



CarboDis

Projektmotivation

Aufgrund einer Reihe an überlegenen Eigenschaften verfügen Carbon Nanotubes (CNT) über das Potenzial, der Werkstofftechnologie der Polymere völlig neue Perspektiven zu eröffnen. Damit CNTs die auf ihren spektakulären Eigenschaften basierenden Vorteile ausspielen können, muss ein Verständnis über Zusammenhänge zwischen Eigenschaften, Dispergier- und Verarbeitungseinflüssen und erreichbaren Eigenschaftsprofilen der CNT-Composite in Bauteilen geschaffen werden. Besonders der Dispergierung der CNT kommt eine Schlüsselstellung bei der Realisierung von CNT-haltigen Materialien mit optimaler elektrischer Leitfähigkeit oder mechanischer Festigkeit sowie anderen vorteilhaften Eigenschaften zu. Zielstellung für CarboDis war die Erarbeitung des technischen Grundlagenverständnisses zur Dispergierung von CNT. Dazu sollten Synergien zwischen den verschiedenen Materialgruppen Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere genutzt werden auf deren Grundlage eine Technologieplattform erarbeitet werden sollte, die im industriellen Kontext prozessfähige, systemspezifisch optimierte Dispergiertechnologien für CNT in Polymeren und ihren Vorstufen bereitstellt. Im Ergebnis sollten neuartige Nanocomposite generiert werden, die eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit oder erhöhte mechanische Festigkeit in Verbindung mit guten Zähigkeitseigenschaften aufweisen. Die Technologieplattform soll im Anschluss an das Projekt dazu beitragen, dass durch den Einsatz von CNT zielorientiert und kostengünstig neue Polymercomposite entwickelt und Anwendungen dafür erschlossen werden können.

Projektrahmendaten

Projektteam:

BASF SE, Bayer MaterialScience AG, BYK Chemie GmbH, Evonik Degussa GmbH, EXAKT Advanced Technologies GmbH, FutureCarbon GmbH, Siemens AG, Zentrum für Brennstoffzellen Technik ZBT GmbH, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Technische Universität Hamburg-Harburg: Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe, Universität Erlangen- Nürnberg: Lehrstuhl für Kunststofftechnik, assoziierter Partner: Rhein Chemie Rheinau GmbH

Förderkennzeichen: 03X0042

Projektlaufzeit: 01.04.2008 – 31.03.2012

Projektleitung: Dr. Sylvia Hermasch / Dr. Roland Wursche, Evonik Degussa

Wesentliche erzielte Ergebnisse

Grundsätzliches

Die Dispergierung von CNTs in polymeren Matrices ist ein ausgesprochen komplexer Vorgang, da sehr viele Einflussfaktoren wirksam sind: Material- und Oberflächeneigenschaften der CNTs (Anzahl der Wände, Länge, Agglomerationszustand, Schüttdichte,...), Eigenschaften der polymeren Matrices während der Verarbeitung und im Composit (rheologisches Verhalten, chemische Beschaffenheit, Polarität,...) sowie die Verarbeitungs- und Formgebungsverfahren und deren Bedingungen (Scherkräfte, Verweilzeiten, Temperaturen, Aufheiz- und Abkühlraten, Aushärtungszeiten und -temperaturen,...) um nur einige sehr wichtige zu nennen. Viele von ihnen entziehen sich einer direkten Beobachtung oder Messung.

Die Hauptzeleigenschaften der Composite, die im Projekt verbessert werden sollten, waren die elektrische Leitfähigkeit und die Dispergiertüte.

Im Rahmen des Projektes wurde ein beträchtlicher Aufwand für die Erarbeitung von Messmethodiken für die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Charakterisierung der Dispergierung der CNTs getrieben, um Methoden zu etablieren, die eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen zulassen. Diese Methoden können Interessenten zur Verfügung gestellt werden.

Es wurde gezeigt, dass keine direkte Korrelation zwischen Dispergiergüte (bestimmt über lichtmikroskopische Methoden im Mikrometermaßstab) und elektrischer Leitfähigkeit der Composite besteht.

Im Vergleich mit konkurrierenden Leitfähigkeitsfüllstoffen (Carbon Black, expandierter Graphit, Kohlenstoffasern und Kohlenstoffnanofasern) konnte für Duroplaste und Thermoplaste gezeigt werden, dass sich mit CNTs die mit Abstand niedrigsten Perkolationsgrenzen realisieren lassen.

