Abschlussbericht

Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess

- CarboNet -

Förderkennzeichen:	03X0504 A-G
Laufzeit des Vorhabens:	1.2.2007 – 31.12.2009
<u>Projektleiter</u>	Dr. Helmut Meyer
<u>Projektkonsortium</u>	Technische Universität Darmstadt
	Leibniz-Institut für Polymerforschung e. V.
	Deutsches Kunststoff-Institut
	Siemens AG
	Coperion GmbH
	Bayer Technology Services GmbH
	Bayer MaterialScience AG

Gliederung

1 Kurze Darstellung des Projekts

- 1.1. Aufgabenstellung
- 1.2. Voraussetzungen
- **1.3.** Planung und Ablauf des Vorhabens
- 1.4. Stand der Wissenschaft und Technik
- 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

- 2.1. Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte
 - A Molekulare Simulation der CNT-Polymer Wechselwirkung
 - B Entwicklung gekoppelter physikalischer Modelle Rheologie/Leitfähigkeit
 - C Experimentelle Verifizierungen zur Kopplung Rheologie/Leitfähigkeit
 - D CFD-Tool zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit im Spritzguss
 - E FEM-Tool zur Berechnung der Leitfähigkeit in Reaktionsharzen
 - F Optimierung der Compoundierbedingungen und Scale-up
 - G Experimentelle Validierung und benutzerfreundliche Anwendersoftware
- 2.2. Gegenüberstellung zu den vorgegebenen Zielen
- 2.3. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises
- 2.4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit
- 2.5. Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse
- 2.6. Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens
- 2.7. Bereits erfolgte und geplante Veröffentlichungen

3 Erfolgskontrollbericht (vertraulich)

- 3.1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen
- 3.2. Zusammenfassung der Ergebnisse und wesentlichen Erfahrungen
- 3.3. Fortschreibung des Verwertungsplans
 - A Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen
 - **B** Wirtschaftliche Erfolgsaussichten mit Angabe des Zeithorizonts
 - C Wiss./Technische Erfolgsaussichten mit Angabe des Zeithorizonts
 - D Anschlussfähigkeit zur Umsetzung der Projektergebnisse

4 Kurzfassung

- 4.1. Berichtsblatt
- 4.2. Document Control Sheet

1 Kurze Darstellung des Projekts

1.1 Aufgabenstellung

Aufgrund ihrer einzigartigen elektrischen Eigenschaften und des hohen Aspekt-Verhältnisses sind Carbon Nanotubes (CNTs) in der Lage, Polymere und andere nicht leitende Werkstoffe schon durch Zusatz geringer Mengen elektrisch leitfähig zu machen. Jedoch kann sich die elektrische Leitfähigkeit erst dann einstellen, wenn sich die CNTs im betreffenden Werkstoff zu einem durchgehenden Perkolationsnetzwerk zusammengefunden haben und in dieser Form im erstarrenden Polymer fixiert werden können.

Ausgehend von bestehenden Modellen zur Füllstoffkinetik in Polymeren, der Perkolationstheorie und der Kenntnis der molekularen Wechselwirkungen sollte im beantragten Projekt ein umfassendes Modell für die Bildung des elektrisch leitfähigen Perkolationsnetzwerks in erhärtenden Polymeren abgeleitet werden. Die Kopplung dieses Modells mit kommerziellen Tools zur Berechnung der Vorgänge bei der Polymerverarbeitung sollte dann die Auslegung von Bauteilen und Halbzeugen mit reproduzierbarer elektrischer Leitfähigkeit gestatten.

Projektziel war damit die Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess, insbesondere hinsichtlich der Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit. Damit sollte eine schnelle Entwicklung neuer Anwendungen für CNT-Polymer-Composites erreicht werden.

1.2 Voraussetzungen

Bei CNT-Polymer-Composites handelt es sich um einen sehr komplexen Werkstoff. Das Wissen und die Modellbildung hinsichtlich des Zusammenhangs von prozessbedingten, mechanischen Deformationen, Strukturen und Eigenschaften waren wegen dieser Komplexität noch sehr lückenhaft. Im Gegensatz zu rußgefüllten Elastomernetzwerken wurden Füllstoffnetzwerke in Thermoplasten zuvor kaum betrachtet. Zur Kopplung elektrischer und mechanischer Modelle gab es keine Arbeiten, insbesondere nicht für Füllstoffe mit einem großen Aspektverhältnis von bis zu 1000.

Die ständige Weiterentwicklung der numerischen Werkzeuge (z. B. Solver) und der Rechnerleistung machte es möglich, die Kopplung von molekular begründeten Eigenschaftsmodellen mit komplexen Strömungsvorgängen zur Vorhersage von makroskopischen Werkstoffeigenschaften zu nutzen und gewinnbringend für neue Werkstoffentwicklungen einzusetzen. Die für die Materialeigenschaften relevanten Strukturen erstrecken sich im fertigen Bauteil über viele Längenskalen. Die Durchmesser der CNTs und der Polymerknäule bewegen sich in der Größenordnung von Nanometern, die Länge der CNTs liegt im Mikrometer-Bereich und die Perkolationsnetzwerke selbst können das gesamte Bauteil umfassen.

Die Ausbildung des Perkolationsnetzwerks während der Herstellung des Bauteils umfasst viele Zeitskalen. Lokale diffusive Transportvorgänge der CNTs sowie lokale Relaxationsprozesse der Polymerknäule laufen im Bereich von Mikrosekunden bis Stunden ab, Erstarrungsprozesse im Spritzguss decken den Milli- bis Sekunden-Bereich ab, die Härtung von Reaktionsharzen dauert teilweise mehrere Stunden.

Die Verknüpfung von grundlagenorientiertem Wissen der Forschungsinstitute mit aktuellen Fragestellungen der Industrie im vorliegenden Projekt sollte die Voraussetzungen für eine schnelle wirtschaftliche Nutzung neuer numerischen Verfahren für die Eigenschaftsvorhersage dieser noch jungen Werkstoffgeneration schaffen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Wesentliches Ziel des beantragten Projektes war die Entwicklung physikalisch begründeter Materialmodelle und deren Implementierung in Simulationsprogramme für die Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites.

Im Projekt sollen deshalb Theorien, Modelle und Simulationswerkzeuge entwickelt werden, die eine Vorhersage der Produkteigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessparametern in der Kunststoffverarbeitung ermöglichen. Weiterhin war vorgesehen, die zu entwickelnden Modelle (molekular begründete Kontinuumsmodelle) mit Computational Fluid Dynamics (CFD)-Codes zu koppeln, um im Spritzgießprozess die elektrische Leitfähigkeit vorherzusagen. Eine Erweiterung der rheologischen und elektrischen Modelle auf die Verarbeitung von Reaktionsharzen mit CNT war ebenfalls vorgesehen.

Ausgehend von molekularen Modellen zum Verhalten von CNTs in einer polymeren Matrix und bekannten Modellen zur Rheologie von Polymerschmelzen und der Perkolationstheorie sollte ein gekoppeltes Modell für die elektrische Leitfähigkeit in CNT Polymercomposites als Funktion der thermischen und mechanischen Vorgeschichte entwickelt werden. Mit Hilfe von FEM- und CFD-Codes sollten daraus die Bewegungsgleichungen für die Thermoplast- und Reaktionsharzverarbeitung abgeleitet werden. Die Forschungsarbeiten gliederten sich damit in folgende Teilprojekte, die von den beteiligten Instituten und Industriepartnern in enger Kooperation mit den jeweiligen Partnern durchgeführt wurden:

- 1 Molekulare Simulation der CNT-Polymer Wechselwirkung (TU Darmstadt)
- 2 Entwicklung gekoppelter physikalischer Modelle Rheologie/Leitfähigkeit (IPF Dresden)
- 3 Experimentelle Verifizierungen zur Kopplung Rheologie/Leitfähigkeit (DKI Darmstadt)
- 4 CFD-Tool zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit im Spritzguss (BTS GmbH)
- 5 FEM-Tool zur Berechnung der Leitfähigkeit in Reaktionsharzen (Siemens AG)
- 6 Optimierung der Compoundierbedingungen und Scale-up (Coperion GmbH)
- 7 Experimentelle Validierung und benutzerfreundliche Anwendersoftware (BMS AG)

Basis der hier zu entwickelnden Modelle waren sowohl bekannte theoretische Modelle zur molekularen Wechselwirkung, der Rheologie und dem Verhalten von Polymerschmelzen wie auch experimentelle Ergebnisse der Polymerverarbeitung, mit denen die Modelle validiert und verifiziert wurden, um daraus allgemeingültige Aussagen für optimale Bedingungen bei der Verarbeitung der CNT Polymercomposites abzuleiten

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Aktueller Stand der Technik zur Leitfähigkeitsausrüstung von Polymer-Composites war der Einsatz von Ruß oder Metallen. Je nach Morphologie des Rußes und der angestrebten Leitfähigkeit waren Zusätze im Bereich von 5-20% erforderlich, die Einbußen in den Gebrauchseigenschaften der Kunststoffe, speziell der mechanischen Festigkeit zur Folge hatten. Bei Einsatz von Carbon Nanotubes als Leitfähigkeitsadditiv waren aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses oft schon Zusätze kleiner 2% zur Erzielung der gewünschten Leitfähigkeit ausreichend.

Ungelöstes Problem war derzeit noch die richtige Wahl der Verarbeitungsbedingungen für eine gezielte Einstellung der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit im fertigen Kunststoffteil, die auch bei guter Dispergierung der Carbon Nanotubes im Polymer noch ein aufwendiges experimentelles Optimierungsprogramm erforderte.

Von rußgefüllten Elastomeren war seit langem bekannt, dass sie ihre außerordentlichen dynamisch-mechanischen Eigenschaften entscheidend der Struktur des Füllstoffnetzwerkes und der Reorganisation dieses Netzwerkes nach mechanischen Störungen verdanken [1,2].

Zu Untersuchungen der strukturellen Evolution des Füllstoffnetzwerkes in thermoplastischen Matrixmaterialien gab es zuvor nur sehr wenige Ergebnisse und nur erste Modellansätze, die

von konventionellen rheologischen Materialmodellen ausgingen [3-5]. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der theoretischen Berechung in diesen Arbeiten war eher qualitativ als quantitativ, was auf ein unvollkommenes physikalisches und rheologisches Verständnis der Vorgänge in gefüllten Polymerschmelzen unter verarbeitungsrelevanten Bedingungen zurückzuführen war. Ähnliche experimentelle Untersuchungen an CNT-Polymer-Composites als auch entsprechende spezifische Modelle und Simulationen waren zuvor unbekannt.

Obwohl es eine Vielzahl von Experimenten zur elektrischen Leitfähigkeit in Ruß- und CNTgefüllten Polymeren gab [6,7], gab es keine Arbeit zur Scherrelaxation in CNT-Polymer-Composites in der ruhenden Schmelze. Obwohl zunehmend Messdaten [7] zum Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Leitfähigkeit und die Leitfähigkeitsverteilung in Halbzeugen und Bauteilen zur Verfügung standen, ergab sich ein sehr unklares Bild. Insbesondere fehlten zuvor sowohl Konzepte und Modelle zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen prozessbedingter Vorgeschichte und den Gleiches Anwendungseigenschaften. galt für numerische Algorithmen und Simulationswerkzeuge. Hier sollte das Forschungsvorhaben ansetzen und ein gekoppeltes Modell zur Beschreibung des leitfähigen Perkolationsnetzwerks bei der Verarbeitung hervorbringen.

- [1] G. Heinrich, M. Klüppel, Advances in Polymer Science 160 (2002) 1
- [2] M. Klüppel, G. Heinrich, Kautschuk Gummi Kunststoffe 58 (2005) 217
- [3] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, G. Ausias, P.J. Carreau, Poster at the 40th Colloquium of the French Rheological Society, 26-28 October 2005, Nice, France
- [4] M. Saphiannikova, F.R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Proceedings of the 13th International Conference on deformation, yield and fracture of polymers, 10-13 April 2006, Rolduc Abbey, Kerkrade, The Netherlands, 181
- [5] G. Heinrich, Europhysics Conference Abstracts 30A (2006) 67
- [6] K.M. Jäger, D.H. McQueen, I.A. Tehmutin, N.G. Ryvkina, M. Klüppel, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 2699
- [7] P. Pötschke, S.M. Dudkin, I. Alig, Polymer 44 (2003) 5023

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Durchführung des Projekts in der geplanten Form setzte eine enge Zusammenarbeit der Projektpartner untereinander voraus. Das galt sowohl für die Entwicklung der Modelle, die alle aufeinander aufbauen sollten und von der Genauigkeit der vorgehenden Modelle abhängig sind, wie auch für die Verifizierung und Anpassung der Modelle anhand der (bei anderen Partnern) erzielten experimentellen Befunde.

Abb. 1 zeigt die vielfältigen intensiven Kontakte zwischen den einzelnen Projektpartnern zur Entwicklung der Modelle sowie deren Verifizierung anhand experimenteller Daten.



Längen- und Zeitskala

Abb. 1: Verknüpfung der Modellebenen mit experimenteller Validierung

Außerhalb des Projekts arbeiteten die beteiligten Projektpartner noch in verschiedenen anderen öffentlich geförderten Projekten mit, insbesondere auch in weiteren Projekten im Bereich der Carbon Nanotubes in der CNT Innovationsallianz. Auf deren Jahrestreffen wurden die Ergebnisse aus CarboNet bereits mehrfach vorgestellt und mit den Teilnehmern intensiv diskutiert.

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 Ergebnisse der einzelnen Teilprojekte

A Technische Universität Darmstadt (TUD):

Molekulare Simulation der CNT-Polymer Wechselwirkung

In diesem Teilprojekt wurde die molekulare Struktur des Grenzbereichs zwischen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und einer amorphen Polymermatrix (Polyamid-6,6, PA66) untersucht. Dabei wurde besonderes Gewicht auf das Verständnis der CNT-PA66-Wechselwirkung gelegt, sowie auf die Mechanismen, die die Balance zwischen Dispersion der CNTs in PA66 und ihrer wechselseitigen Anziehung in der Matrix beeinflussen. Die Untersuchungen verwendeten Molekulardynamik-Simulationen mit atomistischen und mesoskopischen (synonym: vergröberten, coarse-grained, CG) Modellen.

Polymerstruktur an der Grenzfläche und in der Interphase bei niedriger CNT-Konzentration. Wir haben die molekulare Struktur von Polymer – CNT Kompositen durch atomistische Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Dazu wurden verschiedene Modellsysteme für Nanokomposite bestehend aus 96 kurzen PA66-Ketten, mit 4 Monomereinheiten pro Kette und einer unendlich langen, in die amorphe Matrix eingebetteten single-wall CNT (17,0) und CNT (10,10) aufgesetzt und bei verschiedenen Temperaturen bis ins Gleichgewicht simuliert. Die Durchmesser der CNT (17,0) und CNT (10,10) betragen 1.32 nm und 1.35 nm. Der Unterschied der beiden CNTs liegt in ihrer Chiralität (zig-zag vs. arm-chair).

Abbildung A 1 zeigt die so genannte zylindrische Verteilungsfunktion der chemischen Wiederholeinheiten (Monomere) um die CNT als Funktion des Abstandes r von der Mittellinie der Nanotube.



Abbildung A 1. Verteilung des Polymers um eine Kohlenstoffnanoröhre.

Die Verteilungsfunktion zeigt bei allen Temperaturen diskrete Peaks bei 11 und 16 Ångström, die die Ausbildung von unterscheidbaren Adsorptionsschichten darstellen. Die größte Dichte liegt in der ersten Schicht, die durch die van der Waals - Wechselwirkung an die CNT-Oberfläche gebunden ist. Ähnliche unterscheidbare Peaks der Dichte der Polymere mit abnehmender Intensität sind an planaren Oberflächen experimentell und theoretisch bekannt. Es wird diskutiert, dass diese Struktur die Dynamik und Rheologie der Polymerkomposite beeinflusst. Wie in der Abbildung 1 gezeigt, sind die Dichteprofile um die zwei CNTs unterschiedlicher Chiralität ähnlich. Das zeigt, dass die Chiralität für den Kontakt Polymer-CNT weniger wichtig ist. Wie zu erwarten, nehmen die Dichteoszillationen mit steigender Temperatur ab.

Der Einfluss der Grenzfläche äußert sich nicht nur durch Dichtevariationen, sondern auch in Veränderungen der Polymerstruktur gegenüber dem Bulk. Abbildung A 2 zeigt die Ausdehnung der Monomere (Abstand zwischen der Amidgruppe am Anfang einer chemischen Wiederholeinheit und der der Folgeeinheit) als Funktion ihres Abstandes von der CNT-Mittellinie. Hier wird deutlich, dass eine Streckung sehr klein und auf Monomere in der ersten Adsorptionsschicht beschränkt ist. Dieser Effekt reicht also nicht weit in die Polymermatrix hinein.



Abbildung A 2. Streckung der Monomere in der Nähe einer Kohlenstoffnanoröhre.

Die Streckung der Monomere ist in Abbildung A 3 an einigen Konfigurationen von Oligomeren in der Nähe der CNT-Oberfläche exemplarisch gezeigt. Die Abbildung zeigt darüber hinaus noch eine Ausrichtung der Ketten, die maßgeblich von der Oberflächenstruktur der CNT geprägt wird: Die Ketten verlaufen streckenweise entlang der Zickzack-Muster der graphitischen Oberfläche.



Abbildung A 3. Einige Polyamid-Ketten an der Oberfläche einer CNT (17,0) bei T=500 K.

