



Inno.CNT
INNOVATIONSALLIANZ
CARBON NANOTUBES

BMBF-Innovationsallianz CNT - Kohlenstoffnanomaterialien erobern Märkte (Inno.CNT)

Abschlussbericht zum Teilprojekt

CarboDis

Dispergierung und Konfektionierung

Förderkennzeichen: 03X0042M

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V.
Hohe Str. 6
01069 Dresden

Projektleiter: Dr.-Ing. Petra Pötschke

Autoren: Dr. Petra Pötschke, Dr. Beate Krause,
Dr. Robert Socher

Laufzeit: 01.04.2008 bis 31.03.2012

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei
den Autoren.**

Abschlussbericht zum Teilprojekt CarboDis

Dispergierung und Konfektionierung

Förderkennzeichen: 03X0042M

Gliederung:

1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	3
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	4
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6. Erzielte Ergebnisse	6
6.1. Verwendung unterschiedlicher MWCNT-Materialien in PA12	6
6.1.1 Unfunktionalisierte, kommerzielle MWCNTs	6
6.1.2 Funktionalisierte MWCNTs	7
6.2. Verwendung von Polyamid 12-Materialien, bei denen der Typ und die Konzentration der Polyamid 12-Endgruppen variierte	10
6.3. Untersuchungen zum Einfluss der Schmelzeviskosität des Matrixpolymers auf die Compositeigenschaften	11
6.4. Vergleich Direkteinarbeitung vs. Masterbatchverdünnung	12
6.5. Einsatz von Additiven	13
6.5.1 Kommerzielle Dispergier-Additive	13
6.5.2 Gemischte Füllstoffsysteme aus Carbon Black und Carbon Nanotubes	15
6.6. Hochgefüllte PP-CNT-Komposite	15
6.7. Untersuchungen zur Nutzung des Dreiwalzwerkes zur CNT-Dispergierung in Kompositen bei erhöhten Temperaturen	16
6.8. Polyamid 6/Kautschuk-Blends mit CNTs	18
6.9. Strahlenchemische Härtung von CNT gefüllten Epoxid-Harzen	19
7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse	19
8. Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse	20

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des Teilprojektes CarboDis war es Aufgabe des IPF, entsprechend des gemeinsam abgestimmten Arbeitsplans in Zusammenarbeit mit ausgewählten Projektpartnern Mischungsuntersuchungen an Kleinstmengenmischern und Rezepturentwicklung (CNT Verteilung, elektrische Perkolation, elektrische Leitfähigkeit, Mechanik) mit Schwerpunkt im Bereich der für die Partner relevanten Thermoplaste durchzuführen.

Dies beinhaltete Fragestellungen des Einflusses der CNT-Morphologie, der Aufbereitung der „Baytube-Granulate“ und der Verfahrensbedingungen. Darüber hinaus wurde der Einsatz von Füllstoffkombinationen (z.B. Kombinationen CNT/ CB, CNT/ Graphit), die Verwendung polymerer Kompatibilizer, z.B. X-MSA-Copolymere (X = PP, S), so wie die Testung von Additiven der BYK-Chemie und funktionalisierter CNT untersucht. Ein weiteres Thema war Reactive Blending unter Einsatz von CNT. Die im Kleinmaßstab erarbeiteten Ergebnisse sollten an die Projektpartner weitergegeben werden und diesen als Basis für Arbeiten im größeren Maßstab, sowie die Auswahl besonders geeigneter Additive/ Verfahrensparameter dienen. Als Sonderpunkt wurde IPF die Bestrahlung von CNT-Komposit-Granulaten und darauf basierenden Erzeugnissen mit dem Ziel der Verbesserung der Phasenstabilität und Phasenhaftung für die Partner durchgeführt.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das IPF hatte im Rahmen einer seit 2001 existierenden Arbeitsgruppe zur Schmelzeeinbearbeitung von CNTs in thermoplastische Matrices bereits eine gewisse Kompetenz auf dem Gebiet aufgebaut. Diese spiegelt sich in zahlreichen Publikationen (siehe <http://www.ipfdd.de/Publikationen.612.0.html?&L=1>) und der Mitarbeit in anderen AIF-, BMBF- und EU- Projekten und Industriedirektverträgen wider (siehe <http://www.ipfdd.de/DrIng-Petra-Poetschke.130.0.html?&L=1>). Das IPF Dresden wollte im Rahmen des Projektes seine bereits vorliegenden umfangreichen Erfahrungen bezüglich CNT-Nanocomposites weiter ausbauen, um ausgehend von einem umfangreichen Material- und Prozessverständnis weitere Lösungen zur Optimierung von Produkteigenschaften zu erzielen. Des Weiteren wollte es seine Kompetenz für die anspruchsvollen Fragestellungen des Projektes anbieten und einsetzen.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das IPF Dresden arbeitete hauptsächlich im Teilbereich Thermoplaste mit.

Im AP T1 beteiligte sich das IPF an der Materialauswahl, der Definition von Anforderungen an funktionalisierte CNT und Dispergierhilfsmittel, Prüfkörperherstellung und Prüfverfahren. Die Entwicklung der Dosiertechnologien von CNT/ CNF für hochviskose polymere Systeme wurde im AP T2 untersucht werden. Das IPF untersuchte die Masterbatch-Herstellung in Zusammenarbeit mit BASF, Evonik und ZBT im kleinen Maßstab und unterstützte die Partner bei der Umsetzung in deren Anlagen, wobei der Schwerpunkt insbesondere auf den Materialien PP, PA und PBT lag.

Die Dispergiertechnologie für CNT in hochviskosen Polymersystemen sollte im AP T3 erarbeitet werden. In Zusammenarbeit mit BYK wurden Dispergierstrategien im Kleinstmengenmaßstab entwickelt, die dann bei ZBT für das UP-Scaling herangezogen werden können. Außerdem wurde ein Screening an verschiedenen Dispergierhilfsmitteln durchgeführt. Dabei standen Materialien wie PP, PEEK und PA im Vordergrund. Dabei lag der Schwerpunkt am IPF auf Mischungsuntersuchungen und Rezepturentwicklung im

Bereich der für die Partner relevanten Thermoplaste unter Verwendung von Kleinmengenmischern, wobei Fragestellungen wie CNT-Verteilung, elektrische Perkolation, elektrische Leitfähigkeit, und Mechanik im Mittelpunkt standen. Die Untersuchungen sollten schwerpunktmäßig Fragestellungen des Einflusses der CNT-Morphologie, der Aufbereitung der „Baytube-Granulate“ und der Verfahrensbedingungen beinhalten. Darüber hinaus wurde der Einsatz von Füllstoffkombinationen (z. B. Kombinationen CNT/ CB (Evonik Degussa), CNT/ Graphit (ZBT), die Verwendung polymerer Kompatibilizer, z. B. X-MSA-Copolymere (X=PP, S), sowie die Testung von Additiven der BYK-Chemie und funktionalisierter CNT (Evonik Degussa) untersucht.

Im AP T6 wurden die hergestellten Komposite, teilweise auch anderer Projektpartner, charakterisiert. Dazu gehörten neben morphologischen Untersuchungen mittels Licht-, Rasterelektronen- oder Transmissionselektronen-Mikroskopie auch mechanische und thermische (DSC, TGA) Untersuchungen. Anhand der Ergebnisse sollten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden.

Im Teilbereich Duroplaste AP D4 wurden Versuche zur strahlenchemischen Vernetzung von CNT-haltigen Epoxy-Harzen durchgeführt, bei der eine Verbesserung der Phasenstabilität und Phasenhaftung untersucht werden sollte. Die Bestrahlung fand am IPF statt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Zur Schmelzeearbeitung von CNTs in thermoplastische Matrizes existierten am IPF bereits einige Erfahrungen. So kamen in den zu Projektbeginn abgeschlossenen Untersuchungen sowohl die Direkteinarbeitung von CNT-Pulvern in Thermoplaste als auch die Masterbatchverdünnung kommerzieller Produkte (PC, PA, PP) zum Einsatz. Dabei wurden die Einflüsse unterschiedlicher CNT-Arten, Geometrie, und Reinheit sowie der Polymerviskosität untersucht. Stofflicher Schwerpunkt war vor allem Polycarbonat, während eigenschaftsmäßig die elektrische Perkolation im Vordergrund stand. Ebenso lagen bereits Ergebnisse zum Einfluss von Mischbedingungen im Kleinmengenmaßstab vor, die im Rahmen des BMBF-Projektes COMPOMEL weiter systematisch vertieft wurden. Für ein ausgewähltes Stoffsystem (PLA-CNT) wurden im Rahmen des EU-Projektes INTELTEX Extrusionsbedingungen am Doppelschneckenextruder variiert und es konnte der Einfluss auf die CNT-Dispergierung gezeigt werden. Untersuchungen zu gemischten Füllstoffsystemen, bestehend aus Leitruß und CNT, haben bei niedrigen Füllgehalten zu synergistischen Effekten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit geführt, wobei CNT-haltige Komposite bessere mechanische Eigenschaften bei gleichem Leitfähigkeitsniveau als Leitruß-gefüllte aufwiesen. Erste Untersuchungen wurden zur Modifizierung von SWNT mittels Maleinsäure-Anhydrid - haltiger Copolymere vorgenommen, die eine Grenzflächenreaktion mit einer polyamidhaltigen Matrix ermöglichen. Erste Erfahrungen bestanden auch zur Wirkung von CNT in Polymerblends, wobei das Auftreten einer kontinuierlichen Phase des CNT-gefüllten Materials über elektrische Leitfähigkeitsmessungen detektiert werden, die mit den Ergebnissen der morphologischen Charakterisierung übereinstimmt. In Untersuchungen zur Variation von Spritzgussbedingungen an PC-MWNT-Kompositen wurde gefunden, dass die Leitfähigkeit an Kompositplatten über mehrere Potenzen variiert, wenn Massetemperatur, Einspritzgeschwindigkeit, Nachdruck und Werkzeugtemperatur variiert werden.

