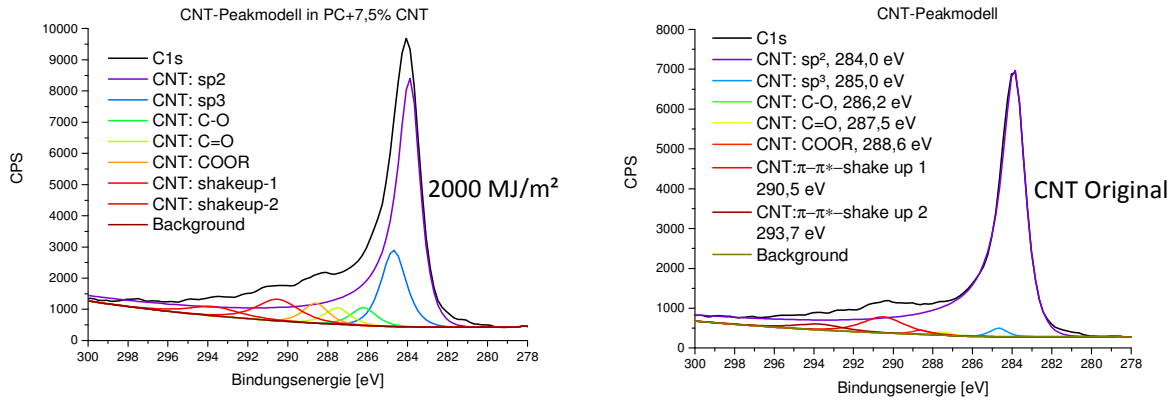


Abbildung 69: Vergleich der CNT-Peakfit-Modelle für PC+7,5% CNT nach 2000 MJ/m² (links) und reinem CNT (rechts). Die strahlungsinduzierte Erhöhung des amorphen Anteils (sp^3) in der PC-Kompositoberfläche lässt auf eine Schädigung der CNT-Struktur schließen.

Die Anteile der bindungsenergiespezifischen Peaks sind in Abbildung 70 über den Bestrahlungszeitraum aufgetragen. Der graphitische Anteil der CNT sinkt leicht über den Bestrahlungszeitraum, der amorphe Kohlenstoff-Anteil hingegen nimmt leicht zu. Signifikanter ändern sich die Bindungsenergien für die Sauerstoffbindungen im C1s-Peak, hier kommt es zu einer stetigen Zunahme der Bindungsenergien für Carbonyl- und Carboxylgruppen auf der Oberfläche. Dies lässt auf eine photo-oxidative Degradation der freigelegten

CNT führen. Allgemein sind die erhaltenen Intensitätsunterschiede gering, lassen aber einen Trend erkennen.

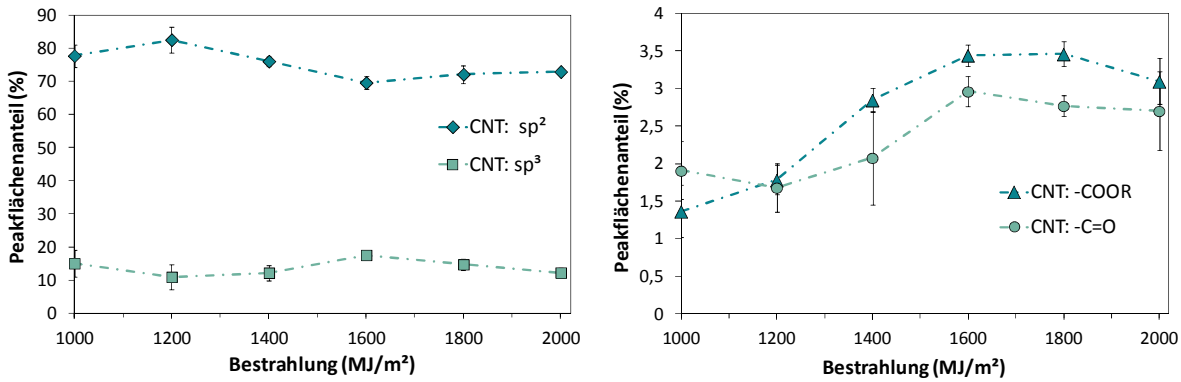


Abbildung 70: Peakflächenanteile der spezifischen Bindungsenergien für graphitische (sp^2) und amorphe (sp^3) C1s-Anteile auf den freigelegten CNT-Netzwerk (links) sowie Anteile an Carbonylgruppen und Carboxylgruppen in den ersten nm-Schichten der Oberfläche.

Konnte Gomez et al. bereits nach wenigen Bestrahlungsstunden[151] starke Oxidationen der CNT nachweisen, sind die geringe Oxidationsnachweise hier darauf zurückzuführen, dass sich noch immer Polymer um CNT befindet und abgebaut wird und weiterhin sp^3-Anteile liefert. Die Anzahl an defekten in CNT trägt maßgeblich zum Anteil zur Oxidierbarkeit ebenso wie die Anregung des Sauerstoffs, welcher die Aktivierungsenergie für einen Bindung an CNT verringert, wenn er im angeregten Singulettzustand vorliegt[145].

Deutlicher wird die zunehmende Oxidation an den freigelegten CNT an der Probenoberfläche aus dem prozentualen Anteil der Elementpeaks aus dem XP-Übersichtsspektrum. Die Veränderungen des prozentualen Anteils der Peakflächen von Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Stickstoff (N) auf der Oberfläche wurden für jede Messung ermittelt (siehe Übersichtsspektrum Abbildung 25, links). Für die PC+7,5% CNT-Probe ist nun das Verhältnis von O/C über die gesamte Bestrahlung in Abbildung 71 dargestellt. Die ungealterte Oberfläche besitzt ein O/C-Verhältnis von ca. 16 %, welches während der alternierend trocken-feuchten Xe-Bestrahlung im Klimaschrank bis 1000 MJ/m² (Bayer BTS®, Leverkusen) stark sinkt, da der in der Matrix vorhandene Sauerstoffanteil durch den photochemischen Polymerabbau stark abnimmt. Nach einer Bestrahlung von 400 MJ/m² scheint der Polymerabbau beendet zu sein und es lässt sich, auf Grund des freigelegten CNT-Netzwerks auf der Oberfläche, ein konstant bleibender hoher Kohlenstoff-Anteil messen. Der Sauerstoff-Anteil steigt bereits ab 1000 MJ/m² wieder an, das O/C-Verhältnis nimmt zu, was auf Oxidationen an den CNT

hinweist. Durch die weitere Xe-Bestrahlung unter trockenen Bedingungen, steigt das O/C-Verhältnis kontinuierlich an, der Anteil von Sauerstoff am CNT-Netzwerk nimmt zu.

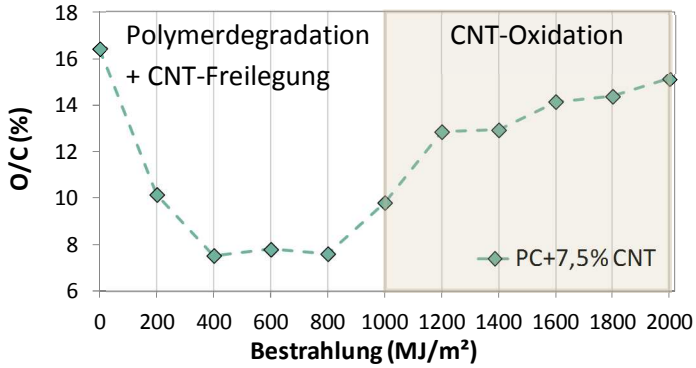


Abbildung 71: Verlauf des Verhältnisses der Sauerstoff (O)- und Kohlenstoff (C)-Anteile auf der Kompositoberfläche von PC+7,5% CNT über die gesamte Bestrahlungszeit. 0-1000 MJ/m² unter alternierend trocken-feuchter Xe-Bestrahlung, 1000-2000 MJ/m² trockene Xe-Bestrahlung.

Veränderungen der FTIR-Spektren

Die fortschreitende Freilegung der CNT durch die weiterführende Bestrahlung bis 2000 MJ/m² wird auch in den FTIR-Spektren sichtbar (siehe Anhang, Abbildung 93).

In PA+7,5% CNT ist nach 2000 MJ/m² die NH-Bande fast verschwunden, ebenso erscheinen die Amid I und II Banden weniger intensiv - die Polymermatrix scheint fast vollständig degradiert. Während der Bestrahlung bildet sich an der Amid II-Bande eine kleine Schulter bei 1570 cm^{-1}, welche die CNT-Freilegung an der Polymeroberfläche induziert. Die Methylschwingungen sinken ebenfalls durch die Degradation weiter in ihrer Intensität, werden aber durch die Methylenschwingungen der CNT überlagert und daher nicht komplett aus dem Spektrum verschwinden.

In PC wird die Auswirkung der CNT-Exposition an der Oberfläche ebenfalls deutlich. Durch den Abbau der Methyl-Seitenketten des Bisphenol A in PC kommt es zu einer Verschiebung der Methyl/Methylenschwingungen hin zu Methylenschwingungen, welche durch die CNT hervorgerufen werden. Die Ringschwingung (1600 cm^{-1}) im PC-Spektrum verschiebt sich ebenfalls, was durch die darunterliegende CNT-Ringschwingung verursacht wird. Die Methylen-Deformationsschwingung bei 1470 cm^{-1} des CNT-Spektrums wird auch im PC-Spektrum sichtbar.

Im PE+7,5% CNT wird mit steigender Bestrahlung eine leichte Wölbung in der Region der Ringschwingung der CNT bei 1550 cm^{-1} erkennbar, ebenfalls bekommt die Methylen-Deformationsschwingung aus dem CNT-Komposit eine Schulter zu geringeren Wellenzahlen, was durch die Methylenschwingung der CNT bedingt wird. In allen drei Spektren sind nach 2000 MJ/m² CNT-spezifische Banden zu erkennen.

4.5.2 Morphologische Veränderungen der CNT-Oberflächen

Oberflächen-Analyse von PA+7,5% CNT nach 1000 MJ/m² und 2000 MJ/m²

Um mögliche Veränderungen der CNT-Netzwerkstruktur zu dokumentieren und Aussagen über eine Freisetzungswahrscheinlichkeit von CNT zu treffen, wurden die Oberflächen nach 1000 MJ/m² und 2000 MJ/m² Bestrahlung mittels REM untersucht.

PA+7,5 % CNT nach 1000 MJ/m² PA+7,5 % CNT nach 2000 MJ/m²

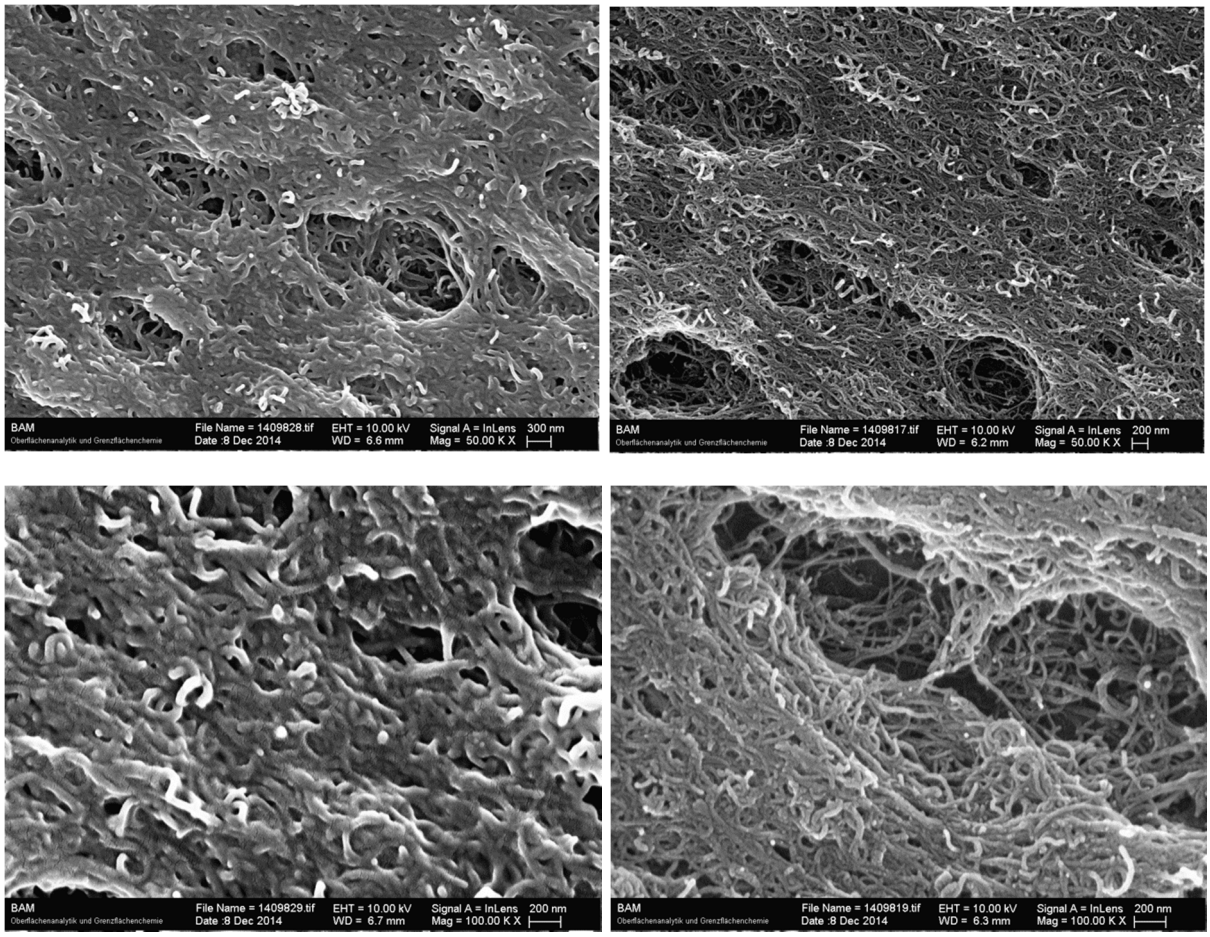


Abbildung 72: REM-Bilder von PA+7,5% CNT–Netzwerken nach 1000 MJ/m² (links) und 2000 MJ/m² (rechts).

Nach vorrausgehender Bewitterung unter alternierend feucht-trockenen Bedingungen bis zu einer Bestrahlung von 1000 MJ/m² ist das CNT-Netzwerk weitestgehend an der Oberfläche sichtbar, verglichen mit der integralen Xe-Bestrahlung unter trockenen Bedingungen (Abbildung 32, S.53). Die CNT liegen agglomeriert vor und scheinen von Polymerresten umgeben zu sein, welche wie eine Art „Kleber“ wirken. Nach 2000 MJ/m² sind diese Polymerreste vollständig abgebaut. Die CNT-Fasern liegen in Bündeln und als Netzwerkgeflecht agglomeriert auf der Oberfläche vor. Tieferliegende, höhlenartige Strukturen bilden sich an Orten, an denen zuvor mehr Polymer vorlag und zeigen in der Tiefe noch Matrixpolymer.

