



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

Abschlussbericht zum Teilprojekt CarboAktiv

Leitfähig laseraktivierbare Polymerverbunde mit
Kohlenstoffnanoröhren für dreidimensionale
gehäuseintegrierte Anwendungen

Förderkennzeichen: 03X0206F

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

Projektleiter: Dr.-Ing. Petra Pötschke

Autoren: Dr. Beate Krause, Marco Liebscher,
Dr.-Ing. Petra Pötschke

Laufzeit: 01.04.2011 bis 31.05.2014

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

Abschlussbericht zum Teilprojekt CarboAktiv

Leitfähig laseraktivierbare Polymerverbunde mit
Kohlenstoffnanoröhren für dreidimensionale gehäuseintegrierte
Anwendungen

Förderkennzeichen: 03X0206F

Gliederung:

| | |
|---|----|
| I. 1. Aufgabenstellung | 3 |
| I. 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde | 3 |
| I. 3. Planung und Ablauf des Vorhabens | 4 |
| I. 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde | 5 |
| I. 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen | 7 |
| II. 1. Erzielte Ergebnisse | 8 |
| II. 1.1. Werkstoffentwicklung | 8 |
| II. 1.2. Technologieentwicklung | 17 |
| II. 1.3. Anwendungsvorbereitung | 28 |
| II. 2. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse | 35 |
| II. 3. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen | 37 |
| II. 4. Erfolgte Veröffentlichungen des Ergebnisses | 38 |

I. 1. Aufgabenstellung

Ziel des BMBF-Verbundprojektes war die Entwicklung von Verarbeitungs- und Bearbeitungstechnologien zur anwendungsreifen Leitfähigkeitsaktivierung von Kunststoffformteilen aus CNT-haltigen Polymerblends. Im Fokus steht dabei die orts aufgelöste Modifikation der elektrischen Leitfähigkeit des ansonsten nicht leitfähigen Kunststoffes. Das Prinzip beruht auf mehrphasigen Polymerblends mit Matrix-disperser Phase - Strukturen, in denen die CNTs in der dispersen Phase (Depots) lokalisiert sind und durch eine orts aufgelöste Laseraktivierung so an die Oberfläche gelangen, dass sie einen leitfähigen Bereich - eine Leiterbahn - bilden.

Die Aufgabe des IPF innerhalb des Verbundes bestand gemeinsam mit der Fa. ppmid GmbH in der Rezepturentwicklung und der grundlegenden Untersuchung der werkstoffseitigen Zusammenhänge und Notwendigkeiten, um die Laseraktivierung zum gezielten Erreichen bestimmter Leitfähigkeiten einzusetzen.

Dazu war das IPF insbesondere in AP1 Werkstoffentwicklung und AP3 Technologieentwicklung Polymerblendverarbeitung, aber auch mit Messungen in AP4 integriert. Die erzeugten Materialien dienten als Grundlage für die Laserstrukturierungsversuche, wobei iterative Schleifen insbesondere auch in Zusammenhang mit der in AP3 zu untersuchenden Verarbeitbarkeit vorgesehen waren.

I. 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das IPF hat im Rahmen einer seit 2001 existierenden Arbeitsgruppe zur Schmelzeinarbeitung von CNTs in thermoplastische Matrizes 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/Dr-Ing-Petra-Poetschke.130.0.html?&L=1>). Es existierte eine entsprechende Ausstattung zur Verarbeitung von CNTs inklusive entsprechender Sicherheitvorschriften/vorkehrungen und zur umfangreichen Charakterisierung von CNT-haltigen Kompositen und Blends.

Das IPF Dresden hatte im Rahmen des Projektes das Ziel, seine bereits vorliegenden umfangreichen Erfahrungen bezüglich CNT-Nanocomposites weiter ausbauen, um ausgehend von einem umfassenden Material- und Prozessverständnis

weitere Lösungen zur Optimierung von Produkteigenschaften zu erreichen. Des Weiteren wollte das IPF Dresden seine bereits vorliegenden Erfahrungen insbesondere bezüglich Polymerblends mit CNTs aber auch zur bestmöglichen Verteilung von CNTs in einer Polymermatrix über geeignete Extrusionsbedingungen in CarboAktiv einbringen und weiter ausbauen. Dabei soll ausgehend von einem umfangreichen Material- und Prozessverständnis die Materialbasis für die laseraktivierbaren Oberflächen geschaffen werden und vor allem das Wirkprinzip aufgeklärt werden, welches zu leitfähigen Bahnen nach Laserwechselwirkung des Materials führt.

I. 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Projektes CarboAktiv lag der Fokus der Arbeiten des IPF auf der Werkstoffentwicklung (AP1), Technologieentwicklung (AP3) und der Anwendungsvorbereitung (AP4). Es war Aufgabe des IPF, gemeinsam mit dem Partner pp-mid GmbH, Rezepturen für Polymerblends zu entwickeln, die unterschiedliche Anforderungen, wie z.B. unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten, hohe mechanische oder thermische Belastungen, erfüllen. Dazu wurden den Blends neben den CNTs auch weitere Füllstoffe sowie Kompatibilisierungs- und Dispergieradditive zugesetzt und deren Einfluss auf Blendmorphologie und elektrische Leitfähigkeit untersucht. Die Aktivierbarkeit leitfähiger Bahn durch die Laserstrahlbehandlung wurde von den Partnern in Abhängigkeit von diesen Variationen der Materialzusammensetzung untersucht.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Spritzgiessparameter auf die Blendmorphologie und elektrische Eigenschaften untersucht. Dabei wurde vom IPF begleitend die Charakterisierung der Polymerblends hinsichtlich ihrer Phasenmorphologie, CNT-Lokalisierung und –Dispergierung und Kompatibilisierung mittels lichtmikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Methoden durchgeführt. Außerdem wurden die elektrischen Eigenschaften vor und nach der Laserbearbeitung gemessen. Die Messungen der elektrischen Widerstände in den gelaserten Leitbahnen stellten Doppelmessungen zu denen an der Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena (EAH Jena) durchgeführten Messungen dar (siehe Abschlussbericht EAH Jena) und sind deshalb in diesem Bericht nicht aufgeführt.

Die Aufgaben des IPF waren eng mit denen der Partner verknüpft. Zum einen

wurden die am IPF entwickelten Rezepturen von der Fa. pp-mid GmbH in den größeren Maßstab übertragen, zum anderen wurden bei den Partnern spritzgegossene (überwiegend bei Fa. 3D Schilling Prototypen GmbH) und gelaserte Proben (überwiegend an EAH Jena) in mehreren Iterationsschritten morphologisch und elektrisch untersucht. Details zu Extrusion, Spritzguss und Laserbehandlung sind in den Berichten der jeweiligen Partner dargestellt.

Abweichend von der ursprünglichen Planung wurde das Projekt bis zum 31.05.2014 um 2 Monate kostenneutral verlängert. Ein Schwerpunkt war der 2-Komponenten-Spritzguss von klarem Polycarbonat auf ein CNT-haltigen PC/PP-Blend (Modifikation F1M2) sowie die anschließende Laserstrukturierung dieses Materials. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Berichten von Fa. 3D Schilling Prototypen GmbH, EAH Jena und Fa. LCP nachzulesen. Da das IPF keine Proben der 2K-Serie erhalten hat, erfolgte auch keine Charakterisierung. Der zweite Schwerpunkt des Verlängerungsantrages war die Laserstrukturierung der Proben bei Variation der Gasatmosphäre unter Abwesenheit von Sauerstoff durch die EAH Jena und Fa. LCP. Die morphologische Charakterisierung dieser gelaserten Proben durch das IPF ist im Bericht enthalten.

Das IPF konnte die im Antrag beschriebenen Aufgaben plangemäß erfüllen.

I. 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Ein Strukturierungsprozess auf Basis von CNT-gefüllten Polymerblends, wie im Antrag vorgesehen, war zu Beginn der Arbeiten außerhalb der Gruppe der Antragsteller nicht veröffentlicht und damit vollkommenes Neuland. Bezüglich des Effektes der Segregation der Nanotubes zur Oberfläche des Blendbauteils beim Einbringen von Laserenergie gab es außer den Vorversuchen der Antragsteller ebenfalls keinerlei wissenschaftliche Untersuchungen; selbst das Wirkprinzip war noch nicht geklärt.

Polymerblends werden sehr häufig für verschiedenste Spritzgussanwendungen eingesetzt, da sich mit ihnen die Eigenschaften verschiedener Polymere maßgeschneidert kombinieren lassen. Während für Einzelpolymere mit CNTs bereits umfangreiches Wissen zur Eigenschaftsbeeinflussung generiert wurde, sind Blends mit CNT noch in der Forschungsphase und erst in wenigen Anwendungen vertreten, in denen sie hauptsächlich Blends mit Leitrußen (Carbon Black, CB) ersetzen.

Zu Polymerblends unterschiedlichster Zusammensetzung existierten zu Projektbeginn am IPF bereits einige Erfahrungen. So waren auch Polymerblends mit CNTs bereits einbezogen, wobei insbesondere der Effekt der selektiven Lokalisierung von CNTs in der thermodynamisch bevorzugten Phase untersucht und dessen Auswirkung auf erreichbare Leitfähigkeiten von Blends charakterisiert wurden. Im Rahmen eines 2008 abgeschlossenen BMBF-Projektes (Ausschreibung Nanomobil) konnte ein auf einem Blend mit CNT basierender Kotflügel für den potentiellen Einsatz im Automobilbau entwickelt werden, in dem die gleichzeitige Zugabe von CNTs und Nanoclay zu dem gewünschten Eigenschaftsprofil aus on-line Lackierbarkeit (aufgrund einer definierten Leitfähigkeit), ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient führte. In Arbeiten zu PC/SAN und PC/ABS (BMBF-Projekt Compomel, Ausschreibung Nano geht in die Produktion, Abschluss 2010) wurden die Untersuchungen zu Ursachen und Kinetik der phasenspezifischen Lokalisierung (hier in PC) durchgeführt. Des Weiteren waren bereits zu Beginn des Projektes Arbeiten zur Beeinflussbarkeit der Lokalisierung durch Additivierung einer Phase Gegenstand von Forschungsarbeiten.

Referenzen:

Andreas Gödel, Abraham Marmur, Gaurav R. Kasaliwal, Petra Pötschke, and Gert Heinrich, Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing, *Macromolecules* 44(2011), 15, 6094–6102.

Marén Gültner, Andreas Gödel, Petra Pötschke, Tuning the localization of functionalized MWCNTs in SAN/PC blends by a reactive component, *Composites Science and Technology* 72 (2011), 1, 41-8

Andreas Gödel, Gaurav Kasaliwal, Petra Pötschke, Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile), *Macromolecular Rapid Communications* 30(2009) 6, 423-9

Petra Pötschke, Arup R. Bhattacharyya, Andreas Janke. Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene with carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer* 44 (2003) 26, 8061-69

Petra Pötschke, Bernd Kretzschmar, Andreas Janke, Use of carbon nanotube filled polycarbonate in blends with montmorillonite filled polypropylene, *Composites Science and Technology*, 67(2007)5, 855-60

P. Pötschke, S. Pegel, M. Claes, D. Bonduel, A novel strategy to incorporate carbon nanotubes in thermoplastic matrices, *Macromolecular Rapid Communications* 29 (2007)3, 244-51

I. 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurde eng mit den industriellen Projektpartnern (Fa. L3D GmbH, Fa. Lüberg Elektronik GmbH, Fa. 3D Schilling Prototypen GmbH, Fa. LCP-Laser-Cut-Processing GmbH, pp-mid GmbH) und mit der Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena zusammengearbeitet, um unsere erzielten Ergebnisse und die Projektziele der Partner in Einklang zu bringen. Zur Rezepturenentwicklung wurde insbesondere mit der Fa. pp-mid GmbH kooperiert. Die Untersuchungen zur Optimierung der Spritzgiessbedingungen wurden mit Fa. 3D Schilling Prototypen GmbH und der EAH Jena durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit Frau Dr.-Ing Mária Omastová (Department of Composite Materials) und Herrn Dr. Jozef Rychly (Department of synthesis and characterization of polymers) wurden in Ergänzung zu den im Antrag beschriebenen Aufgaben des IPF am Polymer Institute der Slovak Academy of Sciences in Bratislava (Slowakei) Flammtests an verschiedenen Materialien mit dem Cone-Kalorimeter durchgeführt.

Im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Prof. R. Luyt von der University of the Free State, Faculty of Natural and Agricultural Science in Bloemfontein (Südafrika) wurden Messungen der Wärmeleitfähigkeit an ausgewählten Proben durchgeführt.

II. 1. Erzielte Ergebnisse

II. 1.1. Werkstoffentwicklung

In AP Werkstoffentwicklung wurden basierend auf am IPF durchgeführten Voruntersuchungen zum Mischen im Kleinstmengenmaßstab am Xplore DSM15 Microcompounder (konischer Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken, Volumen 15 cm³) gemeinsam mit pp-mid GmbH Rezepturen für Polymerblends entwickelt. Diese sollten für verschiedene mögliche Anwendungen in unterschiedliche Richtungen modifiziert werden, z. Bsp. unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten oder zusätzlich hohe mechanische oder thermische Eigenschaften. Daher wurden neben CNTs auch weitere Füllstoffe oder Additive zugesetzt. Dies ermöglichte, die Aktivierbarkeit der Blends durch die Laserstrahlbehandlung in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung zu untersuchen. Ziel war ein nichtleitfähiges Blend mit der gefüllten Phase als möglichst feinverteilte disperse Partikel in der Matrix.

Im Ergebnis der Voruntersuchungen wurden verschiedene Materialzusammensetzungen auf der Basis von Polypropylen (PP, Bormod HF955MO von Borealis) und Polycarbonat (PC, Makrolon[®] 2205 von Bayer MaterialScience) mittels Doppelschneckenextrusion bei pp-mid GmbH (experimentelle Details über pp-mid GmbH) hergestellt. Die CNTs wurden immer über ein Masterbatch in den Blend eingearbeitet. Dabei kam überwiegend das Masterbatch Plasticyl PC1501 der Fa. Nanocyl S.A. (Belgien) mit 15 Ma% Nanocyl[™] NC7000 (mehrwandige CNTs) zum Einsatz. Alternativ wurde das Masterbatch Graphistrength[®] C M5-30 von Arkema (Frankreich) mit 30 Ma% Graphistrength[®] Nanotubes C100 (mehrwandige CNTs) verwendet.