Die beobachtete Ausrichtung der Ketten durch die CNT (Abbildung A 3) legt es nahe, die Kettenorientierung in der Umgebung der CNTs näher zu analysieren. Dies geschieht zweckmäßigerweise durch einen Orientierungsparameter. Die lokale Orientierung des PA-Monomers wird durch den o.a. Amid-Amid-Vektor beschrieben, der die zwei Enden eines Monomers verbindet. Der Orientierungsparameter für die PA-Monomere bezüglich der CNT-Achse z, wird folglich definiert:

$$S_{Z}(r) = 0.5(3 < \cos^{2} \theta(r) > -1)$$

 θ ist der Winkel zwischen dem Vektor und der CNT-Achse, *r* ist wiederum der Abstand des Monomers von der CNT-Achse. Man wählt hier das Legendre-Polynom zweiten Grades, da die CNT-Achse keine Vorzugsrichtung besitzt. Bei Werten von S_z über 0 ist das entsprechende Monomer tendenziell in Richtung der CNT-Achse ausgerichtet, bei Werten von S_z unter 0 senkrecht zu ihr. $S_z \sim 0$ signalisiert eine zufällige Ausrichtung der Monomere.

Abbildung A 4 zeigt den Orientierungsparameter als Funktion des Abstandes von der CNT-Mittellinie. Es ist zu sehen, dass die Orientierung der beiden Systeme Maximalwerte bei r=11und 16 Ångström hat. Dies sind dieselben Positionen wie die der beiden Adsorptionsschichten von PA-Molekülen in der Dichteverteilung in der Abbildung 1. Das deutet darauf hin, dass die PA-Moleküle, die den diskreten Schichten angehören, eine höhere Dichte und eine gleichmäßigere Orientierung mit paralleler Richtung zu der CNT-Achse aufweisen. Je höher die Temperatur ist, desto ungeordneter ist die Orientierung der Ketten.



Abbildung A 4. Orientierung einzelner PA-Monomerer an einer CNT Oberfläche.

Für die Struktur des amorphen Polyamids in der Umgebung einer isolierten CNT ergibt sich also folgendes Bild. Im Nahbereich (< 1.5 nm von der CNT-Oberfläche) zeigt die Polymerdichte die typischen Schwankungen, die durch die Packung an einer mäßig anziehenden Oberfläche entstehen. Darüber hinaus werden die nahen Ketten lokal orientiert, und zwar kollinear mit der CNT-Richtung. Es handelt sich um einen nahezu reinen Orientierungseffekt. Streckungen der Monomere sind verglichen mit dem Bulkwert minimal.

Polymerdichte und -orientierung zwischen 2 benachbarten CNTs. Zusätzlich zu der Polymerstruktur in der Nähe einer isolierten CNT (d.h. im Limit unendlicher Verdünnung) interessiert noch die molekulare Struktur des Polymers, wenn zwei CNTs sich nahe kommen. Insbesondere die Polymerstruktur im Zwischenraum zwischen den beiden CNTs ist von Interesse, weil ihre Ausgestaltung Einfluss darauf haben kann, ob und wie zwei CNTs sich einander annähern können. Für die Ausbildung von elektrisch leitfähigen Perkolationsnetzwerken von CNTs ist die Zahl und Qualität solcher Junctions ein wichtiger Aspekt.



Abbildung A 5: Dichteprofile von PA-6,6 mit 2 parallelen CNTs in verschiedenen Abständen

Wir simulierten dazu PA66-Schmelzen, in die zwei parallel orientierte CNTs eingebettet waren. Aus diesen Simulationen wurde eine Karte der lokalen Polymerdichte erstellt, indem die Simulationsbox in kleine rechteckige Boxen (quadratische Prismen parallel zu den CNT-Achsen), mit jeweils einem Volumen von $0.3x0.3x4.9 \text{ nm}^3$ aufgeteilt wurde. Die Boxlänge in der *z*-Richtung ist $L_z = 4.9 \text{ nm}$. Die Zahl der PA-Monomere (Schwerpunkte) in jedem dieser Prismen wurde gezählt und auf die Gesamtdichte des Polymers normiert. Abbildung A 5 zeigt das Dichteprofil entlang der *y*-Achse der Simulationsbox mit zwei CNTs in Abständen von d=2, 2.6, 3.2, und 3.8 nm zueinander (s. kleine Skizze in Abb. A 5). Jedes Dichteprofil ist ein Durchschnitt über 3 unabhängige Simulationen von jeweils 10 ns. Die Monomerdichte in der Zwischenregion ist signifikant gestört, und zwar stärker als in der Nähe einer isolierten CNT. Sie ist überwiegend geringer als im Polymerbulk und erreicht die Bulkdichte überhaupt nur bei großem Abstand zwischen den CNTs.

Die Strukturen der PA-Moleküle in der Umgebung der CNTs wurden weiter durch einen Orientierungsparameter wie im Falle der einzelnen CNT charakterisiert. Die Orientierungsprofile für Monomervektoren für Systeme von zwei CNTs, in Abständen von 2, 2.6, 3.2, und 3.8 nm zueinander werden in Abbildung A 6 gezeigt. Die Monomere in der Zwischenregion weisen einen größeren Orientierungsparameter $S_Z(r)$ auf als in der Bulkregion. Für die engeren CNT-CNT-Abstände werden zudem Orientierungswerte deutlich über denen in der Nähe einer einzelnen CNT erreicht. Dies bedeutet, dass sich die Monomere fast parallel zur CNT Achse ausrichten, falls die CNTs einen geringeren Abstand als 2 nm haben.



Abbildung A 6: Orientierungprofile von PA-6,6 zwischen 2 parallelen CNTs in verschiedenen Abständen.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass zwei CNTs, die sich auf wenige nm nahekommen, z.B. in einem der Kontakte eines perkolierenden elektrischen CNT-Netzwerks, einen großen Einfluss auf die Struktur des an sich amorphen Polyamids haben. Einerseits zeigen sich im Dichteschwankungen Zwischen-CNT-Bereich deutliche (für kurze Abstände mit Herabsetzung der Dichte gegenüber Bulk). Anderseits werden die Polymerketten bevorzugt in Richtung der CNTs ausgerichtet. Beide Strukturänderungen sollten Einfluss haben sowohl auf die Anziehung/Abstoßung von CNTs in der Matrix, als auch auf die Qualität des elektrischen Kontakts: Niedrige Dichte führt zu besserer Isolation der CNTs voneinander; andererseits bieten sich Orte gestörter und reduzierter Polymerdichte immer als Aufenthaltsorte von Verunreinigungen an, wie zum Beispiel (Übergangs)-Metallionen, die die Leitfähigkeit punktuell erhöhen können.

Kraft zwischen zwei Kohlenstoffnanoröhren in einer Polyamidmatrix. Die oben besprochenen, teilweise massiven Veränderungen der Polymerstruktur im Nahfeld von eingebetteten CNTs legen nahe, dass sie die effektive Wechselwirkung zwischen den CNTs beeinflussen sollten. Das bedeutet, dass zu den direkten Wechselwirkungen zwischen den CNTs, beispielsweise durch van-der-Waals-Kräfte, noch indirekte Wechselwirkungen kommen, die durch das Polymer vermittelt werden. Diese thermodynamischen Kräfte haben wir in aufwändigen potential-of-mean-force-(PMF)-Berechnungen ermittelt. Dazu wurden zwei (10,10) Carbon Nanotubes (Durchmesser ungefähr 1.4 nm) wie oben beschrieben in eine Polymermatrix (PA-66) eingebettet. Sie wurden bei einem gegebenen Abstand im Raum fixiert, dadurch, dass jedes ihrer Kohlenstoffatome mittels eines harmonischen Potentials an seine Referenzposition gebunden wurde. Die harmonische Kraftkonstante des einzelnen Atoms ist klein (12.5 kJ/mol nm²). Aufgrund ihrer großen Anzahl summiert sich die Federkonstante für die Verschiebung einer ganzen CNT jedoch auf etwa 10000 kJ/mol nm². Durch die Wechselwirkung mit den nicht-fixierten Polymeratomen während einer MD-Simulation wirken Kräfte auf die CNTs, die durch die Kräfte der harmonischen Wechselwirkungen, die leicht zu ermitteln sind, kompensiert werden müssen. Variiert man jetzt den Referenzabstand der beiden CNTs, erhält man die mittlere Kraft $\langle F(r) \rangle$ zwischen ihnen als Funktion ihres Abstands *r*. Diese mittlere Kraft schließt ihre direkten und indirekten Beiträge (s.o.) ein, insbesondere auch Beiträge aus der Konformationsentropie der Polymermatrix. Da diese langsam konvergiert, sind diese Rechnungen sehr zeitintensiv.



Abbildung A 7: Skizze und Snapshot des System, in dem zwei parallele CNTs in einem definierten Abstand (r) in der Polymermatrix festgelegt sind

Die so erhaltene mittlere Kraft kann im Prinzip durch numerische Integration in ein Profil der freien Energie A(r) zwischen den CNTs als Funktion ihres Abstands konvertiert werden

$$A(r) = w(r) = -\int_{r}^{\infty} \langle F(r') \rangle dr'.$$

Die freie Energie oder PMF wird damit als die mechanische Arbeit erhalten, die notwendig ist, um die beiden CNTs gegen die Kraft $\langle F \rangle$ von einem Abstand *r* auf einen unendlichen Abstand zu bringen.

In der Simulation sind die Achsen beider CNTs parallel zur z-Achse ausgerichtet. Das System ist in Abbildung A 7 wiedergegeben, wobei zwei CNTs in einem definierten Abstand (*r*) voneinander dargestellt werden. Abbildung A 8 zeigt die Kräfte zwischen zwei CNTs in der Polymermatrix, wobei die Orientierung der CNT Achsen zueinander parallel sind.



Abbildung A 8: Kraftberechnung zwischen zwei parallelen CNTs

Aus Abbildung A 8 geht zunächst hervor, dass die anziehende Kraft zwischen zwei CNTs bis zu einem Abstand von mehreren Nanometern positiv ist; d.h. die CNTs ziehen sich auch bei Abständen an, die größer sind als die Reichweite der direkten van-der-Waals-Wechselwirkung. Dies mag erklären, warum CNTs erstens nicht einfach zu dispergieren sind und warum zunächst nichtleitende CNT-Polymer-Komposite nach Wärmebehandlung elektrisch leitend werden: Durch das Tempern folgen CNTs den auf sie wirkenden Kräften, und elektrische Kontakte zwischen ihnen bilden sich aus. Weiter sieht man, dass die Anziehung am stärksten wird, wenn der Abstand (r) zwischen den CNT Achsen ungefähr 2 nm beträgt. Bei diesem Abstand befinden sich nur wenige Polymerketten zwischen den CNTs, die überdies strukturell stark gestört sind (siehe Abbildung A 5). Bei Abständen < 2 nm werden die Polymerketten zwischen den CNTs vollständig verdrängt (diese Daten werden nicht gezeigt).

Entsprechende Rechnungen wurden auch für Systeme durchgeführt, in denen die CNTs nicht parallel sind sondern einen Winkel von 90 Grad zueinander bilden. Auch für diese gekreuzten Konformationen bietet sich ein qualitativ ähnliches Bild. Wegen deutlich geringerer Kontaktfläche in einer gekreuzten Konformation sind die Kräfte insgesamt kleiner und die statistische Genauigkeit unserer Rechnungen ist geringer (Daten hier nicht gezeigt).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich CNTs in einer Polyamidmatrix auf kurze Distanz (wenige nm) gegenseitig anziehen. Dabei ist bei parallelen CNTs (Bündel) die Anziehung am stärksten bei direktem Kontakt (van-der-Waals-Wechselwirkung auf einer großen Kontaktfläche) und wird durch Polymerketten in der Zwischenregion gegenüber einer hypothetischen Wechselwirkung im Vakuum verringert (Desolvatisierungsenergie der CNTs).

Vergröbertes Modell für Kohlenstoffnanoröhren-Polyamid-Komposite. Die bisher geschilderten Simulationen wurden mit so genannten atomistischen Modellen durchgeführt. In diesen Kraftfeldern wird jedes Atom durch ein eigenes Wechselwirkungszentrum dargestellt. Sie haben eine hohe Auflösung, können aber wegen dieses Detailreichtums nur kleine Ausschnitte aus dem Komposit beschreiben. Um mittelfristig auch größere Systeme mit mehr CNTs uns längeren Polymer-Ketten zu simulieren, sind so genannte vergröberte (engl. coarse-grained, CG) Modelle nötig. Diese wurden prototypisch für Polyamid 6.6 und (10.10) Single-Walled Carbon Nanotubes entwickelt.

Das CG Modell für PA66-Oligomere wurde durch iterative Boltzmann-Inversion erhalten. Jeweils mehrere Atome werden in ein Superatom (Abbildung A 9) zusammengezogen. Die Zahl der Atome pro Oligomer ist 195, was sich auf 25 Superatome im CG Modell verringert.



Abbildung A 9. Gruppierung für das coarse-grained Modell

Aufeinander folgende Superatome sind mit einem intramolekularen Bindungsdehnungs- sowie einem Winkeldeformationspotenzial verbunden. Per iterativer Boltzmann-Inversion wird das vergröberte Potenzial so angepasst, dass die Verteilungen von Bindungslängen und –winkeln des atomistischen Modells reproduziert werden. Abbildung A 10 zeigt zwei Beispiele. Beide zeigen eine exzellente Übereinstimmung.

Der nichtbindende Teil des vergröberten Kraftfelds wird aus den Interketten-Paar-Korrelationsfunktionen (RDFs) zwischen allen Sorten von Superatompaaren abgeleitet. Abbildung A 11 zeigt die atomistischen und CG RDFs bei 500K für Wechselwirkungen zwischen A-A Superatomen, die ebenfalls sehr gut übereinstimmen. Damit steht jetzt für PA66 ein vergröbertes Modell zur Verfügung, welches die Schmelzenstruktur zuverlässig wiedergibt.



Abbildung A 10. Vergleich der Bindungslängen- (Bindung A-M3) und der Winkelverteilung (Winkel A-M2-A) zwischen atomistischen und CG Simulationen.



Abbildung A 11. Paarkorrelationsfunktion zwischen A-Superatomen in einer PA66-Schmelze.

Auch für die (10,10) SWNT wurde ein CG-Modell mit iterativer Boltzmann-Inversion erhalten. Jedes vierte der Atome, die jeweils drei Sechsringe im atomistischen Modell verknüpfen, wurde ersetzt durch ein CG Superatom (Abbildung A 12). Diese Art des coarsegrainings wurde gewählt, um die hexagonale Symmetrie der SWNT Oberflachen zu erhalten.



Abbildung A 12. Atomistische (dünn) und vergröberte (fett) Darstellung einer (10,10) CNT.

Eine 10 nm lange (10, 10) SWNT hat 1600 Atome im atomistischen Modell. Diese Zahl verringert sich auf 400 Beads im CG-Modell.

Die Validierung des CG-Modells erfolgte durch den Vergleich von Eigenschaften, die sowohl atomistisch als auch in CG Berechnungen berechenbar sind. Abbildung A 13 zeigt zum Beispiel die Verteilung der PA Monomere um eine (10,10) CNT (analog zur Definition in Abbildung 1). Das CG Modell produziert eine sehr ähnliche Monomerverteilung wie das atomistische Modell. Zwei diskrete Adsorptionsschichten befinden sich an den gleichen Positionen wie im atomistischen Modell bei 1.1 nm und 1.6 nm Abstand.



Abbildung A 13. Monomerverteilung um eine CNT.

Ebenso reproduziert das CG-Modell die lokale Orientierung der PA-Monomere, wie sie weiter oben über den Orientierungsparameter $S_Z(r)$ definiert wurde (Abbildung A 14). Unmittelbar auf der CNT-Oberfläche (< 1 nm) ist die Monomer-Orientierung fast senkrecht zur CNT-Mittellinie. Dies lässt darauf schließen, dass die erste adsorbierte Polymerlage tangential auf der Oberfläche verläuft, was sich als Beginn eines "Einwickelns" der SWNT durch Polymerketten deuten lässt.



Abbildung A 14. Orientierungsparameter für atomistische und CG-Simulationen

Seite 17

Die Überlegenheit des CG-Ansatzes für großräumigere Strukturen zeigt sich beim Gyrationsradius der Polymerketten. Abbildung A 15 zeigt den quadrierten Gyrationsradius R_g^2 der atomistischen und vergröberten PA-6,6 Ketten als Funktion des Abstands der Kettenschwerpunkte von der CNT-Achse. Es wird zum einen deutlich, dass Kettenschwerpunkte durchaus auch im Inneren der CNT liegen. Dieses stützt die obige Vermutung, dass diese Ketten die CNT umwickeln. Zum anderen zeigt sich hier die bessere Konvergenz der CG-Resultate in einer weniger verrauschten Kurve. Diese ist der höheren Simulationsgeschwindigkeit des CG-Modells geschuldet, die ein schnelleres Durchsuchen des Ketten-Konformationsraums ermöglicht.



Abbildung A 15. Gyrationsradius der PA-Ketten als Funktion ihres Abstands von der CNT-Achse.

Die hier entwickelten vergröberten CG-Modelle für PA-6,6 und insbesondere für seine Wechselwirkung mit CNT-Oberflächen (hier am Beispiel von (10.10)-SWNTs) reproduzieren Strukturmerkmale in guter Übereinstimmung mit den atomistischen Resultaten. Mit diesen CG Modellen ist es möglich, erheblich größere Systeme (5-10 CNTs, längere Polymerketten) für längere Zeiten zu simulieren.

Veröffentlichungen:

"The Thermal Conductivity and Thermal Rectification of Carbon Nanotubes Studied Using Reverse Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulations", M. Alaghemandi, E. Algaer, M. C. Böhm, and F. Müller-Plathe, Nanotechnology **20**, 115704 (2009).

"Molecular Dynamics Simulations of Carbon Nanotubes in Polyamide", G.Illya and F. Müller-Plathe, Compos. Sci. Technol. (submitted).