Es existierten bereits mehrere Veröffentlichungen und wenige Patente zur Schmelzecom-poundierung von CNT/Polymer-Nanocomposites auf parallelen oder konischen Doppelschneckenextrudern. Herausragende Eigenschaftsverbesserungen von mit CNT verstärkten Polymeren waren im Labormaßstab in zwei US-Patenten konstatiert worden. Das United

States Patent US 7,001,556 B1 von Shambaugh beschreibt die Herstellung von SWNT/Matrix (z.B. thermoplastische Matrix)-Kompositen im Schmelzespinnprozess [1], wobei die Nanotubes durch Ultraschalldispersion in die Matrix eingemischt wurden, extrudiert und versponnen wurden. Dupire et al. [2] beschrieben die Herstellung von CNT-verstärkten Polymeren wie PP oder PE durch Extrusion auf einem Miniextruder mit anschließendem Verstrecken der Mischung im schmelzeflüssigen und festen Zustand, um eine hohe Orientierung der Nanotubes im Matrixmaterial zu erreichen. Hierzu wurde das Patent US 6,331,265 B1 angemeldet.

Allerdings konnten zu Beginn des Projektes ausschließlich Arbeiten zur Verarbeitung dieser Materialsysteme auf kleinen Laborextrudern recherchiert werden [3-9]. Zum scale-up auf große Produktionsmaschinen bzw. zur Herstellung von Nanocomposites mit CNTs auf Produktionsextrudern waren zu diesem Zeitpunkt weder Veröffentlichungen noch Patente angezeigt worden. Das Projekt sollte dazu beitragen, die bereits konventionell vorhandene Technik für Verarbeitungsprozesse in Extrusion und Spritzguss, welche bereits für die Einarbeitung makroskopischer Partikel optimiert ist, auf nanoskalige Partikel zu übertragen und somit für industrielle Verarbeitungsprozesse zugänglich zu machen. Die beschriebene Ultraschalltechnik kam dabei nicht zum Einsatz. Ebenso wurden innerhalb der Projektarbeit keinerlei Untersuchungen zum Verstrecken extrudierter Mischungen durchgeführt, da gerade eine hohe Orientierung der CNTs im Matrixmaterial vermieden werden sollte. Die genannten Patente beschreiben Entwicklungen im Mini- / Labormaßstab und wurden in der Form im Projekt nicht angewendet. Sie standen damit einer Verwertung der im Projekt erzielten Ergebnisse nicht entgegen.

[1] Robert L. Shambaugh: Nanotube/Matrix composites and methods of production and use, United states patent US 7,001,556 B1, 2006

[2] Marc Dupire, Jaques Michel: Reinforced Polymers, United states patent US 6,331,265 B1, 2001

[3] William E. Dondero, Russel E. Gorga: Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composite via melt compounding, Fiber and Polymer Science Program, Department of Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University, 2005

[4] Arup R. Bhattacharyya, P. Pöschke, L. Häußler, D. Fischer: Reactive Compatibilization of Melt Mixed PA6/SWNT Composites – Mechanical Properties and Morphologie, Macromol. Chem.Phys. 2005, 206, 2084-2095

[5] Tie Lan, Guoqiang Qian, Ying Liang and Jae Whan Cho: FR Applications of Plastic Nanocomposites, Nanocor, Inc., 2006

[6] Udo Wagenknecht, Bernd Kretzschmar, Gert Reinhard: Preparing fire retardant Polypropylene-Clay-Nanocomposites, Macromolecular Symposia **194**, 2003, 207-212

[7] Satish Kumar, Harit Doshi, Mohan Srinivasarao, Jund O. Park, David A. Schiraldi: Fibers from poly-propylene/nano carbon fiber composites, Polymer **43**, 2002, 1701-1703

[8] Dietmar C. Golombowski: Extrusion von maßgeschneiderten thermoplastischen Nanocompositen auf der Basis von organophil modifizierten Schichtsilikaten, Dissertation, Freiburg, 2002

[9] Olaf Meincke: Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und nicht leitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in zähmodifizierten Polymerblends, Dissertation, Freiburg, 2003

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurde eng mit den industriellen Projektpartnern (hauptsächlich Fa. Evonik, BASF SE Ludwigshafen, BYK Chemie GmbH, EXAKT GmbH) und den Forschungsinstituten (hauptsächlich ZBT, LKT Erlangen, Technische Universität Hamburg-Harburg, ICT Pfinztal) zusammengearbeitet, um unsere erzielten Ergebnisse und die Projektziele der Partner in Einklang zu bringen.

Aufgrund der großen Kooperationsbereitschaft innerhalb der gesamten INNO.CNT-Allianz wurden dem IPF Dresden verschiedene funktionalisierte CNTs (CarboFunk) zur Einarbeitung in thermoplastischer Matrix sowohl vom Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM, Bremen) als auch von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin) und der BASF zur Verfügung gestellt.

Außerdem wurde mit RUCH NOVAPLAST GmbH + Co. KG und der Fraunhofer Institut Chemische Technologie (ICT Pfinztal) im Rahmen des Projektes CarboProtect zusammengearbeitet. So wurden am IPF Dresden mehrere Polypropylen-Masterbatche für Schäumversuche extrudiert.

6. Erzielte Ergebnisse

6.1. Verwendung unterschiedlicher MWCNT-Materialien in PA12

6.1.1 Unfunktionalisierte, kommerzielle MWCNTs

Um das Potenzial kommerziell erhältlicher CNT zu vergleichen, wurden Polyamid 12-Komposite (PA12 niederviskos mit Säureendgruppenüberschuss) mit drei kommerziellen MWCNT-Typen (Baytubes[®] C150P, Future Carbon CNT-MW-K und Nanocyl[™] NC7000) hergestellt. Verglichen wurden diese Probe mit einem bisher verwendeten Carbon Black (CB) Typ (Printex[®] XE2). Die Komposite wurden bei einer Temperatur von 210°C und einer Drehzahl von 250 U/min für 5 min in einem DACA Microcompounder (Innenvolumen 4,5 cm³) gemischt. An Proben mit 2 Ma% Füllstoffgehalt wurde die Dispergierung der primären CNT-Agglomerate anhand von Transmissionslichtmikroskopiebildern (5 µm Dünnschnitte) bestimmt. Mit einem Flächenanteil der nicht dispergierten CNT-Agglomerate (A/A_0) von jeweils 0,8% ($\pm 0,2\%$) zeigten sowohl die Nanocyl[™] NC7000, als auch die Baytubes[®] C150P die schlechteste Dispergierung der primären MWCNT-Agglomerate. Ein Flächenanteil von nur 0,5% ($\pm 0,2\%$) und damit eine bessere Dispergierung wurde bei Einarbeitung der Future Carbon CNT-MW-K erhalten. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die kleinere Größe der primären MWCNT-Agglomerate der Future Carbon MWCNTs. Bei dieser Auswertung werden nur Agglomerate $> 5 \mu\text{m}$ berücksichtigt. Im Vergleich zu den MWCNT-Kompositen zeigte die Lichtmikroskopieuntersuchung der CB-Probe die beste Makrodispergierung. Es wurde ein A/A_0 -Index von nur 0,2% ($\pm 0,1\%$) erhalten. Daraus kann abgeleitet werden, dass zur Dispergierung von CB-Partikeln niedrigere Scherkräfte als im Fall von MWCNT-Materialien nötig sind.

Die extrudierten Stränge wurden anschließend zu Platten gepresst, an denen die elektrische Volumenleitfähigkeit gemessen wurde. Die Ergebnisse wurden mit den CB-Kompositen verglichen. Die niedrigste elektrische Perkolationsschwelle wurde mit 0,9 Ma% für die Nanocyl[™] NC7000 gefunden. In Kompositen mit Future Carbon MW-CNT-K bzw. Baytubes[®] C150P wurde die elektrische Perkolationsschwelle bei höheren Gehalten ermittelt (1,3 Ma% bzw. 2,1 Ma%). Im Vergleich dazu lag die elektrische Perkolationsschwelle des Carbon Black mit 4,3 Ma% wesentlich höher. Die niedrigeren Perkolationsschwellen der MWCNT-Materialien im Vergleich zum Carbon Black sind auf ihr großes Aspektverhältnis zurück zu

führen.

Die Ergebnisse sind in folgender Publikation dargestellt: Robert Socher, Beate Krause, Regine Boldt, Sylvia Hermasch, Roland Wursche, Petra Pötschke, Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNT: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties, Composites Science and Technology 2011, 71 (3), 306-314

6.1.2 Funktionalisierte MWCNTs

6.1.2.1 Plasmafunktionalisierte MWCNTs

Aus einer Zusammenarbeit mit dem Projekt „CarboFunk“ wurden vier Chargen Baytubes® C150P, die auf verschiedene Arten mit Plasma funktionalisiert worden sind, vom Fraunhofer IFAM verwendet. Die Eigenschaften dieser funktionalisierten MWCNTs sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Nanotubes wurden mit Sauerstoff bzw. Stickstoff mit unterschiedlichen Verfahren und Funktionalisierungsdichten hergestellt.

Tabelle 1 Übersicht plasmafunktionalisierte MWCNTs

Probenname	Funktionalisierung	Funktionalisierungsgrad	Verfahren
DK-008	Sauerstoff	1,0	Aerosol-Sprühnebel
DK-009	Sauerstoff	5,3	Trocken
DK-010	Stickstoff	1,1	Trocken
DK-011	Keine	-	Referenzprobe

Die plasmafunktionalisierten CNTs sowie die Referenzprobe wurden in niederviskoses Polyamid 12 (PA12) mit Säureüberschuss eingearbeitet (DACA Micrompounder). Das Schmelzeeinmischen erfolgte bei einer Mischtemperatur von 210°C bei einer Drehzahl von 250 U/min für 5 min. Die Makrodispersion der CNTs (Fläche der verbliebenen CNT-Agglomerate) wurde an Lichtmikroskopiebildern von Proben mit 2 Ma% CNT untersucht (siehe Abbildung 1). Der geringste Anteil an primären CNT-Agglomeraten wurde für die Proben mit einer niedrigen Funktionalisierungsdichte gefunden. Dabei gab es mit 0,5% bzw. 0,6% an verbliebenen Agglomeraten keinen Unterschied zwischen der Sauerstoff (PA12-DK-008) bzw. der Stickstofffunktionalisierung (PA12-DK-010). Ein leicht höherer Anteil wurde für das Referenzmaterial (PA12-DK-011) mit 0,8% gefunden. Die Proben mit einer hohen Sauerstofffunktionalisierungsdichte (PA12-DK-009) zeigten einen ähnlichen Anteil an primären CNT-Agglomeraten wie er auch im Referenzmaterial gefunden wurde. Die Dispergierung der CNT-Agglomerate lässt sich damit mit einer mäßigen Oberflächenfunktionalisierung verbessern, scheinbar verschlechtert sie sich jedoch mit einer zunehmenden Funktionalisierungsdichte wieder. Insgesamt sind die Unterschiede in der Makrodispersion aber recht gering.