Eine Übersicht der untersuchten Materialzusammensetzungen der Extrusionsversuche ist in Tabelle 1 zu finden.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

- Plasticyl PC1501: Masterbatch der Fa. Nanocyl S.A. (Belgien) mit 15 Ma% Nanocyl[™] NC7000

- PC10 bzw. PC12: Das Masterbatch Plasticyl PC1501 wurde auf einen CNT-Gehalt von 10 Ma% bzw. 12 Ma% mittels Doppelschneckenextruder und Zugabe des Polycarbonats Makrolon[®] 2205 verdünnt
- PC20: Das Masterbatch Plasticyl PC1501 wurde auf einen CNT-Gehalt von 20 Ma% mittels Doppelschneckenextruder und Zugabe von Nanocyl[™] NC7000 aufkonzentriert
- Arkema PC30: Masterbatch Graphistrength[®] C M5-30 der Fa. Arkema (Frankreich) mit 30 Ma% Graphistrength[®] Nanotubes C100
- PC15A: Das Masterbatch Graphistrength[®] C M5-30 wurde auf einen CNT-Gehalt von 15 Ma% mittels Doppelschneckenextruder und Zugabe des Polycarbonats Makrolon[®] 2205 verdünnt
- MAH: Maleinsäureanhydrid (Details siehe Bericht Fa. pp-mid GmbH)
- Nanoclay N2: Nanoclay N2 (Details siehe Bericht Fa. pp-mid GmbH)
- Acrylat: Acrylat (Details siehe Bericht Fa. pp-mid GmbH)
- CBT: CBT[®] 100, zyklisches Polybutylenterephthalat, Fa. Cyclics Europa GmbH, Deutschland
- PP+Talkum: Polypropylen mit 30 Ma% Talkum (Details siehe Bericht Fa. pp-mid GmbH)
- PP+GF1: Polypropylen mit 30 Ma% Glasfaser (Handelsname: Fib3630/L)
- COC: zyklisches Olefin-Copolymer (Details siehe Bericht Fa. pp-mid GmbH)

Tabelle 1: Übersicht über die im Extrusionsmaßstab hergestellten Materialien

| Produktfamilie/ Modifikation | PP [Ma%] | PC [Ma%] | PC-MB [Ma%] | CNT-Gehalt [Ma%] | CNT im PC-MB [Ma%] | PC-MB-Typ | Zusatz 1 | Zusatz 1-Gehalt [Ma%] | Verhältnis PP/PC/CNT/Zusatz |
|---------------------------------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| F1M0 | 80 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | 0 | 0 | 80/17/3/0 |
| F1M1 | 75 | 5 | 20 | 3 | 15 | PC12 (Plasticyl basiert) | 0 | 0 | 75/22/3/0 |
| F1M2 | 70 | 10 | 20 | 3 | 15 | PC10 (Plasticyl basiert) | 0 | 0 | 70/27/3/0 |
| F1M3 | 79 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | MAH | 1 | 79/17/3/1 |
| F1M4 | 79,3 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | Nanoclay N2 | 0,3 | 79,3/17/3/0,3 |
| F1M5 | 78 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | Acrylat | 2 | 78/17/3/2 |
| F1M6 | 50 | 30 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | 0 | 0 | 50/47/3/0 |
| F1M7 | 50 | 23 | 27 | 4 | 15 | Plasticyl PC1501 | 0 | 0 | 50/46/4/0 |
| F1M8 | 50 | 17 | 33 | 5 | 15 | Plasticyl PC1501 | 0 | 0 | 50/45/5/0 |
| F1M9 | 60 | 20 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | 0 | 0 | 60/37/3/0 |
| F1M10 | 58 | 18 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | CBT | 4 | 58/35/3/4 |
| F1M11 | 70 | 0 | 27 | 4,05 | 15 | Plasticyl PC1501 | CBT | 3 | 70/23/4/3 |
| F1M12 | 75 | 0 | 23 | 3,45 | 15 | Plasticyl PC1501 | CBT | 2 | 75/20/3/2 |
| F2M0 | 80 | 10 | 10 | 3 | 30 | PC15A (Arkema basiert) | 0 | 0 | 80/17/3/0 |
| F2M1 | 80 | 0 | 20 | 4 | 20 | PC20 (Plasticyl basiert) | 0 | 0 | 80/16/4/0 |
| F4M0 | 50 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | PP mit 30 Ma% Talkum | 30 | 71/17/3/9 |
| F6M0 | 50 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | PP mit 30 Ma% Glasfaser | 30 | 71/17/3/9 |
| F9M0 | 0 | 0 | 20 | 3 | 15 | Plasticyl PC1501 | COC | 80 | 0/17/3/80 |

Ein erster Ansatz war die **Variation des PP/PC-Verhältnisses**. Diese Ergebnisse sind ausführlich in der Zeitschriftenpublikation (Liebscher et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299, 869-877, DOI: 10.1002/mame.201300377) dargestellt. Dabei wurde der PP-Gehalt zwischen 80 und 50 Ma% variiert (Proben F1M0, F1M1, F1M2, F1M9, F1M6), wobei ein konstanter CNT-Gehalt von 3 Ma% eingestellt wurden. Die aus dem Material gefertigten Spritzgiessplatten (hergestellt bei Fa. 3D Schilling Prototypen GmbH) waren wie gewünscht elektrisch nicht leitfähig. Anhand von transmissionselektronischen Untersuchungen (TEM) konnte gezeigt werden, dass die CNTs wie erwartet in der PC-Komponente lokalisiert sind (siehe Abbildung 1 links). In lichtmikroskopischen und rasterelektronischen (REM) Untersuchungen (siehe Abbildung 1 rechts) wurde gefunden, dass die PC-Komponente dispers verteilt ist.

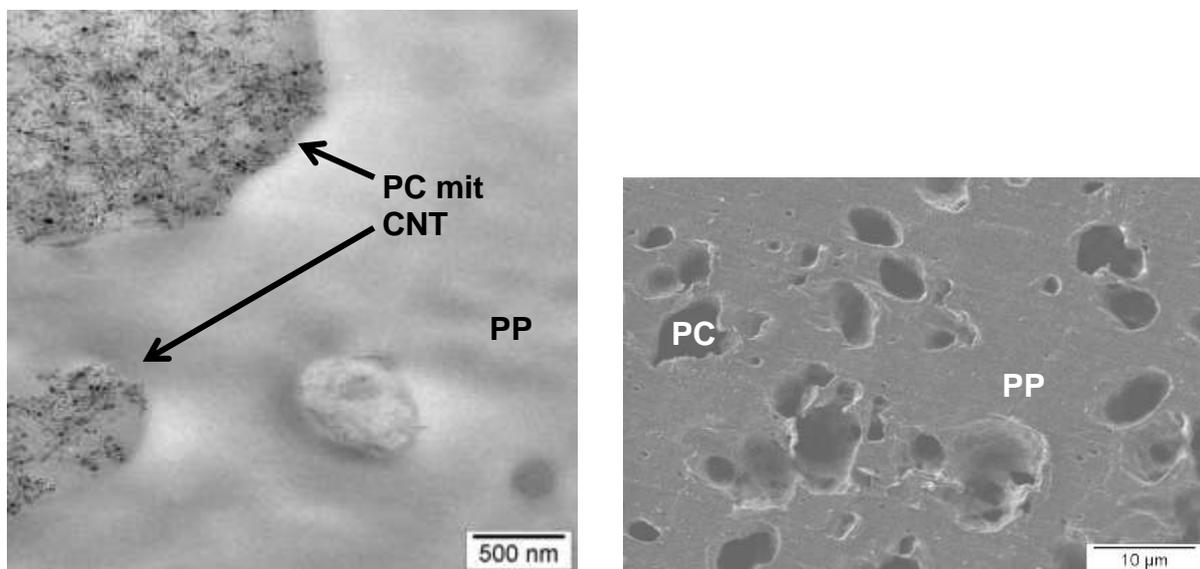


Abbildung 1: Material F1M1, Links: TEM-Aufnahme eines Dünnschnittes (Mitte der Spritzgiessplatte, 70 nm Schnittdicke); Rechts: REM-Aufnahme eines Anschnittes, bei dem die PC-Komponente durch Chloroform weggeätzt wurde (Spritzgiessplatte)

Nach der Laserstrukturierung der Spritzgiessplatten an der EAH Jena wurde bei allen Laserparametervariationen eine Ansammlung von MWCNTs in den Laserlinien festgestellt, was eine orts aufgelöste Leitfähigkeit innerhalb der aktivierten Bereiche zur Folge hat. Die Werte des spezifischen Widerstands sind abhängig von der Mischungszusammensetzung, den Laserparametern und der Anordnung der Linien auf der Platte, die entweder parallel oder senkrecht zur Fließrichtung der Schmelze beim Spritzgießen waren. Eine Erhöhung des PC-Gehalt der Polymermischungen führte zu einer Verringerung des elektrischen Widerstands der Laser-Aktivlinien, obwohl die MWCNT-Konzentration in der PC-Komponente abnahm. Dies kann mit den unterschiedlichen

Blendmorphologien erklärt werden. Mit steigendem PC-Anteil liegen im Blend größere MWCNT-gefüllte PC-Teilchen vor, die jedoch durch die isolierende PP-Matrix getrennt sind. Mit einer solchen Ausgangsstruktur scheint es leichter zu sein, homogene Leiterbahnen zu erzeugen. Nachteiligerweise traten bei Blends mit einem PP-Gehalt von 50 bzw. 60 Ma% (entspricht PC-Gehalt von 47 bzw. 37 Ma%) elektrische Querleitungen zwischen den Laserspuren auf, die sich mit steigendem PC-Gehalt und mit größerer Entfernung vom Anguss erhöhten. Eine Kombination aus niedriger Laserleistung und niedriger Scangeschwindigkeit führt zu niedrigeren Widerstandswerten. Geringere Widerstände wurden gefunden, wenn die Laserlinien senkrecht zur Fließrichtung der Schmelze erzeugt wurden im Vergleich zu den Laserlinien in Schmelzflussrichtung. Die Ergebnisse zeigen, dass auch geringe MWCNT-Gehalte ausreichen könnten, um leitende Laserlinien zu erzeugen.

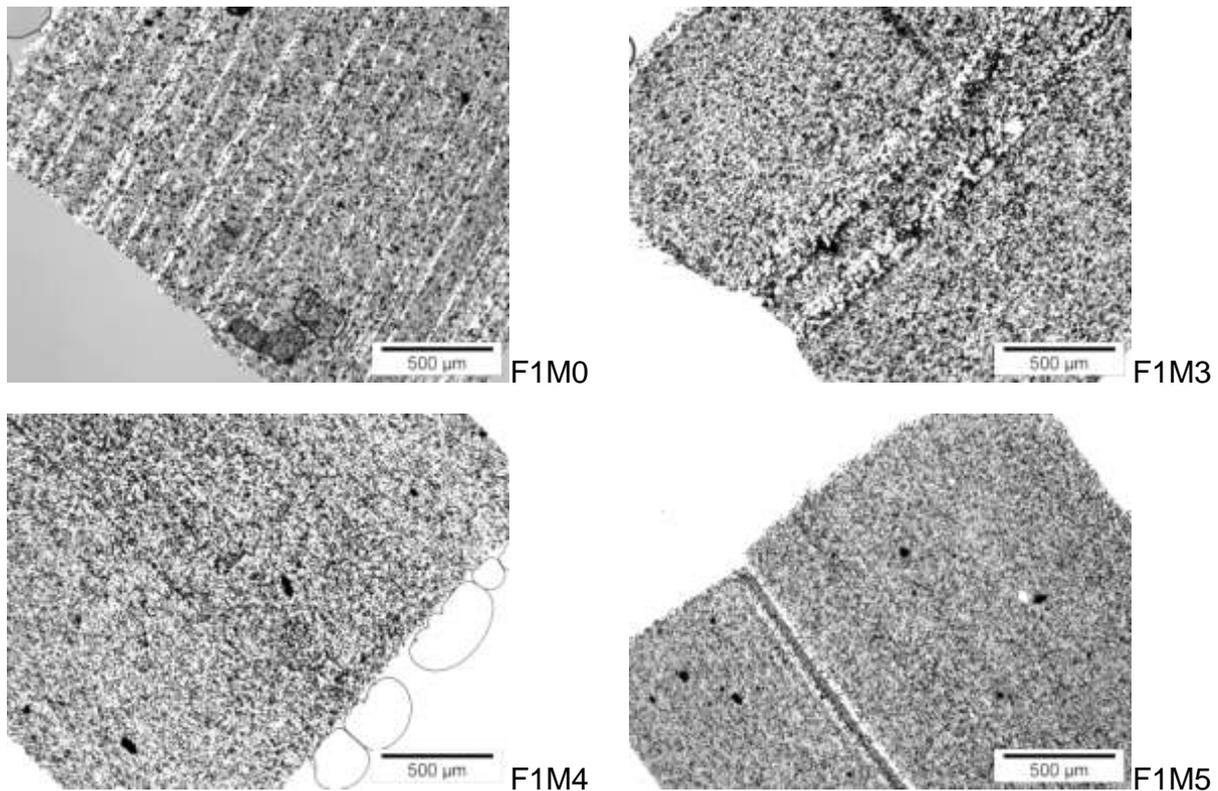


Abbildung 2: Effekt der Zugabe von Additiven, lichtmikroskopische Untersuchung an Dünnschnitten, Zugabe verschiedener Additive (Spritzgiessplatte, 5 µm Dicke, Schneidtemperatur 25 °C)

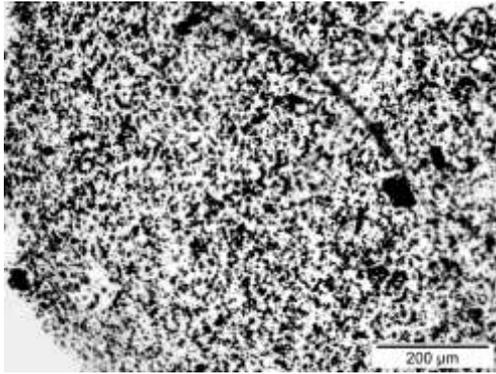
Des Weiteren wurde die Zugabe weiterer Additive untersucht, die zu einer feineren Verteilung der PC-Komponente führen sollten. So wurden **Maleinsäureanhydrid** (F1M3), **Nanoclay** (F1M4) oder **Acrylat** (F1M5) in geringen Zusatzmengen (0,3 – 2 Ma%) zugesetzt. Im Vergleich zu F1M0 sind keine signifikanten Unterschiede in der

Blendmorphologie zu erkennen (Abbildung 2, PC erscheint schwarz, da mit CNTs gefüllt). Ein Einfluss der eingesetzten Additive (F1M3, F1M4, F1M5) auf die elektrischen Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden.

Außerdem wurde das Additiv **CBT[®] 100** (CBT, zyklisches Polybutylenterephthalat) in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt (F1M10, F1M11, F1M12). In den IPF-Voruntersuchungen mittels Microcompounder konnte gezeigt werden, dass bereits der Zusatz von 5 Ma% CBT zu PC/MWCNT-Kompositen zu einer deutlichen Reduzierung der elektrischen Perkolationschwelle führt. Allerdings verschlechterte sich die Makrodispersion der CNTs durch den CBT-Zusatz geringfügig [Liebscher M, Krause B, Pötschke P. Reduction of percolation threshold in melt-mixed polycarbonate/MWCNT nanocomposites by addition of a cyclic oligomer. Polymeric Materials Conference Proceedings, Halle (Saale), Germany: Druckerei Teichmann, Halle-Bruckdorf, 2012. p. 52]. Bei der Herstellung von PP/PC-Blends (80 Ma%/20 Ma%) mit 3 Ma% CNT mittels Microcompounder Xplore DSM 15 wurden bis zu 75 Ma% CBT bezogen auf den PC-Anteil zugesetzt. Bereits ab einem CBT-Zusatz von 25 Ma% bezogen auf PC konnten deutlich kleinere und homogener verteilte PC-Phasen detektiert werden. Ab einem CBT-Zusatz von 50 Ma% bezogen auf PC konnte eine Verringerung des elektrischen Widerstandes (gemessen an gepressten Platten) gefunden werden. Diese Ergebnisse wurden in den großtechnischen Versuchen umgesetzt, indem die Proben F1M10 bis F1M12 mit CBT-Zusätzen von 10-13 Ma% (bezogen auf PC) hergestellt wurden. Angestrebt wurde eine homogenere CNT-Verteilung in den PC-Phasen, um geringere Linienwiderstände in den Laserlinien zu erreichen.