Vorträge (Auswahl):

F. Müller-Plathe, "Heat Conduction in Carbon Nanotubes", SCAI Fraunhofer Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen, Bonn, 6. Nov. 2008

F. Müller-Plathe, "Multiscale Simulation of Polymer: From the Chemical Structure to Materials Properties", Multiscale Modelling Workshop, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegen, 14. Okt. 2008

F. Müller-Plathe, "Multiscale simulation of soft materials: Developments, achievements and challenges", 7th European Conference on Computational Chemistry (EUCO CC7), Venedig, Italien (Plenary Talk), 11.-15. Sept. 2008

F. Müller-Plathe, "Polymer interfaces: The next grand challenge for materials simulation", CNRS/Rhodia Recherches et Technologies, Lyon, Frankreich, 28. Jan. 2009

F. Müller-Plathe, "Kontakte zwischen Polymeren und Festkörpern – ein altes Haftungsproblem neu aufgerollt", Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz, 23. Apr. 2010

B Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF):

Entwicklung gekoppelter physikalischer Modelle Rheologie/Leitfähigkeit

In diesem Teilprojekt wurden

- ein problemangepasster Superpositionsansatz zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von CNT/Polycarbonatschmelzen entwickelt und verifiziert;
- eine neue anisotrope Perkolationstheorie zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit gescherter Nanokomposite erarbeitet;
- ein Superpositionsansatz zur Beschreibung der scherabhängigen elektrischen Leitfähigkeit (in Zusammenarbeit mit dem DKI) vorgeschlagen.

1. Superpositionsansatz zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften

Es ist bekannt, dass die CNTs auf Grund ihrer spezifischen intrinsischen Flexibilität hinsichtlich ihrer Konformationsmöglichkeiten den semi-flexiblen Polymerketten ähneln. Allerdings hat die vom IPF durchgeführte Literaturrecherche ergeben, dass bis jetzt keine konstituitive rheologischen Gleichungen erarbeitet wurden, welche die nicht-Gleichgewichtseigenschaften der semi-flexiblen Ketten in der Scherströmung (d.h., den komplexen Modul oder die transiente Viskosität) beschreiben. Darum wurde entschieden, dass die vereinfachte Modellvorstellung von starren Stäbchen vorläufig zu benutzen ist. Die Ansätze, die für eine Beschreibung der mit Glasfäden gefüllten Polymerschmelzen entwickelt wurden, scheinen dazu am geeignetsten.

Zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von CNT-Polymer-Nanocompositen wurde ein Superpositionsansatz ausgewählt, bei dem die gesamte mechanische Spannung, σ , als eine Überlagerung von Spannungen, hervorgerufen jeweils durch die polymere Matrix, σ_p , und durch das CNT-Netzwerk, σ_f^{Net} , betrachtet werden kann:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{\sigma}_p + \boldsymbol{\sigma}_f^{Net} \,. \tag{1}$$

Die Matrix-Spannung wird mit dem Doi-Edwards-Modell für lineare Polymerketten beschrieben. Da die SAXS-Messungen eine vernachlässigbare Orientierung von CNTs in der Spritzgussplatte gezeigt haben (siehe Abbildung B 1), wird bei der Berechnung des hydrodynamischen Verstärkungsfaktors, *X*, von einer isotropen Orientierung ausgegangen:



$$X = 1 + 2\phi \left(1 + \frac{A}{15}\right)$$
 mit $A = \frac{r^2}{2\ln r}$. (2)

Abb. B 1: SAXS 2D-Bilder der Nanocomposite in unterschiedlichen Richtungen: normal (N) = senkrecht zu der Plattenoberfläche (a), longitudinal (L) = parallel zu der Spritzgussrichtung (b), transversal (T) = senkrecht zu der Spritzgussrichtung (c).

Hier sind ϕ die Volumenfraktion der CNTs und $r \gg 1$ das Aspektverhältnis der Stäbchen. Der zweite Beitrag, σ_f^{net} , entsteht durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Nanotubes und kann mit Hilfe eines modifizierten Maxwell-Modells¹ beschrieben werden, wobei die Scherkomponente des Spannungstensors mit der folgenden Gleichung wiedergegeben wird:

$$\frac{d}{dt}\sigma_f^{Net} + \tau^{-1}(\xi_b)\sigma_f^{Net} = G_f \dot{\gamma}_0.$$
(3)

 $\dot{\gamma}_0$ ist die Scherrate und G_f ist hier der effektive elastische Modul vom Füllstoff-Netzwerk. Der Term τ ist die prozessabhängige Relaxationszeit vom Füllstoff-Netzwerk, die von dem Strukturparameter ξ_b abhängig ist. Die Zeitänderung von ξ_b kann mit Hilfe der folgenden kinetischen Gleichung geschrieben werden:

$$\frac{d}{dt}\xi_{b} = a\dot{\gamma}^{2}(1-\xi_{b}) - \lambda_{0}^{-1}\xi_{b}, \qquad (4)$$

wo *a* der Zerstörungsparameter und λ_0 die Erholungszeit ist. Die Gleichung (3) liefert im Fall oszillatorischer Scherbeanspruchung mit $\lambda_0 >> 2\pi/\omega$ eine einfache Lösung:

$$G'_{f} = G_{f} \frac{\left(\omega\tau(\xi_{b})\right)^{2}}{1 + \left(\omega\tau(\xi_{b})\right)^{2}} \text{ und } G''_{f} = G_{f} \frac{\omega\tau(\xi_{b})}{1 + \left(\omega\tau(\xi_{b})\right)^{2}},$$
(5)

Um den Superpositionsansatz zu verifizieren, wurden am IPF nichtlineare rheologische spritzgegossenen CNT-Polycarbonat-Nanocompositen Experimente an (Bayer AG) durchgeführt. Abbildung G 2, linkes Bild, zeigt die gemessenen Speicher- und Verlustmoduln in Abhängigkeit von der Scheramplitude γ , und ihre Anpassung mit Hilfe des Superpositionsansatzes. Die Anpassungsparameter sind der hydrodynamische Verstärkungsfaktor X = 1.5 und der effektive elastische Modul vom CNT-Netzwerk $G_f = 57.1 \, kPa$, während die Speicher- und Verlustmoduln der Polycarbonatmatrix als konstant angenommen werden: $G'_m = 0.2 \ kPa$ und $G''_m = 3.5 \ kPa$. Die letzten Werte wurden in einem separaten Experiment gemessen (nicht gezeigt). Das modifizierte Maxwell-Modell sagt ein Maximum für die Abhängigkeit des Verlustmoduls von der Scheramplitude voraus, obwohl dieses Maximum experimentell nicht beobachtet wird. Vermutlich entsteht diese Diskrepanz zwischen dem Experiment und der Theorie wegen der Benutzung von nur einer Relaxationsmode für die dynamische Beschreibung des Füllstoffnetzwerkes.



 Abb. B 2: Polycarbonat gefüllt mit 5 wt% CNTs; linkes Bild: Abhängigkeiten der Speicher- und Verlustmoduln von der Scheramplitude, ω = 1 rad/s; rechtes Bild: Abhängigkeiten der komplexen Viskosität und der stationären Scherviskosität von der (effektiven) Scherrate; Symbole – Experiment, Linien - Anpassung mit Hilfe des Superpositionsansatzes.

Eine wesentlich bessere Übereinstimmung wird für die Abhängigkeit der komplexen Viskosität von der effektiven Scherrate, $\dot{\gamma}_{eff} = (2/\pi)\gamma\omega$, wobei ω die Kreisfrequenz der oszillatorischen Scherbeanspruchung ist, gefunden (siehe Abbildung B 2, rechtes Bild). Auch wird eine Anpassung der stationären Viskosität, η_{st} , mit Hilfe der folgenden Gleichung

$$\eta_{st} = X\eta_0 + \frac{G_f \tau_f}{\alpha + \frac{(1 + a\lambda_0 \dot{\gamma}_0^2)^d - 1}{d}},$$
(6)

die zusätzliche vier Modellparameter $\{a\lambda_0, \tau_f, \alpha, d\}$ liefert, dargestellt. Hier ist $\eta_0 = 8000 Pa \cdot s$ die Nullscherviskosität der Polycarbonatmatrix. Im Bereich $0.1 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$ sind die komplexen und stationären Viskositäten nah beieinander, was mit den Modellvorhersagen übereinstimmt.

2. Anisotrope Perkolationstheorie zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit

Die SAXS-Messungen haben gezeigt, dass die CNTs in spritzgegossenen CNT-Polycarbonat-Nanokompositen insgesamt leicht orientiert sind (siehe Abbildung G 1). Es ist aber wegen der extrem hohen Scherraten zu erwarten, dass die lokale Orientierung an den Wänden sehr stark ist, was wiederum zu einer anisotropen elektrischen Leitfähigkeit in diesen Bereichen führen soll. Darum wurde ein großer Teil der Aktivitäten am IPF der Entwicklung einer anisotropen Perkolationstheorie gewidmet. Dabei wurde ein analytischer Ansatz unter Verwendung eines Bethe-Gitters (siehe Abbildung B 3, linkes Bild) mit großer Koordinationszahl (niedrige Perkolationsschwelle) erarbeitet. Die Polymermatrix wird in der Theorie als ein Isolator betrachtet. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Bethe-Gitter-Theorie mit der exakten Lösung für das Widerstandsnetzwerk auf quadratischen (2D) und kubischen (3D) Gittern übereinstimmt (siehe Abbildung B 3, rechtes Bild).



Abb. B 3: linkes Bild: Anisotropes Bethe-Gitter mit der Koordinationszahl z = 3 und zwei Verbindungsarten, gekennzeichnet durch durchgezogene und gestrichelte Linien; rechtes Bild: Vergleich zwischen der exakten Lösung für das anisotrope Widerstandsnetzwerk auf 2D und 3D Gittern (gestrichelte Linien) und der Bethe-Gitter-Theorie (durchgezogene Linien). Die konkaven Kurven entsprechen der Scherrichtung und die konvexen Kurven der dazu senkrechten Richtung. Parameter a beschreibt die lokale Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit.

3. Superpositionsansatz zur Beschreibung der scherabhängigen el. Leitfähigkeit

Des Weiteren wurde ein Superpositionsansatz zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit bei Scherbeanspruchung erarbeitet. Dieser Ansatz wurde in Zusammenarbeit mit dem DKI anhand der experimentellen Daten bei unterschiedlichen Temperaturen und CNT-Konzentrationen verifiziert und weiterentwickelt. Weil einerseits die Bethe-Gitter-Annäherung in der kritischen Zone ein quadratisches Potenzgesetz vorhersagt und anderseits die stationäre Leitfähigkeit etwa kubisch mit der Scherrate abnimmt, ist es sinnvoll, die folgende Verknüpfung zu benutzen:

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^2 \qquad \text{und} \qquad \Delta p(t) \equiv p - p_c = \Delta p_{\max} (1 - \xi_b(t)) \tag{7}$$

wobei die Zeitänderung des Strukturparameters mittels der folgenden Gleichung

$$\frac{d}{dt}\xi_{b} = a\eta(T,\dot{\gamma}_{0})\dot{\gamma}_{0}^{3/2}(1-\xi_{b}) - \lambda_{0}^{-1}\xi_{b}$$
(8)

beschrieben wird. Hier ist $\sigma_0(T)$ die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der CNT-CNT Verbindung, p_c die Perkolationsschwelle, η die temperatur- und scherabhängige Matrixviskosität gegeben durch das Carreau-WLF Gesetz. Im stationärem Fall ergibt es sich dann die einfache Lösung :

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \Delta p_{\max}^2}{\left(1 + a\lambda_0 \eta(T, \dot{\gamma}_0) \dot{\gamma}_0^{3/2}\right)^2},\tag{9}$$

Abbildung B 4 zeigt die gemessenen stationären Werte der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Scherrate und ihre Anpassung mit Hilfe des Superpositionsansatzes. Dieser Ansatz zur Beschreibung der scherabhängigen elektrischen Leitfähigkeit wird in Zusammenarbeit mit Bayer Technology Services GmbH in eine FE Anwendersoftware implementiert.



Abb. B 4: Anpassung des Superpositionsansatzes (Linien) mit stationären Werten der elektrischen Leitfähigkeit (Symbole) bei zwei CNT-Konzentrationen und drei Messtemperaturen.

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

T. Skipa, D. Lellinger, M. Saphiannikova, I. Alig. Shear-stimulated formation of carbon nanotube networks in a polymer melts. Phys. Stat. Sol. B 2009; 246: 2453–2456.

T. Skipa, D. Lellinger, W. Böhm, M. Saphiannikova, I. Alig. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up and destruction of agglomerates. Polymer 2010; 51: 201-210.

S. Richter, M. Saphiannikova, D. *Jehnichen*, M. Bierdel, G. Heinrich. Linear and nonlinear viscoelastic effects in multi-walled carbon nanotube-polycarbonate melts. eXPRESS Polymer Letters 2009, 3: 753-768.

F. Semeriyanov, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Anisotropic generalization of Stinchcombe's solution for conductivity of random resistor network on a Bethe lattice. J. Phys. A: Math. Theor. 2009, 42: 465001 (17pp).

Beiträge in Tagungsbänden

S. Richter, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Flocculation kinetics in the light of jamming physics: New insights into the Payne-effect in filled rubbers. In "Constitutive Models for Rubber VI", 205-210, 2010, Taylor & Francis Group, London, eds. Heinrich et al. ISBN 978-0-415-56327-7

Vorträge

M. Saphiannikova. Non-linear shear response of polymer melts filled with nanoclay particles or carbon nanotubes. LG2M Seminar, Universite de Bretagne-Sud, Frankreich, 2 October 2007.

M. Saphiannikova, F.R: Costa, S. Richter, F. Semeryianov, G. Heinrich. Effects of agglomeration and orientational order on the viscoelastic properties of polymer nanocomposites. 6-th Int. Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems", St. Petersburg, Russia, 2 June 2008

F. Semeryianov, M. Saphiannikova, G. Heinrich. The effect of shear flow on conductivity of polymer-carbon nanotube composites: an anisotropic percolation theory. 72. Jahrestagung der DPG, Berlin, Germany, 25 January 2008.

M. Saphiannikova, S. Richter, F. Semeryianov, G. Heinrich. Modelling the rheological and electrical properties of CNT/Polymer Composites. Invited talk at Polymerwerkstoffe 2008, Halle, 25 September 2008.

M. Saphiannikova, S. Richter, G. Heinrich. Modelling Shear Response of CNT/Polymer Composites: Effect of Agglomeration and Orientational Order. Invited talk at 3rd Int. Conference on polymer behavior (ICPB 3), Marrakech, Morocco, 6 November 2008.

M. Saphiannikova. Lineare und nichtlineare Viskoelastizität von Polymer-Nanocompositen: Experiment und Modellierung. Kolloquium an der Professur für Magnetofluiddynamik, Dresden, 29 April 2009.

F. Semeryianov, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Theory of anisotropic electric conductivity of random resistor network on a Bethe lattice. DPG Spring Meeting, Dresden, Germany, 24 March 2009.

S. Richter, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Modelling agglomeration effects in CNT/polymer composites. DPG Spring Meeting, Dresden, Germany, 26 March 2009.

S. Richter, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Flocculation kinetics in the light of jamming physics: New insights into the Payne-effect in filled rubbers. ECCMR 2009, 6th European Conference on Constitutive Models for Rubber, Dresden, Germany, 7 September 2009.

S. Richter, M. Saphiannikova, D. Jehnichen, M. Bierdel, G. Heinrich. Experimental and theoretical studies of agglomeration effects in multi-walled carbon nanotube-polycarbonate melts. BSR Midwinter Meeting 2009, Edinburgh, England, 14 December 2009

Poster

F. Semeriyanov, M. Saphiannikova, G. Heinrich. Shear induced orientation of carbon nanotubes resulted in anisotropy of polymer composite conductivity. 14th Rolduc Polymer Meeting, Kerkrade, the Netherlands, 18-21 May 2008.

M. Saphiannikova, S. Richter, G. Heinrich. Modelling shear response of CNT/polymer composites. IInd ICFMD-2008, Kuala Lumpur, Malaysia, 16-19 June 2008.

M. Saphiannikova, S. Richter, G. Heinrich. Shear response of CNT/polycarbonate composites. 2009 German-American Frontiers of Engineering Symposium, Potsdam, 22-25 April 2009

C Deutsches Kunststoff-Institut (DKI):

Experimentelle Verifizierungen zur Kopplung Rheologie/Leitfähigkeit

Messverfahren

Das Hauptziel des Teilprojektes des Deutschen Kunststoff-Institutes (DKI) war es, das Verhalten der Leitfähigkeit von CNT gefüllten Polymerschmelzen unter definierten Scherbedingungen experimentell zu erfassen. Hierzu wurde ein Laborrheometer (ARES, TA Instruments) benutzt [5-9].

Bei einer typischen Messung wird die Polymerschmelze zwischen zwei Platten gebracht. Durch Drehung einer der Platten wird eine definierte Scherung der Schmelze bewirkt. Rheometerplatten sind üblicherweise nicht elektrisch gegenüber Masse isoliert, wie es für Leitfähigkeitsmessungen erforderlich ist. Im Rahmen des Projektes wurden deshalb neue Platten gebaut, die elektrisch gegenüber Gehäusemasse isoliert sind und den hohen Temperaturen (bis über 350°C) standhalten.

Eine weitere Modifikation war erforderlich, da die Schergeschwindigkeit zwischen den Platten nicht einheitlich ist: im Zentrum der Platte ist sie null und nimmt nach außen hin stetig zu. So ist eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei einer definierten Scherrate also nicht möglich.

Zur Lösung dieses Problems wurden die Platten nicht vollflächig als Elektrode ausgeführt. Stattdessen dient nur der äußere Ring (Innendurchmesser 19 mm, Außendurchmesser 25 mm) als Elektrode, das Innenteil ist aus isolierender Keramik ausgeführt. Hierdurch sind die Unterschiede in der Schergeschwindigkeit im Bereich der Ringelektrode viel geringer, als das bei vollflächig ausgeführter Elektrode der Fall wäre. Ares (Rheometrics Scientific)



Solartron SI 1260, 0.01 - 1MHz *Abb. C 1: Experimenteller Aufbau für kombinierte rheologische und dielektrische Messungen.*

Zur Messung der Leitfähigkeit werden die Platten entweder an eine dielektrischer Analysator angeschlossen (Solartron SI 1260 oder Novocontrol Alpha-Analyzer, um einen breiten Frequenzbereich erfassen zu können (Abb. C1). Alternativ wird an die Ringelektroden eine definierte Spannung angelegt.

