

Multifunktionale Composites

Verstärkungsmaterialien. Die Kombination von modernen Nanofüllstoffen mit klassischen Glasfasern ebnet den Weg zu multifunktionalen Composites. Diese vereinen hervorragende Werte von elektrischen und mechanischen Eigenschaften in sich. Der nachfolgende Beitrag belegt dies anhand von Untersuchungen mit einer Polypropylen-Matrix.

CHRISTOF HÜBNER U. A.

Multifunktionale thermoplastische Polymercomposites, die eine elektrische Leitfähigkeit mit guten mechanischen Eigenschaften kombinieren, bieten sich für ein breites Anwendungsspektrum in vielen Bereichen der Technik an (z. B. Ableitung statischer Aufladungen, Anwendung elektrostatischer Lackierverfahren und elektromagnetische Abschirmung). Das Potenzial von Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes – CNT) als Funktionsfüllstoff zur Erzeugung einer elektrischen Leitfähigkeit in Polymeren – sowohl in Duroplasten als auch in Thermoplasten – ist bekannt und wird genutzt. Das aufgrund ihres außerordentlich hohen E-Moduls (bis zu 1 TPa) vorhandene Potenzial zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von insbesondere thermoplastischen Kunststoff-Composites konnte dagegen bislang nicht ausgeschöpft werden. Die Tendenz zur Agglomeration einzelner CNT und zur Bildung von CNT-Anhäufungen sowie ihre chemisch weitgehend inerte Oberfläche, die eine effektive Anbindung der CNT an die Polymermatrix verhindert, sind die Hauptgründe hierfür. In den letzten Jahren wurden viele Anstrengungen unternommen, um die Oberfläche der CNT auf chemischem Wege kompatibel mit verschiedenen thermoplastischen Polymeren auszurüsten. Diese Funktionalisierungen haben jedoch den Nachteil, dass sie die Struktur der CNT angreifen, was sowohl zu Einkürzungen als auch zum Verlust der elektrischen Leitfähigkeit der CNT führen kann und so den beiden Zieleigenschaften elek-

trische Leitfähigkeit und verbesserte mechanische Eigenschaften entgegenwirken.

Gegenüber dem meist verwendeten Funktionsfüllstoff für elektrische Leitfähigkeit auf Kohlenstoffbasis – dem Leitruß – haben CNT den großen Vorteil, schon bei bedeutend geringeren Füllstoffgehalten im Bereich weniger Massenprozent wirksam zu sein und somit das Composite deutlich weniger zu verspröden.

Polypropylen (PP) ist ein weithin verwendetes Commodity-Material, das neben seinen guten mechanischen Eigenschaften auch aufgrund seines relativ günstigen Preises geschätzt wird. Gleichwohl eignet sich PP aufgrund der Oberflächeneigenschaften der CNT und der PP-Schmelze sehr schlecht zur gleichmäßigen Dispergierung von CNT in der Matrix. Dies beeinflusst sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die mechanischen Eigenschaften von PP-CNT-Composites negativ. Verschiedene Additivierungen bei der Compoundierung führten zur Verbesserung der Dispergierung der CNT und bewirkten eine Verschiebung der Perkolationsschwelle – dem Füllstoffgehalt, bei dem das Composite leitfähig wird – zu niedrigeren Füllstoffgehalten (bis zu 0,4 % in PP). Eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Composites

Abkürzung	Bedeutung
PP	Polypropylen
Px	Peroxid
C2,5	2,5 Gew.-% CNT
G20	20 Gew.-% Glasfasern

Tabelle 1. Systematik der Probenbezeichnungen in den Diagrammen

konnte mit diesen Maßnahmen jedoch nicht erreicht werden.

PP-Glasfaser (GF)-Composites sind in vielen Bereichen genutzte Materialien, die durch ihr günstiges Preis/Leistungsverhältnis überzeugen können. Um die Zielstellung mechanisch hochwertiger und elektrisch leitfähiger Composites zu moderaten Kosten zu realisieren liegt es daher nahe, Composites mit einem Füll- und Verstärkungsstoffgemisch aus CNT und Glasfasern aufzubauen.