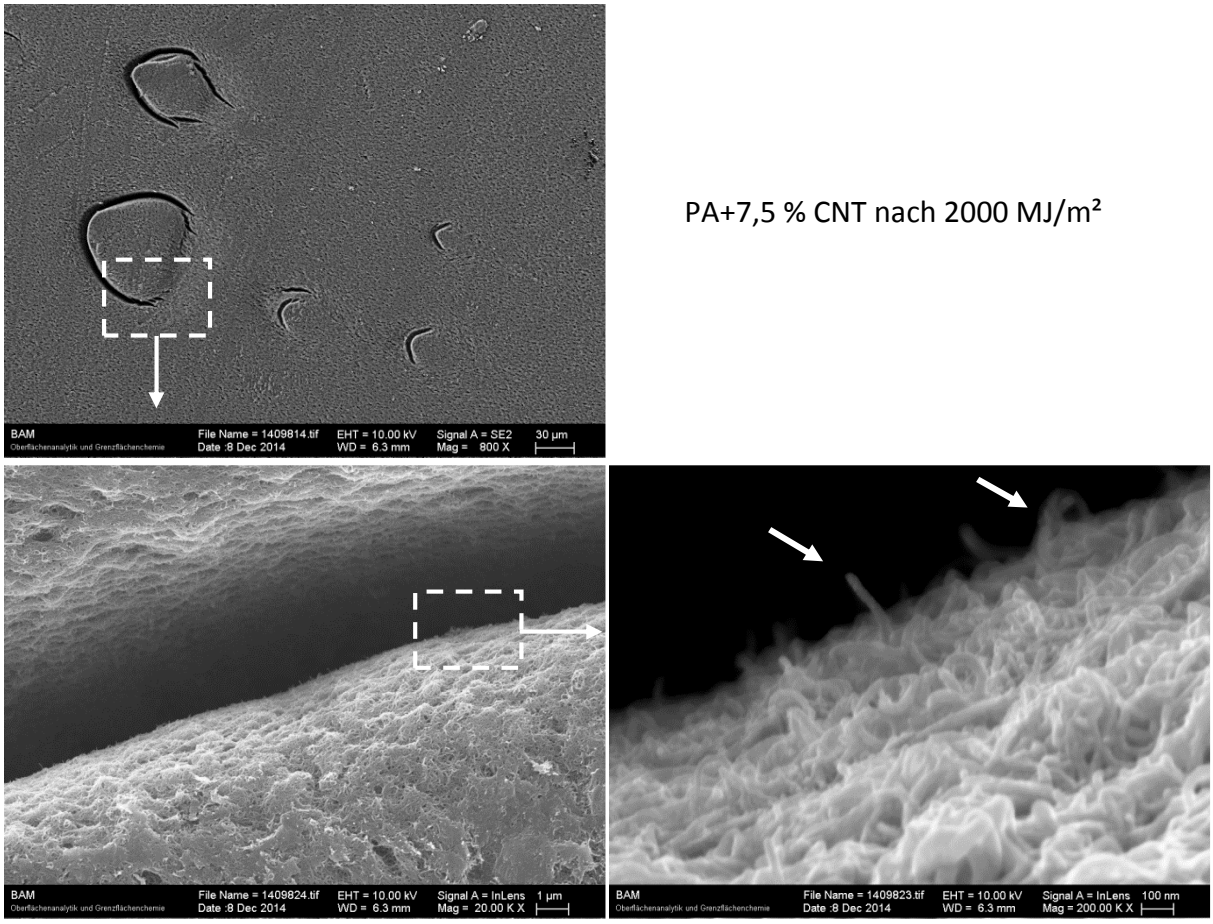


Abbildung 73: CNT-Netzwerk an Risskanten bedingt durch eine inhomogene CNT-Verteilung beim Verarbeitungsprozess zeigen einzelne, herausstehende Fasern.

Darüber hinaus wurden zu Beginn der Bestrahlung in PA und PC-Oberflächen mikroskopische CNT-Agglomerate festgestellt, welche als „kraterartige“ Gebilde auf der Oberfläche sichtbar wurden (Abbildung 26, S.44). Durch die photo-oxidative Alterung, kam es an diesen „Kraterrändern“ zu tiefen Materialrissen (Crazes) und das Polymer wurde auch in der Risstiefe degradiert und CNT an der Oberfläche exponiert. Nach 2000 MJ/m² wurden an solchen

Risskanten frei herausstehende, einzelne CNT sichtbar. Diese können durch den Elektronenstrahl des REM in Bewegung versetzt werden.

Oberflächen-Analyse von PC+7,5% CNT nach 1000 MJ/m² und 2000 MJ/m²

PC+7,5% CNT nach 1000 MJ/m² PC+7,5% CNT nach 2000 MJ/m²

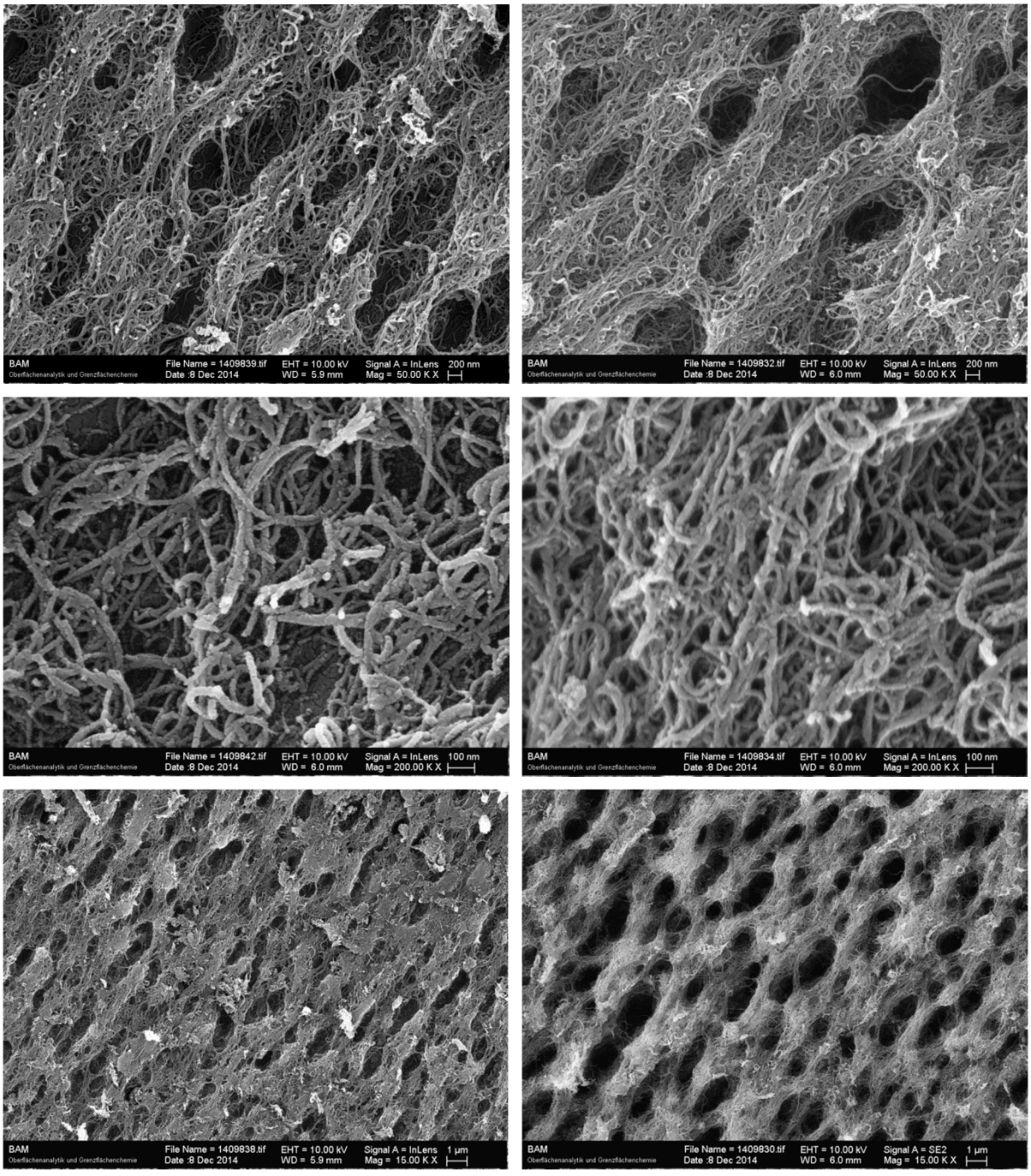


Abbildung 74: CNT-Netzwerk auf PC+7,5% CNT Oberflächen nach 1000 MJ/m² (links) und 2000 MJ/m² (rechts) Nach 2000 MJ/m² erscheint die CNT-Struktur feiner und rissiger.

Nach der alternierend feucht-trocken Bewitterung bis 1000 MJ/m² ist das CNT-Netzwerk auf der PC+7,5% CNT Probe bereits vollständig vom Matrixpolymer befreit. Die CNT-Fasern liegen ineinander verschlungen auf der Oberfläche und es kommt ebenfalls zur Ausbildung höhlenartiger Strukturen. Nach 2000 MJ/m² erscheint das Netzwerk noch dichter, die höhlenartigen Strukturen zeigen in der Tiefe keine Polymerreste und die CNT haben sich noch stärker herausgebildet. Die Struktur des Netzwerkes wirkt zwar dichter und die CNT scheinen sich noch fester zu agglomerieren aber auch eine erhöhte Brüchigkeit der obersten Schichten ist gegeben. Die CNT-Emission durch mechanische Einwirkung erscheint äußerst wahrscheinlich. Der Abrieb von schwarzem, CNT-haltigem Material ist bereits beim normalen Handling gegeben. Das Netzwerk lässt sich darüber hinaus unter Druckeinwirkung zusammenpressen und behält anschließend diese Form.

Oberfläche von PE+7,5% CNT nach 1000 MJ/m² und 2000 MJ/m²

PE+7,5% CNT nach1000 MJ/m² PE+7,5% CNT nach 2000 MJ/m²

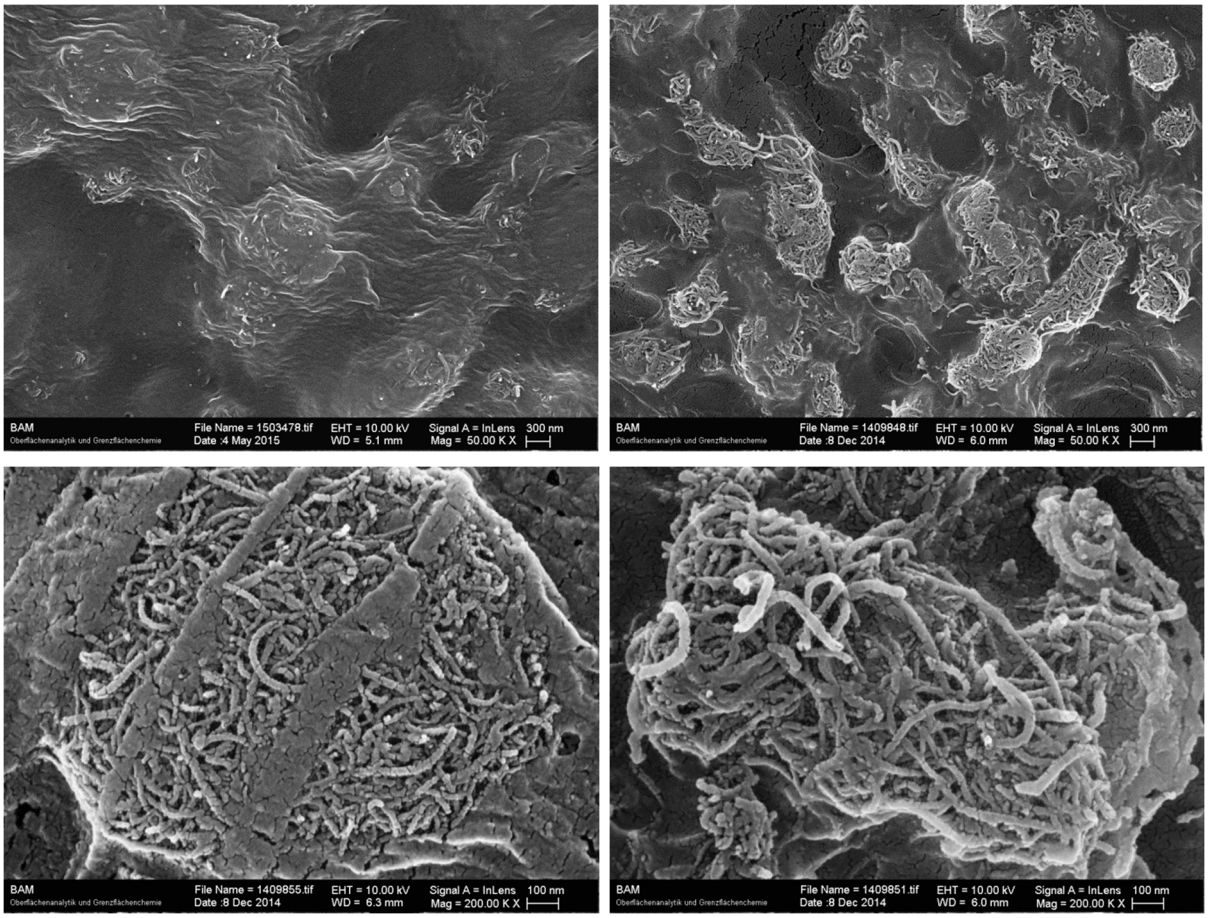


Abbildung 75: CNT-Agglomerate in PE+7,5% CNT Oberflächen nach 1000 MJ/m² (links) und 2000 MJ/m² (rechts) zeigen ein langsames Voranschreiten der CNT-Exposition.

Wie Abbildung 75 zeigt, sind auch nach 1000 MJ/m² alternierend-feuchter Bewitterung die CNT in PE kaum freigelegt. Diese bilden „Blumenkohl“-artige Strukturen auf der Oberfläche und sind überwiegend mit Polymermatrix überzogen. Eine geringe CNT-Exposition an der Oberseite solcher CNT-„Kugeln“ zeigt die starke Anhaftung der CNT aneinander. Nach weiteren 1000 MJ/m² trockener Bestrahlung ist die Polymerdegradation zwar weiter voran geschritten, die allgemeine Oberflächenstruktur blieb jedoch bestehen. Auf den CNT-„Kugeln“ sind jetzt mehr Fasern exponiert. Diese sind aber weiterhin von Matrix umgeben und darin eingebettet, so dass hier ein geringeres Emissionsrisiko für CNT, auch nach mechanischem Einwirken, angenommen werden kann.

CNT-Emissionsmessungen

Eine Quantifizierung von während der Bestrahlung frei gesetzten CNT/Polymer-Partikel, CNT oder CNT-Fragmente konnte unter den für diese Arbeit gewählten Versuchsbedingungen nicht realisiert werden. Die Probenkammern wurden während der Bestrahlung mit Glasfiltern abgedichtet, welche einen Gasaustausch gewährleisten, eine Partikelfreisetzung jedoch verhindern sollten. Auf den Filtern sowie durch Wischproben an den Glaswänden der Probenkammern konnten keine Indizien für freigesetzte CNT-Partikel gefunden werden. An stark gealterten Proben, wie PC-Proben mit einem komplett freigelegten CNT-Netzwerk auf der Oberfläche, konnte durch Kratzen und Reibung CNT-Polymerpartikel manuell freigesetzt werden.

In Zusammenarbeit mit unserem Projektpartner wurde an der RWTH Aachen eine CNT-Quantifizierungsmethoden etabliert[152,153], um eine CNT-Emission nach photo-induzierter Oberflächendegradation nachzuweisen. Wie Rhiem et al.[1] anhand von radioaktiv-markierten ^{14}C-CNT in Polycarbonat-Kompositen zeigen konnte, ist eine Emission von CNT nach vorausgegangener photochemischer Degradation aus dem Polymerverbund durchaus möglich. Die photochemisch vorgealterten Proben wurden anschließend unterschiedlichen Behandlungen unterworfen, um so verschiedene Umweltszenarien zu simulieren. Dabei konnten nach den jeweiligen Behandlungen unterschiedliche radiometrische Werte ermittelt werden, mit deren Hilfe die Menge des freigesetzten CNT-Materials berechnet wurde. Verglichen mit den ungealterten Kontrollproben, mit einer freigesetzten CNT-Gesamtmenge von 0,08 µg/cm², wurde mit 6,30 µg/cm² eine 80-fach höhere CNT-Freisetzung für die zuvor photochemisch gealterten CNT-Komposite berechnet[154].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächen dreier unterschiedlicher Polymere; Polyamid, Polycarbonat und Polyethylen, mit unterschiedlichen CNT-Konzentrationen (0, 5 und 7,5 Gew.-%) mit sonnenähnlicher Strahlung einer Xenonbogen-Bestrahlungsapparatur in einer Langzeitexposition künstlich gealtert. Es wurde festgestellt, dass bis zu einer Bestrahlung von 1000 MJ/m² alle Polymeroberflächen dem Prozess der Photo-Oxidation unterliegen und degradieren, was bei den CNT-haltigen Proben zu einer Freilegung eines CNT-Netzwerkes auf der Oberfläche führt. Der CNT-Freilegungsgrad ist hierbei Matrix-abhängig und fiel unter dem Einfluss der trockenen Xenon-Bestrahlung für Polycarbonatkomposite am stärksten aus und war bereits nach 500 MJ/m² vollständig. PA-Oberflächen zeigten nach 1000 MJ/m² ein vollständig freigelegtes Netzwerk an der Oberfläche. In PE-Proben war die CNT-Freilegung gering und sehr lokal, so dass PE die größte Beständigkeit unter den gewählten Bedingungen zeigte. Im Allgemeinen verzögert ein Zusatz an CNT die Degradation der Polymere, verglichen mit der reinen Matrix, was bei allen Polymermatrizes zu beobachten war. Nach Freilegung eines CNT-Netzwerkes scheint sich dieses im Alterungsverlauf weiter zu verdichten und die darunterliegende Polymerschicht durch Strahlungsabsorption zu schützen. Unterschiede zwischen den beiden CNT-Gehalten von 5 Gew.-% und 7,5 Gew.-% konnten nur über den sp^2-Anteil des C1s Peaks der XP-Spektren festgestellt werden. Dieser wird mit dem CNT-Freilegungsgrad an der Oberfläche assoziiert und liegt für 7,5% CNT-Komposite etwas höher. Es konnte kein Einfluss der CNT auf andere Degradationsmechanismen gefunden werden, da es in den FTIR-Spektren keine Anhaltspunkte auf andere Abbauprodukte gab.

