

**Effektive Multifunktionalität von monomodal, bimodal und multimodal mit Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphit und kurzen Kohlenstofffasern gefülltem Polyphenylensulfid**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Andreas Noll**

aus Saarbrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 11.10.2011

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Bernd Sauer
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Klaus Friedrich



*für meine Familie*



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern. Ein Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung der Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT; Förderkennzeichen: 03X0042J) im Rahmen dessen diese Arbeit entstanden ist und der Ticona GmbH sowie der Firma Superior Graphite für die Bereitstellung von Materialien.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulf Breuer für die wohlwollende Betreuung und Förderung meiner Arbeit und Person. Gleichermaßen Dank gilt Prof. Dr.-Ing. h.c. mult. Klaus Friedrich für die Übernahme des Koreferats und die vielen wertvollen Diskussionen. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Paul L. Geiß für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken. Besonderen Dank genießt auch Dr. rer. nat. Thomas Burkhart für die Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen zu den Herausforderungen dieser Arbeit.

Grundsätzlich gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des IVW, insbesondere denen der Abteilung Werkstoffwissenschaft und meinen studentischen Mitarbeitern, sowohl in ihrer Funktion als wissenschaftliche Hilfskräfte als auch für ihren Beitrag im Rahmen von Praktika, Studien-, Bachelor- und Diplomarbeiten. Besonders danken möchte ich Rolf Walter, Dr.-Ing. Nicole Knör, Dr.-Ing. Frank Hauptert, Irene Hassinger, Hermann Giertzsch, Hans-Peter Feldner, Nora Opitz, Markus Henzel, Joachim Stephan, Ralf Schimmele, Heidrun Plocharzik, Stefan Schmitt, Thomas Becker, Pia Eichert, Petra Volk, Harald Weber, Andreas Gebhard, Dr.-Ing. Bernd Wetzel, Dr.-Ing. Lada Gyurova, Dr.-Ing. Markus Steeg, Dr. Sergiy Grishchuk und Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. József Karger-Kocsis für deren Unterstützung sowie die vielen wertvollen und facettenreichen Diskussionen.

Ein besonders liebevoller Dank gebührt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, meiner Frau und unserem Sohn, ohne deren Unterstützung, Geduld und Rückhalt das Gelingen dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Kaiserslautern, im November 2011

Andreas Noll



**Inhalt**

<b>Inhalt</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>viii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis und Symbole</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Technik</b> .....	<b>6</b>
2.1. Grundlagen und Anwendungen von elektrisch leitfähigen Polymerkompositen .....	6
2.2. Carbon Nanotubes (CNTs).....	10
2.3. Carbon Nanotube (CNT)-Polymerkomposite.....	12
2.3.1. Herstellung und elektrische Eigenschaften von CNT/Polymer- Nanokompositen .....	15
2.3.2. Einfluss von CNTs auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften .....	21
2.3.2.1. Mechanische Eigenschaften.....	21
2.3.2.2. Thermische Eigenschaften und Morphologie.....	25
2.4. Mikroskalig modifizierte Polymermatrizes.....	27
2.4.1. SCFs als Leitfähigkeits- und Verstärkungsfüllstoff .....	27
2.4.1.1. Elektrische Eigenschaften .....	28
2.4.1.2. Mechanische Eigenschaften.....	29
2.5. Polymere Hybridkomposite durch den Einsatz von Kohlenstoffmodifikationen .....	31
2.6. Modellierung der elektrischen Eigenschaften .....	35
2.6.1. Allgemeine Perkolations-theorie (PK).....	35
2.6.2. Faserkontaktmodell nach Weber und Kamal (W&K) .....	36

---

2.6.3. General Effective Media Theorie (GEM) und Mischungsregel .....	38
<b>3. Ziel der Arbeit und Methodik.....</b>	<b>41</b>
<b>4. Experimentelles .....</b>	<b>44</b>
4.1. Materialien.....	44
4.1.1. Polymermatrix .....	44
4.1.1.1. Polyphenylensulfid (PPS).....	44
4.1.2. Funktionsfüllstoffe .....	45
4.1.2.1. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNTs).....	45
4.1.2.2. Kurze Kohlenstofffasern (SCFs).....	46
4.1.2.3. Graphit.....	47
4.2. Material- und Probenherstellung .....	48
4.2.1. Werkstoffzusammensetzung und Herstellungsparameter .....	50
4.3. Materialcharakterisierung .....	54
4.3.1. Mechanische Prüfung.....	54
4.3.1.1. Zugprüfung .....	54
4.3.1.2. Bruchzähigkeitsprüfung ( $K_{IC}$ ).....	55
4.3.1.3. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	56
4.3.2. Thermische Charakterisierung .....	57
4.3.2.1. Differentialscanningkalorimetrie (DSC).....	57
4.3.2.2. Platte-Platte-Viskosimetrie.....	59
4.3.3. Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften .....	61
4.3.4. Morphologische Untersuchungen.....	64
4.3.4.1. Lichtmikroskopie (LiMi).....	64
4.3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie .....	65
4.3.4.3. Transmissionselektronenmikroskopie.....	66
4.4. Ermittlung der tribologischen Eigenschaften .....	67



---

4.4.1. Gleitverschleißprüfung .....	67
4.4.1.1. Stift-auf-Scheibe-Prüfprinzip .....	67
<b>5. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>69</b>
5.1. MWNT/PPS-Nanokomposite .....	69
5.1.1. Einfluss der Matrixviskosität und der Schneckendrehzahl.....	69
5.1.1.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung .....	69
5.1.1.2. Elektrische Eigenschaften .....	70
5.1.1.3. Makrodispersionsgrad und Morphologie.....	72
5.1.1.4. Zusammenhang zwischen Phasenanteilen der MWNTs im CCI-Kontrast und der elektrischen Leitfähigkeit.....	77
5.1.1.5. Diskussion des Einflusses der Matrixviskosität und der Schneckendrehzahl .....	78
5.1.2. Über Dreifachextrusion hergestellte MWNT/PPS-Nanokomposite..	80
5.1.2.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung .....	80
5.1.2.2. Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ ).....	85
5.1.2.3. Elektrische Eigenschaften .....	87
5.1.2.4. Makrodispersionsgrad und Morphologie.....	88
5.1.2.5. Diskussion der MWNT-Kompositherstellung über Dreifachextrusion.....	91
5.1.2.6. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	92
5.1.2.7. Einfluss der MWNTs auf die thermischen Eigenschaften ...	94
5.1.3. Zusammenfassung der MWNT/PPS-Nanokompositeigenschaften .	99
5.2. Nano- und mikroskalig mit MWNTs, Graphit und SCFs gefüllte PPS- Komposite .....	102
5.2.1. Morphologie der MWNT/Graphit/SCF/PPS-Hybridkomposite .....	102
5.2.1.1. Faserlängenverteilung .....	102
5.2.1.2. Gefügestruktur und Faserorientierung.....	103

---

5.2.2. Mechanische Eigenschaften .....	106
5.2.2.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung .....	106
5.2.2.2. Morphologie der Zugbruchflächen .....	110
5.2.2.3. Bruchzähigkeitsanalyse ( $K_{IC}$ ).....	113
5.2.2.4. Morphologie der $K_{IC}$ -Bruchflächen.....	114
5.2.3. Elektrische Eigenschaften .....	116
5.2.3.1. Elektrische Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung.....	116
5.2.3.2. Tiefenabhängige Oberflächenleitfähigkeit .....	119
5.2.3.3. Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.....	120
5.2.3.4. Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit.....	122
5.2.4. Thermische Eigenschaften.....	129
5.2.4.1. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	129
5.2.4.2. Differentialscanningkalorimetrie (DSC).....	130
5.2.4.3. Platte-Platte-Viskosimetrie.....	132
5.2.5. Tribologische Eigenschaften .....	133
5.2.5.1. Gleitverschleißeigenschaften.....	133
5.2.6. Zusammenfassung der mono-, bimodalen und Hybrid-PPS- Komposite .....	140
<b>6. Zusammenfassung .....</b>	<b>142</b>
<b>7. Anhang.....</b>	<b>145</b>
<b>8. Literatur .....</b>	<b>147</b>
<b>9. Eigene Veröffentlichungen.....</b>	<b>167</b>
<b>10. Betreute Arbeiten.....</b>	<b>169</b>
<b>11. Lebenslauf.....</b>	<b>170</b>

## Abstract

There is an increasing demand for multifunctional material properties in polymer composite applications; electrical conductivity as an integrated function is one of them.

Electrically conductive polymer composites are used for explosion-proof equipment or in areas where electrostatic discharge is required.

Because of their outstanding intrinsic, mainly mechanical and electrical, properties Carbon Nanotubes (CNTs) as functional fillers in polymer matrices are of great interest in both academic and industrial research. Each CNT type ought to be regarded as an individual due to its diverse shape: from single-walled to multi-walled depending on the manufacturing process, existing defect density and structure.

The nanocomposite properties depend on the polymer, the process parameters as well as the CNT type used. Despite the numerous existing publications regarding CNT/polymer nanocomposites, the results and findings are versatile. Thus, general statements have to be restricted. In many cases the necessary details of the so called value chain are not described in literature complicating the traceability.

Industrially produced multi-walled CNTs (MWNTs) are of increasing interest in various industrial applications. The research of process-structure-property relationships of CNT nanocomposites, outside the laboratory, with commercially available MWNTs following industrially relevant production processes is of engineering-scientific relevance. There is a great demand on research activities exposing the feasible property profile looking at the necessary value chain.

The simultaneous improvement of composite properties, such as electrical, mechanical and tribological properties, is desirable in order to achieve tailor made effective multifunctionality.

The functionalization of polymer matrices with short carbon fibers (SCFs) and graphite as fillers on the microscale is state of the art. The combination of nano- and microscale fillers provides great potentials for optimizing composite properties promising synergistic effects. Using these synergies straight ahead, the overall properties can be improved beyond the potential of the respective individual fillers.

Only a few systematic studies of filler combinations of MWNTs and SCFs or graphite are described in literature. In addition, high-temperature thermoplastics, such as polyphenylene sulfide (PPS) used in this work, were little described in literature, although they gain great industrial importance.

The aim of this work was the fundamental research on multifunctional properties of PPS composites using commercially available MWNTs in combination with microscale SCFs and graphite as fillers. Therefore, systematic combinations of the three fillers were investigated to realize multifunctionality at its best, and to explore the efficiency of the respective single fillers in combined systems.

Besides the mechanical and electrical properties also the tribological ones were tested to assess the overall performance of the PPS composites. Additionally essential structure-property-relationships were completed by using SEM, DSC, DMTA and viscosity studies keeping in mind the process chain starting from composite manufacturing via twin screw extrusion and further specimen preparation via injection molding as industrially relevant manufacturing processes.

Via manufacturing process analysis regarding twin screw extrusion and injection molding it could be shown that using the right parameters (screw design, temperature, revolutions, pressure...) electrical conductive PPS composites can be produced with a very low MWNT content (< 2 wt.%) by maintaining the mechanical properties (tensile strength). Stiffness will be increased but toughness decreased.

In order to study the influence of individual fillers on the respective PPS compounds, graphite, SCF, MWNT/graphite, graphite/SCF, MWNT/SCF, and multimodal MWNT/graphite/SCF reinforced PPS composites were manufactured. An increase in stiffness as well as in electrical conductivity by adding MWNTs and SCFs was described and simulated using existing models. Additionally a new model approach was introduced to describe the electrical conductivity of bimodal MWNT/SCF reinforced PPS composites.

This work is the first systematic research study of MWNT, graphite and SCF reinforced PPS composites via setting up of process-structure-property relationships with respect to the necessary value chain.

With the new results and findings of this work it is possible to tailor the overall property profile of PPS composites by using optimized filler combinations based on MWNTs, SCFs and graphite. It could be well demonstrated that MWNTs are the most effective filler for realizing electrical conductivity, whereas SCFs are favourable to improve mechanical and tribological properties, and graphite is good for improving the tribological properties, especially related to friction coefficient. There are synergies between SCFs and MWNTs regarding electrical conductivity, especially near to the percolation threshold.

## Kurzfassung

Für viele Anwendungen von Polymerkompositen steigt der Bedarf an multifunktionalen Werkstoffeigenschaften, die elektrische Leitfähigkeit als integrierte Funktionalität ist eine davon. Elektrisch leitfähige Polymerkomposite werden unter anderem in explosionsgeschützten Anlagen oder in Bereichen eingesetzt, in denen eine elektrostatische Ableitung gefordert wird.

Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes (CNTs)) sind aufgrund ihrer herausragenden intrinsischen, vorwiegend mechanischen und elektrischen Eigenschaften als Funktionsfüllstoff in polymeren Matrices in das wissenschaftliche und industrielle Interesse gerückt. Aufgrund ihrer vielfältigen Erscheinungsformen, abhängig von ihren Herstellungsverfahren von einwandigen bis mehrwandigen CNTs und ihrer vorhandenen Defektdichte sowie strukturellen Aufbauten, ist jede CNT-Type als Individuum zu betrachten. Unabhängig von existierenden Einflussfaktoren wie z.B. dem Matrixpolymer und den Verarbeitungsbedingungen differieren je nach CNT-Type die Nanokompositeigenschaften signifikant. Dies führt dazu, dass die Ergebnisse und Erkenntnisse außerordentlich stark streuen. Dadurch sind allgemeingültige Aussagen nur bedingt möglich. Häufig sind nicht alle notwendigen Details der Wertschöpfungskette in Veröffentlichungen dargelegt, was die Nachvollziehbarkeit erschwert.

Industriell hergestellte, mehrwandige CNTs (MWNTs) sind verstärkt in das industrielle Interesse gerückt. Die Erforschung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von CNT-Nanokompositen, außerhalb des Labormaßstabs, mit kommerziell verfügbaren MWNTs und industriell relevanten Verarbeitungsverfahren, ist weiter von ingenieurwissenschaftlicher Relevanz. Es besteht ein großer Bedarf an Forschungsarbeiten, die klar herausstellen, welche Eigenschaftsprofile unter Beachtung der notwendigen Wertschöpfungskette zu erzielen sind.

Bei der Compoundentwicklung ist die gleichzeitige Verbesserung von Kompositeigenschaften wie beispielsweise elektrischer, mechanischer und tribologischer Eigenschaften anzustreben, um eine effektive Multifunktionalität zu erzielen. Die Funktionalisierung mit mikroskaligen kurzen Kohlenstofffasern (SCFs) und mikroskaligem Graphit ist Stand der Technik. Eine Kombination von nano- und mikroskaligen Füllstoffen stellt große Potenziale zur Optimierung von Compositeigenschaften bereit.

Derartige Hybridwerkstoffe versprechen Synergien. Werden diese gezielt ausgenutzt, lassen sich die Gesamteigenschaften über das Potenzial der Einzelfüllstoffe hinaus optimieren. Es liegen wenige systematische Studien von Füllstoffkombinationen aus MWNTs und SCFs oder Graphit vor. Zudem finden Hochtemperatur-Thermoplaste wie das in dieser Arbeit eingesetzte Polyphenylensulfid (PPS) in der Literatur wenig Beachtung, obwohl diese inzwischen industriell stark an Bedeutung gewinnen.

Ziel dieser Arbeit war die grundlagenorientierte, wissenschaftliche Betrachtung der erreichbaren multifunktionalen Eigenschaften von PPS Kompositen durch den Einsatz kommerziell verfügbarer MWNTs im direkten Vergleich und in Kombination mit mikroskaligen SCFs und Graphit als Füllstoffe. Dazu wurden systematisch Kombinationen der drei Füllstoffe untersucht, um eine effektive Multifunktionalität zu realisieren und um die Effektivität der Einzelfüllstoffe in kombinierten Füllstoffsystemen zu erforschen.

Neben der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und den mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung bei Raumtemperatur wurden die tribologischen Eigenschaften der Komposite untersucht. Über mikroskopische Verfahren, DSC-, DMTA- und Viskositätsuntersuchungen konnten wesentliche Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden, indem die dafür notwendige Wertschöpfungskette von der Kompositherstellung über Doppelschneckenextrusion und anschließender Probenherstellung über Spritzguss als industriell relevante Herstellungsverfahren Beachtung fand.

Über optimierte Prozessparameter (Schneckendesign, Drehzahl, Temperatur etc.) der Doppelschneckenextrusion und des Spritzgusses konnte gezeigt werden, dass elektrisch leitfähige PPS-Komposite mit geringsten MWNT-Füllstoffgehalten (< 2 Gew.-%) unter Beibehaltung der Zugfestigkeit realisiert werden können. Dabei wurde die Steifigkeit erhöht, die Zähigkeit erniedrigt.

Systematisch wurden monomodale Graphit/, SCF/, bimodale MWNT/Graphit/, Graphit/SCF/, MWNT/SCF/ und multimodale MWNT/Graphit/SCF/PPS-Komposite hergestellt, womit der jeweilige Füllstoffeinfluss auf das Eigenschaftsprofil untersucht wurde. Sowohl die Steifigkeitssteigerung durch MWNTs und SCFs als auch die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite wurden mit bereits existierenden

Modellen beschrieben. Für bimodale MWNT/SCF/PPS-Komposite konnte ein neuer Modellansatz zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit erarbeitet werden.

Mit dieser Arbeit wurden erstmals Studien zu systematischen Füllstoffkombinationen von MWNTs, Graphit und SCFs in PPS durchgeführt, Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgebildet und die notwendige Wertschöpfungskette dargelegt.

Mit den neuen Ergebnissen und Erkenntnissen dieser Arbeit ist es zukünftig möglich, durch eine optimierte Füllstoffkombination von MWNTs, SCFs und Graphit das Gesamteigenschaftsprofil von PPS Kompositen zielorientiert einzustellen.

Durch diese Arbeit wurde klar herausgearbeitet, wie die Einzelfüllstoffe und insbesondere deren Kombinationen das Eigenschaftsprofil beeinflussen. Daraus geht hervor, dass MWNTs der effektivste Füllstoff zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit ist. Dagegen bestimmen SCFs das mechanische und tribologische Eigenschaftsprofil und Graphit dient zur Optimierung tribologischer Eigenschaften und insbesondere zur Reduktion des Reibungskoeffizienten. Synergien zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen SCFs und MWNTs wurden nachgewiesen, speziell in Perkulationsnähe, dem Bereich, in dem die Leitfähigkeit um Dekaden ansteigt.



## Abkürzungsverzeichnis und Symbole

### ABKÜRZUNGEN

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ATEX	Athmosphäre Explosible
C <sub>60</sub>	Buckminsterfulleren
CCI	Charge Contrast Imaging
CCVD	Chemisch-Katalytische-Gasphasenabscheidung
CF	Kohlenstofffaser
Cl	Chlor
CNT	Carbon Nanotube
COOH	Carboxylgruppe
CT	Compact Tension
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	Differentialscanningkalorimetrie
DSE	Doppelschneckenextrusion
EGB	Elektrostatisch Gefährdete Bauteile
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit
EP	Epoxidharz
ESD	Electrostatic Sensitive Devices
FEREM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop
FKV	Faserkunststoffverbund
GEM	General Effective Media Theory
KTL	Kathodische Tauchlackierung
LCP	Flüssigkristallpolymer
LiMi	Lichtmikroskopie
MR	Modifizierte Mischungsregel
MWNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
Na	Natrium
PA12	Polyamid 12
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCL	Polycarbolacton
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyehtersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PK	Allgemeine Perkolationstheorie
PLA	Polylactic acid oder Polymilchsäure
PMMA	Polymethylmetacrylat

PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyrol
PTT	Polytrimethylenterephthalat
PVA	Polyvinylalkohol
RGC	Graphittyp (RGC39A™)
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Schwefel
SCF	Short Carbon Fiber oder Kurze Kohlenstofffaser
SE2	Sekundärelektronen
SWNT	Single-Walled Carbon Nanotube
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
W&K	Weber und Kamal-Modell

## LATEINISCHE SYMBOLE

A	[m <sup>2</sup> ]	Restagglomeratfläche der MWNTs
a	[m <sup>2</sup> ]	Auflagefläche der Stift auf Scheibe Prüfung
A <sub>0</sub>	[m <sup>2</sup> ]	Betrachtete Bildfläche
a <sub>0</sub>	[m]	Anrisslänge der K <sub>IC</sub> -Prüfung
a <sub>CCI</sub>	[1]	Korrekturfaktor der CCI-Formel
A <sub>L</sub>	[m]	Messfläche durch die der Strom senkrecht fließt
A <sub>MWNT</sub>	[%]	Phasenanteil perkolierter MWNTs im CCI-Kontrast
b	[m]	Probenbreite der CT-Probe
b <sub>CCI</sub>	[1]	Exponent der CCI-Formel
CCI-Faktor	[%]	Flächenanteil der MWNTs im CCI-Kontrast
c <sub>p</sub>	[kJ/(kg*K)]	Spezifische Wärmekapazität
d	[µm]	Faserdurchmesser
D	[%]	Dispersionsindex
d <sub>c</sub>	[m]	Kontaktdurchmesser
d <sub>CNT</sub>	[µm]	CNT-Durchmesser
E	[Pa]	E-Modul
E*	[Pa]	Komplexer Modul
E'	[Pa]	Speichermodul
E''	[Pa]	Verlustmodul
E <sub>CNT</sub>	[Pa]	E-Modul der CNTs
E <sub>eff</sub>	[Pa]	Effektive Fasersteifigkeit
E <sub>Füllstoff</sub>	[Pa]	E-Modul des Füllstoffs
E <sub>Matrix</sub>	[Pa]	E-Modul der Matrix
E <sub>para</sub>	[Pa]	Longitudinalmodul
E <sub>senkr</sub>	[Pa]	Transversalmodul
f	[1]	Korrekturfaktor zur Berechnung des Dispersionsindex
f(a <sub>0</sub> /W)	[1]	Korrekturfaktor der K <sub>IC</sub> -Prüfung
F <sub>N</sub>	[N]	Anpresskraft
f <sub>p</sub>	[1]	Faserorientierungsfaktor
F <sub>Q,max</sub>	[N]	Maximalkraft der K <sub>IC</sub> -Prüfung
G*	[Pa]	Komplexer Schubmodul
G'	[Pa]	Speicherschubmodul
G''	[Pa]	Verlustschubmodul

h	[mm]	Plattenabstand im Platte-Platte Rheometer
$I_A$	[A]	Stromstärke
K	[%]	Kristallinität
$K_{IC}$	[MPa*m <sup>1/2</sup> ]	Spannungsintensitätsfaktor
$K_{Q,max}$	[MPa*m <sup>1/2</sup> ]	Bruchzähigkeit
l	[µm]	Mittlere Faserlänge
$l_{CNT}$	[µm]	Mittlere CNT-Länge
$L_E$	[m]	Elektrodenabstand
$l_g$	[m]	Gleitweg der tribologischen Prüfung
$L_h$	[1]	Depolarisationskonstante der hochleitfähigen Phase
$L_m$	[1]	Depolarisationskonstante der niedrig leitfähigen Phase
m	[1]	Faserkontaktpunkte pro Faser
$m_{max}$	[1]	Maximale Anzahl an Faserkontaktpunkten
$n_M$	[1]	Anzahl an Monomereinheiten
n	[1]	Exponent der Mischungsregel
N	[1]	Gesamtanzahl an Fasern
$N_i$	[1]	Anzahl an Fasern innerhalb der Klasse i
Q	[W]	Wärmestrom
R	[m]	Radius
$R^2$	[1]	Bestimmtheitsmaß
$R_a$	[µm]	Mittlere Rauheit
$R_L$	[Ω]	Ohmscher Widerstand
t	[1]	Kritischer Exponent
$t_{CNT}$	[µm]	Äußere Lagendicke der CNTs
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$T_k$	[°C]	Kristallisationstemperatur
$T_s$	[°C]	Schmelztemperatur
$t_s$	[s]	Zeit
UpM	[1]	Umdrehungen pro Minute
V	[Vol.-%]	Füllstoffgehalt
v	[K/min]	Heizrate
$V_{F1}$	[Vol.-%]	Füllstoffgehalt von Füllstoff 1
$V_{F2}$	[Vol.-%]	Füllstoffgehalt von Füllstoff 2
$V_{MWNT}$	[Vol.-%]	Volumenanteil der MWNTs
$V_P$	[Vol.-%]	Faseranteil der zur Perkolationsgrenze beiträgt
$V_{SCF}$	[Vol.-%]	Füllstoffgehalt der kurzen Kohlenstofffasern
$V_t$	[Vol.-%]	Maximalfüllstoffgehalt
$V_{th}$	[Vol.-%]	Perkolationsgrenze
$V_{th,F1}$	[Vol.-%]	Perkolationsgrenze von Füllstoff 1
$V_{th,F2}$	[Vol.-%]	Perkolationsgrenze von Füllstoff 2
W	[m]	Probenlänge der CT-Probe
$w_s$	[mm <sup>3</sup> /Nm]	Spezifische Verschleißrate
X	[1]	Faktor des W&K-Modells
Δh	[m]	Höhenabnahme im Gleitverschleiß
ΔH	[J]	Enthalpieänderung
ΔH <sub>0</sub>	[J/g]	Enthalpieänderung für 100% kristallines Material
ΔH <sub>m</sub>	[J/g]	Massenbezogene Enthalpieänderung
Δm	[kg]	Masseverlust
ΔU	[V]	Spannungsabfall bzw. anliegende Gleichspannung