Materialien und Verarbeitung

In der hier vorgestellten Studie wurde ein PP der Type R352-08R von Dow Deutschland Inc., Schwalbach, als Matrixmaterial verwendet. Die CNT stammten von Nanocyl S. A., Sambreville/Belgien (Multiwalled CNT, Typ NC 7000) und die Glasfasern von European Owens Corning Fiberglas SPRL, Brüssel/Belgien (Type 968/968A). Als Hilfsmittel zur verbesserten Dispergierung der CNT diente das organische Peroxid Peroxan Bec der Pergan GmbH, Bocholt. Die Probenbezeichnungen in den Diagrammen entsprechen den Angaben in **Tabelle 1**.

Die Compoundierung der Materialien erfolgte mit dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder Leistritz ZSE 27HP-52D mit einem L/D Verhältnis von 52 der

i Kontakt

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT Polymer Engineering
D-76327 Pfinztal
TEL +49 721-4640-511
→ www.ict.fraunhofer.de

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
 Dokumenten-Nummer KU111577

Leistriz AG, Nürnberg. Zunächst wurden PP-CNT-Composites mit 2,5 Gew.-% CNT-Gehalt hergestellt. In diese wurden anschließend die Glasfasern eingearbeitet, wobei die Glasfasern über eine Seitenbeschickung zugeführt wurden.

Die Composites wurden auf der Spritzgießmaschine Engel ES 200/60 HL ST von der Engel Austria GmbH, Schwertberg/Österreich, zu Probekörpern (ISO 527-1 und ISO 179-1/1eA) verspritzt, an denen die mechanischen Eigenschaften gemessen wurden. Weitere Probekörper wurden mithilfe der Collins P 200 P/M-Laborpresse von der Dr. Collin GmbH, Ebersberg, aus den Granulaten zu Proben der Maße $60 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ gepresst. Die elektrischen Eigenschaften wurden an beiden Arten von Probekörpern gemessen.

Die Ergebnisse

Rheologie: Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Einarbeitung von nanoskaligen Füllstoffen in Polymerschmelzen ist die Veränderung der Viskosität der Schmelze. Aufgrund der sehr großen spezifischen Oberfläche der Füllstoffe steigt die Schmelzeviskosität in der Regel sehr stark an. Dies gilt insbesondere bei Compoundierprozessen, deren Ziel es ist, Agglomerate aus Nanopartikeln aufzuschließen, da dies zu einer vergrößerten spezifischen Oberfläche der Nanofüllstoffe führt. Aktuelle Arbeiten zur Dispergierung von CNT in Thermoplastschmelzen haben gezeigt, dass eine niedrige Matrixviskosität vorteilhaft für die Zerteilung von CNT-Agglomeraten ist. Um einem zu starken Viskositätsanstieg entgegenzuwirken, wurde dem Composite in der vorliegenden Studie ein organisches Peroxid zugegeben. Dessen Effekt auf die Schmelzeviskosität ist in **Bild 1** zu erkennen. Während das Peroxid die Vis-

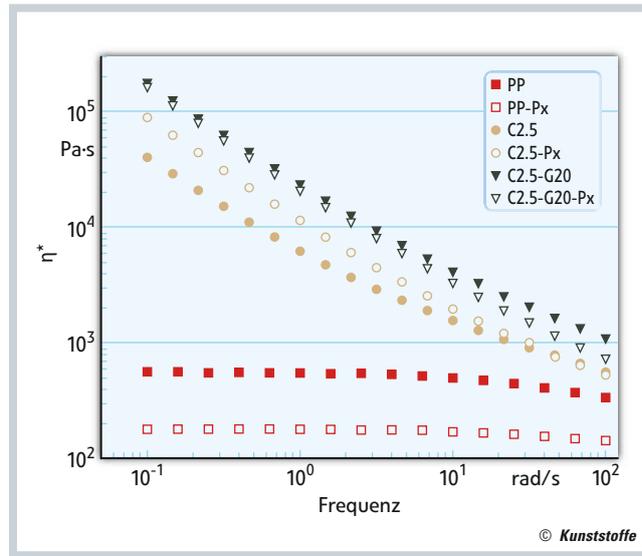


Bild 1. Komplexe Viskositäten der untersuchten Materialien

kosität des reinen PP deutlich verringert, wird diese bei einer Zugabe zum PP-CNT-Composite deutlich erhöht. Dies kann mit einer besseren Dispergierung und der dadurch vergrößerten, effektiven Oberfläche der CNT erklärt werden (**Bild 2**). Die Zugabe von 20 Gew.-% Glasfasern erhöht die Viskosität nochmals deutlich, wobei der Effekt des Peroxids im 2-Füllstoffsystem (CNT + Glasfasern) viskositätserniedrigend wirkt.