Um den Zeitpunkt der Schadensinitiation für das schnell degradierende Polycarbonat genauer zu bestimmen, sind diese Polymerkomposite in kürzeren Messzeitpunkten erneut einer trockenen Xenon-Strahlung bis zu einem Wert von 300 MJ/m² bestrahlt worden. Es konnte belegt werden, dass der Zusatz von CNT zu einer höheren Oxidation, verglichen mit der reinen PC-Matrix, führt und CNT das Polymer erst nach der Netzwerkexposition auf der Oberfläche vor weiterer Degradation schützen. Durch den Vergleich mit Polycarbonatfolien mit nur 1 Gew.-% CNT zeigte sich eine klare Abhängigkeit des Oxidationsprozesses vom CNT-

Gehalt, was morphologisch zu unterschiedlichen Freilegungsgraden nach 300 MJ/m² führte. Je höher der CNT-Gehalt, desto schneller die CNT-Freilegung, denn desto weniger Polymer muss für eine Freilegung degradiert werden. Ein höheres Polymer/CNT-Verhältnis bedingt zudem einen höheren Carbonylindex durch eine stärkere Oxidation des Polymers. Wie in UV-A-Bestrahlungen bei gleichen Oberflächentemperaturen gezeigt wurde ist die kurzzeitig höhere Oxidation in CNT-PC-Oberflächen vor der CNT-Freilegung, verglichen mit der reinen Matrix, kein Effekt von höheren Oberflächentemperaturen in der integralen Xe-Bestrahlung. Der Einfluss höherer Oberflächentemperaturen in CNT konnte relativiert werden.

Neben der Schädigung der Oberfläche durch trockene Xenon-Strahlung wurden die drei Polymermatrizes in UV-Bewitterungsgeräten mit UV-A-Strahlung bei drei verschiedenen Bedingungen getestet. Es wurden – im Vergleich zur trockenen Xe-Bestrahlung - geringfügig andere Schadeinwirkungen an den Materialien gefunden. Die spektroskopischen Ergebnisse sind den der Xe-Bestrahlung ähnlich, auch hier führt ein CNT-Zusatz zu reduzierten Alterungserscheinungen, wobei Polycarbonat als nicht UV-Schutz-additiviertes Polymer am schnellsten degradiert.

Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Alterung ergaben für PA und PE-Komposite wie erwartet einen verlangsamten Abbau bei geringeren Temperaturen von -10°C und die stärkste Schädigung bei +50°C jeweils unter UV-Bestrahlung. Ein Temperatur-unterschied von 60 K (+50°C bis -10°C) bewirkt in PC-Kompositen keine signifikanten Unterschiede im Spektrum. In PC wurde bei tiefen Temperaturen eine weitere Schwingungs-bande gebildet, welches auf einen anderen Degradationsprozess hinweist. Bei dieser Temperatur können Folgereaktionen an Degradationsprodukten gehemmt sein, diese erscheinen als neue Bande im Spektrum. Im Allgemeinen verläuft die Alterung der Komposite in der UV-A-Bestrahlung schneller als bei integraler Xe-Bestrahlung, was auf die anders verteilte spektrale Bestrahlungsintensität zurückzuführen ist.

Um den Einfluss von CNT auf die Polymer-charakteristischen, spektralen Sensitivitäten zu untersuchen, wurden einige Proben mittels monochromatischer Xenonlampenstrahlung (260 nm–400 nm) und durch festgelegte Kerbfilter im Bereich von 270-400 nm gealtert. In allen Materialien wurden die stärksten Schadeinwirkungen in Bereichen ausgemacht, welche mit kurzwelliger UV-Strahlung gealtert wurden.

Die Ergebnisse der gittermonochromatographischen Beanspruchung und der Kerbfilter-Beanspruchung ergaben für PC+0% und PC+5%-Proben abweichende Carbonylindizes. Strahlung über 310 nm führt zu höheren Oxidationen, braucht aber eine längere Bestrahlungszeit, bis die Autokatalyse einsetzt. Durch die Strahlungsabschirmung der CNT gelangt überwiegend kurzwellige UV-Strahlung zum Polymer und der Abbau der Matrix wird durch die Photo-Fries-Umlagerung bestimmt. Die Gelbfärbung erfolgte unter beiden Alterungsmethoden im Bereich von 290 nm-340 nm und trat unabhängig zur Höhe der Carbonyl-Indizes auf.

CNT-Freilegung und Oxidation

Es wurde eine Freilegung von CNT bedingt durch den Matrixabbau bei allen Matrizes festgestellt. Die Freilegungsrate ist dabei sehr unterschiedlich und eng mit den gewählten Versuchsbedingungen und Polymereigenschaften verknüpft. UV-unstabilisiertes Polycarbonat wurde am schnellsten abgebaut. Hier ist eine CNT-Exposition an der Materialoberfläche bereits nach kurzer Bestrahlung (200 MJ/m² UV) zu finden. Die exponierten CNT lagen in Faserbündeln miteinander verschlungen in nestartiger Struktur an der Oberfläche vor. Bei höheren Bestrahlungswerten sind die CNT-Netzwerke vollständig von Polymer befreit und wurden nur noch durch die Vernetzung mit tieferliegenden noch eingebetteten Fasern im Verbund gehalten. Dieser Grad der Freilegung wurde makroskopisch durch eine veränderte Rauheit und einem geringeren Glanz sichtbar. Bei hohen Bestrahlungswerten (1000–2000 MJ/m²) wurden CNT-spezifische Banden in den IR-Spektren von PA, PC und PE erkennbar. Mittels XPS ließ sich die CNT-Freilegung auf der Oberfläche korrelierend zu den REM Bildern überprüfen.

Die Untersuchungen auf CNT-Oxidation nach ihrer Exposition an der Oberfläche konnte nur in PC Proben stattfinden. PA-Komposite lieferten keine aussagekräftigen Ergebnisse, die CNT-Freilegung in PE war noch nicht vollständig. Mittels XP-Spektroskopie konnte ein geringer werdender graphitischer Anteil (sp^2) und eine kontinuierliche Erhöhung von Carbonyl - und Carboxylgruppen auf den freigelegten CNT festgestellt werden. Durch ramanspektroskopische Untersuchungen wurden veränderte D/G-Verhältnisse ermittelt, welche ebenfalls eine Abnahme der sp^2-Struktur bewiesen. Es kann geschlussfolgert werden, dass es in Polycarbonat zu einer vollständigen CNT-Freilegung und einer geringen photo-induzierten Oxidation an den CNT kommt. Das CNT-Netzwerk ist nicht mehr im Polymer eingebunden und

unterliegt einer hohen Kreidung. Freiwerdendes CNT-haltiges Material konnte während der Bestrahlung nicht nachgewiesen werden. Jedoch ist eine Emission in die Umgebung durch Abrasion (normaler Gebrauch, Reiben und Schleifen) möglich. Radiometrische Bestimmungen von freigesetzten CNT aus PC-Kompositen nach unter-schiedlichen Umwelt-relevanten Behandlungen an der RWTH Aachen zeigten einen 80-fach höheren CNT-Gehalt, wenn diese zuvor mit Xe-Bestrahlung bis 1000 MJ/m² vorgealtert wurden, verglichen mit einer ungealterten Kontrollprobe[154].

CNT-Emissionsmodell

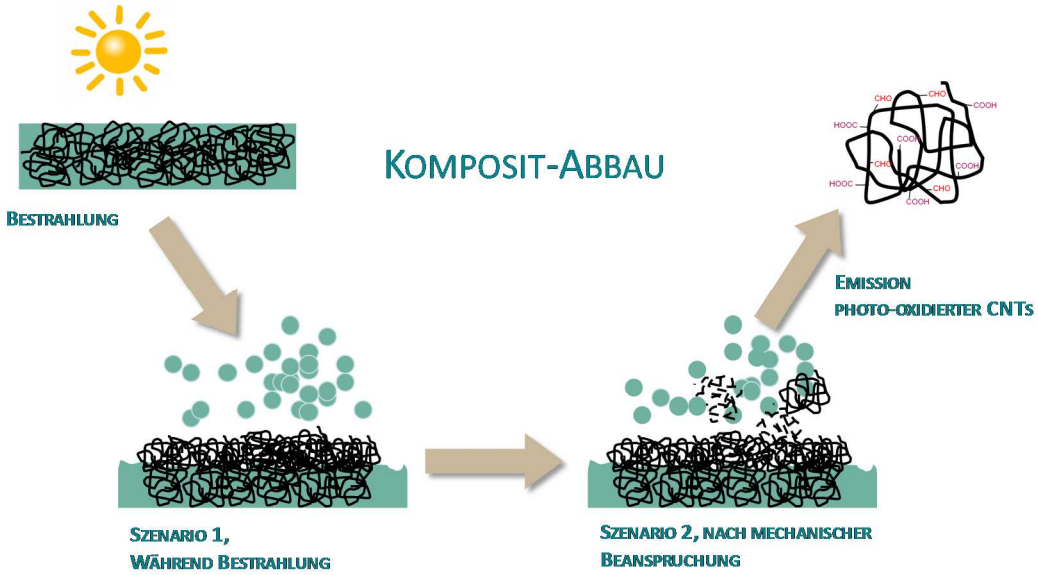


Abbildung 76: Schematische Darstellung des Polymerabbaus im Komposit mit Verbleib von CNT als Netzwerk auf der Oberfläche, welche durch mechanische Beanspruchung in vereinzelter, agglomerierter oder matrixbeschichteter Form in die Umwelt gelangen können. Das freigesetzte CNT-Material kann zudem oxidiert vorliegen und dadurch eine gesteigerte Bioverfügbarkeit besitzen.

Eine Freilegung der CNT an der Kompositoberfläche nach vollständiger Degradation der umgebenden Polymermatrix konnte unter den gewählten Bedingungen für PA- und PC-Komposite festgestellt werden. REM-Aufnahmen zeigten die Bildung eines verschlungenen Netzwerks aus CNT-Faserbündeln[6,18,154]. Während der Bestrahlung verbleiben die CNT miteinander verschlungen im Netzwerk auf der Komposit-Oberfläche (1). Mit einer mit einer Freisetzung von CNT in die Umwelt muss durch die hohe Kreidung der Oberfläche der gealterten CNT-PC-Komposite im Fall von Abrasion, Beregnung oder Bewuchs zweifellos gerechnet werden (2). Nachweise für die Freisetzung von CNT aus photo-chemisch vorgealterten Kompositen konnten durch radiometrische Messungen erbracht werden. Durch den Nachweis von Oxidation und veränderten chemischen Bindungsverhältnissen im CNT-Netz-

werk ist die Freisetzung von photo-oxidierten CNT und CNT-Fragmenten möglich. Durch geringfügige Photo-Oxidation an den exponierten CNT ist zwar eine erhöhte Hydrophilie gegeben, die Gefahr einer dadurch begünstigten Bioverfügbarkeit für Lebewesen wird auf Grund der CNT-Agglomeration und der sehr geringen Anzahl an funktionellen Gruppen an der Oberflächen als gering angesehen. Dies alles aber nur unter der Voraussetzung, dass die Oberfläche nicht weiter mechanisch zerrüttet wird. Stäube aus dieser Zerrüttung sind wegen der erhöhten Hydrophilie und der fehlenden partiellen Polymerbedeckung sicher gefährlicher als der Abrieb, der aus spanabhebender Verformung intakter, ungealterter Polymermatrix erfolgt.

Die Freisetzungswahrscheinlichkeit steigt zudem mit dem CNT-Gehalt. Die Degradations-geschwindigkeiten variieren je nach Bestrahlungsbedingungen mit der Polymermatrix und den zugesetzten Additiven. Eine einheitliche Risikobewertung benötigt noch weiterführende Erforschung der emittierten CNT-Geometrien und darüber eine Weiterenwicklung von Methoden zur CNT-Quantifizeirung und Sammlung, um eine gezielte Gefahrenklassifierung und Definition zu erreichen.

AUSBLICK

Um umfassende Risikobewertungen durchzuführen, sind noch weitere Forschungsarbeiten zur Nachweisbarkeit von freigesetzten CNT-Nanomaterialien nötig. Da die Risikoabschätzung neben der Emission von potentiell gefährlichen Substanzen auch von der Exposition abhängt, sind Messtechniken zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von nanoskaligem Material unerlässlich. Besonders CNT-Stäube gelten als gefährlich. Die Entwicklung des Thermalpräzipitators durch BAuA und IUTA (Forschungs-und Entwicklungsprogramm 2014-2017 der BAuA, Projekt F 2304) zum Sammeln luftgetragener Nanomaterialien über einen thermischen Abscheidungsmechanismus könnte zur Konzentrationsmessung am Arbeitsplatz (VDI-Richtlinie: 2266 Blatt 1 Messung der Staubkonzentration am Arbeitsplatz; Messung der Teilchenzahl; Messen mit dem Thermalpräzipitator) besonders für die CNT-verarbeitenden Industrie von großem Interesse sein. Das Sammeln von CNT auf Filtern und die Auswertung mittels REM birgt die Schwierigkeiten der Faserunterscheidung und Bedarf der Entwicklung spezieller Auswertesoftware, um diese Methode zu automatisieren und für den normalen Gebrauch handhabbar zu machen. Des Weiteren ist eine einheitliche Klassifizierung von CNT, hinsichtlich ihrer Steifigkeit und Agglomeration, verbunden mit der Abschätzung der Schäden auf Organismen, noch ausstehend.

6 LITERATURVERZEICHNIS

1 Rhiem, S. *End of life cycle assessment for carbon nanotube (CNT) containing composites: Release of CNT and ecotoxicological consequences*, RWTH Aachen, (2014).

2 (DGUV), D. G. U. e. V. *Faserstäube*, <http://www.dguv.de/staub-info/Was-ist-Staub/Fasern/index.jsp> (

3 Muller, J., Huaux, F. & Lison, D. Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be? *Carbon* **44**, 1048-1056, doi:10.1016/j.carbon.2005.10.019 (2006).

4 Murr, L. E. *et al.* Cytotoxicity assessment of some carbon nanotubes and related carbon nanoparticle aggregates and the implications for anthropogenic carbon nanotube aggregates in the environment. *International journal of environmental research and public health* **2**, 31-42, doi:http://dx.doi.org/10.3390/ijerph2005010031 (2005).

5 Poland, C. A. *et al.* Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 423-428, doi:http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.111 (2008).

6 Petersen, E. J. *et al.* Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Environmental science & technology* **45**, 9837-9856, doi:http://dx.doi.org/10.1021/es201579y (2011).

7 Donaldson, K. *et al.* Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *Toxicol. Sci.* **92**, 5-22, doi:http://dx.doi.org/10.1093/toxsci/kfj130 (2006).

8 Petersen, E. J. & Henry, T. B. Methodological considerations for testing the ecotoxicity of carbon nanotubes and fullerenes: Review. *Environ. Toxicol. Chem.* **31**, 60-72, doi:http://dx.doi.org/10.1002/etc.710 (2012).

9 Rydman, E. *et al.* Evaluation of the health effects of carbon nanotubes. (Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki, 2013).

10 Meili, C. Drohen neue Asbest-Risiken durch Nanotechnologie? **Heft 4**, 252-254 (2010). <http://innovationsgesellschaft.ch/wp-content/uploads/2013/08/VW2010-04_S252.pdf>.

11 Köhler, A. R., Som, C., Helland, A. & Gottschalk, F. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *J. Clean Prod.* **16**, 927-937, doi:10.1016/j.jciepro.2007.04.007 (2008).

12 Gottschalk, F., Sun, T. & Nowack, B. Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution* **181**, 287-300, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.003 (2013).

13 Nowack, B. & Bucheli, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* **150**, 5-22, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006 (2007).

14 Nowack, B. *et al.* Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ. Int.* **59**, 1-11, doi:10.1016/j.envint.2013.04.003 (2013).