Der durch die Schmelze fließende Strom wird mit einem Elektrometer (Keithley 6514) gemessen (Abb. C2). Ein Steuerrechner erfasst die analog ausgegebenen Positions- und Drehmomentsignale des Rheometers und das analog ausgegebene Signal des Elektrometers. Auf diese Weise ist eine höhere Zeitauflösung der Datenerfassung möglich. Über einen Analogausgang kann zudem das Rheometer ferngesteuert werden, so dass die Drehbewegung des Motors perfekt mit der analogen Datenerfassung synchronisiert ist.



Abb. C 2: Modifizierter experimenteller Aufbau für zeitaufgelöste gleichzeitige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der rheologischen Kenngrößen.

Materialien

Für die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse wurde Polycarbonat (PC) vom Typ Makrolon 2600 (Bayer) als Matrixmaterial verwendet. In dieses Matrixmaterial wurden Multi-walled Carbon Nanotubes (MWNT) vom Typ Baytubes HP (Bayer Material Sciences) in verschiedenen Anteilen eingearbeitet und anschließend aus dem Komposit Platten (Dicke: 2 mm) gespritzt. Die Einarbeitung der CNT und das Spritzgießen erfolgte bei Bayer Technology Services. Aus diesen Platten wurden dann Scheiben mit einem Durchmesser von 25 mm entsprechend dem Durchmesser der Rheometerplatten ausgestanzt.

Ergebnisse

In den spritzgegossenen Platten sind die CNT sehr gut verteilt, wie sich durch elektronenmikroskopische Aufnahmen und Röntgenstrukturuntersuchungen nachweisen ließ [5, 9, 10]. Trotz der guten Dispergierung haben solche Platten der CNT aber nur eine sehr geringe Leitfähigkeit, die unwesentlich höher als die Leitfähigkeit der Polymermatrix liegt.

Wird das Material im Rheometer über die Schmelzetemperatur erhitzt und für einige Zeit bei konstanter Temperatur getempert (ohne Scherung), so beobachtet man einen allmählichen Anstieg der Leitfähigkeit über mehrere Stunden (Abb. C3, untere Kurve). Begleitende elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass es dabei zu einer Reagglomeration der CNT kommt. Diese bilden CNT-Netzwerkstrukturen aus, so dass das Komposit dann eine höhere Leitfähigkeit als mit gut dispergierten CNT besitzt [5].

Die Reagglomeration kann dadurch beschleunigt werden, dass die Probe bei höheren Temperaturen getempert wird (hier nicht gezeigt), oder einer geringen Scherung ausgesetzt wird (Abb. C3, obere Kurve).



Abb. C 3: Entwicklung der Leitfähigkeit über der Zeit ohne Scherung (untere Kurve) und unter einstündiger Einwirkung einer kleinen Scherrate von 0.02 rad/s (obere Kurve). Material: PC+1 M-% CNT, T=230°C.

Bei der Einwirkung von höheren Schergeschwindigkeiten kommt es hingegen zu einer Zerstörung des CNT-Netzwerkes bzw. der Redispergierung der CNT und damit einhergehend zu einem Abfall der Leitfähigkeit. Abb. C 4 zeigt die Entwicklung der Leitfähigkeit unter Einwirkung von unterschiedlichen Scherraten. Die Messung wurde hierbei mit voragglomerierten Proben gestartet, d.h. die Proben wurden vor der Messung getempert. Deshalb ist die Leitfähigkeit zu Beginn der Scherung hoch. Unter Einwirkung der Scherkräfte wird das CNT-Netzwerk zerstört, und es kommt zu einem Abfall der Leitfähigkeit [9]. Dieser ist umso stärker, je höher die Scherrate ist. Setzt nach 600 s die Scherung aus, können die CNT wieder reagglomerieren, und die Leitfähigkeit steigt wieder an (hier nicht gezeigt).



Abb. C 4: Vergleich des Einflusses verschiedener Scherraten auf die Entwicklung der Leitfähigkeit. Material: PC+1 M-% CNT, T=230°C.

Es hat sich letztlich erwiesen, dass sowohl die Kinetik der Reagglomeration (Aufbau des CNT-Netzwerkes) als auch die Kinetik der Redispergierung (Zerstörung des CNT-Netzwerkes) mit zunehmender Scherrate beschleunigt wird, allerdings in unterschiedlichem Maße. Dadurch überwiegt für hohe Scherraten die Dispergierung – die Leitfähigkeit sinkt.



Abb. C 5: Entwicklung der Leitfähigkeit unter Einfluss von Scherung für zwei Proben mit unterschiedlichen Ausgangszuständen der CNT-Verteilung: (i) im reagglomerierten Zustand (obere Kurve) und (ii) im gut dispergierten Zustand (untere Kurve). Material PC+1 M-% CNT, T=230°C.

Bei konstanter Scherrate bildet sich nach einiger Zeit ein stationäres Gleichgewicht aus, in dem sich Reagglomeration und Dispergierung die Waage halten und somit die Leitfähigkeit konstant bleibt.

Abb. C 5 zeigt die Entwicklung der Leitfähigkeit unter konstanter Scherung. Die Messung wurde zum einen mit einer gut dispergierten Probe (spritzgegossene Platte), zum anderen mit einer vorgetemperten Probe gestartet. Wie schon vorher erwähnt, ist zu Beginn der Messung die Leitfähigkeit der ungetemperten Schmelze sehr gering, da die Nanotubes hier gut dispergiert sind (untere Kurve). Die vorgetemperte Probe hingegen startet mit einer hohen Leitfähigkeit. Im weiteren Verlauf kann man die zwei Aspekte der Auswirkung von Scherung auf die Leitfähigkeit sehr schön beobachten: bei der ungetemperten Probe kommt es zu einem Anstieg der Leitfähigkeit durch Reagglomeration, die durch die Scherung noch beschleunigt ist. Bei der getemperten Probe kommt es zu einer Zerstörung des CNT-Netzwerkes und damit Redispergierung der CNT. Hier sinkt die Leitfähigkeit. Nach einiger Zeit treffen sich beide Kurven bei dem gleichen Niveau der Leitfähigkeit. Ab hier liegt das erwähnte stationäre Gleichgewicht vor, in dem sich Zerstörung und Wiederaufbau des CNT-Netzwerkes die Waage halten [9].

Zur theoretischen Beschreibung dieser Phänomene ist die Perkolationstheorie zunächst nicht geeignet, denn sie beschreibt die Ausbildung von durchgehenden Pfaden nur für nicht wechselwirkende Füllstoffpartikel in Abhängigkeit von deren Konzentration. Zeitabhängigkeiten sind somit nicht enthalten, und die Reagglomerations- und Redispergierungsvorgänge werden nicht berücksichtigt.

Zur Beschreibung dieser Vorgänge wurde im ersten Schritt deshalb eine kinetische Gleichung benutzt, die den Aufbau bzw. die Zerstörung von Agglomeraten berücksichtigt [9]:

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1(p_A - p_{A\infty}) - k_2 p_A,$$

wobei p_A die Agglomeratkonzentration, t die Zeit und $p_{A\infty}$ die maximal erreichbare Agglomeratkonzentration ist. Die Symbole k_1 und k_2 sind die kinetischen Konstanten für Wiederaufbau und Zerstörung der Agglomerate, deren Werte aber von Temperatur, Scherrate und anderen Randbedingungen abhängen.

Die Lösung dieser kinetischen Gleichung unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen [9] liefert die Konzentration der Agglomerate zu jedem beliebigen Zeitpunkt. In einem zweiten Schritt muss nun die Konzentration der Agglomerate mit der Leitfähigkeit verknüpft werden. Hierfür wird die Perkolationstheorie [11] benutzt, wobei angenommen wird, dass Raumelemente, in denen die CNT gut dispergiert sind, eine geringe Leitfähigkeit besitzen, wohingegen Raumelemente innerhalb eines Agglomerates eine gute Leitfähigkeit aufweisen. In die Perkolationstheorie geht also nicht die Konzentration der CNT ein (diese ist ja zeitlich konstant), sondern die Konzentration der Agglomerate. Für die meisten Berechnungen wurde das Generalized-Effektive-Medium-Modell (GEM) [12] benutzt:

$$(1-p_{\rm A}(t))\frac{\sigma_{\rm M}^{1/s}-\sigma_{\rm DC}^{1/s}}{\sigma_{\rm M}^{1/s}+Z\sigma_{\rm DC}^{1/s}}+p_{\rm A}(t)\frac{\sigma_{\rm A}^{1/x}-\sigma_{\rm DC}^{1/x}}{\sigma_{\rm A}^{1/x}+Z\sigma_{\rm DC}^{1/x}}=0; \ Z=(1-p_{\rm C})/p_{\rm C},$$

wobei σ_M , σ_A und σ_{DC} die Leitfähigkeiten der Matrix, der Agglomerate und des Komposites sind. Die kritischen Exponenten *s* und *x* beschreiben die Form der Kurve für kleine bzw. große Agglomeratkonzentrationen, und p_C ist die Perkolationskonzentration der Agglomerate. Andere Leitfähigkeitsmodelle wurden ebenfalls getestet, z.B. das klassische Perkolationsmodell für Konzentrationen unter und oberhalb der Perkolationskonzentration [11], das Fournier-Modell [13] sowie ein Modell für ein Bethe-Gitter [14].



Abb. C 6: Gemessene DC-Leitfähigkeit (blaue Kreise) und Kurvenanpassung (gestrichelte Linie) während der Scherung mit 1 rad/s und einer nachfolgenden Erholungsphase.

Mit der Kombination dieser Gleichungen ist es möglich [9], die zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit unter Scherbedingungen (Abb. C6, linker Teil) und in der ruhenden Schmelze

(Abb. C6, rechter Teil) mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Die kinetischen Gleichungen in Kombination mit einem Leitfähigkeitsmodell bilden die Basis für die FEM-Simulationen der Leitfähigkeit bei Bayer Technology Services, so dass die Leitfähigkeit in jedem Volumenelement während des Spritzgießvorganges und im Spritzgießbauteil errechnet werden kann.

Literatur

- 1. Alig I, Pötschke P, Pegel S, Dudkin SM, and Lellinger D. GAK Gummi Fasern Kunststoffe 2007;60(5):280-283.
- 2. Alig I, Lellinger D, Dudkin SM, and Pötschke P. Polymer 2007;48(4):1020-1029.
- Alig I, Skipa T, Engel M, Lellinger D, Pegel S, and Pötschke P. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 2007;244(11):4223-4226.
- 4. Pötschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin S, and Lellinger D. Polymer 2004;45(26):8863-8870.
- 5. Alig I, Skipa T, Lellinger D, Bierdel M, and Meyer H. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics 2008;245(10):2264-2267.
- 6. Alig I, Skipa T, Lellinger D, and Pötschke P. Polymer 2008;49(16):3524-3532.
- 7. Lellinger D, Skipa T, Böhm W, and Alig I. physica status solidi (b) 2009;246(11-12):2667-2670.
- 8. Skipa T, Lellinger D, Saphiannikova M, and Alig I. physica status solidi (b) 2009;246(11-12):2453-2456.
- 9. Skipa T, Lellinger D, Böhm W, Saphiannikova M, and Alig I. Polymer 2010;51(1):201-210.
- 10. Richter S, Saphiannikova M, Jehnichen D, Bierdel M, and Heinrich G. Express Polymer Letters 2009;3(12):753-768.
- 11. Sahimi M. Applications of percolation theory. London {[u.a.]: Taylor & Francis, 1994.
- 12. McLachlan DS. Journal of Electroceramics 2000;5(2):93-110.
- 13. Fournier J, Boiteux G, Seytre G, and Marichy G. Synthetic Metals 1997;84(1-3):839-840.
- 14. Semeriyanov F, Saphiannikova M, and Heinrich G. Journal of Physics a-Mathematical and Theoretical 2009;42(46):-.
D Bayer Technology Services (BTS):

CFD-Tool zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit im Spritzguss

In diesem Teilprojekt wurde

- die spektroskopische und mikroskopische Analyse der Produktmorphologie durchgeführt,
- die elektrische Leitfähigkeit mit GeoDict berechnet,
- der Spritzgussvorgang mit CFD analysiert,
- die Clusterverteilung im Spritzgussbauteil mit CFD berechnet und
- an die CFD Simulation ein Leitfähigkeitsmodell gekoppelt.

Spektroskopische und mikroskopische Analyse der Produktmorphologie

Es wurden CSLM und TEM-Aufnahmen zur Beurteilung der CNT-Verteilung in PA, PBT, PC, PE, PP, Reaktionsharzen und SAN angefertigt. Neben den eigenen Proben wurden hierbei auch Proben der Projektpartner BMS, Coperion, DKI und Siemens verwendet.

CNT-Agglomerate von Bayer MaterialScience weisen nach der Herstellung einen Durchmesser von 0,5 bis 1,0 mm auf. Diese Agglomerate müssen in einem ersten Schritt in der Compoundierung möglichst vollständig aufgebrochen werden. Erst in einem zweiten Schritt erfolgt die Verteilung der vereinzelten CNTs im Compound selbst. Die Qualität dieser ersten Grobdispergierung kann mit CLSM-Aufnahmen über die Bestimmung des Dispergiergrades beurteilt werden. Abbildung D1a zeigt die Verteilung nicht dispergierter CNT-Agglomerate in einem Polycarbonat (PC, linkes Bild) und in einem Polypropylen (PP, rechtes Bild) nach dem Compoundierschritt bei vergleichbaren Compoundierbedingungen.

Man erkennt auch ohne weitere Auswertung, dass die CNT-Agglomerate in PC deutlich besser dispergiert werden konnten als in PP. Zur Abschätzung des Dispergiergrades wurden um die CNT-Agglomerate Kreise gelegt, deren Volumen bestimmt und mit dem eingesetzten CNT-Volumenanteil verglichen. Im Falle des PCs ergibt sich, dass die CNT-Agglomerate zu 93% dispergiert sind. 5% CNTs im Polymer wirken wie 4,7% CNTs, die vollständig dispergiert worden sind. Im Falle des PP ergibt sich, dass die CNT-Agglomerate lediglich zu 41% dispergiert sind. 5% CNTs in PP wirken wie 2,0% CNTs, die vollständig dispergiert worden sind. In PC ergibt sich daher schon bei wesentlich geringerer CNT-Konzentration eine geforderte elektrische Leitfähigkeit als beim PP.



PC 5% CNT direkt compoundiert

PP 5% CNT direkt Compound ert

Abbildung D 1a: Verteilung nicht dispergierter CNT-Agglomerate in der Polymermatrix in Abhängigkeit vom verwendeten Polymertyp bei gleichem Schneckenbesatz.

Mittels TEM-Aufnahmen kann die Feindispergierung der Nanotubes innerhalb der Polymermatrix beurteilt werden. In Abbildung D1b werden 2 Aufnahmen von PBT-Spritzgussproben gezeigt, die im Rahmen der Spritzgussoptimierungen erhalten wurden. In dem linken Bild liegen die CNTs sehr fein verteilt und mit wenigen Berührpunkten vor. Die Leitfähigkeit ist sehr schlecht. Derartige Verteilungen erhält man mit hoher Formfüllgeschwindigkeit und tiefer Produkttemperatur. Dagegen sind im rechten Bild CNT-Anhäufungen, sogenannte Cluster zu erkennen, die sich gegenseitig berühren. Die Leitfähigkeit ist sehr gut. Hier wurden im Spritzguss niedrige Formfüllgeschwindigkeiten und hohe Produkttemperaturen verwendet. Diese Beobachtung konnte an weiteren Polymertypen verifiziert werden.



Abbildung D1b: TEM-Aufnahmen von PBT-Spritzgussplatten unter Variation der Spritzgussbedingungen. Links: hohe Formfüllgeschwindigkeit und tiefe Produkttemperatur. Rechts: niedrige Formfüllgeschwindigkeit und hohe Produkttemperatur.

Vorhersage der elektrischen / thermischen Leitfähigkeit mit GeoDict

Das Hauptaugenmerk lag in der Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit. Hierzu konnte in GeoDict erstmals testweise auf einen neuartigen Solver CoGraph zurückgegriffen werden. Der Standardlöser in GeoDict berechnet die integrale Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der CNT-Verteilung und der Polymermatrix. Schon bei relativ kleinen Rechengebieten von 352^3 oder 448^3 Voxeln ergeben sich bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit für eine einzelne Rechnung Rechenzeiten von mehreren Tagen. Die Belastbarkeit der Ergebnisse ist zudem gering, da die CNT-Länge mit 200 Voxeln abgebildet wurde und somit ein oder zwei Berührpunkte zwischen den CNTs ausreichen, um zur Perkolation zu führen.

Der neuartige Löser CoGraph untersucht zunächst die Verteilung der CNTs und berechnet sich daraus das CNT-Netzwerk. Anschließend wird ausschließlich die elektrische Leitfähigkeit des CNT-Netzwerkes berechnet und die Polymermatrix komplett vernachlässigt. Mit diesem Ansatz können nur Leitfähigkeiten oberhalb der Perkolationsschwelle bestimmt werden. Vorteilhafter Weise konnten mit CoGraph Rechnungen auf einem Rechengebiet von 2048^3 Voxeln (ungefähr 8,6 Milliarden Voxeln) durchgeführt werden. In jeder Rechnung kamen mehrere zehntausend CNTs zum Einsatz, so dass sich eine hohe statistische Belastbarkeit der erzielten Ergebnisse ergibt. Die Rechenzeiten zur Erzeugung der CNT-Verteilungen steigen auf mehrere Stunden an, jedoch sinkt die Zeit zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit auf maximal einige wenige Stunden.

Abbildung D2 zeigt einen Vergleich der vorhergesagten elektrischen Leitfähigkeit mit Geo¬¬Dict und mit CoGraph für eine isotrope CNT-Verteilung. Die Leitfähigkeit ist über dem CNT-Volumenanteil aufgetragen. Die rote und die grüne Kurve geben theoretische Leitfähigkeitsgrenzen an, die unabhängig von der Art des Füllstoffs und dessen Verteilung in der Polymermatrix weder unter- noch überschritten werden können. Die blaue Kurve zeigt eine analytische Lösung der Leitfähigkeit unter der Annahme eines verdünnten Systems für Nanotubes mit einem L/D-Verhältnis von 40.

