



Inno.CNT
INNOVATIONSALLIANZ
CARBON NANOTUBE

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

Abschlussbericht zum Teilprojekt

CarboTube

Volumenmärkte für Polymercomposites

Förderkennzeichen: 03X0054B

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,
Michael T. Müller

Laufzeit: 01.02.2009 bis 31.01.2012

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

Abschlussbericht zum Teilprojekt CarboTube

Volumenmärkte für Polymercomposites

Förderkennzeichen: 03X0054B

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. LLDPE basierte CNT-Komposite	6
6.2. PP basierte CNT-Komposite	12
6.3. Referenzen	21
7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse	21
8. Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse	23

1. Aufgabenstellung

Carbon Nanotubes (CNTs) weisen hervorragende strukturelle, mechanische, thermische und elektrische Materialeigenschaften auf. Bei wesentlich geringeren Dichten besitzen die nanometrischen Röhren Zugfestigkeiten, die Stahl um das 20fache übertreffen, die elektrische Leitfähigkeit ist mit Kupfer vergleichbar und die thermische Leitfähigkeit übertrifft die von Diamant. Aus diesen Gründen können CNTs bereits bei sehr geringen Zugabemengen zu Kunststoff zu bemerkenswerten Eigenschaftsverbesserungen führen, was in vielen Anwendungen Vorteile bringen sowie die Anwendungspalette polymerer Werkstoffe und Bauteile insgesamt signifikant erweitern kann. Besonders in den Bereichen Bau und Leichtbau, aber auch in der Elektronikbranche gibt es für CNTs verschiedenste potentielle Einsatzmöglichkeiten. Produkte mit verbesserten elektrischen, tribologischen und mechanischen Eigenschaften, welche zusätzlich ein geringes Gewicht mit sich bringen, besitzen große Marktchancen. Allerdings muss für Volumenmärkte die Großserientauglichkeit der jeweiligen kunststofftechnischen Verarbeitungsverfahren, insbesondere die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der Produkte, erreicht und sichergestellt werden, was anhand der wichtigsten thermoplastischen Verarbeitungsverfahren Extrusion und Spritzguss das Gesamtziel von CarboTube darstellt.

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>).

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 Modifizierung von Polymeren auf molekularer Ebene entwickeln zu können. Des Weiteren wollte es seine Kompetenz für die anspruchsvollen Fragestellungen des Projektes anbieten und einsetzen. Insbesondere die aus dem Teilprojekt „CarboDis“ der Innovationsallianz Carbon Nanotubes gewonnenen Grundlagenerkenntnisse sollten auf die im Rahmen von Volumenmärkten angedachten Polymerklassen und Problemstellungen erfolgreich überführt werden.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Projektes CarboTube lag der Fokus der Arbeiten des IPF auf Mischungsuntersuchungen im Kleinstmengen- und Labormaßstab zur Rezepturentwicklung mit Schwerpunkt im Bereich der für die Partner relevanten Thermoplaste und Polymerblends sowie der umfassenden Werkstoff- und Bauteilcharakterisierung.

Neben verschiedenen CNT-Typen wurde der Einsatz polymerer Verträglichkeitsvermittler und gemischter Füllstoffsysteme für spezielle Anwendungen untersucht. Dabei sollten im Kleinstmengenmaßstab die elektrischen Eigenschaften und die CNT-Verteilung bei Variation von CNT-Gehalt, Mischtemperatur, Drehzahl und Mischzeit ermittelt werden. Bei der Extrusion wurden Parameter wie Schneckenprofil, Durchsatz, Verweilzeit und Temperaturprofil variiert. Die Arbeiten erfolgten in enger Kooperation und Austausch mit den anderen Partnern. Die Ergebnisse dieser Arbeiten des IPF stellen die Grundlage für die Untersuchungen im Pilotmaßstab dar und erfolgten daher insbesondere zu Projektbeginn.

Während für einige Polymertypen schon Vorerfahrungen vorlagen (PC, PA6, PA66), waren die im Projekt relevanten Materialien im Wesentlichen bisher nicht untersucht (PP, PE).

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 Perkolations im Vordergrund stand. Ebenso lagen bereits Ergebnisse zum Einfluss von Mischbedingungen im Kleinstmengenmaßstab vor, die im Rahmen der BMBF-Projekte COMPOMEL und CarboDis 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 Schmelzecompounding 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 (Fa. Nexans, Fa. Scherer&Trier, Fa. Gerodur) zusammengearbeitet, um unsere erzielten Ergebnisse und die Projektziele der Partner in Einklang zu bringen. Enge Abstimmungen mit dem Fraunhofer PAZ waren im Rahmen des Up-Scaling-Prozesses und zu den Messungen der Wärmeleitfähigkeit notwendig. Für Fragestellungen zur Verbesserung der Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhren in den polyolefinischen Matrices wurden Muster der Fa. BYK-Chemie GmbH (kein Partner im Projekt, aber in der Inno.CNT) verwendet. Für die Versuche mit dem NanoDirekt-Verfahren zur PP-Kompoundierung wurde mit dem Fraunhofer ICT in Pfinztal (kein Partner im Projekt, aber in der Inno.CNT) zusammengearbeitet.

6. Erzielte Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes CarboTube lag der Fokus der Arbeiten des IPF auf Mischungsuntersuchungen in Kleinstmengen- und Labormaßstab zur Rezepturentwicklung mit Schwerpunkt im Bereich der für die Partner relevanten Thermoplaste sowie der umfassenden Werkstoff- und Bauteilcharakterisierung.

6.1. LLDPE basierte CNT-Komposite

Für CNT-haltige LLDPE-Komposite wurden die **Verarbeitungsbedingungen** im Kleinstmengenmischer DSM15 für das Polyethylen-System hinsichtlich der MWCNT-Dispersion und der elektrischen Leitfähigkeit optimiert (Abbildung 1). Die Dispersion wurde über den Agglomeratflächenanteil verbliebener Restagglomerate mittels Lichtmikroskopie an Dünnschnitten quantifiziert.

Die beste MWCNT-Dispersion für Komposite mit 2 Ma% Nanocyl™ NC7000 wurde mit einem MWCNT-Flächenanteil von 3,4% für eine Temperatur von 210°C mit einer Drehzahl von 200 rpm gefunden. Diese Parametereinstellung führt jedoch nicht zum niedrigsten Volumenwiderstand, der mit $4,9 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ bei der Parametereinstellung 160°C, 100rpm gefunden wurde. Für eine geplante Anwendung ist eine homogene MWCNT-Verteilung von höchster Priorität, damit es nicht zu Stromdurchschlägen kommen kann, welche das Kabelmaterial schnell altern lassen.

Im Hinblick auf eine gute MWCNT-Dispersion wurden die weiteren Untersuchungen bei einer Temperatur von 210°C und einer Drehzahl von 200 rpm durchgeführt. In

Abbildung 2 ist das elektrische Perkolationsverhalten von Nanocyl™ NC7000 in LLDPE mit der ausgewählten Parametereinstellung an gepressten Platten dargestellt.

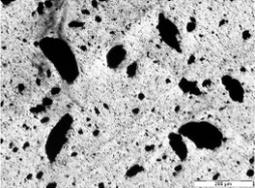
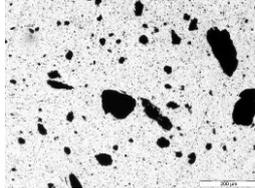
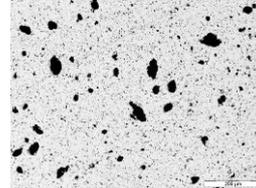
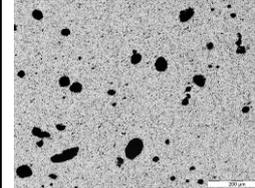
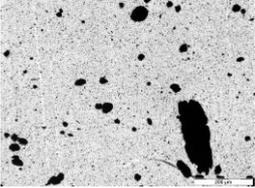
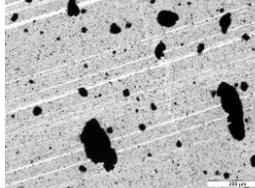
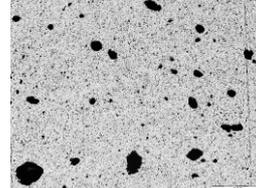
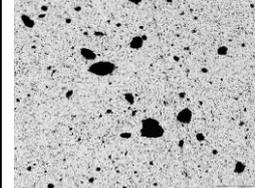
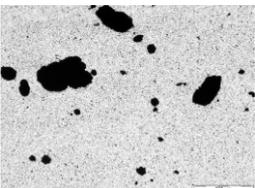
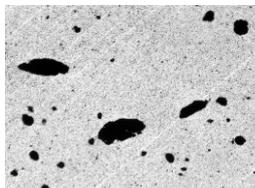
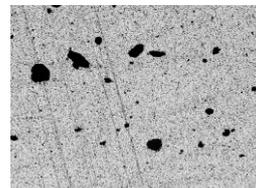
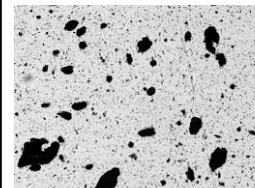
	<u>160°C</u>	<u>180°C</u>	<u>210°C</u>	<u>230°C</u>
50 rpm	 <p>$A_A=9,8\%$; $1,3 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=8,8\%$; $1,3 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=6,2\%$; $1,9 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=4,4\%$; $1,5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$</p>
100 rpm	 <p>$A_A=5,8\%$; $4,9 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=6,6\%$; $5,6 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=5,8\%$; $1,2 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=6,3\%$; $7,8 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$</p>
200 rpm	 <p>$A_A=3,6\%$; $1,1 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=3,5\%$; $1,3 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=3,4\%$; $1,4 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$</p>	 <p>$A_A=8,8\%$; $1,8 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$</p>

Abbildung 1 Einfluss der Drehzahl und der Temperatur auf die MWCNT-Dispersion und den spezifischen elektrischen Volumenwiderstand in LLDPE Kompositen gefüllt mit 2 Ma% Nanocyl™ NC7000 anhand von Lichtmikroskopiebildern an Dünnschnitten komprimierter Stränge (Schnittdicke 7 µm) [A_A zeigt den Wert des MWCNT-Flächenteils]

Um den MWCNT-Zusatz zu verringern, wurde der Einsatz von **kommerziellen Masterbatchsystemen** untersucht. Einerseits wurde das kommerzielle Masterbatch Plasticyl™ HDPE1501 (15 Ma% MWCNTs in HDPE) eingesetzt, wobei keine Verringerung des zum Erreichen der Zielgröße notwendigen MWCNT-Anteils erreicht werden konnte (Abbildung 2). Andererseits wurde das PLASTICYL™ PBT1501 Masterbatch (15 Ma% MWCNT in PBT) verwendet, welches zu einer Verschiebung der Perkolationskurve zu höheren MWCNT-Gehalten führt und demnach ungeeignet ist. Auch die MWCNT-Makrodispersion kann durch den Einsatz der beiden Masterbatche nicht verbessert werden (Abbildung 2).