15 Nowack, B. *et al.* Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* **31**, 50-59, doi:10.1002/etc.726 (2012).
16 Wohlleben, W. & Brill, S. On the Lifecycle of Nanocomposites doi:http://dx.doi.org/10.1002/smll.201002054 (2011).
17 Morlat-Therias, S. *et al.* Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **92**, 1873-1882, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.021 (2007).
18 Nguyen, T. *et al.* Fate of nanoparticles during life cycle of polymer nanocomposites. *Journal of Physics: Conference Series* **304**, 012060, doi:http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012060 (2011).
19 Nguyen, T. *et al. Network Aggregation of CNTs at the Surface of Epoxy/MWCNT Composite Exposed to UV Radiation*. (Crc Press-Taylor & Francis Group, 2009).
20 Kingston, C. *et al.* Release characteristics of selected carbon nanotube polymer composites. *Carbon* **68**, 33-57, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.042 (2014).
21 Petersen, E. J. *et al.* Methods to assess the impact of UV irradiation on the surface chemistry and structure of multiwall carbon nanotube epoxy nanocomposites. *Carbon* **69**, 194-205, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.016 (2014).
22 Jackson, P. *et al.* Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. *Chemistry Central Journal* **7**, doi:http://dx.doi.org/10.1186/1752-153x-7-154 (2013).
23 Vohrer, U., Zschoerper, N. P., Koehne, Y., Langowski, S. & Oehr, C. Plasma Modification of Carbon Nanotubes and Bucky Papers. *Plasma Process. Polym.* **4**, S871-S877, doi:http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200732102 (2007).
24 Mizuno, K. *et al.* A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106**, 6044-6047, doi:http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0900155106 (2009).
25 Zhang, J. *et al.* Nanocarbon as robust catalyst: Mechanistic insight into carbon-mediated catalysis. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **46**, 7319-7323, doi:10.1002/anie.200702466 (2007).
26 Zhang, J. *et al.* Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane. *Science* **322**, 73-77, doi:10.1126/science.1161916 (2008).
27 Zeynalov, E. B. & Aliyeva, A. Z. Factors Affecting the Intrinsic Anti-Oxidative Activity of Carbon-Nanofibers – Metallic Impurities. doi:http://dx.doi.org/10.3139/120.110018.
28 Zeynalov, E. B. & Friedrich, J. F. Antioxidative Activity of Carbon Nanotube and Nanofiber.
29 Scott, G. e. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Vol. II (Elsevier, 1993).
30 Trauzettel, B. in *Physik Journal* Vol. 6 (Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2007).
31 Kroto, H. W., Heath, J. R., Obrien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C-60 - BUCKMINSTERFULLERENE. *Nature* **318**, 162-163, doi:10.1038/318162a0 (1985).
32 Kroto, H. W. Vol. 36 (ed Current Contents) 8-9 (Eugene Garfield, Citation Classic Commentaries, 1993).
33 Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-669, doi:http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896 (2004).
34 Iijima, S. HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON. *Nature* **354**, 56-58, doi:http://dx.doi.org/10.1038/354056a0 (1991).

35 Murr, L. E. *et al.* Carbon nanotubes and other fullerene-related nanocrystals in the environment: A TEM study. *Jom* **56**, 28-31, doi:http://dx.doi.org/10.1007/s11837-004-0106-6 (2004).
36 Greßler, S., Fries, R. & Simko, M. Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil I:Grundlagen, Herstellung, Anwendung. (2011).
37 Yazdani N. & V., M. Carbon Nano-Tube and Nano-Fiber in Cement Mortar: Effect of Dosage Rate and Water-Cement Ratio. *International Journal of Material Science* **4(2)**, 45-52, doi:http://dx.doi.org/10.14355/ijmsci.0402.01 (2014).
38 Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Charlier, J. C. & Hernandez, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **362**, 2065-2098, doi:http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1430 (2004).
39 Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Jorio, A. Unusual properties and structure of carbonnanotubes. *Ann. Rev. Mater. Res.* **34**, 247-278, doi:http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607 (2004).
40 Dillon, A. C. Carbon Nanotubes for Photoconversion and Electrical Energy Storage. (2009).
41 Niyogi, S. *et al.* Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts Chem. Res.* **35**, 1105-1113, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ar010155r (2002).
42 Dresselhaus, M. S. Future directions in carbon science. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 1-34, doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.1 (1997).
43 Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **39**, 507-514, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X (2001).
44 Kim, S. H., Mulholland, G. W. & Zachariah, M. R. Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization. *Carbon* **47**, 1297-1302, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.011 (2009).
45 Nanocyl. <http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes> (
46 Krüger, A. *Neue Kohlenstoffmaterialien - Eine Einführung*. Vol. 1. Auflage (2007).
47 Banerjee, S., Hemraj-Benny, T. & Wong, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **17**, 17-29, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adma.200401340 (2005).
48 Chen, Z. F., Thiel, W. & Hirsch, A. Reactivity of the convex and concave surfaces of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) towards addition reactions: Dependence on the carbon-atom pyramidalization. *ChemPhysChem* **4**, 93-+, doi:http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200390015 (2003).
49 Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. & Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 357-401, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003 (2010).
50 Hanelt, S., Friedrich, J. F., Orts-Gil, G. & Meyer-Plath, A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **50**, 1373-1385, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.009 (2012).
51 Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A. & Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. doi:http://dx.doi.org/10.1021/cr050569o (2005).
52 Naeimi, H., Mohajeri, A., Moradi, L. & Rashidi, A. M. Efficient and facile one pot carboxylation of multiwalled carbon nanotubes by using oxidation with ozone under mild conditions. *Applied Surface Science* **256**, 631-635, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.094 (2009).

53 Gao, G. & Vecitis, C. D. Electrochemical Carbon Nanotube Filter Oxidative Performance as a Function of Surface Chemistry. *Environmental science & technology* **45**, 9726-9734, doi:http://dx.doi.org/10.1021/es202271z (2011).

54 Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M. & Akasaka, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* **43**, 3124-3131, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.019 (2005).

55 Datsyuk, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **46**, 833-840, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012 (2008).

56 Chen, Q. D., Dai, L. M., Gao, M., Huang, S. M. & Mau, A. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification. *J. Phys. Chem. B* **105**, 618-622, doi:http://dx.doi.org/10.1021/jp003385g (2001).

57 Ago, H. *et al.* Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8116-8121, doi:http://dx.doi.org/10.1021/jp991659y (1999).

58 Xing, Y. C., Li, L., Chusuei, C. C. & Hull, R. V. Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Langmuir* **21**, 4185-4190, doi:http://dx.doi.org/10.1021/la047268e (2005).

59 Langa, F. & de la Cruz, P. Microwave irradiation: An important tool to functionalize fullerenes and carbon nanotubes. *Comb. Chem. High Throughput Screen* **10**, 766-782, doi:10.2174/138620707783018487 (2007).

60 Morgan, A. B. in *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites* (eds Kishore V. Pochiraju, Gyaneshwar P. Tandon, & Gregory A. Shoeppner) (Springer, 2012).

61 Jess, A., Kern, C., Schrogel, K., Jung, A. & Schutz, W. Manufacturing of carbon nanotubes and -fibres through gas phase separation. *Chem. Ing. Tech.* **78**, 94-100, doi:http://dx.doi.org/10.1002/cite.200500107 (2006).

62 Reynhout, X. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. 1-93 (2003).

63 Martin Möller *et al.* Nanomaterialien: Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit. 418 (2013). <http://www.vdf.ethz.ch/service/3559/3560_nanomaterialien_oa.pdf>.

64 Wu, S. C., Wen, G. D., Schlogl, R. & Su, D. S. Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1567-1571, doi:http://dx.doi.org/10.1039/c4cp04658g (2015).

65 Pötschke, P. *et al.* Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures. *Compos. Sci. Technol.* **74**, 78-84, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.010 (2013).

66 Krause, B., Bolcit, R. & Potschke, P. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing. *Carbon* **49**, 1243-1247, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.11.042 (2011).

67 Krause, B., Mende, M., Pötschke, P. & Petzold, G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon* **48**, 2746-2754, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002 (2010).

68 Pegel, S. *et al.* Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer* **49**, 974-984, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.12.024 (2008).

69 Kasaliwal, G. R., Pegel, S., Goldel, A., Potschke, P. & Heinrich, G. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer* **51**, 2708-2720, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.048 (2010).

70 Krause, B. *et al.* Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6 composites. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 151-160, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.09.018 (2010).

71 Novais, R. M. *et al.* Poly(lactic acid) composites with poly(lactic acid)-modified carbon nanotubes. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **51**, 3740-3750, doi:http://dx.doi.org/10.1002/pola.26778 (2013).

72 Rausch, J., Zhuang, R.-C. & Mäder, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41**, 1038-1046, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007 (2010).

73 Meyer-Plath, A. *et al.* Plasma-thermal purification and annealing of carbon nanotubes. *Carbon* **50**, 3934-3942, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.049 (2012).

74 Chen, X. H. *et al.* Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters* **57**, 734-738, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00863-7 (2002).

75 Ko, F.-H., Lee, C.-Y., Ko, C.-J. & Chu, T.-C. Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel. *Carbon* **43**, 727-733, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.042 (2005).

76 Pillai, S. K., Ray, S. S. & Moodley, M. Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 6187-6207, doi:10.1166/jnn.2008.345 (2008).

77 Pötschke, P. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. *Carbon* **42**, 965-969, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.001 (2004).

78 Pötschke, P., Abdel-Goad, M., Alig, I., Dudkin, S. & Lellinger, D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* **45**, 8863-8870, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.040 (2004).

79 Pötschke, P., Bhattacharyya, A. R. & Janke, A. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *European Polymer Journal* **40**, 137-148, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.08.008 (2004).

80 Kim, J. *et al.* Nonisothermal Crystallization Behaviors of Nanocomposites Prepared byIn SituPolymerization of High-Density Polyethylene on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **43**, 10545-10553, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma102036h (2010).

81 Fakirov, S., Rahman, M. Z., Potschke, P. & Bhattacharyya, D. Single Polymer Composites of Poly(Butylene Terephthalate) Microfibrils Loaded with Carbon Nanotubes Exhibiting Electrical Conductivity and Improved Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 799-806, doi:http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300322 (2014).

82 Tasis, D. in *RSC Nanoscience & Nanotechnology No.27* (ed P. O'Brien, Kroto, H., Nuzzo, R.) 280 (RSC Publishing, Cambridge, 2013).

83 Lechner, M. D., Gehrke, K. & Nordmeier, E. *Makromolekulare Chemie : ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 5. Aufl. edn, (Springer Spektrum, 2014).

84 Riedel, E. & Janiak, C. *Anorganische Chemie*. 6 edn, (de Gruyter, 2007).

85 Zhang, D. D. *et al.* Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO(2) under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* **163**, 843-847, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.036 (2009).

86 Gijsman, P., Meijers, G. & Vitarelli, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability* **65**, 433-441, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(99)00033-6 (1999).

87 Hawkins, L. W. *Polymer Degradation and Stabilization*. (Springer Verlag 1984).

88 Wypych, G. *Handbook of Material Weathering, 3rd Edition*. (ChemTec Publishing, 2003).

89 Mouffok, S. & Kaci, M. Artificial weathering effect on the structure and properties of polypropylene/polyamide-6 blends compatibilized with PP-g-MA. *Journal of Applied Polymer Science* **132**, 41722-41722, doi:http://dx.doi.org/10.1002/app.41722 (2015).

90 Carroccio, S., Puglisi, C. & Montaudo, G. New vistas in the photo-oxidation of nylon 6. *Macromolecules* **36**, 7499-7507, doi:10.1021/ma0344137 (2003).

91 Hu, X. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability* **62**, 599-601, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00046-9 (1998).

92 Grigoriadou, I. *et al.* Effect of different nanoparticles on HDPE UV stability. *Polymer Degradation and Stability* **96**, 151-163, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.001 (2011).

93 Scott, G. Comment: Oxygen charge-transfer complexes as peroxidation initiators in polymers. *Polymer Degradation and Stability* **60**, 215-216, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00080-3 (1998).

94 Gijsman, P. Reply to "Comment on Oxygen Charge-transfer complexes as peroxidation initiators in polymers". *Polymer Degradation and Stability* **60**, 217-219, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00079-7 (1998).

95 Gijsman, P. & Sampers, J. Oxygen uptake measurements to identify the cause of unexpected differences between accelerated and outdoor weathering. *Angew. Makromol. Chem.* **262**, 77-82 (1998).

96 Factor, A. SEARCH FOR THE SOURCES OF COLOR IN THERMALLY AGED, WEATHERED AND GAMMA-RAY IRRADIATED BISPHENOL-A POLYCARBONATE. *Angew. Makromol. Chem.* **232**, 27-43, doi:http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1995.052320103 (1995).

97 Factor, A., Ligon, W. V. & May, R. J. THE ROLE OF OXYGEN IN THE PHOTOAGING OF BISPHENOL A POLYCARBONATE .2. GC GC HIGH-RESOLUTION MS ANALYSIS OF FLORIDA-WEATHERED POLYCARBONATE. *Macromolecules* **20**, 2461-2468, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma00176a023 (1987).

98 Rivaton, A. RECENT ADVANCES IN BISPHENOL-A POLYCARBONATE PHOTODEGRADATION. *Polymer Degradation and Stability* **49**, 163-179, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(95)00069-x (1995).

99 Rivaton, A., Mailhot, B., Soulestin, J., Varghese, H. & Gardette, J. L. Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing. *European Polymer Journal* **38**, 1349-1363, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0014-3057(01)00307-x (2002).

100 Rivaton, A., Sallet, D. & Lemaire, J. The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered. *Polymer Photochemistry* **3**, 463-481, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0144-2880(83)90102-1 (1983).

101 Diepens, M. & Gijsman, P. Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **96**, 649-652, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.009 (2011).

102 Diepens, M. & Gijsman, P. Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 34-38, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.003 (2009).

103 Diepens, M. & Gijsman, P. Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes. *Polymer Degradation and Stability* **93**, 1383-1388, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.028 (2008).

104 Diepens, M. & Gijsman, P. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **92**, 397-406, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.003 (2007).

105 Lemaire, J., Gardette, J. L., Rivaton, A. & Roger, A. DUAL PHOTO-CHEMISTRIES IN ALIPHATIC POLYAMIDES, BISPHENOL-A POLYCARBONATE AND AROMATIC POLYURETHANES - A SHORT REVIEW. *Polymer Degradation and Stability* **15**, 1-13, doi:10.1016/0141-3910(86)90002-9 (1986).

106 Rivaton, A., Mailhot, B., Soulestin, J., Varghese, H. & Gardette, J. L. Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **75**, 17-33, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(01)00201-4 (2002).

107 Sampers, J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. *Polymer Degradation and Stability* **76**, 455-465, doi:10.1016/s0141-3910(02)00049-6 (2002).

108 Hodgson, J. L. & Coote, M. L. Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation? *Macromolecules* **43**, 4573-4583, doi:10.1021/ma100453d (2010).

109 Davis, A. S., D. *Weathering of polymers*. (Applied Science Publishers LTD, 1983).

110 Rivaton, A. THE BISPHENOL - A POLYCARBONATE DUAL PHOTOCHEMISTRY. *Angew. Makromol. Chem.* **216**, 147-153, doi:10.1002/apmc.1994.052160110 (1994).

111 DIN, N. K. F. i. Vol. DIN EN ISO 4892-3 (ed Deutsches Institut für Normumg e.V.) 19 (Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006).

112 Trubiroha, P. in *International conference on the advances in stabilization and controlled degradation of polymers.* 236-241 (Technomic Publishing, 1985).

113 Trubiroha, P., Geburtig,A., Wachtendorf,V. in *Proceedings 3rd International symposium of service life prediction.* (ed R.A. Dickie J.M. Ryntz, J.W. Martin) 241-258 (Federation of Societies for Coatings Technology).

114 Bayer(R)MaterialScience. *Baytubes C 150 P, Agglomerate of Multi-Walled Carbon Nanotubes*, <http://ahttp://aussteller.fleet-events.de/media/578,Product_Data_Sheet_20060818.pdf> (2006).

115 Jansson, C. *et al.* INTERCOMPARISON OF ALGORITHMS FOR BACKGROUND CORRECTION IN XPS. *Surf. Interface Anal.* **23**, 484-494, doi:http://dx.doi.org/10.1002/sia.740230708 (1995).

116 Tougaard, S. & Sigmund, P. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. *Physical Review B* **25**, 4452-4466 (1982).

117 Beamson, G., Briggs, D. *High Resolution XPS for Organic Polymers*. (John Wiley& Sons, 1992).

118 Briggs, D. & Beamson, G. XPS STUDIES OF THE OXYGEN-1S AND OXYGEN-2S LEVELS IN A WIDE-RANGE OF FUNCTIONAL POLYMERS. *Anal. Chem.* **65**, 1517-1523, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ac00059a006 (1993).

119 Jaleh, B. & Shahbazi, N. Surface properties of UV irradiated PC–TiO2 nanocomposite film. *Applied Surface Science* **313**, 251-258, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.197 (2014).

120 Doniach, S. Many-electron theory of nondirect transitions in the optical and photoemission spectra of metals. *Physical Review B-Solid State* **2**, 3898-3905, doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3898 (1970).

121 Hocke, H. InnoCNT-CarboDis Newsletter Q2 2011 (Bayer MaterialScience AG, InnoCNT, 2011).

122 Jia, Z. & Zhengyuan Wang, C. X. Study on poly methyl methacrylate carbon nanotube composites. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00263-4 (1999).

123 Liu, L., Qin, Y., Guo, Z.-X. & Zhu, D. Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **41**, 331-335, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00286-5 (2003).

124 Chaudhary, K. T., Rizvi, Z. H., Bhatti, K. A., Ali, J. & Yupapin, P. P. Multiwalled Carbon Nanotube Synthesis Using Arc Discharge with Hydrocarbon as Feedstock. *J. Nanomater.*, doi:http://dx.doi.org/10.1155/2013/105145 (2013).