## GRIECHISCHE SYMBOLE

$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
$\tan\delta$	[1]	Verlustfaktor
$\beta$	[1]	Anteil an Fasern der zur Perkolation beiträgt
$\gamma_A$	[1]	Deformationsamplitude
$\delta$	[°]	Phasenwinkel
$\varepsilon_A$	[%]	Dehnungsamplitude
$\varepsilon_{ZB}$	[%]	Bruchdehnung
$\eta$	[Pa*s]	Scherviskosität
$\eta^*$	[Pa*s]	Komplexe Viskosität
$\theta$	[°]	Orientierungswinkel
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Materialdichte
$\rho_L$	[ $\Omega$ *m]	Spezifischer Durchgangswiderstand
$\sigma$	[S/m]	Spezifische Durchgangsleitfähigkeit
$\sigma_0$	[S/m]	Grenzleitfähigkeit
$\sigma_{0,F1}$	[S/m]	Grenzleitfähigkeit von Füllstoff 1
$\sigma_{0,F2}$	[S/m]	Grenzleitfähigkeit von Füllstoff 2
$\sigma_A$	[Pa]	Spannungsamplitude
$\sigma_{\text{Füllstoff}}$	[S/m]	Füllstoffleitfähigkeit
$\sigma_h$	[S/m]	Leitfähigkeit der hochleitfähigen Phase
$\sigma_l$	[S/m]	Leitfähigkeit der niedrig leitfähigen Phase
$\sigma_m$	[S/m]	Matrixleitfähigkeit
$\sigma_{ZF}$	[Pa]	Zugfestigkeit
$\tau$	[Pa]	Schubspannung
$\omega$	[Hz]	Belastungsfrequenz
$\omega_W$	[rad/min]	Winkelgeschwindigkeit
$\mu$	[1]	Reibungskoeffizient

## 1. Einleitung

Polymere Verbundwerkstoffe gewinnen in heutiger Zeit immer mehr an Bedeutung, um konventionelle Werkstoffe wie Metalle, Stahl oder Keramiken zu ersetzen. Durch ihre geringe Materialdichte bilden sie eine herausragende Basis, um Leichtbaustrukturen oder funktionsintegrierte Bauteile zu realisieren. Ein Verbundwerkstoff ist die Kombination aus mindestens zwei voneinander abgrenzbaren Komponenten, wobei deren Anordnung zueinander ein Zusammenwirken der unterschiedlichen Phasen ermöglicht, um gewünschte Eigenschaftsprofile zu realisieren, die denen der Einzelkomponenten überlegen sind [1]. Damit einhergehende, flexible Werkstoffeigenschaften ermöglichen die Komposite gezielt an Bauteilanforderungen anzupassen.

Nanotechnologie ist ein Sammelbegriff für eine weite Palette von Technologien, die sich mit Strukturen auf der Nanometerskala befassen, wobei mindestens eine Dimension kleiner als 100 nm ist [2]. Nanostrukturierte Materialien, darunter die nanoskaligen Füllstoffe, unterscheiden sich in ihrer geometrischen Form (z.B. Nadeln, Fasern, Kugeln, Plättchen) und chemischen Zusammensetzung. Die unterschiedlichen intrinsischen Eigenschaften bieten ein großes Gestaltungspotenzial für die Werkstoffentwicklung. Deren Anwendung geht bereits auf die Steinzeit zurück. Ton, der aus nanoskaligen Plättchen aufgebaut ist, wurde zu Figuren oder Gefäßen verarbeitet. Damaszener-Klingen aus dem Mittelalter zeichneten sich durch ihre hohe Bruchzähigkeit aus. Erst 2006 fanden Wissenschaftler heraus, dass diese Klingen Kohlenstoff-Nanoröhren enthalten. Ein weiteres Beispiel sind Kirchenfenster aus dem Mittelalter, deren rote Farbe durch nanoskalige, fein verteilte Goldpartikel hervorgerufen wird [3].

Polymere Nanokomposite sind zwei- oder mehrphasige Systeme, bei denen das Polymer als Matrixphase mit nanoskaligen Füllstoffen versetzt ist. Ein historischer Überblick über die Entwicklung von Nanopartikeln ist in Caseri et al. [4] gegeben. Diese neue Werkstoffgeneration verspricht einzigartige, z.B. elektrische, mechanische und thermische Compositeigenschaften. Thostenson et al. [5] geben einen Überblick über die Entwicklung von Nanokompositen, deren Möglichkeiten, Eigenschaften und Herausforderungen. Die wesentliche Herausforderung stellt die Realisierung einer ho-

mogenen Nanopartikelverteilung im Matrixsystem dar, weil Nanofüllstoffe aufgrund ihrer extrem großen Oberflächenenergie (typischerweise 500 bis 2000 mJ/m<sup>2</sup>) zur Bildung fester Agglomerate neigen [4].

In vielen Anwendungen für Polymerkomposite steigt der Bedarf an multifunktionalen Werkstoffeigenschaften, wie z.B. einer funktionsintegrierten elektrischen Leitfähigkeit in einer sonst elektrisch isolierenden Polymermatrix. Diese Komposite finden in Bereichen Anwendung, in denen eine antistatische Ableitung oder eine elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) gefordert wird [6]. Hierzu zählen unter anderem Bauteile in Anwendungen, in denen Explosionsschutz (ATEX) gefordert wird [7]. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Komposite kann auch als Sensoreigenschaft, z.B. zur Online-Versagenskontrolle Einsatz finden [8].

Kohlenstoffmodifikationen eignen sich besonders gut zur Einstellung des Gesamteigenschaftsprofils und insbesondere, um eine elektrische Leitfähigkeit in eine elektrisch isolierende Polymermatrix zu integrieren. Kohlenstoff tritt in einer Vielzahl von allotropen Modifikationen auf, vom Diamant über den Graphit bis hin zu Ruß, Kohlenstofffasern (CFs) oder Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs), mit zum Teil vollkommen verschiedenen Eigenschaften [9]. Zur Entwicklung von polymeren Verbundwerkstoffen sind diese vielfältigen Erscheinungsformen interessante Funktionsfüllstoffe zur Schaffung neuartiger Compositeigenschaften. Speziell die CNTs sind aufgrund ihrer herausragenden intrinsischen, vorwiegend mechanischen und elektrischen Eigenschaften als Füllstoff in polymeren Matrices seit ihrer Entdeckung Anfang der 1990er Jahre in das wissenschaftliche und industrielle Interesse gerückt. Sie werden derzeit als das vielversprechendste Material unter den Kohlenstoffen eingeschätzt [10]. Aufgrund ihrer vielfältigen Erscheinungsformen, von einwandigen bis mehrwandigen CNTs und abhängig von ihren Herstellungsverfahren vorhandenen Defektdichte sowie strukturellen Aufbauten ist jede CNT-Type als Individuum zu betrachten. Unabhängig von existierenden Einflussfaktoren, wie z.B. dem Matrixpolymer und den Verarbeitungsbedingungen, differieren je nach CNT-Type die Nanokompositeigenschaften signifikant. Dies führt dazu, dass trotz der Vielzahl existierender Veröffentlichungen, die sich mit CNT/Polymerkompositen beschäftigen, die Ergebnisse und Erkenntnisse außerordentlich stark streuen. Dadurch sind allgemeingültige Aussagen nur unter Einschränkungen möglich. Häufig sind nicht alle notwendigen Details der

Wertschöpfungskette in Veröffentlichungen dargelegt, was die Nachvollziehbarkeit erschwert.

Großtechnisch hergestellte, mehrwandige CNTs (MWNTs) sind aufgrund ihrer Kommerzialisierung in das industrielle Interesse gerückt. Die Erforschung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von CNT-Nanokompositen mit kommerziell verfügbaren MWNTs und industriell relevanten Verarbeitungsverfahren ist weiterhin von ingenieurwissenschaftlicher Relevanz. Es besteht aber bis dato der Bedarf an Forschungsarbeiten, die klar herausstellen, welche Eigenschaftsprofile unter Beachtung der notwendigen Wertschöpfungskette zu realisieren sind.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Polyphenylensulfid (PPS) ist ein teilkristalliner Hochtemperatur-Thermoplast, der in vielen Anwendungsbereichen Metalle substituieren kann. PPS und PPS-Komposite werden im Maschinen- und Anlagenbau z.B. als Pumpengehäuse oder Zahnräder, in der Elektrotechnik als Substratmaterial für spritzgegossene Leiterplatten, Spulenkörper und Lampenfassungen eingesetzt [11]. PPS-Komposite konkurrieren mit thermoplastischen Polyestern (PBT, PET) sowie mit verstärkten Polyamiden. In der Elektronik ist eine Überlappung der Einsatzgebiete mit LCP gegeben. Im oberen Leistungssegment stehen meist teilkristalline Thermoplaste im Wettbewerb [12]. Kurzfaserverstärktes PPS eignet sich hervorragend als Werkstoff für tribologisch hoch belastete Bauteile [13; 14] und findet Einsatz im Automobilbau und in der Luftfahrt. 2009 wurden weltweit etwa 61.500 t des reinen PPS eingesetzt. Zurzeit übersteigen die Anfragen die weltweite Produktionskapazität [15]. Aufgrund technologischer Fortschritte und Entwicklungen, speziell im Kompositbereich, durch gezielten Einsatz von Zuschlagstoffen, eröffnen sich immer neue Anwendungsgebiete für diese Polymertypen. Hier sei der Einsatz als Bipolarplatte für die Brennstoffzelle und der Durchbruch in der Luftfahrt erwähnt, wo erstmals primäre Strukturbauteile aus PPS eingesetzt werden. Als neueste Entwicklungen gelten tribologische Komposite mit thermischer und/oder elektrischer Leitfähigkeit [15].

Bei der Compoundentwicklung ist die gleichzeitige Verbesserung von Kompositeigenschaften anzustreben, um eine effektive Multifunktionalität zu erzielen. Die Funktionalisierung mit mikroskaligen Füllstoffen, wie z.B. SCFs und Graphit, ist Stand der Technik. Der übergreifende Einsatz von Strukturen verschiedenster Längenskalen, vom Meter über den Mikrometer und Submikrometer hin zum Nanometer, bietet zu-

dem eine herausragende Möglichkeit, neuartige Kompositmaterialien zu entwickeln. Die Kombination von nano- und mikroskaligen Füllstoffen versprechen Synergien, womit die Gesamteigenschaften über das Potenzial der Einzelfüllstoffe hinaus optimiert werden können. Der Stand der Technik zeigt, dass auf diesem Gebiet ein großer Bedarf an systematischen Forschungsarbeiten, insbesondere mit MWNTs, SCFs und Graphit, besteht. Zudem finden Hochtemperatur-Thermoplaste, wie das in dieser Arbeit eingesetzte PPS, selbst bei der Erforschung monomodal gefüllter CNT/Nanokomposite wenig Beachtung, obwohl diese industriell stark an Bedeutung gewinnen. Die Betrachtung der Wertschöpfungskette ausgehend von der Matrix- und Füllstoffauswahl, deren Zusammensetzung und Prozessierung bis hin zur Weiterverarbeitung zu Bauteilen oder Halbzeugen ist von zentraler Bedeutung, um fundiert Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten.

Inhalt dieser Arbeit ist die anwendungsnahe, werkstoffwissenschaftliche Grundlagenforschung des elektrischen, mechanischen, thermischen und tribologischen Eigenschaftsprofils von Nano-, Mikro- und Hybridkompositen des Hochtemperatur-Thermoplasten PPS. Als Funktionsfüllstoffe werden kommerziell verfügbare MWNTs, mikroskaliger Graphit und SCFs verwendet. Zur Kompositherstellung werden die Doppelschneckenextrusion und der Spritzguss als industriell relevante Herstellungsprozesse eingesetzt.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die zugmechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur werden als Kerneigenschaften zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Komposite untersucht. Zur Ermittlung einer weiteren industriell relevanten Eigenschaft werden Gleitverschleißuntersuchungen an ausgewählten Kompositen durchgeführt. Die Bewertung erfolgt anhand der spezifischen Verschleißrate und des Reibungskoeffizienten. Über mikroskopische Verfahren, DSC-, DMTA- und Viskositätsuntersuchungen werden wesentliche Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet.

Das Ziel der Arbeit ist die Integration einer elektrischen Leitfähigkeit in die elektrisch isolierende PPS-Matrix und die Einstellung einer effektiven elektrischen, mechanischen und tribologischen Multifunktionalität durch gezielte Füllstoffkombination. Es wird nicht direkt gegen einen Referenzwerkstoff entwickelt, sondern die Möglichkeiten der Eigenschaftsgestaltung grundlagenorientiert erforscht.



Zunächst wird die Möglichkeit der Funktionalisierung von PPS mit kommerziell verfügbaren MWNTs erforscht. Das Leistungsprofil optimiert hergestellter MWNT/PPS-Komposite wird monomodal gefüllten SCF/ und Graphit/PPS-Kompositen gegenübergestellt. Zudem werden systematisch die Potenziale in der Gestaltung einer effektiven Multifunktionalität durch Füllstoffkombinationen erarbeitet. Die Modellierung der Kompositsteifigkeit und insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit stellt einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar.

## 2. Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1. Grundlagen und Anwendungen von elektrisch leitfähigen Polymerkompositen

Werkstoffe werden anhand ihrer elektrischen Eigenschaften in Isolatoren, Halbleiter und Leiter unterteilt (Abbildung 2-1). Die spezifische Durchgangsleitfähigkeit eines Werkstoffes wird in S/m angegeben und ist der Kehrwert des spezifischen Durchgangswiderstandes in  $\Omega \cdot m$ . Der Bereich überspannt mehr als 30 Zehnerpotenzen [16].

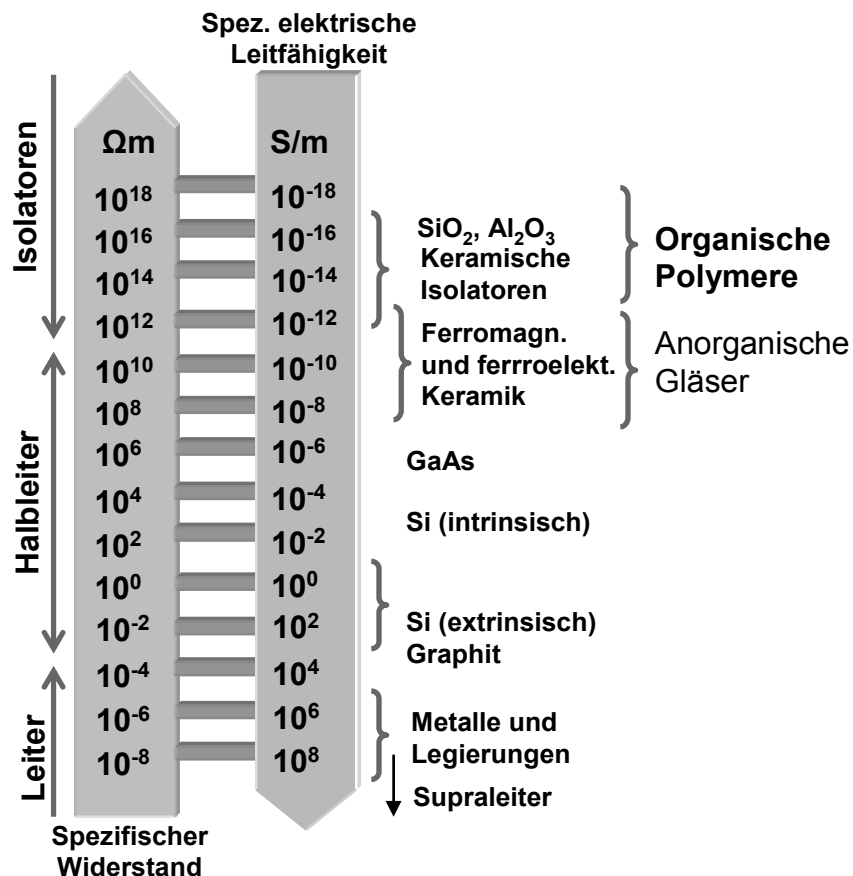


Abbildung 2-1: Einteilung der Materialien nach ihren elektrischen Eigenschaften [16]

Isolatoren, zu denen gemeinhin auch Kunststoffe zählen, lassen sich durch Reibung elektrostatisch aufladen. Eine Entladung kann direkt zu einem Funkenschlag führen, was gerade in explosionsgeschützten Räumen und Anlagen vermieden werden muss. ATEX bedeutet „Atmosphäre Explosible“. Chemische Fabriken, Tankanlagen,

Raffinerien, Kläranlagen, Flughäfen und Kraftwerke zählen zu den Industrien, in denen der Explosionsschutz von besonderer Wichtigkeit ist [7]. In diesen Bereichen sind elektrostatisch ableitende Werkstoffe notwendig.

Seit dem Aufkommen elektronischer Halbleiterbauelemente, die unter Umständen weniger als 100 V aushalten, den sogenannten elektrostatisch gefährdeten Bauelementen (EGB oder Electrostatic Discharge (ESD)-Sensitive Devices), sollten im Elektronikumfeld eingesetzte Kunststoffe nicht über Reibung aufladbar sein und demnach eine entsprechend große elektrische Leitfähigkeit besitzen [6].

Isolatoren sind Dielektrika, durch die elektrische und magnetische Felder ungeschwächt hindurchgreifen. Gehäuse von Elektronikbauteilen müssen zur Gewährleistung einer elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV) von Geräten diesbezüglich optimiert werden. EMV ist die Fähigkeit einer elektrischen Einrichtung, in ihrer elektromagnetischen Umgebung zufriedenstellend zu funktionieren, ohne diese Umgebung, zu der auch andere Einrichtungen gehören, unzulässig zu beeinflussen [6]. Daher werden bei EMV-Anwendungen leitfähige Polymerkomposite eingesetzt. Zur Abschirmung von Feldern (EMV-Anwendung) werden gute Leitfähigkeiten, zur elektrostatischen Entladung (ESD-Anwendung) wird eher eine geringe Leitfähigkeit, um eine weiche Erdung zu realisieren, benötigt. Deshalb werden Verpackungen im Elektronikbereich mehrschichtig aufgebaut. Diese besitzen zum einen eine schwach leitende Schicht in direktem Kontakt mit dem Bauelement, um die schonende Ableitung elektrostatischer Aufladung zu gewährleisten und zum anderen eine besser leitende Außenschicht als Schirm gegen elektrostatische Felder [6]. Für EMV-Anwendungen muss der Durchgangswiderstand unter  $0,01 \Omega \cdot m$  ( $100 \text{ S/m}$ ) liegen [17; 18]. In sicherheitstechnischer Hinsicht gilt ein Werkstoff als nicht aufladbar, wenn sein Oberflächenwiderstand weniger als  $10^9 \Omega$  beträgt. In hochgradig explosionsgefährdeten Umgebungen wird ein Widerstand von mindestens  $10^4 \Omega \cdot m$  ( $10^{-4} \text{ S/m}$ ) empfohlen [19].

Zu den Anwendungen elektrisch leitfähiger Polymerkomposite im ESD- und EMV-Bereich zählen Rohre, Schläuche, Transportbänder, Behälter, Abdeckungen, Auflagen, Gehäuse, etc..

Weitere Anwendungsgebiete von leitfähig modifizierten Kunststoffen sind Bereiche, in denen eine Galvanisierbarkeit [20] oder eine KTL (katalytische Tauchlackierung)-

Fähigkeit gefordert wird. Diese wird insbesondere zur Lackierung metallischer Strukturen im Automobilbau eingesetzt, wobei vermehrt Kunststoffe und deren Verbundwerkstoffe eingesetzt werden [21]. Dafür werden spezifische Durchgangswiderstände von höchsten 10 bis 100  $\Omega \cdot m$  (0,1 bis 0,01 S/m) gefordert [22]. Zurzeit wird intensiv an der Entwicklung von CNT-basierten Matrixsystemen für Faserkunststoffverbunde geforscht, um die KTL-Fähigkeit entsprechender Strukturbauteile zu realisieren.

CNTs wechselwirken hervorragend mit Mikrowellen [23], wodurch neue Verarbeitungsprozesse bei der Faserkunststoffverbundherstellung entwickelt werden können, z.B. durch den Einsatz von Mikrowellen zum Aushärten CNT-modifizierter duroplastischer Matrices im FKV [24].

Zusätzliche Anwendungsfelder sind in tribologisch belasteten Bauteilen zu finden. Hier wird durch gezielte Compoundentwicklung die elektrische Leitfähigkeit implementiert, ohne die Verschleißbeständigkeit und das Reibungsverhalten negativ zu beeinflussen. Damit sind ATEX-, ESD- und EMV-Anwendungen tribologisch belasteter Bauteile auf Polymerbasis denkbar. Ein weiterer Ansatz zum Thema intelligente Werkstoffe (engl. „smart materials“) ist die Nutzung der integrierten elektrischen Leitfähigkeit als Sensor zur Bauteilkontrolle [8].

Um elektrisch isolierende Werkstoffe für Anwendungen, in denen eine elektrische Leitfähigkeit gefordert wird, einsetzbar zu machen, können diese mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen modifiziert werden. Dazu zählen:

- Metallpulver
- Kohlenstofffasern
- Ruße
- nanoskalige Kohlenstofffasern oder -röhren

Die Konzentration, bei der die Füllstoffe beginnen, ein kontinuierliches Netzwerk durch das Matrixmaterial zu bilden, wird als Perkulationsgrenze bezeichnet. In diesem Konzentrationsbereich ändert sich bei kleiner Variation des Füllstoffgehaltes die elektrische Leitfähigkeit sprunghaft um mehrere Dekaden (Abbildung 2-2). Bei Gehalten jenseits der Perkulationsgrenze sind die Füllstoffe dreidimensional vernetzt und

die elektrische Leitfähigkeit ist weniger sensitiv bezüglich Änderungen des Füllstoffgehaltes [10; 20].