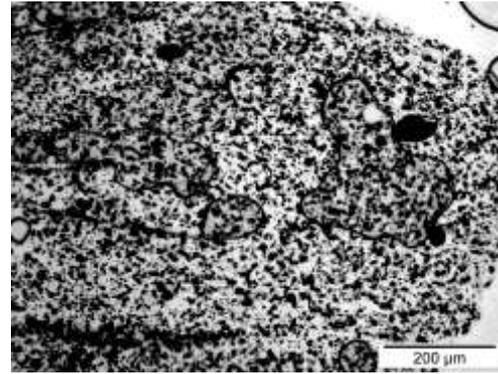
Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei gleichem PP-PC-Verhältnis im Blend die Morphologie nahezu unverändert ist (vgl. dazu F1M2 und F1M11 bzw. F1M1 und F1M12; Abbildung 3). Die Spritzgiessplatten sind bei diesen Zusammensetzungen weiterhin wie gewünscht elektrisch nicht leitfähig. Auch bei einem PP-Gehalt von 60 Ma% verändert der CBT-Zusatz weder die Morphologie noch den elektrischen Widerstand der Spritzgiessplatten von ca. 10^7 Ohm cm (vgl. dazu F1M9 – ohne CBT und F1M10 –4 Ma% CBT).

70 Ma% PP im Blend

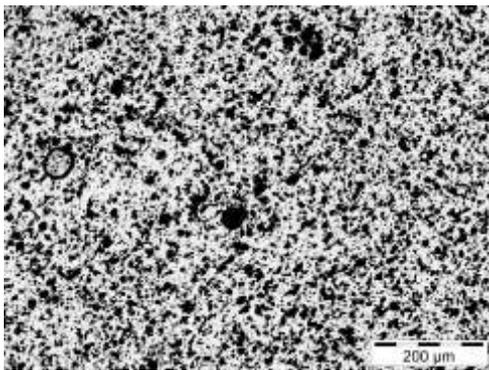


F1M2

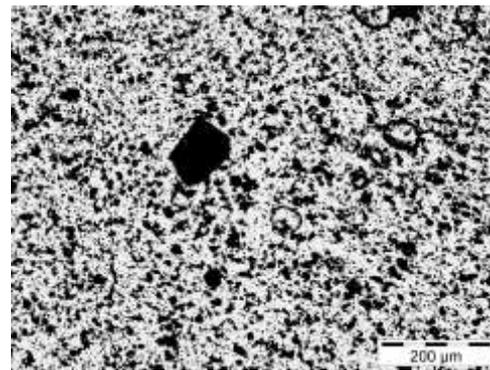
75 Ma% PP im Blend



F1M1



F1M11



F1M12

Abbildung 3: Effekt des CBT-Zusatzes (obere Reihe ohne, untere mit CBT), lichtmikroskopische Untersuchung an Dünnschnitten (Granulat, 5 µm Dicke, Schneidtemperatur 25 °C)

Bei gleichbleibendem PP-Gehalt im PP/PC-Blend von 50 Ma% wurde der **CNT-Anteil** zwischen 3 Ma% (F1M6), 4 Ma% (F1M7) und 5 Ma% (F1M8) variiert. Außerdem wurde für einen PP/PC-Blend mit 80 Ma% PP sowohl 3 Ma% CNT (F1M0, F2M0) als auch 4 Ma% CNT (F2M1) eingestellt. Lichtmikroskopische Untersuchungen an Dünnschnitten zeigen eine hohe Dichte der PC-CNT-Phasen im Spritzgusskörper. Die Erhöhung des CNT-Gehalts bewirkt eine leicht gröbere Struktur, bei der die PC-CNT-Phasen etwas größer, aber dennoch homogen verteilt waren. Ursache dafür wird die gestiegene Viskosität der PC-Komponente sein, die durch den höheren CNT-Gehalt hervorgerufen wurde. Der spezifische Volumenwiderstand der Spritzgiessplatten sank mit steigendem CNT-Gehalt von $9 \cdot 10^{11}$ Ohm cm (F1M6), auf $2 \cdot 10^8$ Ohm cm (F1M7) und $1 \cdot 10^6$ Ohm cm (F1M8) ab. Mit diesem Ansatz konnte das Ziel, nichtleitfähige Spritzgiessplatten herzustellen, nicht erreicht werden. Bei Spritzgiessplatten aus den Materialien F1M0, F2M0 und F2M1 konnte kein Einfluss des CNT-Anteils auf den elektrischen Widerstand gemessen werden: Die Platten waren nicht elektrisch leitfähig (10^{15} Ohm cm).

Des Weiteren wurde der **CNT-Typ** variiert, wobei anstelle des Plasticyl Masterbatch (Nanocyl™, Belgien) mit NC7000 Nanotubes (F1M0) das Graphistrength® Masterbatch

(Arkema, Frankreich) mit Graphistrength[®] Nanotubes (F2M0) eingesetzt wurde. In beiden Fällen handelt es sich um mehrwandige CNTs. In den Spritzgiessplatten aus F2M0 war eine deutlich schlechtere Dispersion der PC-Phase im Vergleich zu F1M0 zu erkennen, die durch Agglomerate mit Durchmessern von bis zu 200 µm gekennzeichnet war (siehe Abbildung 4 links, vergleiche dazu F1M0 in Abbildung 2). TEM-Untersuchungen zeigen, dass erwartungsgemäß auch die Graphistrength[®] MWCNTs in der PC-Komponente selektiv lokalisiert sind.

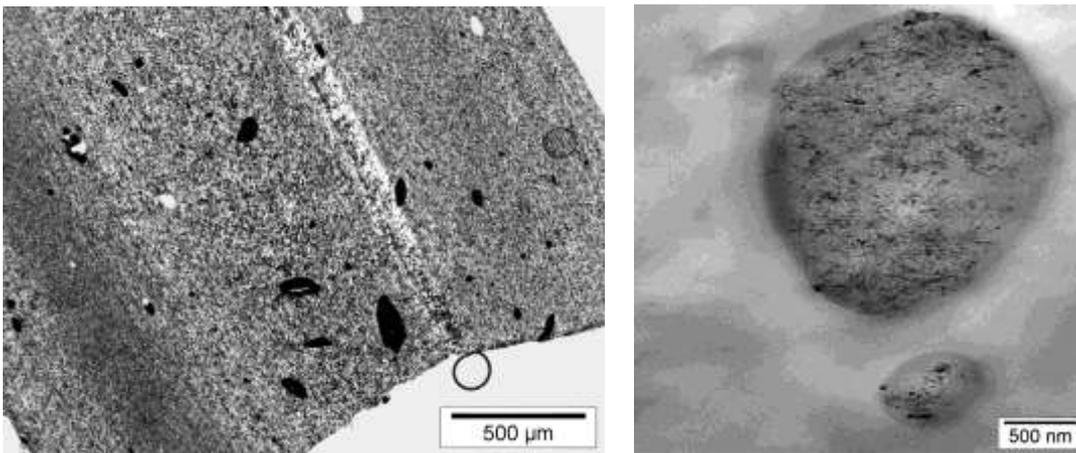
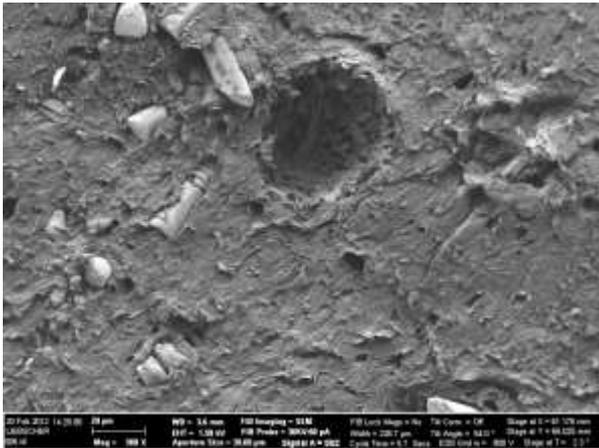
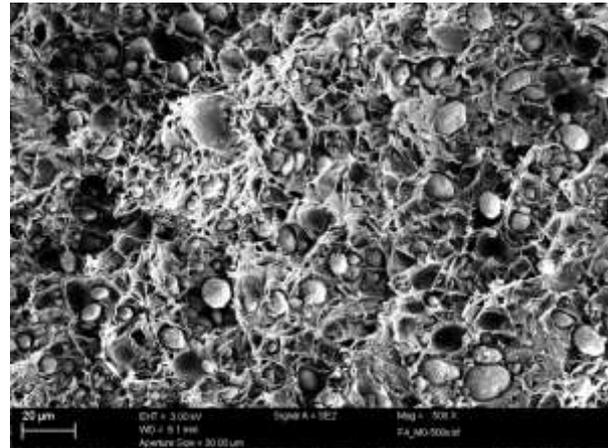


Abbildung 4: F2M0 mit Graphistrength[®] MWCNTs: Links: Lichtmikroskopische Untersuchung (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C), Rechts: TEM-Bild (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 70 nm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Ein weiterer Ansatz war die Zugabe weiterer Füllstoffe wie **Talkum** (F4M0) und **Glasfasern** (F6M0). Die Einbringung von Talkum in den Blend hatte das Ziel, die Steifigkeit zu erhöhen und die Wärmeformbeständigkeit zu erhöhen. Für mechanisch hochbelastete Anwendungen wurden Glasfasern in den Blend eingebracht. Beide Füllstoffe wurden über 30 Ma%ige PP-Masterbatche in den Blend mit letztendlich 71 Ma% PP, 17 Ma% PC, 3 Ma% CNT und 9 Ma% Füllstoffe eingearbeitet. Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine gleichmäßige Verteilung dieser Füllstoffe in der PP-Matrix und auch eine homogene Verteilung der PC-Komponente in der PP-Matrix (siehe Abbildung 5). Die Spritzgiessplatten sind jeweils nicht elektrisch leitfähig.



F6M0



F4M0

Abbildung 5: REM-Bilder von Kryobrüchen von Glasfaser- und Talkum gefüllten Polymerblends (Spritzgiessplatte, besputtert 3 nm Pt)

Als weiterer Schritt wurde die PP-Matrix komplett durch ein **zyklisches Olefin-Copolymer (COC)** ersetzt (F9M0). Dies zielt auf die Entwicklung von hochwärmestandfesten Materialien für Anwendungen im Motorbereich ab. Die lichtmikroskopische Untersuchung an Dünnschnitten von F9M0 (Granulat) zeigte eine homogene Verteilung der PC-Phase in der COC-Matrix (siehe Abbildung 6 links). Dabei ist die Größe der einzelnen PC-Tröpfchen deutlich kleiner als bei allen anderen hergestellten Blend-Variationen und sie sind im Lichtmikroskop kaum sichtbar. In raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen an einem Anschnitt wurde ein mittlerer Durchmesser der PC-Partikel von 1 µm gemessen (siehe Abbildung 6 rechts).

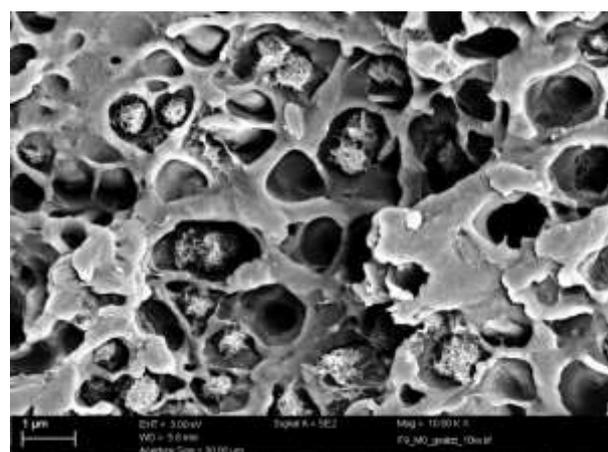


Abbildung 6: F9M0 (Zusatz von COC): Links: Lichtmikroskopische Untersuchung (Granulat, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C), Rechts: REM-Bild eines ätzten Anschnittes (Ätzmittel Aceton, besputtert, 3 nm Pt)

Zusätzlich wurde loses Material aus der Laserspur herausgekratzt und separat im REM untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl reine Polymerpartikel (ohne CNTs, Abbildung 8 links) als auch polymerfreie CNT-Agglomerate (Abbildung 8 rechts) vorhanden sind.

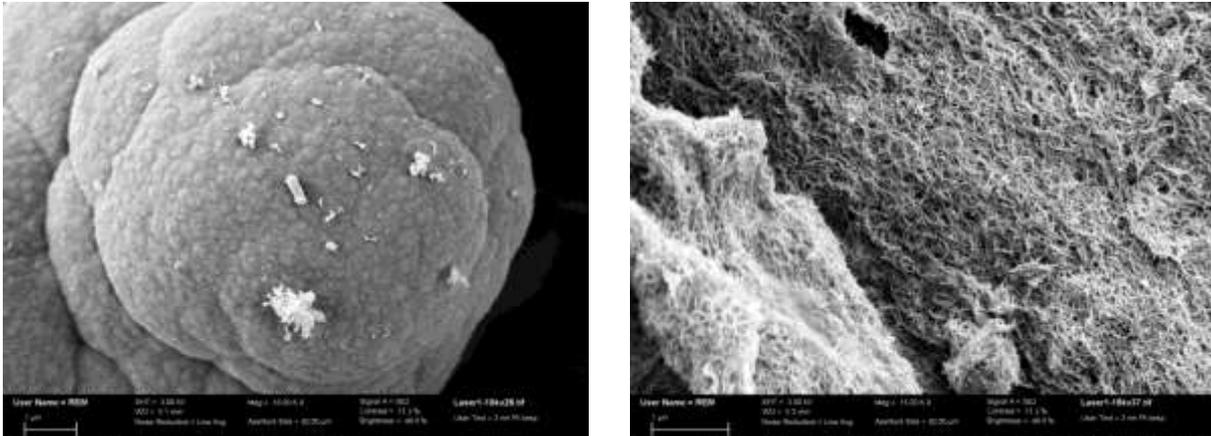


Abbildung 8: REM-Aufnahme von losem Material aus der Laserlinie, Probe F1M0, (Maßbalken 1 µm)

Des Weiteren wurden die **Spurbreiten und -tiefen** in Abhängigkeit von den an der EAH variierten Laserparametern mittels Auf- und Durchlichtmikroskopie optisch charakterisiert. Dabei zeigte sich in der Auflichtmikroskopie, dass die Oberflächenbeschaffenheit je nach den Prozessparametern beim Lasern deutlich variiert (siehe Abbildung 9). Die Spurwandungen sind für die Proben mit verringerter Scangeschwindigkeit v deutlich ausgeprägter. Damit verbunden sind größere Spurbreiten und -tiefen. Bei der Variation der Laserleistung P führt eine höhere Laserleistung zu höheren Spurtiefen und Spurbreiten.