Bei einem verdünnten System beeinflussen sich die Nanotubes gegenseitig nicht, insbesondere tritt keine Perkolation auf. Dieser Fall wird von GeoDict richtig wiedergegeben (rosa und pinkfarbene Kurve). Mit zunehmender CNT-Konzentration ist die Annahme verdünnter Systeme immer weniger gegeben und die tatsächliche Leitfähigkeit ist höher wie die analytisch vorhergesagte. Perkolation setzt mit beiden Modellen bei etwa 6% ein. Allerdings ergibt sich mit CoGraph (gestrichelte blaue Kurve) ein deutlich glätterer Kurvenverlauf, was auf das größere Rechengebiet zurückzuführen ist.



Abbildung D 2: Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit mit GeoDict und mit CoGraph.

In weiteren Rechenreihen wurden anisotrope CNT-Verteilungen mit einem L/D-Verhältnis von 40 betrachtet und mit CoGraph berechnet. Die Ergebnisse sind quer zur Orientierung in Abbildung D3 und längs zur Orientierung in Abbildung D4 wiedergegeben. Quer zur Orientierungsrichtung zeigt sich mit zunehmender Orientierung eine zunehmende Abnahme der Leitfähigkeit. Überraschender Weise ist längs der Orientierung bei kleiner Orientierung zunächst eine Zunahme der Leitfähigkeit festzustellen. Erst bei einem höheren Orientierungsgrad nimmt die elektrische Leitfähigkeit wieder ab. Diese Ergebnisse ermöglichen eine Erklärung experimenteller Ergebnisse vom DKI. Hier wurde bei kleinsten Scherraten zunächst eine unerklärbare Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet. Durch eine leichte Orientierung der CNTs im Experiment bei gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit in Orientierungsrichtung findet dieses Messergebnis durch die Simulation eine Bestätigung.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit wurde auch die thermische Leitfähigkeit mit GeoDict berechnet. Es zeigte sich, dass bei der thermischen Leitfähigkeit keine Perkolationsschwelle auftritt. Vielmehr lässt sich die thermische Leitfähigkeit über das Längen-Durchmesser-Verhältnis der Nanotubes und über die CNT-Konzentration beeinflussen. Ein hohes L/D-Verhältnis ist hierbei genauso wie eine hohe CNT-Konzentration vorteilhaft. Weiterhin wurde ein Vergleich mit Graphen durchgeführt. Bei gleichem L/D-Verhältnis schneidet Graphen wesentlich schlechter in der thermischen Leitfähigkeit ab. Mischungen aus CNTs und Graphenen liegen zwischen den Ergebnissen von reinen CNTs und von reinen Graphen.



Abbildung D 3: Elektrische Leitfähigkeit anisotroper CNT-Verteilungen quer zur Orientierung für ein L/D7Verhältnis von 40



Abbildung D 4: Elektrische Leitfähigkeit anisotroper CNT-Verteiungen längs zur Orientierung für ein L/D7Verhältnis von 40

Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit im Spritzguss mittels Strömungssimulation (CFD)

Die Modellierung der Strömung beim Formfüllvorgang im Spritzguss mittels CFD unterteilt sich in zwei Schritte. Zum Einstieg und zum Aufbau von Grundverständnis wurde die Strömung im ersten Schritt für einen ebenen Kanal stationär berechnet. Auf dem Strömungsfeld wurde ein Modell, das die Zerstörung und den Wiederaufbau der CNT-Cluster beschreibt, nachgeschaltet. Diese Vorgehensweise zeigte Ergebnisse, die gut verifiziert und auf Plausibilität geprüft werden konnten.

Der Spritzgussvorgang ist jedoch instationär. Es bewegt sich eine Fließfront durch die Spritzgussform. In einem zweiten Schritt wurde deshalb mit einen Zweiphasenmodell die Strömung und das Temperaturfeld beim Füllvorgang simuliert und das Cluster-Modell gleichzeitig mit gelöst. Zur Berechnung der zweiphasigen Strömung wurde das VOF-Modell in Fluent verwendet (Volume of Fluid). Ist der Formfüllvorgang beendet wird ein weiteres Modell von IPF Dresden nachgeschaltet, um auf der Clusterverteilung die Leitfähigkeit zu berechnen.

Abbildung D5 zeigt die Spritzgussform. Es handelt sich um eine rechteckförmige Platte mit den Abmessungen 60mm x 60mm und einer Dicke von 2mm. Der Anguss besteht aus einem Stück Rohr an den sich zwei Fächerangüsse anschließen. Am Übergang zwischen Fächer und Platte ist der Kanalquerschnitt halbiert, um dort die Platte abzubrechen. Aufgrund der Symmetrien in der Spritzgussform kann die dreidimensionale Spritzgussform auf ein zweidimensionales CFD-Modell reduziert werden, wie es im unteren Teil der Abbildung D5 dargestellt ist. Dadurch vermindert sich die Rechenzeit stark.

Als Material wurde Polycarbonat eingesetzt. Die Temperaturabhängigkeit sowie das strukturviskose Verhalten wurden über ein Carreau-WLF-Modell in der Simulation berücksichtigt. Die Wärmeleitfähigkeit sowie die Dichte und Wärmekapazität sind konstant. Die Luft, die sich in der Form befindet, wird als kompressibles Gas behandelt. Die Erwärmung durch viskose Reibung in der Polymerschmelze sowie der Wärmeübergang zur Form werden berücksichtigt. Zudem wird die Wärmeleitung im Festkörper berechnet. Für die Dissipation im Polymer wurde ein eigener Term programmiert und in die Software eingebunden, da es zu unrealistischen Ergebnissen mit dem in der Software vorhandenen Term für die viskose Erwärmung kam.



Abbildung D 5: Geometrie des Formwerkzeuges für ein Paar rechteckförmiger Platten, unten: vereinfachtes zweidimensionales CFD-Modell zur Berechnung des Füllvorgangs.

Die Temperaturerhöhung durch Reibung wird in Abbildung D6 deutlich. Obwohl am Rand durch die Form gekühlt wird entstehen dort sehr hohe Temperaturen aufgrund viskoser Reibung. In Abbildung D6 unten ist links die Temperaturverteilung über die Kanalhöhe aufgetragen. Die Position entspricht der des weißen Striches im oberen Konturplot. Es bildet sich eine Temperaturgrenzschicht am Rand des Kanals zur Werkzeugseite. Schmelze die an der Wand haftet friert ein, da die Temperatur unter die Erstarrungstemperatur der Schmelze kommt. In unserem Fall wird dies im Materialgesetz für die Viskosität berücksichtigt, die in diesem Temperaturbereich sehr stark ansteigt. Auf der rechten Seite unten ist die Geschwindigkeitsverteilung im Kanal in Kanalrichtung an der gleichen Position geplottet. Dort sind am Rand die erstarten Zonen zu erkennen, in denen die Strömungsgeschwindigkeit annähernd null ist. Durch die hohen Gradienten nach der erstarrten Wandschicht und durch die Isolierung durch die erstarrte Schmelze an der Wand entstehen dort lokal hohe Temperaturen.

Die Modellierung der Clusterverteilung in der Strömung geschieht über eine differentielle Transportgleichung (1) mit zusätzlichen Termen für die Clusterzerstörung und den Wiederaufbau. Die Parameter a und c in Gleichung (1) werden über Experimente am DKI Darmstadt bestimmt. Die Größe P ist der Anteil an nicht zerstörten Clustern. U und V sind die Geschwindigkeitskomponenten und t ist die Zeit.



Abbildung D 6: Temperaturentwicklung während des Formfüllvorgangs.

$$\rho\left(\frac{\partial P}{\partial t} + u\frac{\partial P}{\partial x} + v\frac{\partial P}{\partial y}\right) = \underbrace{a\dot{\gamma}(1-P)}_{\text{Destroy}} - \underbrace{cP}_{\text{Recovery}} \quad (1)$$

In Abbildung D7 ist die Verteilung der nicht Zerstörten Cluster am Ende des Formfüllvorgangs zu erkennen. Rot bedeutet, dass in diesem Bereich die CNT-Cluster durch Scherung in der Strömung zerstört worden sind. Blau steht für nicht zerstörte Cluster. Die Skala von 0 bis 1 entspricht den Anteilen an zerstörten Clustern von 0 bis 100%. Die Parameter a=0,01 und b=0,001 wurden zunächst abgeschätzt.



Abbildung D 7: Clusterverteilung im Polymer nachdem die Form gefüllt wurde.

Im Bereich hinter der erstarrten Wandschicht ist die Scherung sehr hoch, so dass dort die Cluster zerstört werden. In der Mitte des Kanals ist die Scherung theoretisch gleich null, so dass dort die Cluster intakt bleiben. Der Heilprozess ist nach den ersten Abschätzungen sehr zeitintensiv, so dass die Zeitskalen beim Spritzguss zu gering sind um Wiederaufbau-Effekte zu sehen. Des Weiteren sind die Konstanten a und c von der Temperatur und dem Material abhängig. Dies soll in den nächsten Schritten berücksichtigt werden. Die Experimente dazu werden am DKI durchgeführt.

Aufgrund der Clusterverteilung kann nun durch ein weiteres Modell die Leitfähigkeit berechnet werden. Zunächst wurde das Leitfähigkeitsmodell von Semeryianov von IPF Dresden verwendet, um erste Leitfähigkeitsberechnungen durchzuführen. In Abbildung D8 sind die Clusterverteilung und die Leitfähigkeit über die Kanalhöhe in der Mitte der Platte für verschiedene Spritzgussbedingungen dargestellt. Je nach Spritzgussbedingungen stellen sich verschiedene Cluster-Konzentrationen und somit unterschiedliche lokale Leitfähigkeiten ein. Die Temperatur des Werkzeuges sowie die Einspritzgeschwindigkeit beeinflussen die Cluster-Konzentration und somit die Leitfähigkeit. Die Ergebnisse beruhen jedoch auf abgeschätzten Werten für a und c. Die Leitfähigkeit verteilt sich in diesem Fall lediglich über zwei Zehnerpotenzen. Dies liegt gewählten an den Eingangsparametern für das Leitfähigkeits¬modell, die noch angepasst werden müssen.



Abbildung D 8: Clusterverteilung (links) und Leitfähigkeit (rechts) in der Mitte der Platte über die Höhe.

Die Modellierung der Clusterverteilung in der Strömung geschieht wie oben schon beschrieben über eine differentielle Transportgleichung (1) mit zusätzlichen Termen für die Clusterzerstörung und den Wiederaufbau. Die Parameter a und c in Gleichung (1) müssen durch Experimente bestimmt werden. Die Parameter a und c wurden dann in Messungen an einem Rheometer für verschiedene Temperaturen und Scherraten am DKI bestimmt. Die Maximal erreichbaren Scherraten im verwendeten Rheometer liegen bei ca. 1 rad/s. Im Spritzguss liegt man jedoch bei ca. 1000 rad/s. Deshalb mussten die Parameter extrem extrapoliert werden (Abbildung D 9). Dadurch ist die Genauigkeit der Parameter für den betrachteten Scherratenbereich sehr schlecht. Zudem ist das physikalische Verhalten des Systems in den unterschiedlichen Scherbereichen verschieden, so dass eine Extrapolation sehr ungenau sein wird.

Deshalb wurden Parameterstudien durchgeführt um den Einfluss der Parameter auf die Leitfähigkeit herauszustellen. Außerdem wurde die Leitfähigkeit für einen Parametersatz mit verschiedenen Spritzgussbedingungen berechnet. Das verwendete Leitfähigkeitsmodell von Semeryianov wurde modifiziert um eine Skalierung der Leitfähigkeit über einen größeren Bereich zu ermöglichen.



Abbildung D 9: Von DKI gemessene werte für die Parameter a und c mit extrapolierten Verläufen

In Abbildung D10 ist die Leitfähigkeit im Bauteil für verschiedene Werte für den Parameter a dargestellt. Die Einströmgeschwindigkeit beträgt 2,9 m/s, die Massetemperatur 340°C und die Werkzeugtemperatur 120°C. Der Parameter c wurde auf 0,001 gesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass für a von 0,001 bis 0,01 leitfähige Bereiche im Bauteil berechnet werden. Am Rand des Kanals sind insbesondere bei der grünen Kurve Effekte der schnell einfrierenden Grenzschicht zu erkennen.

Die Abbildung D11 zeigt die extrapolierten Parameter des DKI im Vergleich zur roten Kurve aus Abb. D10 mit a = 0,01. Mit den extrapolierten Parametern wird in keinem Bereich eine Leitfähige Zone berechnet. Erste Messungen in verschiedenen Tiefen zeigen jedoch leitfähige Zonen. Die extreme Extrapolation und die unterschiedlichen physikalischen Zusammenhänge in den verschiedenen Scherratenbereichen sind der Grund dafür.



Abbildung 10: Leitfähigkeit über die Bauteilhöhe für verschiedene Parameter von a



Abbildung D 11: Verlauf der Leitfähigkeit für die extrapolierten DKI Parameter

Der Einfluss der Spritzgussbedingungen auf die Leitfähigkeit ist in Abb. D 12 zu sehen. Dort wurden für a = 0,01 und c = 0,001 bei verschiedenen Spritzgussbedingungen die Leitfähigkeit berechnet. Deutlich ist zu sehen, dass das Modell den leitfähigen Bereich in Abhängigkeit von

Temperatur und Vorschub anders verteilt. In der Bauteilmitte ist immer ein leitfähiger Bereich, da dort die Scherung sehr gering ist. Mit einer langsamen Einspritzgeschwindigkeit erzielt man eine bessere Oberflächenleitfähigkeit, die leitenden Bereiche im inneren sind jedoch kleiner. Durch schnelles Einspritzen und höhere Massetemperatur vergrößert man die Leitfähigkeit im inneren des Bauteils.



Abbildung D 12: Leitfähigkeit im Bauteil für verschiedene Spritzgussbedingungen

Um die Parameter a und c genau bestimmen zu können, wurde mit einem Messgerät der Firma FE Fischer Elektronik in verschiedenen Tiefen die Leitfähigkeit gemessen. Dazu wurden Spritzgussplatten hergestellt und abgeschliffen, so dass der Oberflächen- und Durchgangs¬widerstand in den verschiedenen Bereichen und Bauteiltiefen gemessen werden kann. Die Messungen dienen dann zur Parameteranpassung für a und c. Erste Messungen zeigten bei niedriger Einspritzgeschwindigkeit ähnliche Verläufe wie die Simulation. Die Genauigkeit und Auflösung dieser Ergebnisse ist bisher jedoch zu gering, um eine Parameter¬anpassung durchzuführen.

Des Weiteren soll die Viskosität in den Zerstörungs- und Heilungsterm im Clustermodell eingebracht werden. Zurzeit werden die Cluster nur durch Scherung, nicht aber durch Spannung zerstört.

D Siemens AG:

FEM-Tool zur Berechnung der Leitfähigkeit in Reaktionsharzen

In diesem Teilprojekt wurden schwerpunktmäßig folgende Aspekte bearbeitet:

- 1. Einfluss und Beschreibung der CNT-Füllung auf das Spannungsrelaxations- und Kriechverhalten von Reaktionsharzen über das Perkolationsmodell
- 2. Experimentelle Bestimmung des elektromagnetischen Schirmdämpfungsverhalten CNTgefüllter Harze für Gehäuseanwendungen (Bulk- und Beschichtungseffekt)
- 3. Beschreibung des Einflusses kleiner linear elastischer Deformationen auf das Perkolations- und Schirmdämpfungsverhalten von Reaktionsharzen

1. Spannungsrelaxations- und Kriechverhalten von CNT-gefüllten Reaktionsharzen

Die Beschreibung des Einfluss der CNT-Füllung auf das Spannungsrelaxations- und Kriechverhalten der Reaktionsharze erfolgte über ein bei IPF Dresden entwickeltes Kontinuumsmodell, welches die Carbon Nanotubes (CNT) im Harz als starre Stäbchen interpretiert. Es konnte aus dem Vergleich von Experiment und Modellanpassung eine gute Beschreibbarkeit des rheologischen Verhaltens über dieses Modell gefunden werden.

Zur Beschreibung des Spannungszustandes im Festkörper wurde eine Parallelschaltung von Feder und Maxwell-Element angewendet (Abb. E 1).



Abb. E 1: Modell zur Beschreibung des Spannungszustandes im Festkörper über eine Parallelschaltung von Feder und Maxwell-Element

Analytisch wurden die in Abbildung E 1 dargestellten Konstanten über ein modifiziertes Einstein-Modell beschrieben. Dabei bezeichnet Φ den Volumenfüllgrad, welcher über eine Konstante K gewichtet wird.

$$E_2 = E_{20} \left(1 + K_{E_2} \phi \right)$$
$$E_1 = E_{10} \left(1 + K_{E_1} \phi \right)$$
$$\eta = \eta_0 \left(1 + K_{\eta} \phi \right)$$

Die experimentell Bestimmung der Koeffizienten erfolgte in Spannungsrelaxationsmessungen, die eine Ableitung der elastischen Deformationsanteile (Kenngrößen E1 und E2) sowie der viskosen Deformationsanteile (Kenngröße η) ermöglichen. Aus Abbildung E 2 ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Füllgrad die Spannung im Relaxationsversuch steigt.



Abb. E 2: Spannungrelaxationsmessungen zur Bestimmung der Modellparameter für ungefülltes und mit unterschiedlichen Konzentrationen gefüllten (0,1 bis 1 Gew.-%) Epoxidharz

Die experimentell abgeleiteten Materialkenngrößen können über einen linearen Fit entsprechend der modellhaften Beschreibung über das Einstein-Modell sinnvoll angepasst werden. Abbildung E 3 zeigt die Fits der elastischen Deformationsanteile (Kenngrößen E1 und E2) sowie der viskosen Deformationsanteile (Kenngröße η).