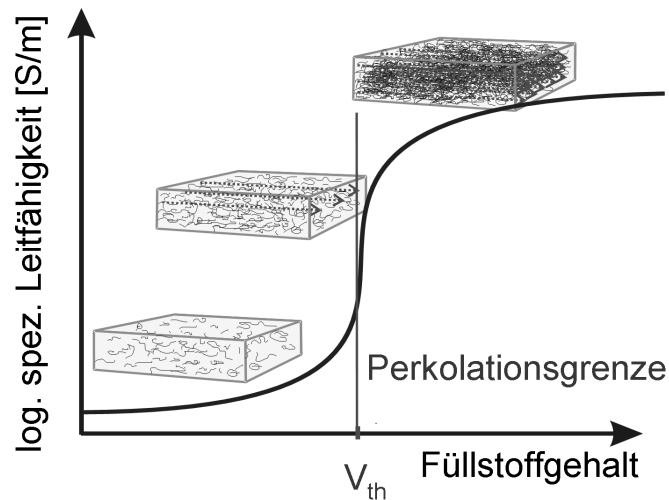


Abbildung 2-2: Elektrische Perkolationsgrenze

Ruße sind bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymerkompositen der meist eingesetzte Funktionsfüllstoff. Allerdings werden davon relativ hohe Füllstoffgehalte benötigt, womit oft eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einhergeht [25; 26].

Die Perkolationsgrenze und das erreichbare Leitfähigkeitsniveau sind abhängig von:

- der intrinsischen Leitfähigkeit der Füllstoffe
- der Polymermatrix
- der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung
- der Fähigkeit der Füllstoffe, ein Netzwerk zu bilden
- den Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen

Bekannt ist, dass insbesondere lange, dünne Fasern (großes Aspektverhältnis) mit regelloser Ausrichtung und hoher intrinsischer Leitfähigkeit günstig sind, um eine niedrige Perkolationsgrenze und eine gute elektrische Leitfähigkeiten zu realisieren [6; 27]. CNTs eignen sich aufgrund ihres großen Aspektverhältnisses hervorragend dafür.

Die Flexibilität in der Gestaltung des Eigenschaftsprofils durch gezielte Wahl der Polymermatrix, der Füllstoffe, dem Füllstoffgehalt sowie den Verarbeitungsprozessen,

wodurch in gewissen Grenzen die elektrische Leitfähigkeit flexibel einstellbar ist, ermöglicht die Entwicklung leistungsfähiger multifunktionaler Polymerkomposite.

Zu dem elektrischen und mechanischen Leistungsprofil, das unter Beachtung der notwendigen Wertschöpfungskette mit kommerziellen MWNTs zu erzielen ist und der Erforschung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, wird in dieser Arbeit das Potenzial einer effektiven Multifunktionalität durch MWNTs in Kombination mit mikroskaligen SCFs und Graphit in PPS untersucht.

Im Folgenden wird darlegt, welche Herausforderungen bei der Entwicklung von CNT-Nanokompositen zu meistern und welche Einflussfaktoren auf das Eigenschaftsprofil zu beachten sind. Zudem wird das Potenzial in der Kombination von nano- und mikroskaligen Füllstoffen, insbesondere von MWNTs, SCFs und Graphit herausgearbeitet.

Auf Modellansätze zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Kompositen wird eingegangen.

## **2.2. Carbon Nanotubes (CNTs)**

Mitte der 1980er Jahre wurden durch Kroto et al. [28] die Chemie der Fullerene entdeckt. Dabei handelt es sich um käfigartige Strukturen, die aus sechseckigen und fünfeckigen Flächen aufgebaut sind, wobei das erste dieser Art das Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) ist. Seit Iijima et al. [29] die Synthese von CNTs durch die Lichtbogen-Methode beschrieben haben steigt das wissenschaftliche und mittlerweile auch das industrielle Interesse an CNTs rasant an. CNTs können als lange Fulleren-Röhren angesehen werden, bei denen die Wände aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen (Graphit-Struktur) bestehen. In der Literatur werden einwandige (single-walled carbon nanotubes (SWNTs)), zweiwandige (DWNTs) und mehrwandige (multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)) Kohlenstoff-Nanoröhren unterschieden. SWNTs können beispielsweise einen Röhrendurchmesser von 1-2 nm und eine Länge bis in den cm-Bereich aufweisen [30; 31]. Kommerziell erhältliche Baytubes<sup>®</sup> C150P (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland) MWNTs, die in dieser Arbeit eingesetzt werden, werden laut Datenblatt mit einem inneren Durchmesser  $\sim 4$  nm, einem Außendurchmesser von  $\sim 13$  nm und  $> 1$   $\mu\text{m}$  Länge angegeben [32].

Seit der ersten Beschreibung von CNTs in der Literatur wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt. Zur Herstellung von SWNTs können die Lichtbogen-Methoden, die Laserablation, der HiPCo-Prozess, die Pyrolyse oder die chemische Gasphasenabscheidung eingesetzt werden [9].

MWNTs werden beispielsweise über die Lichtbogenmethode, Laserablation oder chemische Gasphasenabscheidung hergestellt [10]. Hierzu zählt auch die Chemisch-Katalytische-Gasphasenabscheidung (Chemical Catalytical Vapour Deposition (CCVD)) als großtechnischer Herstellungsprozess, wie er von der Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, Deutschland) zur Herstellung der Baytubes<sup>®</sup> eingesetzt wird (s. Abbildung 2-3) [33]. In Abhängigkeit vom Herstellungsprozess werden spaghetti-ähnlich verschlungene CNT-Bündel produziert, die als Primäragglomerate bezeichnet werden, und die es gilt bei der Verarbeitung in einer Matrix aufzulösen, d.h. zu dispergieren und zu verteilen.

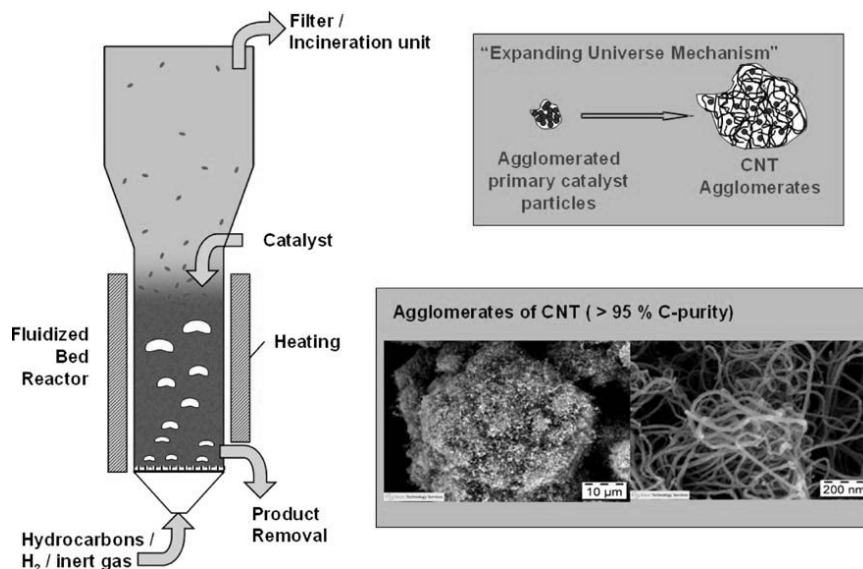


Abbildung 2-3: Zusammenstellung des Bayer Prozesses zur MWNT-Herstellung [33]

CNTs zeichnen sich durch ihre herausragenden intrinsischen thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften aus. CNTs weisen abhängig von ihrem Herstellungsprozess verschiedene strukturelle Aufbauten mit verschiedensten Symmetrien auf, was zu spezifischen intrinsischen Eigenschaften führt. Die Komplexität der verschiedenen strukturellen Aufbauten und Eigenschaften der CNTs ist in [34] erläutert. Insbesondere für die elektrischen Eigenschaften ist die Art der aufgerollten Graphitlage bzw. die Kristallstruktur verantwortlich. Stark vom Herstellungsprozess ab-

hängige Defektdichten der CNTs beeinflussen die Eigenschaften ebenfalls. Damit ist jede CNT-Art ein Individuum, das sich in seinen, insbesondere mechanischen und elektrischen Eigenschaften grundsätzlich von anderen unterscheiden. Die elektrischen Leitfähigkeiten der CNTs können von einem Halbleiter bis hin zu einem hervorragenden metallischen Leiter reichen [35; 36].

Viele experimentelle und theoretische Arbeiten wurden an CNTs zur Bestimmung ihrer mechanischen Eigenschaften durchgeführt, die zu unterschiedlichsten Festigkeits- und Steifigkeitsergebnissen führten. Coleman et al. [30] zeigen dies in einem Übersichtsartikel, worin Steifigkeiten im TPa-Bereich und Festigkeiten von mehreren 10 GPa dargestellt werden. Die großen Eigenschaftsunterschiede speziell der MWNTs können auf die Herstellungsmethode und damit verbundenen MWNT-Type sowie die Defektdichte zurückgeführt werden. Salvetat et al. [37] zeigen dies an katalytisch hergestellten MWNTs, bei denen die Steifigkeit um eine Größenordnung niedriger im Vergleich zu MWNTs aus dem Lichtbogenprozess liegt.

MWNTs sind bereits heute auf dem Markt zu interessanten Preisen zwischen 100 und 150 Euro/kg verfügbar. Die Produktionskapazitäten steigen weltweit rasant an. Die Bayer AG (Leverkusen, Deutschland) hat beispielsweise eine Kapazität von 260 t MWNTs (Baytubes<sup>®</sup>) pro Jahr [33; 38].

### **2.3. Carbon Nanotube (CNT)-Polymerkomposite**

Aufgrund der herausragenden intrinsischen Eigenschaften gelten CNTs als idealer Funktionsfüllstoff für Polymere [39], um meist eine mechanische Verstärkung und/oder elektrische Leitfähigkeit des Komposites zu realisieren.

Das volle Potenzial der CNTs für industrielle Anwendungen ist bisher erst in Ansätzen bekannt. Basierend auf CNTs sind bis heute erst eine recht geringe Zahl von Anwendungen realisiert. Es müssen noch umfassender die Voraussetzungen dafür geschaffen werden, dass das Potenzial der CNTs effizienter in die makroskopischen Produkteigenschaften umgesetzt werden kann [38].

Die Qualität, Verfügbarkeit und der Preis sind Gründe, warum CNTs noch nicht durchgreifend industriellen Einsatz gefunden haben [40]. Ein weiterer Grund liegt darin, dass vielversprechende Ergebnisse aus dem Labormaßstab nicht durchgreifend in industrielle Maßstäbe übertragbar sind. Trotz allem finden CNTs zunehmend



Einsatz in Polymerkompositen für industrielle Anwendungen. Hierzu zählen Produkte im Automobilbereich, in der Elektronik und in der Sportgeräteindustrie [38; 41], wie z.B. in Tennis-, Golf- und Eishockeyschlägern.

Es existiert eine fast unüberschaubare Fülle an Literatur zum Thema CNTs und CNT-Nanokompositen. Zurzeit erscheinen mehrere tausend Veröffentlichungen jährlich (Abbildung 2-4). Ein seit 2003 rapide wachsendes Interesse an CNTs in der ingenieurwissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der Verbundwerkstoffe zeigt sich in der Veröffentlichungsanzahl zum Thema Carbon Nanotubes in der renommierten Zeitschrift *Composites Science and Technology* (108 Veröffentlichungen in 2010) (Abbildung 2-4).

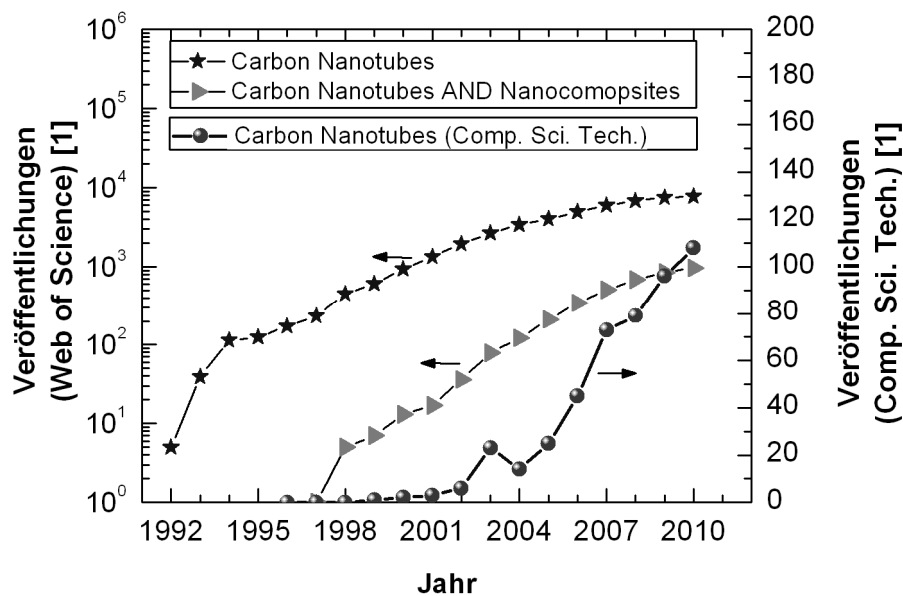


Abbildung 2-4: Veröffentlichungen zum Thema CNTs und CNTs + Nanocomposites im gesamten Web of Science und CNTs in der Zeitschrift *Composites Science and Technology* (Comp. Sci. Tech.)

In der Literatur wurden fast alle Polymere als CNT-Matrixsystem eingesetzt und deren mechanischen Eigenschaften in Kombination mit den elektrischen, thermischen, optischen und vielen anderen Eigenschaften intensiv erforscht. Trotz allem streuen die gewonnenen Erkenntnisse und resultierenden Eigenschaften bis heute unzufriedenstellend stark, was auf (a) die Vielfalt an existierenden CNTs, deren strukturellem Aufbau, Herstellungsmethode, Oberflächenbehandlung, Dimensionalität, Verarbeitbarkeit, (b) die verschiedenen Matrixsysteme und (c) die CNT-Matrix-Wechsel-

wirkungen und damit direkt einhergehende resultierende Endeigenschaften zurückzuführen ist [39; 42]. Diese Einflussfaktoren sind in Abbildung 2-5 zusammengefasst.

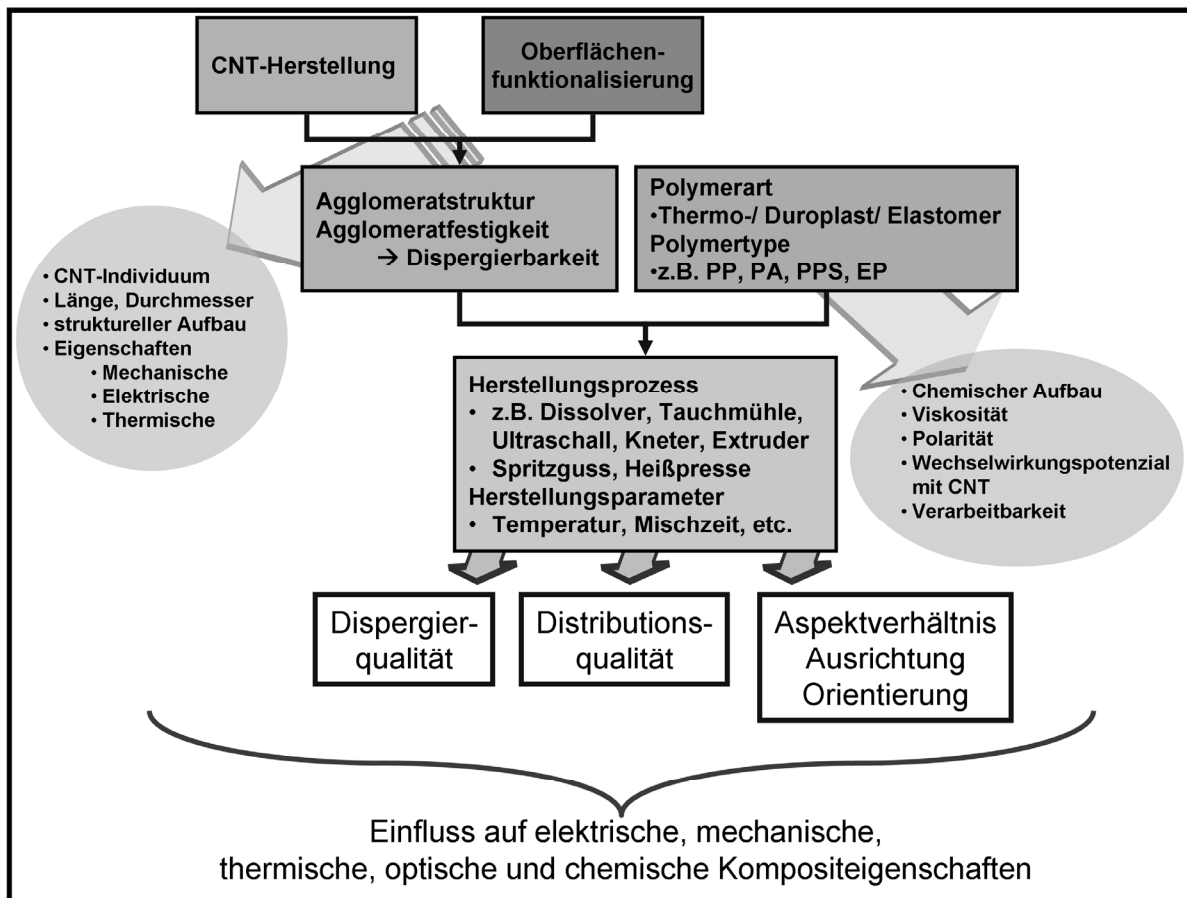


Abbildung 2-5: Einflussfaktoren auf resultierende Compositeigenschaften

Aufgrund der Vielfalt an Einflussfaktoren und damit einhergehender Komplexität ist die CNT-Kompositforschung, unter Beachtung der notwendigen Wertschöpfungskette, weiter von wissenschaftlicher und industrieller Relevanz. Dies gilt insbesondere für den Einsatz kommerzieller CNTs und die Verarbeitung mit industriell relevanten Verarbeitungsprozessen, wie die Doppelschneckenextrusion und der Spritzguss bei thermoplastischen Matrices. Damit müssen transparente und nachvollziehbare Ergebnisse generiert werden, womit die Basis für die industrielle Nutzung von CNTs gelegt wird.

Zur fundierten Erforschung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen muss die Makroskala zur Begutachtung der Primäragglomerataufspaltung, d.h. der Restagglomeratanteil im Komposit und auf Nanoskala die MWNT-Verteilung (Distribution) bzw. die MWNT-Nanostrukturausbildung, betrachtet werden, weil die resultierenden

Dispergier- und Distributionsqualitäten der CNTs einen signifikanten Einfluss auf das Eigenschaftsprofil haben. Auf der Makroskala hat sich die Durchlichtmikroskopie an Dünnschnitten bewährt [25; 43]. Auf der Nanoskala kommen verschiedenste Techniken zum Einsatz. Dazu zählen die Rasterkraftmikroskopie [44], die Transmissionselektronenmikroskopie [44; 45] und die Rasterelektronenmikroskopie [46; 47]. Zu diesen direkten Charakterisierungsmethoden kommen auch indirekte Verfahren wie die Stabilitätsbestimmung einer Dispersion, elektrische Leitfähigkeitsmessungen, rheologische Untersuchungen [48; 49] sowie die Prüfung mechanischer und thermischer Eigenschaften [50] zum Einsatz, um Rückschlüsse auf strukturelle Anordnungen und Verteilungen der CNTs zu gewinnen.

### **2.3.1. Herstellung und elektrische Eigenschaften von CNT/Polymer-Nanokompositen**

Hauptsächlich ist die starke Agglomeration, insbesondere kommerziell erhältlicher MWNTs, eine große Herausforderung. Diese sind sehr stark verknäult und die Agglomerate weisen je nach CNT-Art deutliche Festigkeitsunterschiede auf. Krause et al. [51] haben über die Ultraschall dispergierung von MWNTs in einem wässrigen Lösungsmittel nachgewiesen, dass verschiedene kommerziell erhältliche MWNTs sich bezüglich ihrer Dispergierbarkeit signifikant unterscheiden. Die beste Dispergierbarkeit der untersuchten MWNTs zeigten Nanocyl<sup>TM</sup> 7000 (Nanocyl S.A., Sambreville, Belgien) und Future Carbon CNT-MW (Future Carbon GmbH, Bayreuth, Deutschland). Baytubes<sup>®</sup> C150P (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland) und Graphistrength<sup>®</sup> C100 (Arkema, Colombes, Frankreich) bedurften einem fünfmal höheren Energieeintrag, um eine stabile Dispersion herzustellen. Dies steht in guter Korrelation zur Schüttdichte der Produkte, d.h., dass eine gute Rieselfähigkeit und damit gute Handhabbarkeit mit einer schwierigeren Dispergierbarkeit einhergeht.

Aufgrund der Herausforderung, eine homogene CNT-Verteilung bzw. CNT-Agglomerataufspaltung zu realisieren, der Vielfalt an Matrixtypen und der damit verbundenen Verarbeitungsmöglichkeiten werden unterschiedliche Herstellungsrouten eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten Methoden zur Herstellung von CNT-Polymerkompositen sind die in-situ Polymerisation, die Lösungsmittelroute und das Schmelzemischen, wobei auch neue Techniken entwickelt werden [40; 52; 53]. Hierzu zählt beispielsweise die Kombination aus Ultraschalltechnik und Doppelschneckenextrusi-

on, wie sie von Isayev et al. [54] eingesetzt wurde. Diese Verfahren sind auch für die Herstellung anderer polymerer Nanokomposite, wie beispielsweise die Modifikation mit keramischen Nanopartikeln, die Methoden der Wahl.

Bei der Herstellung über Lösungsmittel werden die CNTs und das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gemischt, im Anschluss wird das Lösungsmittel abgedampft. Damit werden meist dünne Filme realisiert [30]. Grossiord et al. [55] haben CNTs in einem wässrigen Lösungsmittel über Ultraschalltechnik vordispersiert und über einen Latexprozess zu dünnen MWNT/PS-Filmen verarbeitet, womit eine sehr niedrige Perkulationsgrenze und gute elektrische Leitfähigkeiten erzielt wurden.

Bei der in-situ Polymerisation werden die CNTs vorab in niedrig-viskose Monomere oder Monomerlösungen eingearbeitet. Anschließend folgt die thermische oder chemische Polymerisation [40]. Duroplast-basierte CNT-Nanokomposite werden auf diese Art hergestellt. Hierbei hat sich das Einarbeiten der CNTs in das Epoxidharz über die Dreiwalztechnik bewährt [46; 56; 57].

Das Schmelzemischen ist der bevorzugte Prozess zur großtechnischen Kompoundierung von Thermoplasten [45]. Dieses hat sich im industriellen Einsatz wegen der Schnelligkeit, Einfachheit und Verfügbarkeit bewährt. Bei der Schmelzemischung werden die CNTs direkt der hochviskosen Polymerschmelze in einem Extruder oder Innenmischer zugegeben und durch eine optimierte Prozessführung eingearbeitet. Bei der Schmelzemischung kann zum einen die Direktkompoundierung eingesetzt werden, bei der in einem Schritt gewünschte Füllstoffgehalte realisiert werden. Sonderformen sind beispielsweise Vordispersierungen von CNTs in einem Lösungsmittel, die über Flüssigdosierung der Schmelzemischung zugegeben werden [58].

Zum anderen besteht die Möglichkeit der Mehrfachkompoundierung, bei der meist ein hochgefüllter CNT-Masterbatch im ersten Schritt hergestellt und anschließend verdünnt wird (Zweifach- oder Mehrfachschmelzemischung). Diese Masterbatchroute hat sich als ein sehr adäquates Vorgehen zur CNT-Nanokompositherstellung herausgestellt [44; 45; 59–63].