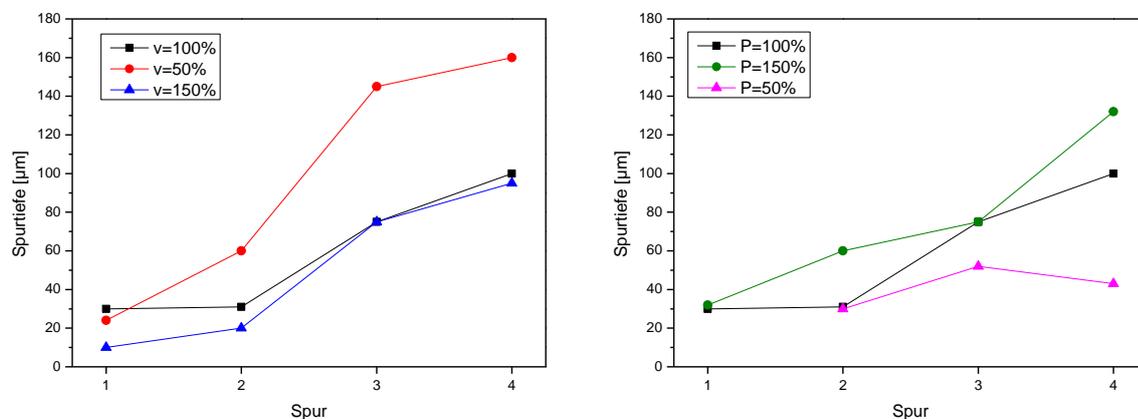


Abbildung 9: F1M0: Spurtiefen in Abhängigkeit der Laserleistung P (links) und der Scangeschwindigkeit v (rechts)

Eine weitere Methode zur Beurteilung der Beschaffenheit der Laserspuren sind **Rauheitsmessungen** direkt in den Spuren. Diese Untersuchungen wurden an einem „Nanofocus - usurf explorer“, angelehnt an die ISO 4287, durchgeführt. Ziel war es, die Rauheit Ra der Laserlinienspuren (mittlerer Abstand der Messpunkte auf der Oberfläche zur Mittellinie, arithmetisches Mittel) zu ermitteln. In Abhängigkeit von den Laserparametern wurden Rauheitswerte zwischen 3 und 30 μm ermittelt. So führten eine Erhöhung der Laserleistung und auch eine geringere Scangeschwindigkeit zu einer Erhöhung der Rauheit der Spurlinien. Mittels dieser Messungen konnten auch dreidimensionale Bilder über die genauen Spurstrukturen angefertigt werden. Abbildung 10 zeigt beispielhaft die keilartige Struktur, die sich durch die veränderte Fokussierung während der Laserbehandlung ergab. Die Profilschnitte der Laserlinien zeigen den sehr inhomogenen Materialabtrag durch die Laserstrukturierung. Auch für andere Laserparameter wird dieses inhomogene Linienprofil beobachtet. Insbesondere die Inhomogenitäten in Längsrichtung sind nachteilig für die Nutzung derartig erzeugter Strukturen.

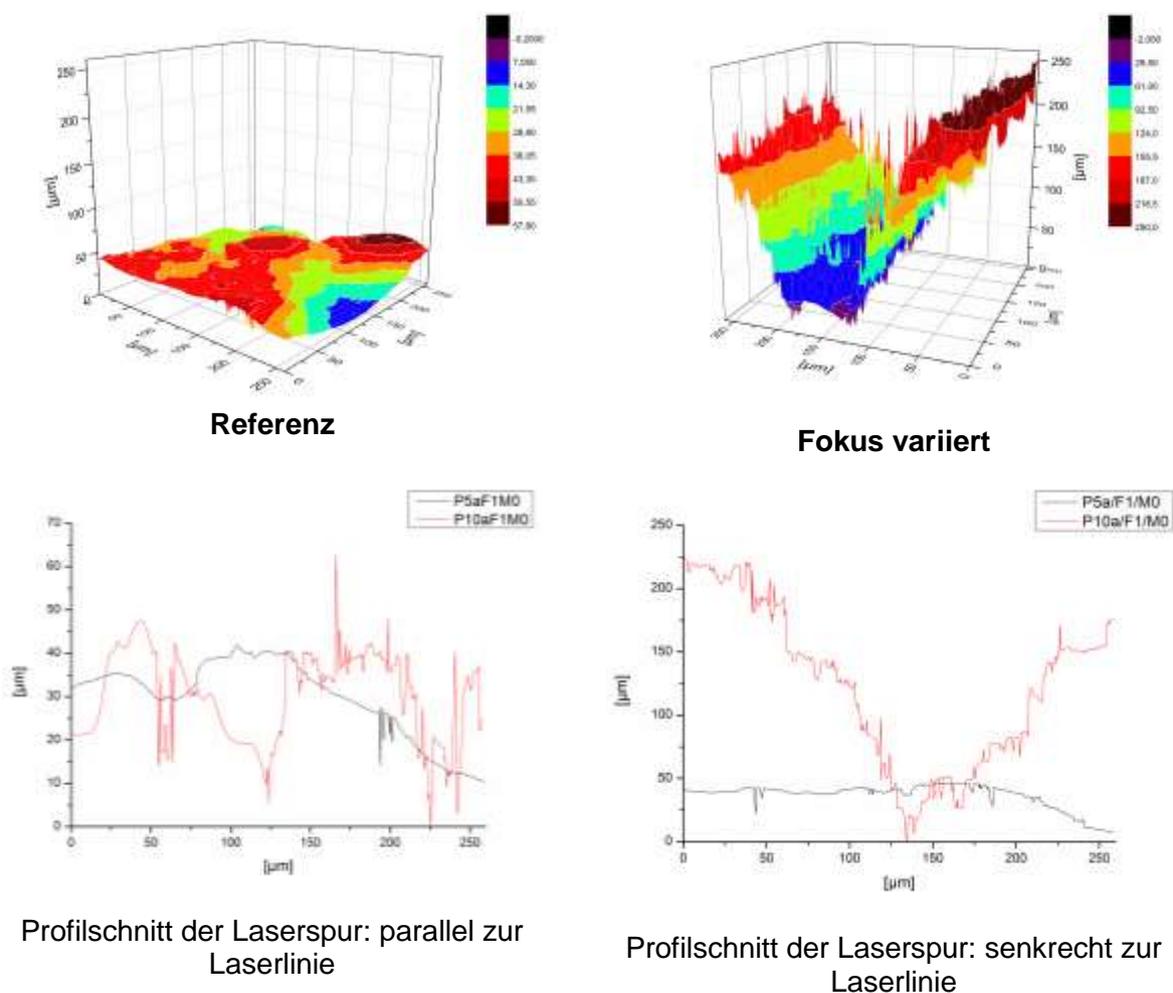


Abbildung 10: Struktur der Laserspuren bei zwei unterschiedlichen Werten der Fokussierung für F1M0

Es wurde ebenfalls untersucht, ob es Unterschiede in der Spurtiefe in **Abhängigkeit von der Richtung der Aufbringung der Laserlinien in Bezug auf die Fließrichtung beim Spritzgiessen** gibt.

So wurden auf Spritzgiessplatten (Filmanguss) aus dem Material F1M2 mit dem Parametersatz 4 (Details siehe Bericht EAH Jena) je 4 Laserlinien *in* und je 4 Laserlinien *entgegen* der Fließrichtung beim Spritzgiessen aufgebracht. Dabei wurden Start- und Endpunkt der Laserbehandlung vertauscht (Beginn einmal angussnah = in Fließrichtung, einmal angussfern = entgegen der Fließrichtung), aber die Linien in Spritzgießrichtung ausgeführt. An Dünnschnitten wurde mittels Durchlichtmikroskopie die Tiefe dieser Linien bestimmt. Die Linie, die entgegen der Fließrichtung gelasert wurde, war mit einer Tiefe von $1028 \pm 33 \mu\text{m}$ deutlich tiefer als die Laserlinie, die in Fließrichtung aufgebracht wurde. Hier betrug die Tiefe nur $238 \pm 29 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 11). Unabhängig von der Laserrichtung haben die Laserlinien eine deutlich V-förmige Form.

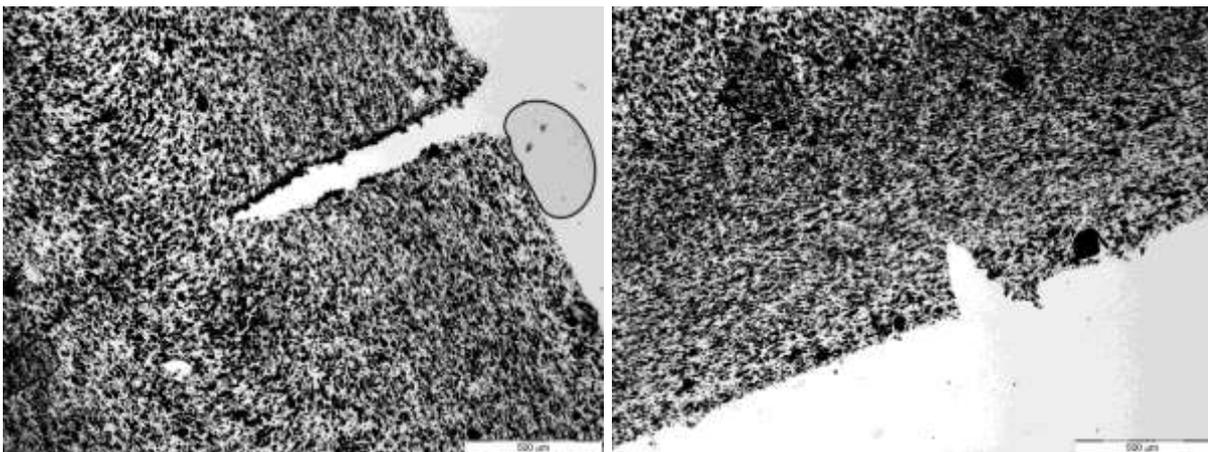


Abbildung 11: F1M2: Querschnitt der Laserlinien: entgegen (links) und in (rechts) der Fließrichtung (LIMI) (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

In REM-Untersuchungen wurden die Anschnitte der gelaserten Linien untersucht. Für Laserlinie, die entgegen der Fließrichtung gelasert wurde, ist erkennbar, dass teilweise freie Bereiche entstanden sind (siehe Abbildung 12). Aber es sind auch Bereiche zu sehen, in denen Material vorliegt. Durch die Laserbehandlung wurde das Material sehr ungleichmäßig abgetragen. Die Wände sind sehr inhomogen mit „welligem“ Material belegt. Außerhalb der Laserlinie sind kleine Hohlräume zu sehen (siehe Abbildung 12 links). Freiliegende CNT-Enden sind im rechten Bild von Abbildung 12 zu erkennen.

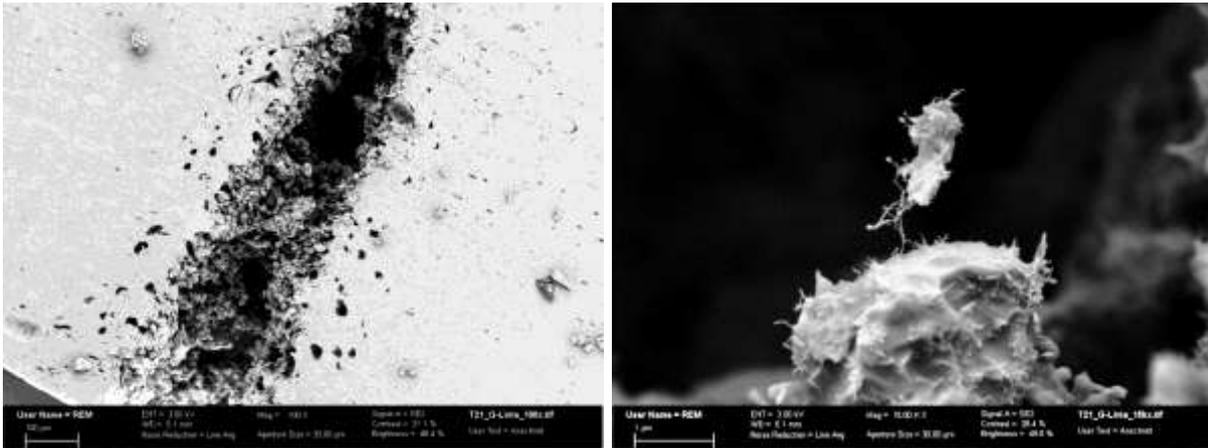


Abbildung 12: F1M2: Laserlinie entgegen der Fließrichtung: Übersicht (links) und Detailaufnahme (rechts) des Wandbereichs (REM, besputtert, 3 nm Pt)

Für die Laserlinie, die in Fließrichtung hergestellt wurde, ist ein homogenerer Materialabtrag zu erkennen (siehe Abbildung 13 links). Die Randbereiche der Laserlinie sind ebenfalls rau. Freiliegende CNT-Enden sind ebenfalls zu finden (siehe Abbildung 13 rechts).

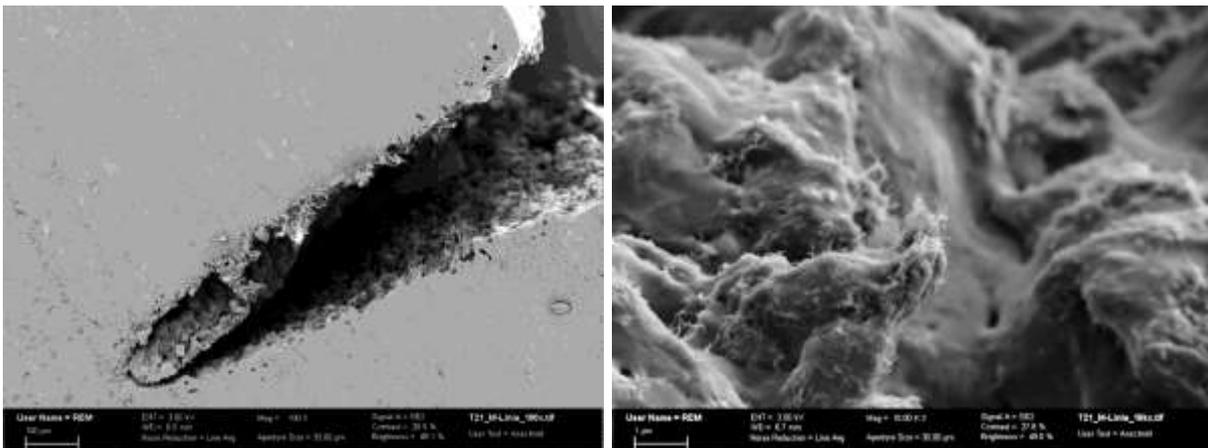


Abbildung 13: F1M2: Laserlinie entgegen der Fließrichtung: Übersicht (links) und Detailaufnahme (rechts) des Wandbereichs (REM, besputtert, 3 nm Pt)

Die Ergebnisse sprechen dafür, dass es eine Orientierung der Blendmorphologie mit verstreckten Phasen in Fließrichtung gibt.

Außerdem wurden die Laserlinien **parallel und senkrecht zur Fließrichtung der Schmelze** beim Spritzgießen aufgebracht. Beispielhaft werden hier die morphologische Untersuchungen an Dünnschnitten der Spritzgusskörper (Abbildung 14 links) für die Materialien F1M9 und F1M10 gezeigt. Hierbei wurden die Querschnitte der gelaserten Linien untersucht, die parallel mit der Fließrichtung sowie senkrecht zur Fließrichtung generiert worden sind. Zusätzlich wurde untersucht, ob die Variation der Laserparameter einen erkennbaren Unterschied in den generierten Linien bewirkt.