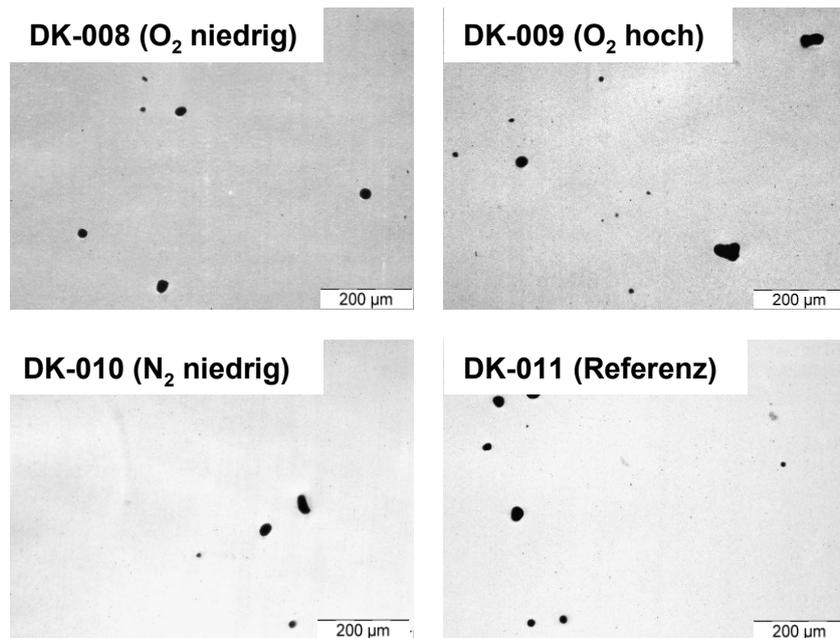


Abbildung 1: Lichtmikroskopiebilder von PA12-Kompositen mit 2 Ma% plasmafunktionalisierten Baytubes® C150P

Aus den komponentierten Strängen wurden Platten gepresst an denen anschließend der elektrische Widerstand gemessen wurde (siehe Abbildung 2). Die beiden mit Sauerstoff funktionalisierten CNT-Typen haben die geringsten Perkolationschwellen. Die hohe Sauerstofffunktionalisierung (PA12-DK-009) zeigt dabei noch einmal etwas bessere elektrische Eigenschaften als das Material mit der niedrigeren Sauerstoffdichte (PA12-DK-008). Die Perkolationschwelle wird bei 2 Ma% erreicht. Das unbehandelte Referenzmaterial (PA12-DK-011) perkoliert bei ca. 3 Ma%. Beim stickstoffmodifiziertem Material (PA12-DK-010) befindet sich die Perkolationschwelle auch bei ca. 3 Ma%, allerdings sind die Widerstandswerte (bei gleicher Konzentration) etwas höher als beim Referenzmaterial. Bei hohen Gehalten an CNT ergeben sich nur noch kleine Unterschiede zwischen den verwendeten Nanotubes.

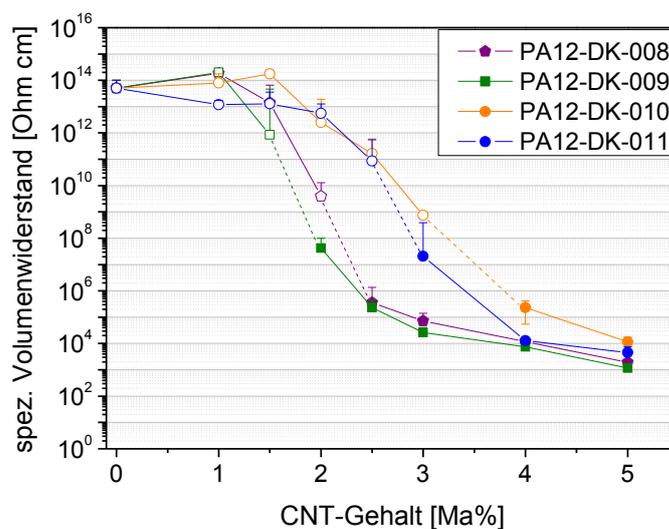


Abb. 2: Spezifischer Volumenwiderstand von PA12-Kompositen mit plasmafunktionalisierten MWCNTs auf Basis von Baytubes® C150P

Insgesamt ergaben diese Funktionalisierung der CNT keine Vorteile hinsichtlich Makrodispersion und elektrischer Eigenschaften im Vergleich zu den Baytubes® C150P.

6.1.2.2 Naßchemisch funktionalisierte MWCNTs

Für diese Untersuchungen wurden naßchemisch funktionalisierte Nanotubes aus dem Projekt CarboFunk verwendet, die von der BASF SE hergestellt wurden. Dies waren drei verschiedene Typen von aminfunktionalisierten CNTs:

- ausgehend von Baytubes® C150HP, MWCNTs mit einer einfachen Amingruppenfunktionalisierung (C150HP-NH₂-1 bzw. C150HP-NH₂-2);
- auf Basis von Nanocyl™ NC3151 CNTs mit einer Hexylgruppe zwischen CNT und der NH₂-Funktionalisierung (NC3151-Hexyl-NH₂),
- amidfunktionalisierte Baytubes® C150HP.

Laut XPS-Analyse weisen die C150HP-NH₂-1 einen Stickstoffgehalt von 1,0% und die C150HP-NH₂-2 einen Stickstoffgehalt von 1,5% auf. Diese wurden durch Schmelzeinmischung mit einem DACA Microcompounder in niedrigviskoses PA12 mit einem Überschuss an Säureendgruppen eingearbeitet. Das Schmelzeinmischen erfolgte bei einer Mischtemperatur von 210°C und Drehzahl von 250 U/min für 5 min.

Die Makrodispersion der CNTs wurde an Lichtmikroskopiebildern von Proben mit 2 Ma% CNT untersucht (siehe Abbildung 3). Die als Ausgangsmaterial verwendeten Baytubes® C150HP zeigten einen Flächenanteil von 0,4%±0,3%. Dieser sehr gute Dispergierungsgrad ergibt sich hauptsächlich aus der durchgeführten Feinmahlung der verwendeten MWCNTs. Für die 2 Ma% Proben mit den Nanotubes C150HP-NH₂-1 und C150HP-NH₂-2 wurde ein Flächenanteil von 0,8 %±0,3% bzw. 0,9 %±0,2% ermittelt. Die Funktionalisierung führte in diesem Fall demnach zu einer leichten Verschlechterung der Dispergierung der primären CNT-Agglomerate.

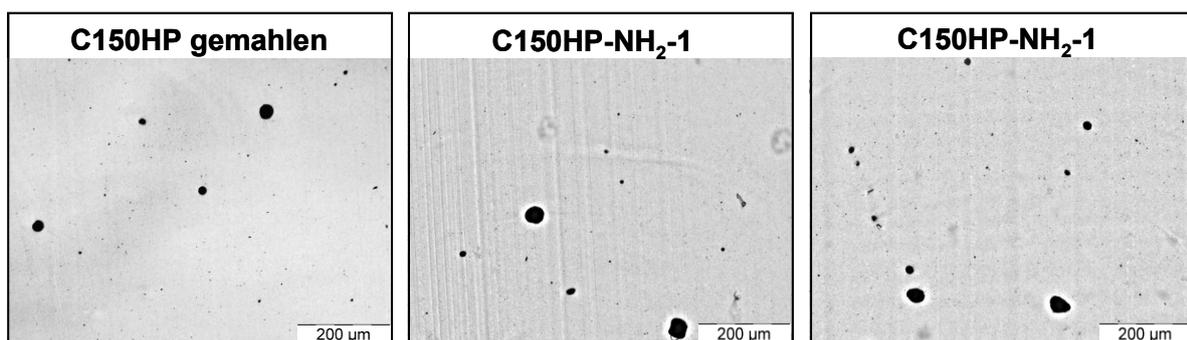


Abb. 3: Lichtmikroskopiebilder von PA12-Kompositen mit 2 Ma% naßchemisch NH₂-funktionalisierten Baytubes® C150HP

Die Proben mit einfacher Aminfunktionalisierung zeigten in beiden Chargen keine Unterschiede in ihrem elektrischen Perkolationsverhalten. Auch zum Ausgangsmaterial, den Baytubes® C150HP, gibt es hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite keine Unterschiede. Für alle Proben wird eine Perkolationschwelle zwischen 1,5 – 2 Ma% gefunden. Damit konnte gezeigt werden, dass sich der elektrische Volumenwiderstand der CNT-PA12-Komposite durch eine naßchemische Aminfunktionalisierung der Nanotubes nicht verändert.

Weiterhin wurden PA12-Komposite mit den NC3151-Hexyl-NH₂ hergestellt und charakterisiert. Auch hier zeigte sich keine wesentliche Veränderung der Perkolationsschwelle zwischen den NC3151 (2 – 3 Ma%) und NC3151-Hexyl-NH₂ (2 – 2,5 Ma%). Lichtmikroskopiebilder von Proben mit 2 Ma% CNT-Gehalt von beiden Proben zeigten eine große Anzahl an primären CNT-Agglomeraten. Dabei konnte der Flächenanteil durch die NH₂-Funktionalisierung von 6,6 % (NC3151) auf 4,3 % verringert werden. Für die NC3151-PA12 Komposite wurden außerdem die größten Agglomerate mit Agglomeratgrößen bis 170 µm gefunden (für NC3151-Hexyl-NH₂ max. 80 µm).

Die Einarbeitung der amidfunktionalisierten MWCNTs (Basis Baytubes[®] C150HP) erfolgte ebenfalls in niederviskoses PA12 (Säureendgruppenüberschuss). Die Amidfunktionalisierung an den CNTs sollte die Wechselwirkungen zwischen CNTs und dem Polyamid verbessern. Mit einem Flächenanteil von jeweils ca. 0,8% an nicht dispergierten primären CNT-Agglomeraten unterscheiden sich die nicht funktionalisierten MWCNTs allerdings nicht von den mit Amidgruppen funktionalisierten.