Viele Grundlagenarbeiten zur Schmelzemischung wurden im Labormaßstab über Mikrocompounder oder Innenmischer an verschiedensten Thermoplasten durchgeführt [22; 25; 45; 60; 64–68].

Die Mechanismen der Dispergierung und Distribution der CNTs sind [67]:

- die Benetzung
- die Infiltration des Agglomerates mit Polymer
- die Dispergierung über die parallel ablaufenden Mechanismen Agglomeratbruch („Rupture“) oder Erosion
- die Distribution und etwaige Flokkulation

Eine gute Benetzung und Infiltration der Agglomerate ist notwendig, um ausreichend Scherenergie in das Agglomerat einzutragen, wodurch die Agglomerate aufgespaltet werden, was bei sehr dicht gepackten und hochfesten Agglomeraten schwierig ist [67].

Die Dispergiermechanismen und deren kinematische Betrachtung wurden von Kasaliwal et al. [67] an MWNTs in PC untersucht. Es wurde gezeigt, dass der „Rupture“-Prozess sehr schnell abläuft, aber nur eintritt, wenn genügend hohe Scherkräfte bereitstehen. Der zweite Prozess ist die Erosion, die eher langsam abläuft. Prinzipiell treten beide Prozesse parallel auf.

Pegel et al. [45] haben verschiedenste kommerziell erhältliche MWNTs im Direkt-kompoundierverfahren in einem Mikrocompounder in PC eingearbeitet. Unabhängig vom Aspektverhältnis der eingesetzten MWNTs wurden verschiedenste Perkulationsgrenzen (0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%) nachgewiesen, was auf unterschiedliche Dispergierbarkeiten der MWNTs zurückgeführt wurde.

Pötschke et al. [69] haben im Kleinmengenmaßstab über eine Masterbatchverdünung auf einem Mikrocompounder an MWNT/PC-Nanokompositen nachgewiesen, dass in Perkulationsnähe in Abhängigkeit von der Mischzeit die resultierende elektrische Leitfähigkeit um Dekaden variieren kann. Dies ist auf die benötigte Infiltrationszeit der PC-Matrix in die MWNT-Agglomerate zurückzuführen, was zu unterschiedlichen Dispergierqualitäten führt. Durch eine Schneckendrehzahlerhöhung wird die Makrodispergierqualität verbessert und die Perkulationsgrenze herabgesetzt. Oberhalb der Perkulationsgrenze kann sich diese aufgrund von MWNT-Kürzung negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken.

Kasaliwal et al. [25] haben über die Herstellung von MWNT/PC-Nanokompositen auf einem Mikrokomponentenhersteller gezeigt, dass eine hohe Schmelztemperatur und eine hohe Schneckendrehzahl zu besten Makrodispersionsgütern und höchsten elektrischen Leitfähigkeiten führen. Ähnliche Arbeiten wurden von Krause et al. [65] an PA66 und PA6 über eine Masterbatchverdünnung durchgeführt, die bei zu hohen Energieeinträgen eine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit trotz verbesserter Makrodispersionsgüte nachweisen konnten. Dies wurde mit einer MWNT-Kürzung begründet, was auch Andrews et al. [70] nachweisen konnten. Eine Bestimmung der Endgröße der CNTs im Komposit ist sehr schwierig. Erst in aktuellen Arbeiten werden hierfür sehr aufwendige Ansätze verfolgt. Derartige Kürzung wurde durch Krause et al. [71] an MWNT/PC-Nanokompositen untersucht. Bei zwei verschiedenen kommerziellen MWNTs wurde eine CNT-Kürzung von bis zu 30 % nachgewiesen.

Die Thermoplastviskosität und -polarität bzw. deren funktionelle Endgruppen nehmen Einfluss auf die resultierende Makrodispersionsgüte und die elektrischen Eigenschaften. Socher et al. [68] haben in PA12 gezeigt, dass mit Säureendgruppen die Perkolationsgrenze bei niedrigerem Gehalt im Vergleich zu Aminendgruppen erreicht wird. Zudem wurden in niedrig-viskoserer Typen eine geringere Perkolationsgrenze als in hoch-viskoserer Typen erreicht, was nicht mit der Makrodispersionsgüte korrelierte. Dies kann zum einen auf eine stärkere Kürzung der CNTs in hoch-viskoserer Schmelzen und dadurch höheren Energieeinträgen und zum anderen auf eine sekundäre Agglomeration zurückgeführt werden, worauf später eingegangen wird. Zudem wurden verschiedene kommerziell erhältliche MWNTs verglichen. Bessere Dispersionsgüten und damit einhergehende niedrigere Perkolationsgrenzen wurden für Nanocyl™ 7000 und Future Carbon MWNTs im Vergleich mit Baytubes® C150P MWNTs erzielt, was in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von Krause et al. [51] steht.

Deutliche Unterschiede in der Makrodispersionsgüte, der Perkolationsgrenzen und den resultierenden absoluten elektrischen Leitfähigkeiten wurden bei konstanten Herstellungsbedingungen für verschiedene Thermoplasttypen nachgewiesen [22]. Dies wird auf die Oberflächenenergie und Polarität der Polymerschmelze, damit einhergehender Benetzbarkeit und Infiltration der CNT-Agglomerate, Kristallisationseffekte bei teilkristallinen Thermoplasten und die Interphaseneigenschaften zurückge-

führt, was im Übersichtsartikel von Al-Saleh und Sundarakaj [53] zusammengestellt wurde.

Seit der Verfügbarkeit kommerzieller MWNTs zu adäquaten Preisen werden vermehrt Forschungsarbeiten an im Technikumsmaßstab hergestellten MWNT-Thermoplastkompositen durchgeführt. Einige Erkenntnisse aus dem Labormaßstab können übertragen werden, wobei neue Herausforderungen, wie beispielsweise eine deutlich geringere Verweilzeit als bei einem Mikrocompounder, zu meistern sind.

Viele systematische Untersuchungen unter Beachtung der notwendigen Wertschöpfungskette bei der Doppelschneckenextrusion sind in der Literatur nicht zu finden. Villmow et al. [72] haben MWNTs (Nanocyl<sup>TM</sup> 7000) in PLA über die Doppelschneckenextrusion und Masterbatchroute eingearbeitet und herausgefunden, dass eine Schneckendrehzahlerhöhung die Makrodispergiertgüte deutlich verbessert. Zudem führte eine höhere MWNT-Beladung des Masterbatches zu einer besseren Agglomerataufspaltung. Die Makrodispergiertgüte des Masterbatches hat einen entscheidenden Einfluss auf die Makrodispergiertgüten der Verdünnungsreihe, was auch durch Optimierung der Prozessparameter der Verdünnungsextrusion schwer zu kompensieren ist. In einer weiteren Arbeit haben Villmow et al. [43] die Prozessparameter Schneckendrehzahl, Durchsatz, Schneckenkonfiguration und Verweilzeit bei der Doppelschneckenextrusion von MWNTs (Nanocyl<sup>TM</sup> 7000) in PCL untersucht. Auch hier ist die Schneckendrehzahlerhöhung besonders günstig zur Verbesserung der Makrodispergiertgüte. Eine Verweilzeit von 60 s führte unabhängig von der Schneckenkonfiguration zu passablen Makrodispergiertgüten.

Zu der Herausforderung einer optimalen Primäragglomerataufspaltung und homogenen Distribution der MWNTs hat der Verarbeitungsprozess, wie Heißpressen oder Spritzguss zu Probekörpern bzw. Bauteilen, einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften. Durch Heißpressen sind im Vergleich zum Spritzguss oft niedrigere elektrische Perkolationsgrenzen realisierbar. Bei einer ursprünglich homogenen CNT-Verteilung kann aufgrund attraktiver Kräfte eine CNT-Flokkulation (Nestbildung) eintreten, die sog. sekundäre Agglomeration. Dies wurde in Heißpresseexperimenten selbst bei Thermoplasten beobachtet, was vor allem von niedrig-viskosen duroplastischen Systemen bekannt ist [73; 74]. Diese sekundäre Agglomeration begünstigt die Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden, wodurch die Perkolationsgrenze

herabgesetzt wird. Die sekundäre Agglomeration hat besonders in Perkolationsnähe einen signifikanten Einfluss [25]. Im Thermoplastbereich existieren einige Arbeiten zum Thema sekundäre Agglomeration, wobei auch dynamische in-situ Leitfähigkeitsuntersuchungen an der Schmelze durchgeführt wurden [45; 49; 75]. Hierbei konnte auch eine scherinduzierte Netzwerkbildung beobachtet werden. Zudem werden Anstrengungen unternommen, um während der Verarbeitung die MWNT-Netzwerkbildung über online-Messverfahren, wie die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze, zu erfassen [76; 77]. Um diese Erkenntnisse in einen Verarbeitungsprozess zu übertragen sind kinematische Betrachtungen notwendig, womit speziell bei geringsten Füllstoffgehalten eine gute elektrische Leitfähigkeit durch gezielte Fließprozesse während der Verarbeitung zu realisieren ist [78].

Bei allen Untersuchungen zeigte sich, dass relativ lange Verarbeitungszeiten (> 1 min) notwendig sind, um in Thermoplasten eine sekundäre Agglomeration hervorzurufen, weshalb dies für den schnell ablaufenden Spritzgussprozess (< 1min), der in dieser Arbeit eingesetzt wurde, nicht zu erwarten ist.

Villmow et al. [79] haben den Einfluss von Spritzgussparametern auf das elektrische Eigenschaftsprofil von MWNT/PC-Nanokompositen untersucht. Die Einspritzgeschwindigkeit und die Schmelzetemperatur haben die größten Einflüsse, wobei die elektrischen Leitfähigkeiten um sechs Größenordnungen, speziell in Perkolationsnähe, variiert haben. Der Haltedruck und die Temperatur der Spritzgussform zeigten nur geringe Auswirkungen. Über TEM-Untersuchungen wurde signifikante Orientierungsunterschiede aufgrund der Einspritzgeschwindigkeiten und Schmelzetemperaturen, insbesondere in der Spritzgusshaut, nachgewiesen. Eine starke Orientierung der MWNTs in der Randschicht, die dadurch isolierend vorliegen, sowie eine abnehmende Orientierung zum Kernbereich wurden nachgewiesen. Der Einfluss von Orientierungen auf das elektrische Eigenschaftsprofil ist in der Nähe der Perkolationsgrenze deutlich stärker ausgeprägt als bei höheren Füllstoffgehalten.

Die Gesamtheit an Einflussfaktoren auf das resultierende Eigenschaftsprofil erklärt die oftmals auch gegenläufigen in der Literatur existierenden Ergebnisse. Bauhofer et al. [42] haben in einem Übersichtsartikel aus 121 Veröffentlichungen zum Thema CNT-Polymerkomposite festgestellt, dass die Polymermatrix und Dispergier-



technologie einen stärkeren Einfluss auf die resultierende Perkulationsgrenze hat, als die CNT-Type.

Spitalsky et al. [80] haben einen Übersichtsartikel aus 488 Veröffentlichungen zum Thema CNT-Komposite, Chemie, Herstellung, mechanische und elektrische Eigenschaften zusammengestellt. Auch sie finden eine sehr starke Schwankung der resultierenden Ergebnisse aufgrund der Polymer- und CNT-Type, der Herstellungstechniken, woraus allgemeine Aussagen schwierig abzuleiten sind.

Arbeiten zu CNT-Nanokompositen in Hochleistungsthermoplasten und speziell zu PPS als Matrixsystem sind in der Literatur wenig zu finden. Bangarusampath et al. [81] haben eine elektrische Perkulationsgrenze von MWNT/PEEK-Nanokompositen zwischen 1 und 2 Gew.-% gefunden. Han et al. [82] fanden eine elektrische Perkulationsgrenze von MWNT/PPS-Kompositen bei 3 Gew.-% nach einer Direkteinarbeitung und anschließendem Spritzguss. Yu et al. [52] wiesen eine elektrische Perkulationsgrenze von MWNT/PPS-Nanokompositen zwischen 1 und 2 Gew.-% nach. Yang et al. [66] fanden eine deutlich höhere Perkulationsgrenze bei 5 Gew.-%, wobei beide Gruppen die MWNT/PPS-Nanokomposite über Schmelzemischen und die Proben über Heißpresse hergestellt haben. Wu et al. [83] haben eine elektrische Perkulationsgrenze bei 2 Gew.-% MWNT-Gehalt in PPS nachweisen können.

### **2.3.2. Einfluss von CNTs auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften**

#### **2.3.2.1. Mechanische Eigenschaften**

Wie bei den elektrischen Eigenschaften sind für die Mechanik viele Faktoren wie Dispergierung und Distribution, Interphasenhaftung zum Matrixmaterial und nanostrukturelle Ausrichtung der CNTs zu beachten [56]. Welche mechanischen Eigenschaften in CNT-Polymerkompositen erzielt wurden, ist in [30; 39] und [80] zusammengestellt. Gleichmaßen wie bei der elektrischen Integration variieren die erzielten mechanischen Eigenschaften.

Grundsätzlich wirken sich Restagglomerate negativ aus, weil diese als Fehlstellen wirken, insbesondere wenn diese ungenügend mit Polymer benetzt sind [70; 84; 85].

Die wesentliche Herausforderung ist damit die Vermeidung von Restagglomeraten, um ein möglichst optimales mechanisches Eigenschaftsprofil zu erhalten.

Gojny et al. [56] haben dargestellt, dass selbst bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften eines Matrixsystems wie Epoxidharz in der Literatur unterschiedlichste Ergebnisse zu finden sind, was auf die Matrix- und CNT-Wahl, deren Oberflächenbehandlung sowie den Verarbeitungsprozess zurückzuführen ist. Sie haben anhand verschiedenster CNT-Typen in Epoxidharz gezeigt, dass die Verbesserung von Kompositfestigkeit und –steifigkeit auf die spezifischen mechanischen Eigenschaften, das Aspektverhältnis und die spezifische Oberfläche der CNTs zurückzuführen ist.

Durch Oberflächenfunktionalisierung der CNTs kann die CNT/Matrix-Wechselwirkung optimiert werden. Hierfür werden beispielsweise funktionelle Gruppen chemisch an die CNTs angekoppelt, um eine kovalente Bindung zur Matrix auszubilden. Derartige Modifikationen verursachen aber auch Defekte im CNT-Gitter, was speziell die elektrischen Eigenschaften reduzieren kann [85]. Zur CNT-Funktionalisierung gibt es matrixübergreifend viele Arbeiten, was unter anderem in [80] und [86–88] zusammengestellt ist. Auf die Oberflächenmodifikation wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Zum einen sind keine sinnvollen Oberflächenfunktionalisierungen von CNTs für eine gute Wechselwirkung mit PPS bekannt, zudem sind chemisch funktionalisierte CNTs sehr teuer und meist nicht in den Mengen zu beziehen, die für eine Herstellung von Kompositen im Technikumsmaßstab, wie in dieser Arbeit angestrebt, notwendig sind.

Eine Ausrichtung, der oft aufgrund der hohen Flexibilität gekrümmten CNTs, in Belastungsrichtung ist vorteilhaft, um eine optimale Verstärkung zu erzielen [89; 90]. Tsai et al. [91] haben gezeigt, dass die Welligkeit der Verstärkungsfüllstoffe die End-eigenschaften stark beeinflusst. Je gewellter, desto niedriger fällt die mechanische Verstärkung aus. Ein Modell zur Beschreibung der Steifigkeit in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt wurde durch Thostenson et al. [92] aufbauend auf dem bekannten Halpin-Tsai-Modell erarbeitet. Ganß et al. [93] wandten dieses und ähnliche Modell auf ihre MWNT/PP-Nanokomposite an und fanden eine recht gute Übereinstimmung.

Du et al. [39] haben in ihrem Übersichtartikel ebenfalls deutlich herausgearbeitet, dass für eine mechanische Verstärkung die Ausrichtung ein sehr wesentlicher Aspekt

ist, womit eine deutlich effektivere Verstärkung im Vergleich mit regellos verteilten CNTs erzielt wird. Eine Steifigkeitssteigerung ist in den meisten Fällen mit steigendem CNT-Gehalt zu beobachten. Bei CNT/Polymer-Nanokompositen mit einer regellosen CNT-Verteilung wird meist nur eine geringe Festigkeitssteigerung erzielt.

Micusik et al. [62] haben MWNTs in verschiedene PP-Typen eingearbeitet. Mit steigendem MWNT-Gehalt wurde ein moderater Anstieg der Steifigkeit, im Idealfall gleichbleibende Festigkeit, aber eine Reduktion der Bruchdehnung beobachtet. McNally et al. [94] konnten eine Reduktion der Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen durch MWNT-Zugabe über Doppelschneckenextrusion in PE nachweisen. Prashantha et al. [61] beobachten in PP ähnliches. Die Steifigkeit und die Festigkeit wurden bei gleichzeitiger Reduktion der Schlagzähigkeit durch MWNT-Zugaben erhöht. Andrews et al. [70] wiesen an MWNT/PS-Nanokompositen einen moderaten Anstieg in der Steifigkeit und einen Abfall der Festigkeit nach. Eine Untersuchung zur Orientierung der MWNTs wurde nicht dargelegt.

Demgegenüber stehen auch Arbeiten, in denen ein signifikanter Anstieg in der Steifigkeit und Festigkeit bei bereits geringsten MWNT-Gehalten nachgewiesen wurde. Zhang et al. [95] haben MWNT/PA6-Nanokomposite untersucht und bei bereits 1 Gew.-% MWNTs einen 115 %igen Anstieg der Steifigkeit und 124 %igen Anstieg der Festigkeit nachgewiesen. Kim et al. [96] haben an MWNT/PBT-Nanokompositen bei geringen MWNT-Gehalten  $\leq 2$  Gew.-% ebenfalls eine etwa 11%ige Steifigkeits- und 28%ige Festigkeitssteigerung gezeigt.

Dass sich eine Netzwerkbildung der CNTs, die für eine elektrische Leitfähigkeit notwendig ist, negativ auf die mechanischen Eigenschaften und speziell auf die Zähigkeit auswirken kann, wurde durch Ganß et al. [93] und Pötschke et al. [59] dargestellt. Satapathy et al. [97] haben an CNT/PC-Nanokompositen dargelegt, dass die Bruchzähigkeit ab einem Füllstoffgehalt  $> 2$  Gew.-% signifikant abfällt und ein zäh-spröd-Übergang existiert.

Wenige Arbeiten sind in der Literatur mit Hochleistungsthermoplasten als CNT-Matrixmaterial zu finden. Rong et al. [98] haben MWNT/PEEK-Nanokomposite über Doppelschneckenextrusion hergestellt. Unmodifizierte und COOH-funktionalisierte MWNTs, die mit sulfonisiertem PEEK vor der Compoundierung gemischt wurden, kamen zum Einsatz. Die funktionalisierten MWNTs zeigten eine bessere Verstär-

kungswirkung als die unmodifizierten MWNTs. Mit 5 Gew.-% funktionalisierten MWNTs wurde die Steifigkeit um 30 % und die Festigkeit um 5 % gesteigert. Unmodifizierte MWNTs führten zu einer Steifigkeitssteigerung von 20 % und einer Festigkeitssteigerung von 2 %.

Yu et al. [52; 99] haben MWNT/PPS-Nanokomposite auf einem Innenmischer hergestellt und über Spritzguss zu Probekörpern verarbeitet. Sie wiesen eine erstaunliche mechanische Eigenschaftssteigerung mit 5 Gew.-% MWNTs nach. Damit wurden eine Steigerung von 172 % bei der Steifigkeit und 33 % bei der Festigkeit sowie eine signifikante Verbesserung der Bruchdehnung erzielt. Die PPS-Referenzmatrix wies lediglich einen E-Modul von 1800 MPa und eine Festigkeit von 20 MPa bei einer Bruchdehnung von etwa 1,5 % auf.

Wu et al. [83] haben MWNT/PPS-Nanokomposite über einen Minicompounder hergestellt und über Spritzguss zu Probekörpern verarbeitet. Auch sie zeigten einen erstaunlichen Anstieg von Steifigkeit und Festigkeit. 5 Gew.-% MWNTs führten zu einer Steifigkeitserhöhung von 200 % und Festigkeitsverbesserung von 70 %. Auch hier besaß die PPS Matrix eine vergleichsweise geringe Steifigkeit von 1440 MPa und eine geringe Festigkeit von 25,84 MPa.

Yang et al. [66] haben MWNT/PPS-Nanokomposite in einem Mikrocompounder hergestellt und über Heißpresse zu Probekörpern verarbeitet. Dynamisch mechanische Untersuchungen zeigten einen signifikanten Anstieg der Steifigkeit in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt, was auf eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der CNTs mit dem Phenylring im PPS zurückgeführt wurde.

### 2.3.2.2. Thermische Eigenschaften und Morphologie

Es ist bekannt, dass bei teilkristallinen Thermoplasten die Kristallinität sowie deren Morphologie, wie Sphärolithgröße und Lamellenaufbau, die mechanischen Eigenschaften signifikant beeinflussen können. Ein höherer kristalliner Anteil führt zu einem härteren, steiferen aber manchmal auch spröderen Material. Die Festigkeit steigt üblicherweise mit steigender Kristallinität an [100]. An vielen teilkristallinen Thermoplasten wurde der Einfluss der CNTs auf die Kristallinität, die Nukleierung, die Kristallisations-, Schmelz- und Glasübergangstemperatur untersucht, wie z.B. an PP [93; 101–103], PE [104], PA6 [63], PA66 [105], PVA [106], PEEK [98], und PPS [52; 66].

Oft wird eine nukleierende Wirkung der CNTs durch eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen beobachtet, wie beispielsweise an PA6 [63] und PP [103], wodurch auch die Sphärolithgröße deutlich reduziert werden kann. Auch Erhöhungen der kristallinen Anteile wurden durch CNT-Zugabe nachgewiesen, wie bei PVA [106]. Demgegenüber wird trotz signifikanter Erhöhung der Kristallisationstemperaturen von geringfügigen Änderungen der Kristallinität berichtet, wie z.B. Logakis et al. [63], die durch 5 Gew.-% MWNTs in PP eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur von 108,6°C auf 126,4°C, aber lediglich eine Erhöhung der Kristallinität von 42 auf 45% nachweisen konnten.

Ganß et al. [93] zeigen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen den Einfluss der MWNTs auf die Morphologie und die mechanischen Eigenschaften von PP. Sie wiesen einen signifikanten Nukleierungseffekt der MWNTs, einhergehend mit einer Reduktion der Sphärolithgröße, aber ohne Einfluss auf die Kristallinität, nach.

Bei PPS wurde eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu niedrigeren [52], aber auch zu höheren Temperaturen beobachtet [66]. Yang et al. [66] schlussfolgern, dass MWNTs einen starken Nukleierungseffekt auf die PPS Matrix haben. Zu hohe CNT-Gehalte behindern die Polymerkettenbewegung, was auch zu einer reduzierten Kristallinität und Schmelztemperatur führen kann. Yang et al. [66] haben durch MWNT-Zugabe eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von PPS um 10°C nachweisen können. Wu et al. [83] zeigten bei 5 Gew.-% MWNTs in PPS eine Erhö-

hung der Schmelztemperatur von 4°C, eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur von 241,2°C auf 250,8°C und eine Erhöhung der Kristallinität von 27,8% auf 37,8%.