125 Karstens, T. & Rossbach, V. THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAMIDE 6 AND POLYAMIDE 6,6 - STRUCTURE OF UV-VIS-ACTIVE CHROMOPHORES. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **191**, 757-771, doi:http://dx.doi.org/10.1002/macp.1990.021910404 (1990).

126 Li, R. & Hu, X. Study on discoloration mechanism of polyamide 6 during thermo-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* **62**, 523-528, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00037-8 (1998).

127 Dong, W. F. & Gijsman, P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability* **95**, 1054-1062, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.030 (2010).

128 Davis, R. D., Gilman, J. W. & VanderHart, D. L. Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer Degradation and Stability* **79**, 111-121, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00263-x (2003).

129 Richaud, E. *et al.* Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability* **98**, 1929-1939, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.012 (2013).

130 Heimrich, M., Nickl, H., Bonsch, M. & Simat, T. J. Migration of Cyclic Monomer and Oligomers from Polyamide 6 and 66 Food Contact Materials into Food and Food Simulants: Direct Food Contact. *Packag. Technol. Sci.* **28**, 123-139, doi:http://dx.doi.org/10.1002/pts.2094 (2015).

131 Levchik, S. V., Weil, E. D. & Lewin, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International* **48**, 532-557, doi:http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199907)48:7<532::aid-pi214>3.0.co;2-r (1999).

132 Ribeiro, B., Nohara, L. B., Oishi, S. S., Costa, M. L. & Botelho, E. C. Nonoxidative thermal degradation kinetic of polyamide 6,6 reinforced with carbon nanotubes. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **26**, 1317-1331, doi:10.1177/0892705712439566 (2013).

133 Enßlen, M., Schulze, G. & Michler, G. H. in *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen* (eds Wolfgang Grellmann & Sabine (Hrsg.) Seidler) (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998).

134 Hoekstra, H. D., Spoormaker, J. L., Breen, J., Audouin, L. & Verdu, J. UV-EXPOSURE OF STABILIZED AND NONSTABILIZED HDPE FILMS - PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION. *Polymer Degradation and Stability* **49**, 251-262, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(95)87007-5 (1995).

135 Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M. & Akcelrud, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* **79**, 385-397, doi:http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00338-5 (2003).

136 Lacoste, J. & Carlsson, D. J. GAMMA-INITIATED, PHOTO-INITIATED, AND THERMALLY-INITIATED OXIDATION OF LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE - A QUANTITATIVE COMPARISON OF OXIDATION-PRODUCTS. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **30**, 493-500, doi:http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080300316 (1992).

137 Nagai, N., Okumura, H., Imai, T. & Nishiyama, I. Depth profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **81**, 491-496, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00135-6 (2003).

138 Ging, J. *et al.* Development of a conceptual framework for evaluation of nanomaterials release from nanocomposites: Environmental and toxicological implications. *Sci. Total Environ.* **473**, 9-19, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.135 (2014).

139 Mehr, M. Y. *et al.* Photodegradation of bisphenol A polycarbonate under blue light radiation and its effect on optical properties. *Opt. Mater.* **35**, 504-508, doi:10.1016/j.optmat.2012.10.001 (2013).

140 Tjandraatmadja, G. F., Burn, L. S. & Jollands, M. C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation—the role of humidity in photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **78**, 435-448, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00179-9 (2002).

141 Feng, J., Hao, J., Du, J. & Yang, R. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability* **97**, 605-614, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011 (2012).

142 Jang, B. N. & Wilkie, C. A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* **86**, 419-430, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009 (2004).

143 Celina, M., Clough, R. L. & Jones, G. D. Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 1036-1044, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.022 (2006).

144 Peng, K., Liu, L. Q., Li, H. C., Meyer, H. & Zhang, Z. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture. *Carbon* **49**, 70-76, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.043 (2011).

145 Grujicic, M., Cao, G., Rao, A. M., Tritt, T. M. & Nayak, S. UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes. *Applied Surface Science* **214**, 289-303, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00361-1 (2003).

146 Okpalugo, T. I. T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J. & Brown, N. M. D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and

SWCNTs. *Carbon* **43**, 153-161, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033 (2005).

147 NORMUNG, E. K. F. Vol. EN ISO 11341 (ed EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG) (EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG, Brüssel, 2004).

148 Papagelis, K. in *Carbon Nanotube-Polymer Composites* (ed D. Tasis) Ch. 9, 253-269 (RSC Publishing, 2013).

149 Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jorio, A. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.* **60**, 413-550, doi:http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2011.582251 (2011).

150 Gspann, T. S. *Ein neues Konzept für die Anwendung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren für die pH-Sensorik*, KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationalesForschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft, (2011).

151 Gomez, L. M. *et al.* Scalable Light-Induced Metal to Semiconductor Conversion of Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **9**, 3592-3598, doi:10.1021/nl901802m (2009).

152 Rhiem, S. *et al.* Interactions of multiwalled carbon nanotubes with algal cells: Quantification of association, visualization of uptake, and measurement of alterations in the composition of cells. *Environmental Pollution* **196**, 431-439, doi:10.1016/j.envpol.2014.11.011 (2015).

153 Maes, H. M. *et al.* Accumulation and Distribution of Multiwalled Carbon Nanotubes in Zebrafish (Danio rerio). *Environmental science & technology* **48**, 12256-12264, doi:10.1021/es503006v (2014).

154 Rhiem, S. *et al.* Release of 14C-labelled carbon nanotubes from polycarbonate composites. *Environmental Pollution* **215**, 356-365, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.098 (2016).

155 Wohlleben, W. *et al.* Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use. *Nanoscale* **5**, 369-380, doi:http://dx.doi.org/10.1039/c2nr32711b (2013).

7 DANKSAGUNG

Nunmehr möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich in den letzten Jahren auf meinem Weg zu Promotion begleitet haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Manfred Wagner danke ich für die Übernahme der universitären Betreuung meiner Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinen beiden Chefs, Herrn Prof. Jörg Friedrich und Herrn Prof. Heinz Sturm, für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in ihren Arbeitskreisen anzufertigen. Ich habe immer die nötige Unterstützung erfahren und konnte von ihren Erfahrungen und vielen Ideen profitiert. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Sturm für die Übernahme des zweiten Gutachters, für die Folgebetreuung meiner Doktorarbeit sowie für diverse experimentelle Hilfestellung in Sachen Raman-Spektroskopie, AFM und REM.

Herrn Dr. Volker Wachtendorf möchte ich herzlich für die Einführung in die Bewitterungsthematik, für die fachlichen Auseinandersetzungen, Hilfestellungen und Anregungen und nicht zuletzt für die Übernahme des 3. Gutachters danken.

Einen weiteren besonderen Dank an Herrn Dr. Asmus Meyer-Plath, der mich als Projekt-verantwortlicher im CarboLifeCycle-Projekt, wissenschaftlich betreut und steht protegiert hat. Seine konstruktiven Anregungen und die intensive Auseinandersetzung mit meiner Arbeit, seine Erfahrung und sein großes Wissen im Forschungsgebiet haben mich stehts motiviert und maßgeblich zum Fortschritt und Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Frau Dr. Ulrike Braun möchte ich für die große Unterstützung im Allgemeinen und bei IR-Fragen und TGA-Messungen im Speziellen bedanken.

Besonderer Dank gebührt meinen lieben aktuellen und früheren Kollegen aus den Fachgruppen 6.6, 5.3 und der ehemaligen 6.5 für die konstruktive Unterstützung und kollegiale Zusammenarbeit.

Vielen Dank, Gundula und Korinna, für die unzähligen XPS-Messungen, fachlichen Auseinandersetzungen und die für die schönen Mittagspausen, in denen ihr mit mir nach Lösungen gesucht, Aufbauarbeit geleistet sowie kreative Anreize gegeben habt. Christiane,

vielen Dank für deine große Hilfsbereitschaft in sämtlichen Belangen und für die REM-Einführung sowie Messungen.

Ein großes Dankeschön an meine Kollegen Frank Milczewski, Kamila Bajer, Erik Dümichen, Tina Garchow und Thomas Rybak für die unkomplizierte und unterhaltsame Zusammenarbeit.

Bei Sigrid Benemann möchte ich für die vielen REM-Aufnahmen meiner Proben bedanken.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen meinen Projektpartner im Verbundprojekt CarboLifeCycle, vor allem aber Herrn Dr. Stefan Rhiem und Herrn Prof. Andreas Schäffer von der RWTH Aachen und den Kollegen von Bayer® BTS, für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung von Probenmaterialien und Wissen. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts (FKZ 03X0114).

Ein weiteres Dankeschön geht an Frau Dr. Krause und ihren Mitarbeitern vom IPF Dresden für die Herstellung der Polycarbonat-Folien.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Mein tiefempfundener Dank gilt meinen Eltern, welche mich stehts unterstützt haben. Vor allem aber meinem Freund für sein in mich gesetztes Vertrauen, seine positive Art, die Kunst mit mir Diskussionen führen zu können und seine überaus große Geduld.

8 VERÖFFENTLICHUNGEN

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits vorzeitig veröffentlicht.

Poster:

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Bestrahlungsinduzierte Oberflächenveränderungen CNT-gefüllter Polymerwerkstoffe", Inno.CNT Jahreskongress, Fellbach, 2013

A. Barthel, A. Meyer-Plath, V. Wachtendorf, H. Sturm

„Irradiation-induced surface changes of CNT-containing polymer-based nanocomposites", 14th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT13), Helsinki, 2013

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Bestrahlungsinduzierte Schadwirkung auf CNT-gefüllte Polycarbonatfolien", Inno.CNT Jahreskongress, Karlsruhe, 2014

A. Meyer-Plath, S. Hanelt, A. Barthel

"Ansätze zur quantitativen chemischen Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren", Fachtagung Nano-Additive, Berlin, 2012

S. Rhiem, A.-K. Barthel, H. M. Maes, A. Meyer–Plath, A. Schäffer

„Weathering of polycarbonate composites containing ^{14}C radio-labelled carbon nanotubes", SETAC World Conference, Berlin, 2012

S. Rhiem, A. Simon, A.-K. Barthel, H. M. Maes, A. Meyer-Plath, A. Schäffer

"Am Ende des Life Cycle Assessment von CNT: Freisetzung aus Produkten und Ökotoxizität?", Inno.CNT Jahreskongress, Fellbach, 2013

S. Rhiem, A. Simon, A.-K. Barthel, V. Wachtendorf, H. M. Maes, A. Schäffer

"Photooxidative Wirkung auf Komposite aus Polycarbonat und ^{14}C-markierten Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT), Inno.CNT Jahreskongress, Fellbach, 2014

Vorträge:

A. Barthel

„Einfluss von Kohlenstoff-Nanoröhren auf die Photostabilität von Polymerkompositen", Fachgruppenseminar, BAM, Berlin, 30.08.2012

A. Barthel

„Photo-induced aging of Carbon Nanotubes containing polymer composites", Doktorandenseminar, BAM, Berlin, 27.11.2012

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Irradiation-induced surface changes on CNT-filled polymeric materials", 6th European Weathering Symposium: Natural and artificial ageing of polymers, Bratislava, 2013

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Uncovering Carbon Nanotube Networks on Polycarbonate Nanocomposite Surfaces by Solar-spectral Irradiation: Relevance to Nanofibre Release", Carbon 2015 - Innovation with Carbon Materials, Dresden, 2015

V. Wachtendorf, A. Barthel, A. Meyer-Plath, H. Sturm

„Wirkung simulierter Sonnenstrahlung auf Kohlenstoffnanoröhren gefüllte Polymerkomposite", 43. Jahrestag der GUS 2014 - Umwelteinflüsse erfassen, simulieren, bewerten, Stutensee, 2014

V. Wachtendorf, A. Barthel, A. Meyer-Plath, A. Schwiegelshohn, W. Rauth, M. Voetz, S. Rhiem, A. Schäffer

"Untersuchungen zur witterungsbedingten Partikelfreisetzung aus CNT-Compositen", Inno.CNT Jahreskongress 2012, Innovationsallianz Carbon Nanotubes, Bayreuth, 2012

S.Rhiem, V. Wachtendorf*, A.-K. Barthel*, H. Sturm, A. Meyer-Plath, A. Schwiegelshohn, W. Rauth, M. Voetz, A. Schaeffer

"Untersuchungen zur witterungsbedingten Partikelfreisetzung aus CNT-Compositen", 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature, Frankfurt (Main), 2012

A. Meyer-Plath, A.-K. Barthel, S. Hanelt, V. Wachtendorf, S. Plitzko, *T. Kuhlbusch*, H.M. Maes, S. Rhiem, A. Schäffer, V. Bachmann, D. Broßell, N. Dziurowitz, E. Gierke, C. Thim, W. Rauth, A. Schwiegelshohn, M. Voetz, C. Asbach, H. Fissan, A. John, M. Renker, B. Stahlmecke, A. Todea, H. von Lochow, A. Simon

"Ergebnisse der Sicherheitsforschung zur Charakterisierung, Freisetzung, Mobilität und mögliche Effekten von CNT", Inno.CNT Jahreskongress, Fellbach, 2013

A.-K. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath, S. Plitzko, A. Schwiegelshohn, W. Rauth, M. Voetz, M. Renker, T. Kuhlbusch, B. Stahlmecke, A. Simon, S. Rhiem, *A. Schäffer*

"Materialeigenschaften, Freisetzung und Verhalten von CNT in der Umwelt", Inno.CNT Jahreskongress, Karlsruhe, 2014

Beitrag im Tagungsband:

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Wirkung simulierte Sonnenstrahlung auf Kohlenstoffnanoröhren gefüllte Polymerkomposite" in: Zieghahn, K.-F. (Hrsg.) 43. Jahrestagung der GUS 2014- Umwelteinflüsse erfassen, simulieren, bewerten, Stutensee-Blankenloch, Gesellschaft für Umweltsimulation e.V. (GUS), S.65-74, ISBN: 978-3-9816286-0-9

A. Barthel, V. Wachtendorf, H. Sturm, A. Meyer-Plath

„Irradiation-induced surface changes on CNT-filled polymeric materials" in: Reichert, T. (Hrsg.) 6th European weathering symposium: Natural and artificial ageing of polymers, 2013, Bratislava, Gesellschaft für Umweltsimulation e.V. (GUS), S. 295-308, ISBN: 978-3-9813136-8-0

Publikationen:

Rhiem S., *Barthel A.-K.*, Meyer-Plath A. , Henning, M.P., Wachtendorf V., Sturm H., Schäffer A., Maes H.M. *"Release of 14C-labelled carbon nanotubes from polycarbonate composites"*, Environmental Pollution,Vol. 215, 2016, 356–365,
DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.098

Dümichen, E., *Barthel, A.-K.*, Braun, U., Bannick, C.G., Brand, K., Jekel, M., Senz, R., *„Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples using a thermal decomposition method",* Water Research, Vol. 85, 2015, 451–457,

DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002

Barthel, A.-K., Dass, M., Dröge, M., Cramer, J.M., Baumann, D., Urban, M., Landfester, K., Mailänder, V., Lieberwirth, I., *"Imaging the intracellular degradation of biodegradable polymer nanoparticles"*, Beilstein Journal of Nanotechnology, 5, 2014, 1905-1917;

DOI: http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.5.201

9 ANHANG

VERARBEITUNGSANGABEN ZUR HERSTELLUNG DER POLYCARBONAT+1% CNT-FOLIEN AM IPF:

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Abt. Verarbeitungsprozesse, Bernd Kretzschmar; Dr. Beate Krause

Herstellung einer PC-CNT-Folie

1. Compoundierung

Die Compoundierung des benötigten Folienmaterials erfolgte in zwei Schritten über ein Masterbatch, da bei den genutzten, in früheren Arbeiten voroptimierten Verfahrensbedingungen die angestrebte geringe Menge von 1 M.-% CNT im Compound nicht direkt dosierbar war:

PC-MB 97 % PC Makrolon 2805 + 3 % Baytubes C150P

Comp 2 kg + 1 kg PC-MB

Zur Compoundierung beider Stufen wurde ein gleichlaufenden Doppelschneckenextruder ZE 25 (Berstorff), Länge 48 D mit im Folgenden angegebenen Parametern genutzt.