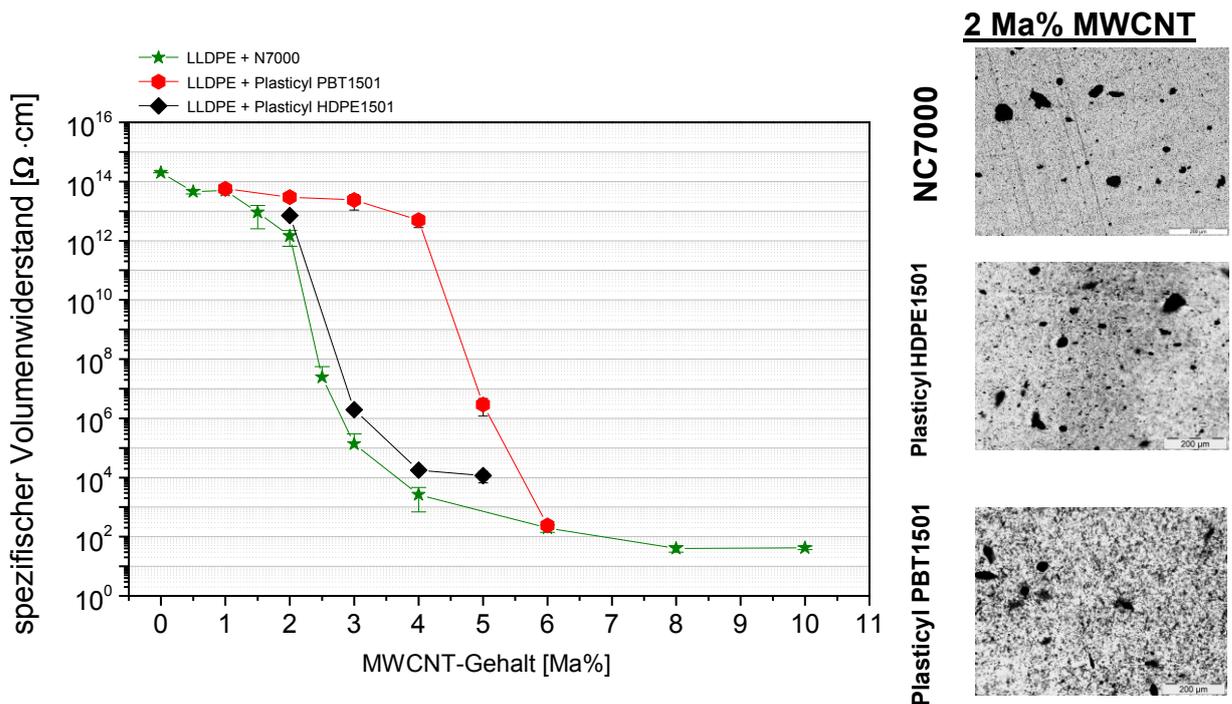


Abbildung 2 Vergleich des Perkolationsverhalten von LLDPE Kompositen bei Direkteinarbeitung von NC7000 und der Nutzung von Masterbatchen (Plasticyl), Messung an gepressten Platten (links); Lichtmikroskopiebilder der Dünnschnitte (7 μm) der Komposite gefüllt mit 2 Ma% MWCNT (rechts)

LLDPE + Talkum A7 + Nanocyl™ NC7000

LLDPE + Talkum A7 + Baytubes® C150P

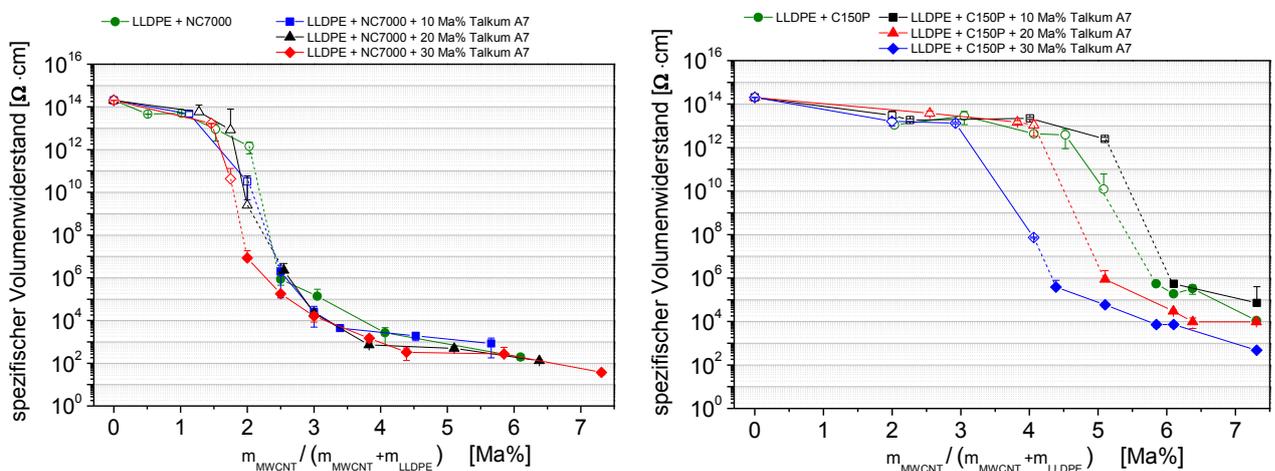
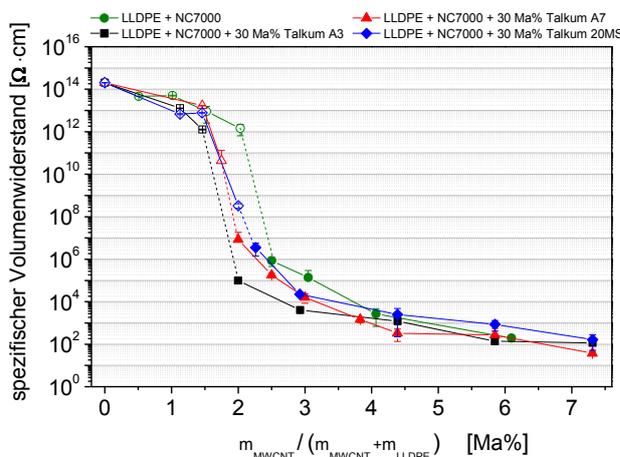


Abbildung 3 Vergleich des Perkolationsverhalten von LLDPE Kompositen mit Nanocyl™ NC7000 und Baytubes® C150P in Abhängigkeit vom Gehalt an Talkum A7

Als weitere Variante zur Verringerung der Perkolationskonzentration wurde **der Einsatz eines zweiten Füllstoff** untersucht, wozu der für Polyolefine gebräuchliche Füllstoff Talkum (3 verschiedene Teilchengrößen) in Systemen mit 2 kommerziellen MWCNTs verwendet wurde. Bei der Direkteinarbeitung der MWCNT-Materialien

perkoliert Nanocyl™ NC7000 in LLDPE zwischen 2 und 2,5 Ma% und Baytubes® C150P (Bayer MaterialScience AG) zwischen 4,5 und 5,5 Ma% (Abbildung 3). Durch die hybride Füllung mit MWCNT und 10 bis 30 Ma% Talkum kann die elektrische Perkolationschwelle in LLDPE zu niedrigeren MWCNT-Gehalten verschoben werden (Abbildung 3). Wird der MWCNT-Gehalt auf den LLDPE-Anteil bezogen, verschiebt sich die elektrische Perkolationschwelle für die Nanocyl™ NC7000 für hohe Talkumgehalte bis 30 Ma% in den Bereich zwischen 1,5 und 2 Ma% und für Baytubes® C150P zwischen 3 und 4 Ma%. Es zeigt sich, dass für LLDPE-Komposite gefüllt mit Baytubes® C150P der Einsatz von Talkum als zweiten Füllstoff den elektrischen spezifischen Widerstand deutlicher beeinflusst als in den Systemen mit Nanocyl™ NC7000. Die Erniedrigung der elektrischen Perkolationschwelle in Kompositen mit Baytubes® C150P kommt erst ab einem Talkumgehalt von über 10 Ma% zum Tragen (Abbildung 3 links). Komposite gefüllt mit Nanocyl™ NC7000 zeigen im Vergleich dazu schon beim Zusatz von 10 Ma% Talkum eine leichte Erniedrigung der elektrischen Perkolationschwelle. Im direkten Vergleich der beiden CNT-Materialien ist der Einsatz von Baytubes® C150P für eine industrielle Anwendung aufgrund des höheren benötigten Gehalts an CNTs nicht ökonomisch und kommt nicht in Frage.