Die rheologischen Eigenschaften und speziell die Viskosität der CNT/Polymer-Nanokomposite sind für die Verarbeitung und aus wissenschaftlicher Sicht wegen ihres Bezugs zum mikrostrukturellen Aufbau von Interesse. Hierzu sind an vielen CNT-Polymer-Nanoverbundwerkstoffen wie beispielsweise an PMMA [107], PC [45; 60; 108], PP [61; 109], PA6 und ABS [64], PEEK [81] und PPS [52; 66; 82; 83] Untersuchungen durchgeführt worden. Hierbei wird ein eindeutiger Einfluss der CNTs auf die rheologischen Eigenschaften beobachtet. Mit steigendem Füllstoffgehalt steigen die Viskosität, der Speicher- und der Verlustmodul. Ab einem bestimmten CNT-Gehalt steigt insbesondere bei geringen Scherraten die Viskosität sprunghaft an, und die Strukturviskosität ist stärker ausgeprägt. Ab diesem Gehalt wird das System als rheologisch perkoliert bezeichnet. Die Füllstoffe bilden dabei ein Netzwerk ähnlich der elektrischen Perkolation. An PC konnte ein derartig sprunghafter Anstieg zwischen 2 und 5 Gew.-% CNTs nachgewiesen werden [108]. Die rheologische Perkolation ist an einer Plateaubildung des Speicher- und des Verlustmoduls zu erkennen. Ein Newtonsches Plateau der Viskosität ist meist nicht mehr zu finden.

Yang et al. [66] fanden in MWNT/PPS-Nanokompositen die rheologische Perkolation bei 2 Gew.-% MWNT-Gehalt und die elektrische Perkolation bei etwa 5 Gew.-%. Für eine elektrische Perkolation ist ein CNT-Abstand von wenigen Nanometern notwendig, um Elektronen-„Tunneln“ oder -„Hopping“ zu ermöglichen [110], wogegen zur rheologischen Perkolation ein größerer Abstand ausreicht, was an MWNT/PC [108] und MWNT/PP-Nanokompositen [109] diskutiert wurde. In einigen Untersuchungen fallen beide Perkulationsgrenzen auch zusammen, wie z.B. bei SWNT/PMMA- [107] und MWNT/PET-Nanokompositen [111]. Han et al. [82] fanden eine elektrische Perkolation von MWNT/PE-Nanokompositen bei 5 Gew.-% und MWNT/PPS-Nanokompositen bei 3 Gew.-%. Bei diesen Gehalten wurde auch die rheologische Perkolation nachgewiesen.

## 2.4. Mikroskalig modifizierte Polymermatrizes

Der Einsatz von mikroskaligen Funktionsfüllstoffen, wie die SCFs zur Steigerung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften, sowie Integration einer elektrischen Leitfähigkeit ist Stand der Technik, was unter anderem in [13] und [112–118] dargestellt ist. Der Einsatz von Graphit hat sich speziell zur Optimierung der Gleitverschleißseigenschaften bewährt [112]. Unter den Graphiten hat sich insbesondere der RGC-Graphit als hervorragender Füllstoff für den tribologischen Einsatz herausgestellt, was in PA66 mit 10 Gew.-% RGC39A-Graphit der Firma Superior Graphite (Sundsvall, Schweden) zu einer verbesserten Verschleißbeständigkeit, einem reduzierten Reibungskoeffizienten ohne wesentliche Einbußen der mechanischen Eigenschaften führte [119]. Die tribologischen Eigenschaften werden in dieser Arbeit mit aufgenommen, weil das industrielle Interesse an polymeren Gleitlagerwerkstoffen steigt und Graphit aufgrund seiner intrinsischen Leitfähigkeit als weitere Kohlenstoffmodifikation ein zu beachtender Füllstoff darstellt.

Durch die Wahl des Matrixsystems, der Füllstoffe sowie entsprechender Füllstoffgehalte und -orientierungen sind die Verbundwerkstoffeigenschaften in Grenzen flexibel anpassbar. Glas- oder Kohlenstofffasern werden standardmäßig als Verstärkungsfüllstoffe eingesetzt. Die Fasern können als Endlos-, Kurz- oder Langfasern in die Matrix eingebunden werden. Die mechanische Verstärkung von Polymeren mit SCFs sowie deren Einsatz als elektrisch leitfähiger Füllstoff und als Verbesserungskomponente in tribologisch belasteten Polymerkompositen sind Stand der Technik [120–122]. Durch die intrinsische elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern kann damit, wie mit Graphit, Ruß oder CNTs, eine elektrische Leitfähigkeit in das meist elektrisch isolierende Polymer integriert werden.

### 2.4.1. SCFs als Leitfähigkeits- und Verstärkungsfüllstoff

Die mechanischen und die elektrischen Eigenschaften des Polymerverbundwerkstoffs werden durch die Faserart, den Füllstoffgehalt, die Faserorientierung und –länge bzw. das -aspektverhältnis sowie die Faser-Matrix-Wechselwirkung bestimmt.

Karger-Kocsis [123], Karger-Kocsis und Friedrich [124] sowie Harmia und Friedrich [125] beschrieben die Ausbildung der Faserstruktur in diskontinuierlich faserverstärkten Polymerkompositen und deren mikrostrukturellen Einfluss auf die mechanischen

Eigenschaften. Diese werden auch im Buch von Fu et al. [113] eingehend diskutiert. Spritzgussproben bzw. -bauteile zeigen eine signifikante Anisotropie in der Faserorientierung, was auf die „Skin-Core-Morphologie“ und die bevorzugte Faserorientierung in Spritzgussrichtung zurückzuführen ist. McGee und McCullough [126] definieren die Faserorientierung über die Bestimmung eines Orientierungsparameters ähnlich dem „Hermans Orientierungsparameter“.

#### 2.4.1.1. Elektrische Eigenschaften

Die Integration der elektrischen Leitfähigkeit gehorcht der in Kapitel 2.1 beschriebenen Perkolationstheorie. Die Faserlänge, der Fasergehalt, die Faserverteilung und -orientierung ist entscheidend für das erreichbare Leitfähigkeitsniveau und die entsprechende Perkulationsgrenze. Kortschot et al. [127] zeigen in ihrer theoretischen Arbeit, dass ein hohes Aspektverhältnis und eine regellose Orientierung von Fasern günstig für eine niedrige Perkulationsgrenze und ein hohes Leitfähigkeitsniveau sind. Dani et al. [114] finden eine elektrische Perkulationsgrenze von SCFs in PA66 in Spritzgussrichtung bei 21 Vol.-% und bei etwa 16 Vol.-% an heißgepressten Probenplatten. Der Spritzguss führt zu einer ausgeprägteren Faserorientierung, was eine höhere Perkulationsgrenze zur Folge hat. Je hochviskoser eine Matrix, desto stärker werden die Fasern im Spritzguss ausgerichtet. Drubetski et al. [128] zeigten diesen Effekt an SCF/PP-Kompositen mit zwei verschiedenen Matrixviskositäten, wobei sich eine stärkere Orientierung und höhere Perkulationsgrenze in der hoch-viskosen PP-Matrix ergab. Weber und Kamal [129] zeigen ebenfalls die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in fasergefülltem PP. Nakamura et al. [130] haben Anisotropien in der elektrischen Leitfähigkeit gerade bei Kohlenstofffasern mit hohem Aspektverhältnis nachgewiesen.

Größere Ausgangsfaserlängen führen zu einem größeren Faserlängeverhältnis im Komposit und damit zu einer niedrigeren Perkulationsgrenze. Agari et al. [115] zeigen dies in PE. Thongruang [131] fanden in HDPE eine Perkulationsgrenze bei 7,5 Gew.-% für eine Ausgangsfaserlänge von 1 mm und 12,5 Gew.-% für eine Ausgangsfaserlänge von 0,25 mm. Taipalus et al. [132] erzielten eine Perkulationsgrenze von 4,3 Vol.-% für ein kurzfasergefülltes PP und 2,3 Vol.-% für ein langfasergefülltes PP.



Zur vergleichenden Untersuchung der Perkulationsgrenze und der elektrischen Leitfähigkeit bei maximal herstellbarem Füllstoffgehalt wurden SCFs, Hochleitfähigkeitsruß und synthetischer Graphit über Doppelschneckenextrusion in LCP eingearbeitet und über Spritzguss zu Proben verarbeitet [133–135]. Barton et al. [135] fanden in SCF/LCP-Kompositen eine elektrische Perkulationsgrenze bei 5 Gew.-% einer geschnittenen SCF (Ausgangslänge ~3 mm) und bei 15 Gew.-% einer gemahlene SCF (Ausgangslänge ~150 µm). Die längere SCF erzielte bei 50 Gew.-% eine Leitfähigkeit von 470 S/m und die kurze SCF 190 S/m. Mit Hochleitfähigkeitsruß können Perkulationsgrenzen von 4-5 Gew.-% erzielt werden, allerdings erreicht der höchst mögliche Füllstoffgehalt von 15 Gew.-% lediglich eine Leitfähigkeit von 50 S/m. Bei synthetischem Graphit liegt die Perkulationsgrenze mit 20-25 Gew.-% deutlich darüber. Der Maximalfüllstoffgehalt von 75 Gew.-% Graphit führte zu einer Leitfähigkeit von 1200 S/m.

Clingerman et al. [136] untersuchten geschnittene (3,2 mm Ausgangslänge) und gemahlene (200 µm Ausgangslänge) PAN-SCF in einer teilkristallinen PA66- und einer amorphen PC-Matrix. Die gemahlene Faser hat im Komposit ein Restaspektverhältnis von 9,5 und die geschnittene Faser von 14, was zu einer deutlich niedrigeren Perkulationsgrenze bei der geschnittenen Faser führt. In der teilkristallinen PA66-Matrix konnten bei jedem Füllstoffgehalt bessere Leitfähigkeit und geringere Perkulationsgrenzen im Vergleich zur PC-Matrix ermittelt werden, was auf die Kristallinität zurückgeführt wurde.

#### 2.4.1.2. Mechanische Eigenschaften

Fu und Lauke [137] beschreiben den Einfluss der Mikrostruktur auf die Steifigkeit von Kurzfaserkompositen. Diese steigt mit steigendem Faservolumengehalt an. Bei gleichem Faservolumengehalt steigt die Steifigkeit mit steigendem Faserorientierungsfaktor, d.h. Vorzugsorientierung in Spritzgussrichtung. Bei kleiner Faserlänge steigt die Steifigkeit mit steigender Länge. Bei langen Fasern (z.B. > 500 µm) spielt die Länge fast keine Rolle. Der mittlere Faserorientierungswinkel hat bei hohem Füllstoffgehalten (> 40 Vol.-%) einen größeren Einfluss als bei moderaten Füllstoffgehalten (~ 10 Vol.-%). Einen derartig analytischen Ansatz verfolgen sie auch in [138; 139] zur Beschreibung der Kompositfestigkeit. Hierbei müssen einige Fallunterscheidun-

gen betrachtete werden, worauf nicht näher eingegangen wird. Die gleichen Einflussfaktoren wie bei der Steifigkeit sind dafür zu beachten. Faseradhäsion und damit kritische Faserlänge, bei der die gesamte Faserfestigkeit ausgenutzt wird, sind zusätzlich zu beachten. Zur Steifigkeit und Festigkeit von Kurzfaserverstärkten Kompositen gibt es viele theoretische Modellansätze. Für die Steifigkeitsabschätzung sei auf den Übersichtsartikel von Tucker und Liang [140] verwiesen, die einige Modelle wie den bekannten Halpin-Tsai-Ansatz gegenüberstellten.

Von experimenteller Seite wurden polymerübergreifend viele SCF-Kompositvarianten mechanisch charakterisiert. Hierzu zählen die Arbeiten an HDPE [131], PC [141], ABS und ABS/PA6 [142], PTT [116], LCP [143; 144] PPS und PES [145] sowie PEEK [146–148]. In allen Fällen stiegen mit steigendem Fasergehalt die Steifigkeit und meist die Festigkeit.

Karger-Koscis und Friedrich [124] zeigten, wie sich der mikrostrukturelle Aufbau von SCF/PPS- und kurzen Glasfaser/PPS-Kompositen bei spritzgegossenen Proben auf die Bruchzähigkeit auswirkt. Die Bruchzähigkeit senkrecht zur Spritzgussrichtung wurde durch 30 Gew.-% Fasern um das 2-4fache gesteigert. Karger-Koscis [123] zeigte zudem, dass die Zähigkeitssteigerung durch Fasern bei spröderen Matrices stärker ausfällt als bei duktileren Matrices. Friedrich [149] führte einen „microstructural efficiency factor“ ein, um die Zähigkeitssteigerung direkt mit der Mikrostruktur zu verknüpfen. Hierbei spielt der Faserorientierungsfaktor zur Belastungsrichtung bzw. Rissausbreitungsrichtung eine wesentliche Rolle. Fu et al. [150] haben derartige Bruchzähigkeitsuntersuchungen an SCF/ und Kurzglasfaser/PP-Kompositen richtungsabhängig durchgeführt. Die Bruchzähigkeit wird senkrecht zur Faserorientierung (Anriss senkrecht zur Spritzgussrichtung) signifikant stärker verbessert als parallel zur Faserorientierung.

Yuan et al. [148] konnten zur Steifigkeitssteigerung einen Anstieg der Kerbschlagzähigkeit mit steigendem SCF-Gehalt in PEEK nachweisen. Sie untersuchten zudem den Einfluss der Fasertypen, wobei der Einsatz von PAN-SCF bessere mechanische Eigenschaften im Vergleich zu Pitch-SCF in PEEK ergab.

## 2.5. Polymere Hybridkomposite durch den Einsatz von Kohlenstoffmodifikationen

Kombinierte Füllstoffsysteme (Hybridsysteme), insbesondere die Kombination aus nano- und mikroskaligen Füllstoffen, sind ein vielversprechender, aber wenig untersuchter Ansatz, der in dieser Arbeit verfolgt wird. Damit können die spezifischen Eigenschaften der Einzelfüllstoffe im Komposit gezielt ausgenutzt werden. In einigen Fällen bilden sich Synergien aus, womit das Gesamteigenschaftsprofil, wie beispielsweise die mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften, nochmals verbessert wird. Zu den systematischen Untersuchungen von Füllstoffkombinationen zählen die Arbeiten zum Thema Polymerkompositen zum Einsatz als Bipolarplatten in der Brennzellentechnik, z.B. von Barton et al. [151], Hisiao et al. [152] oder Liao et al. [153] sowie die Erforschung und Entwicklung von Polymerkompositen für den Einsatz unter tribologischen Belastungen, z.B. von Zhang [117] Xian et al. [118], Jiang et al. [13], Chang et al. [154] oder Wetzel et al. [155].

Konell et al. [156] haben verschiedene Kohlenstoffmodifikationen (Ruß, SCFs und synthetischer Graphit) in PA66 und in PC kombiniert. SCFs und synthetischer Graphit zeigten Synergien in den mechanischen Eigenschaften. An gleichen Kompositen haben Clingerman et al. [157] gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften durch Ruß am stärksten verbessert werden und eine Füllstoffkombination das Leitfähigkeitsniveau erhöht.

King et al. [144; 158] fanden in LCP durch den Einsatz von Ruß, synthetischem Graphit und SCFs synergetische Effekte in der elektrischen Leitfähigkeit durch die Kombination von zwei Füllstoffen und damit Vorteile gegenüber Systemen mit nur einem Füllstoff. Bei den mechanischen Eigenschaften ist die Verstärkungswirkung nicht eindeutig. Ruß und synthetischer Graphit verschlechtern als Einzelfüllstoff die Festigkeit, in der Kombination können sie diese sogar steigern. Heiser et al. [159; 160] haben in PA66 mit gleichen Füllstoffen einen steigenden elektromagnetischen Abschirmungseffekt durch den Einsatz aller drei Füllstoffe nachgewiesen. Auch hier sind die mechanischen Eigenschaften nicht eindeutig. Alle Füllstoffe erhöhen die Steifigkeit auch in der Kombination. SCFs erhöhen signifikant die Festigkeit. Eine systematische Kombination der Füllstoffe wurde nicht durchgeführt, was die Erforschung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen einschränkt.

Ähnliche Arbeiten wurden an PP mit Ruß und SCFs [128; 161] oder an PE mit Graphit und SCFs [131] durchgeführt. Thongruang et al. [131] konnten synergetische Effekte durch die Vernetzung der langen SCFs mit Graphit nachweisen, was auch von Taipalus et al. [132] durch die Vernetzung von langen SCFs mit einem PANI-Komplex in PP erfolgreich untersucht wurde. Rahatekar et al. [162] konnten zeigen, dass das Perkolationsverhalten von kombinierten SCFs und sphärischen Füllstoffen wie Ruß zur effektiven Steigerung der Netzwerkbildung führt. Sie kamen zu dem Schluss, dass das größte Aspektverhältnis der Fasern am günstigsten bei einer regellosen Orientierung ist. Bei einer Orientierung der Fasern sind deutlich kleinere Fasern zur Netzwerkbildung hilfreich. Die langen Fasern dienen dann zur Ladungsübertragung und die kurzen zur Verlinkung.

Grundlegend lässt sich festhalten, dass SCFs sich von allen Füllstoffen am positivsten auf die mechanischen Eigenschaften auswirken und sich hervorragend zur Integration der elektrischen Leitfähigkeit eignen.

Kombinierte Füllstoffsysteme mit CNTs sind in der Literatur wenig zu finden. Sumfleth et al. [163] konnten durch den Einsatz von Ruß in MWNT/EP-Kompositen die notwendige MWNT-Menge reduzieren und das Leitfähigkeitsniveau bei gleichem Füllstoffgehalt halten. Ausschließlich Ruß gefülltes EP zeigte eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit. Ein synergetischer Effekt wurde nicht nachgewiesen.

Hornbostel et al. [141; 164] untersuchten eine Kombination aus SWNTs und SCFs in PC. Sie zeigten, dass sich die SWNTs hervorragend eignen, um die elektrische Leitfähigkeit ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften in PC zu integrieren. Die SCFs tragen deutlich zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften bei, so dass SWNTs und SCFs in Kombination das beste Gesamteigenschaftsprofil aufwiesen.

Erste Arbeiten zur Kombination von CNTs mit Graphenen, die neben den CNTs als einer der Nanofüllstoffe der Zukunft gelten und erst in aktuellsten Arbeiten verstärkt eingesetzt werden, zeigen hinsichtlich der mechanischen und thermischen Eigenschaften Synergien [165].

Leng et al. [166] konnten synergetische Effekte zur Stromleitung von Ruß und SCFs in Formgedächtnispolymeren nachweisen.

Zur Entwicklung von Bipolarplatten werden in jüngster Zeit auch MWNTs in hochgefüllte Komposite eingearbeitet. In Kombination mit Ruß und Graphit konnten in PP sehr gute mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften nachgewiesen werden [144; 167; 168]. Gerade bei der elektrischen Eigenschaft konnte durch eine Füllstoffkombination eine höhere elektrische Leitfähigkeit erzielt werden als der erwartete additive Effekt aus den einfach gefüllten Systemen.

Aus dem Stand der Technik kann im Wesentlichen Folgendes festgehalten werden:

#### **Mikroskalig modifizierte Polymerkomposite:**

- Mikroskalige Verstärkung insbesondere mit SCFs ist Stand der Technik
  - SCFs verbessern die mechanischen und tribologischen Eigenschaften und dienen zur Integration der elektrischen Leitfähigkeit
    - Mechanische, tribologische und elektrische Eigenschaften sind stark abhängig von der Fasermikrostruktur im Komposit
  - Graphit wird als Füllstoff zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit und als Additiv bei tribologisch belasteten Kompositen eingesetzt

#### **CNT/Polymer-Nanokomposite:**

- Bedarf an transparenten Forschungsarbeiten mit kommerziellen CNTs und der Kompositherstellung über industriell relevante Herstellungsverfahren, speziell mit Hochtemperatur-Thermoplasten wie PPS, besteht
  - Gesamteigenschaftsprofil abhängig von einer Vielzahl an Einflussfaktoren (u.a. CNT-Type, Matrixpolymer, Compoundier- und Weiterverarbeitungsbedingungen)
  - Analyse von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist notwendig, um zielorientiert die Potenziale der CNTs zur Eigenschaftsoptimierung von Polymerkompositen auszunutzen

#### **Kombinierte Füllstoffsysteme in Polymeren:**

- Füllstoffkombinationen haben das Potenzial durch Synergien effektiv die Gesamteigenschaften über das der Einzelfüllstoffsysteme hinaus zu steigern

- Forschungsarbeiten zu nano- und mikroskaligen Füllstoffkombinationen existieren wenige
  - Große Potenziale in der Realisierung hervorragender Eigenschaftsprofile stehen bereit
  - Forschungsarbeiten zur Kombination von CNTs mit mikroskaligen Füllstoffen zeigen vielversprechende Synergien auf
  - Systematische Studien zur Kombination von SCFs und MWNTs im Hochtemperatur-Thermoplasten PPS fehlen

## 2.6. Modellierung der elektrischen Eigenschaften

Das Perkulationsverhalten und die Leitfähigkeiten von Kompositen können über eine Vielzahl an Modellen beschrieben werden. Lux [169], Weber und Kamal [170], Huang [26] oder Clingerman et al. [136; 171] verfassten Übersichtsbeiträge zu wesentlichen existierenden Modellansätzen, wobei kein Artikel alle Aspekte und möglichen Modellansätze erfasst. Grundlegend lassen sich die Basismodelle nach Lux [169] in statistische, thermodynamische, geometrische sowie strukturorientierte Modell unterteilen, wobei die wesentlichen Einflussfaktoren für die Perkulationsgrenze und resultierenden Leitfähigkeiten die Füllstoffleitfähigkeit, die Geometrie und Größe der Füllstoffe, der Füllstoffgehalt und deren Verteilung, die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und die Herstellungsmethode der Komposite darstellen. In der Literatur sind sehr komplexe Ansätze zu finden, um die elektrischen Eigenschaften von CNT-Nanokompositen mit der CNT-Morphologie und Welligkeit im Komposit zu verbinden [172–175]. Eine exakte Analyse der CNT-Struktur im Komposit ist, wenn überhaupt, nur sehr schwierig nachzuweisen. Dies gilt auch für komplexe Modellansätze, die z.B. quantenmechanische Aspekte einbeziehen. Beides soll aber in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Stattdessen sind die Modelle zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit oberhalb der Perkulationsgrenze und nicht die Modelle unterhalb der Perkulationsgrenze, welche die Bildung des Perkulationsnetzwerkes beschreiben, hier von größerem Interesse. Die angewandten und modifizierten Modelle werden im Folgenden erläutert.

### 2.6.1. Allgemeine Perkulationstheorie (PK)

1957 führten Broadbent und Hammersley [176] den Begriff Perkulationstheorie ein und setzten einen geometrischen sowie statistischen Ansatz an, um das Fließen einer Flüssigkeit durch ein regellos aufgebautes Medium zu beschreiben. Die allgemeine Perkulationstheorie, wie sie für leitfähige Füllstoffe in einer isolierenden Matrix oberhalb der Perkulationsgrenze Einsatz findet, ist in [177] dargelegt. Ein einfaches Potenzgesetz beschreibt die elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \sigma_0 * (V - V_{th})^t$$

$V$  ist der Füllstoffgehalt,  $V_{th}$  der Volumengehalt an dem die Füllstoffperkolation beginnt (Perkolationsgrenze),  $t$  der sogenannte kritische Exponent und  $\sigma_0$  die Füllstoffleitfähigkeit bzw. Grenzleitfähigkeit bei einem theoretischen Füllstoffgehalt von 100 Vol.-%. Zur Beschreibung der experimentell ermittelten Kompositleitfähigkeiten werden die Parameter  $\sigma_0$ ,  $V_{th}$  und  $t$  iterativ einander angepasst, wobei eine optimale Anpassung der Modellkurve an die Messwerte angestrebt wird.