Abb. E 3: Fit der experimentell bestimmten Materialkenngrößen an das lineare viskoelastische Modell

Aus dem Fit der Geraden (s. Abbildung E 3) wurden die Koeffizienten der modifizierten Einstein Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle E 1 dargestellt.

E ₂₀ = 1431,5 MPa	K _{E2} = 87,1
E ₁₀ = 189,4 MPa	K _{E1} = 94,0
η_0 = 22018,1 MPa s	Κη = 111,3

Tab. E 1: Bestimmte Koeffizienten aus dem Fit der elastischen und viskosen Deformationsanteilen



Abb. E 4: Berechnung der experimentell bestimmten Materialkenngrößen in ANSYS, Kriech-Test am eingespannten Balken

Mit Hilfe des Materialmodells wurden die durchgeführten Messungen simuliert. Die deutlich verringerte Kriechneigung des CNT modifizierten Reaktionsharzes konnte am Beispiel eines eingespannten Balkens unter Zuglast beispielhaft gezeigt werden (s. Abb. E 4).

Zusammenfassend konnte nachgewiesen werden, dass das mechanische Verhalten CNTgefüllter Harze im festen Zustand zuverlässig mit dem modifizierten Einsteinmodell beschrieben werden kann.

2. Elektromagnetisches Schirmdämpfungsverhalten CNT-gefüllter Harze

Das elektromagnetische Schirmdämpfungsverhalten CNT-modifizierter Harze wurde messtechnisch in einem Frequenzbereich von 20 MHz bis 5 GHz bestimmt. Ziel war es für Gehäuseanwendungen das Potential der CNTs hinsichtlich elektromagnetischer kennen Schirmungseigenschaften lernen und dieses Verhalten über zu das Perkolationsverhalten der CNT in Harzen einer Modellbeschreibung und damit einer Simulation zugänglich zu machen. In beschriebenem Frequenzbereich wird das Schirmdämpfungsverhalten wesentlich durch die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Daher wurden die in diesem Kapitel beschriebenen messtechnischen Erkenntnisse in nachfolgendem Kapitel mittels Modellbetrachtung über das Perkolationsverhalten einer FEM-Simulation zugänglich gemacht.



Abb. E 5: Messaufbau und Probengeometrie für die Schirmdämpfungsmessung (Nahfeld)

Abbildung E 5 zeigt den Messaufbau für die Bestimmung der elektromagnetischen Schirmdämpfungseigenschaften. Es wurden Messungen an Plattenmaterial (Gehäusebulkmaterial) und Beschichtungen (Gehäusebeschichtung) durchgeführt. In beiden Fällen wurde vergleichbares Verhalten festgestellt. Es wird die Darstellung daher auf die Beschichtungen beschränkt. Polyurethanlacke wurden mit CNTs in verschiedenen Konzentrationen ausgerüstet und auf eine elektromagnetisch inerte Trägerfolie in einer Schichtdicke von 200 μ m aufgebracht. Diese Verbunde wurden wie in Abbildung E 5 dargestellt auf Ihr Schirmdämpfungsverhalten in einem Frequenzbereich von 20 MHz bis 5 GHz untersucht.

Abbildung E 6 zeigt die Schirmdämpfung einer mit 4 Gew-% CNT gefüllten Polyurethanschicht im Frequenzbereich 20 MHz bis 5 GHz. Es ist im Rahmen von Messschwankungen keine Frequenzabhängigkeit der Schirmdämpfungswirkung zu erkennen.



Abb. E 6: Frequenzabhängigkeit der Schirmdämpfung für eine CNT-Polyurethan-Schicht (Füllgehalt: 4 Gew.-%)

Abbildung E 7 zeigt die Korrelation von Oberflächenwiderstand und über den Frequenzbereich gemittelte Schirmdämpfung in Abhängigkeit der CNT-Konzentration. Es ist zu erkennen. dass die Perkolationsschwelle bei ca. 1 Gew-% liegt. Die Schirmdämpfungseigenschaften sind direkt korreliert mit der Volumenleitfähigkeit. Diese Ergebnisse bestätigen, dass eine Modellbetrachtung in gleicher Weise für die elektrische Leitfähigkeit als auch für die elektromagnetische Schirmdämpfung im untersuchten Frequenzbereich von 20 MHz bis 5 GHz anwendbar ist. Die Modellbeschreibung wird in nachfolgendem Kapitel beschrieben.



Abb. E 7: Konzentrationsabhängigkeit von Oberflächenwiderstand und Schirmdämpfungseigenschaften für Polyurethan-CNT-Schichten (Schichtdicke 200 μm)

3. Einfluss kleiner linear elastischer Deformationen auf das Perkolationsverhalten von Reaktionsharzen

In der Praxis kann es zu elastischen Deformationen von CNT-gefüllten Harzbauteilen oder Beschichtungen kommen. Häufig auftretende Fälle sind dabei:

- Vibrations- und Stoßbelastungen bei mechanisch beanspruchten Bauteilen oder Gehäusen
- Dauerhafte elastische Verformungen z. B. bei Schraubverbindungen für CNTgefüllte oder lackierte Gehäuse
- Thermischer Missmatch bei Verbundstrukturen wie sie in der Gehäusetechnik auftreten (Leiterplatten-Verbunde, metallische Versteifungen, etc.)

In diesen Fällen ist es wichtig die Veränderungen des Perkolationsverhaltens der CNTgefüllten Festkörper (hier Harze) und deren Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit zu kennen. Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit beeinflussen die elektromagnetische Schirmdämpfung der Materialien im in Kapitel 2 beschriebenen Frequenzbereich 20 MHz bis 5 GHz. Aus experimentellen Untersuchungen wurden quantitative Daten über die sich ändernde makroskopische Leitfähigkeit von CNT-gefüllten Harzformstoffteilen gewonnen.



Abb. E 8: Dehnungsabhängige Veränderung der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit für einen CNT-gefüllten Epoxidharzfestkörper

Abbildung E 8 zeigt die Veränderung der Oberflächenleitfähigkeit während einer Dehnung des Materials im linear elastischen Bereich. Es wurden zeitaufgelöste Dehn-Erholungsversuche durchgeführt. Die maximale Deformation betrug 2,5 %. Als Material wurde ein aminisch vernetztes Standardepoxidharz mit einer CNT-Füllung von 0,5 Gew.-% eingesetzt.

Bis zu einem Zeitpunkt von 180 s erfolgt die Deformation im elastischen Regime (blaue Punkte) mit konstanter Dehnrate, ab diesem Zeitpunkt startete die Erholung (magenta Punkte). Es ist zu erkennen, dass vor allem bei geringen Dehnungen die Leitfähigkeit signifikant sinkt, während sie bei höheren Deformationen konstant bleibt. Im Erholungsregime kommt es zu einer leichten, zeitlich verzögerten Erholung der Leitfähigkeit.

Modellbeschreibung

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Deformation für den vernetzten CNT-Epoxidharz-Festkörper wird durch das von IPF und DKI vorgeschlagene Modell beschrieben. Es basiert auf nachfolgend dargestellter Mischungsregel der Leitfähigkeiten von CNT und Harz.

$$\frac{(1-\phi)\left(\sigma_m^{1/s}-\sigma^{1/s}\right)}{\sigma_m^{1/s}+A\sigma^{1/s}}+\frac{\phi\left(\sigma_c^{1/t}-\sigma^{1/t}\right)}{\sigma_c^{1/t}+A\sigma^{1/t}}=0, A=\frac{1-\phi_c}{\phi_c},$$

φ: Volumenkonzentration der CNTs
σ_m: Spezifische Leitfähigkeit der Polymermatrix

 ϕ_c : Perkolationskonzentration σ_c : Spezifische Leitfähigkeit der CNTs

Die Volumenkonzentration der CNTs ist dabei über den Strukturparameter ξ von der aktuellen Konzentration der CNTs abhängig:

 $\phi = \xi \cdot \phi_{\max},$

φ_{max}: Konzentration der CNTs

ξ: Struktureller Parameter der CNT-Netzwerkzerstörung, $\xi \in [0,1]$

Die kinetische Beschreibung des Strukturparameters ξ wird für das Deformationsregime und Erholungsregime nach folgenden Gleichungen beschreiben:

$$\dot{\gamma} \neq 0 : \frac{\partial \xi}{\partial t} = -a\xi + c(1-\xi),$$

$$\dot{\gamma} = 0 : \frac{\partial \xi}{\partial t} = k(m-\xi).$$

Die Parameter a, c, k, m der kinetischen Parameter werden aus den experimentell bestimmten Daten bestimmt.

Anpassung des Modells an experimentelle Daten

Die Anpassung des erarbeiteten Modells an die experimentell ermittelten Daten erfolgte über die "least-square-Methode" und ist für die Dehnrate von 0,00028 s-1 in Abbildung E 9 dargestellt. Aus dieser Anpassung werden die Parameter der kinetischen Gleichung zur Berechnung des für den Deformations- und Erholungsbereich zu den in Abbildung E 8 dargestellten Werten bestimmt.



Abb. E 9: Bestimmung der Parameter der kinetischen Gleichung durch mathematische Anpassung der experimentellen Daten (Deformationsrate: 0,00028 s⁻¹)

Zur Beurteilung des Einflusses der kinetischen Parameter von der Deformationsgeschwindigkeit wurden die Untersuchungen bei unterschiedlichen Dehnraten durchgeführt.



Abb. E 10: Abhängigkeit des Parameters a der kinetischen Gleichung von der Deformationsgeschwindigkeit

Die Parameter a, c, k, m der kinetischen Beschreibung des Strukturparameters ξ hängen in erster Näherung linear von der Deformationsgeschwindigkeit ab. Abbildung E 10 zeigt dies exemplarisch für den Parameter a. Ein vergleichbares Verhalten wird für Thermoplastschmelzen von DKI und IPF festgestellt.

Zusammenfassend konnte nachgewiesen werden, dass das elektrische Verhalten CNTgefüllter Harze im festen Zustand zuverlässig mit dem modifizierten Mischungsmodell unter Einbeziehung eines strukturellen Parameters ξ beschrieben werden kann.



Abb. E 11: Veränderung der Feldstärke bei elastischer Deformation eines Gehäusebauteils in der FEM-Analyse

Die elektrische Feldstärke wird um ca. eine Dekade erhöht. Die geometrische Verteilung ist in Abbildung E 11 dargestellt, wobei eine willkürliche Farbzuordnung der Skala gewählt wurde.

E Coperion GmbH:

Optimierung der Compoundierbedingungen und Scale-up

Es wurden insgesamt vier Versuchsserien gefahren. Dabei wurden zuerst der optimale Schneckenbesatz und die Prozessbedingungen experimentell ermittelt. Aufbauend auf den Ergebnissen der ersten Versuchsserie wurde mit den optimalen Prozessbedingungen der Einfluss des Polyethylen-Typs hinsichtlich der Dispergierung der CNT's untersucht. Nachfolgend hat man eine Verbesserung der Dispergierung mittels Zugabe von Additiven bzw. der Verdünnung eines hochkonzentrierten CNT-Compounds angestrebt. Abschließend wurden noch Versuche mittels Tek-Mix Technologie durchgeführt.

Bei den Versuchen wurde zunächst einmal die Einflussnahme des verwendeten PE-Types auf die erzielte elektrische Leitfähigkeit fokussiert. Bei den Proben mit 10 Gew. % - Anteil an CNT`s konnte bei jedem PE-Typ eine signifikante Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Wie Abb. F1 zeigt, sind bei identischer Prozessführung und Schneckenkonfiguration, auffallende Unterschiede hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Formmassen LDPE und HDPE / LLDPE /mLLDPE abzulesen. Es ergibt sich eine Leitfähigkeitsfolge von LDPE, HDPE, LLDPE, mLLDPE (der gefüllten Typen).

Der elektrische Widerstand des LDPE's ist hierbei um drei Zehnerpotenzen betragsmäßig größer gegenüber den anderen Polyethylenmaterialien.



Abb. F1: Oberflächenwiderstand bei 10 Gew. % CNT's

Bei den Proben mit einem CNT-Anteil von 5 Gew. % konnte für die Stoffgruppe LDPE und HDPE keine signifikante elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Auch der Unterschied zwischen LLDPE und mLLDPE ist hier wesentlich ausgeprägter gegenüber den 10 % anteiligen Proben.



Abb. F2: Oberflächenwiderstand bei 5 Gew. % CNT`s

Der Einfluss der Schneckenkonfiguration hinsichtlich des Dehnströmungsanteils machte sich nur bei LDPE und HDPE bemerkbar. Bei LDPE konnte unter Einsatz der Dehnströmung induzierenden Elemente ein deutlich betragsmäßig geringerer elektrischer Widerstand erreicht werden. Die Werte bei der Schnecke ohne Dehnströmelemente lagen hierbei betragsmäßig um drei Zehnerpotenzen höher.



Abb. F3: Oberflächenwiderstand mit und ohne Dehnströmelemente, LDPE

Bei der HDPE Verarbeitung hingegen haben sich die Leitfähigkeitswerte bei den Proben unter Einsatz der Dehnströmungselemente betragsmäßig verkleinert. Die gemessenen Widerstände mit und ohne Dehnströmelemente liegen aber immer noch in einem eng begrenzten Streubereich ($< 10^{1}$). Der Unterschied ist hier also nicht so stark ausgeprägt wie bei LDPE.



Abb. F4: Oberflächenwiderstand mit und ohne Dehnströmelemente, HDPE

Bei LLDPE und mLLDPE konnten keine auffallenden Unterschiede bezüglich der Schneckenkonfiguration auf die detektierten Leitfähigkeiten der Proben nachgewiesen werden.

Beim Vergleich der Schneckelemente unter dem Gesichtspunkt unterschiedlich eingetragener Scherenergie hat sich gezeigt, dass sich durch Einsatz einer "scharfen" Schnecke günstigere Leitfähigkeitswerte erzielen lassen. Des Weiteren war zu beobachten, dass der Einfluss der Drehzahl auf die erzielte Leitfähigkeit bei der "schwächeren" Schnecke weitaus höher war. Hier konnte durch eine Erhöhung der Drehzahl von 600 auf 1200 U/min der Oberflächenwiderstand betragsmäßig um zwei Zehnerpotenzen gesenkt werden. Bei der Schnecke " scharf " hingegen brachte die Drehzahlerhöhung keine nennenswerte Verbesserung. Bei Schnecke Nr. 4 ist die maximal erzielbare, notwendige Schubspannung schon bei wesentlich geringer Drehzahl erreicht.



Abb. F5: Vergleich "starke" und "schwache" Schnecke

Anhand der Konzentrationsreihe wurde außerdem der Perkolationsübergang detektiert. Während mLLDPE bereits ab 3 Gew. % an CNT`s perkoliert, liegt die Grenze bei LDPE und HDPE weitaus höher. Ab ca. 5 % ist bei mLLDPE das System überfüllt und es werden keine nennenswerten Leitfähigkeitserhöhungen mehr erreicht.

Bei HDPE und LDPE stellt sich dieser Effekt erst ab ca. 8 % ein.



Abb. F6: Perkolation LDPE, HDPE, mLLDPE

Es wurde ersichtlich, dass sich die Viskositäten im Schergeschwindigkeitsbereich zwischen 100 und 1000 rad/s (Rotationsrheometermessung), also dem Bereich der auch bei Extrusionsprozessen vorliegt, deutlich unterscheiden.

Überraschend wurde festgestellt, dass sich die in den Versuchen immer wieder einstellende Leitfähigkeitsfolge LDPE, HDPE, LLDPE, mLLDPE in der Viskositätsfunktion mit einem Viskositätsanstieg der jeweiligen PE-Typen wieder spiegeln.



Abb. F7: Viskositätsfunktion mLLDPE, LLDPE, HDPE, LDPE

Abzuleiten ist, dass die unterschiedlich erzielten Leitfähigkeiten der einzelnen Polyethylenmaterialien auf deren Viskositätswerte bei Extrusionsbedingungen zurückzuführen sind. Somit ist der höher viskosen PE-Typen (Bereich 100-1000 rad/s) ein günstigeres Dispergierverhalten der CNT`s, aufgrund der betragsmäßig höheren Schubspannung, abzuleiten.

Im Vergleich zu den gemessenen elektrischen Widerständen aus der Direktextrusion konnte unter Einsatz von Polybond die Perkolation von 6 % auf 5 % reduziert werden. Gleiches gilt für die Masterbatchverdünnung; allerdings konnten hier bei 5 % auffallend betragsmäßig kleinere Widerstandswerte erreicht werden. Ab einer Konzentration von 8 % ist die Perkolationsgrenze überschritten. Die Leitfähigkeit verändert sich dann nur noch unwesentlich.



Abb. F8: Vergleich Direktextrusion, HDPE + Polybond, Masterbatchverdünnung

Zur Beurteilung der Grobdispergierung wurden von den fünf und sieben Prozent anteiligen Proben LM-Aufnahmen gemacht. In Abb. F9 ist zu sehen, dass sich trotz verschiedener Leitfähigkeiten keine signifikanten optischen Unterschiede in der morphologischen Betrachtung erkennen lassen. In allen drei Proben waren auffallend große Agglomeratteilchen - Größen bis zu 50 μ m - nachzuweisen.



Abb. F9: Vergleich der LM – Aufnahmen HDPE + 5 Gew. % CNT's

Bei den sieben Prozent anteiligen Proben war im Vergleich zu der mit Polybond additivierten Probe gegenüber der Direktextrusion kein signifikanter Unterschied in der Morphologie zu erkennen. Der Leitfähigkeitssprung um eine Zehnerpotenz von den letzteren genannten Proben hin zur Masterbatchverdünnung war jedoch deutlich sichtbar. Es wurden in der gezogenen Probe nur drei Agglomerate größer 20 µm fokussiert.



Abb. F10: Vergleich der LM – Aufnahmen HDPE + 7 Gew. % CNT's

In der TEM-Aufnahme der Masterbatchverdünnung war zu sehen, dass einige CNT's vereinzelt in der Polymermatrix eingebettet waren. Der überwiegende Anteil der CNT's lag aber auch hier als Agglomerat vor.