LLDPE + Talkum + Nanocyl™ NC7000



LLDPE + Talkum + Baytubes® C150P

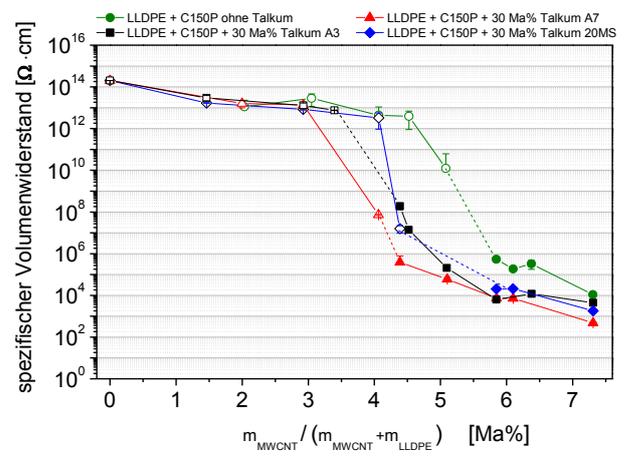


Abbildung 4 Vergleich des Perkolationsverhalten von LLDPE Kompositen mit hybriden Füllstoff-systemen aus Talkum und Nanocyl™ NC7000 oder Baytubes® C150P in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Talkums

Weiterhin wurde der Einfluss der verwendeten Partikelgrößenverteilung des Talkums auf das Perkolationsverhalten anhand von drei verschiedenen Talkumtypen (Talkum A3 (D_{50} 3.1 μm), Talkum A7 (D_{50} 4.1 μm), Talkum 20MS (D_{50} 8.8 μm)) untersucht (Abbildung 4). LLDPE/NC7000-Komposite zeigen mit der kleinsten Talkumpartikelgröße (Talkum A3) bei einem Talkumgehalt von 30 Ma% die niedrigste elektrische Perkolationschwelle im Bereich zwischen 1 und 1,5 Ma% und die elektrische Perkolationschwelle für LLDPE/C150P-Komposite ist für den Talkumtyp mit einer mittleren Partikelgrößen (Talkum A7) bei 3 - 4 Ma% am niedrigsten.

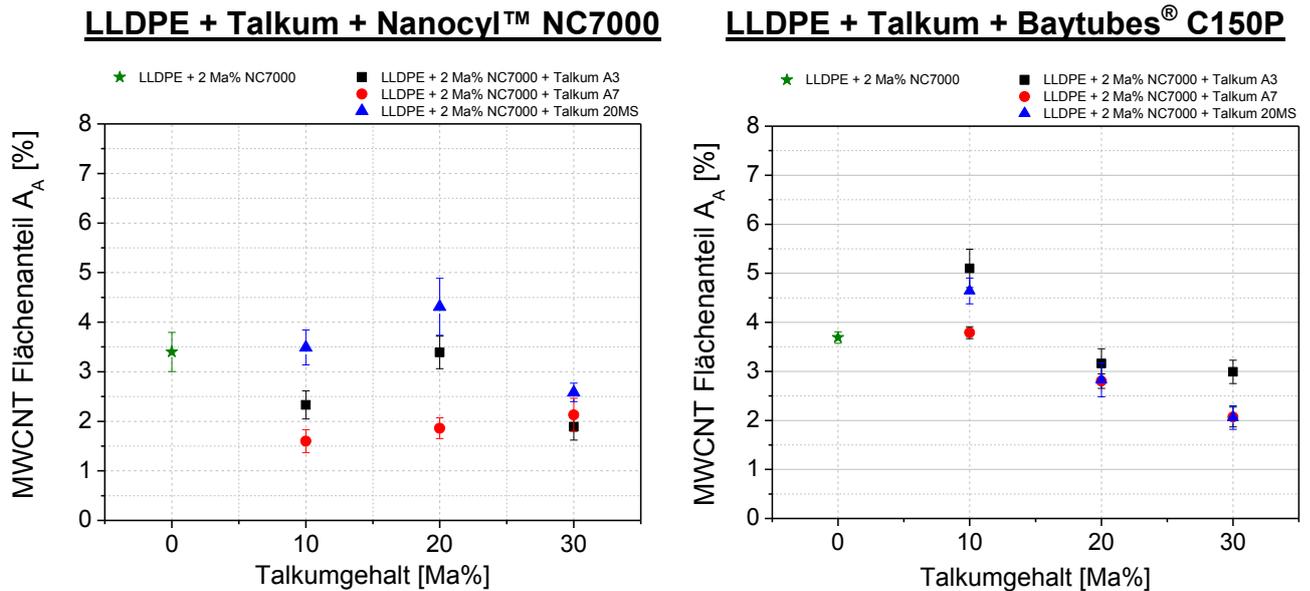


Abbildung 5 Quantitative Auswertung der MWCNT–Makrodispersion von MWCNT/Talkum/LLDPE-Kompositen anhand des MWCNT-Flächenanteil A_A von LLDPE Kompositen mit 2 Ma% NC7000 bei Variation des Gehaltes von Talkum verschiedener Partikelgröße

Der Zusatz von hohen Gehalten an Talkum beim Schmelzemischprozess von MWCNT/LLDPE-Kompositen verbessert die MWCNT–Makrodispersion. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss für Baytubes® C150P/LLDPE-Komposite (Abbildung 5). Die beste MWCNT–Makrodispersion mit einem Flächenanteil von 2,1% wird für 2 Ma% Baytubes® C150P/LLDPE-Komposite mit 30 Ma% Talkum (mittlere Partikelgröße Talkum A7) erzielt. Im Vergleich dazu erzielen Komposite mit Nanocyl™ NC7000 bei einem Talkumgehalt (Talkum A7) von 10 Ma% den niedrigsten MWCNT-Flächenanteil mit 1,6%.

Ein anderer Weg ist der Einsatz von Dispergierhilfsmitteln auf Basis von Polyethylenglycol. Die Verbesserung der MWCNT-Dispersion ist dabei abhängig von der Molmasse des Polyethylenglycols (PEG). Abbildung 6 zeigt den spezifischen elektrischen Volumenwiderstand und den Agglomerat-Flächenanteil für LLDPE/NC7000/PEG-Komposite bei Variation des PEG-Anteils und der Molmasse. Der Widerstand verringert sich kontinuierlich mit steigendem PEG-Gehalt bis zu einer Molmasse von 10.000 g/mol (Abbildung 6 links) und gleichzeitig verbessert sich die MWCNT-Dispersion, was sich in einer Verringerung des MWCNT-Flächenanteils widerspiegelt (Abbildung 6 rechts).

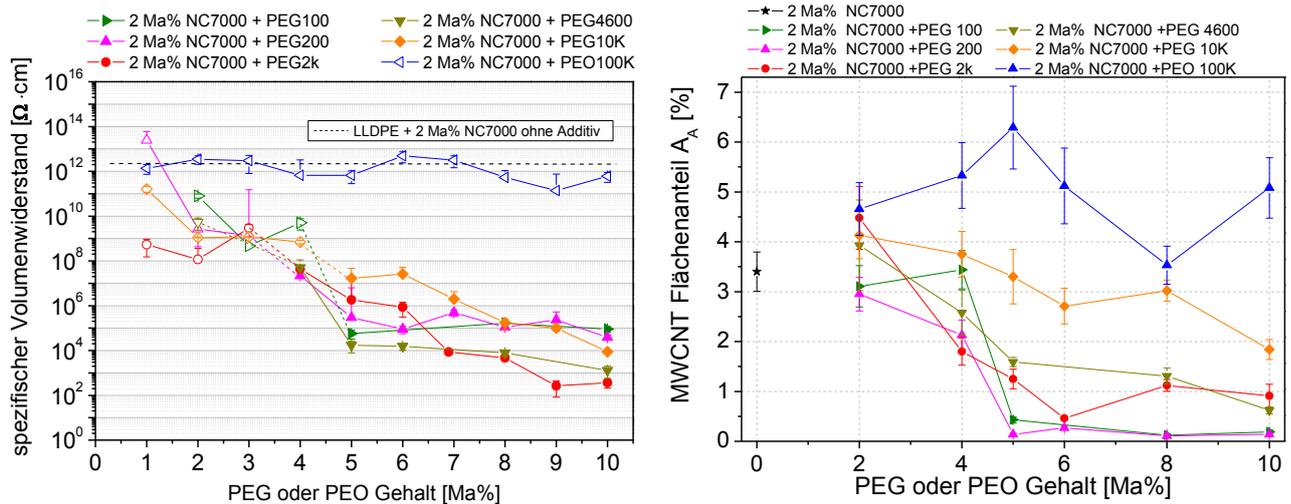


Abbildung 6 Einfluss der PEG- Molmasse auf den spezifischen Volumenwiderstand von LLDPE-Kompositen gefüllt mit 2 Ma% NC7000 (links) und den MWCNT-Flächenanteil der LLDPE Komposite (rechts)

Des Weiteren wurden Erfahrungen von CarboDis [2] in CarboTube umgesetzt, indem ein **weiteres hybrides Füllstoffsystem**, bestehend aus 2 leitfähigen Füllstoffen, eingesetzt wurde. Dazu wurde Carbon Black (CB, Printex[®] XE2) und Nanocyl[™] NC7000 im Masseverhältnis 1:1 in LLDPE im Kleinstmengenmischer DSM15 mit dem Ziel untersucht, mit geringerem Einsatz an MWCNT die elektrische Perkolationsgrenze zu erreichen (Abbildung 7). Mit diesem System konnte der benötigte MWCNT-Anteil zur Erreichung eines Wertes von 10^2 Ohm-cm auf die Hälfte gesenkt werden. Weiterhin verringert sich die Anzahl der Primäragglomerate bei gleichem MWCNT-Anteil durch den Einsatz von Carbon Black (Abbildung 7 rechts). Ein durch den Zusatz eines zweiten Füllstoffes verbesserte MWCNT-Dispergierung wurde schon beim Einsatz von Talkum während des MWCNT/LLDPE-Kompoundierprozesses gefunden (Abbildung 5).