Die Viskositätserniedrigung des Matrixmaterials durch das Peroxid hat nicht nur eine bessere Dispergierung der CNT zur Folge, es verringert auch den spezifischen Energieeintrag während der Compoundierung und damit die Energiekosten. **Bild 3** stellt Dünnschnitte der Composites mit 2,5 Gew.-% CNT ohne (links) und mit (rechts) Peroxid dar. Neben dem durch das Peroxid gefallenen Flächenanteil der sichtbaren und damit undispergierten CNT-Agglomerate an der gesamten Beobachtungsfläche von 3,5 % auf 3 % konnte eine deutliche Verringerung

des spezifischen Energieeintrags (von 1,2 kWh/kg auf 0,55 kWh/kg) beobachtet werden.

Elektrische Eigenschaften: **Bild 4** gibt den Volumenwiderstand der Composites wieder. Dieser wurde direkt an extrudierten Strängen, an spritzgegossenen Proben und an gepressten Stäben ermittelt. Betrachtet man die Werte der extrudierten Stränge ausgehend vom reinen PP-CNT-Composite, so erkennt man eine deutliche Abnahme des Volumenwiderstands bei Nutzung des Peroxids, bei der Zugabe der Glasfasern und bei der Nutzung von Peroxid bei gleichzeitiger Zugabe von Glasfasern. Das Peroxid bewirkt durch die Viskositätsminderung offenbar eine bessere Deagglomeration der CNT, die dann zusätzlich zur Bildung des leitfähigen Netzwerks zur Verfügung stehen. Die unerwartete Verringerung des Widerstands bei Zugabe von Glasfasern zum PP-CNT-Composite kann dadurch erklärt werden, dass die zweimalige Scherung des Materials in den beiden aufeinander folgenden

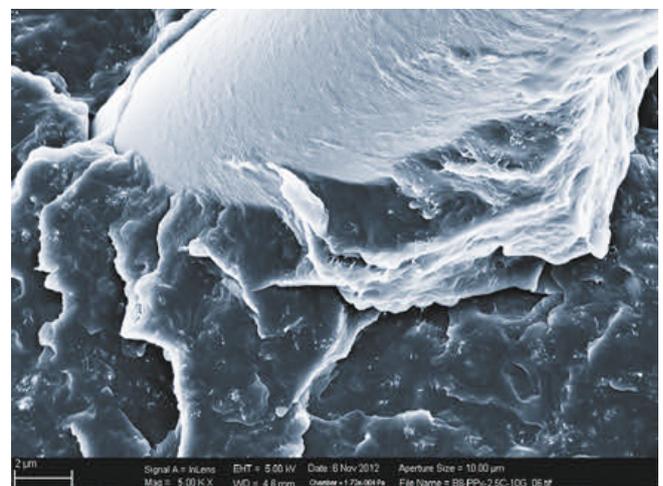
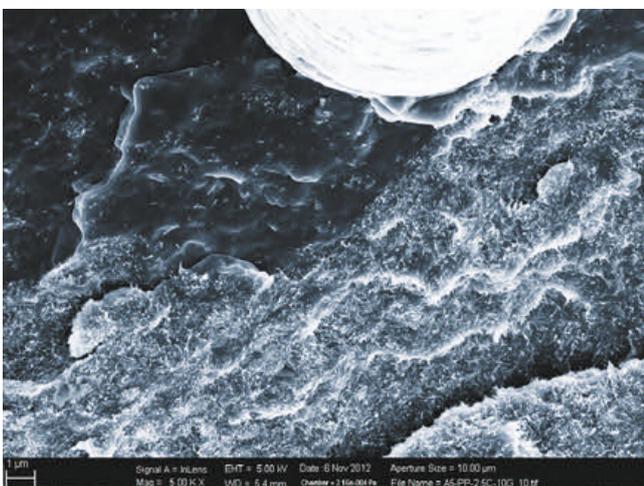