Das Entwicklungsziel beim assoziierten Projektpartner Rhein Chemie im Bereich der Elastomere bestand primär in der Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften. Übergreifende Tendenzen zu den Duro- und Thermoplasten konnten im Rahmen des Projektes nicht festgestellt werden. Die Ergebniszusammenfassung zu den Elastomeren ist dem Bericht zu CarboElast zu entnehmen.

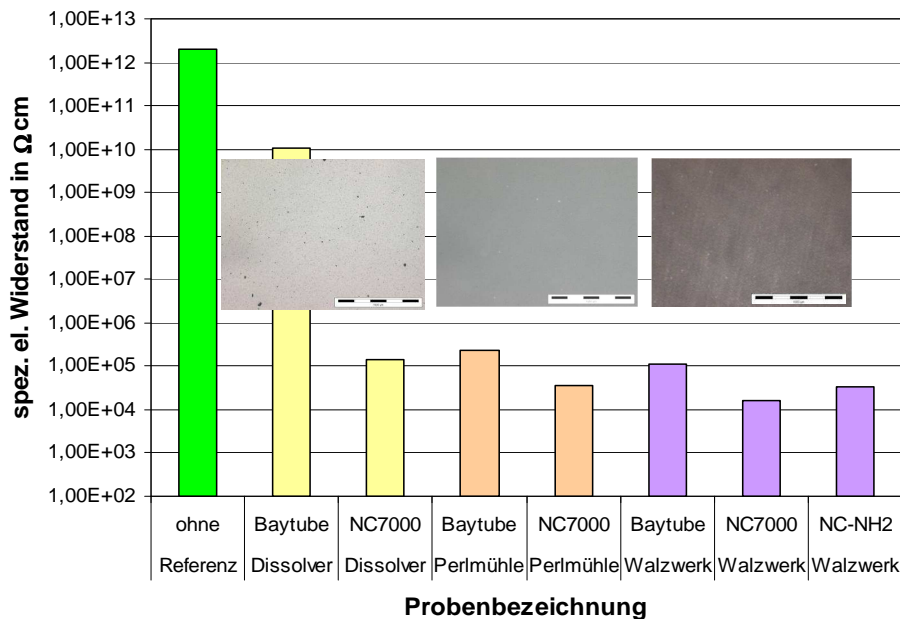
Duroplaste

Materialeigenschaften

Durch den Einsatz eines Dreiwalzwerks für die Compoundierung konnten Epoxydharz-Composite dargestellt und zuverlässig reproduziert werden. Diese Materialien erreichten bei 10 Gew. % CNT-Anteil eine maximale Leitfähigkeit von 10 S/m und lagen somit um etwa 2 Größenordnungen höher als Mischungen auf der Basis von Epoxidharzen aus alternativen Dispergierverfahren. Eine Darstellung von 0,1-1 S/m Leitfähigkeit kann mit einer Beladung von etwas über 1 Gew.-% Baytubes C 150 P routinemäßig vorgenommen werden.

Dispergiertechnik

In einem Technologie- und Materialvergleich wurde für Epoxydharze festgestellt, dass mit der Dreiwalztechnik eine hohe Dispersionsgüte und hohe elektrische Leitfähigkeiten (niedrige elektrische Volumenwiderstände) erreicht werden konnten wie in nachfolgendem Bild für eine CNT-Konzentration von 0,5 Gew. % dargestellt ist. Daher wurde dieses Verfahren als Standardbearbeitungsmethode von CNTs in Epoxidharze genutzt.