Die gesammelten Erfahrungen aus den Kleinstmengen-Mischversuchen am DSM15 zeigen, dass es möglich ist, ein Kompositmaterial herzustellen, welches eine geeignete MWCNT-Dispersion und niedrigen elektrischen Widerstand aufweist. Alle Ergebnisse wurden dem Fraunhofer PAZ zur Verfügung gestellt, um dort die Verarbeitungsversuche (up-scaling) im Labormaßstab mittels Doppelschneckenextruder (DSE; ZE25A) durchzuführen.

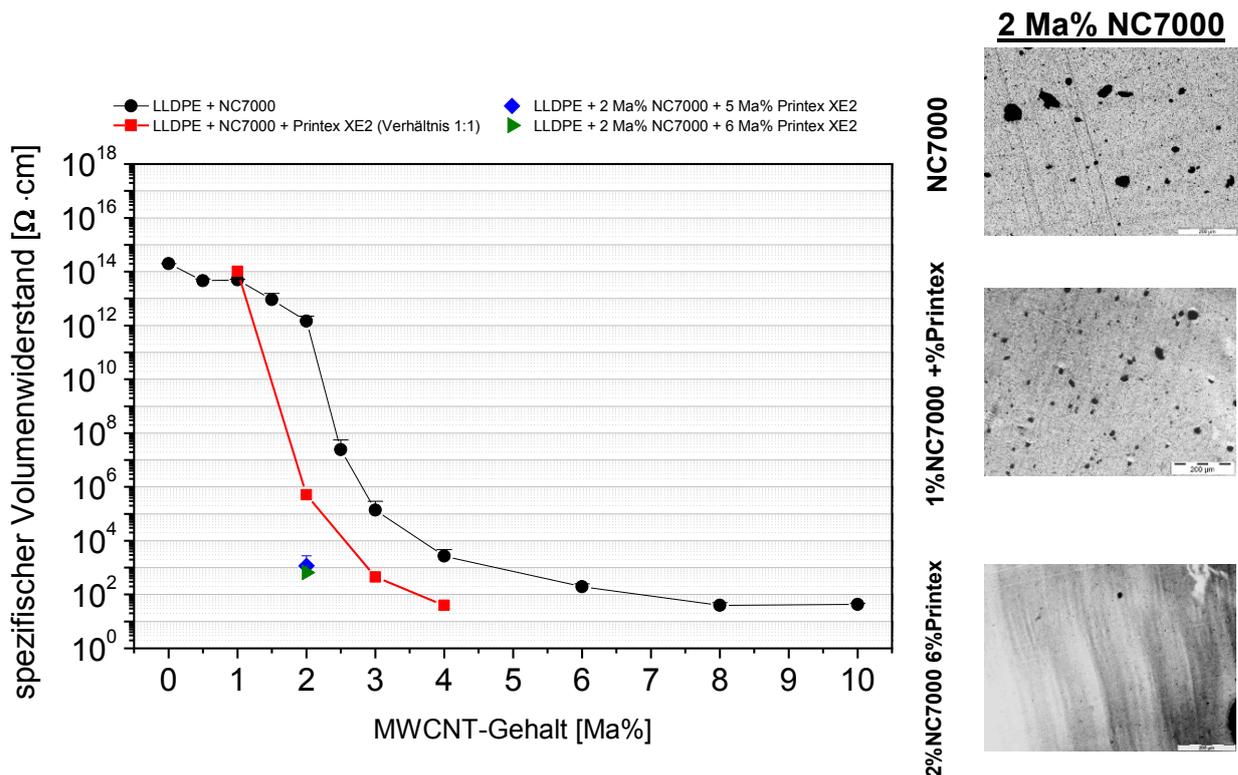


Abbildung 7 Einfluss von Carbon Black auf das Perkolationsverhalten von LLDPE/NC7000-Kompositen (links); lichtmikroskopische Aufnahmen an Dünnschnitten (7 μm) der Komposite gefüllt mit 2 Ma% NC7000 ohne und mit Carbon Black Printex XE 2 (rechts)

6.2. PP basierte CNT-Komposite

Für PP basierte Komposite wurden ebenfalls erstes die **Verarbeitungsbedingungen** am Kleinstmengenmischer DSM15 hinsichtlich der MWCNT-Dispersion und der elektrischen Leitfähigkeit optimiert (Abbildung 8). Dies wurde an PP-Kompositen gefüllt mit 3 Ma% Nanocyl™ NC7000 bei einer Schmelzetemperatur von 210°C durchgeführt. Aufgrund des bereits relativ hohen MWCNT-Anteils von 3 Ma% konnte kein signifikanter Einfluss auf den elektrischen Widerstand ermittelt werden, da der Kompositfüllgrad weit oberhalb der Perkolationschwelle in den gepressten Platten liegt. Die beste MWCNT-Dispersion mit einem MWCNT-Flächenanteil von 3,0% wurde für eine Drehzahl von 150 rpm ermittelt.

Das Perkolationsverhalten in PP wurde für **zwei unterschiedliche MWCNT-Materialien** (Baytubes® C150P, Nanocyl™ NC7000) in zwei verschiedenen PP-Typen mittels Kleinstmengenmischer DSM15 bei 210°C und 150 rpm untersucht. Der Polypropylen-Typ I ist ein Ethylen-Propylen-Copolymer, in dem 30 Ma% Talkum enthalten sind. Der Polypropylen-Typ II ist eine am IPF hergestellte Rezeptur, die dem PP-Typ I nachempfunden ist, aber keinen Talkumzusatz enthält. Hierbei konnte ein spezifischer Oberflächenwiderstand von $10^3 \Omega/\square$ mit einem Zusatz von 2 - 2,5 Ma% Nanocyl™ NC7000 im PP-Typ I an gepressten Platten erreicht werden. Für Baytubes® C150P in PP-Typ I sind mehr als 3 Ma% notwendig (Abbildung 9). Für

den PP-Typ II sind zum Erreichen des Zielwertes ca. 3 Ma% Nanocyl™ NC7000 bzw. mehr als 5 Ma% Baytubes® C150P notwendig (Abbildung 9). Diese beiden Effekte (höhere Perkolationschwelle der Baytubes® C150P und niedrigere Widerstandswerte im Komposit mit Talkum) waren auch für LLDPE/MWCNT Komposite beobachtet und beschrieben worden (Abbildung 4) und wurden deshalb für PP nicht genauer betrachtet.

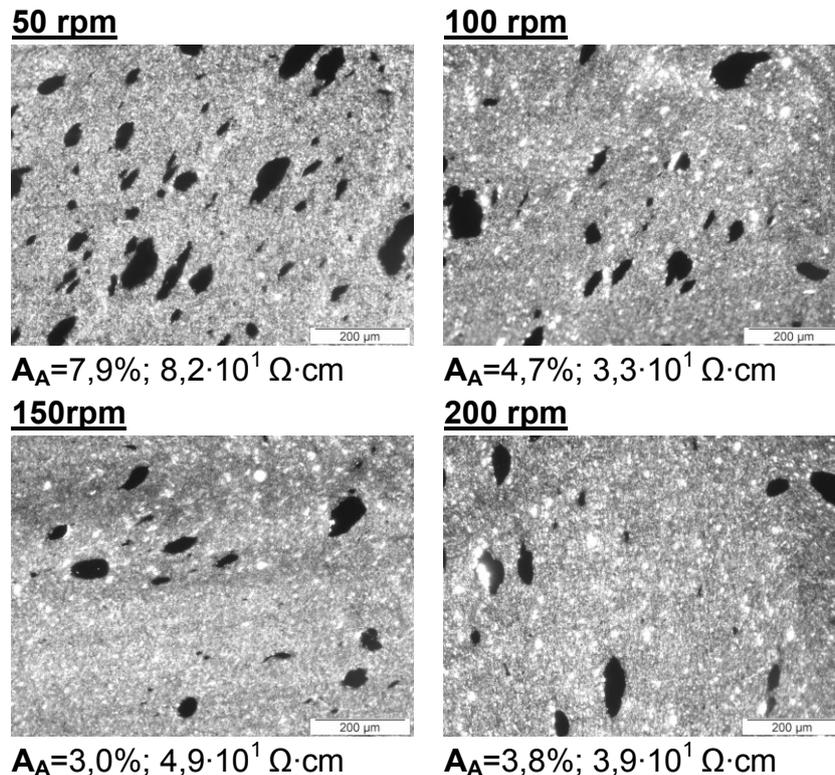


Abbildung 8 Einfluss der Drehzahl auf die MWCNT-Dispersion und den spezifischen elektrischen Volumenwiderstand in PP-Kompositen gefüllt mit 2 Ma% Nanocyl™ NC7000 anhand von Lichtmikroskopiebilder der Dünnschnitte von komponentierten Strängen (Schnittdicke 10 µm)

Für die Einarbeitung der MWCNT (Nanocyl™ NC7000, Baytubes® C150P) im größeren (kg-) Maßstab wurden ***Dosiersversuche [3] und eine Optimierung der Schneckengeometrie mittels des Doppelschneckenextruder ZE 25 (Berstorff)*** durchgeführt. Für die MWCNT-Dosiersversuche wurde bei unterschiedlichen MWCNT-Konzentrationen die Dosierung über den Haupttrichter (Hopper) und die Seiteneinspeisung (Sidefeeder) getestet. Dazu wurde eine distributiv mischende Schneckenkonfiguration mit einem L/D Verhältnis von 48 gewählt. Die MWCNT wurden gravimetrisch in den Haupttrichter zusammen mit dem Polymergranulat bzw. in den Sidefeeder (bei 14 D) in die Polymerschmelze zugeführt. Dabei wurde ein ansteigendes Temperaturprogramm von 180°C zu 200°C mit einer Drehzahl von 500 min⁻¹ und einem Durchsatz von 10 kg/h gewählt. Abbildung 10 zeigt den Einfluss des Ortes der MWCNT-Dosierung auf den spezifischen elektrischen Oberflächenwiderstand der PP-Komposite mit 30 Ma% Talkum gefüllt mit verschiedenen Ge-

halten an Nanocyl™ NC7000 oder Baytubes® C150P an gepressten und spritzgegossenen Platten.