Bild 2. Typische Morphologie der PP-CNT-GF-Composites ohne Peroxid (links) und mit Peroxid (rechts)

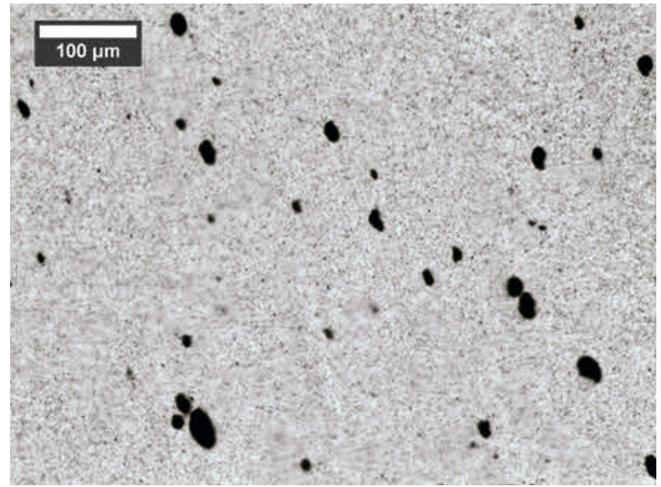
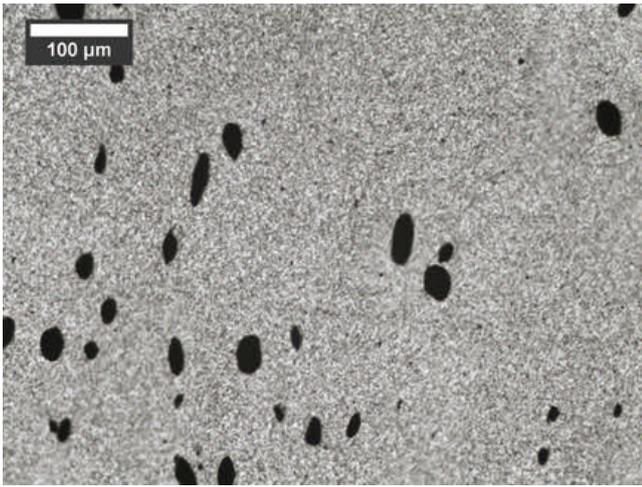


Bild 3. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der PP-CNT-Composites mit 2,5 Gew.-% CNTs ohne (links) und mit (rechts) Peroxid

Verarbeitungsschritten – Herstellung des CNT-Composites und Einarbeitung der Glasfasern in den CNT-Composite – eine bessere Dispergierung der CNT bewirkt.

Die im Spritzgießen hergestellten Proben zeigen durchweg deutlich höhere Widerstände als die extrudierten Stränge. Um realistische Gegebenheiten darzustellen, wurden die gespritzten Proben vor der Messung der elektrischen Eigenschaf-

ten nicht von der Spritzhaut befreit. Die Spritzhaut besitzt eine sich direkt an der Oberfläche befindliche, an Füllstoffen verarmte Schicht, die in der Regel einen höheren elektrischen Widerstand aufweist als das Probeninnere. Ferner besteht die Möglichkeit, dass die CNT aufgrund der starken Scherkräfte beim Einspritzvorgang eingekürzt werden. Die Nutzung des Peroxids zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Widerstand. Durch die

Zugabe der Glasfasern wird der Widerstand erwartungsgemäß leicht erhöht.

Die gepressten Materialien zeigen fast durchweg die niedrigsten Widerstände. Die Pressverarbeitung bietet den dispergierten CNT aufgrund der recht langen Abkühldauer und der geringen Scherung die besten Bedingungen zur Ausbildung eines leitfähigen Netzwerks. Ein negativer Einfluss durch die Glasfasern ist kaum erkennbar.

Mechanische Eigenschaften: Der E-Modul der Materialien wird durch die Zugabe von 2,5 Gew.-% CNT um ca. 30 % gesteigert, durch die Zugabe von 20 % Glasfasern um ca. 380 %. Die Kombination der beiden Füllstoffe führt zu einer Steigerung des E-Moduls, die geringfügig größer ist als die Summe der beiden Einzeleffekte. Die kettenkürzende Wirkung des Peroxids zeigt sich in einer leichten Verringerung des E-Moduls bei allen Composite-Materialien gegenüber den peroxidfreien Varianten.