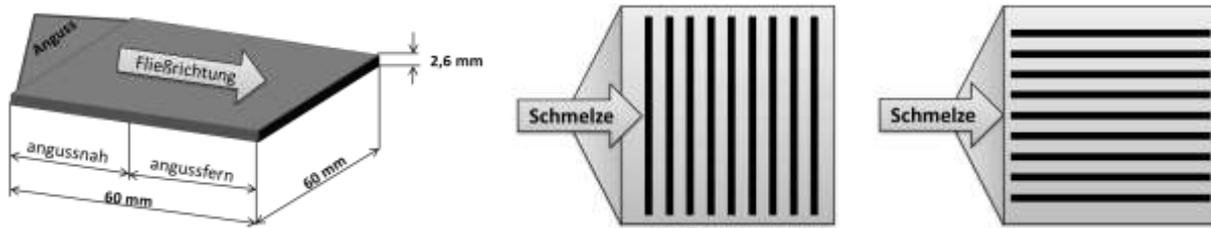


Abbildung 14: Skizze der untersuchten Spritzgusskörper (links) und Schema der Anordnung der Laserlinien in Bezug auf die Fließrichtung der Schmelze: senkrecht (Mitte), parallel (rechts)

In Abbildung 15 und in Abbildung 16 sind die Querschnitte der gelaserten Spurlinien gezeigt. Die Laserspuren wurden jeweils mit einer gestrichelten Linie markiert. Es wurden für beide Proben keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie gefunden.

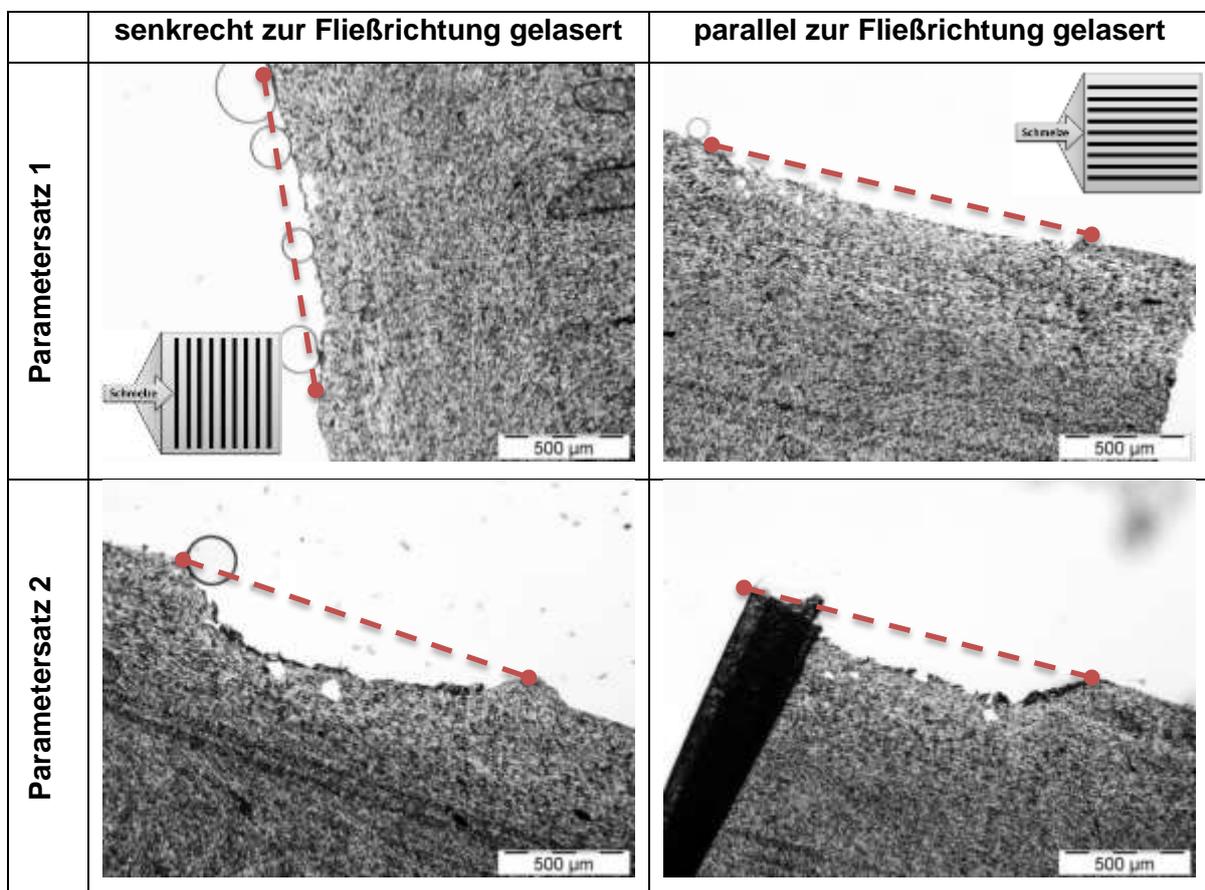


Abbildung 15: F1M9: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Materialien (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Die Dispersion ist in beiden Materialien als gut zu bewerten. Es konnte eine Lochbildung unterhalb der Spuroberfläche bei fast allen Proben detektiert werden. Für beide Materialien kann festgestellt werden, dass die generierten Spuren mit Parametersatz 2 (10% Laserleistung, 2 mm/s Lasergeschwindigkeit) tiefer und etwas schmaler sind im Vergleich zu Parametersatz 1 (45% Laserleistung, 10 mm/s Lasergeschwindigkeit).

Weiterhin ist für die Spuren, die mit Parametersatz 2 generiert wurden, eine höhere Materialanhäufung an den Spurrändern zu beobachten.

Dass der Parametersatz 2 zu tieferen und etwas schmalere Laserspuren führt, wurde auch für Blends mit unterschiedlichem PP/PC-Verhältnis (3 Ma% CNT; Materialien F1M0, F1M1, F1M2, F1M9, F1M6) gefunden und ausführlich in Liebscher et al. (Macromolecular Materials and Engineering 2014) beschrieben.

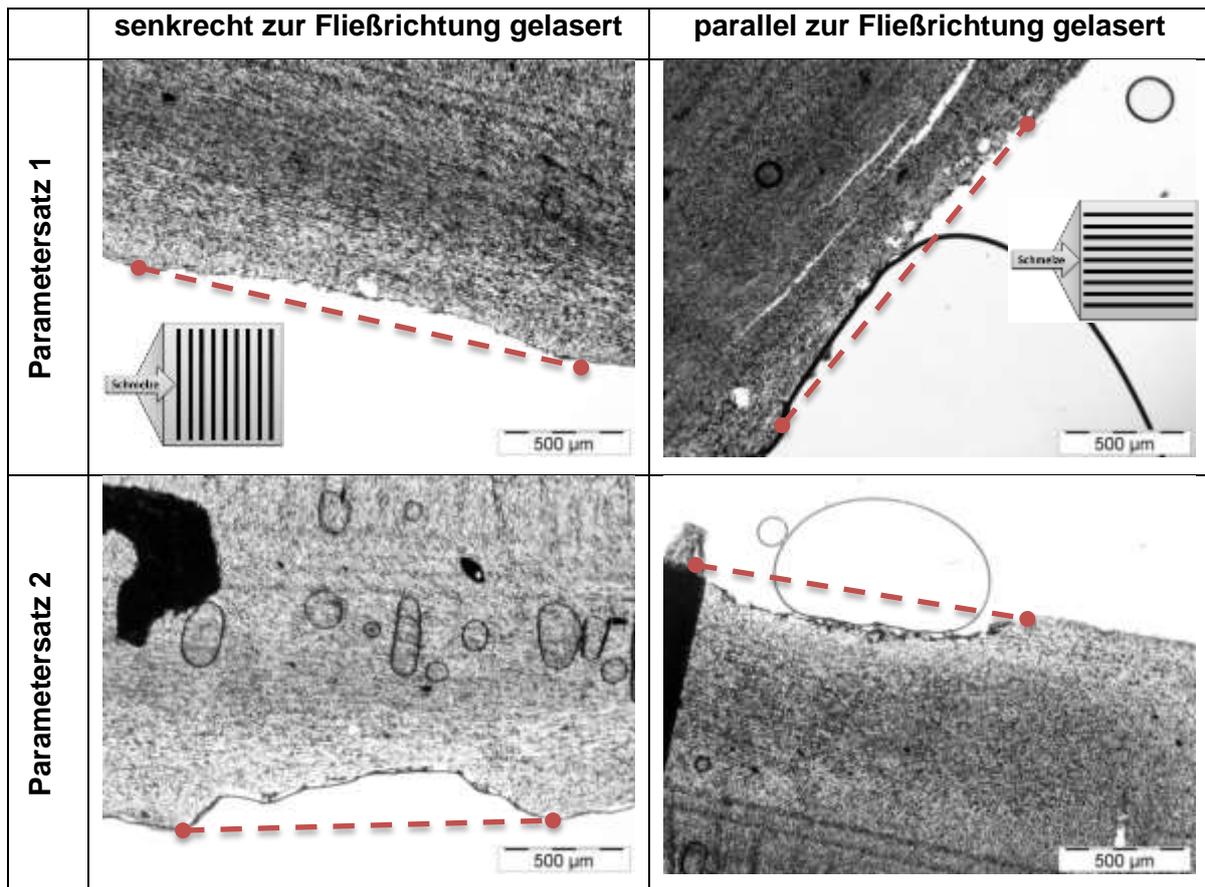


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Materialien F1M10 (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Beschaffenheit der Laserlinien entscheidend von der Richtung der Laserstrukturierung in Bezug auf die *Fließrichtung* beim Spritzgiessen abhängig ist. So werden unterschiedliche Spurtiefen und -breiten generiert, wenn *mit* der Fließrichtung, *entgegen* der Fließrichtung oder *senkrecht* zur Fließrichtung gelasert wird. Im Zusammenhang damit steht auch der Befund, dass deutlich höhere Linienwiderstände gemessen werden, wenn die Laserlinien in Fließrichtung aufgebracht werden im Vergleich zur senkrechten Anordnung (näheres dazu im Bericht der EAH Jena).

Welchen Einfluss die beim **Laserstrukturierungsprozess auftretende Temperatur** auf die Geometrie der Laserlinie hat, wurde an Spritzgiessplatten aus dem Material F2M0 untersucht. Die Prozesstemperatur wurde dabei an der EAH Jena mit einer Thermographiekamera bestimmt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es wurde gefunden, dass mit steigender Prozesstemperatur sowohl die Spurtiefe als auch die Spurbreite zunehmen.

Tabelle 2: F2M0: Variation der Prozesstemperatur: Laserparameter (Scangeschwindigkeit 4 mm/s, Wellenlänge 10,6 µm, im Focus) und Ergebnisse

| Spur | Leistung [W] | Temperatur maximal [°C] | Spurtiefe [µm] | Spurbreite [µm] |
|-------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0,6 | 213 | 91 ± 7 | 230 ± 9 |
| 2 | 3 | 1227 | 221 ± 5 | 1030 ± 19 |
| 3 | 7,5 | 2357 | 338 ± 10 | 1794 ± 46 |

Außerdem wurde untersucht, ob eine **Temperung der Spritzgiessplatten** vor dem Laserstrukturierungsprozess einen Einfluss auf die elektrischen Widerstände der Laserlinie sowie die Blendmorphologie hat. Dazu wurden Spritzgiessplatten des Materials F1M2 für 1 bzw. 2 Stunden bei 150 °C in einem Kammerofen getempert (EAH Jena). Es konnte keine signifikante Veränderung der Linienwiderstände (EAH Jena) oder der Morphologie nach lichtmikroskopischen Untersuchungen an Dünnschnitten festgestellt werden.

Zur Ermittlung des Einflusses der atmosphärischen Bedingungen auf den Strukturierungsprozess wurden Versuche am Material F1M2 unter verschiedenen **Inertgasatmosphären** (Stickstoff, Argon) durchgeführt. Dafür erfolgte die Fertigung einer speziellen gasspülbaren Probenkammer an der EAH Jena. Die Laserparameter, die erzielten Widerstände der Laserspuren, die Spurtiefe und die Spurbreite sind für die Laserstrukturierung in Stickstoff-Atmosphäre in Tabelle 3 bzw. für die Versuche in Argon-Atmosphäre in Tabelle 4 und Tabelle 5 zusammengefasst. Die Spurtiefe und –breite wurde an lichtmikroskopischen Aufnahmen von Dünnschnitten (5µm Dicke, Schneidetemperatur 25°C) quer zur Laserlinie gemessen, wobei die Spurbreite an der Oberfläche der Spritzgiessplatte gemessen wurde. Die EAH Jena konnte feststellen, dass der Strukturierungsprozess ganz anders abläuft als unter Raumatmosphäre, da die Bildung einer Brennfackel und der grauen Schicht nicht bzw. nur minimal auftreten.

Die Untersuchungen der Geometrie der Laserlinien zeigten unabhängig von der Art der Inertgasatmosphäre, dass mit steigender Laserleistung (konstante Scangeschwindigkeit) tiefere und breitere Laserlinien entstehen. Auch eine Verringerung der Scangeschwindigkeit bei konstanter Laserleistung führte zu diesem Ergebnis. Die Strukturierung bei gleichen Laserparameter generiert annähernd vergleichbare Geometrien für die Stickstoff- und die Argon-Atmosphäre.

Tabelle 3: F1M2 – Lasern unter Stickstoff-Atmosphäre: Laserparameter (Wellenlänge 1,07 µm, im Focus) und Geometrie der Laserlinien

| Spur | Leistung [W] | Scangeschwindigkeit [mm/s] | Widerstand [kΩ] | Spurtiefe [µm] | Spurbreite [µm] |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 25 | 100 | 486 | 159 ± 6 | 649 ± 24 |
| 2 | 50 | 100 | 680 | 214 ± 2 | 735 ± 5 |
| 3 | 75 | 100 | 625 | 351 ± 18 | 835 ± 8 |
| 4 | 100 | 100 | 394 | 363 ± 5 | 889 ± 24 |
| 5 | 100 | 75 | 144 | 512 ± 1 | 933 ± 3 |
| 6 | 100 | 50 | 55 | 707 ± 4 | 905 ± 3 |
| 7 | 100 | 25 | 13 | 1089 ± 67 | 919 ± 5 |
| 8 | 100 | 15 | 2,5 | 1564 ± 7 | 1109 ± 44 |
| 9 | 100 | 10 | 0,7 | 1691 ± 5 | 1218 ± 8 |

Tabelle 4: F1M2 – Lasern unter Argon-Atmosphäre P1: Laserparameter (Wellenlänge 1,07 µm, im Focus) und Geometrie der Laserlinien

| Spur | Leistung [W] | Scangeschwindigkeit [mm/s] | Widerstand [kΩ] | Spurtiefe [µm] | Spurbreite [µm] |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 25 | 100 | > 200 MΩ | 212 ± 5 | 503 ± 10 |
| 2 | 50 | 100 | 573 | 239 ± 7 | 694 ± 20 |
| 3 | 75 | 100 | 275 | 354 ± 19 | 757 ± 15 |
| 4 | 100 | 100 | 156 | 383 ± 40 | 787 ± 38 |
| 5 | 100 | 75 | 110 | 553 ± 47 | 913 ± 56 |
| 6 | 100 | 50 | 48 | 803 ± 48 | 924 ± 40 |

Tabelle 5: F1M2 – Lasern unter Argon-Atmosphäre P2: Laserparameter (Wellenlänge 1,07 µm, im Focus) und Geometrie der Laserlinien

| Spur | Leistung [W] | Scangeschwindigkeit [mm/s] | Widerstand [kΩ] | Spurtiefe [µm] | Spurbreite [µm] |
|------|--------------|----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 1 | 100 | 25 | 14,4 | 1234 ± 37 | 1066 ± 27 |
| 2 | 100 | 15 | 2 | 1548 ± 9 | 1075 ± 37 |
| 3 | 100 | 10 | 0,75 | 1653 ± 30 | 1200 ± 40 |
| 4 | 100 | 10 | 0,75 | 2120 ± 20 | 1114 ± 10 |
| 5 | 100 | 10 | 0,75 | 2184 ± 20 | 1230 ± 14 |

Eine weitere Untersuchung hatte den Einfluss der Angussart an den Spritzgiessplatten auf die Blendmorphologie und elektrische Eigenschaften zum Thema. So wurden der Filmanguss mit Kleiderbügelverteiler mit dem Tunnelanguss am Beispiel des Materials F1M9 verglichen (siehe

Abbildung 17 A und B). Die Messung des elektrischen Widerstandes ergab für die Probe mit dem Tunnelanguss mit 10^9 Ohm cm einen etwas höheren Widerstand als für die Probe, die über den Filmanguss spritzgegossen wurde (10^7 Ohm cm). Die morphologische Untersuchung mittels Lichtmikroskopie (siehe Abbildung 18) an Dünnschnitten ergab für den Spritzgusskörper mit Tunnelanguss eine homogene Verteilung der PC-CNT-Phasen in der PP-Matrix. Dennoch wurden auch hier vereinzelt größere, schlechter dispergierte PC-CNT-Phasen gefunden. Morphologisch sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Angussarten festzustellen.