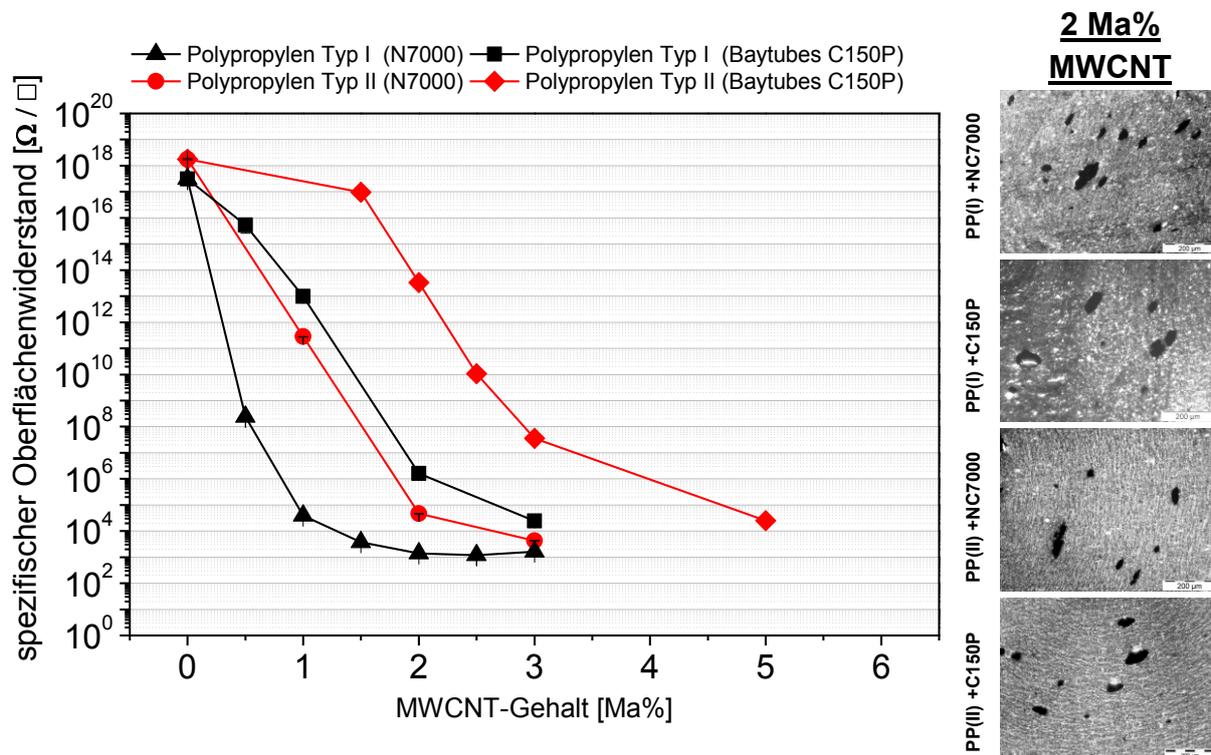
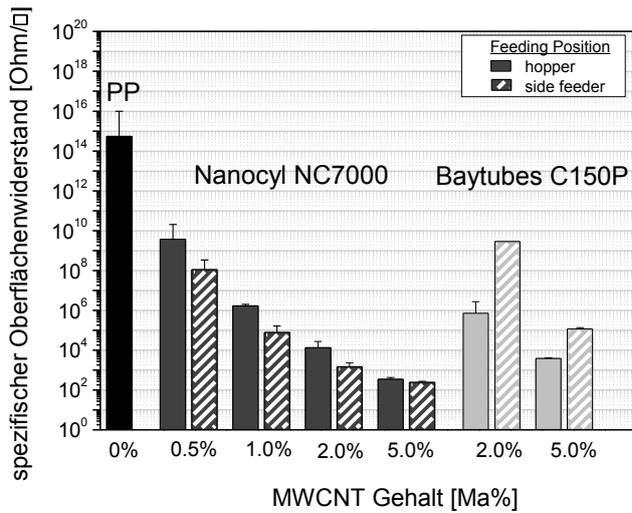


Abbildung 9 Spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit vom MWCNT-Gehalt für PP-Typ I und PP-Typ II mit Baytubes® C150P und Nanocyl™ NC7000 (links); Lichtmikroskopiebilder der Dünnschnitte (10 µm) der Komposite gefüllt mit 2 Ma% MWCNT (rechts)

Die Widerstandswerte für PP-Komposite mit Nanocyl™ NC7000 sind geringer, wenn das MWCNT-Material in den Sidefeeder dosiert wird (Abbildung 10). Für das Baytubes® C150P Material fallen die Widerstände geringer aus, wenn das MWCNT-Material zusammen mit dem Polymergranulat in den Haupttrichter dosiert wird. Für die PP-Komposite gefüllt mit 0,5 Ma% wird bei den spritzgegossenen Platten kein Einfluss des Ortes der MWCNT-Dosierung auf den elektrischen Widerstand gefunden, was mit der hohen Orientierung und ggf. Verarmung der MWCNT an der Spritzgussoberfläche in Zusammenhang gebracht werden kann [4]. Dieser Orientierungseffekt ist auch die Ursache, dass bei niedrigen MWCNT-Füllgraden die gemessenen elektrischen Widerstände an spritzgegossenen Platten bei gleichen CNT-Gehalten höher sind als an gepressten Platten. Die MWCNT-Orientierung lässt sich durch niedrige Einspritzgeschwindigkeit und hohe Masse- und Werkzeugtemperaturen minimieren. Allgemein kann geschlussfolgert werden, dass zum Erreichen von niedrigen elektrischen Widerstandswerten das Baytubes® C150P-Material am Haupttrichter und das Nanocyl™ NC7000-Material am Seiteneinspeisung dosiert werden sollte.

Gemessen an gepressten Platten



Gemessen an spritzgegossenen Platten

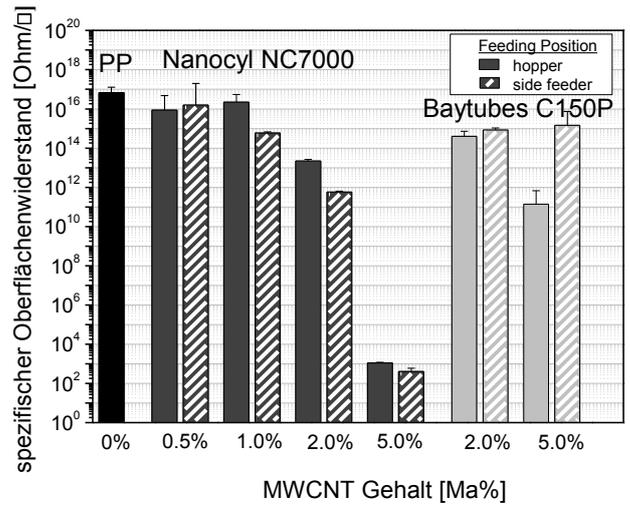


Abbildung 10 Spezifische elektrische Oberflächenwiderstände von PP-Kompositen gefüllt mit Baytubes® C150P und Nanocyl™ NC7000 in Abhängigkeit des Ortes der MWCNT-Dosierung am ZE 25 Berstorff Doppelschneckenextruder

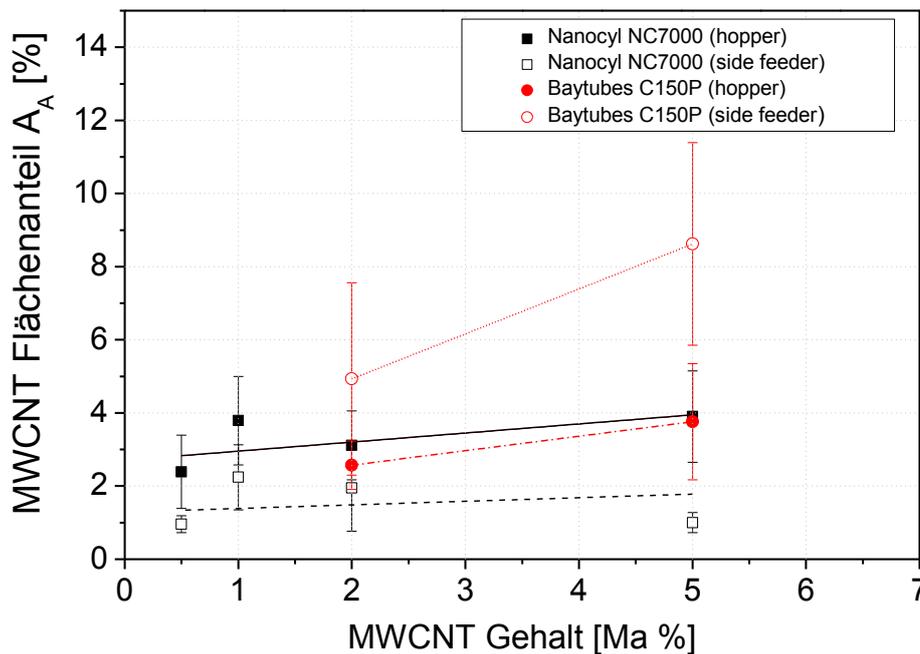


Abbildung 11 Quantitative Auswertung der MWCNT-Makrodispersion der MWCNT/PP-Komposite anhand des MWCNT-Flächenanteil s_{A_A} in Abhängigkeit des Ortes der MWCNT-Dosierung

Der Einfluss des MWCNT-Dosierortes spiegelt sich weiterhin in der MWCNT-Makrodispersion wider (Abbildung 11). Eine verbesserte MWCNT-Dispersion wird für das Baytubes® C150P-Material gefunden, wenn es zusammen mit dem Polymer-

granulat in den Haupttrichter dosiert wird. Dabei wirkt im Vergleich zur Seiteneinspeisung eine höhere Misch- und Scherenergie auf die Baytubes® C150P-Agglomerate ein. Für das Nanocyl™ NC7000-Material ist es für die MWCNT-Dispersionen von Vorteil, wenn es über den Seiteneinspeisung in die Polymerschmelze dosiert wird.