Abb. F11: TEM – Aufnahme HDPE Masterbatchverdünnung

Ergebnisse aus den Versuchen mittels Tek-Mix Technologie:

Auch hier hat sich eine erhöhte Drehzahl positiv auf die erzielte elektrische Leitfähigkeit ausgewirkt. Ab einer Drehzahl von 200 U/min wurde erstmals bei HDPE eine elektrische Leitfähigkeit bei einer Konzentration von 3 Gew. % an CNT`s gemessen. Die besten Leitfähigkeitswerte stellten sich hierbei bei 250 U/min ein. Bei einer weiteren Erhöhung der Drehzahl auf 300 U/min erfolgte eine Abnahme der Leitfähigkeit.



Abb. F12: Ergebnisse Tek-Mix Versuche

Die TEM-Aufnahmen der fünf Prozent anteiligen Probe zeigten ebenfalls, dass zwar einige vereinzelte CNT's vorlagen, den größten Teil bilden aber immer noch kleine Agglomerate.



Abb. F13: TEM – Aufnahme HDPE TEK-Mix Versuch

In Abb. F14 wurden die Ergebnisse aus dem Tek-Mix Versuch bei 250 U/min den Ergebnissen aus der Masterbatchverdünnung mittels ZSK gegenübergestellt. Im Wesentlichen lag hierbei der Unterschied im Perkolationsübergang. Die mit dem Tek-Mix Verfahren hergestellten Proben perkolierten schon ab 3 Gew. % CNT's, wohingegen eine Perkolation bei den aus der Masterbatchverdünnung hergestellten Proben erst ab 5 Gew. % CNT's gegeben war. Ab einer Konzentration von 5 % unterscheiden sich die elektrischen Leitfähigkeiten aus beiden Versuchen nur noch unwesentlich.



Abb. F14: TEM – Aufnahme HDPE Masterbatchverdünnung

ZUSAMMENFASSUNG

Es zeigt sich, dass eine hohe Drehzahl bei gleichzeitigem Einsatz scherintensiverer Schnecken einen günstigen Einfluss auf die erzielte Leitfähigkeit hat. Demzufolge lassen sich die CNT-Agglomerate in der Polyethylenmatrix nur unter Einfluss höherer Schmelzedeformation / Schubspannungen aufbrechen. Die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der einzelnen PE-Typen, unterschiedlichen bei gleichen Prozessbedingungen, lassen sich durch die geschwindigkeitsabhängigen Viskositätswerte, im Schergeschwindigkeitsbereich zwischen 100 und 1000 rad/s, erklären. Die jeweils betragsmäßig höher viskosen PE-Typen erzielten auch bessere Leitfähigkeiten. Des Weiteren ist auch ein Einfluss der Dehnviskosität auf die Dispergierung bzw. die erzielte elektrische Leitfähigkeit vorhanden. Im Vergleich unterschiedlicher Schneckenkonfigurationen konnte bei Einsatz von Dehnströmelementen bei der LDPE-Formmasse eine betragsmäßige Reduzierung des elektrischen Widerstandes um nahezu vier Zehnerpotenzen erreicht werden. Bei HDPE hatte sich der elektrische Widerstand um eine Zehnerpotenz erhöht. Bei LLDPE und mLLDPE konnten keine Unterschiede bezüglich des Vergleiches der Schnecke mit und ohne Dehnströmungselement festgestellt werden. Auch durch den Vergleich des auf Dehnströmungen basierend arbeitenden Tek-Mix Verfahrens gegenüber der Masterbatchverdünnung konnte nicht geklärt werden, ob die Verbesserungen hinsichtlich der früher eintretenden Perkolation durch die Dehndeformationen der Schmelze hervorgerufen wurden oder die längere Verweilzeit einen Einfluss auf die Dispergierung hatte. Anzumerken ist, dass die Aufbereitung und Vordispergierung der Masterbatchformmasse insbesondere auch über die Art der beim Masterbatch vorliegenden Polymer- bzw. Wachsmasse (Verteileffekt bei der Verarbeitung in der ZSK), abhängt.

Beim Vergleich der LM-Aufnahmen wurden nur bei größeren Leitfähigkeitssprüngen - bei der morphologischen Betrachtung - eine bessere Dispergierung der CNT's ersichtlich.

Die TEM-Aufnahmen hatten gezeigt, dass trotz bei der in den LM-Aufnahmen gut ersichtliche Grobdispergierung nur ein geringer Anteil vereinzelter CNT's vorlag.

Abschließend wurde noch ein Versuch auf einer großvolumigen ZSK 43 MV gefahren. Hier konnte ein Durchsatz von 100 kg/h ohne Qualitätsverlust gegenüber dem ZSK 26 mit 10 kg/h erzielt werden.



Abb. F15: Vergleich Leitfähigkeit ZSK 26 und ZSK 43 MV

F Bayer MaterialScience AG (BMS):

Experimentelle Validierung und benutzerfreundliche Anwendersoftware

Compoundierung

Hinsichtlich der Eincompoundierung von Carbon Nanotubes in PC lagen bei BMS hinlängliche Erfahrungen vor, die eine gute Dispergierung und Homogenisierung der CNTs in der PC-Phase gewährleisten können. Diese beinhalten im Wesentlichen die Compoundierung auf einer ZSK mit einem stark scherenden Besatz, der die Auflösung der CNT-Agglomerate bewirken und eine nachfolgende homogene Verteilung in der Polymerschmelze sicherstellen kann.

Die entsprechende Schneckenanordnung wurde auf die Compoundierung von PA (PA 6 und PA 66), PBT und SAN übertragen.

Spritzgussoptimierung

Erste Ergebnisse zur Spritzgussoptimierung haben gezeigt, dass beste elektrische Leitfähigkeit bei der Spritzgussverarbeitung durch eine möglichst hohe Massetemperatur und eine langsame Vorschubgeschwindigkeit des Zylinders erreichbar sind. Diese Aussage gilt insbesondere auch für PC, das eine Perkolationsgrenze im Bereich 1-1,5% CNT-Gehalt aufweist.



Abb. G 1: Einfluss von Massetemperatur und Vorschubgeschwindigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit in PC Spritzgussteilen

Dieser Effekt wird unterstrichen durch Einsatz von hoch- und niederviskosen PC-Typen, bei denen der leicht fließende Typ unter identischen Spritzgussbedingungen bessere Leitfähigkeiten zeigt als die vergleichbaren höherviskosen PC-Typen:



Abb. G 2: Einfluss von Massetemperatur und Vorschubgeschwindigkeit auf die elektrische Leitfähigkeit in PC Spritzgussteilen

Die Ergebnisse zeigen klar, dass die elektrische Leitfähigkeit im Spritzgussteil und damit die Ausbildung des Perkolationsnetzwerks im Wesentlichen durch die Spritzgussbedingungen eingestellt werden. Die homogene Dispergierung in der Compoundierung ist eine notwendige Voraussetzung zur Erzielung guter Leitfähigkeiten, entscheidend für die Leitfähigkeit im Bauteil sind letztendlich aber die eingestellten Bedingungen in der letzten Verarbeitungsstufe.



Abb. G 3: Vergleich der Leitfähigkeit in Pressplatte und Spritzgussteilen
Selbst unter optimalen Verarbeitungsbedingungen lässt sich über Spritzgussverarbeitung nicht die elektrische Leitfähigkeit erzielen wie beim Pressen. Offensichtlich haben beim Pressen mit langsamer Aushärtung die CNTs genügend Zeit, ein Perkolationsnetzwerk auszubilden, während sich beim Spritzgießen selbst bei hohen Massetemperaturen und langsamem Vorschub Orientierungen ausbilden, die beim schnellen Abkühlen eingefroren werden.

Das bestätigen Temperierversuche an Spritzgussplatten: Bei Erwärmung über die Glasumwandlungs-temperatur Tg, bei der das Polymer erweicht, lagern sich die Carbon Nanotubes zu einem Perkolationsnetzwerk zusammen und die elektrische Leitfähigkeit steigt sprunghaft an, erreicht jedoch nicht ganz die Werte aus der Pressverarbeitung.



Abb. G 4: Elektrische Leitfähigkeit in PC-CNT Spritzgussteilen vor und nach Temperung

Zusammenfassend zeigen die Verarbeitungsversuche am PC den Einfluss der Spritzgießverarbeitung auf das sich ausbildende Perkolationsnetzwerk: Bei schnellem Abkühlen in der Form werden Spannungen und Orientierungen der CNT eingefroren. Je länger die Carbon Nanotubes Zeit haben, den Gleichgewichtszustand anzunehmen, desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit

Voraussetzung ist, dass durch die vorhergehende Compoundierung ein Aufbrechen der CNT-Agglomerate erreicht werden konnte, so dass die MWNTs homogen in der Polymermatrix verteilt sind. Trotzdem zeigen auch die unter optimalen Spritzgussbedingungen hergestellten Proben eine weitere Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei nachfolgender Temperung der Spritzgussplatte.

Rasterelektronische Aufnahmen an den Proben zeigen vor und nach der Temperung eine gute

und homogene Verteilung der CNTs in der Polymermatrix. Bei genauem Hinsehen erkennt man die sich andeutende Clusterbildung bei der Temperung, die die elektrische Leitfähigkeit der getemperten Probe bedingt.



Abb. G 5: Elektrische Leitfähigkeit in PC-CNT Spritzgussteilen vor und nach Temperung

Im Fall von PBT zeigen Versuche zur Spritzgussoptimierung dieselben Abhängigkeiten wie beim PC, allerdings liegen die Absolutwerte für die elektrische Leitfähigkeit bei vergleichbaren Spritzgussbedingungen über eine Zehnerpotenz höher. Hinsichtlich der Wandtemperatur beim Spritzguss zeigen die Ergebnisse, dass eine geringe Wandtemperatur allgemein zu besserer elektrischer Leitfähigkeit beiträgt.



Abb. G 6: Elektrische Leitfähigkeit in PBT-CNT Compounds bei Spritzgussverarbeitung

PA als teilkristallines Polymer mit einer geringen Schmelzeviskosität bei der Spritzgussverarbeitung sollte erwarten lassen, dass sich nur geringe Orientierungen einfrieren lassen und sich eine elektrische Leitfähigkeit vergleichbar zum niedermolekularen PC ergibt.



Abb. G 7: Elektrische Leitfähigkeit in PA-CNT im Vergleich zu PC-CNT

Verarbeitungsversuche zeigen jedoch einen anderen Verlauf wie beim PC der Fall ist. Der Oberflächenwiderstand ist bei 3-4% CNT-Gehalt noch relativ hoch und fällt mit zunehmendem CNT-Gehalt nur langsam ab. Die Spritzgussoptimierung zeigt wiederum die bekannten Abhängigkeiten, allerdings im Fall von PA66 mit deutlicherer Ausprägung.



Abb. G 8: Elektrische Leitfähigkeit bei Spritzgussverarbeitung in PA-CNT

SAN schließlich zeigt nur bei den höchsten untersuchten Schmelzetemperaturen und den geringsten eingestellten Vorschubgeschwindigkeiten eine elektrische Leitfähigkeit. Alle anderen untersuchten Proben sind nicht leitend.



Abb. G 9: Elektrische Leitfähigkeit in SAN-CNT bei Spritzgussverarbeitung

Spektroskopische und mikroskopische Analyse der Produktmorphologie

Es wurden CSLM und TEM-Aufnahmen zur Beurteilung der CNT-Verteilung in PA, PBT, PC, PE, Reaktionsharzen und SAN angefertigt. Neben den eigenen Proben wurden hierbei auch Proben der Projektpartner Coperion, DKI und Siemens verwendet.

Die verwendeten Carbon Nanotubes (Baytubes C150P) bestehen nach der Herstellung aus Agglomeraten mit 0,5 – 1,5 mm Durchmesser bei einer Schüttdichte von 150 g/Liter. In einem ersten Schritt müssen diese Agglomerate möglichst vollständig aufgebrochen werden. Die Qualität dieser Grobdispergierung kann mit CLSM-Aufnahmen beurteilt werden. In Abb. G 10 sind Aufnahmen von PBT und HD-PE dargestellt. Bei PBT sind wenige kleine Agglomerate zu erkennen, bei HD-PE dagegen eine Vielzahl großer Agglomerate. Die Qualität der Grobdispergierung spiegelt sich direkt in der unterschiedlichen Leitfähigkeit der Proben bei gleicher CNT-Konzentration. Hier ist in weiteren Untersuchungen die Ursache für das sehr unterschiedliche Grobdispergierverhalten zu klären.



Abb. G 10: CLSM-Aufnahmen von PBT-CNT (linkes Bild) und PE-HD-CNT (rechtes Bild). Der Maßstab besitzt eine Länge von 100 μm.

Mittels TEM-Aufnahmen kann die Feindispergierung der Nanotubes innerhalb der Polymermatrix beurteilt werden. In Abb. G 11 werden 2 Aufnahmen von PBT-Spritz-gussproben gezeigt, die im Rahmen der Spritzgussoptimierungen erhalten wurden. In dem linken Bild liegen die CNTs sehr fein verteilt und mit wenigen Berührpunkten vor. Die Leitfähigkeit ist sehr schlecht. Derartige Verteilungen erhält man mit hoher Formfüllgeschwindigkeit und tiefer Produkttemperatur. Dagegen sind im rechten Bild CNT-Anhäufungen, sogenannte Cluster zu erkennen, die sich gegenseitig berühren. Die Leitfähigkeit ist sehr gut. Hier wurden im Spritzguss niedrige Formfüllgeschwindigkeiten und hohe Produkttemperaturen verwendet. Diese Beobachtung konnte an weiteren Polymertypen verifiziert werden.



Abb. G 11: TEM-Aufnahmen von PBT-Spritzgussplatten unter Variation der Spritzgussbedingungen. Links: hohe Formfüllgeschwindigkeit / tiefe Produkttemperatur. Rechts: niedrige Formfüllgeschwindigkeit / hohe Produkttemperatur.

Im Zusammenhang TEM-Aufnahme – Leitfähigkeit wird deutlich, wie Leitfähigkeitspfade entstehen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass in der Modellierung sowohl Orientierungsansätze vom IPF als auch Clusteransätze vom DKI zur Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit verwendet werden müssen.



Abb. G 12:C-AFM-Aufnahme von PC mit 7,5% CNT: Vergleich der Topographie-Abbildung
(unten rechts) mit dem Strombild (links außen) und der lichtmi-kroskopischen
Aufnahme (oben rechts). Das Strombild zeigt die Perkolations-pfade an der
Oberfläche der aus dem Spritzgussteil herausgeschnittenen Probe

Compoundoptimierung

In Rahmen der Optimierung der industriellen Compoundierung wurden in Ergänzung früherer Versuche CNT-Compounds auf Basis von PP und PA66 unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen auf einer Zweiwellenschnecke hergestellt. Die Auswertung erfolgte anhand von Leitfähigkeitsmessungen an Pressplatten sowie Beurteilung der Dispergiergüte anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen, die eine gute Aussage hinsichtlich Zerkleinerung der Primäragglomerate erlauben.

Hinsichtlich apparativer Möglichkeiten zur Optimierung der Dispergiergüte wurden der Einfluss der Schneckengeometrie und der Schneckentemperatur untersucht. Bei tieferen Heiztemperaturen und mit stärker scherenden Schnecken wurden leichte Verbesserungen hinsichtlich der Oberflächenleitfähigkeit erzielt, sowohl im Masterbatch als auch in dem daraus hergestellten PP-CNT-Compound (Abb. G 13).



Abb. G 13: Optimierung der Schneckenkonfiguration: geringerer Oberflächenwiderstand bei Einsatz stärker scherender Schnecken (Konfiguration 1)

Das Niveau der Dispergiergüte in PC-Compounds konnte aber auch mit der neuen Schneckenkonfiguration nicht erreicht werden, wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. G 14 belegen.



Abb. G 14: Vergleich der erzielten Dispergiergüte in PC (links) und PP (rechts)

Weiterhin wurde der Einfluss des Zusatzes von Dispergierhilfsmitteln untersucht. Dafür kamen verschiedene Dispergierhilfsmittel zum Einsatz, die insbesondere für die Dispergierung von Carbon Black und Pigmenten in PP eingesetzt werden. Um einen klaren Überblick über deren Wirksamkeit zu erhalten, wurden die CNTs zunächst unter Zusatz der Dispergierhilfsmittel in ein Masterbatch dispergiert und in einer zweiten Stufe auf eine Konzentration im Compound von 8% verdünnt (Abb. 3). Auch hier bleibt der Einfluss gering.



Abb. G 15: Einfluss verschiedener Dispergierhilfsmittel auf die Oberflächenleitfähigkeit

Eine deutliche Verbesserung der Dispergierung lässt sich für PP-CNT Compounds durch eine zweifache Compoundierung mit einem zweifachen Durchgang durch die ZSK erzielen, unabhängig davon, ob über einen Masterbatch stufenweise auf die Endkonzentration verdünnt wird oder ein direkt hergestellter Compound ein zweites Mal über die Schnecke gefahren wird. Durch Zweifachcompoundierung lässt sich die Perkolationsgrenze auf einen Bereich von 5% CNT-Gehalt absenken.



Polypropylen PP

Abb. G 16: Einfluss einer zweifachen Compoundierung auf die el. Leitfähigkeit in PP-CNT

Im Rahmen der Optimierung der industriellen Compoundierung wurden in Ergänzung zu den Versuchen zum PP CNT-Polymercomposites auf Basis von PA66 unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen auf einer Zweiwellenschnecke hergestellt. Die Auswertung erfolgte anhand von Leitfähigkeitsmessungen an Pressplatten sowie der Beurteilung der Dispergiergüte anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen, die eine Beurteilung der Effizienz bei der Zerkleinerung der Primäragglomerate erlauben.

Mit einem in vielen vorangegangenen Versuchen zur Einarbeitung von CNTs optimierten Schneckendesign wurden PA66-CNT Compounds hergestellt und die Drehzahl der Schnecke, die Temperatur im Aufschmelzbereich und die Länge der Förderzone variiert, sowie eine Zweifachcompoundierung durchgeführt.