Die Maximalspannungen folgen dem gleichen Muster der E-Moduln: 2,5 Gew.-% CNT bringen eine leichte Steigerung um ca. 16 %, bei 20 Gew.-% Glasfasern steigt die Maximalspannung um ca.

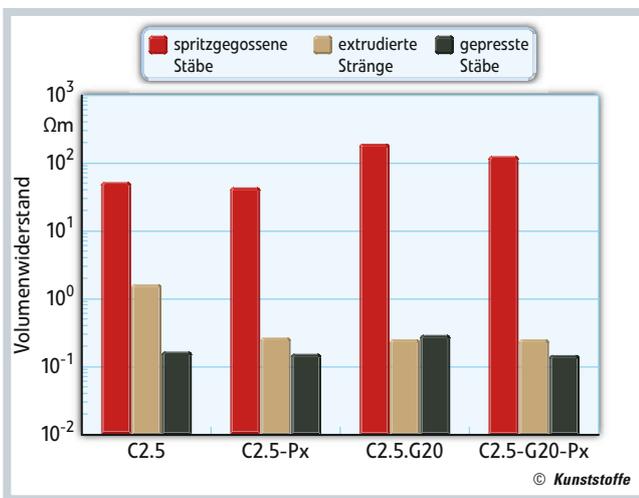


Bild 4. Die Volumenwiderstände der untersuchten Composites als Funktion der Art der Verarbeitung

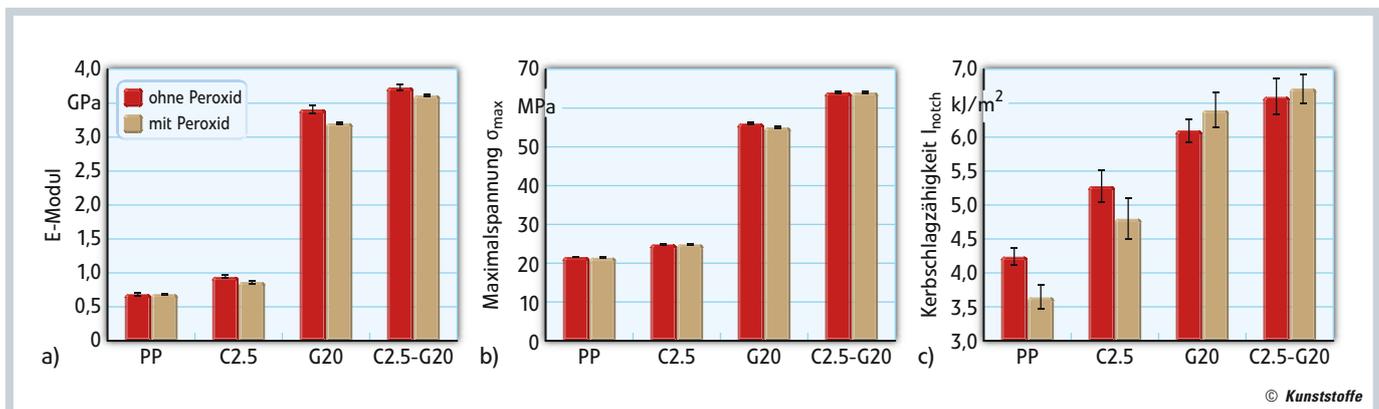


Bild 5. Die mechanischen Eigenschaften der Composites

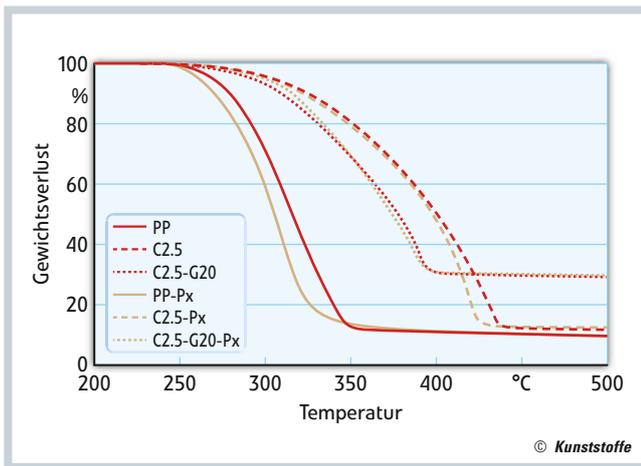


Bild 6. Die thermischen Eigenschaften der Composites

160 % und bei der Kombination aus beiden beträgt der Anstieg ca. 200 %. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den peroxidbeladenen zu den peroxidfreien Composites gering.