Dieses Modell wird für CNT-Nanokomposite vielfach eingesetzt [46; 178–180] und der Übersichtsartikel von Bauhofer und Kovacs [42] zeigt, dass die Werte für  $t$  von CNT-Nanokompositen in der Literatur zwischen 1,3 und 4 mit einem Maximum bei 2 zu finden sind. Foygel et al. [181] zeigen aber auch, dass bei einer homogenen unregelmäßigen CNT-Verteilung in einem dreidimensionalen System der kritische Exponent signifikant abfallen kann ( $t < 1,6$ ), wenn das Aspektverhältnis der CNTs über 100 steigt. Die allgemeine Perkolationsstheorie hat sich sehr gut bewährt, um das Perkolationsverhalten und die resultierenden elektrischen Leitfähigkeiten von CNT-Nanokompositen zu beschreiben, obwohl keine strukturellen Informationen wie Welligkeit oder Aspektverhältnis direkt in das Modell einfließen.

### 2.6.2. Faserkontaktmodell nach Weber und Kamal (W&K)

Taipalus et al. [132] haben das Faserkontaktmodell von Weber und Kamal (W&K) aufgegriffen [170], worin geometrische Einflussfaktoren wie das Aspektverhältnis, Orientierung und Kontaktfläche beachtet werden. Zudem haben Taipalus et al. [132] dieses Modell auf ein binäres Füllstoffsystem von langen Kohlenstofffasern und PANI als Leitfähigkeitsphasen in PP erweitert, wobei der PANI-Komplex eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit wie die langen Kohlenstofffasern aufweist. Auf eine detaillierte Herleitung des Modells wird hier verzichtet und auf die Veröffentlichung von Weber und Kamal [170] oder die Dissertation von Taipalus [182] verwiesen. In diesem Modell werden die Kontaktbedingungen beachtet, weil Fasern keine idealen Kontaktbedingungen miteinander eingehen (End-to-End), sondern sich meist nur punktuell über eine kleine Linienfläche berühren (Body-to-Body), was direkten Einfluss auf die Ladungsübertragung hat. Die elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) lässt sich nach Weber und Kamal [170] mit folgender Formel beschreiben:



$$\sigma = \sigma_m + \left( \frac{4}{\pi} * \left( \frac{d_c}{d} \right) * \left( \frac{l}{d} \right) * \cos^2 \theta \right) * (V_p * \sigma_{\text{Füllstoff}}) * X \quad 2-2$$

Worin  $\sigma_m$  die Matrixleitfähigkeit,  $\sigma_{\text{Füllstoff}}$  die Füllstoffleitfähigkeit,  $d_c$  der Kontaktdurchmesser der Fasern,  $d$  der Faserdurchmesser und  $l$  die mittlere Faserlänge sind.  $\cos^2 \theta$  wird als Faserorientierungsfaktor definiert.  $V_p$  beschreibt den Faseranteil, der zur Perkolation beiträgt:

$$V_p = \beta * V \quad 2-3$$

$\beta$  beschreibt den Anteil an Fasern, die zur Perkolation beitragen, und  $V$  ist der Faser-volumenanteil.  $\beta$  wird berechnet zu:

$$\beta = \frac{V - V_{th}}{V_t - V_{th}} \quad 2-4$$

Mit einem Maximalfüllstoffgehalt  $V_t$  und dem Volumengehalt der Perkulationsgrenze  $V_{th}$ .

$X$  beschreibt einen Faktor, der von den Faserkontaktpunkten pro Faser ( $m$ ) abhängt.

Dieser berechnet sich zu:

$$X = 0,59 + 0,15 * m \quad 2-5$$

mit:

$$m = m_{\max} * \left( \frac{V_p}{V} \right) \quad 2-6$$

$m_{\max}$  ist dabei die maximale Anzahl an Kontaktpunkten und wird mit 15 abgeschätzt [170].

Taipalus et al. [132] haben dieses Modell erweitert und angenommen, dass aufgrund der deutlich höheren SCF-Leitfähigkeit ( $10^5$  S/m) im Vergleich mit dem PANI-Komplex ( $10^2$  S/m) und gar zur PP-Matrix ( $10^{-11}$  S/m) die SCFs Hauptladungsträger sind, weshalb die Faserlänge, der Faserdurchmesser und die Faserorientierung der SCFs im Modell eingesetzt wurden. Durch die Netzwerkbildung der PANI-Komplexe erhöhten sich die Leitfähigkeitspfade, wodurch die Perkulationsgrenze zu niedrigeren Gehalten verschoben wurde. Die Parameter  $V$ ,  $\beta$  und  $m$  der Einzelsysteme haben

Taipalus et al. [132] zur Beschreibung der kombinierten Systeme addiert, womit die Messdaten sehr gut beschrieben wurden.

### 2.6.3. General Effective Media Theorie (GEM) und Mischungsregel

In der Veröffentlichung von McLachlan et al. [183] wird Bruggemans „effective media theory“, wobei ein inhomogenes System durch ein effektives Medium ersetzt wird, sowie das Perkolationsverhalten zusammengefasst und eine „general effective media theory“ (GEM) beschrieben, um die elektrischen Eigenschaften von binären Systemen zu beschreiben. Nähere Erläuterungen sind auch in [184–186] zu finden. Auf die sehr komplexe Herleitung über verschiedenste mathematische Fallstudien wie symmetrische und asymmetrische Gefügestrukturen wird hier verzichtet und lediglich auf die für diese Arbeit wesentlichen Modellansätze eingegangen.

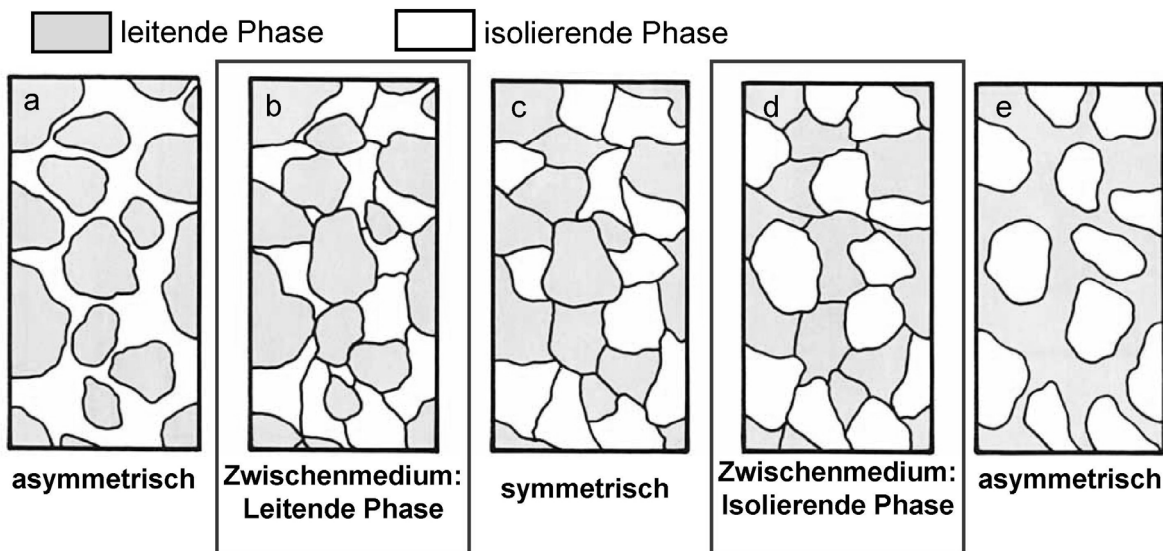


Abbildung 2-6: Idealisierte Medien: Symmetrische (c) und asymmetrische (a),(e) Gefüge, die für die Bruggemann-Theorien gelten und Gefüge der Formation (b) und (d), welche durch die GEM beschrieben werden [183]

Abbildung 2-6 zeigt verschiedene strukturelle Gefügebauten, die zu unterschiedlichen Modelllösungen wie Bruggemans symmetrische und asymmetrischer effektiver Medienformel führen. Dafür sei an dieser Stelle, wie auch bei McLachlan et al. [183], auf den Übersichtsbeitrag von Landauer [187] verwiesen.

Der Fall Abbildung 2-6 (b) wird nach McLachlan et. al. [183–185] bei einer Matrixleitfähigkeit ( $\sigma_m$ ) gegen Null beschrieben mit:

$$\sigma = \sigma_h * \left( \frac{V - V_{th}}{1 - V_{th}} \right)^t \quad 2-7$$

$\sigma_h$  ist die Leitfähigkeit der leitenden Phase, V der Volumenanteil der leitenden Phase,  $V_{th}$  die Perkolationsgrenze und t der kritische Exponent.

Im Fall Abbildung 2-6 (d) ergibt sich bei einer Matrixleitfähigkeit gegen Null die Leitfähigkeit zu:

$$\sigma = \sigma_h * \left( 1 - \frac{V}{V_{th}} \right)^t \quad 2-8$$

Damit haben die beiden Formeln 2-7 und 2-8 die Form der allgemeinen Perkolationsstheorie [183].

$V_{th}$  lässt sich errechnen mit:

$$V_{th} = \frac{L_m}{1 - L_h + L_m} \quad 2-9$$

und t ergibt sich zu:

$$t = \frac{V_{th}}{L_m} \quad 2-10$$

Wobei  $L_m$  als die Depolarisationskonstante der weniger leitfähigen und  $L_h$  als die Depolarisationskonstante der höher leitfähigen Phase beschrieben werden.

Im Falle finiter Leitfähigkeiten beider Phasen wird folgende Formel postuliert [183]:

$$\frac{(1 - V) * \left( \sigma_m^{\frac{1}{t}} - \sigma^{\frac{1}{t}} \right)}{\sigma_m^{\frac{1}{t}} + B * \sigma^{\frac{1}{t}}} + \frac{V * \left( \sigma_h^{\frac{1}{t}} - \sigma^{\frac{1}{t}} \right)}{\left( \sigma_h^{\frac{1}{t}} - B * \sigma^{\frac{1}{t}} \right)} = 0 \quad 2-11$$

Mit:

$$B = \frac{1 - V_{th}}{V_{th}} = \frac{1 - L_m}{L_h} \quad 2-12$$

Diese allgemeine Formel ist numerisch lösbar. Bei einem sphärischen Partikel ist  $L_m$  oder  $L_h = 1/3$ , einem faser- oder schichtartigen Partikel und einer Ausrichtung in Stromrichtung ist  $L_m$  oder  $L_h = 0$  sowie bei einer Ausrichtung parallel zum Stromfluss

ist  $L_m$  oder  $L_h = 1$ . Bei einem Grenzfall von  $L_m = L_h = 0$  geht  $B$  gegen Unendlich. Damit wäre ein Leitfähigkeitsgrenzfall einer Parallelschaltung beider Phasen gegeben. Bei  $L_m = L_h = 1$  ergäbe  $B = 0$  und die Formel den Grenzfall einer Serienschaltung. Bei dem Grenzfall  $\sigma_m = 0$  ergibt sich Gleichung 2-7 und mit  $\sigma_h = \infty$  ergibt sich Gleichung 2-8, die beide die Form der allgemeinen Perkolationsgleichung haben. Im allgemeinen Fall sind die Parameter  $V_{th, t}$  ( $L_m$  und  $L_F$ ) abzuschätzen indem das GEM-Modell an die Messwerte analog der allgemeinen Perkolationstheorie angepasst wird, was eine quantitative Beschreibung der Messresultate erlaubt [183]. Abbildung 2-6 (b) ist vom mikrostrukturellen Aufbau mit den MWNT- oder SCF/PPS-Kompositen vergleichbar, was Gleichung 2-8 anwendbar erscheinen lässt, um die elektrischen Leitfähigkeiten der PPS-Komposite zu modellieren.

McLachlan et al. [183] beschrieben weiter, dass in den beiden Grenzfällen  $L_m = L_h = 0$  oder  $L_m = L_h = 1$ , bei denen beide Phasen eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen ( $\sigma_h$  = Leitfähigkeit der gut leitenden Phase,  $\sigma_l$  = Leitfähigkeit der schlecht leitenden Phase), die beiden Phasen entweder in Reihe ( $n=1$ ) oder in Serie ( $n=-1$ ) geschaltet sind. In einem eher allgemeinen Fall gilt eine logarithmische Mischungsregel, die einen Mischfall zwischen Reihen- und Parallelschaltung beschreibt:

$$\sigma^n = V * \sigma_h^n + (1 - V) * \sigma_l^n \quad 2-13$$

Dieser Ansatz wird zur Beschreibung der Hybridfüllstoffsysteme in dieser Arbeit herangezogen und erweitert.

### 3. Ziel der Arbeit und Methodik

Diese Arbeit dient der werkstoffwissenschaftlichen, grundlagenorientierten Betrachtung der erzielbaren, vorwiegend elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Dies geschieht in erster Linie durch den Einsatz von kommerziellen MWNTs als Funktionsfüllstoff in PPS. Des Weiteren werden die erhaltenen Eigenschaften in einen direkten Vergleich mit konventionell monomodal und bimodal mit SCFs und Graphit gefülltem PPS gestellt. In einem weiteren Schritt werden systematische Füllstoffkombinationen realisiert und das Gesamteigenschaftsprofil untersucht. Damit wird aufgezeigt, wie eine optimale Füllstoffkombination definiert werden kann, um eine effektive Multifunktionalität zu generieren. Alle Kompositproben werden über Doppelschneckenextrusion und Spritzguss hergestellt. Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen werden abgeleitet, um zu einem fundierten Verständnis der Funktionsmechanismen der Einzelfüllstoffe und deren Kombination in PPS zu gelangen.

Abbildung 3-1 zeigt die Vorgehensweise dieser Arbeit. Im ersten Schritt erfolgt ein Matrix-Screening, um für MWNT/PPS-Komposite eine von zwei zur Verfügung stehenden PPS-Typen (Fortron 0214C1 und Fortron 0205P4), die sich in ihrer Schmelzeviskosität unterscheiden, für die weiteren Arbeiten auszuwählen. Das elektrische Perkulationsverhalten, die mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung und die Mikrostruktur der MWNT/PPS-Komposite werden untersucht. Dieser Teil der Arbeit dient zudem zur Festlegung der Prozessparameter der Doppelschneckenextrusion und des Spritzgusses. Für diese Screeningphase werden zwei extern hergestellte MWNT/PPS-Masterbatches in beiden PPS-Typen eingesetzt.

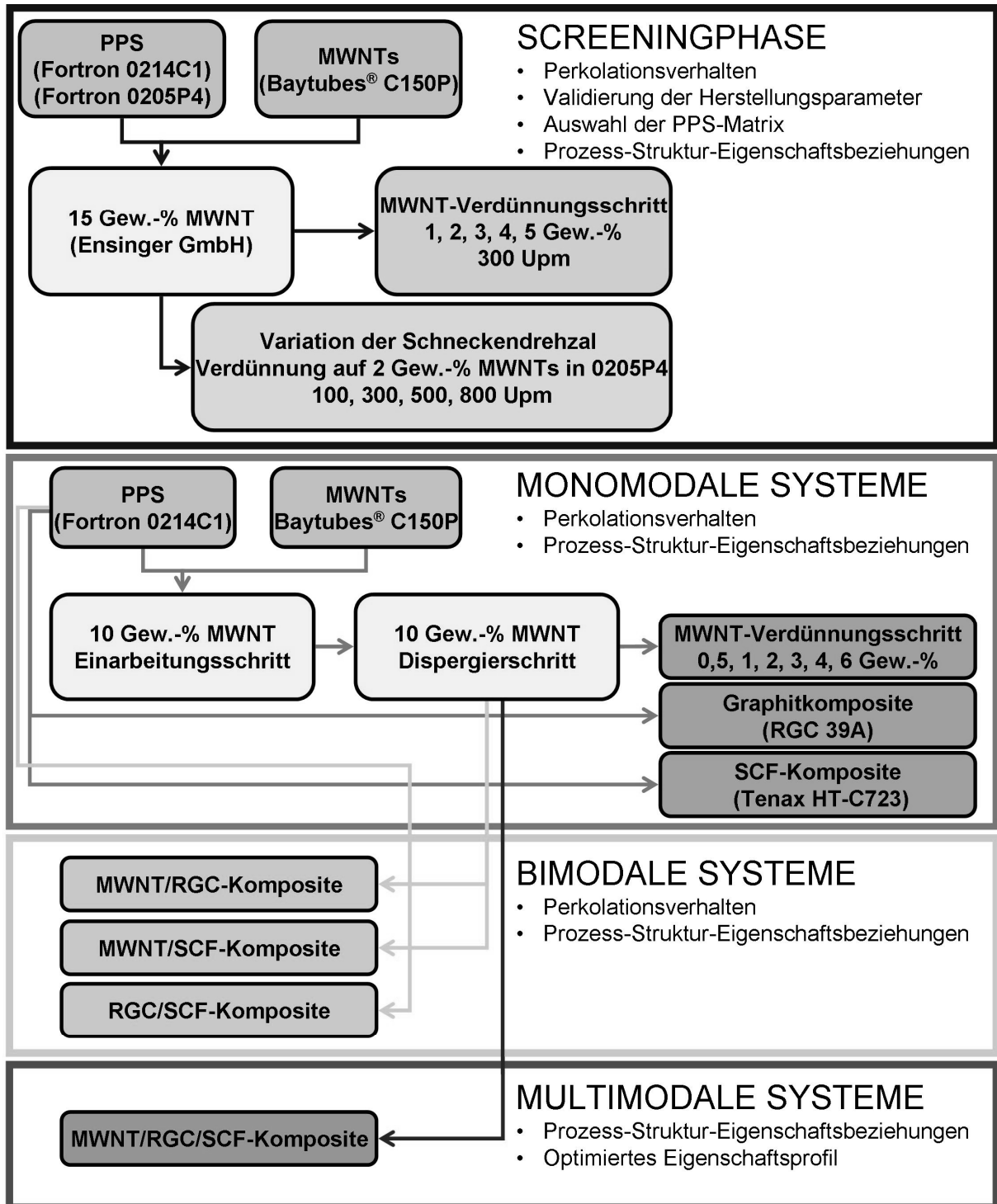


Abbildung 3-1: Struktur der Vorgehensweise dieser Arbeit

Im Anschluss an die Screeningphase wird die notwendige Wertschöpfungskette abgedeckt. Mit festgelegter Herstellungsrouten werden definierte MWNT-Füllstoffgehalte realisiert. Dafür wird auf einen dreistufigen Extrusionsprozess zurückgegriffen. Das resultierende elektrische und zugmechanische Eigenschaftsprofil wird dem der

Screeningphase gegenübergestellt. Hierbei werden neben den im Fokus der Arbeit stehenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften (Zugprüfung und Risszähigkeit) auch thermische Eigenschaften wie Schmelz-, Kristallisations- und Glasübergangstemperatur sowie die Kristallinität der teilkristallinen PPS-Matrix betrachtet. Zudem wird das rheologische Verhalten in Abhängigkeit von den Füllstoffgehalten untersucht, da dieses für die Verarbeitung eine zu beachtende Eigenschaft darstellt.

Im zweiten Teil der Arbeit werden monomodal gefüllte SCF/PPS- und Graphit/PPS-Komposite über Einfachextrusion hergestellt, um deren Eigenschaftsprofil den MWNT/PPS-Nanokompositen direkt gegenüberzustellen. Der Einfluss der MWNTs und der SCFs auf die Zugsteifigkeit von PPS werden mit dem in der Literatur vielfach eingesetzten Halpin-Tsai-Ansatz beschrieben. Die modellhafte Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den Füllstoffen und deren Gehalten ist ein Schwerpunkt der Arbeit. Es werden Füllstoffkombinationen realisiert und die gleichen Eigenschaften wie bei den monomodal gefüllten Kompositen erforscht. Damit werden die Potenziale einer Füllstoffkombination und etwaige Synergieeffekte herausgearbeitet. Ein elektrisches Leitfähigkeitsmodell wird für binäre MWNT/SCF/PPS-Komposite aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen erarbeitet.

Insbesondere SCF/Polymerkomposite und deren Kombination mit Graphit sind industriell für viele tribologische Anwendungen von großem Interesse, so dass im letzten Teil der Arbeit die tribologische Leistungsfähigkeit unter Gleitbeanspruchung punktuell studiert wird.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Materialien

#### 4.1.1. Polymermatrix

##### 4.1.1.1. Polyphenylensulfid (PPS)

Polyphenylensulfid (PPS) ist ein teilkristalliner Hochtemperatur-Thermoplast (Hochleistungskunststoff). Er besteht aus linear verbundenen aromatischen Ringen, die über eine Schwefelbrücke verbunden sind. Die Schmelztemperatur liegt bei etwa 280°C und die Verarbeitungstemperaturen als Thermoplast bei ca. 300 bis 330°C. Dabei können alle gängigen Verarbeitungstechniken (Pressen, Spritzguss und Extrusion) eingesetzt werden. PPS wurde von Charles Friedel und James Mason Crafts 1888 entdeckt. 1967 haben Edmonds und Hill der Phillips Petroleum Company ein Herstellungsverfahren über die Reaktion 1,4-Dichlorbenzol und Natriumsulfat und 1972 begann die kommerzielle Herstellung [189] (Abbildung 4-1).

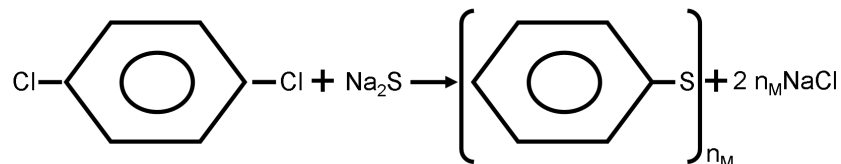


Abbildung 4-1: Herstellungsreaktion und Struktur von PPS

PPS nimmt wenig Wasser auf (~ 0,02%), wird mit einer Wärmeformbeständigkeit von bis 240°C angegeben, hat eine hervorragende Chemikalienbeständigkeit und besitzt eine inhärente Flammwidrigkeit [12; 15; 190]. Dadurch sind Anwendungen in thermisch und chemisch anspruchsvollen Umgebungen möglich.

In dieser Arbeit kamen zwei PPS-Typen, Fortron 0205P4 und Fortron 0214C1 (Ticona GmbH, Kelsterbach, Deutschland), zum Einsatz. Fortron 0205P4 ist nach Herstellerangaben etwas niedrig-viskoser als Fortron 0214C1, ohne Angaben exakter Viskositätskenndaten. Die wesentlichen Kenndaten laut Herstellerdatenblatt sind in Tabelle 4-1 gegenübergestellt. Die Materialdichte wird mit 1,35 g/cm<sup>3</sup> angegeben [190; 191].