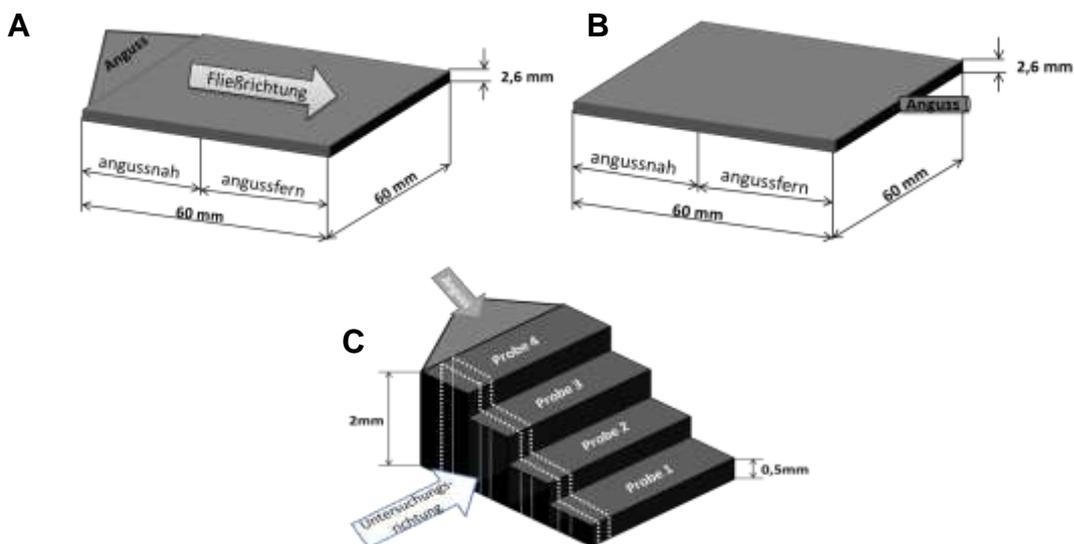


Abbildung 17: Gegenüberstellung der Angussarten

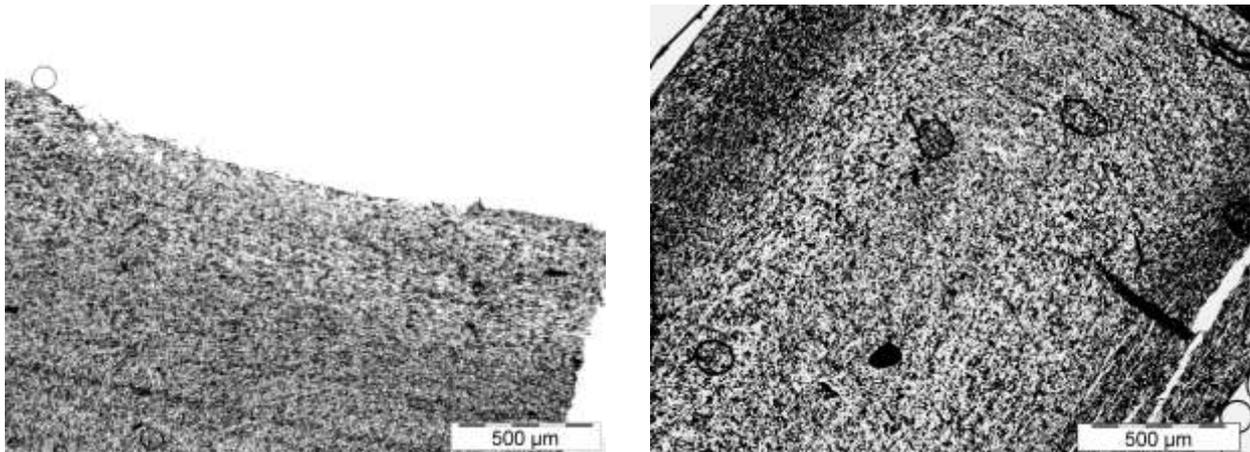


Abbildung 18: F1M9: Vergleich der Angussarten: Lichtmikroskopische Aufnahmen, links Filmanguss, rechts Tunnelanguss (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Des Weiteren wurden für das Material F1M0 eine Rechteckplatte (Abmaß: 70mm x 20 mm x 1mm, ähnlich Abbildung 17 B) mit der Tunnelanguss und eine Probe in Stufenform (siehe

Abbildung 17 c, Grundfläche der Probe: 70mm x 40mm) mit einem Filmanguss hergestellt. Bei dieser Stufenform-Probe war eine unvollständige Formfüllung zu beobachten, was auf einen nicht ausreichenden Nachdruck im Spritzgussprozess schließen lässt. Dies kann sich negativ auf die Morphologie auswirken.

Die rechteckigen Spritzgusskörper mit Tunnelanguss zeigen im Vergleich zur Stufenform eine homogenere Verteilung der PC-Komponente. In den Randbereichen sind die PC-Partikel orientiert. Im Kern des Spritzgusskörpers nimmt diese Orientierung ab.

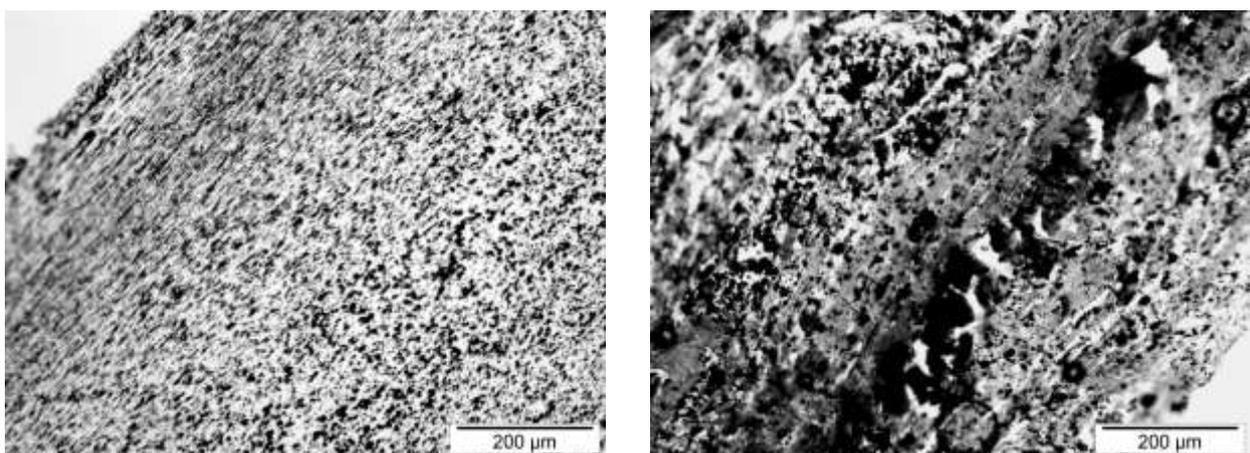


Abbildung 19: F1M0: Vergleich der Angussarten: Lichtmikroskopische Aufnahmen, links Rechteckplatte mit Tunnelanguss, rechts Stufenform mit Filmanguss (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Die Stufenform-Proben mit Filmanguss zeigen eine sehr grobe Blendmorphologie. Im angussfernen Bereich sind deutlich größere und mehr Agglomerate zu sehen, die

zusätzlich clustern. Die Schnitte im angussnahen Bereich zeigen weniger Agglomerate, welche dennoch deutlich größer sind als in der Rechteckprobe mit Tunnelanguss. Die Fließrichtung ist anhand der Ausrichtung der Agglomerate für diese Proben deutlich zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der Rechteckplatte mit Tunnelanguss feinere Blendmorphologien zu beobachten sind als in den beiden anderen Angussarten (

Abbildung 17 b und c). Es wird erwartet, dass sich die höhere Homogenität für den gewünschten Aktivierungseffekt positiv auswirkt.

II. 1.3. Anwendungsvorbereitung

Im Rahmen des Projektes wurden bei 3D Schilling Prototypen GmbH Versuche zur **Optimierung des Spritzgiessprozesses** durchgeführt, um dessen Einfluss auf die Morphologie der Spritzgusskörper und die elektrischen Eigenschaften in den Laserlinien zu untersuchen.

Dazu wurden aus dem Material F1M2 Spritzgiessplatten (60x60 mm²) mit Tunnelanguss hergestellt, wobei die Masse-, Werkzeugtemperatur und Einspritzgeschwindigkeit variiert wurden. Für die morphologischen Untersuchungen am IPF wurden die Spritzgiessplatten mit den besten (Nr. 18) und mit den schlechtesten (Nr. 72) elektrischen Eigenschaften in der Laserlinie (siehe Bericht EAH Jena) ausgewählt. Die Spritzgiessbedingungen und weitere Platteneigenschaften sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Spritzgiessplatten aus Material F1M2: Spritzgiessbedingungen, Widerstandmessung, Plattenbeschaffenheit

| | Nr. 18 „beste“ | Nr. 72 „schlechteste“ |
|---|--|---|
| Werkzeug-Temperatur | 90 °C | 90 °C |
| Masse-Temperatur | 225 °C | 270 °C |
| Einspritzgeschwindigkeit | 40 cm ³ /s | 40 cm ³ /s |
| Widerstandsmessung in der Laserlinie | Niedriger Widerstand, keine Querleitung | Niedrigster Widerstand, Querleitung |
| Beschaffenheit der Platten | Glatte Oberseite, leicht wellige Unterseite | Wellige Oberseite, stark wellige Unterseite |

Für die Untersuchung der Morphologie wurden Dünnschnitte der Platten angefertigt, die im Durchlichtmikroskop analysiert wurden. Die beobachtete Morphologie war für beide Proben kaum von der Position der Probenahme (angussnah – angussfern, in oder entgegen der Fließrichtung) abhängig. Abbildung 20 zeigt beispielhaft den Querschnitt von Probe Nr. 18 (links) und Nr. 72 (rechts) für die Position entgegen der Fließrichtung und angussfern.

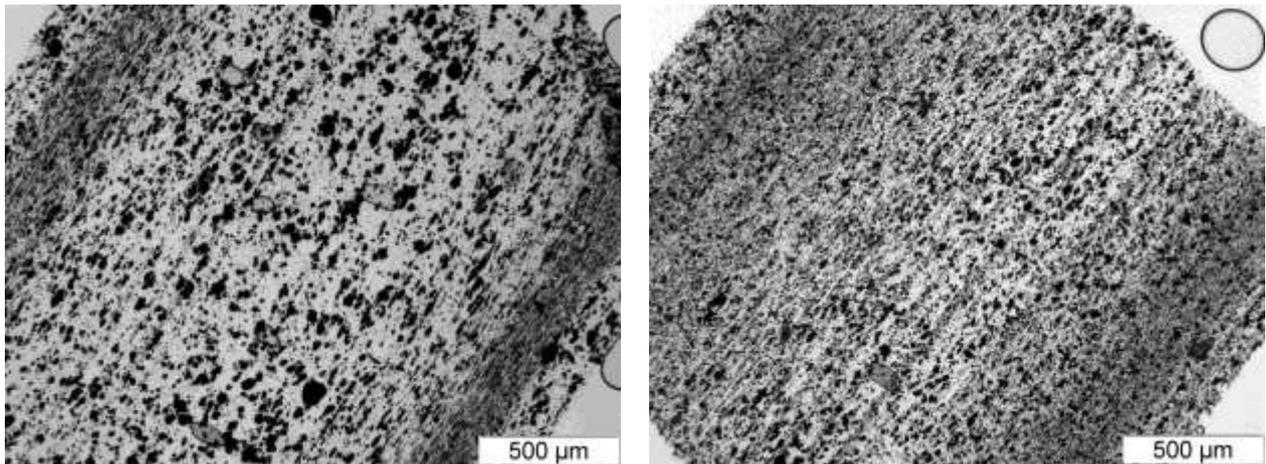


Abbildung 20: F1M2: Lichtmikroskopische Bilder von Probe 18 (links) und Probe 72 (rechts) (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Für beide Spritzgiessbedingungen ist ein wenig orientierter Kern zu erkennen, der zu beiden Seiten von einer stark orientierten Schicht begrenzt wird. An der Ober- und Unterseite der Platten ist jeweils ein schmaler wenig orientierter Bereich zu sehen. Zur Quantifizierung wurden die Dicken der beobachteten Schichten gemessen (Tabelle 7). Die Außenschicht beträgt für beide Spritzgiessbedingungen ca. 150-160 µm. Für die Spritzgiessbedingung Nr. 72 ist die stark orientierte Schicht mit 515-609 µm deutlich dicker im Vergleich zu Nr. 18 mit 302-331 µm. Dementsprechend ist der wenig orientierte Kern bei Nr. 72 mit 954 µm deutlich dünner als bei Nr. 18 mit 1457 µm.

Tabelle 7: Schichtenmessung an den Proben 18 und 72

| Proben-Position | Dicke Außenschicht [µm] | Dicke stark orientierte Schicht [µm] | Dicke Mitte [µm] | Dicke stark orientierte Schicht [µm] | Dicke Außenschicht [µm] |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Nr. 18 | 151 | 302 | 1457 | 331 | 159 |
| Nr. 72 | 150 | 515 | 954 | 609 | 160 |

Aus der Verfahrenstechnik ist bekannt, dass eine hohe Differenz zwischen Masse- und Werkzeugtemperatur (wie bei Nr. 72) zu stärkerer Schichtenausbildung führt, weil die Polymerschmelze vom Rand her „einfriert“. Die Wärme kann aufgrund der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit nur langsam abgeleitet werden. Ein hoher Grad der Orientierung ist zu beobachten. Bei kleinerer Differenz zwischen Masse- und Werkzeugtemperatur erfolgt ein homogeneres Abkühlen vom Rand her, was bei den Spritzgiessbedingungen Nr. 18 der Fall ist.