Thermoplaste

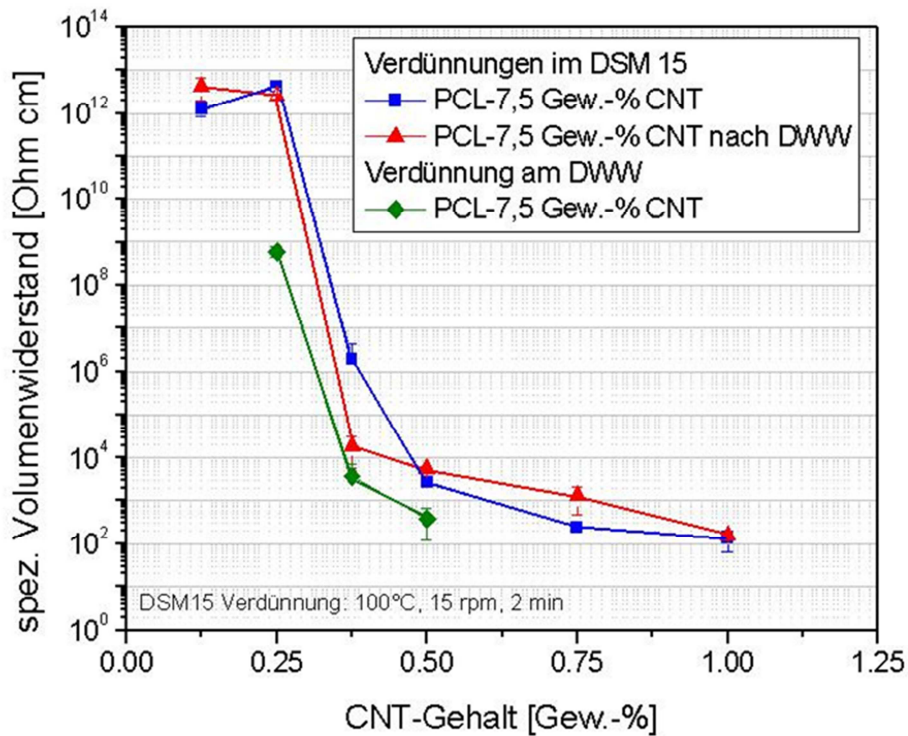
Materialeigenschaften

Abhängig von den eingesetzten thermoplastischen Polymeren konnten durch optimierte Verfahren Perkolationsgrenzen von deutlich unter 1 Gew. % erreicht werden. Die mechanischen Eigenschaften konnten nicht im gewünschten Umfang verbessert werden, sie sind aber bei hoher Dispergiertgüte in der Regel besser als bei Compositen gleicher Leitfähigkeiten, die mit anderen Leitfähigkeitsfüllstoffen hergestellt wurden.

Dispergiertechnik

Die aufgrund ihrer Anwendungsrelevanz im Projekt hauptsächlich betrachtete Dispergiermethode war die Schmelzecompounding im Doppelschneckenextruder, wobei die Direktcompounding und die Masterbatchverdünnung betrachtet wurden. Es konnte für viele Fälle eindeutig gezeigt werden, welche Verfahrensvariante für welches CNT/Matrix-System die beste ist. Als weitere Verfahrensvarianten wurden Ringextruder – insbesondere für höchstgefüllte Composite - und Sonderverfahren wie die Anwendung von Ultraschall und überkritischem CO_2 betrachtet, wobei die Sonderverfahren lediglich leichte Verbesserungen erkennen ließen.

Als besondere Neuerung wurde ein Dreiwalzwerk zur Compoundierung von Thermoplasten in einem Temperaturbereich von bis zu 180°C entwickelt. Die bislang hergestellten thermoplastischen Composite bestätigen die gute Dispergierleistung des Dreiwalzwerks, wie sie von den Duroplasten her bekannt ist. So konnte gezeigt werden, dass die Nachbehandlung eines über Doppelschneckenextrusion hergestellten 7,5 Gew. % Masterbatches aus Polycaprolactone (PCL) bzw. dessen Verdünnung mittels des Dreiwalzwerks (DWW) die Dispergierung deutlich verbessert. Dies spiegelt sich im folgenden Bild bei einem PCL-CNT-Composit in einer Reduzierung der Perkolationskonzentration wider.



Neben den Verfahrenstechniken wurden Dispergieradditive für Thermoplaste synthetisiert. Hiermit konnte bei höchstgefüllten Mehrkomponentencompositen eine deutliche Verringerung der Schmelzeviskosität erreicht werden, die elektrische Leitfähigkeit der Compounds wurde allerdings nicht verbessert.

Grundlegende Tendenzen

Die aus den Projektergebnissen ableitbaren über Matrixmaterialklassen und Verarbeitungsmethoden übergreifenden Tendenzen aus den untersuchten Matrices und Verarbeitungsmethoden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Eine niedrige Matrixviskosität hilft bei der Dispergierung, insbesondere bei stark agglomerierten CNTs als Ausgangsmaterial.