Tabelle 4-1: Eigenschaften von PPS [190; 191]

		Fortron 0214	Fortron 0205
Zugmodul	[MPa]	3800	4000
Zugfestigkeit	[MPa]	90	66
Bruchdehnung	[%]	3	2
Izod Schlagzähigkeit (ungekerbt)	[kJ/m <sup>2</sup> ]	45	30
Schmelztemperatur	[°C]	280	280
Glasübergangstemperatur (DSC)	[°C]	90	90

#### 4.1.2. Funktionsfüllstoffe

##### 4.1.2.1. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNTs)

Kommerzielle MWNTs, Baytubes<sup>®</sup> C150P (Bayer Materials Science AG, Leverkusen, Deutschland), wurden verwendet, welche zu moderaten Preisen und im großtechnischen Maßstab verfügbar sind. Die Herstellungstechnologie des CCVD (Catalytical Chemical Vapour Deposition) ist speziell für den von der Bayer AG eingesetzten Prozess in [33] beschrieben. Baytubes<sup>®</sup> C150P haben einen inneren Durchmesser von ~ 4 nm, einen Außendurchmesser von ~ 13 nm und eine Länge von > 1 µm mit einer Reinheit von > 95 % [32]. Zur Berechnung der Volumengehalte wurde eine Dichte von 1,75 g/cm<sup>3</sup> gewählt [192]. Die Herstellung erfolgt zur besseren Handhabung mit gezielt agglomerierten MWNT-Bündeln (Abbildung 4-2). Diese haben eine Größe von 0,1 bis 1 mm und eine Schüttdichte von 0,13 - 0,15 g/cm<sup>3</sup> [32]. Die starke Agglomeration und deren Festigkeit stellen große Herausforderungen an die Verarbeitung zu CNT-Nanokompositen dar, speziell im „Top-Down“-Prozess. Hierbei wird von Nanopartikelagglomeraten (Lieferzustand) ausgegangen, die unter anderem aufgrund der großen Nanopartikeloberfläche durch starke van-der-Waals Kräfte zusammenhalten. Über eine gezielte Prozessführung wird versucht die Agglomerate aufzuspalten, die Nanopartikel zu separieren und zu verteilen [193]. Zu dieser starken Partikel-Partikel-Wechselwirkung sind CNTs spaghettiähnlich verschlungen. Krause et al. [51] haben die MWNT-Agglomeratfestigkeit im Vergleich zu Konkurrenzprodukten untersucht und festgestellt, dass Baytubes<sup>®</sup> C150P eine sehr große

Agglomeratfestigkeit aufweisen. Dadurch erfordert die Dispergierung sehr hohe Energieeinträge. Die Agglomeratfestigkeit korreliert mit der Schüttdichte. Für den CNT-Hersteller bedeutet dies, einen Kompromiss zwischen Handhabbarkeit (Staubentwicklung bei der Verarbeitung) und Dispergierbarkeit einzugehen.

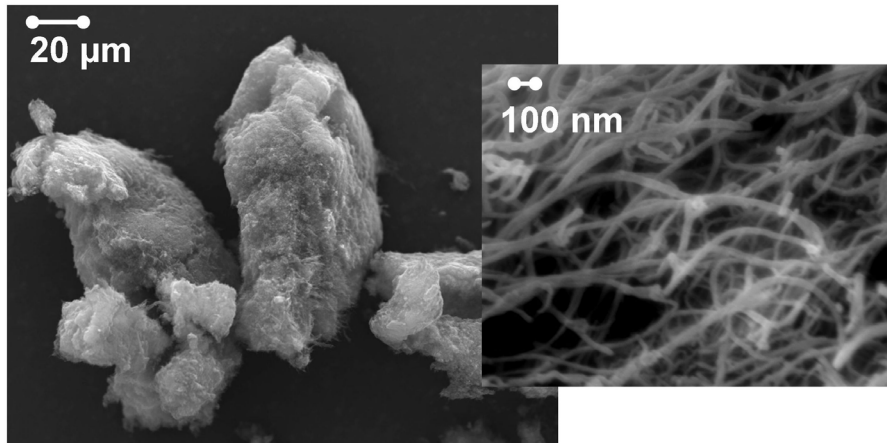


Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen der MWNTs Baytubes® C150P

#### 4.1.2.2. Kurze Kohlenstofffasern (SCFs)

Die Herstellung von Kohlenstofffasern über Polyacrylnitril (PAN) ist das am weitest verbreitete Verfahren. Bei der PAN-Faser unterscheidet man je nach Endbearbeitungstemperatur (zwischen 1200°C und 3000°C) eine hochfeste Faser (HT, E-Modul: 250 GPa), eine Zwischenmodulfaser (IM, E-Modul: 400 GPa) sowie eine Hochmodul- und Ultrahochmodulfaser (HM, UHM). Die Ausprägung der graphitischen Bandstruktur steigt mit zunehmender Endtemperatur. Diese Struktur ist Voraussetzung für die hohe Festigkeit und Steifigkeit. Wesentlich für die Endigenschaften der Kohlenstofffaser ist, dass diese Bänder nicht endlos parallel zur Faserachse verlaufen und keine perfekte Graphitstruktur zeigen, da diese voneinander abgleiten würden und damit die Bindungsenergien der kovalenten Bindungen nicht nutzbar wären [188].

Chand [194] gibt einen Überblick über die Struktur und Eigenschaften von Kohlenstofffasern. Über nichtoxidische und oxidische Methoden lassen sich die Fasern zusätzlich, angepasst an das Matrixmaterial, oberflächenmodifizieren [188]. Eine Kohlenstofffaser hat typischerweise einen Durchmesser von etwa 7-8 µm [195].

Für diese Arbeit wurde eine geschnittene HT-Faser Tenax-A HT-C723 (TohoTenax Europe GmbH, Wuppertal, Deutschland) mit einer Ausgangslänge von 6 mm einge-

setzt (Abbildung 4-3). Im Sicherheitsdatenblatt wird eine Faserdichte von 1,7 bis 2 g/cm<sup>3</sup> angegeben. Zur Kalkulation der Volumengehalte aus den Gewichtsgelichten wurde in dieser Arbeit eine Dichte von 1,8 g/cm<sup>3</sup> festgelegt.

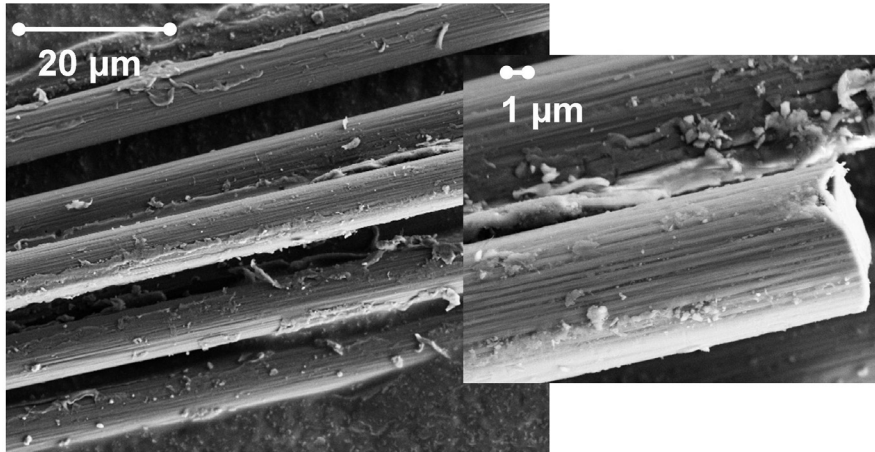


Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen der SCF Tenax-A HT-723 im Lieferzustand

#### 4.1.2.3. Graphit

Die Struktur des Graphits wurde ab 1917 von Debye, Scherrer, Grimm, Otto und Bernal aufgeklärt und ist durch eine Abfolge verschiedenster Schichten, den sogenannten Graphenlagen, gekennzeichnet. Diese werden nur durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Innerhalb einer Graphenlage sind die Kohlenstoffatome auf den Eckpunkten eines, aus gleichmäßigen Sechsecken bestehenden, zweidimensionalen Gitters angeordnet, wobei von jedem Atom drei Bindungen entlang der Sechseckkante ausgehen, was einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung entspricht. Über die gesamte Graphenlage bildet sich eine zweidimensionale Elektronenwolke aus. Diese Elektronen sind für die Materialeigenschaften, wie die anisotrope elektrische Leitfähigkeit, verantwortlich. Innerhalb der Graphenlage ist die elektrische Leitfähigkeit deutlich größer als senkrecht dazu. Die einzelnen Graphenlagen lassen sich leicht gegeneinander verschieben, weshalb Graphit als Festschmierstoff eingesetzt werden kann [9].

In dieser Arbeit wurde ein rückfedernder Graphit, Resilient Graphitic Carbon RGC39A<sup>TM</sup> (Superior Graphite, Sundsvall, Schweden) als Füllstoff verwendet. RGCs bieten aufgrund des innovativen Hochtemperatur-Herstellungsprozesses ein hohes Maß an rückfedernden Eigenschaften in einer sehr reinen Form. RGC39A<sup>TM</sup> hat eine

Reinheit von 99,7% und eine mittlere Größe von 8-10  $\mu\text{m}$  (Abbildung 4-4). Dieser hat sich bereits als Füllstoff für tribologische Anwendungen bewährt [119]. Zur Berechnung der Volumengehalte wurde eine Dichte von  $1,6 \text{ g/cm}^3$  angesetzt.

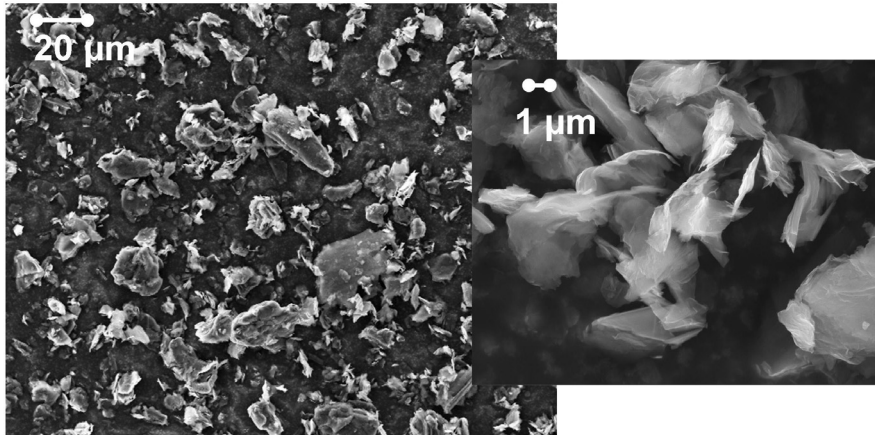


Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen des Graphits RGC39A<sup>TM</sup>

## 4.2. Material- und Probenherstellung

Für industrielle Anwendungen ist neben einer Matrix- und Füllstoffauswahl der Herstellungsprozess ein entscheidender Faktor bei der Entscheidung, ob eine Entwicklung industriellen Einsatz findet. Um der Anforderung einer industriell relevanten Forschungsarbeit gerecht zu werden, wurde zur Herstellung der Komposite die Doppelschneckenextrusion als etabliertes Herstellungsverfahren gewählt.

Die Komposite wurden auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (DSE) ZE25A X 44 D (KraussMaffei Berstorff GmbH, Hannover, Deutschland) hergestellt. Dabei handelt es sich um einen DSE mit einem äußeren Schneckendurchmesser von 25 mm und einer Prozesslänge von 1100 mm. Über die Prozesslänge verteilt befinden sich zehn Heizzonen, womit ein definiertes Temperaturprofil realisiert werden kann. Die Prozessparameter wie Schneckendrehzahl, Temperaturprofil, Drehmoment und eingebrachte Leistung, Schmelztemperatur und -druck werden softwaregestützt an der Maschine überwacht. Die Dosierparameter werden ebenfalls über eine Softwaresteuerung eingestellt und kontrolliert. Die Zugabe der Polymergranulate und der Füllstoffe erfolgt entweder über den Haupttrichter oder zwei Seitenbeschickungen. Zur Entgasung der Polymerschmelze dienen über die Prozesslänge zwei atmosphärische Entlüftungen und eine Vakuumentgasung am Ende [193]. Die Dosierung erfolgt über hochpräzise gravimetrische Dosiereinheiten (K-Tron

GmbH, Gelnhausen-Hailer, Deutschland). Nach der Compoundierung im Extruder wird die Schmelze über eine Düse ausgeführt, in einem Wasserbad abgekühlt und über einen Granulator zu Compoundgranulat zerkleinert.

In dieser Arbeit erfolgte die Zuführung der MWNTs (Einarbeitungsschritt), des MWNT-Masterbatches (Folgeextrusionsschritte) sowie der PPS-Matrixgranulate über den Haupttrichter. Der Graphit wurde über die erste Seitenbeschickung und die SCFs über die zweite Seitenbeschickung zugegeben.

Jeder Extrusionsparameter kann einen entscheidenden Einfluss auf beispielsweise die Dispergierqualität oder den Polymerabbau und damit auf das Eigenschaftsprofil haben. Deshalb wurden die Zylindertemperatur von 310°C, der Gesamtmaterialdurchsatz von 9 kg/h sowie die Schneckenkonfiguration konstant gehalten. Der Schnecken Aufbau besteht aus Förder-, Knetblock- und Rückförderelementen vor der Knetblockzone, um einen möglichst großen Scherenergieeintrag zur Dispergierung und Distribution vorwiegend der MWNTs einzubringen (Abbildung 4-5). Die Möglichkeiten des modularen Schneckenbaus und die Funktion verschiedener Schneckenelemente sind in [43] und [193] beschrieben.

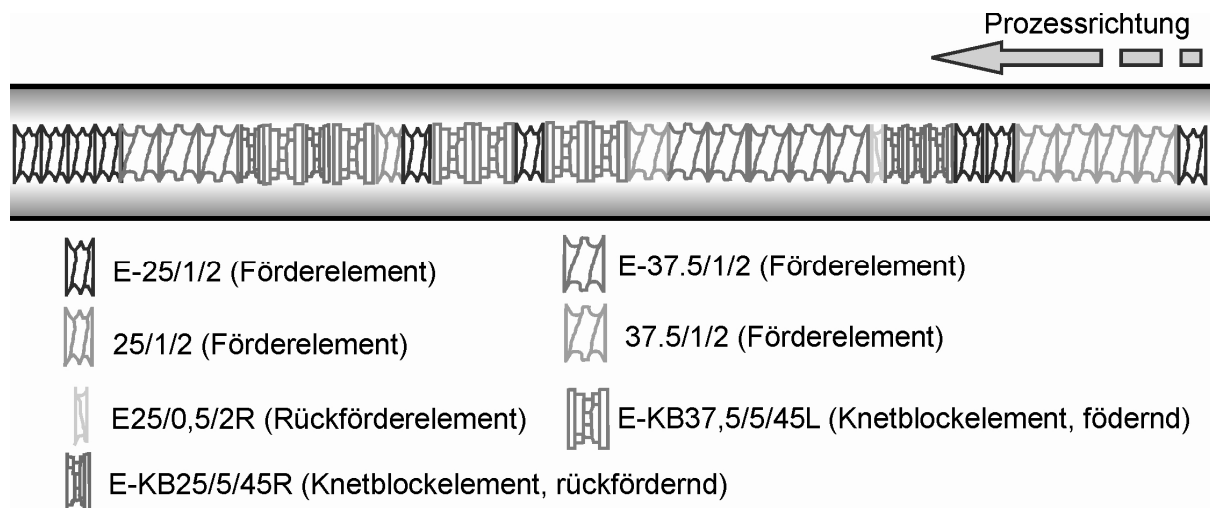


Abbildung 4-5: Schnecken- und Extruderaufbau

Die verwendete Schneckenkonfiguration hat sich zur Dispergierung keramischer Nanopartikel als adäquater Schnecken Aufbau herausgestellt [193] und wurde auf MWNTs in dieser Arbeit übertragen. Lediglich die Schneckendrehzahl wurde in einer ersten Screeningphase bei der Masterbatchverdünnung variiert, um deren Einfluss auf die Endeigenschaften zu untersuchen.

Die Compoundgranulate wurden zu  $80 \times 80 \times 4 \text{ mm}^3$  Platten,  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  Biegestäben und Typ 1A Zugstäben auf einer Spritzgussmaschine Allrounder 320S (Arburg GmbH, Loßburg, Deutschland) verarbeitet. Insbesondere spielen die Spritzgussparameter für die elektrische Leitfähigkeit eine wesentliche Rolle, da diese die Füllstoffausrichtung auch von CNTs maßgeblich beeinflussen [79]. Um diesen Einfluss auszuklammern, wurden die Hauptspritzgussparameter wie Werkzeugtemperatur von  $145^\circ\text{C}$ , Einspritzgeschwindigkeit von  $41,5 \text{ mm}^3/\text{s}$  und Schmelzetemperatur von  $320^\circ\text{C}$  sowie Abkühlzeit von 25 s für alle Komposite nach der Screeningphase konstant gehalten. Eine hohe Schmelzetemperatur und geringe Einspritzgeschwindigkeiten führen zu besten elektrischen Leitfähigkeiten von MWNT-Kompositen [79].

Für rheologische Untersuchungen wurden Spritzgussproben über eine Heißpresse zu Rundplatten mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 2 mm weiterverarbeitet.

#### 4.2.1. Werkstoffzusammensetzung und Herstellungsparameter

Für die erste Screeningphase zur Herstellung von MWNT/PPS-Kompositen wurde in Fortron 0205P4 und 0214C1 ein 15 Gew.-% MWNT (Baytubes<sup>®</sup> C150P)-Masterbatch bei der Ensinger GmbH (Nufringen, Deutschland) hergestellt. Dieser wurde am IVW zu definierten Füllstoffgehalten verdünnt (1, 2, 3, 4, 5 Gew.-%). Aus dem elektrischen und mechanischen Eigenschaftsprofil wurde für die weitere Eigenschaftsoptimierung eine PPS-Type ausgewählt. 2 Gew.-% MWNT/PPS (Fortron 0205P4)-Komposite wurden mit verschiedenen Schneckendrehzahlen (100, 300, 500 und 800 UpM) bei der Masterbatchverdünnung, bei sonst konstanten Prozessparameter, hergestellt. Dies wurde durchgeführt um den Einfluss der Schneckendrehzahl auf die Deagglomeration der MWNT-Bündel und auf das resultierende elektrische und mechanische Eigenschaftsprofil zu untersuchen. Die Komposite werden mit **E05-x** und **E14-x** sowie **E05-2-y** bezeichnet. **E05** sind die Komposite in Fortron 0205P4 und **E14** die Komposite in Fortron 0214C1. **x** entspricht dem MWNT-Anteil in Gew.-%. **E05-2-y** sind die Komposite mit 2 Gew.-% MWNTs in Fortron 0205P4, die über verschiedene Schneckendrehzahlen (**y**) hergestellt wurden.

Nach der Screeningphase wurde Fortron 0214C1 als Matrix festgelegt und mit konstanten Herstellungsparametern kompondiert und spritzgegossen. Die Probenbe-

zeichnung lautet **A-B-C**, wobei **A** der MWNT-, **B** der RGC- und **C** der SCF-Anteil in Gew.-% darstellen. Der Werkstoff **0-0-0** entspricht dem ungefüllten PPS, das bei gleichen Prozessparametern einmal extrudiert wurde. Ein 10 Gew.-% MWNT/PPS-Masterbatch wurde in Fortron 0214C1 über einen Einarbeitungsschritt, einen weiteren Dispergierschritt hergestellt und anschließend zu definierten MWNT-Füllstoffgehalten (0,5, 1, 2, 3, 4, 6 Gew.-% MWNTs) verdünnt. Die Werkstoffzusammensetzungen und Probenamen sind Tabelle 4-2 zu entnehmen. Die Volumengehalte wurden über die entsprechenden Materialdichten (PPS = 1,35 g/cm<sup>3</sup>, MWNT = 1,75 g/cm<sup>3</sup>, Graphit (RGC) = 1,6 g/cm<sup>3</sup> und SCF = 1,8 g/cm<sup>3</sup>) berechnet.

Tabelle 4-2: Werkstoffzusammensetzung der MWNT/PPS-Komposite

Name	MWNT	MWNT	RGC	RGC	SCF	SCF	gesamt	gesamt
	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
E05-0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
E05-1	1	0,77	0	0,00	0	0,00	1	0,77
E05-2	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
E05-3	3	2,33	0	0,00	0	0,00	3	2,33
E05-4	4	3,11	0	0,00	0	0,00	4	3,11
E05-5	5	3,90	0	0,00	0	0,00	5	3,90
E05-15	15	11,98	0	0,00	0	0,00	15	11,98
E14-0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
E14-1	1	0,77	0	0,00	0	0,00	1	0,77
E14-2	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
E14-3	3	2,33	0	0,00	0	0,00	3	2,33
E14-4	4	3,11	0	0,00	0	0,00	4	3,11
E14-5	5	3,90	0	0,00	0	0,00	5	3,90
E14-15	15	11,98	0	0,00	0	0,00	15	11,98
E05-2-100	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
E05-2-300	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
E05-2-500	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
E05-2-800	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
0-0-0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
0,5-0-0	0,5	0,39	0	0,00	0	0,00	0,5	0,39
1-0-0	1	0,77	0	0,00	0	0,00	1	0,77
2-0-0	2	1,55	0	0,00	0	0,00	2	1,55
3-0-0	3	2,33	0	0,00	0	0,00	3	2,33
4-0-0	4	3,11	0	0,00	0	0,00	4	3,11
6-0-0	6	4,69	0	0,00	0	0,00	6	4,69
10-0-0	10	7,89	0	0,00	0	0,00	10	7,89

Monomodale PPS-Komposite mit SCFs (5, 7,5, 10, 15, 20, 30 Gew.-%) und Graphit (RGC) (5, 10, 15, 20 Gew.-%) wurden hergestellt.

Des Weiteren wurden bimodale MWNT/RGC/, MWNT/SCF und RGC/SCF/PPS-Komposite sowie multimodale MWNT/RGC/SCF/PPS-Komposite compoundiert. Deren Zusammensetzung und Probenname sind Tabelle 4-3 zu entnehmen.



Tabelle 4-3: Werkstoffzusammensetzung der A-B-C-Serie mit MWNTs, Graphit (RGC) und SCFs

Name	MWNT		RGC		SCF		gesamt	
	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
0-5-0	0	0,00	5	4,25	0	0,00	5	4,25
0-10-0	0	0,00	10	8,57	0	0,00	10	8,57
0-15-0	0	0,00	15	12,96	0	0,00	15	12,96
0-20-0	0	0,00	20	17,42	0	0,00	20	17,42
3-5-0	3	2,35	5	4,28	0	0,00	8	6,63
3-10-0	3	2,37	10	8,63	0	0,00	13	11,00
3-15-0	3	2,39	15	13,05	0	0,00	18	15,44
0-0-5	0	0,00	0	0,00	5	3,80	5	3,80
0-0-7,5	0	0,00	0	0,00	7,5	5,73	7,5	5,73
0-0-10	0	0,00	0	0,00	10	7,69	10	7,69
0-0-15	0	0,00	0	0,00	15	11,69	15	11,69
0-0-20	0	0,00	0	0,00	20	15,79	20	15,79
0-0-30	0	0,00	0	0,00	30	24,32	30	24,32
1-0-5	1	0,78	0	0,00	5	3,81	6	4,59
2-0-5	2	1,57	0	0,00	5	3,82	7	5,38
3-0-5	3	2,36	0	0,00	5	3,82	8	6,18
4-0-5	4	3,15	0	0,00	5	3,83	9	6,99
1-0-7,5	1	0,79	0	0,00	7,5	5,75	8,5	6,53
2-0-7,5	2	1,58	0	0,00	7,5	5,76	9,5	7,34
3-0-7,5	3	2,38	0	0,00	7,5	5,77	10,5	8,15
1-0-10	1	0,79	0	0,00	10	7,71	11	8,50
2-0-10	2	1,59	0	0,00	10	7,73	12	9,32
3-0-10	3	2,39	0	0,00	10	7,75	13	10,14
4-0-10	4	3,19	0	0,00	10	7,77	14	10,96
1-0-15	1	0,80	0	0,00	15	11,72	16	12,52
3-0-15	3	2,42	0	0,00	15	11,77	18	14,19
0-10-10	0	0,00	10	8,79	10	7,82	20	16,61
0-10-15	0	0,00	10	8,91	15	11,88	25	20,79
3-10-10	3	2,43	10	8,86	10	7,87	23	19,16
3-10-15	3	2,43	10	8,86	10	7,87	23	19,16

### 4.3. Materialcharakterisierung

Insbesondere bei spritzgegossenen Proben ist die relative Orientierung zur Spritzgussrichtung von großer Bedeutung, da speziell fasergefüllte Systeme anisotrope Werkstoffeigenschaften ausbilden, wofür die Spritzgussrichtung als x-, die Probenbreite als y- und die Probendicke als z-Koordinate definiert wurden.