Für eine bestmögliche Laserstrukturierung des Materials F1M2 lauten die optimalen Spritzgiessbedingungen: Massetemperatur 225°C, Werkzeugtemperatur 90°C und Einspritzgeschwindigkeit 40 cm³/s. Ausgehend von diesen Spritzgiessbedingungen wurden für weitere Materialien (F1M11, F1M12, F4M0) Platten gespritzt (60 x 60 x 2,5 mm³; Tunnelanguss). Dabei wurde die Werkzeugtemperatur (WZT) zwischen 40 und 90°C variiert. Für F9M0 wurde eine Massetemperatur von 250°C gewählt, da das Material nicht bei 225°C zu verarbeiten war, und eine Werkzeugtemperatur von 90°C.

Zur Charakterisierung der Morphologie in den Spritzgiessplatten wurden lichtmikroskopische Untersuchungen an Dünnschnitten durchgeführt (einige Beispiele siehe Abbildung 21). Für die Materialien F1M11, F1M12 und F4M0 ist jeweils eine recht homogene Verteilung der dispersen PC-Phase zu erkennen, die unabhängig von der Werkzeugtemperatur ist. Auffällig ist, dass bei den angussnahen Probeentnahmestellen die stärkere Ausbildung stark orientierter Schichten an einer Seite zu sehen ist. Nach der Laserstrukturierung sind keine orientierten Schichten zu finden. Ursache dafür kann der hohe Wärmeeintrag beim Lasern sein, der zu einer Relaxation der orientierten Schichten führt. Die Anreicherung der CNTs am Boden der Laserspür ist gut zu erkennen.

Für das Material F9M0 ist eine sehr feine Verteilung der dispersen PC-Phase in der Matrix mit nur wenigen Agglomeraten zu sehen. In der Spritzgiessplatte sind jedoch deutlich Schlieren zu erkennen (siehe Abbildung 22 links). Das Material ist also sehr inhomogen in der Platte verteilt. Für dieses Material sind offensichtlich andere geeignete Spritzgiessbedingungen erforderlich, die jedoch nicht untersucht wurden. In Abbildung 22 rechts in der Querschnitt der Laserlinie gezeigt. Für F9M0 ist die Anreicherung von CNTs nach dem Lasern im lichtmikroskopischen Bild nicht zu erkennen.

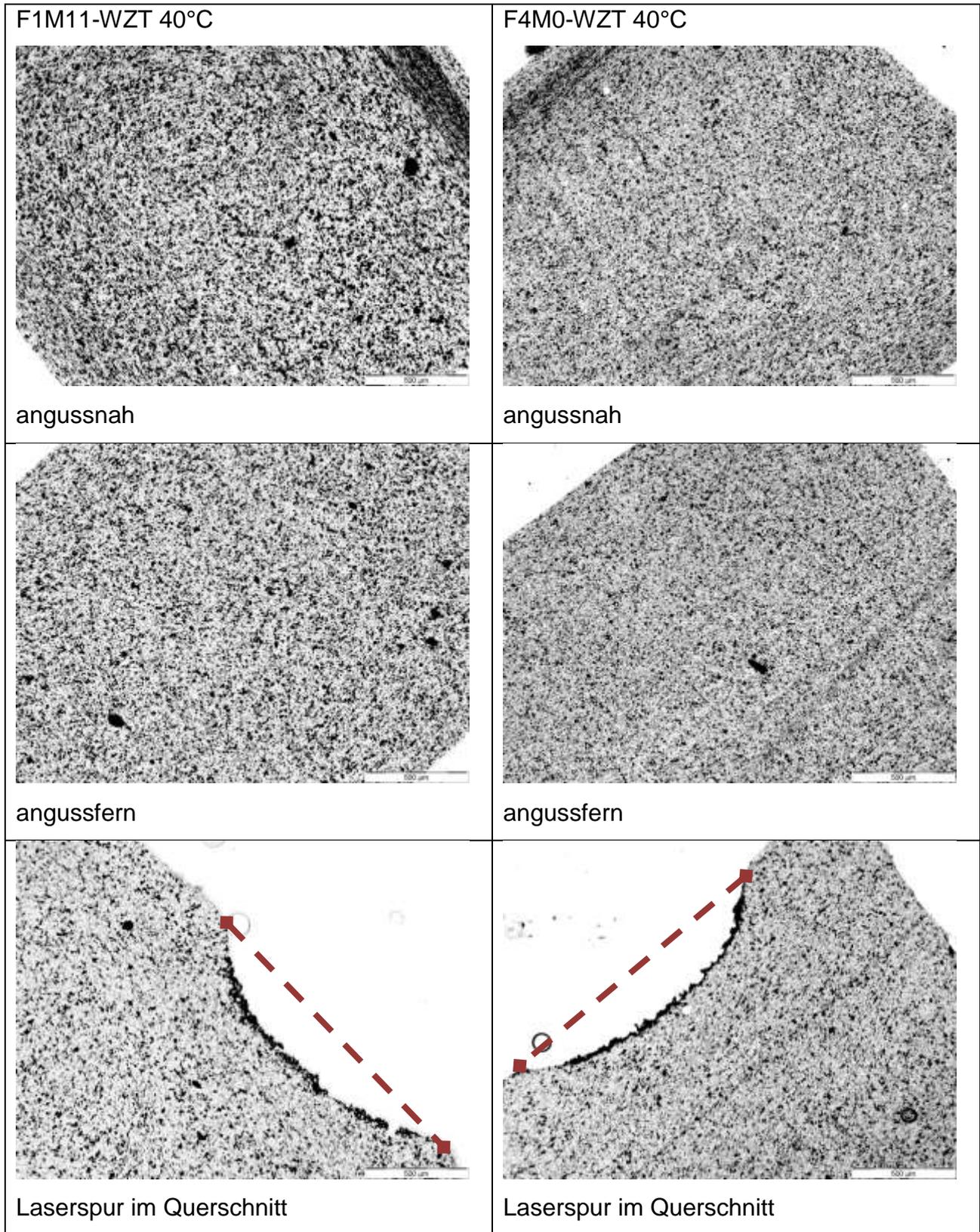


Abbildung 21: Lichtmikroskopische Aufnahmen der ungelaserten und der gelaserten Proben: links F1M11-WZT 40°C, rechts F4M0 WZT 40°C (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

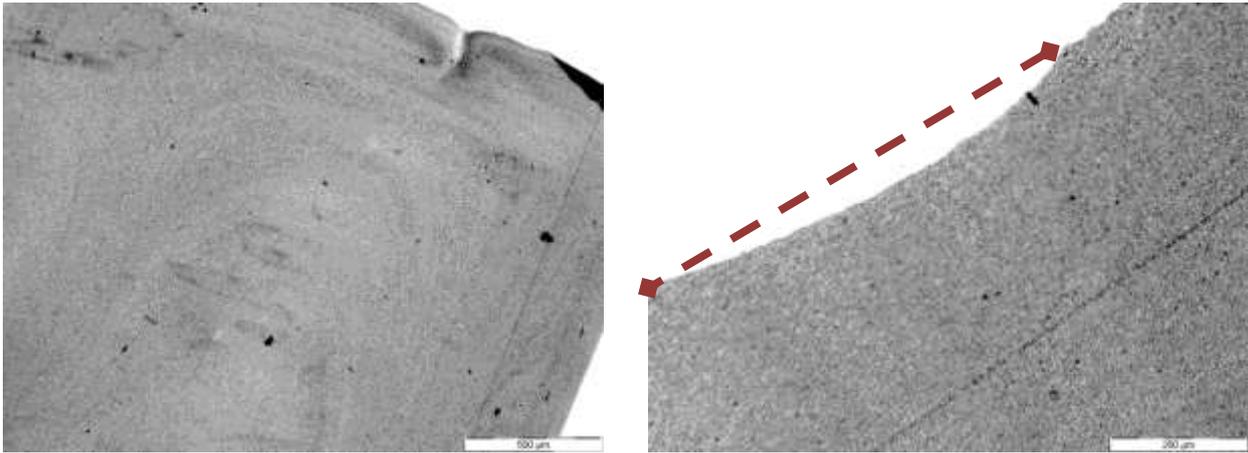


Abbildung 22: F9M0-90°C: Lichtmikroskopische Aufnahmen der ungelaserten (links) und der gelaserten Proben (rechts) (Spritzgiessplatte, Dünnschnitt, 5 µm Dicke, Schneidtemp. 25 °C)

Die elektrischen Volumenwiderstände der Spritzgiessplatten aus F1M11, F1M12, F4M0 und F9M0 sind alle im nicht leitfähigen Bereich und unabhängig von der Werkzeugtemperatur.

Um das Eigenschaftsbild der verwendeten Materialien weiter zu untersuchen, wurde für ausgewählte Materialien (F1M0 bis F1M2, F1M12, F2M0, F4M0, F6M0, F9M0) das **Brandverhalten** an Granulaten nach ISO 5660 mittels eines Cone-Kalorimeters bei 680°C (15 g auf 83 cm² aufgelegt, Entzündung durch Funken) bestimmt. Dabei sind für die Anwendung der Materialien eine hohe Entzündungszeit, eine geringe maximale Wärmeabgabe und eine geringe Gesamtwärmeabgabe vorteilhaft.

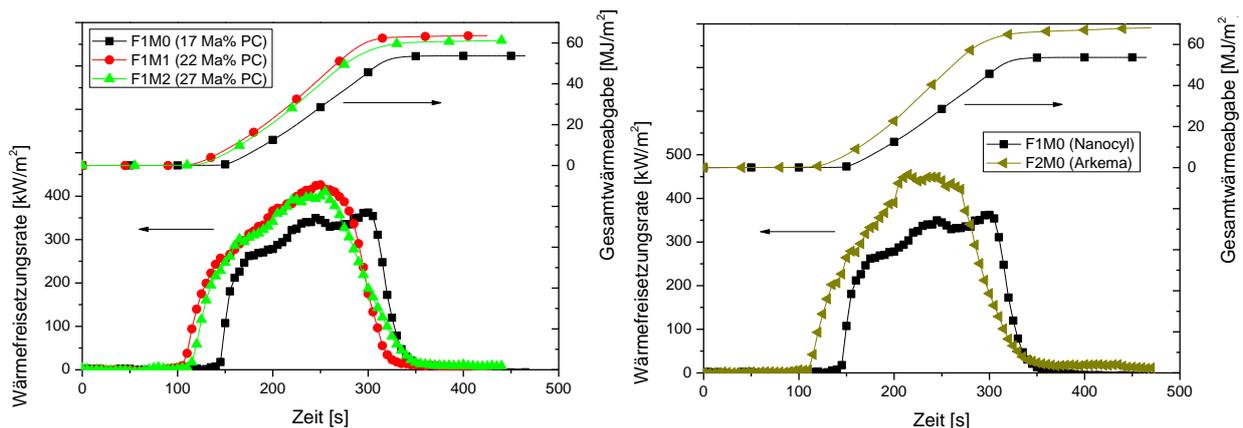


Abbildung 23: Brandverhalten: Links: Variation des PC-Gehaltes (CNT-Gehalt 3 Ma%); Rechts: Variation des CNT-Typs

Es wurde gefunden, dass mit sinkendem PC-Gehalt (bzw. steigendem PP-Gehalt) die Entzündungszeit steigt und die maximale und Gesamtwärmeabgaben abnehmen (siehe Abbildung 23 links). Bei identischer Blendzusammensetzung führt die Verwendung von

Arkema-CNTs im Vergleich zu den Nanocyl™ NC7000 zu einer kürzeren Entzündungszeit und zu einer höheren Gesamtwärmeabgabe, jedoch einer geringeren maximalen Wärmefreisetzung (siehe Abbildung 23 rechts).

Wenn das Polypropylen (PP) vollständig durch das zyklische Olefin-Copolymer (COC) ersetzt wird, erhöht sich die Entzündungszeit auf über das Doppelte, aber es wurde eine etwas höhere maximale und Gesamtwärmeabgabe gemessen (siehe Abbildung 24 links).

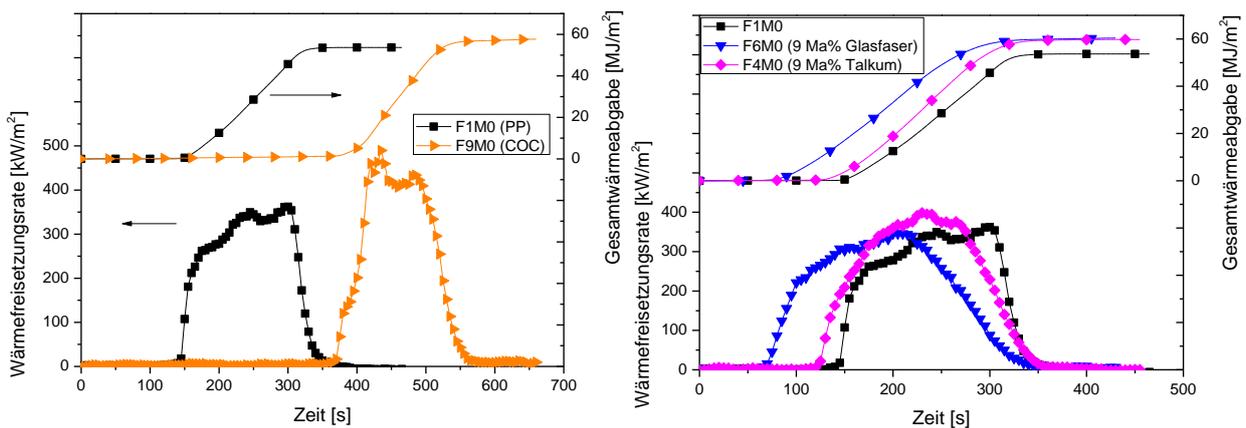


Abbildung 24: Brandverhalten: Links: Variation des PP oder COC als Matrix; Rechts: Variation des Füllstoffes (Talkum, Glasfaser) bei 17 Ma% PC-Anteil

Bei gleichbleibendem PC-Anteil im Blend führt der Zusatz von Talkum zu einer etwas kürzeren Entzündungszeit. Im Gegensatz dazu reduziert sich die Entzündungszeit sehr deutlich, wenn Glasfasern zugesetzt werden. Die Gesamtwärmeabgabe steigt sowohl bei der Talkum- als auch bei der Glasfaser-Zugabe (siehe Abbildung 24 rechts).

Der Zusatz von CBT verändert das Brandverhalten im Vergleich zum nahezu ähnlich zusammengesetzten Blend kaum (siehe Abbildung 25).

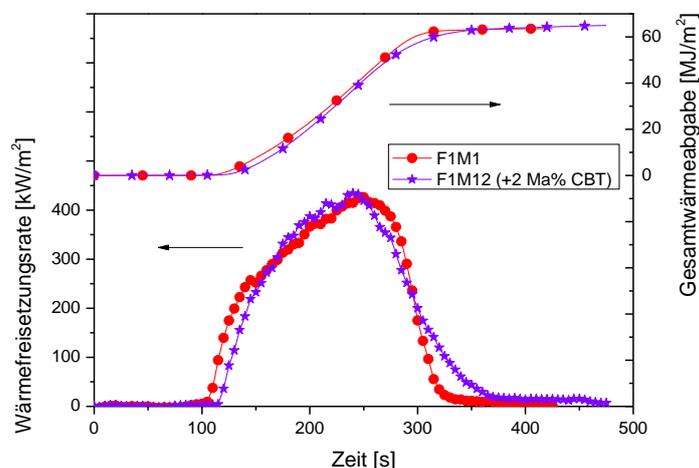


Abbildung 25: Brandverhalten: Zusatz von CBT

An ausgewählten Materialien (siehe Tabelle 8) wurde des Weiteren die **Wärmeleitfähigkeit** gemessen. Es sollte geprüft werden, ob und inwieweit durch den Zusatz der CNTs eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit bewirkt wird. Dazu wurde ein Thermal Instruments Ltd. Hot Disk[®] TPS 500 Thermal Constants Analyser verwendet (Kapton-Sensorfolie mit 3,2 mm Durchmesser, Leistung 0,6 W, Meßzeit 80 s, Probendicke 6 mm).