Die Messung des elektrischen Widerstandes an den Kompositen ergab ebenfalls keine Verbesserung im Vergleich zu den unfunktionalisierten Baytubes[®] C150HP. Die elektrische Perkolationsschwelle wurde sogar bei höheren Werten gefunden. Während PA12 Komposite mit Baytubes[®] C150HP zwischen 2–3 Ma% perkolieren, zeigen die verwendeten amidfunktionalisierten CNT eine elektrische Perkolationsschwelle zwischen 3–4 Ma%. Weiterhin findet man auch bei Gehalten oberhalb der Perkolationsschwelle höhere spezifische Volumenwiderstände für die Proben mit amidfunktionalisierten CNTs.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die auf dem naßchemischen Weg hergestellten amin- bzw. amidfunktionalisierten MWCNTs in PA12 weder besser zu dispergieren sind, noch zeigen die Komposite verbesserte elektrische Eigenschaften.

6.2. Verwendung von Polyamid 12 - Materialien, bei denen der Typ und die Konzentration der Polyamid 12 - Endgruppen variierte

In Abhängigkeit von den gewählten Prozessbedingungen bei der Polyamid 12-Herstellung können PA12-Typen mit unterschiedlichen Konzentrationen der polymeren Endgruppen erhalten werden. Beim polykondensierten PA12 sind diese Säure- oder Aminendgruppen.

Um einen möglichen Einfluss des Endgruppenanteils auf die Dispergierung bzw. die elektrischen Eigenschaften von PA12-MWCNT-Kompositen zu untersuchen, wurden zwei niederviskose PA12-Typen mit einem Überschuss an Säure- bzw. Aminendgruppen verwendet und bei 210°C, 250 U/min für 5 min verarbeitet.

Die Dispergierung der primären MWCNT-Agglomerate wurde an Proben untersucht, die 2 Ma% Baytubes[®] C150P enthielten. Für den PA12-Typ mit Säureüberschuss wurde für die nicht dispergierten primären MWCNT-Agglomerate ein Flächenanteil von 0,8%±0,2% ermittelt. Ein deutlich höherer Anteil von 2,3%±0,6% und demnach eine wesentlich schlechtere Dispergierung wurde für die PA12-Komposite mit Amin-Endgruppen-Überschuss erhalten.

Es zeigte sich bei der Verarbeitung des PA12-Typs mit Aminüberschuss ein Anstieg des Drehmomentes, der wahrscheinlich auf eine durch Scherung induzierte Vernetzung der Matrix zurückgeführt werden kann. Diese Vernetzung behindert ganz offensichtlich die Dispergierung der CNT-Agglomerate.

Zur Beurteilung des Einflusses der Endgruppenkonzentration auf die elektrischen

Eigenschaften wurden Komposite der beiden verschiedenen PA12-Typen mit Baytubes® C150P schmelzgemischt. In Kompositen basierend auf PA12 mit Aminüberschuss wurde die elektrische Perkolationsschwelle mit 3,7 Ma% bestimmt. Dieser Wert ist deutlich höher als die Perkolationsschwelle in PA12-Kompositen mit Säureüberschuss (2,1 Ma%). Die unterschiedlichen elektrischen Perkolationsschwellen können mit einem abweichenden Anteil an vereinzelt MWCNTs erklärt werden. D. h., unterhalb eines Gehaltes von 3 Ma% MWCNTs in PA12 mit Aminüberschuss liegen nicht genügend vereinzelt MWCNTs zur Bildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerkes vor.

Die Ergebnisse wurden in folgender Publikation veröffentlicht: R. Socher, B. Krause, R. Boldt, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke, Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNT: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties, Composites Science and Technology 2011, 71 (3), 306-314.

6.3. Untersuchungen zum Einfluss der Schmelzeviskosität des Matrixpolymers auf die Kompositeigenschaften

Um den Einfluss der Schmelzeviskosität auf die Dispersion der CNTs sowie der elektrischen Eigenschaften genau untersuchen zu können, wurden PA12, PEEK und PBT-Komposite mit Baytubes® C150P hergestellt. Jeweils drei verschiedene Viskositäten eines Polymers wurden dabei bei ansonsten konstanten Bedingungen compoundiert. Die Proben wurden in einem DACA Microcompounder jeweils für 5 min gemischt. Die Verarbeitungsbedingungen waren für PA12: 260°C, 250 U/min, für PEEK: 360°C, 250 U/min und für PBT: 265°C, 200 U/min. In lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschnitten ist zu erkennen, dass für PA12 und PBT-Komposite mit zunehmender Schmelzeviskosität eine bessere Dispergierung der primären CNT-Agglomerate festgestellt werden konnte. Dies lässt sich hauptsächlich auf die höheren eingebrachten Mischenergien zurückführen. CNT-Komposite mit PEEK zeigen schon im niederviskosen Material eine praktisch vollständige CNT-Agglomerat-Dispergierung.

Dieselben Tendenzen wurden für die Verteilung von einzelnen CNTs beobachtet. Dazu wurden TEM-Aufnahmen von jeweils einer nieder- und hochviskosen Probe aufgenommen und verglichen. Während im hochviskosen Material die CNTs sehr gut vereinzelt und verteilt waren, fanden sich in den niederviskosen Proben agglomerierte Strukturen. Allerdings kommt es aufgrund der höheren Scherbelastung zu einer stärkeren Längenkürzung bei der Verwendung von hochviskosen Matrices.

Es zeigte sich, dass bei gleichen Verarbeitungsbedingungen eine niedrigere Viskosität zu einer niedrigeren Perkolationsschwelle führt. In allen untersuchten Proben wurden für CNT-Gehalte weit oberhalb der Perkolation annähernd gleiche elektrische Widerstandswerte (unabhängig von der Viskosität oder Typ des Polymers) gefunden. Der sich einstellende „Plateauwiderstandswert“ ist demnach nicht abhängig von der Matrix, sondern vom CNT-Typ. Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen (besonders Perkolationsschwellen) lassen nicht mit der Makrodispersion der primären CNT-Agglomerate korrelieren. Eine mögliche Erklärung der Ergebnisse hinsichtlich der elektrischen Perkolation ist die sekundäre Agglomeration der vereinzelt CNTs. Diese ist für geringe Widerstandswerte (im Bereich der Perkolationsschwelle) notwendig und in niederviskosen Systemen sehr viel ausgeprägter. Daneben wurde in hochviskosen Systemen eine deutlich stärkere Längenkürzung der CNTs beobachtet.

Die Ergebnisse sind Inhalt der Publikation: R. Socher; B. Krause; M. T Müller; R. Boldt; P. Pötschke, The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites, Polymer 2012, 53 (2), 495-504

6.4. Vergleich Direkteinarbeitung vs. Masterbatchverdünnung

Zur Beurteilung, welche Einarbeitungsmethode der Carbon Nanotubes zur besten Dispergierung sowie zu den niedrigsten elektrischen Perkolationschwellen führt, wurde die Masterbatchverdünnung mit der Direkteinarbeitung von Baytubes® C150P in PA12 und PBT verglichen. Dazu wurde im Technikumsmaßstab jeweils ein 15%iger Masterbatch hergestellt. Diese wurde unter den gleichen Verarbeitungsbedingungen verdünnt, die auch zur Herstellung der Komposite durch Direkteinarbeitung verwendet wurden (für PA12: 210°C, 250 U/min, 5 min im DACA-Microcompounder; für PBT: 265°C, 200 U/min, 5 min im 15 cm³ DSM-Microcompounder).

Die Makrodispersion der primären CNT-Agglomerate wurde an 5 µm Dünnschnitten unter dem Durchlichtmikroskop untersucht (siehe Abbildung 4). Dabei zeigten die PBT-Proben mit 1,1 Ma% Baytubes®, aus der Masterbatchverdünnung fast keine verbleibenden CNT-Agglomerate (> 0,1% Anteil an der Gesamtfläche). Bei der Direkteinarbeitung zeigte sich ein deutlich anderes Bild. Hier konnte eine große Anzahl an unverteilteten Agglomeraten gefunden werden. Der Flächenanteil der primären CNT-Agglomerate betrug 1,25%. Ähnliche Ergebnisse fanden sich in PA12-Kompositen. Auch hier ist die Dispergierung der primären CNT-Agglomerate bei durch Masterbatchverdünnung hergestellten Proben deutlich besser (0,3% vs. 0,8% für Direkteinarbeitung bei 2 Ma% CNT-Gehalt). Im Hinblick auf die Dispergierung der primären CNT-Agglomerate ist die Masterbatheinarbeitung die geeignetere Variante.

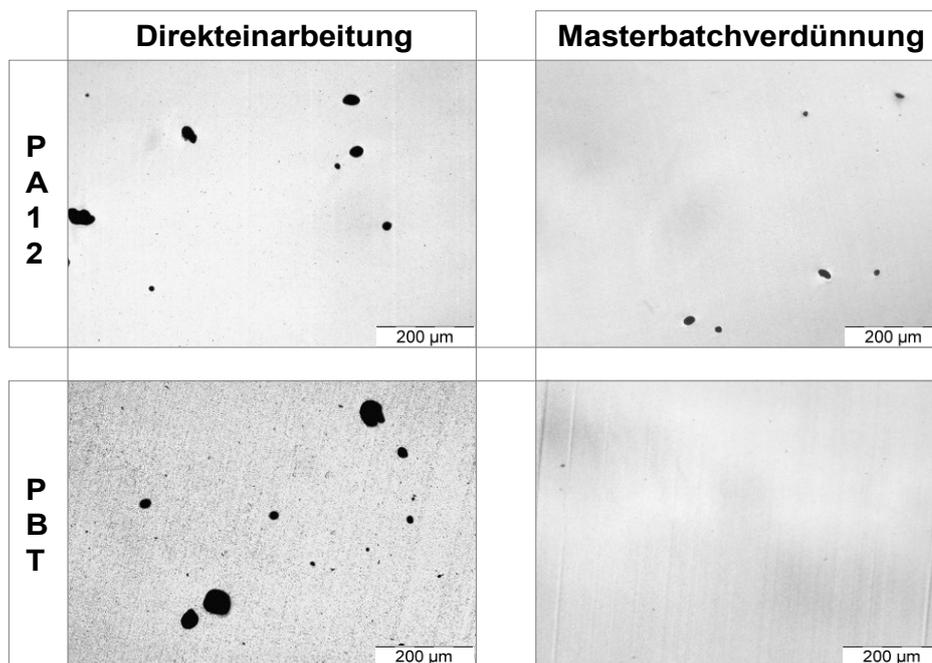


Abb. 4: Lichtmikroskopiebilder von PA12- und PBT-Kompositen mit 2 Ma% bzw. 1,1 Ma% Baytubes® C150P hergestellt durch Direkteinarbeitung oder Masterbatchverdünnung

Zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften wurden jeweils mindestens 7 Proben hergestellt. Bei den durch Direkteinarbeitung von Baytubes® C150P hergestellten PA12-Proben wird die elektrische Perkolationschwelle bei ca. 2 Ma% gefunden. Bei der Verdünnung des 15%igen Baytubes® C150P Masterbatches kommt es zu einer leichten Erhöhung der elektrischen Perkolationschwelle auf ca. 2,5 Ma% (Abbildung 5, links). Auch die Volumenwiderstandswerte von Proben über der elektrischen Perkolationschwelle sind

für die Masterbatchverdünnung etwas höher. Die elektrischen Perkolationsschwellen für die Masterbatchverdünnung sowie für die Baytubes-Direkteinarbeitung für PBT-Komposite liegen zwischen 0,3–0,6 Ma% (Abbildung 5, rechts). Auch die Absolutwerte der gemessenen Volumenwiderstände sind für die Masterbatchverdünnung verglichen mit der Direkteinarbeitung praktisch identisch.