Das unterschiedliche Dispersionsverhalten der MWCNT-Materialien kann anhand der CNT-Morphologie erklärt werden. Eine „combed-yarn“ Struktur wird für die Nanocyl™ NC7000 gefunden. Im Gegensatz dazu ist bei den Baytubes® C150P eine „bird nest“ Struktur ausgebildet (Abbildung 12). Die Agglomeratstruktur der Baytubes® C150P erscheint im optischen Vergleich kompakter als die der Nanocyl™ NC7000. Dies spiegelt sich in den Werten der Schüttdichte und der Agglomeratfestigkeit wider. Das Baytubes® C150P-Material besitzt mit einer Schüttdichte von 120–170 kg/m³ und einer Agglomeratfestigkeit von 0,64 MPa (bei 25% Deformation) [5] doppelt so hohe Werte wie das Nanocyl™ NC7000-Material mit einer Schüttdichte von 60 kg/m³ und einer Agglomeratfestigkeit von 0,39 MPa (bei 25% Deformation) [5]. Daher wird zum Dispergieren des Baytubes® C150P-Material ein hoher Energieeintrag benötigt, welcher über die Dosierung im Haupttrichter realisiert wird. Das Nanocyl™ NC7000-Material mit seiner geringeren Schüttdichte benötigt einen geringeren Energieeintrag und sollte in die Polymerschmelze eingetragen werden, damit es nicht wie im Falle der Dosierung über den Haupttrichter in der Aufschmelzzone des Extruders kompaktiert wird.

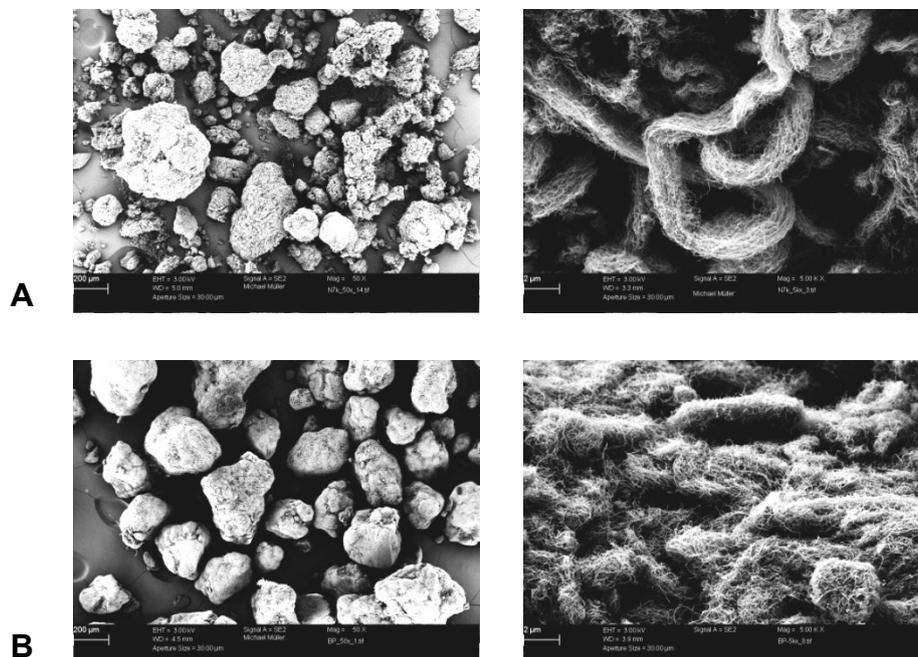
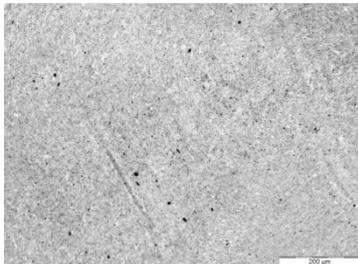


Abbildung 12 REM-Aufnahmen von MWCNT-Pulvern wie sie vom Hersteller geliefert wurden **(A)** Nanocyl™ NC7000 **(B)** Baytubes® C150P

Der hohe Anteil der nicht dispergierten MWCNT-Agglomerate bei der MWCNT-Direktkompoundierung kann Probleme bei der mechanischen Beanspruchung des Bauteils bereiten und es ist ein Ziel, das Material möglichst agglomeratfrei zu

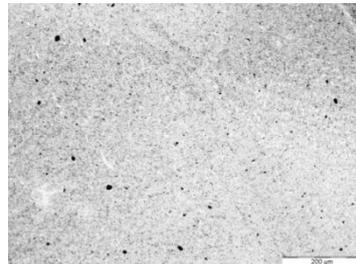
dispersieren. Ein Ansatz war es daher auch, die Kompoundierung der PP/MWCNT-Komposite unter Nutzung des im BMBF-Projekt „**NanoDirekt**“ **entwickelten Verfahrens** am Fraunhofer ICT in Pfinztal durchzuführen. Dazu wurden die CNT über eine wässrige Baytubes® C150P-Dispersion in PP eingebracht. Leider konnte nur eine maximale Konzentration von 3 Ma% Baytubes® C150P durch das NanoDirekt-Verfahren erreicht werden. Dies führte im Spritzgussteil nicht zum gewünschten Oberflächenwiderstand von 10^3 Ohm/□ (Abbildung 13 [B]). Die durch Lichtmikroskopie bewertete MWCNT-Makrodispersion in PP zeigte eine sehr gute Vereinzelung der Baytubes® C150P.

[A] PP+1Ma% Baytubes® C150P



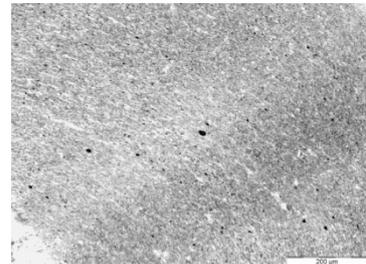
$5,77 \cdot 10^{10}$ Ohm/□¹

[B] PP+2Ma% Baytubes® C150P



$2,37 \cdot 10^4$ Ohm/□¹

[C] PP+3Ma% Baytubes® C150P



$4,60 \cdot 10^3$ Ohm/□¹
 $7,81 \cdot 10^{11}$ Ohm/□²

Abbildung 13 MWCNT-Makrodispersion und spezifische elektrische Oberflächenwiderstände in PP-Kompositen (NanoDirekt-Verfahren); ¹⁾ an gepresster Platte; ²⁾ an Spritzguss-Platte 80x80x2mm³

Als weitere Möglichkeit zum Erhalt von agglomeratfreien PP-Kompositen wurde die **Verdünnung von Masterbatchen (MB)** untersucht. Dazu wurden drei PP-Masterbatchsysteme mit je 20 Ma% Nanocyl™ NC7000 mittels Doppelschneckenextruder ZE25 (Berstorff) bzw. Brabender Plastograph hergestellt. Die Zusammensetzungen der MB sind in Tabelle 1 angegeben.

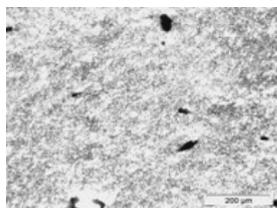
Die Masterbatchsysteme sind im Hinblick auf ihre MWCNT-Makrodispersion und ihre spezifischen elektrischen Widerstände in verdünnten PP-Kompositen untersucht worden. Dazu wurden bei der Verdünnung (mittels ZE25 Berstorff, 180° - 200°C, 500 min⁻¹, 10 kg/h) ein bereits mit 30 Ma% Talkum gefülltes PP verwendet. Dies wurde mit der MWCNT-Direkteinarbeitung unter Talkum-Zusatz (180° - 200°C, 500 min⁻¹, 10 kg/h) verglichen (Abbildung 14). Die durch Verdünnung der MB I und MB III hergestellten PP-Komposite zeigen eine nahezu agglomeratfreie MWCNT-Makrodispersion. Das Masterbatch II führt in der Verdünnung mit PP zu keiner Verbesserung des Dispersionszustandes im Vergleich zur MWCNT-Direkteinarbeitung. Die elektrischen Volumenwiderstände an gepressten Platten und an Spritzguss-Platten zeigen, dass der Additivzusatz den elektrischen Widerstand im PP-Komposit negativ beeinflusst. Beim Vergleich der MWCNT-Direkteinarbeitung und der Masterbatchverdünnung ohne Additiv (MB I) sind die gemessenen Widerstände höher an den Spritzgussplatten für die PP-Komposite, welche mittels

der MB-Verdünnung hergestellt worden sind. Gründe hierfür liegen zum einen in der zweifachen Extrusion der MWCNTs und der damit verbundenen stärkeren MWCNT-Längenkürzung im Komposit und zum anderen im etwas geringeren Talkumgehalt der MB-Verdünnungen (ca. 27% Talkum; MB wurde mit dem mit 30 Ma% Talkum gefüllten PP verdünnt).