Dispergierhilfsmittel können hilfreich zur Erreichung einer guten Dispergierung sein, wenn sie exakt auf das CNT/Matrixsystem abgestimmt sind.

Eine Funktionalisierung der CNTs lässt wenig Einfluss auf die Zieleigenschaften der Composite, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, erkennen.

Beim Spritzguss sollte die Schmelzetemperatur hoch, die Einspritzgeschwindigkeit niedrig und die Abkühlzeit lang sein um eine hohe elektrische Leitfähigkeit zu erreichen.

Weiteres Vorgehen

Im Rahmen des Projektes ist es gelungen, zu dem bereits vorhandenen Wissenspool zu CNT Compositen und den Zusammenhängen zwischen Komponenten, Herstellungsmethoden und erreichbaren Eigenschaften ein hohes Maß an Zusatzwissen sowohl im Grundlagenbereich als auch im Blick auf praktische Dispergier- und Materialtechnik im industriellen Umfeld zu generieren. Dieses Wissen wird bei den beteiligten Industriepartnern direkt in aktuelle Entwicklungen einfließen (z.B. das Dreiwalzwerk für Thermoplastverarbeitung). Die Forschungspartner werden ihren Wissenszugewinn als Ausgangspunkt weiterer Forschungsaktivitäten zur Verbesserung von Compositeigenschaften und Verarbeitungs- sowie Charakterisierungstechniken nutzen. Beide Aktivitäten dienen dem Ausbau des eigenen Know-How-Vorsprungs und dessen Umsetzung in marktfähige Produkte im Bereich der CNT-basierten Nanocomposite sowie die Ausweitung auf andere kohlenstoffbasierte Nanostrukturen, z.B. Graphene. Durch die 4-jährige Zusammenarbeit im Projektkonsortium sowie bei der Zusammenarbeit mit anderen Querschnitts- und Anwendungsprojekten innerhalb der Inno.CNT wurden neue Kontakte geknüpft und vertieft. Das entstandene Beziehungsgeflecht soll im Anschluss an das Projekt weiter genutzt werden, insbesondere auch im Rahmen des in der Gründung befindlichen Inno.CNT NanoCarbonCenters. Viele der CarboDis Projektpartner haben vor, sich aktiv an dieser Einrichtung zu beteiligen.

Veröffentlichungsliste

Dissertation: Noll, A.: Effektive Multifunktionalität von monomodal, bimodal und multimodal mit Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphit und kurzen Kohlenstofffasern gefülltem Polyphenylensulfide. In: Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer (Hrsg.): IVW Schriftenreihe, Band 98, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2012, ISBN 978-3-934930-94-0

R. Socher, B. Krause, R. Boldt, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke; Melt mixed nano composites of PA12 with MWNTs: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties, Composites Science and Technology 71 (2011) 3, 306-314, DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.11.015

R. Socher, B. Krause, M. T. Müller, R. Boldt, P. Pötschke; The Influence of Matrix Viscosity on MWCNT Dispersion and Electrical Properties in Different Thermoplastic Nanocomposites, Polymer 2012, 53 (2), 495-504, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.019

Dissertation: Herr Diplom Wirtschaftskemiker Robert Socher, Thema: PA12 MWCNT Nanokomposite: Wege zur effektiven MWCNT-Dispergierung und zu niedrigen elektrischen Perkolationsschwellen, Technische Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, 2012, eingereicht am 4.4.2012.

M. Grundler, T. Derieth, P. Beckhaus, A. Heinzl; CarbonNanoTubes (CNT) in bipolar plates for PEM fuel cell applications; Proceedings of 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 (WHEC2010), 16-21.05.2010; Essen

M. Grundler; Nanopartikel zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit in hochgefüllten Polymer-Compounds für PEM-Brennstoffzellen; www.analytik-news.de; 08.07.2011

S. T. Buschhorn, M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, K. Schulte, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, T. Vilimow, B. Krause, A. Gödel, P. Pötschke, Charakterisierung der Dispersionsgüte von Carbon Nanotubes in Polymer-Nanokompositen, Chemie Ingenieur Technik, Vol 83, 6, 2011

S.C. Schulz, J. Schlutter, S.T. Buschhorn, K. Schulte, W. Bauhofer, Rheological properties and irreversible dispersion changes in carbon nanotube/epoxy systems, Polymer Engineering & Science, 2011