Temperaturprofil: 240°C - 280°C

Durchsatz 5 kg/h; Schneckendrehzahl 500 min^{-1}

Dosierung beider Komponenten beim Masterbatch getrennt in den Haupttrichter, bei der Compoundherstellung als Granulatmischung; PC bzw. Mischung vorgetrocknet für 4 Std. bei 120°C im Vakuum; Stranggranulierung nach Wasserbadkühlung; Herstellung von 1 kg Masterbatch und ca. 3 kg Compound

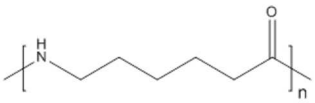
2. Folienextrusion

Das Compoundgranulat wurde mittels Einschneckenextruder „Viscosystem“ (DAVO Reifenhäuser), Schneckendurchmesser 30 mm, Länge 25 D mit Breitschlitzdüse b = 250 mm und Düsenspalt = 0,4 mm sowie Flachfolienanlage Chill-Roll 136/350 (Collin) zu einer Flachfolie mit 300 µm Dicke und ca. 220 mm Breite extrudiert. Eingestellt wurde ein Temperaturprogramm > 290°C 290°C 280°C 280°C … bis zur Düse < sowie eine Walzentemperatur der Flachfolienanlage von 20 °C.

XPS-Fit-Modelle fürdie verwendeten Polymere nach Beamson und Briggs

Tabelle 14: Peakfit-Modelle nach Beamson und Briggs für die drei untersuchten Polymere.

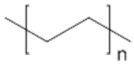
Polyamid 6



	C1s				O1s	N1s
	C-C	**C**-H	**C**-N	**C**=O	C=**O**	C-**N**
Bindungsenergie (eV)	285,0	285,3	286,0	288,0	531,4	399,8
Peakfläche (%)	50	17	17	16		

Zusätzliche Oxidationspeaks bei 288,5 eV, 290,3 eV und 293,6 eV mit jeweils ±0,3 eV Abweichung wurden während der Alterung in die C1s-Fits übernommen.

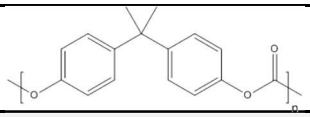
Polyethylen



	C1s (Vibrationsfeinstruktur)			
	C-C	**C**-O	**C**=O	O-**C**=O
Bindungsenergie (eV)	285,0	286,4	287,6	288,9
Peakfläche (%)	62	30	6	1

Da während der Verarbeitungsprozesse Kettenbrüche und Oxidationen an den aliphatischen Ketten entstehen, sind in PE auch zu Beginn geringe Oxidationsspezies nachweisbar.

Poly (Bisphenol A) carbonat



	C1s				O1s	
	C-C	**C**-H	**C**-O	**C**=O	C-**O**	C=**O**
Bindungsenergie (eV)	284,7	285,0	286,2	290,4	532,3	534,0
Peakfläche (%)	59	22	11	8	34	66

Ein zusätzlicher Oxidationspeak (bei 288,5 ±0,3 eV) wurde hinzugefügt, da während der Degradation verschiedene Oxidationsprodukte an der Oberfläche entstehen.

FTIR Spektren der Vorcharakterisierung:

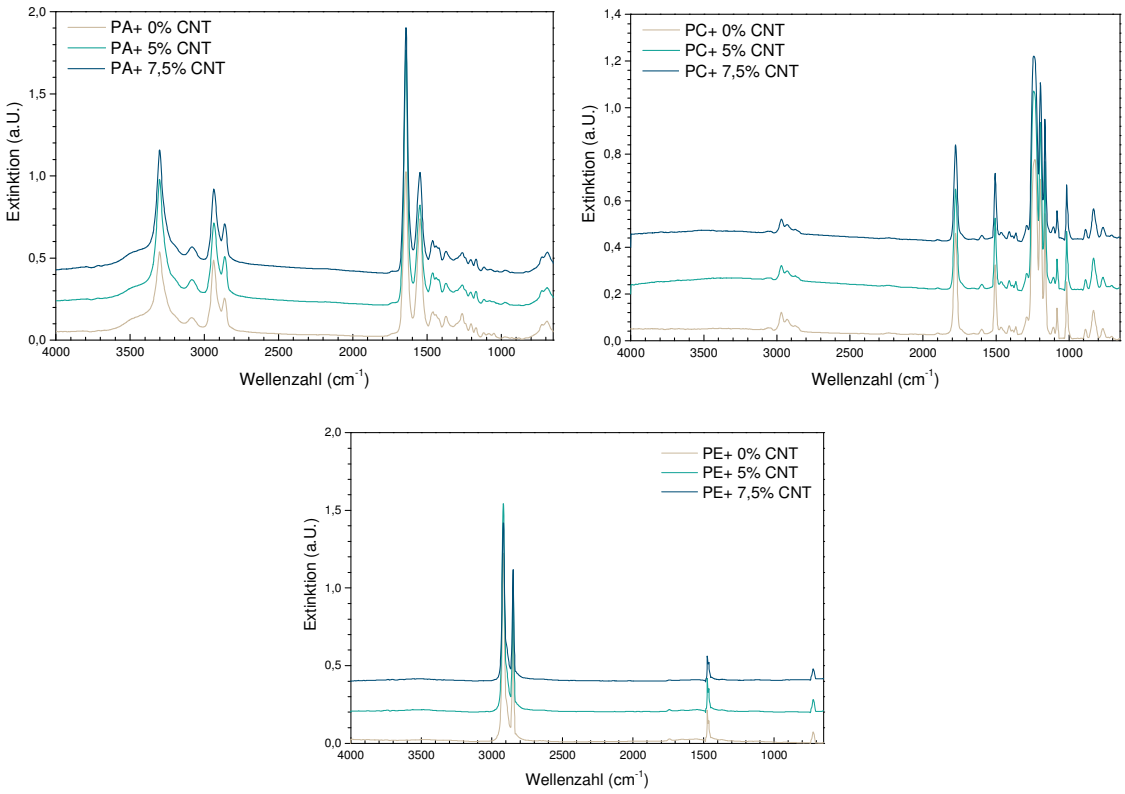


Abbildung 77: FTIR-Spektren der Eingangskomposite. Links: Polyamid, Rechts: Polycarbonat, unten Mitte: Polyethylen

Integrale Xe-Bestrahlung : PA-CNT-Komposit-Untersuchungen

LM-Aufnahmen der PA-Komposite nach 1000 MJ/m² integraler Bestrahlung

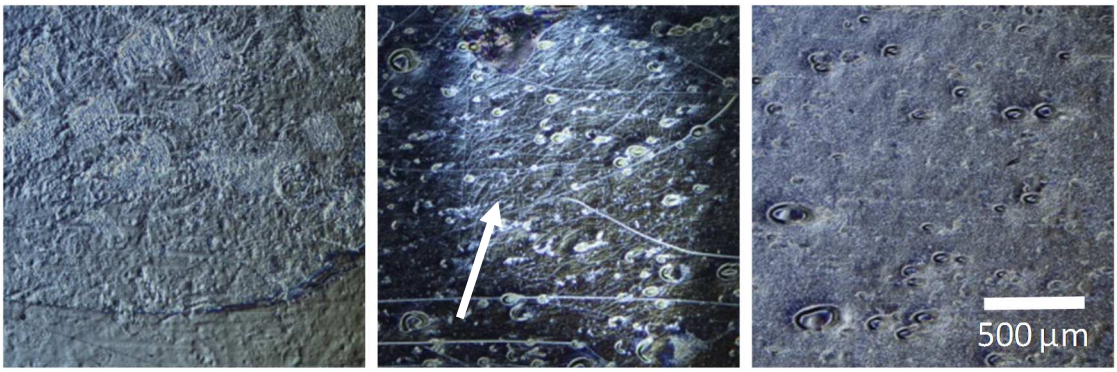


Abbildung 78: Mikroskopische Aufnahmen von PA+0% (Links), PA+5% CNT (Mitte) und PA+7,5% CNT (Rechts) nach 1000MJ/m² Bestrahlung.

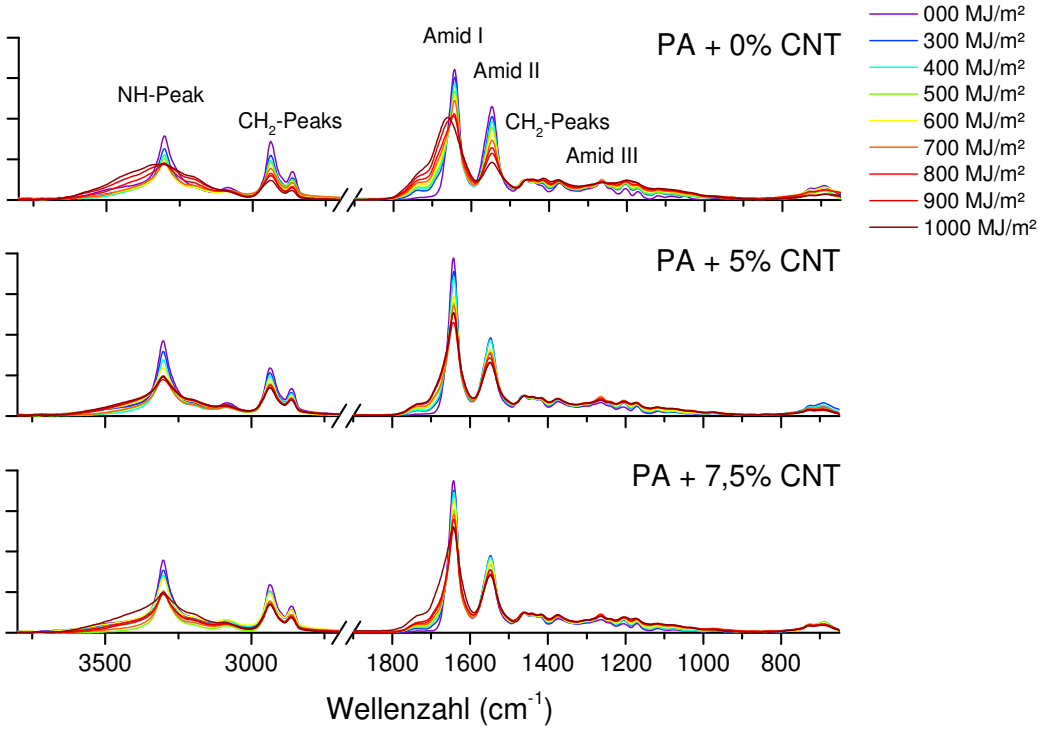


Abbildung 79: FTIR-Spektren aller PA-Proben während der integralen Bestrahlung

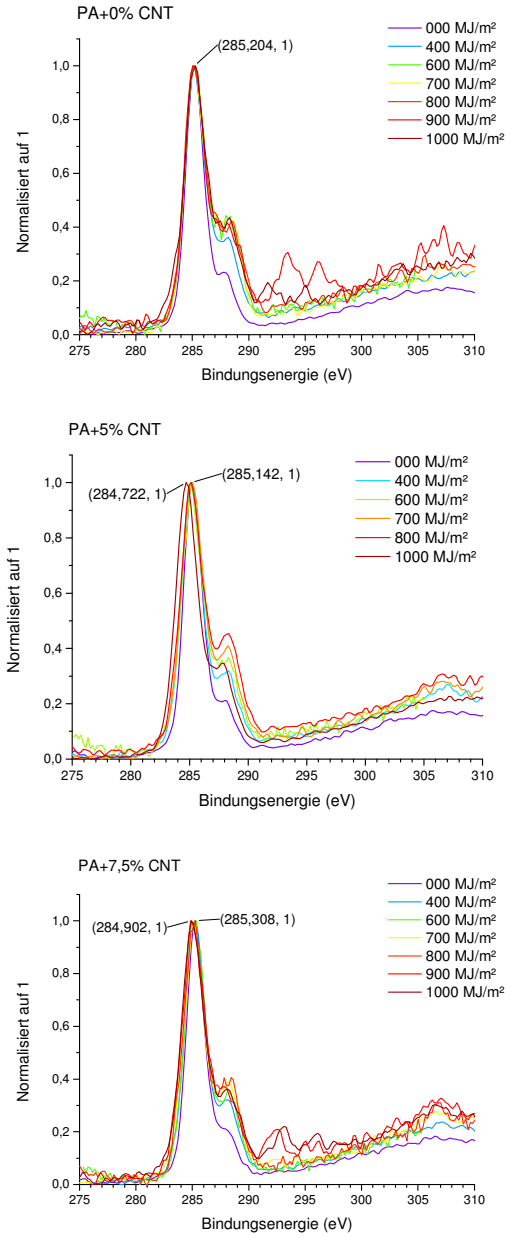


Abbildung 80: XPS-C1s Peaks auf Maximum normiert zeigen den CNT-Freilegungsbedingten Peakshift zu niedrigeren Bindungsenergien.

INTEGRALE XE-BESTRAHLUNG : PE-CNT-KOMPOSIT-UNTERSUCHUNGEN

LM-Aufnahmen der PE-Komposite nach 1000 MJ/m² integraler Bestrahlung

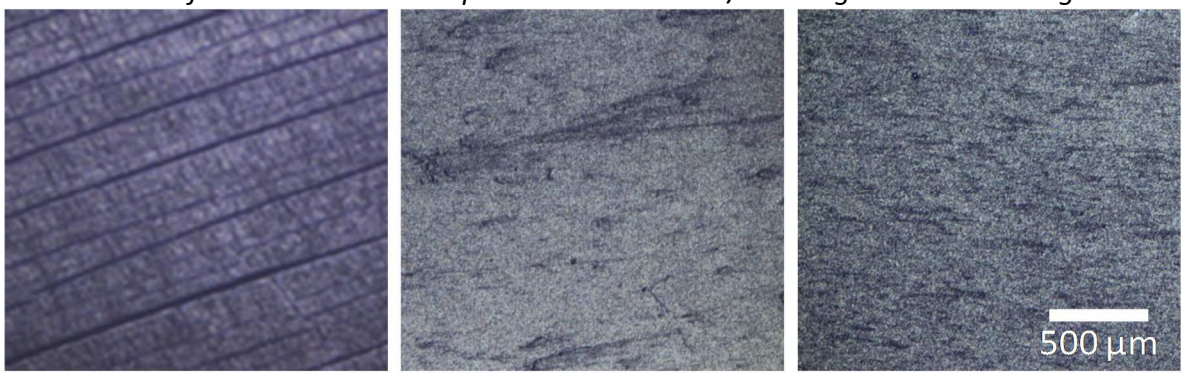


Abbildung 81: LM-Aufnahmen von PE+0% (links), PE+5% CNT (Mitte) und PE+7,5% CNT (rechts) nach 1000MJ/m² Bestrahlung.

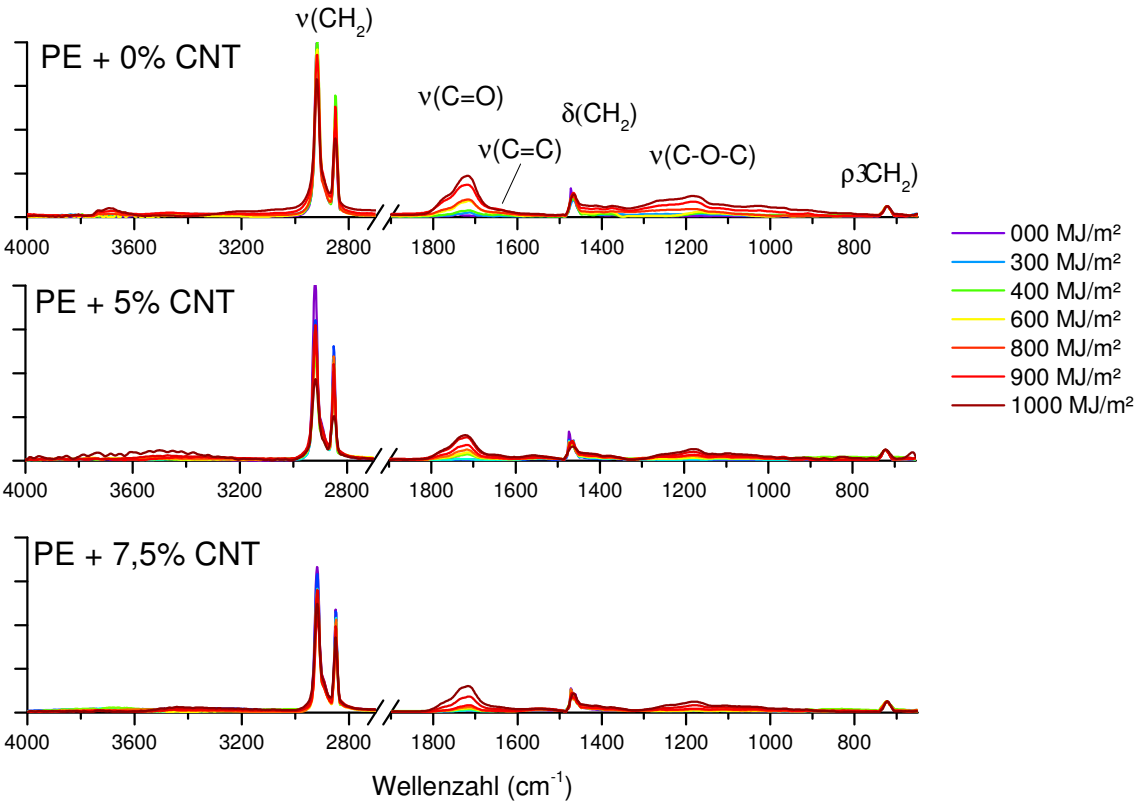


Abbildung 82: Komplette FTIR-Spektren aller PE-Proben während integraler Bestrahlung