Tabelle 1 PP Masterbatchsysteme mit Nanocyl™ NC7000

Masterbatch	Füllstoff	Additiv	Herstellung
MB I	20 Ma% NC7000	ohne	ZE25 (Berstorff), Schneckenkonfiguration I, NC7000 dosiert am Sidefeeder, Temperaturanstieg von 180° - 200°C, 500 min ⁻¹ , 10 kg/h
MB II	20 Ma% NC7000	15 Ma% Antistatikum Irgastat P18	ZE25 (Berstorff), Schneckenkonfiguration I, NC7000 dosiert am Sidefeeder, Temperaturanstieg von 180° - 200°C, 500 min ⁻¹ , 10 kg/h
MB III	20 Ma% NC7000	1 Ma% BYK LP21468	Brabender Plastograph, 250°C, 150 rpm, 12 min

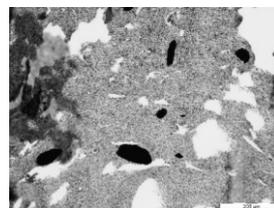
2 Ma% Direkt- Einarbeitung (ZE25)	2 Ma% Verdünnung in PP mit MB I (ZE25)	2 Ma% Verdünnung in PP mit MB II (ZE25)	2 Ma% Verdünnung in PP mit MB III (ZE25)
--	--	--	---



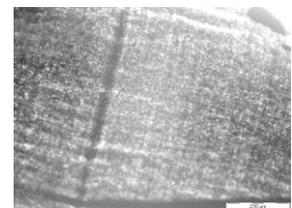
$1,5 \cdot 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^1)$
 $3,3 \cdot 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2)$



$1,3 \cdot 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^1)$
 $6,2 \cdot 10^{15} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2)$



$1,2 \cdot 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^1)$
 $5,0 \cdot 10^{15} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2)$

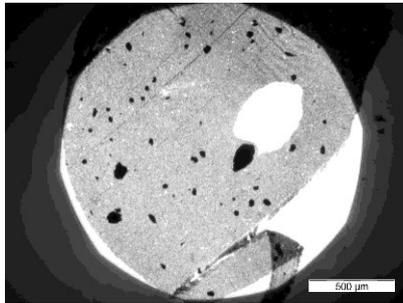


$2,4 \cdot 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^1)$
 $2,7 \cdot 10^{15} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2)$

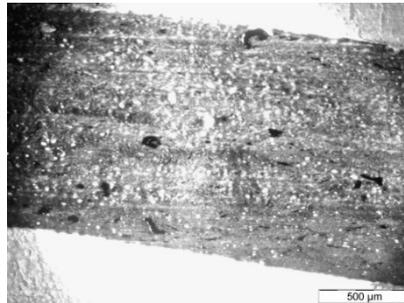
Abbildung 14 Vergleich der MWCNT-Makrodispersion und der spezifischen elektrischen Volumenwiderstände für MWCNT-Direkteinarbeitung und PP-Masterbatchverdünnung in PP gefüllt mit 30 Ma% Talkum, ¹⁾ an gepresster Platte; ²⁾ an Spritzguss Platte 80x80x2mm³

Als weiterer Ansatz zur Verbesserung der MWCNT-Dispersion wurde in Kooperation mit der Firma EXAKT und der TU Hamburg-Harburg (beide Partner im CarboDis-Projekt) die **Kompositnachbehandlung in einem Dreiwalzwerk (DWW)** untersucht [6].

[A] Ausgangszustand



[B] Erster DWW-Durchlauf



[C] Dritter DWW-Durchlauf

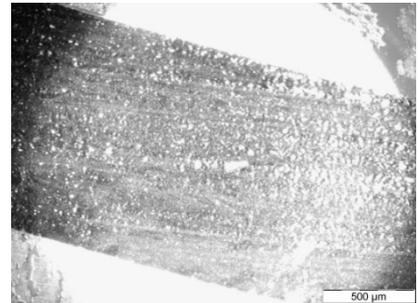


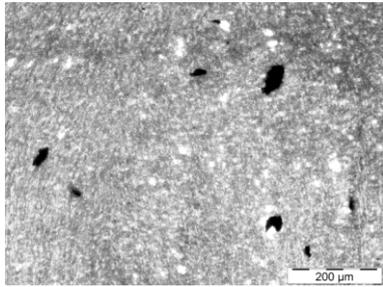
Abbildung 15 MWCNT-Verteilung im PP-Komposit (4 Ma% NC7000), charakterisiert durch lichtmikroskopische Aufnahmen nach der Extrusion mittels ZE25 (Berstoff) [A] sowie nach einem Durchlauf [B] und nach drei Durchläufen [C] auf dem Dreiwalzwerk

Dazu wurden PP/MWCNT-Kompositrezepturen mit jeweils 4 Ma% Nanocyl™ NC7000 ausgewählt, welche mittels Doppelschneckenextruder ZE25 (Berstoff, NC7000-Dosierung über Sidefeeder, 180° - 200°C, 500 min⁻¹, 10 kg/h) hergestellt wurden. Im Anschluss wurden die Komposite auf das Dreiwalzwerk gegeben, wobei der Einfluss der Spaltbreite und Anzahl der Durchläufe auf die MWCNT-Makrodispersion ermittelt wurde (Abbildung 15).

Mit Spaltbreiten von 40 µm und 13 µm zwischen den einzelnen Walzen (bei einer Drehzahl der Walzen von 113 bzw. 300 U/min) werden nach 3 Durchläufen die nach der Extrusion noch vorhandenen primären MWCNT-Agglomerate von bis zu 200 µm auf unter 5 µm verkleinert. Die spezifischen Volumenwiderstände an gepressten Platten veränderten sich nicht, da die Komposite mit einem Zusatz von 4 Ma% Nanocyl™ NC7000 ($1,4 \cdot 10^1$ Ohm·cm) bereits deutlich im perkolierten Bereich liegen.

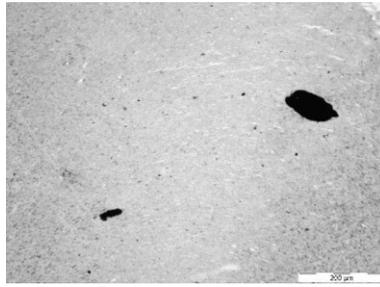
Des Weiteren wurden verschiedene **Additive** im Kleinstmengenmischer DSM15 auf ihre dispergierende Wirkung hin untersucht. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 16 zeigen den Einfluss der jeweiligen verwendeten Additive auf die MWCNT-Dispersion von mit 0,5 Ma% NC7000 gefüllten PP-Kompositen.

[A] 0,5 Ma% NC7000



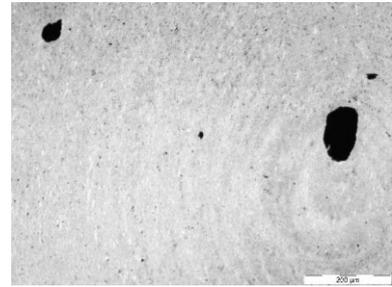
$2,4 \cdot 10^8 \Omega/\square$

[B] 0,5 Ma% NC7000
+ 0,1 Ma% BYK-LP N21468



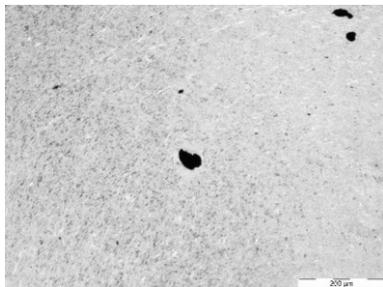
$4,8 \cdot 10^5 \Omega/\square$

[C] 0,5 Ma% NC7000 + 2
Ma% Tegomer P121 : Tego
Antistat 200 (1:1)



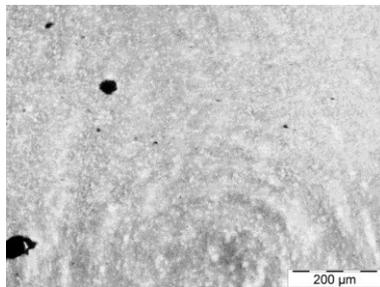
$9,8 \cdot 10^5 \Omega/\square$

[D] 0,5 Ma% NC7000
+ 0,5 Ma% Tego Antistat
200



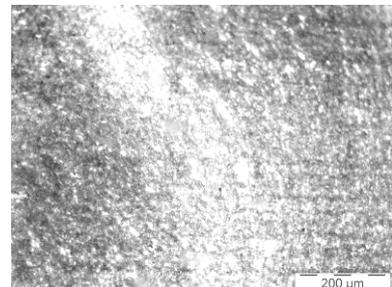
$2,8 \cdot 10^5 \Omega/\square$

[E] 0,5 Ma% NC7000
+ 0,25 Ma% Tegomer P121



$4,2 \cdot 10^7 \Omega/\square$

[F] 0,5 Ma% NC7000
+ 4 Ma% PEG2k



$2,1 \cdot 10^5 \Omega/\square$

Abbildung 16 Einfluss von Dispergieradditiven auf die MWCNT-Dispersion und den spezifischen elektrischen Oberflächenwiderstand von PP-Kompositen gefüllt mit 0,5 Ma% Nanocyl™ NC7000 anhand von lichtmikroskopischen Bildern (Dünnschnitte 10 µm)

Der Einsatz der kommerziellen Additive Tegomer P121 und Tego Antistat 200 (evonik Goldschmidt GmbH) als Einzelzusatz und in Kombination der beiden Hilfsstoffe zeigen keine Verbesserung der MWCNT-Dispersion. Jedoch verringert sich der elektrische Oberflächenwiderstand um 3 Dekaden durch den Zusatz des Tego Antistat 200 (Abbildung 16 [C-E]). Das aus dem CarboDis-Projekt erhaltene Additiv BYK-LP N21468 der Firma BYK-Chemie GmbH senkt bei sehr geringen Zusatzmengen ebenfalls den elektrischen Oberflächenwiderstand auf $10^5 \Omega/\square$ (Abbildung 16 [B]). Die MWCNT-Makrodispersion verbessert sich nicht wesentlich. Die beste MWCNT-Dispersion und der niedrigste Oberflächenwiderstand werden erhalten, wenn bei der PP/MWCNT-Kompoundierung 4 Ma% Polyethylenglycol (PEG2k, $M_w = 2000 \text{ g/mol}$) zugesetzt wird (Abbildung 16 [F]). PEG als ein Additiv, welches eine dispergierende Wirkung beim Schmelzemischprozess zeigt, wurde bereits für das MWCNT/LLDPE-System näher untersucht (siehe Abbildung 6).