Trotz besserer Makrodispersion, konnten bei durch Masterbatchverdünnung hergestellten Proben keine niedrigeren Widerstandswerte gemessen werden. Es ist davon auszugehen, dass es durch die doppelte Verarbeitung zu einer ausgeprägteren Längenkürzung der CNTs kommen kann.

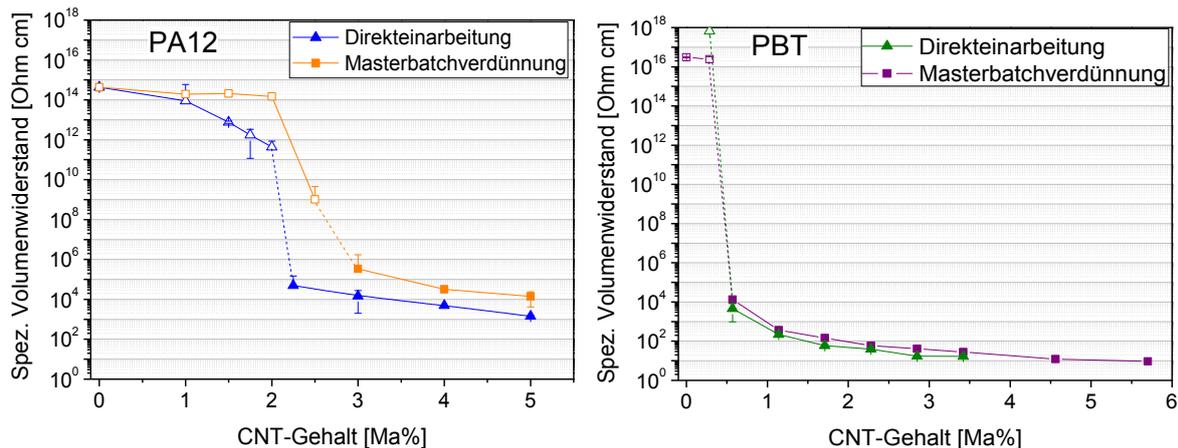


Abb. 5: Elektrischer Volumenwiderstand von PA12- und PBT-Kompositen mit Baytubes® C150P hergestellt durch Direkteinarbeitung bzw. Masterbatchverdünnung

6.5. Einsatz von Additiven

Da insbesondere in niederviskosen PA12 Kompositen mit Baytubes® C150P eine große Anzahl an nicht dispergierten primären CNT-Agglomeraten gefunden wurde, wurden Untersuchungen zur Identifikation geeigneter Dispergierhilfsmittel durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Additive in einem Verhältnis von 1:1 zum CNT-Gehalt verwendet. Die Proben wurden bei 210°C, 250 U/min für 5 min im DACA Microcompounder schmelzgemischt.

6.5.1 Kommerzielle Dispergier-Additive

Von unserem Projektpartner BYK Chemie GmbH wurden uns verschiedene Dispergierhilfsmittel zur Verfügung gestellt. Dies waren im Einzelnen: LP-N21467, LP-N6587, LP-X21078 und LP-N21469. Weiterhin wurde Tegomer P121 und Tego Antistat 200 (beide Evonik Goldschmidt GmbH) verwendet.

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ergab sich allerdings kein positiver Effekt in Hinsicht auf die Dispergierung der primären CNT-Agglomerate. Die ermittelten Agglomeratflächeninhalte unterschieden sich bei Verwendung der kommerziellen Additive nicht signifikant.

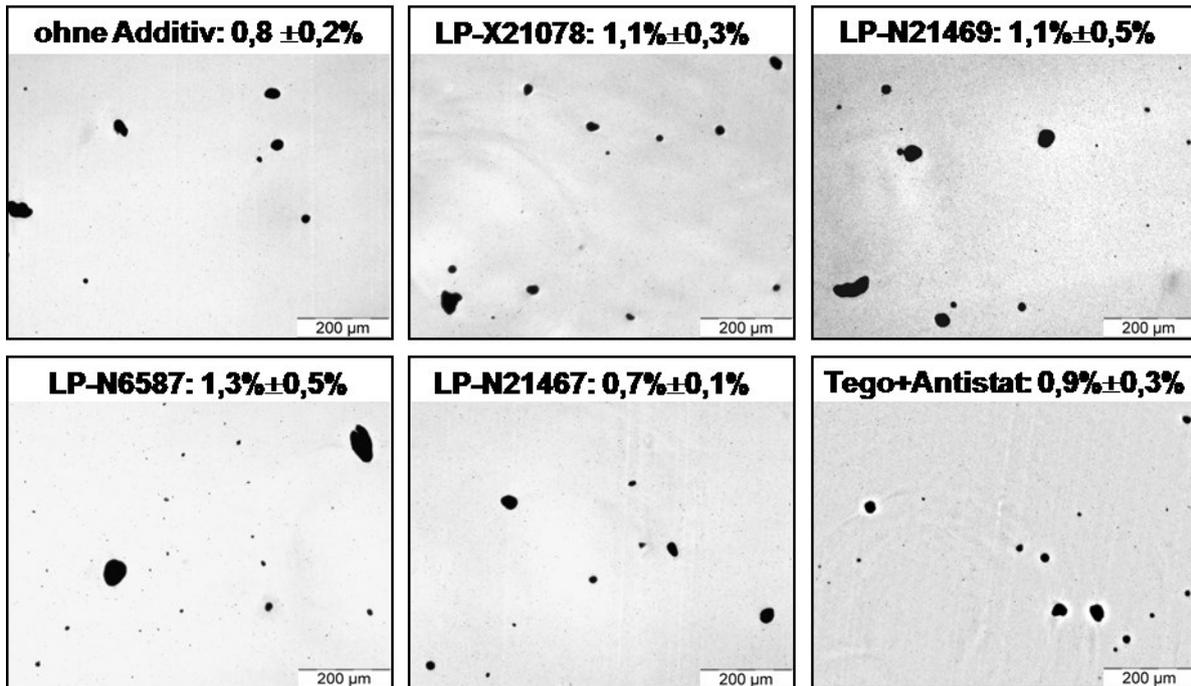


Abb. 6: Lichtmikroskopiebilder von PA12-Kompositen mit 2 Ma% Baytubes® C150P unter Verwendung verschiedener BYK-Additive

Für Polyamid 12-Komposite (niederviskos, Säureüberschuss) wurde für Baytubes® C150P eine elektrische Perkolationschwelle von 2,1 Ma% identifiziert. Durch die Verwendung von BYK LP-X21078 und BYK LP-N21467 kommt es zu einer leichten Abnahme des spezifischen Volumenwiderstandes bei 2 Ma% CNT-Gehalt (Abbildung 7). Für Proben mit BYK LP-X21078 zeigten sich allerdings bei CNT-Konzentrationen von 3 bzw. 4 Ma% höhere Widerstandswerte bei Verwendung des Additivs. Eine deutliche Reduzierung des spezifischen Volumenwiderstandes und der elektrischen Perkolationschwelle ließ sich mit den Dispergierhilfsmitteln LP-N21469 erreichen, wobei mit einer Additiv:CNT Zugabe von 2:1 gearbeitet wurde (hochviskose Flüssigkeit, deshalb schwer zu dosieren). Einen ähnlich positiven Einfluss auf die elektrische Perkolationschwelle hat die Verwendung einer Kombination aus Tegomer P121 und Tego Antistat 200.

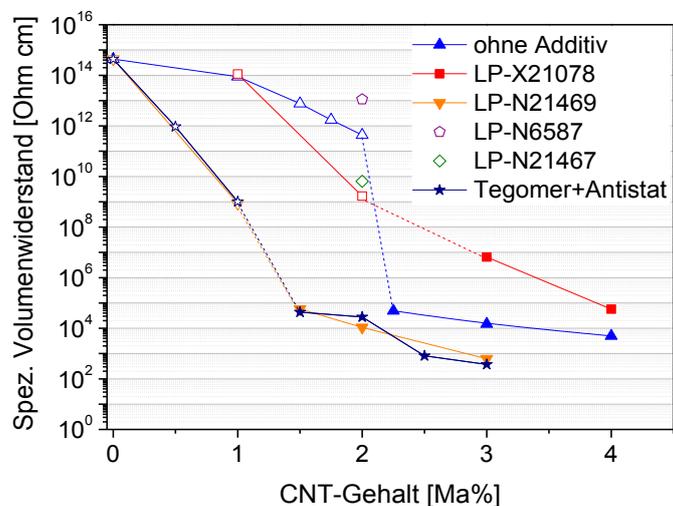


Abb. 7: Elektrischer Volumenwiderstand von PA12-Kompositen mit Baytubes® C150P und verschiedenen kommerziellen Additiven

6.5.2 Gemischte Füllstoffsysteme aus Carbon Black und Carbon Nanotubes

Mit der Zielstellung eines möglichst geringen Zusatzes an Nanotubes wurde an Kompositen basierend auf niederviskosem PA12 (Säureüberschuss) der Einsatz gemischter Füllstoffsysteme aus Nanotubes und Leitruß im Kleinstmengenmaßstab getestet und Perkolationskurven ermittelt, die zur Beurteilung des Auftretens eines synergistischen Füllstoffeffektes herangezogen werden können. Hinsichtlich einer Verringerung des Füllstoffgehaltes der CNTs zur Erreichung der elektrischen Perkolationschwelle wurden keine synergistischen Effekte gefunden. Allerdings zeigten 50/50 Mischungen aus CNT (Nanocyl™ NC7000) und Leitruß (Printex® XE2) einen geringeren Volumenwiderstand verglichen mit reinen CNT Kompositen bei gleichem CNT-Gehalt.