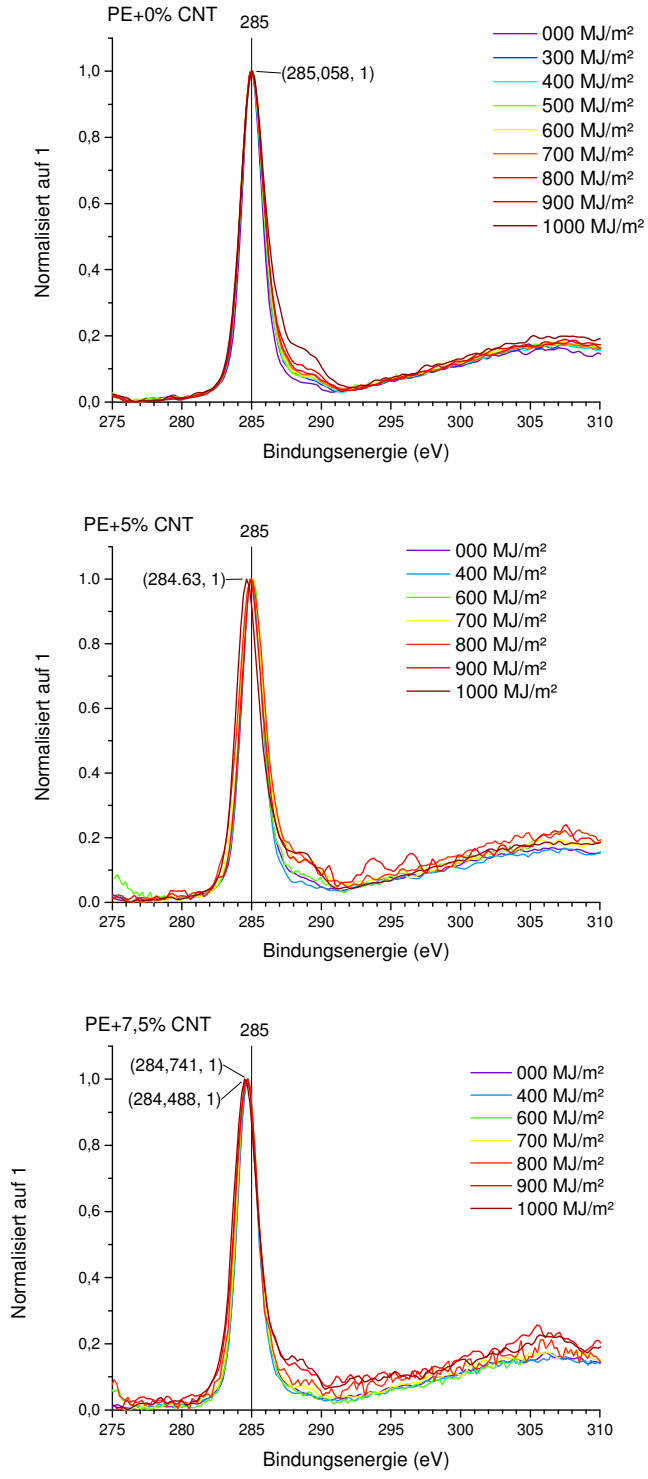


Abbildung 83: XPS-C1s Peaks auf Maximum normiert zeigen nur für PE+5% CNT Oberflächen den CNT-Freilegungsbedingten Peakshift zu niedrigeren Bindungsenergien.

INTEGRALE XE-BESTRAHLUNG : PC-CNT-KOMPOSIT-UNTERSUCHUNGEN

LM-Aufnahmen der PC-Komposite nach 1000 MJ/m² integraler Bestrahlung

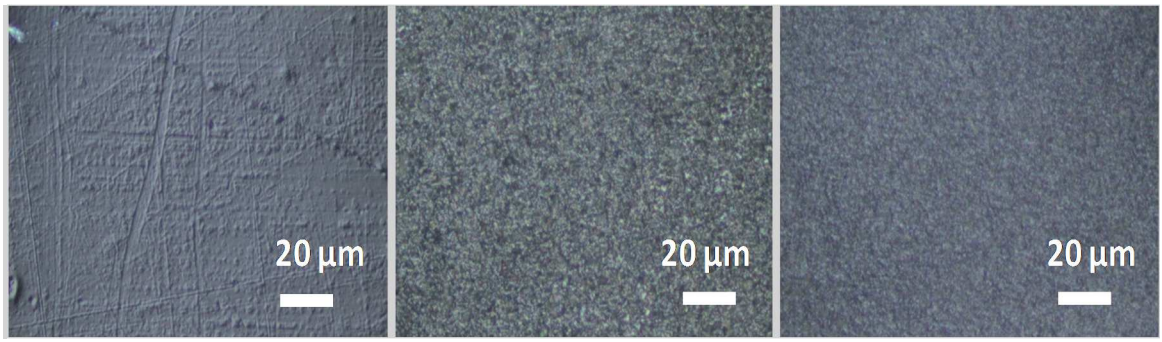


Abbildung 84: LM-Aufnahmen von PC+0% (links), PC+5% CNT (Mitte) und PC+7,5% CNT (rechts) nach 1000MJ/m² Bestrahlung

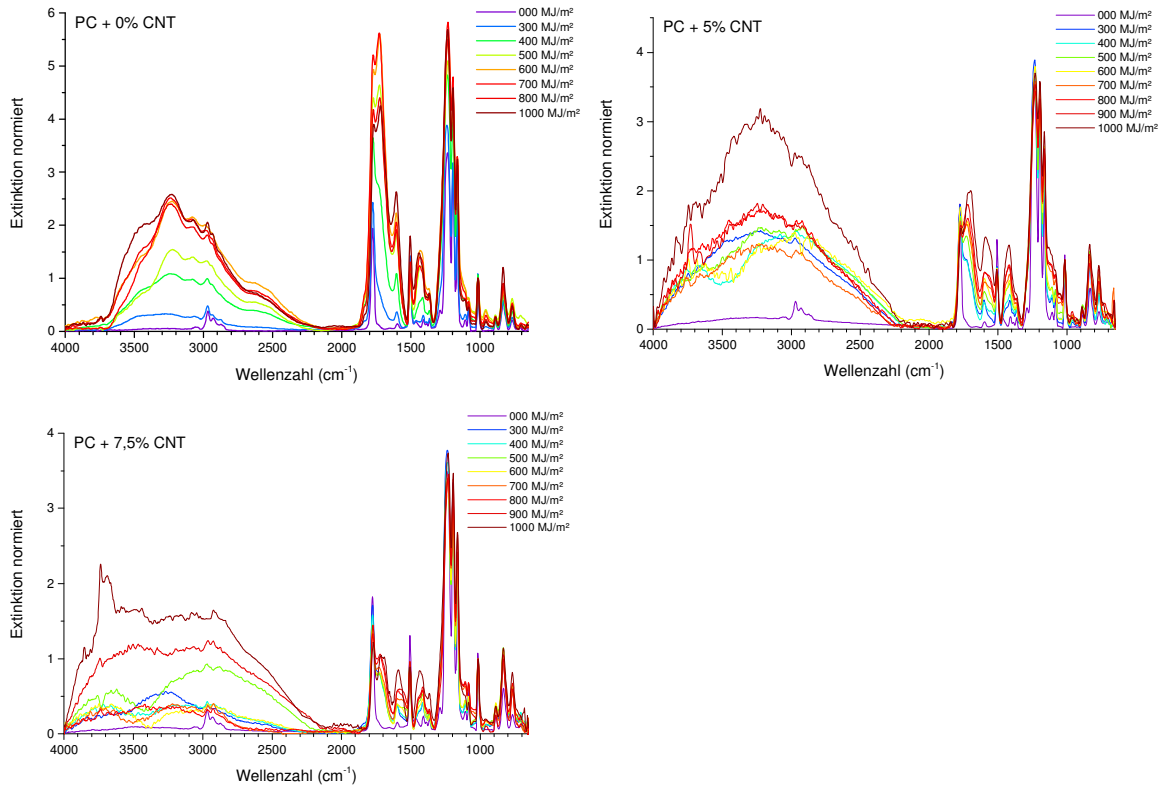


Abbildung 85: FTIR Spektren von PC mit 0%, 5% und 7,5% CNT Gehalt nach unterschiedlicher Exposition (MJ/m²).

Differenzspektren der PC-Komposite im oberen Wellenzahlenbereich

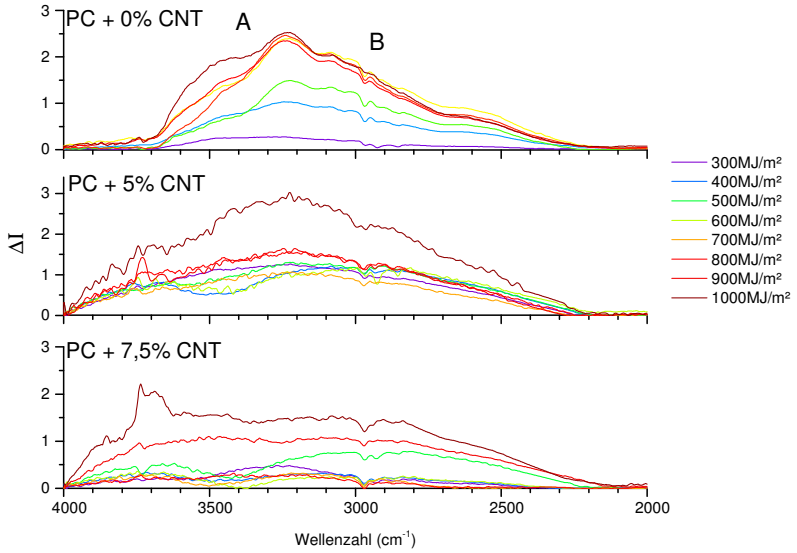


Abbildung 86: Differenzspektren von PC+0% , PC+5% und PC+7,5%

XPS- C1s-Peakveränderungen währen der Bestrahlung

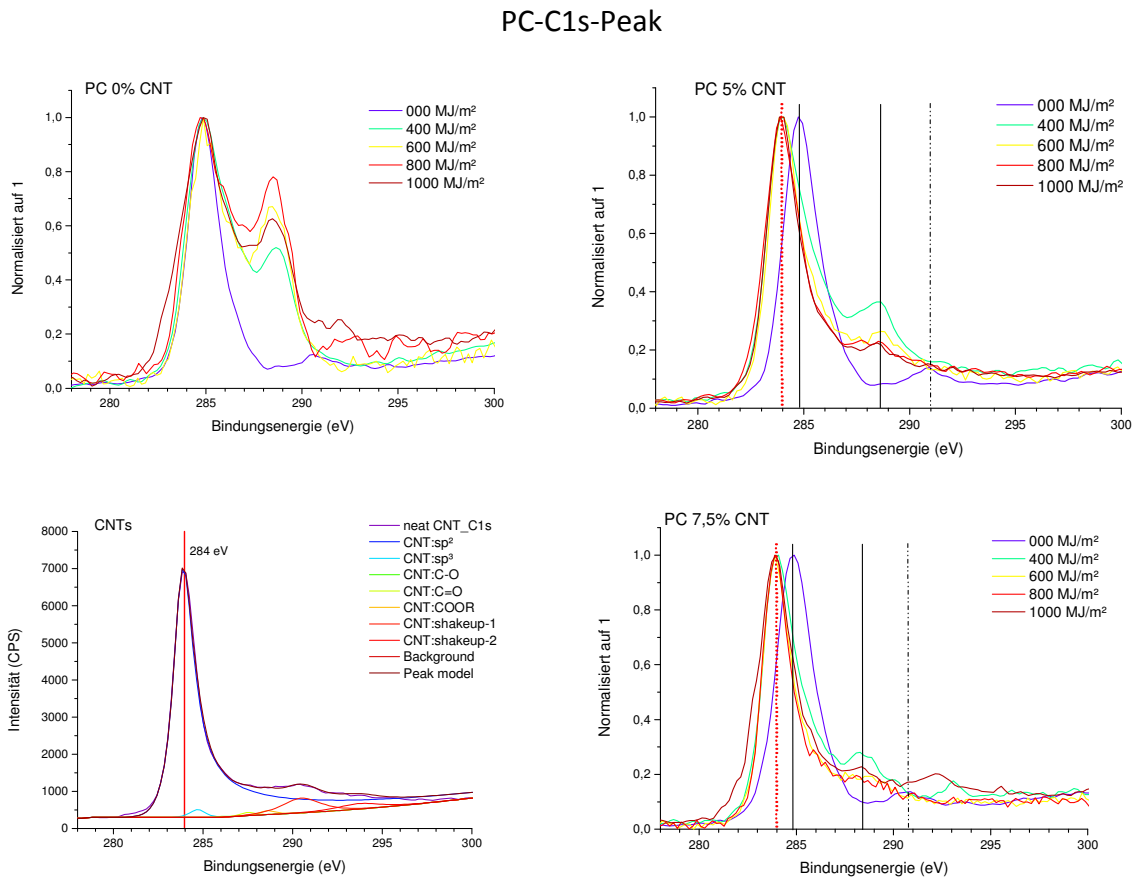


Abbildung 87: XPS- C1s-Peaks von PC+0%, 5% und 7,5% CNT nach unterschiedlicher Bestrahlung verglichen mit C1s Peak der reinen CNT-Probe mit einem Peakmaximum bei 284 eV, typisch für sp^2 Kohlenstoff.

Wellenlängen-abhängige Bestrahlung

UV/Vis-Spektren Kerbfilter:

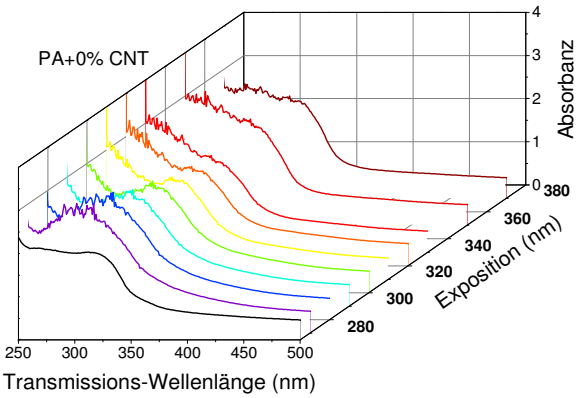


Abbildung 88: UV-Vis-Transmissionsspektren von PA+0% CNT nach 300 MJ/m² Alterung hinter verschiedenen Kerbfiltern. Die Farbe codiert die Expositionswellenlänge (blau – 270 nm, rot – 370 nm)

FTIR-Spektren von PA nach monochromatisch-ortsaufgelöster UV-Bestrahlung:

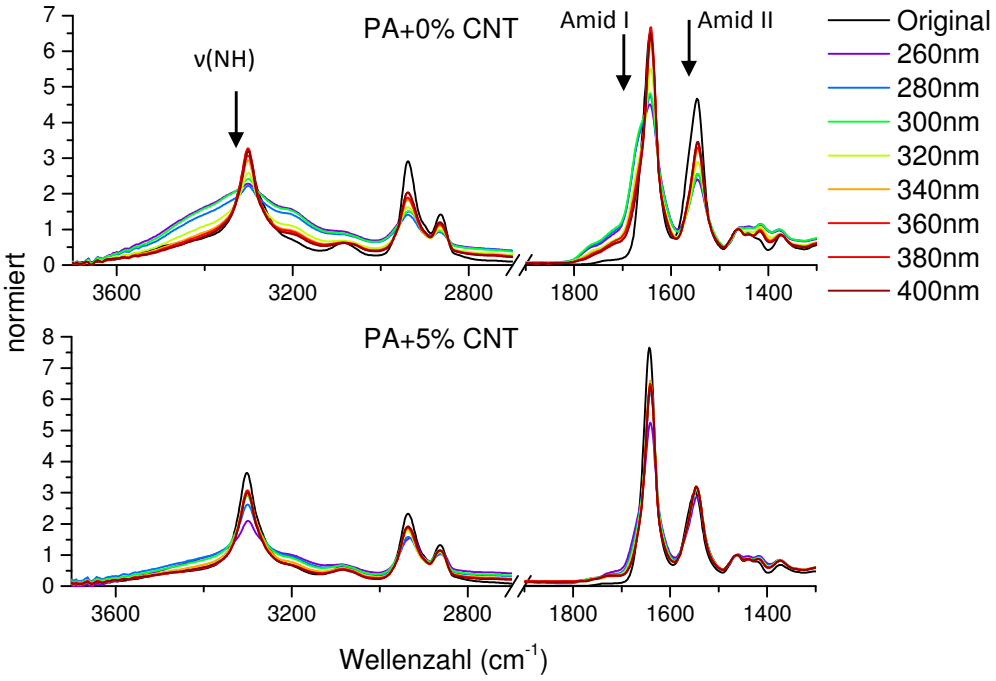


Abbildung 89: FTIR-Spektren der monochromatisch-ortsaufgelösten Bestrahlung von PA+0% und PA+5% CNT nach 620 MJ/m² bzw. 516 MJ/m².