6.3 Referenzen

- [1] Müller MT, Krause B, Pötschke P. A successful approach to disperse MWCNTs in polyethylene by melt mixing using polyethylene glycol as additive. *Polymer*. 2012;53(15):3079-83.
- [2] Socher R, Krause B, Hermasch S, Wursche R, Pötschke P. 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):1053-9.
- [3] Müller MT, Krause B, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2011;71(13):1535-42.
- [4] Villmow T, Pegel S, Pötschke P, Wagenknecht U. Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 2008;68(3-4):777-89.
- [5] Krause B, Mende M, Pötschke P, Petzold G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon*. 2010;48(10):2746-54.
- [6] Pötschke, P, Krause, B, Buschhorn ST, Köpke U, Müller MT, Villmow T, Schulte K. Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures, *Composites Science and Technology*, 2013,74:78-84.

7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen der am IPF durchgeführten Arbeiten wurden für die am Projekt beteiligten Industriepartner und deren Aufgabenstellungen geeignete Rezepturen sowie Technologieempfehlungen entwickelt, die als Grundlage für die Übertragung in den Labor- und Technikumsmaßstab dienen. Die jeweiligen Eigenschaftszielstellungen wurden im Kleinstmengen- bzw. Labormaßstab erreicht. 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.

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 Polyolefine, bei der 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 Dosierungsortes der CNTs auf die CNT-Dispergierung und elektrische sowie mechanische Eigenschaften [3], wobei auch gezeigt werden konnte, dass sich für verschiedene CNT-Materialien aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur unterschiedliche Tendenzen ergeben. Bezüglich des Einflusses von Dispergieradditiven, die bei der Verwendung von polyolefinischen Matrices notwendig erscheinen, konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden. Anhand des Dispergieradditives PEG konnte der Einfluss der Molmasse und der Zugabemenge auf die Dispersion und elektrische Leitfähigkeit umfassend quantifiziert und publiziert werden [1].

Generell hat sich gezeigt, dass vorteilhafte Lösungen für Polyethylene auch auf Polypropylene übertragen werden können und vice-versa. In den beiden 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 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 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, Faser-spinnen, ..), 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 des Ergebnisses

Zeitschriftenpublikationen

- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 2011, 71 (13), 1535-1542, doi:10.1016/j.compscitech.2011.06.003
- Robert Socher; Beate Krause; Michael T Müller; Regine Boldt; Petra Pötschke, The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites, *Polymer* 2012, 53 (2), 495-504, DOI: 10.1016/j.polymer.2011.12.019
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Petra Pötschke, A successful approach to disperse MWCNTs in polyethylene by melt mixing using polyethylene glycol as additive, *Polymer* 2012, 53 (15), 3079-3083, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.041>
- Petra Pötschke, Beate Krause, Samuel T. Buschhorn, Ulf Köpke, Michael T. Müller, Tobias Villmow, Karl 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; doi: 10.1016/j.compscitech.2012.10.010.

Beiträge in Tagungsbänden

- Michael T. Müller, Beate Krause, Petra Pötschke, Nanocomposites based on LDPE: The use of a hybrid filler system containing talc and CNT, *Proceedings of the 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, April 28th-30th, 2010, Madrid, Spain, S. 266, ISBN 978-84-613-9812-6
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Liane Häußler, Petra Pötschke, Nanocomposites based on LDPE: the use of a hybrid filler system containing talc and CNT, *Nanofair 2010, - 8th International Nanotechnology Symposium*, July 6 - 7, 2010, Dresden, Germany
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Ivonne Jahn, Petra Pötschke, Thermal conductivity of nanocomposites based on HDPE and hybrid filler systems, *14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010)*, September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-P23)

- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, Optimization of twin-screw extrusion process for PP/MWNT composites with regard to the electrical and mechanical properties, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-T36)
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, and Petra Pötschke, The Effect Of Nanotube Feeding Position In Twin-Screw Extrusion Of PP Based Nanocomposites, Proceedings of the 69th Annual Technical Conference & Exhibition (ANTEC). - Boston, USA, 01.05.2011 - 05.05.2011. - Society of Plastics Engineers, S. 531-536
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, The role of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWNT composites; The Polymer Processing Society 27th Annual Meeting (PPS-27) May 10-14, 2011, Marrakesh, Morocco
- Müller, M. ; Dreyße, J. ; Krause, B. ; Pötschke, P. : Effect of talc filler on the percolation threshold in LLDPE/MWCNT composites. - in: 9th EUROFILLERS International Conference. - Dresden, S 160, 21.08.2011 - 25.08.2011.
- Beate Krause, Robert Socher, Michael T. Müller, Regine Boldt, Petra 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

- Müller, M.; Krause, B.; Kretzschmar, B.; Pötschke, P.: The effect of nanotube feeding position in twin-screw extrusion of PP based nanocomposites. - 3. Nachwuchsworkshop "Komposite mit Carbon Nanotubes". - Dresden, 17.01.2011 - 18.01.2011
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, and Petra Pötschke, The Effect Of Nanotube Feeding Position In Twin-Screw Extrusion Of PP Based Nanocomposites, ANTEC 2011, Boston, USA, May 1-5 2011
- Müller, M.; Krause, B.; Kretzschmar, B. ; Pötschke, P.: The effect of nanotube feeding position in twin-screw extrusion of PP based nanocomposites. - 11th Annual International Polymer Colloquium. - Madison, WI, USA, 06.05.2011
- Michael Müller, Janine Dreyße, Beate Krause, Petra Pötschke, Effect of talc filler on the percolation threshold in LLDPE/MWCNT composites, 4. Nachwuchsworkshop "Komposite mit Kohlenstoff Nanopartikeln" mit TU Hamburg-Harburg, 21./22.11.11, Hamburg-Finkenwerder

Poster

- Michael T. Müller, Beate Krause, Petra Pötschke, Nanocomposites based on LDPE: The use of a hybrid filler system containing talc and CNT, Proceedings of the 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, April 28th-30th, 2010, Madrid, Spain, S. 266, ISBN 978-84-613-9812-6
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Liane Häußler, Petra Pötschke, Nanocomposites based on LDPE: the use of a hybrid filler system containing talc and CNT, Nanofair 2010, - 8th International Nanotechnology Symposium, July 6 - 7, 2010, Dresden, Germany
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Ivonne Jahn, Petra Pötschke, Thermal conductivity of nanocomposites based on HDPE and hybrid filler systems, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-P23)
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, Optimization of twin-screw extrusion process for PP/MWNT composites with regard to the electrical and mechanical properties, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-T36)
- Müller, M.; Krause, B.; Pötschke, P.: Hybrid filler systems of talc and MWNT in melt mixed polyethylene composites. - Inno.CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien. - Karlsruhe, 25.01.2011 - 27.01.2011
- Müller, M.; Krause, B.; Kretzschmar, B. ; Pötschke, P. : Variation of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWNT composites. - Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien. - Karlsruhe, 25.01.2011 - 27.01.2011
- MT. Müller, B. Krause , B. Kretzschmar ,I. Jahn, P. Pötschke, Nanocomposites based on HDPE and hybrid filler systems: Thermal conductivity, Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien. - Karlsruhe, 25.01.2011 - 27.01.2011
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, The role of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWNT composites; The Polymer Processing Society 27th Annual Meeting (PPS-27) May 10-14, 2011, Marrakesh, Morocco
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, Twin-Screw Extrusion of PP-MWCNT composites: Influence of feeding position, NT11 International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Cambridge, Cambridge, UK, 11 – 16 July, 2011
- Robert Socher, Michael T. Müller, Beate Krause, Regine Boldt, Petra 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

- Müller, M. ; Dreyße, J. ; Krause, B. ; Pötschke, P. : Effect of talc filler on the percolation threshold in LLDPE/MWCNT composites. - in: 9th EUROFILLERS International Conference. - Dresden, S 160, 21.08.2011 - 25.08.2011.
- Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Ivonne Jahn, and Petra Pötschke, Thermal conductivity of hybrid filled HDPE nanocomposites, SPE EuroTecTM 2011, 14-15 November 2011, Barcelona, Spain
- M.T. Müller, L. Häußler, B. Krause, P. Pötschke, The role of PEG on MWCNT dispersion and electrical percolation threshold in LLDPE based nanocomposites, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2012, 30.1.-01.02.2012, Bayreuth, Deutschland
- M.T. Müller, J. Dreyße, B. Krause, P. Pötschke, Influence of talc particle size on MWCNT dispersion and electrical percolation threshold in melt mixed polyethylene composites, Jahreskongress der Innovationsallianz Carbon Nanotubes Inno.CNT 2010, 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
- Beate Krause, Robert Socher, Michael T. Müller, Regine Boldt, Petra 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