Es konnte aber ein synergistischer Effekt hinsichtlich der Dispergierung der primären CNT-Agglomerate gefunden werden. Beträgt der Flächenanteil einer Probe mit 2 Ma% Nanocyl™ NC7000 $0,8\% \pm 0,2\%$ und der eine Probe mit 2 Ma% Printex® XE2 $0,2\% \pm 0,1\%$, so findet sich in einer Probe mit 4 Ma% (2 Ma% NC7000 und 2 Ma% XE2) nur einen Gesamttagglomeratanteil von $0,6\% \pm 0,2\%$. Die Zugabe von Leitfähigkeitsruß führt dementsprechend zu einer etwas besseren Dispergierung der primären CNT-Agglomerate.

Die Ergebnisse wurde in folgender Publikation zusammengefasst: R. Socher, B. Krause, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke, Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black, Composites Science and Technology 2011, 71(8). 1053-1059.

6.6. Hochgefüllte PP-CNT-Komposite

In Hinsicht auf potentielle Anwendungen in Bipolarplatten wurden Polypropylen-Masterbatche mit 25 Gew% CNT (Nanocyl™ NC7000 bzw. Baytubes® C150P) in einem Brabender Plastograph W50EHT hergestellt und der Einfluss der Einarbeitungsbedingungen, insbesondere der Mischtemperatur und der Mischdrehzahl sowie der Art der Vormischung auf Dispersion und Leitfähigkeit bewertet. Dabei wurde gefunden, dass sich die Anzahl und Gesamtgröße verbleibender Restagglomerate mit höherer Mischtemperatur und Mischdrehzahl reduziert; gleichzeitig reduziert sich der elektrische Widerstand mit der Mischtemperatur. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine gemeinsame Dosierung des Polymers und der CNT zu einer deutlich besseren CNT-Verteilung im Vergleich zur Zudosierung der CNT in die Schmelze führt. Nahezu agglomeratfreie Masterbatche konnten hergestellt werden, indem die Ausgangsmaterialien (PP und Baytubes® C150P) vor der Compoundierung gemeinsam gemahlen wurden.

In diesen hochgefüllten Systemen wurde auch der Einfluss verschiedener Dispergieradditive (Disperplast1018, BYK9076, BYK9077 vom Projektpartners BYK Chemie GmbH, Tegomer P121 von Evonik Goldschmidt GmbH) auf die Nanotube-Dispersion getestet, die in unterschiedlichen Gehalten zudosiert wurden. Es konnten keine deutlichen Verbesserungen des elektrischen Widerstandes oder der CNT-Agglomeratverteilung beim Einsatz der Additive erkannt werden.

Zur Einschätzung der Qualität der PP-Masterbatch mit 25 Gew% Baytubes® C150P wurden diese mittels Microcompounder DSM15 mit demselben PP-Material verdünnt. Anhand der elektrischen Volumenwiderstände wurde ermittelt, dass die Zugabe von 1 Ma% des Dispergieradditivs BYK9076 zum Masterbatch zu der geringsten elektrischen Perkolationschwelle führt (s. Abb. 10, links). Auch der Einsatz von 12,5 Gew% Tegomer P121 zum Masterbatch führt bei der Masterbatch-Verdünnung zu einer elektrischen Perkolations-

schwelle von 2 Gew%.

Im Vergleich dazu wurden kommerziell erhältliche Masterbatche analog mittels DSM15 verdünnt. Für die Masterbatch-Verdünnungen von Plasticyl™ PP2001 (Polypropylen, 20 Gew% Nanocyl™ CNT) und CESA® conductive CNT (polyolefinisches MB mit 25 Gew% Baytubes® C150P) wurden jeweils etwas höhere elektrische Perkolationschwellen ermittelt (s. Abb. 10, rechts).

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Masterbatch-Verdünnungen jeweils bei 5 Gew% zeigte bei der Verwendung von Plasticyl™ PP2001 große CNT-Restagglomerate. Einzelne kleine Agglomerate waren in Kompositen zu finden, die mittels CESA® conductive CNT bzw. mit den 25 Gew%igen Masterbatche aus PP und Baytubes® C150P oder Nanocyl™ NC7000 (IPF-Herstellung) hergestellt wurden. Agglomeratfrei Komposite wurden erhalten, wenn bei der Masterbatch-Herstellung BYK9076 oder Tegomer P121 eingesetzt wurde.

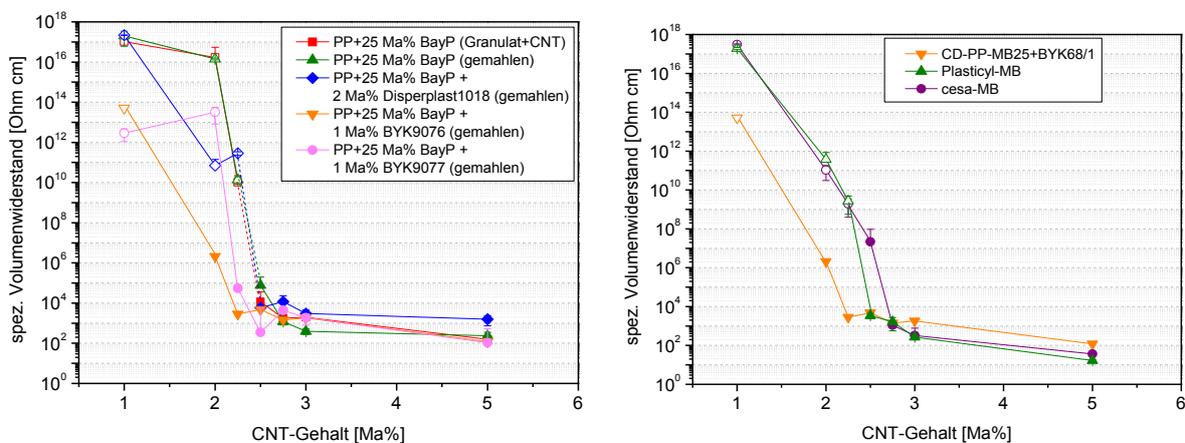


Abb. 10: Spezifischer Volumenwiderstand in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt für die PP-Masterbatch-Verdünnungen: eigene Masterbatche (links), Vergleich mit kommerziellen Masterbatchen (rechts) (DSM15: 180°C, 150 U/min, 5 min)

Des Weiteren wurden Masterbatche mit 25 Gew% Nanocyl™ NC7000 in Polyamid 6 mittels Brabender Plastograph W50EHT hergestellt. Zunächst wurden die Verarbeitungsbedingungen hinsichtlich einer Minimierung von Anzahl und Größe der CNT-Restagglomerate optimiert. Dabei erwiesen sich eine hohe Verarbeitungstemperatur (290°C) und eine hohe Drehzahl (150 U/min) als vorteilhaft. Das gemeinsame kurzzeitige Mahlen der CNT mit dem Polymergranulat verbesserte die CNT-Dispersion nur geringfügig und der spezifische Volumenwiderstand blieb unverändert bei ca. $3-9 \times 10^1$ Ohm cm.

Das PA-Masterbatch, welches bei 290°C und 50 U/min hergestellt wurde, enthielt etwas mehr CNT-Restagglomerate im Vergleich zum MB, das bei 150 U/min gemischt wurde. Interessanterweise war das bei niedriger Drehzahl hergestellte Masterbatch trotz 25 Gew% CNT nicht mehr elektrisch leitfähig.

6.7. Untersuchungen zur Nutzung des Dreiwalzwerkes zur CNT-Dispergierung in Kompositen bei erhöhten Temperaturen

Es Untersuchungen wurden zur Dispergierwirkung des Dreiwalzwerkes (DWW) bei 100°C in PCL-Masterbatchen in Kooperation mit EXAKT und der TU Hamburg-Harburg durchgeführt. Am IPF wurde dazu 7,5%ige PCL-Masterbatche hergestellt, die mit Nanocyl™ NC7000 oder Baytubes® C150P gefüllt waren. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass das PCL-Nanocyl™ NC7000-MB bereits nach dem 2. Durchlauf agglomeratfrei war während im

PCL- Baytubes® C150P-MB lediglich die Agglomeratanzahl und –größe reduziert werden. Wie in Voruntersuchungen am IPF gezeigt, werden für die Dispergierung von Nanocyl™ NC7000 geringere Scherkräfte benötigt als bei Baytubes® C150P. Dies könnte die Ursache für die unterschiedliche Dispergierwirkung des DWW sein.

Außerdem wurden mechanische Untersuchungen (Zugversuch) an gepressten Platten der Ausgangsmaterialien, den Masterbatchen und den MBs nach dem 7. DWW-Durchlauf durchgeführt. Der CNT-Zusatz führt zu höheren Spannungswerten und geringerer Bruchdehnung. Nach der DWW-Dispergierung der MBs wurden gleichbleibende Spannungswerte und eine deutlich höhere Bruchdehnung beobachtet, wobei die Effekte beim PCL-Baytubes® C150P-MB größer waren.

Um die Dispergierwirkung des Dreiwalzwerkes auf den spezifischen elektrischen Volumenwiderstand zu untersuchen, wurden PCL-Masterbatche mittels DSM15 Microcompounder verdünnt (100°C, 15 U/min, 2 min). Hinsichtlich der elektrischen Perkolationschwelle und der spezifischen elektrischen Volumenwiderstände konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Ausgangs-MB und dem PCL-MB nach der DWW-Behandlung festgestellt werden.