Polyamid PA66, 3% MWCNT C150P Messung an Pressplatten

Abb. G 17: El. Leitfähigkeit in PA66 Compounds bei Variation der Verarbeitungsparameter

Gegenüber früheren Ergebnissen, die eine gute Leitfähigkeit im Fall von PA6 und PA66 erst bei CNT-Gehalten oberhalb von 5% erkennen ließen, zeigten alle untersuchten Proben in dieser Serie bei 3% CNT-Gehalt eine gute elektrische Leitfähigkeit.

Alle durchgeführten Variationen der Verarbeitungsparameter lassen keinen einheitlichen Gang, sondern insgesamt eine Streuung der Werte für die elektrische Leitfähigkeit im Bereich 10exp3 bis 10exp4 Ohm/square erkennen und haben damit eine schlechtere elektrische Leitfähigkeit als vergleichbare PC-CNT Compounds.

Die Dispergierung in PA66 ist für die untersuchten Verarbeitungsparameter damit einheitlich und besser als bei PP aber schlechter als bei PC. Dementsprechend wird im Vergleich zu PC auch eine etwas geringere Leitfähigkeit erzielt. Bei einer Zerkleinerung dieser noch vorliegenden Agglomerate könnte noch eine weitere Effizienzsteigerung erzielt werden.



Abb. G 18: Produktmorphologie von PA66-CNT mit; 3% CNT-Gehalt; linkes Bild: Oberflächenwiderstand 1,0*10exp4 Ohm/sq., rechtes Bild: 2,3*10exp3 Ohm/sq.

Spritzgussoptimierung PC

Als wichtige Verarbeitungsparameter zur Erzielung optimaler elektrischer Leitfähigkeit im Spritzguss wurden Massetemperatur und Vorschubgeschwindigkeit identifiziert. Aber auch das Polymer bzw. der jeweilige Polymertyp wie auch der CNT-Gehalt selbst sind wichtige Parameter, die das Ausmaß der anderen Parameter wesentlich bestimmen.

Mit einem leicht fließenden, niederviskosen PC können mit 3% CNT-Gehalt in der Spritzgussverarbeitung gute bis befriedigende el. Leitfähigkeiten im Spritzgussteil erzielt werden, wobei die Massetemperatur wie auch die Vorschubgeschwindigkeit erkennbaren Effekt haben. Mit 2% CNT-Gehalt ergibt sich bei sehr geringer Vorschubgeschwindigkeit und sehr hoher Verarbeitungstemperatur eine geringe el. Leitfähigkeit, die aber schon bei leichter Zunahme der Einspritzgeschwindigkeit stark abfällt (Abb. 2).



Abb. G 19: Spritzgussoptimierung in einem niederviskosen PC-CNT



Abb. G 20: Spritzgussoptimierung (Vorschubgeschwindigkeit) in einem hochviskosen PC-CNT

In einem hochviskosen PC-CNT ergeben sich bei gleichen optimalen Verarbeitungsbedingungen deut-lich abgefallene Werte für die Oberflächenleitfähigkeit, die zudem bei leichter Variation der Verarbei-tungsbedingungen schnell weiter abfallen. Das gilt sowohl für leicht höhere Einspritzgeschwindigkeiten (Abb. 3) als auch für die Massetemperatur (Abb. 3). Unterschiede in der el. Leitfähigkeit längs und quer zur Spritzrichtung sind nicht erkennbar.



Abb. G 21: Spritzgussoptimierung (Massetemperatur) in einem hochviskosen PC-CNT

Anwenderfreundliche Software für die Spritzgussverarbeitung

Da das in dieser Arbeit abgeleitete numerische Modell zu hohe Rechenzeiten erfordert, um an gerechnete Modellergebnisse eine benutzerfreundliche Software anzupassen, wurden im Rahmen einer statistischen Versuchplanung die gegenseitigen Einflüsse von CNT-Gehalt, Schmelzetemperatur, Vorschubgeschwindigkeit, Schmelzeviskosität und Probekörperdicke auf den Oberflächenwiderstand in PC-CNT Composites experimentell bestimmt und an diese Messwerte ein neuronales Netz (Korrelationskoeffizient 0,997, Abb. G 22) angepasst. Das Ausmaß der Einflüsse der jeweiligen Parameter auf den Oberflächenwiderstand R bei der Spritzgussverarbeitung ist in Abb. G 23 gegeben.



Abb. G 22: Spritzgussoptimierung (Massetemperatur) in einem hochviskosen PC-CNT



Abb. G 23: Wichtigste Einflussparameter auf den Oberflächenwiderstand

Dieses Modell auf Basis eines neuronalen Netzes ist leicht zu handeln und kann in dieser Form zur schnellen Optimierung der Verfahrensparameter für die Spritzgussverarbeitung von PC-CNT Polymercompounds eingesetzt werden.



Polymer	Makrolon M2200	Makrolon M2200
Probekörperdicke [mm]	3	3
Fließgeschwindigkeit [cm/sec]	10	40

Abb. G 24: Simulation der Oberflächenleitfähigkeit in PC-CNT Spritzgussbauteilen für verschiedene Verarbeitungsbedingungen mit dem abgeleiteten Modell auf Basis eines neuronalen Netzes.

Vorträge

- 1. H. Meyer, Carbon Nanotubes Polymer Composites, Rudolstädter Kunststofftag, Mai 2007
- 2. H. Meyer, arbon Nanotubes Herstellung und Einsatz in Kunststoff-Composites, Kunststoffkolloquium DKI, Sept.2007
- 3. H. Meyer, Carbon Nanotubes Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten, Gründerimpuls, Dresden, Okt. 2007
- 4. H. Meyer, Carbon Nanotubes Einsatzmöglichkeiten in Polymeren, Werkstoff-Fachtagung, Lüdenscheid, Nov. 2007
- 5. H. Meyer, Multi Wall Carbon Nanotube Agglomerates, Fachkolloquium Zukunftstechnologie Brennstoffzellen, Duisburg, 30. Januar 2008
- 6. H. Meyer, Multi-wall Carbon Nanotubes Herstellung und Einsatz in Polymeren, Institutskolloquium der Fachhochschule Aachen, 29. April 2008

- 7. H. Meyer, Carbon Nanotubes Herstellung und Einsatz in Kunststoffen, Fachtagung Nanotechnologien in der Kunststofftechnik, SKZ Würzburg, 28.-29. Mai 2008
- 8. H. Meyer, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der CNT-Herstellung und Nutzung, Wissenschaftstag Nanotechnoscience in Faserverbundleichtbau und Adaptronik, Braunschweig, 9. Oktober 2008
- 9. H. Meyer, Polymercomposites mit Kohlenstoffnanoröhren, 8. IPF-Kolloquium Multifunktionale Polymerwerkstoffe, Dresden, 12./13. November 2008
- H. Meyer, U. Duenger, H. Hocke, M. Schmid, Carbon Nanotubes New Options for Innovative Textiles, International Textile Conference, Polymer Materials for Advanced Textiles, Dresden, Dec. 4-5, 2008
- 11. H. Meyer, Production and Applications of Carbon Nanotubes, Institutskolloquium, Oxford University, Department of Materials, 12. März 2009, Oxford, UK

2.2 Gegenüberstellung zu den vorgegebenen Zielen

Ziel von CarboNet war die Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymercomposites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess. Dieses Ziel ist für Thermoplaste wie auch für Reaktionsharze erreicht worden.

Abstriche ergeben sich ggf. daraus, dass aus den Einzelbeiträgen der Modelle aus den verschiedenen Zeit- und Längenskalen nicht ein umfassendes Modell abgeleitet werden konnte, das bis ins Detail alle experimentell und theoretisch bestimmten Abhängigkeiten in sich vereint. Es konnten aufgrund verschiedener Schwierigkeiten in einzelnen Modellebenen teilweise nur eine qualitative Aussage in die nächste Modellebene übernommen werden, ohne dass die genaue Quantifizierung möglich war.

Die molekulare Modellierung lieferte einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Ursachen für die Clusterbildung. Am Beispiel PA wurde demonstriert, dass durch die hohen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen CNTs Anziehungskräfte auftreten, die höher sind als zwischen CNT und Polymermatrix und darüber hinaus eine höhere Reichweite besitzen als gängige van der Waals Kräfte und somit die Ausbildung der Cluster durch eine gegenseitige Anziehung CNT-CNT bedingen.

Diese Clusteragglomeration der zuvor fein verteilten CNTs ist die Grundlage für die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Verarbeitung von CNT-Polymercompounds. Dem entgegen wirkt eine Clusterzerstörung vornehmlich durch hohe Schergradienten. Bei geringer Scherung erfolgt zusätzlich eine scherinduzierte Clusterbildung.

Das Perkolationsmodell selbst wurde dann auf Basis verschiedener Theorien an die experimentellen Ergebnisse der rheologischen Messungen angepasst. Detailgetreu konnte damit die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und Verweilzeit sowie der Viskosität beschrieben werden inklusive eines Terms für die Clusterzerstörung durch Scherbeanspruchung. Auch ein Term für die scherinduzierte Clusterbildung konnte anhand experimenteller Befunde bestimmt werden.

Für die Beschreibung der scherabhängigen elektrischen Leitfähigkeit konnte ein gekoppeltes Rheologie-Leitfähigkeits-Modell entwickelt werden. Dieses Modell basiert auf dem grundsätzlichen wissenschaftlichen Verständnis der Clusterkinetik von CNTs in gescherten Polymernanokompositen. Es erlaubt eine Vorhersage der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen und Scherraten, die für die Spritzgussverarbeitung von Thermoplastcompounds relevant sind. Unten ist ein Beispiel: die schwarzen Kurven zeigen die elektrische Leitfähigkeit bis zu einer Scherrate von 10^2 s-1 bei T=340°C.



Die Übertragung dieses Modells auf Reaktionsharze führte zu guten Ergebnissen hinsichtlich der modellhaften Beschreibung des Aushärteverhaltens wie auch zur Beschreibung des Dämpfungsverhaltens in ausgehärteten Reaktionsharzen bei mechanischer Beanspruchung.



Für die Spritzgussverarbeitung von Themoplasten lieferte das Modell Werte für die elektrische Leitfähigkeit im Formteil, die anhand experimenteller Befunde verifiziert werden konnten. Eine exakte Übertragung der bei relativ tiefen Temperaturen und geringen Scherraten ermittelten Parameter war allerdings zu ungenau, so dass für die Bedingungen der Thermoplastverarbeitung ein neuer Parametersatz angenähert werden musste.

Wegen der hohen Rechenzeiten für dieses Modell wurde die benutzerfreundliche Software für die Eigenschaftsoptimierung in PC-CNT Polymercompounds nicht auf die berechneten Datenpunkte sondern auf einen neuen Satz experimentell bestimmter Daten angepasst.



2.3 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Keine außergewöhnlichen Anschaffungen bei den beteiligten Projektpartnern.

2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Ausarbeitung dieses Themas in einem größeren Verbundprojekt führte zu einer wichtigen Ergänzung und Befruchtung der einzelnen Teilbeiträge.

In den regelmäßig einberufenen Projektsitzungen wurden die jeweiligen Ergebnisse ausführlich diskutiert und aufeinander reflektiert. Im Zusammenspiel aller Ergebnisse zeigten sich sehr schnell die eigentlichen Ursachen für die Entstehung der elektrischen Leitfähigkeit und es wurde ein erstes Basismodell etabliert.

In zusätzlichen Treffen einzelner Projektpartner wurden die Modelle weiter verfeinert und anhand experimenteller Daten aller Projektpartner verifiziert. Die so etablierten Modelle wurden sodann in die FEM und CFD-Berechnungen eingesetzt.

So konnte durch die enge und kooperative Zusammenarbeit aller Projektpartner in relativ kurzer Zeit ein umfassendes Modell für die elektrische Leitfähigkeit in CNT-Polymercompounds abgeleitet und anhand vieler experimenteller Daten aller Verbundpartner auf eine sichere Datenbasis gestellt werden. Wichtigstes Ergebnis ist neben den einzelnen Modellen für die verschiedenen Längen- und Zeitskalen ein tiefes Verständnis über die Vorgänge bei der Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit, das viele Hinweise auf weitere Optimierungsmöglichkeiten zulässt.

Ohne die enge und intensive Zusammenarbeit der verschiedenen Kompetenzen wäre das hier erzielte Ergebnis nicht realisierbar gewesen. Die hierzu geleisteten Arbeiten waren unbedingt erforderlich und angemessen.

2.5 Voraussichtlicher Nutzen der Ergebnisse

Die hier erzielten Ergebnisse sind direkt in weitere Entwicklungen zur Dispergierung von CNTs in verschiedenen Polymeren mit eingeflossen, insbesondere in eine Reihe von Projekten im Rahmen der Innovationsallianz Inno.CNT. In verschiedenen Projekten werden dort weitere Optionen für Verbesserungen erarbeitet.

Die an der **TU Darmstadt** neu erstellten Analyseprogramme (z.B. Polymerstruktur, thermodynamische Kräfte) werden in die Bibliothek der bestehenden Softwarepakete aufgenommen und stehen damit zur weiteren Nutzung zur Verfügung. Sie werden zukünftig innerhalb der Arbeitsgruppe zur Beschreibung von anderen Nanokompositen (andere Polymere, andere Festphasen, andere Morphologie) eingesetzt.

Am **Leibniz IPF** wurden neuartige Superpositionsansätze zur Beschreibung von rheologischen Eigenschaften und der scherabhängigen elektrischen Leitfähigkeit in gefüllten Polymernanokompositen entwickelt, die eine effektive physikalische Grundlage für weitere Arbeiten darstellen. Zukünftige Projekte sollen auf diesem ersten Schritt aufbauen, um einen weiteren Ausbau der Kompetenzen zu ermöglichen.

Das **DKI Darmstadt** plant eine Erweiterung der in diesem Projekt abgeleiteten Modelle auf andere Systeme, z.B. Hybridsysteme. Ein AiF-Projekt zu diesem Thema wurde kürzlich gestartet. Ein EU-Antrag im 7. Rahmenprogramm (u.a. gemeinsam mit BTS) ist in Vorbereitung.

Die **BTS GmbH** wird das erzielte Verständnis zur Dispergierung der CNTs in einer Polymermatrix und zur Erreichung optimaler elektrischer Leitfähigkeit in Spritzgussbauteilen einsetzen für die gezielte Weiterentwicklung von CNT-Polymer-Compounds. Damit erfolgt eine wesentliche Unterstützung laufendr eigener Projekte und Kundenprojekte. Bei der **Siemens AG** konnten Anwendungen im Energiebereich identifiziert werden, die über eine Reduzierung des Füllgehaltes neben besseren Verarbeitungseigenschaften (Viskosität) deutliche Materialkostensenkungspotentiale mit sich bringen. Hier ist Siemens-intern eine produktspezifische Materialentwicklung innerhalb der folgenden zwei Jahre geplant.

Die **Coperion GmbH** nutzt die in CarboNet gewonnenen Erfahrungen hinsichtlich der Verarbeitung von CNT Compounds auf dem ZSK im Kundensupport und hier insbesondere in der verfahrenstechnischen Unterstützung mit ein. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden zudem die Grundlage für weitere BMBF Projekte und haben sich bei der immer wiederkehrenden Fragestellung der optimalen Dispergierung der CNT's bereits bewährt.

Bei der **BMS AG** werden die hier gewonnenen Ergebnisse in der Herstellung von CNT-Polymercompounds genutzt, um optimale CNT-Dispergierungen als Basis für eine gute elektrische Leitfähigkeit in den Compounds zu erzielen. Darüber hinaus werden die Erkenntnisse im Rahmen des technischen Supports an Kunden weitergegeben, wodurch sich die Markteinführung dieses neuen Werkstoffs erheblich verkürzt.

In Kenntnis der hier vorliegenden Ergebnisse erfolgt die Herstellung von Spritzgussbauteilen bei vielen Verarbeitern und Kunden bereits heute bei entsprechend hohen Verarbeitungstemperaturen und verlängerten Verweilzeiten, um eine möglichst gute elektrische Leitfähigkeit in den fertigen Bauteilen zu erzielen.

2.6 Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens

Bei Aufnahme des Projekts war die ausreichende Dispergierung der Carbon Nanotubes in der Polymermatrix ein großes Problem. Es war nicht immer schnell ersichtlich, was die Ursachen einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit waren, zumal der analytische Nachweis von Agglomeraten und Clusteraggregaten noch nicht etabliert war.

Im Laufe des Projekts wurden die Dispersionstechnologien einerseits verbessert und verfeinert, andererseits kamen aber auch neue, verbesserte CNT Qualitäten auf den Markt, die einfacher zu dispergieren sind. Damit kann sichergestellt werden, dass die CNT-Polymercompounds hinreichend dispergierte CNTs enthalten.

Das ist zunächst eine wesentliche Voraussetzung zur Erzielung einer guten elektrischen Leitfähigkeit in ausgehärteten Reaktionsharzen und in Spritzgussbauteilen. Wichtig ist aber insbesondere dann auch ein tiefes Verständnis der ablaufenden Vorgänge, um in der Endverarbeitung die im jeweiligen System optimal möglichen Leitfähigkeiten einstellen zu können.

2.7 Bereits erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Poster

CarboNet – Modellierung der elektrischen Perkolation in CNT-Polymercompounds, Euronanoforum, 19.-21.6.2007, Düsseldorf

CarboNet – Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit im CNT-Polymercompounds, Auftaktveranstaltung Jahreskongress Inno.CNT, 26./27.1.2009, Leverkusen

<u>Vorträge</u>

M. Bierdel, CarboNet - Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess, WING Konferenz, 24.10.2007, Berlin

H. Meyer, CarboNet - Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess, WING Statusseminar zur BMBF Bekanntmachung Virtuelle Werkstoffentwicklung, 29./30.6.2009, Bonn

H. Meyer, CarboNet - Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkolationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess, Inno.CNT Jahrestagung, 20./21.1.2010, Marl

Weitere Vorträge und Veröffentlichungen: s. Beiträge der Kooperationspartner