FTIR-Spektren nach Kerbfilter-Bestrahlung:

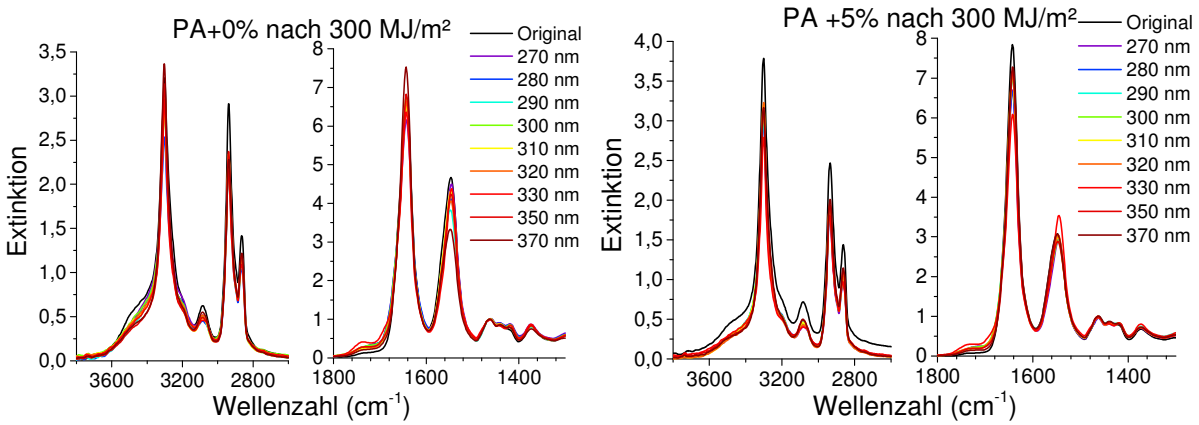


Abbildung 90: FTIR-Spektren von PA+0% und PA+5% CNT Oberflächen nach 300 MJ/m² Bestrahlung hinter Kerbfiltern.

FTIR-Spektren von PE nach monochromatisch-ortsaufgelöster UV-Bestrahlung:

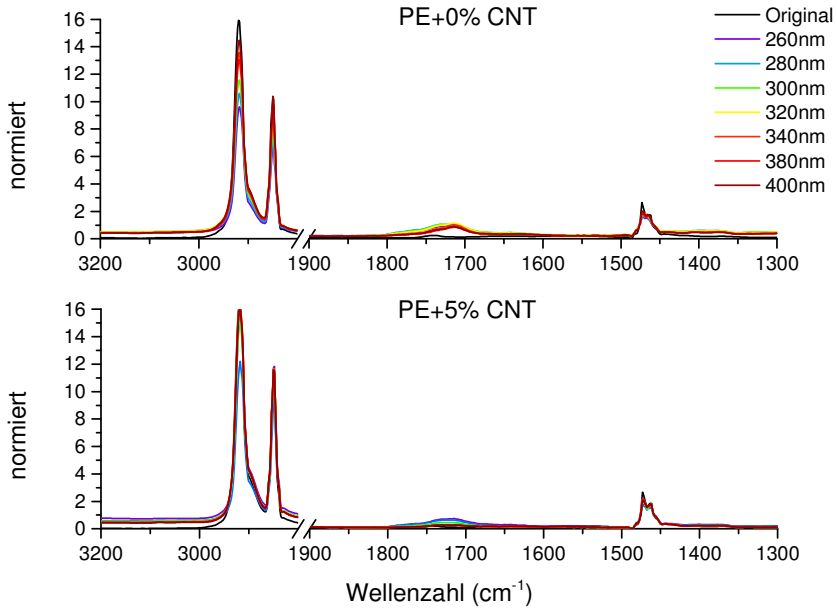


Abbildung 91: FTIR-Spektren von PE+0% und PE+5% CNT nach spektraler monochromatisch-ortsaufgelöster Bestrahlung

Kerbfilter-Alterung von PC Proben :

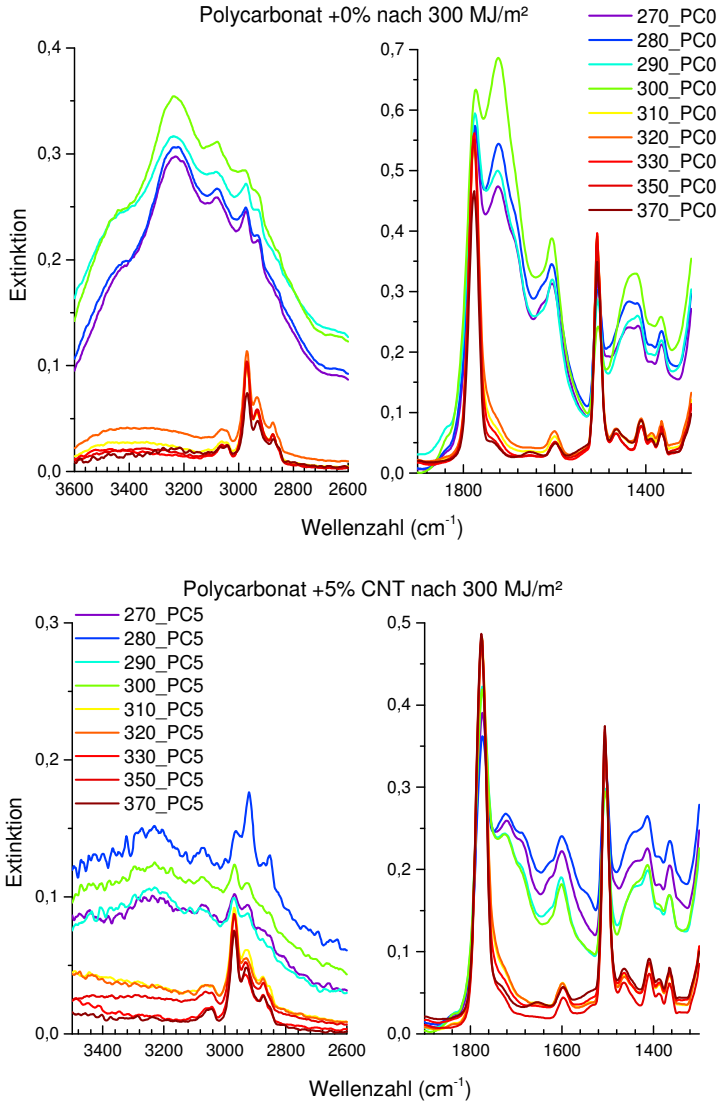


Abbildung 92: IR-sichtbare chemische Veränderungen der Spektren nach monochromatischer Alterung von Polycarbonat mit 0% und 5% CNT hinter Kerbfiltern nach einer Exposition von 300 MJ/m² (gemessen im gesamten UV, 280- 400 nm).

OXIDATION AN CNT: VERGLEICH DER FTIR-SPEKTREN

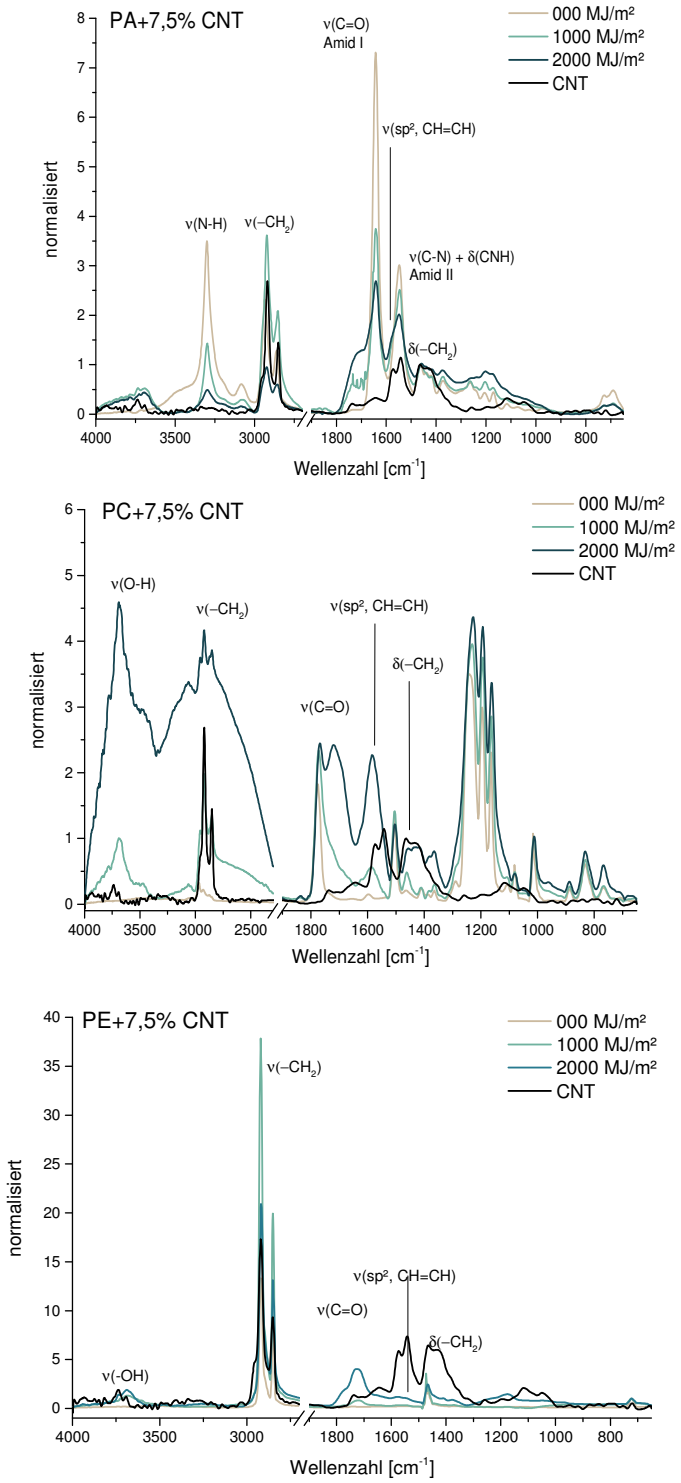
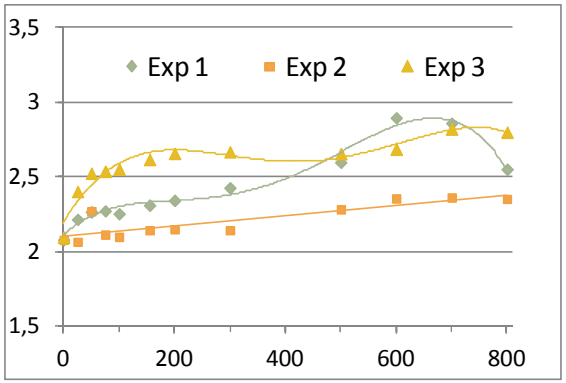


Abbildung 93: FTIR-Spektren der drei untersuchten CNT-Polymerkomposite (PA+7,5% CNT, links oben; PC+7,5% CNT, rechts oben und PE+7,5% CNT unten) nach unterschiedlichen Bestrahlungswerten verglichen mit dem CNT-Spektrum.

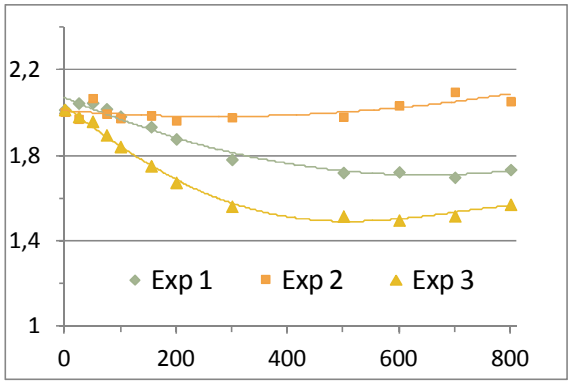
UV/Vis- Spektroskopie der UV-Klimaschrank-Bestrahlung bis 800 MJ/m² von PA, PC und PE + 0% CNT

Polyamid

280 nm



320 nm



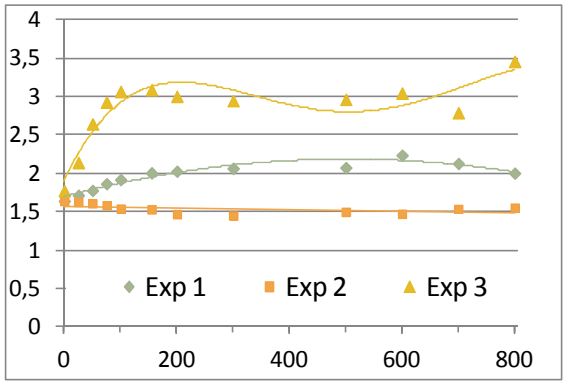
Exp1 - UV-Bestrahlung bei -10°C

Exp2 - Dunkellagerung bei +50°C

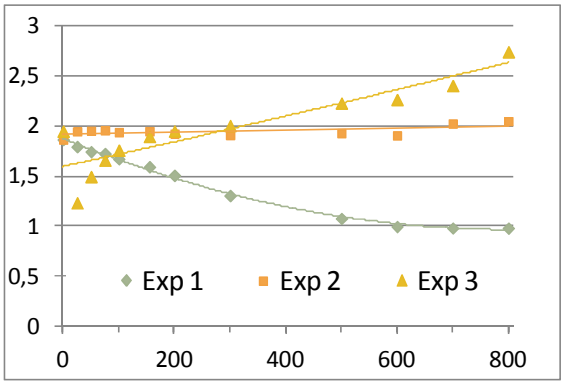
Exp3 - UV-Bestrahlung bei +50°C

Polyethylen

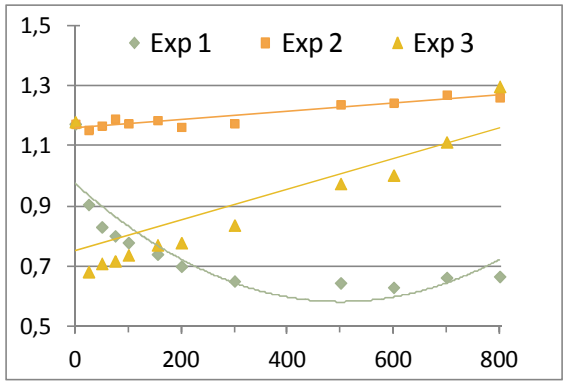
238 nm



280 nm



320 nm



POLYCARBONAT

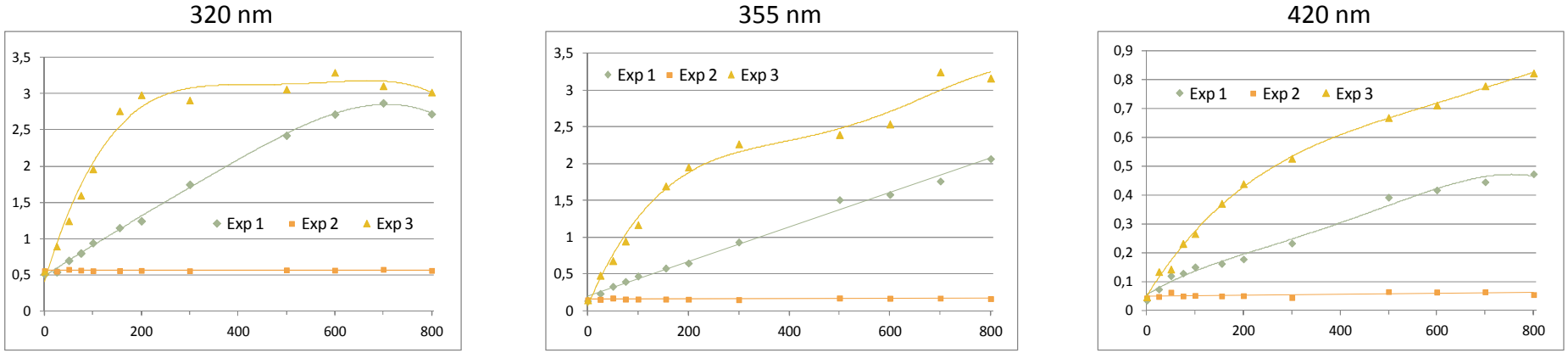


Abbildung 94: Gemessene Absorptionen spezifischer Wellenlängen von UV/Vis-Transmissionsspektren von ungefüllten PA, PC und PE nach unterschiedlicher Bestrahlungsbedingungen in UV-Bewitterungsgeräten in Abhängigkeit zur Bestrahlung (MJ/m²)