Des Weiteren wurden am IPF zwei 15%-ige EVA-Masterbatche basierend auf DuPont™ ELVAX420® und ELVAX450® und Baytubes® C150P mittels Extrusion gefertigt. Nachdem auch diese Proben bei EXAKT bis zu siebenmal das Dreiwalzwerk bei 100°C mit unterschiedlichen Spaltbreiten durchlaufen hatten, wurden sie am IPF lichtmikroskopisch untersucht. Für das 15%-ige EVA-MB wurde Agglomeratfreiheit erst nach dem siebten DWW-Durchgang beobachtet. An der TU Hamburg-Harburg wurde das 15%ige EVA-MB zu einem 7,5%-iges MB am DWW verdünnt. In diesen Proben sind ebenfalls noch Agglomerate enthalten. Die mechanischen Untersuchungen (Zugversuch) am 15%-ige ELVAX420®-Baytubes® C150P-Masterbatche zeigen, dass die CNT-Zugabe zu einer deutlichen Erhöhung der Spannungswerte und einer signifikanten Reduzierung der Bruchdehnung führt. Nach der DWW-Behandlung sind sowohl höhere Spannungswerte als auch ein höhere Bruchdehnung zu beobachten.

Als drittes Material wurde ein mineralgefüllter PP-Komposit, der 4 Ma% Nanocyl™ NC7000 enthält, untersucht. Die DWW-Behandlung wurde bei 190°C durchgeführt. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass nach 7 DWW-Durchläufen die enthaltenen Restagglomerate nahezu vollständig dispergiert wurden. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da auch mit einer Optimierung des Extrusionsprozesses keine agglomeratfreien Komposite hergestellt werden konnten. Wie bereits an den PCL- und EVA-Kompositen beschrieben, konnten auch für den PP-Komposit verbesserte mechanische Eigenschaften nach der DWW-Behandlung beobachtet werden.

Die Ergebnisse wurden in folgender Publikation zusammengefasst: P. Pötschke, B. Krause, S. T. Buschhorn, U. Köpke, M. T. Müller, T. Villmow, K. Schulte, Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures, Composites Science and Technology, accepted

6.8. Polyamid 6 / Kautschuk-Blends mit CNTs

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von PA6-Kompositen wurden am DSM15 Nanocyl™ NC7000 in PA6 (Ultramid B27E, BASF SE AG) eingearbeitet bzw. ein PA6-Masterbatch (Plasticyl CUSTOM PA6, Nanocyl), das 15% Nanocyl™ NC7000 enthält, verdünnt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen verglichen. Die spezifischen Volumenwiderstände sind in Abb. 11 zusammengefasst. Die elektrische Perkolationschwelle liegt für alle Komposite zwischen 2 und 3 Ma%. Die geringsten Widerstandswerte werden für die Masterbatch-Verdünnung mit 260°C, 80 rpm, 3 min erhalten.

Die Makrodispersion der Komposite, ausgewertet anhand lichtmikroskopischer Bilder, zeigte einen deutlich höheren Gehalt an Restagglomerate für die CNT-Direkteinarbeitung im Vergleich zur Masterbatch-Verdünnung.

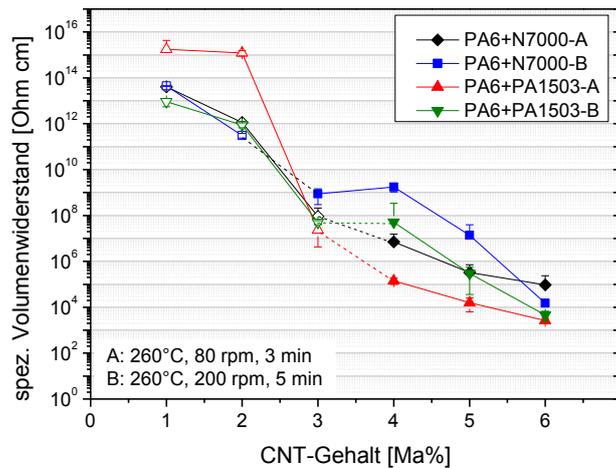


Abb. 11: Spezifischer Volumenwiderstand in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt für verschiedene PA6-Komposite

Des Weiteren wurden 2-komponentige nichtmischbare Polymerblends basierend auf Polyamid 6 hergestellt, wobei der Typ der zweiten Blendkomponente (Kautschuk) variiert wurde. Es kamen dabei Exxelor VA 1803, Kraton FG 1901 und Affinity EG8200G zum Einsatz. Abbildung 12 zeigt, dass der spezifische Volumenwiderstand stark mit dem Kautschuk-Typ und -Gehalt schwankt, wobei keine eindeutigen Trends erkennbar sind.

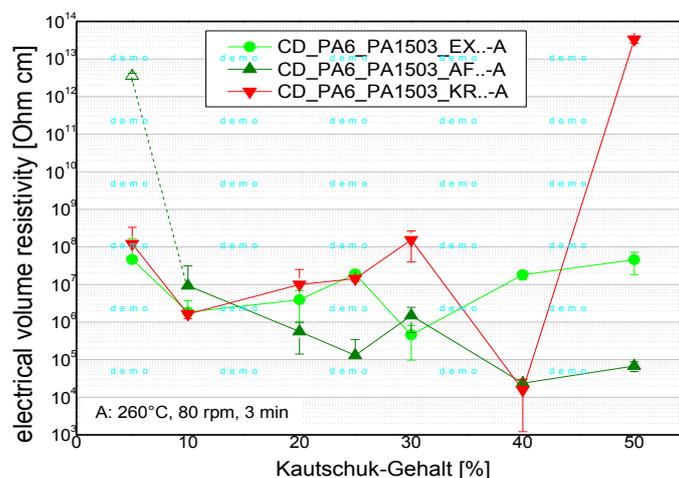


Abb. 12: Spezifischer Volumenwiderstand für PA6/Kautschuk-Blends in Abhängigkeit vom Kautschuk-Gehalt für verschiedene Kautschuk-Typen (3 Gew% CNT, hergestellt über MB-Verdünnung)

6.9. Strahlenchemische Härtung von CNT gefüllten Epoxid-Harzen

Ein von der TU Hamburg-Harburg hergestelltes Masterbatch auf der Basis von Genomer3364 wurde mittels Elektronenbestrahlung gehärtet. Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden an der TU HH durchgeführt.

Siemens als Industriepartner, der sich im Rahmen des Projektes mit CNT gefüllten Epoxid-Harzen beschäftigte, nutzte hauptsächlich ein Harz für ihre Untersuchungen, das nicht strahlenchemisch vernetzbar ist. Deshalb wurde für die Untersuchungen am IPF und der TU Hamburg-Harburg ein strahlenchemisch vernetzbares Harz ausgewählt. Da dieses aber keine anwendungstechnische Relevanz für die Fa. Siemens hatte, wurden diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen der am IPF durchgeführten Arbeiten wurden für die Industriepartner und deren Aufgabenstellungen geeignete Rezepturen sowie Technologieempfehlungen entwickelt, die als Grundlage für die Übertragung in den Labor- und Technikumsmaßstab dienen. Damit wurden die Voraussetzungen für die weitere Technologieentwicklung im Technikums- und Industriemaßstab durch die in der Bearbeitungskette nachfolgenden Partner gelegt, bei denen eine Verwertung angestrebt ist und für die sich daraus wirtschaftliche Erfolgsaussichten ergeben können.

Die Ergebnisse bezüglich der im Projekt erarbeiteten Verarbeitungs-Morphologie-Eigenschaftsbeziehungen für CNT-Polymer-Komposite sind prinzipiell in allen entsprechenden kunststoffherstellenden, -verarbeitenden und anwendenden Betrieben anwendbar und auch für andere als die beteiligten Partner interessant.

Außerdem wurden Grundlagenuntersuchungen mit funktionalisierten CNTs insbesondere in PA12 durchgeführt, wobei viele Erkenntnisse zum Nutzen und Anwendbarkeit derartiger CNTs erhalten wurden.

Während der Bearbeitung konnten am IPF wertvolle neue, zu Beginn des Projektes nicht verfügbare, Erkenntnisse bezüglich der Verarbeitbarkeit und Eigenschaftsbeeinflussung in Polymer-CNT-Kompositen gewonnen werden. Dies betrifft insbesondere die Materialklasse Polyamide und Polypropylen, bei denen die gute Dispersion von CNT-Materialien schwierig ist und wozu am IPF nur wenige Vorarbeiten vorlagen. Die Ergebnisse flossen bereits in 4 publizierte Fachartikeln ein, so dass diese Erkenntnisse der Fachwelt sowie der Industrie zur Verfügung gestellt werden konnten. Dies betrifft insbesondere den Einfluss des verwendeten CNT-Materials und des Gehalt der funktionellen Gruppen im PA12 auf die CNT-Dispergierung und elektrische Eigenschaften. Auch die Vorteile von gemischten Füllstoffsystemen in PA12 konnten aufgezeigt werden. Des Weiteren wurde der Einfluss der Matrixviskosität über mehrere Materialklassen (PA12, PEEK, PBT, LDPE, PC) hinweg auf elektrische Eigenschaften und die CNT-Makro- und Nanodispersion betrachtet. In einer weiteren Publikation wurde demonstriert, dass die Dreiwalzwerktechnologie durch die Entwicklung von beheizbaren Walzen bei EXAKT auch für thermoplastische Materialien Anwendung finden kann, wobei bei gleichbleibenden elektrischen Eigenschaften die CNT-Makrodispersion und mechanische Eigenschaften (insbesondere die Dehnung) deutlich verbessert werden konnten.

Bezüglich des Einflusses von Dispergieradditiven, die bei der Verwendung von polyolefinischen Matrices notwendig erscheinen, konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Generell hat sich gezeigt, dass vorteilhafte Lösungen für Polyethylene auch auf Polypropylene übertragen werden können und vice-versa. In allen 3 untersuchten Matrices wurden ähnliche Effekte bezüglich des Einflusses der CNT-Art, der generellen Verarbeitungsbedingungen, der Verwendung hybrider Füllstoffsysteme und des Einsatz von Additiven gefunden. Insofern konnten die drei stofflichen Bearbeitungsschwerpunkte voneinander profitieren. Generell hat sich auch gezeigt, dass die Verwendung hybrider Füllstoffsysteme vorteilhaft für die Dispergierung und Leitfähigkeitsbeeinflussung ist. Insbesondere für das Erreichen hoher thermischer Leitfähigkeiten scheint der Einsatz gemischter Füllstoffsysteme unumgänglich, zumal sich daraus im Vergleich zu reinen CNT-Kompositen auch wirtschaftliche Vorteile ergeben.