Ein interessantes Bild ergibt sich bei der Kerbschlagzähigkeit: Zunächst ist eine recht deutliche Steigerung bei der Zugabe von lediglich 2,5 Gew.-% CNT zu erkennen. 20 Gew.-% Glasfasern erhöhen die Kerbschlagzähigkeit stärker als 2,5 Gew.-% CNT. Die Kombination aus beiden erzeugt, dem bekannten Muster zufolge, die besten Werte. Während die Anwendung des Peroxids im Fall des reinen PP und des PP-CNT-Composites eine Verringerung der Kerbschlagzähigkeit bewirkt, steigt diese bei den beiden Composites mit der Kombination aus CNT und Glasfasern (Bild 5).

Thermische Eigenschaften: In Bild 6 sind die Ergebnisse von thermogravimetrischen Messungen (TGA) an den Composites in Luftatmosphäre dargestellt. Die Verwendung des Peroxids verringert die thermische Stabilität des PP geringfügig durch die erfolgte Einkürzung der Polymerkettenlänge, während die Zugabe von 2,5 Gew.-% CNT die thermische Stabilität des PP-CNT-Composites gegenüber

dem reinen PP beträchtlich steigen lässt. Im 2-Füllstoffsystem (CNT + Glasfasern) fällt die thermische Stabilität gegenüber den Composites mit CNT allein etwas ab, ist jedoch noch bedeutend höher als im Fall der Matrices allein. Bei den Composites ist aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den peroxidfreien und den Composites mit Peroxid kein systematischer Einfluss des Peroxids auf die thermische Stabilität erkennbar.

Die Steigerung der thermischen Stabilität der Composites, die CNT enthalten, ist mit der in der Literatur beschriebenen Wirkung der CNT als Radikalfänger zu erklären, die die oxydative Zersetzung der polymeren Matrix verzögert. Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine gesteigerte Verarbeitungsstabilität der CNT-Composites bedeutsam.

Fazit

In der vorgelegten Studie konnte gezeigt werden, dass eine geschickte Kombination von Glasfasern mit CNT als Füllstoffe multifunktionale Composites mit einem hervorragenden Eigenschaftsprofil ermöglicht. Die durch Zugabe der beiden Füllstoffsorten resultierenden Eigenschaften,

wie mechanische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit, lassen sich praktisch ohne eine gegenseitige negative Beeinflussung miteinander kombinieren. Der negative Einfluss des als Prozesshilfsmittel verwendeten Peroxids auf die thermische Stabilität des Matrixmaterials PP konnte durch die CNT weit überkompensiert werden. Gleichzeitig ließ sich dadurch der spezifische Energieeintrag während der Compoundierung um 50 % senken. ■

DANK

Diese Untersuchung wurde von der Europäischen Kommission im 7. Rahmenprogramm (FP7-PEOPLE-ITN-2008) unter der Fördernummer 238363 gefördert.

DIE AUTOREN

DR.-ING. CHRISTOF HÜBNER, geb. 1962, ist Leiter der Fachgruppe Nanocomposites am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal; Christof.huebner@ict.fraunhofer.de.

DIPL.-ING. (FH) PATRICK WEISS, geb. 1979, ist Projektleiter am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfinztal.

DR.-ING. SHYAM SATHYANARAYANA, geb. 1987, ist Mitarbeiter bei Advanced Materials & Systems Research der BASF SE, Ludwigshafen.

PROF. DR.-ING. FRANK HENNING, geb. 1969, ist Produktbereichsleiter Polymer Engineering und stellvertretender Institutsleiter des Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal.

SUMMARY

MULTIFUNCTIONAL COMPOSITES

REINFORCING MATERIALS. The combination of modern nanofillers with conventional glass fibers is paving the way to multifunctional composites with outstanding electrical and mechanical properties. The following article demonstrates this in tests with a polypropylene matrix.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on

www.kunststoffe-international.com