Tabelle 8: Wärmeleitfähigkeitsmessung: Probenzusammensetzung und Ergebnisse

| Name | Probenzusammensetzung | Wärmeleitfähigkeit [W*m ⁻¹ *K ⁻¹] | Standardabweichung |
|------|--|---|--------------------|
| F1M0 | 80 Ma% PP, 17 Ma% PC, 3 Ma% CNT | 0,31 | 0,01 |
| F1M1 | 75 Ma% PP, 22 Ma% PC, 3 Ma% CNT | 0,31 | 0,00 |
| F1M2 | 70 Ma% PP, 27 Ma% PC, 3 Ma% CNT | 0,31 | 0,00 |
| F2M0 | 80 Ma% PP, 17 Ma% PC, 3 Ma% CNT (Arkema) | 0,30 | 0,01 |
| F2M1 | 80 Ma% PP, 16 Ma% PC, 4 Ma% CNT | 0,32 | 0,01 |
| F6M0 | 71 Ma% PP, 17 Ma% PC, 3 Ma% CNT, 9 Ma% Glasfasern | 0,33 | 0,00 |

Der Scheibensensor wird zwischen zwei Stücke des Probenmaterials platziert und dann durch einen konstanten elektrischen Strom für eine kurze Zeitdauer erhitzt. Die erzeugte Wärme wird vom Sensor in das umgebende Probenmaterial abgegeben, was zu einem Anstieg in der Temperatur des Sensors und des umgebenden Probenmaterials führt. Der durchschnittliche Übergangstemperaturanstieg des Sensors (ca. 0,5 bis 5 K) wird gleichzeitig zur Änderung des elektrischen Widerstands gemessen. Der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstands des Sensormaterials korreliert die Änderung des spezifischen Widerstands mit der entsprechenden Änderung der Temperatur.

Die Messwerte (siehe Tabelle 8) zeigen, dass sich die Wärmeleitfähigkeit für die unterschiedlichen Blendzusammensetzungen nicht signifikant unterscheidet. Eine Änderung ist auch nicht zu erwarten, da in allen Proben Polypropylen die Matrix bildet. Die CNTs, die eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit bewirken könnten, sind in der dispers verteilten PC-Phase eingeschlossen und können so keinen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit des Material leisten. Insofern sind diese Messungen eine indirekte Bestätigung der morphologischen Untersuchungen.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen des IPF wesentlich zum Verständnis der Einflussfaktoren auf die Laserstrukturierbarkeit von CNT-haltigen PP/PC-Blends beigetragen. Die Laserstrukturierungsversuche haben gezeigt, dass für die Generierung von partiellen elektrisch leitfähigen Linien nicht nur die Laserparameter eine Rolle spielen, sondern insbesondere auch die Phasenmorphologie in den Spritzgiesskörpern. So beeinflussen u.a. die Laserleistung, die Scangeschwindigkeit, die Fokussierung des Laserstrahls und die Wellenlänge die Geometrie (Breite, Tiefe, Form) und den elektrischen Widerstand der Laserlinien. Andererseits haben neben der Blendzusammensetzung (PP/PC-Verhältnis, CNT-Anteil, weitere Additive und Füllstoffe) auch die Spritzgiessbedingungen (Werkzeugtemperatur, Massetemperatur, Geschwindigkeit, Angussart) einen großen Einfluss auf die Blendmorphologie und damit auf die Eigenschaften der Laserlinien. Auch die Aufbringung der Laserlinien parallel (mit bzw. entgegen der Fließrichtung) sowie senkrecht zur Fließrichtung in der Spritzgiessplatte verändern die Linienwiderstände. Die Laserlinien selbst sind in ihrer Form stets recht inhomogen. Die Untersuchungen zum Mechanismus der Leitfähigkeitsaktivierung führten zu der Schlussfolgerung, dass der Laserstrahl das Polymer verbrennt und die Kohlenstoffnanoröhren teilweise eingebunden, teilweise oberflächlich aufliegend, in der Laserbahn zurückbleiben und den elektrischen Leitpfad bilden. Die Frage, warum es teilweise zu Querleitungen zwischen 2 eigenständigen Laserlinien kommt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

II. 2. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen der am IPF durchgeführten Arbeiten wurden geeignete Rezepturen sowie Technologieempfehlungen entwickelt, die als Grundlage für die Materialherstellung im Extrusionsmaßstab für die Spritzgiess- und Laserstrukturierungsuntersuchungen dienen. Des Weiteren wurde zur Aufklärung des Mechanismus der Leitfähigkeitsaktivierung durch Laserbehandlung mittels mikroskopischer und spektroskopischer Methoden beigetragen. Damit wurden 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 gewonnenen Erkenntnisse fließen in die weitere Anwendungsforschung der Projektpartner ein und sind dort von großem Nutzen für das Verständnis der Vorgänge

bei der Laseraktivierung und die Gestaltung entsprechender Prozesse in künftigen Überführungen.

Der wissenschaftliche Nutzen der am IPF erzielten Ergebnisse liegt vorrangig im besseren Verstehen der Morphologieausbildung in CNT-gefüllten Polymerblends in Abhängigkeit vom Verhältnis der verwendeten Polymere (Polypropylen, Polycarbonat, COC) und des Zusatzes weitere Füllstoffe/Additive (Talkum, Glasfasern, CBT). Des Weiteren konnte der Einfluss von Spritzgiessparametern auf die Blendmorphologie gezeigt werden. Es wurde als wesentliches wissenschaftliches Ergebnis gefunden, dass die Blendmorphologie neben den Laserparametern den dominierenden Einfluss auf die Laseraktivierbarkeit und erreichbare Linienleitfähigkeit hat. Der Mechanismus der Leitfähigkeitsaktivierung, nämlich das Freilegen von vorher in den Depotphasen lokalisierten CNTs, konnte gezeigt werden. Dabei hängt die Gleichmäßigkeit und Leitfähigkeit der Linien in starkem Maße von der vorher vorliegenden Morphologie in Bezug auf Phasengrößen, Phasenform und Dichte der CNTs in der leitfähigen dispersen Phase ab.

Während der Bearbeitung konnten damit am IPF wertvolle neue, zu Beginn des Projektes nicht verfügbare, Erkenntnisse bezüglich der Verarbeitbarkeit und Eigenschaftsbeeinflussung in Polymerblend-CNT-Kompositen gewonnen werden. Dies betrifft insbesondere die Einflussfaktoren auf die Blendmorphologieausbildung, wie Blendzusammensetzung, CNT-Gehalt und Einfluss von Additiven. Die Ergebnisse flossen in einen publizierten Fachartikel und einen Buchbeitrag ein, so dass diese Erkenntnisse der Fachwelt sowie der Industrie zur Verfügung gestellt werden konnten. Weitere Publikationen mit Hauptautorenschaft bei den Partnern sind geplant.

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.

Durch das Projekt wurde zum einem 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 durch die Ableitung von Aufgabenstellungen für neue Projekte und die Initiierung neuer Forschungsinitiativen zu sehen. Auch aus der sich entstandenen Kooperation mit den Industriepartnern des Projektes können neue Projektideen erwachsen.

Da die wissenschaftlichen Ergebnisse in Publikationen, Vorträgen, Postern, Lehrgängen und in der Lehre an der TU Dresden Einzug halten werden, ist ein Wissenstransfer gegeben. Daraus leitet sich auch die Möglichkeit ab, im Rahmen von Studien, Bachelor- und Masterarbeiten oder Doktorarbeiten weitergehende Fragestellungen zu bearbeiten.

II. 3. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Im September 2013 erschien in der Fachzeitschrift CARBON eine Publikation unter dem Titel "Structure and properties of metal-free conductive tracks on polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites as obtained by laser stimulated percolation", die sich ebenfalls mit der Laserstrukturierung von CNT-haltigen Kompositen beschäftigt und damit das im Projekt untersuchte Thema tangiert (Cesano et al. Carbon 2013, 61, 63-71). Die Arbeiten stammen aus dem Department of Chemistry and NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces) Centre of Excellence and INSTM Centro di Riferimento, University of Torino, Turin, Italien in Kooperation mit Politecnico di Torino und den Firmen Centro Ricerche Fiat S.C.p.A. und RTM Laser Technology SpA und wurde im Rahmen des Projektes NANOCONTACT (Progetto CIPE 07- Converging Technologies, 2009-2012, Regione Piemonte) durchgeführt. Die Publikation zitiert in den Referenzen¹⁸ und ¹⁹ Arbeiten von Herrn Putsch bzw. das Patent von pp-mid GmbH. Zum Zeitpunkt des Erscheinens war unsere erste Publikation zum Projekt bereits eingereicht (26. September 2013), die Referenz wurde in der korrigierten Version unseres Artikels als Referenz eingebaut. Die Arbeiten dieser Gruppe waren uns vorher nicht bekannt.

Im Unterschied zu unserem Verfahren werden HD-Polyethylen-Komposite, die mit 1- 5 Ma% CNT gefüllt waren, verwendet. Außerdem wurde eine deutlich höhere Laserleistung genutzt und damit relativ tiefe Spuren erzeugt. Nachteilig ist an diesem Verfahren, dass es eher zu unerwünschten elektrischen Querleitungen innerhalb der Material oder zwischen den verschiedenen Laserbahnen kommen kann, da die elektrisch leitfähigen CNTs im gesamten Material verteilt sind.

Weitere Publikationen aus diesem Projekt oder der Arbeitsgruppen zum Thema wurden nicht bekannt.

II. 4.Erfolgte Veröffentlichungen des Ergebnisses

Zeitschriftenpublikationen

- Marco Liebscher, Beate Krause, Petra Pötschke, Andrea Barz, Jens Bliedtner, Michael Möhwald, Alexander Letzsch, Achieving electrical conductive tracks by laser treatment of non-conductive polypropylene / polycarbonate blends filled with MWCNTs, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, vol. 299, iss. 7, page 869-877; DOI: 10.1002/mame.201300377

Buchbeitrag

- Andrea Barz, Jens Bliedtner, Michael Möhwald, Petra Pötschke, Beate Krause, Marco Liebscher, Martin Schilling, Leitfähigkeitsaktivierung von Polymerverbunden mit Kohlenstoffnanoröhren mittels Laser, IN: Peter Schaaf (Hrsg.), *Werkstofftechnik Aktuell, Band 9, Thüringer Werkstofftage 2013: Werkstoffe-Wissenschaft-Wirtschaft*, Seite 11-16, Universitätsverlag Ilmenau 2013, ISBN 978-3-86360-080-8

Vorträge

- Marco Liebscher, Beate Krause, Petra Pötschke, Mehrphasige Polymerblendsysteme basierend auf PP und einem PC/CNT-Masterbatch, 4. Nachwuchsworkshop "Komposite mit Kohlenstoff Nanopartikeln" mit TU Hamburg-Harburg, 21./22.11.11, Hamburg-Finkenwerder
- Marco Liebscher, Beate Krause, Petra Pötschke, Reduction of percolation threshold in melt-mixed polycarbonate/MWCNT nanocomposites by addition of a cyclic oligomer, 15th International Conference "Polymeric Materials" (P2012),

September 12-14, 2012, Halle (Saale)

- A. Barz, J. Bliedtner, M. Möhwald, A. Letsch, D. Smykalla, P. Pötschke, M. Liebscher, B. Krause, CarboAktiv – Leitfähig laseraktivierbare Polymerverbunde mit Kohlenstoffnanoröhren für dreidimensionale gehäuseintegrierte Anwendungen, 5. Inno.CNT Jahreskongress 2013 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 20. - 21.2.2013, Fellbach, Deutschland
- A. Barz, J. Bliedtner, M. Möhwald, M. Uebel, F. Ziegler, M. Liebscher, B. Krause, P. Pötschke, Laseraktivierung von CNT-gefüllten PP/PC-Polymerblends zur Generierung elektrischer Leiterbahnen, 6. Inno.CNT Jahreskongress 2014 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 18. - 19.2.2014, Karlsruhe, Deutschland

Poster

- M. Liebscher, B. Krause, P. Pötschke, Characterisation methods for laser treated injection moulded samples, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2012, 30.1.-01.02.2012, Bayreuth, Deutschland
- P. Pötschke, B. Krause, M. Liebscher, Morphological characterization of conductive tracks achieved by a laser treatment of a non- conductive polymer blend, 5. Inno.CNT Jahreskongress 2013 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 20. - 21.2.2013, Fellbach, Deutschland
- Andrea Barz, Jens Bliedtner, Michael Möhwald, Petra Pötschke, Beate Krause, Marco Liebscher, Martin Schilling, Leitfähigkeitsaktivierung von Polymerverbunden mit Kohlenstoffnanoröhren mittels Laser, Thüringer Werkstofftage, Ilmenau, 21.03.2013
- Barz, J. Bliedtner, M. Möhwald, Martin Uebel, Petra Poetschke, Beate Krause, Marco Liebscher, Laser beam activation of CNT filled polymer blends, 6th International Conference on Carbon NanoParticle Based Composites (CNPComp), September 22 to 25, 2013, Dresden, Germany, ISBN: 978-3-9816007-0-4
- Marco Liebscher, Beate Krause, Petra Pötschke, Andrea Barz, Jens Bliedtner, Michael Möhwald, PP/PC-Polymerblends mit gemischten Füllstoffsystemen für die Laserbearbeitung, 6. Inno.CNT Jahreskongress 2014 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 18. - 19.2.2014, Karlsruhe, Deutschland

- Marco Liebscher, Beate Krause, Petra Pötschke, Andrea Barz, Jens Bliedtner, Michael Möhwald, Erzeugung elektrisch leitfähiger Strukturen in nichtleitfähigen CNT-gefüllten PP/PC-Polymerblends durch Laserbearbeitung, 6. Inno.CNT Jahreskongress 2014 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 18. - 19.2.2014, Karlsruhe, Deutschland
- A. Barz, J. Bliedtner, M. Möhwald, M. Uebel, F. Ziegler, M. Liebscher, B. Krause, P. Pötschke, Leitfähig laseraktivierbare Polymerverbunde mit Kohlenstoffnanoröhren für dreidimensionale gehäuseintegrierte Anwendungen „Carboactive“, 6. Inno.CNT Jahreskongress 2014 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 18. - 19.2.2014, Karlsruhe, Deutschland
- A. Barz, J. Bliedtner, M. Möhwald, M. Uebel, F. Ziegler, M. Liebscher, B. Krause, P. Pötschke, Leitfähigkeitsaktivierung von Kunststoffformteilen aus CNT-haltigen Polymerblends mittels Laserstrahlung-Technologie und erzielte elektrische Eigenschaften, 6. Inno.CNT Jahreskongress 2014 - Kohlenstoff-Nanomaterialien, 18. - 19.2.2014, Karlsruhe, Deutschland