Mit dem Gebiet thermische Leitfähigkeit wurde am IPF ein neues Eigenschaftsgebiet betreten, inzwischen sind wir durch Nachfolgeinvestitionen auch in der Lage, selbst solche Messungen durchzuführen.

Durch das Projekt wurde zum einen der direkte Kontakt zu Industriepartnern als auch nachfolgend zu potentiellen Partnern für Auftrags- und Vertragsforschung hergestellt. Andererseits konnte die Kompetenz und der Bekanntheitsgrad der Arbeitsgruppe und des Institutes ausgebaut werden, woraus auch weiterhin eine Einwerbung von Forschungsmitteln auf diesem oder benachbarten Gebieten zu erwarten ist.

Die wissenschaftliche Anschlussfähigkeit der Ergebnisse ist für das IPF durch die Ableitung von Aufgabenstellungen für neue Projekte, auch für andere innovative Nanopartikel als CNT, z.B. graphenartige Strukturen, zu sehen. Aus der sich entwickelten Kooperation mit den Industriepartnern des Projektes können neue Projektideen erwachsen: Diese können neben weiteren technologischen Entwicklungen sowohl in speziellen Formgebungsverfahren (Schäumen, Faserspinnen, ..), der Übertragung auf andere Nanopartikel (anorganische Nanotubes, Whiskers,...), der neuen Notwendigkeiten und Möglichkeiten der Nanokomposit-Analytik oder der Fortführung neuer Sensorentwicklungen z.B. für die Charakterisierung auf dem Nanolevel sein.

Da die wissenschaftlichen Ergebnisse in Publikationen, Vorträgen, Postern, Lehrgängen, Seminaren und in der Lehre an der TU Dresden Einzug gehalten haben bzw. halten werden, ist ein direkter Wissenstransfer gegeben. Daraus leitet sich auch die Möglichkeit ab, weiterhin im Rahmen von Studien, Diplom- oder Doktorarbeiten tiefergehende Fragestellungen zu bearbeiten.

8. Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse

Patente

DE102010043473, WO2012059468: polyamide 12 composition containing carbon nanotubes, Anmelder: Evonik Degussa GmbH, Erfinder: S.A. Hermasch, R. Wursche, H. Häger, P. Pötschke, B. Krause, R. Socher

EP2468812, WO2012084777, US2012/0153232: Thermoplastic moulding material, Anmelder: BASF SE, Erfinder: C. Gibon, X. Yang, C. Kujat, M. Weber, L. Szarvas, D. Klein, P. Pötschke, B. Krause

EP2468811, WO2012084776, US2012/0153233: Thermoplastic moulding material, Anmelder: BASF SE, Erfinder: C. Gibon, X. Yang, C. Kujat, M. Weber, L. Szarvas, D. Klein, P. Pötschke, B. Krause

Zeitschriftenpublikationen

R. Socher, B. Krause, R. Boldt, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke, Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNT: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties, Composites Science and Technology 2011, 71 (3), 306-314

R. Socher, B. Krause, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke, Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black, Composites Science and Technology 2011, 71(8). 1053-1059

R. Socher; B. Krause; M. T. Müller; R. Boldt; P. Pötschke, The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites, Polymer 2012, 53 (2), 495-504

P. Pötschke, B. Krause, S. T. Buschhorn, U. Köpke, M. T. Müller, T. Villmow, K. Schulte, Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures, Composites Science and Technology, 2013, 74, 78-84

Beiträge in Tagungsbänden

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Nanocomposites of PA12 with CNT: Influence of matrix properties and the use of mixed filler systems containing CB, Proceedings of the 4th International Conference on Carbon Based Nanocomposites, September 20-23 2009, TU Hamburg-Harburg, Germany. ISBN 978-3-941492-08-0

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche Influence of viscosity, end group functionalization, and type of CNT in PA12 nanocomposites and the use of mixed filler systems with CB, Proceedings of the 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, April 28th-30th, 2010, Madrid, Spain, S. 271, ISBN 978-84-613-9812-6

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Melt mixed nanocomposites of PA12 with CNT: influence of matrix properties and the use of hybrid filler systems containing CB, Annual Technical conference of the Society of Plastics Engineers ANTEC 2010, May 16-20 2010 Orlando, USA

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Macrodispersion and electrical properties of CNT-PA12 composites as a function of polymer viscosity and end group functionalization, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4 (SL-T24)

B. Krause, C. Gibon, M. Weber, HJ. Park, P. Pötschke, Localisation Of Carbon Nanotubes In Polyamide Blends With Non-Reactive And Reactive Rubber, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Cambridge, Cambridge, UK, 11 –

16 July, 2011

R. Socher, M. T. Müller, B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke, The Role Of Matrix Viscosity On MWCNT Dispersion And Electrical Properties In Thermoplastic Composites, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Cambridge, Cambridge, UK, 11 – 16 July, 2011

B. Krause, C. Gibon, M. Weber, HJ. Park, P. Pötschke, Polyamide blends with non-reactive and reactive rubber containing carbon nanotubes, Books of Abstracts, 11th European Symposium on Polymer Blends 2012, Donostia-San Sebastian, Spain, 25.- 28.3.2012, ISBN 978-84-695-2762-7, page 249-250

B. Krause, R. Socher, M. T. Müller, R. Boldt, P. Pötschke, MWCNT dispersion and electrical properties in melt mixed composites with different polymer matrices and viscosities, 7th International Conference on NANOSTRUCTURED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES (ECNP), April 24 - 27, 2012, Prague, Czech Republic, Published by the Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, ISBN 978-80-85009-71-2

Vorträge

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Melt mixed nanocomposites of PA12 with CNT: influence of matrix properties and the use of hybrid filler systems containing CB, ANTEC 2010, Orlando, USA, May 16-20 2010

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Macrodispersion and electrical properties of CNT-PA12 composites as a function of polymer viscosity and end group functionalization, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, MWNT dispersion and electrical properties in PA12, PBT and PEEK nanocomposites as a function of matrix viscosity. - 3. Nachwuchsworkshop "Komposite mit Carbon Nanotubes". - Dresden, 17.01.2011 - 18.01.2011

P. Pötschke, B. Krause, R. Socher, S. Buschhorn, U. Köpke, Anwendung der Dreiwalzwerktechnologie im Bereich der Thermoplaste. - Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien. - Karlsruhe, 25.01.2011 - 27.01.2011

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, Effect of additives on the MWCNT dispersion and electrical percolation in polyamide 12, 4. Nachwuchsworkshop "Komposite mit Kohlenstoff Nanopartikeln" mit TU Hamburg-Harburg, 21./22.11.11, Hamburg-Finkenwerder

Poster

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche, Nanocomposites of PA12 with CNT: Influence of matrix properties and the use of mixed filler systems containing CB, Proceedings of the 4th International Conference on Carbon Based Nanocomposites, September 20-23 2009, TU Hamburg-Harburg, Germany.

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, Einfluss von Matrixeigenschaften auf MWNT-Verteilung und elektrische Eigenschaften in schmelzedispersierten Polyamid 12 Nanokompositen, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2010, 20.-21.01.2010, Marl, Deutschland

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, S. Hermasch, R. Wursche Influence of viscosity, end group functionalization, and type of CNT in PA12 nanocomposites and the use of mixed filler systems with CB, 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, April 28th-30th, 2010, Madrid, Spain

R. Socher, B. Krause, P. Pötschke, MWNT Dispersion and Electrical Properties in PA12, PBT and PEEK Nanocomposites as a Function of Matrix Viscosity, Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien. - Karlsruhe, 25.01.2011 - 27.01.2011

B. Krause, C. Gibon, M. Weber, HJ. Park, P. Pötschke, Localisation Of Carbon Nanotubes In Polyamide Blends With Non-Reactive And Reactive Rubber, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Cambridge, Cambridge, UK, 11 – 16 July, 2011

R. Socher, M. T. Müller, B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke, The Role Of Matrix Viscosity On MWCNT Dispersion And Electrical Properties In Thermoplastic Composites, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Cambridge, Cambridge, UK, 11 – 16 July, 2011

B. Krause, C. Gibon, M. Weber, HJ. Park, P. Pötschke, Localisation Of Carbon Nanotubes In Polyamide Blends With Non-Reactive And Reactive Rubber, EUROFILLERS 2011, 21 - 25 August 2011, Dresden, Germany

B. Krause, C. Gibon, HJ. Park, P. Pötschke, Localisation of carbon nanotubes in polyamide blends with non-reactive and reactive rubber, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2012, 30.1.-01.02.2012, Bayreuth, Deutschland

R. Socher, B. Krause, M.T. Müller, P. Pötschke, Effect of different dispersion additives on the CNT dispersion and electrical percolation in polyamide 6 and 12, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2012, 30.1.-01.02.2012, Bayreuth, Deutschland

B. Krause, C. Gibon, M. Weber, HJ. Park, P. Pötschke, Polyamide Blends With Non-Reactive And Reactive Rubber Containing Carbon Nanotubes, 11th European Symposium on Polymer Blends in Donostia - San Sebastian, 25th - 28th March, 2012

B. Krause, R. Socher, M. T. Müller, R. Boldt, P. Pötschke, MWCNT dispersion and electrical properties in melt mixed composites with different polymer matrices and viscosities, 7th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (ECNP), April 24 - 27, 2012, Prague, Czech Republic, Published by the Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

R. Socher, B. Krause, M. Thomas Müller, P. Pötschke, Effect of dispersion additives on the dispersion and electrical percolation threshold of MWCNTs in polyamide 6 and 12, 15th

International Conference "Polymeric Materials" (P2012), September 12-14, 2012, Halle (Saale). Polymeric Materials 2012, Druckerei Teichmann, Halle-Bruckdorf, ISBN 978-3-86829-517-7, p. 143

P. Pötschke, R. Socher, M. T. Müller, B. Krause, R. Boldt, Influence of matrix melt viscosity on dispersion and electrical percolation threshold in melt mixed polymer-carbon nanotube composites, 15th International Conference "Polymeric Materials" (P2012), September 12-14, 2012, Halle (Saale). Polymeric Materials 2012, Druckerei Teichmann, Halle-Bruckdorf, ISBN 978-3-86829-517-7, p. 84

P. Pötschke, R. Socher, M. T. Müller, B. Krause, R. Boldt, Influence of matrix melt viscosity on dispersion and electrical percolation threshold in melt mixed polymer-carbon nanotube composites, 29th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-29), July 15-19, 2013, Nuremberg, Germany