#### 4.3.1. Mechanische Prüfung

Zur Einschätzung der mechanischen Leistungsfähigkeit der hergestellten PPS-Komposite wurden diese auf quasistatische Zugbelastung in Spritzgussrichtung, Widerstand gegen Rissausbreitung (linear elastische Bruchzähigkeitsuntersuchung ( $K_{IC}$ ) sowie auf dynamisch mechanisches Werkstoffverhalten unter Temperaturbeaufschlagung untersucht. Damit wurden relevante Werkstoffkenndaten generiert, um den Einfluss der Verstärkungsfüllstoffe und die damit einhergehende mechanische Leistungsfähigkeit einzuschätzen.

##### 4.3.1.1. Zugprüfung

Eine der Standardprüfungen zur Bestimmung mechanischer Werkstoffkenndaten ist die Zugprüfung nach DIN EN ISO 527-1 bis -5. Eine geometrisch genormte Probe wird entlang ihrer größten Hauptachse bei konstanter Geschwindigkeit (1 bis 500 mm/min) gedehnt, bis sie bricht oder bis die Spannung oder Dehnung einen vorgegebenen Weg erreicht. Dabei wird die Kraft gemessen. Die wesentlichen Werkstoffkennwerte die ermittelt werden, sind der Elastizitätsmodul (E) (E-Modul oder Zugmodul), die Zugfestigkeit ( $\sigma_{ZF}$ ) und die Bruchdehnung ( $\varepsilon_{ZB}$ ). Die genaue Definition und Berechnung der Kenndaten kann den DIN-Normen entnommen werden. Untersucht wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 3167 spritzgegossene Typ 1A Schulterstäbe. Diese besitzen eine parallele Länge von 80 mm, eine Probenbreite von 10 mm und eine Probendicke von 4 mm. Die Prüfungen erfolgten auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1485 (Zwick Roell AG, Ulm, Deutschland) bei Raumtemperatur und einer Traversengeschwindigkeit von 5 mm/min. Der E-Modul wurde als Sekantenmodul zwischen 0,05 und 0,25 % Dehnung bestimmt. Als Klemmvorrichtung kam eine pneumatische Einspannvorrichtung zum Einsatz.

#### 4.3.1.2. Bruchzähigkeitsprüfung ( $K_{IC}$ )

Die Bruchmechanik befasst sich mit dem Versagen rissbehafteter Bauteile bzw. der Ausbreitung von Rissen unter statischen und dynamischen Belastungen bis zum Bruch. Die Berechnungen und die gesamte Theorie basieren auf den Grundlagen der linear elastischen Bruchmechanik. Diese Prüfverfahren bestimmen die Beständigkeit von Werkstoffen gegen Rissfortschritt. Dieser kann in verschiedene Moden ablaufen. Mode 1, 2 und 3, wobei Mode 1 der kritischste Belastungsfall ist, d.h. der Riss öffnet sich senkrecht zur uniaxialen Belastung. Bestimmt wird der kritische Spannungsintensitätsfaktor bzw. kritische Energiefreisetzungsrate. Die Probengeometrien und Kennwertberechnungen können den Normen entnommen werden.

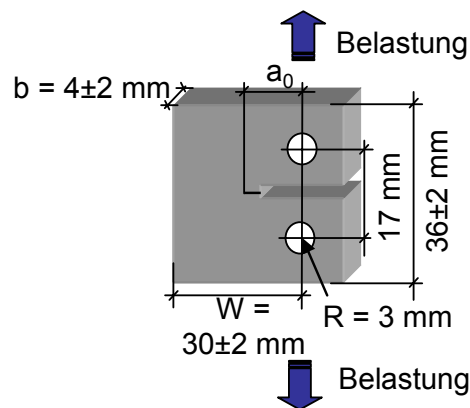


Abbildung 4-6: Probengeometrie der CT-Probe

Die Compact-Tension (CT)-Probe ist eine häufig eingesetzte Probengeometrie (Abbildung 4-6). Zur Bestimmung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors bei Mode 1 Belastung ( $K_{IC}$ ) wird ein senkrecht zur Belastungsrichtung eingebrachter, ideal scharfer Riss auf Zug belastet. In Anlehnung an ASTM E 399 wurden diese Versuche durchgeführt. Mit einer Rasierklinge wurde ein scharfer Anriss mit einer Anrisslänge  $a_0$  ( $0,45 \cdot W \leq a_0 \leq 0,55 \cdot W$ ) senkrecht zur Belastungsrichtung eingebracht, um die kritischen Spannungsbedingungen zu gewährleisten. Aus der Kraft-Verformungskurve wurde die Maximalkraft ( $F_{Q,max}$ ) bestimmt, woraus die Bruchzähigkeit  $K_{Q,max}$  ermittelt wurde. Unter Einhalten der geometrischen Bedingungen ist unter Mode 1 Belastung  $K_{Q,max}$  identisch mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$ , der die Beständigkeit des Werkstoffs gegen Rissfortschritt charakterisiert.  $K_{Q,max}$  bzw.  $K_{IC}$  berechnet sich folgendermaßen [196]:

$$K_{Q,\max} = K_{IC} = \frac{F_{Q,\max}}{b \cdot \sqrt{W}} * f\left(\frac{a_0}{W}\right) \quad 4-1$$

b ist die Probenbreite, W ist der Abstand vom Kraffteinleitungspunkt zum Probenende,  $a_0$  ist der Abstand vom Kraffteinleitungspunkt zur Rissspitze und  $f(a_0/W)$  ist ein Geometriefaktor der sich berechnet aus [196]:

$$f(a_0/W) = f(\zeta) = \frac{2 + \zeta}{(1 - \zeta)^{3/2}} [0,886 + 4,64\zeta + 13,32\zeta^2 + 14,72\zeta^3 - 15,6\zeta^4] \quad 4-2$$

Die Prüfungen wurden auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1485 (Zwick Roell AG, Ulm, Deutschland) bei Raumtemperatur und einer Traversengeschwindigkeit von 0,1 mm/min durchgeführt.

#### 4.3.1.3. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die dynamisch mechanische Analyse dient der Bestimmung von mechanischen Eigenschaften unter dynamischer Belastung (meist sinusförmige Anregung) in Abhängigkeit von der Temperatur, Zeit und/oder Frequenz. Der daraus resultierende komplexe Modul ( $E^*$ ) kann nach DIN EN ISO 6721-1 je nach Belastungsart (Zug, Biegung oder Torsion) als Quotient zwischen Spannungs- und Verformungsamplitude bestimmt werden und kennzeichnet die Materialsteifigkeit. Der Betrag von  $E^*$  ist:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad 4-3$$

$\sigma_A$  ist die Spannungsamplitude und  $\varepsilon_A$  die Dehnungsamplitude. Der Betrag des komplexen Moduls wird in den Speichermodul ( $E'$ ) und den Verlustmodul ( $E''$ ) aufgeteilt. Diese sind abhängig von der Belastungsfrequenz ( $\omega$ ).  $E'(\omega)$  kennzeichnet die Steifigkeit eines viskoelastischen Werkstoffs und ist proportional zur maximal während einer Belastungsperiode elastisch gespeicherten Energie.  $E''(\omega)$  ist proportional zur Arbeit, die während einer Belastungsperiode im Material dissipiert wird. Der Betrag von  $E^*$  berechnet sich zu:

$$|E^*| = \sqrt{(E'(\omega))^2 + (E''(\omega))^2} \quad 4-4$$

Der Phasenwinkel ( $\delta$ ) kennzeichnet die Phasenverschiebung der dynamischen Spannung und der dynamischen Verformung eines viskoelastischen Materials, das einer sinusförmigen Schwingung ausgesetzt ist. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  kennzeichnet

das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul und wird als ein Maß für den Energieverlust bei einer Schwingung, bezogen auf die wiedergewinnbare Energie, benutzt:

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad 4-5$$

Dieser Verlustfaktor kennzeichnet die mechanische Dämpfung oder innere Reibung eines viskoelastischen Systems. Der Zustand bei tiefen Temperaturen ist der energieelastische Zustands-, der bei hohen Temperaturen ist der gummi- oder entropieelastische Zustandsbereich. Der Übergang wird als Glasübergang bezeichnet. Wenn die Molekülbewegungen durch Erweichen den schwingenden Belastungen gerade folgen können, wird pro Schwingungsbewegung das mögliche Maximum an innerer Reibung und nichtelastischer Verformung umgesetzt, wobei der Verlustmodul als Maß für die dissipierte Energie ebenfalls ein Maximum erreicht. Das Maximum des Verlustfaktors liegt immer oberhalb des Maximums von  $E''(\omega)$ , da der Abfall von  $E'(\omega)$  zunächst den Anstieg des Verlustfaktors unterdrückt [197].

Die Messungen erfolgten in Zuganordnung an Proben der Abmessung 50 x 10 x 4 mm und einer Einspannlänge von 30 mm auf einer DMTA-Prüfmaschine Gabo Qualimeter Eplexor 150 N (Gabo Qualimeter GmbH, Filderstadt, Deutschland). Die Proben wurden unter einer statischen Last von 20 N, einer dynamischen Last von  $\pm 10$  N, einer Frequenz von 10 Hz, einer Aufheizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 0°C bis 200°C geprüft. Als Glasübergangstemperatur wurde das Maximum von  $E''(\omega)$  herangezogen.

### 4.3.2. Thermische Charakterisierung

#### 4.3.2.1. Differentialscanningkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie beinhaltet nach DIN EN ISO 11357-1 und DIN 51005 zwei Prüfverfahren, bei denen kalorische Effekte einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen werden, die dynamische Wärmestrom - Differenzkalorimetrie und die dynamische Leistungs - Differenzkalorimetrie. Im Allgemeinen werden diese Verfahren als DSC - Differential Scanning Calorimetrie (Differentialscanningkalorimetrie) - bezeichnet. Mit diesen Messprinzipien wird die Wärme-

menge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung verbraucht oder freigesetzt wird. Die damit verbundene Änderung der inneren Energie des Stoffes wird bei konstantem Druck als Enthalpie bezeichnet. Vorgänge, die zu einer Erhöhung der inneren Energie führen werden als endotherm, Vorgänge, die zu einer Erniedrigung führen als exotherm bezeichnet und können über die DSC erfasst werden. Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  über die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  definiert:

$$\Delta H = \int c_p dT \quad 4-6$$

Bei der DSC wird der Wärmestrom  $\dot{Q}$ , d.h. die Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse gemessen. Über die Heizrate  $v$  ergibt sich:

$$\dot{Q} = v * c_p \quad 4-7$$

In einem Ofen werden die Probe in einem Tiegel und die Referenz, meist ein leerer Tiegel, zusammen einem Temperaturprogramm unterworfen, wobei jeder Tiegel auf einer separaten Temperaturmessstelle platziert ist. Die Temperatur beider Messstellen wird kontinuierlich erfasst. Kommt es in der Probe zu einer Änderung der inneren Energie durch einen Umwandlungsvorgang, ändert sich die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe, was im Kurvenverlauf zu einer Wärmestromänderung führt [197].

Für teilkristalline Polymere sind als wesentliche Werkstoffkenngrößen die Glasübergangs- ( $T_g$ ), die Schmelz- ( $T_s$ ) und Kristallisationstemperatur ( $T_K$ ) bestimmbar. Die Enthalpieänderung bezogen auf die Einwaage ( $\Delta H_m$ ) ermöglicht über den Literaturwert für ein 100 % kristallines Material  $\Delta H_0$  den Kristallinitätsgrad zu berechnen [197]:

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} * 100\% \quad 4-8$$

Die Versuche wurden auf einer DSC Typ 821 (Mettler-Toledo GmbH, Giessen, Deutschland) durchgeführt. Proben mit einem Gewicht von etwa 13 mg wurden in einem Aluminiumtiegel in das Gerät eingesetzt und gegen einen leeren Referenztiegel geprüft. Die Messzelle wurde während der Messungen mit Stickstoffgas gespült. Zwei Aufheizzyklen und ein Abkühlzyklus wurden mit einer konstanten Auf- und Ab-

kühlrate von 10 K/min zwischen Raumtemperatur und 320°C durchfahren. Der erste Aufheizzyklus diente zur Eliminierung der thermischen und mechanischen Vorgeschichte, wobei der zweite Aufheizzyklus zur Bestimmung der Schmelztemperatur herangezogen wurde. Aufgrund des gering ausgeprägten Glasübergangsbereichs im zweiten Aufheizzyklus konnte keine exakte Bestimmung von  $T_g$  über diese Messmethode erfolgen. Die Kristallisationstemperatur und die Kristallinität wurden über den ersten Abkühlzyklus ermittelt. Zur Bestimmung der Kristallinität wurde der theoretische Füllstoffgehalt von der Einwaage abgezogen. Der Enthalpiewert von 100% kristallinem PPS wurde auf 112 J/g festgelegt, der in [198] und [199] als möglicher Wert angegeben wird. Die Angaben differieren in der Literatur beispielsweise von 80 J/g in [124] und 114 J/g in [200].

#### 4.3.2.2. Platte-Platte-Viskosimetrie

Die Rheologie ist die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen von Materie. Diese bezieht sich auf die Antwort eines Materials auf eine angelegte Belastung. Diese Antwort kann ein irreversibles viskoses Fließen, eine reversible elastische Verformung oder eine Kombination aus beiden sein. Die rheologischen Eigenschaften sind für die Herstellung und Handhabung von Materialien und Produkten wichtig [201]. Die experimentelle Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit, der das Fließverhalten von Polymerschmelzen beschreibt, kann über unterschiedliche Versuchsanordnungen erfolgen. Dabei werden in unterschiedlichen Rheometern charakteristische Strömungen realisiert, die bei der Auswertung zu berücksichtigen sind. Das Messprinzip der Rotationsrheometer ist in DIN EN ISO 3219 standardisiert. Dazu zählen das Kegel-Platte-, das Platte-Platte- und das koaxiale Zylinder-Rheometer. Platte-Platte-Rheometer sind durch zwei planparallele Platten mit dem Radius ( $R$ ) und dem Abstand ( $h$ ) gekennzeichnet. Aus der Winkelgeschwindigkeit ( $\omega_w$ ) ergibt sich die Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma}$ ), aus dem Drehmoment ( $M_D$ ) die Schubspannung ( $\tau$ ). Der Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Scherrate wird als Scherviskosität ( $\eta$ ) bezeichnet und ist eine stoffspezifische Kenngröße [202]:

$$\tau = \eta^* \dot{\gamma} \quad 4-9$$

Für  $\eta$  wird auch der Begriff „dynamische Viskosität“ verwendet. Mit Oszillationstests lassen sich alle Arten von viskoelastischen Substanzen, von niedrig-viskosen Flüssigkeiten über Polymerschmelzen bis hin zu starren Festkörpern, untersuchen. Bei einer oszillatorischen, z.B. sinusförmigen Belastung, gilt das Hook'sche Gesetz und der komplexe Schubmodul berechnet sich zu:

$$G^* = \frac{\tau(t_s)}{\gamma(t_s)} \quad 4-10$$

Dieser setzt sich aus dem Speicherschubmodul ( $G'$ ) und dem Verlustschubmodul ( $G''$ ) zusammen. Der Speichermodul gilt als die während des Scherprozesses in der Substanz gespeicherten Deformationsenergie und der Verlustmodul als die verlorene Deformationsenergie. Eine sinusförmige Deformationsfunktion ist formal dargestellt als:

$$\gamma(t_s) = \gamma_A \cdot \sin(\omega_w t_s) \quad 4-11$$

Mit der Deformationsamplitude  $\gamma_A$ , der Zeit  $t_s$  und der Kreisfrequenz oder Winkelgeschwindigkeit  $\omega_w$ .

Der Dämpfungsfaktor ergibt sich aus:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad 4-12$$

Nach dem Newton'schen Gesetz gilt für die komplexe Viskosität  $\eta^*$ :

$$\eta^* = \frac{\tau(t_s)}{\dot{\gamma}(t_s)} \quad 4-13$$

mit der sinusförmigen  $\tau(t_s)$ -Funktion und der sinusförmigen  $\dot{\gamma}(t_s)$ -Funktion. Für die beiden Beträge des komplexen Moduls und der komplexen Viskosität gilt:

$$|G^*| = \omega_w \cdot |\eta^*| \quad 4-14$$



Mit den hier aufgebauten Parametern kann folgender Zusammenhang festgehalten werden [203]:

- Ideal viskoses Fließverhalten:  $\tan \delta = \infty$
- Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit:  $G'' > G'$
- Viscoelastisches Verhalten mit gleichgroßem viskosen und elastischen Anteil:  $G' = G''$ ;  $\tan \delta = 1$
- Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers:  $G' > G''$
- Ideal elastisches Deformationsverhalten:  $\tan \delta = 0$

Die schmelzrheologischen Eigenschaften der PPS-Komposite wurden über ein Platte-Platte Rheometer ARES (Rheometric Scientific GmbH, München, Deutschland) bestimmt. Geprüft wurden heißgepresste Rundproben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 2 mm. Die Untersuchungen wurden bei konstanter Prüftemperatur von 310°C, einer geregelten Scherdeformation mit einer 5 % Belastungsamplitude im Frequenzbereich von 0,1 bis 300 rad/s durchgeführt. Die 5 % Dehnungsamplitude wurde gewählt, da diese im Plateaubereich der komplexen Viskosität bei der „strain-sweep“-Messung von ungefülltem PPS bei einer konstanten Scherrate von 10 Hz liegt. Pro Compoundzusammensetzung wurden zwei Proben geprüft und die Ergebnisse gemittelt.

#### 4.3.3. Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften

Die verschiedenen elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von Kunststoffen und deren Kompositen bedingen unterschiedliche Mess- und Prüfverfahren. Die wesentlichen Grundlagen und Normen sind in [202] zusammengestellt. In dieser Arbeit wurden die Komposite in einem Gleichspannungsfeld auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Als Kerneigenschaft wurden die spezifischen Durchgangsleitfähigkeiten bestimmt. In Anlehnung an die Normen DIN IEC 60093 (VDE 030 Teil 30, 1993) und DIN EN ISO 3915 (1999) zur Bestimmung elektrisch isolierender Werkstoffe und elektrisch leitfähiger Kunststoffe wurden die Proben untersucht. Der ohmsche Widerstand  $R_L$  eines Werkstoffs ist der Quotient aus der anliegenden Gleichspannung  $\Delta U$  und der Stromstärke  $I_A$ . Das Ohmsche-Gesetz gilt für Gleichstrom und für die Momentanwerte des Wechselstroms. Deshalb werden Widerstandsmessungen an nichtmetallinen Werkstoffen in der Regel nach den international gültigen

Normfestlegungen mit Gleichstrom durchgeführt. Wenn es die Gestalt der verwendeten Elektroden und ihre Anordnung gestattet, kann aus dem gemessenen oder aus Spannung und Stromstärke berechneten Widerstand der spezifische Durchgangswiderstand mit der Einheit  $\Omega \cdot m$  bestimmt werden [6; 121].:

$$\rho_L = \frac{\Delta U}{I_A} * \frac{A_L}{L_E} \quad 4-15$$

$A_L$  ist die Messfläche durch die der Strom senkrecht fließt,  $L_E$  der Elektrodenabstand,  $I_A$  die Stromstärke und  $\Delta U$  die angelegte Spannung [121]. Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ist die spezifische Durchgangsleitfähigkeit ( $\sigma$ ), hat die Einheit S/m und wird im Folgenden als spezifische Leitfähigkeit bezeichnet. Verschiedenste Prüfanordnungen können zum Einsatz kommen.

Zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Durchgangsleitfähigkeiten kam bei Kompositen, deren elektrische Leitfähigkeit  $< 10^{-4}$  S/m betrug, eine Ringelektrodenanordnung zum Einsatz (s. Abbildung 4-7). Hiefür wurde ein Hiresta UP MCP-HT450 Elektrometer (Mitsubishi Chemicals, Japan) eingesetzt. Dieses Messsystem ermöglicht neben der Ermittlung von Durchgangswiderständen auch die Messung der Oberflächenwiderstände. Hierzu können verschiedene Aufsatzelektroden (2 Ringelektrodengrößen (UR-S ( $d_1 = 5,9$  mm,  $d_2 = 11$  mm) und UR-SS ( $d_1 = 3$  mm,  $d_2 = 6$  mm) Sensoren, Mitsubishi Chemicals, Japan) eingesetzt werden. Der Messbereich liegt zwischen  $10^{-6}$  S/m und  $10^{-13}$  S/m. Die Messungen werden auf einer Messplatte durchgeführt, die auf einer Seite eine leitfähige Metallaufgabe zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes und auf der zweiten Seite eine isolierende Kunststoffauflage besitzt, um Oberflächenwiderstände zu messen.

Proben, deren Leitfähigkeit unterhalb von  $10^{-13}$  S/m liegt, wurden mit einer Keithley Messkammer (Resistivity Test Chamber 8009, Keithley Instruments GmbH, Germering, Deutschland) und einem Keithley Elektrometer (6517A, Keithley Instruments GmbH, Germering Deutschland) geprüft (Messbereich  $10^{-2}$  S/m bis  $10^{-16}$  S/m). Diese Messeinrichtung prüft ebenfalls nach dem Ringelektrodenprinzip, wobei die Ringelektrode eine größere Dimension als das Hiresta-System hat und sich in einer abgeschlossenen Kammer befindet. Probepplatten mit einem minimalen Durchmesser von 63,5 mm, einem maximalen Durchmesser von 101,6 mm sowie einer maximalen Probendicke von 3,2 mm können damit geprüft werden.

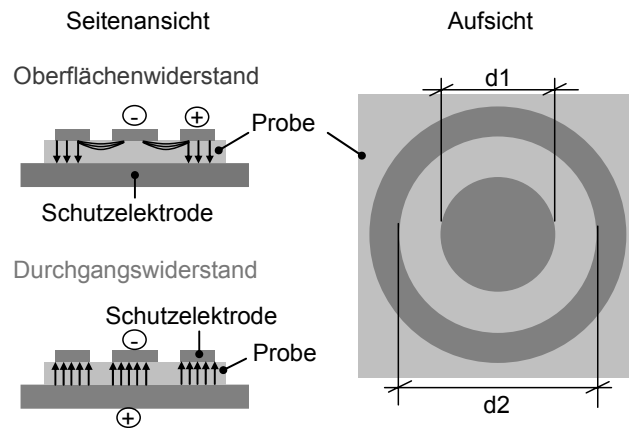


Abbildung 4-7: Ringelektrodenmessprinzip zur Bestimmung der Oberflächen- und Durchgangswiderstände

Zur Messung von Proben mit spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten  $> 10^{-4}$  S/m, was im Fokus dieser Arbeit steht, wurde ein Vier-Punkt-Messverfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 3915 (1999) eingesetzt. Zur Kontaktierung und zur Reduktion von Übergangswiderständen wurden die zu kontaktierenden Flächen mit Leitsilberlack (G 3692 Acheson Silver DAG 141 mit Pinsel) versehen. Nach DIN EN ISO 3915 (1999) soll in die Probe nicht mehr als 0,1 Watt Leistung eingebracht werden, um den Einfluss einer Probenerwärmung zu vermeiden. Daher wurden die angelegten Spannungen an die jeweilige Compoundzusammensetzung angepasst und, wenn möglich, bei 5 Volt konstant gehalten. Diese Untersuchungen wurden mit einem 2601A Elektrometer (Keithley Instruments GmbH, Germering, Deutschland) durchgeführt. Um die Bulkleitfähigkeit zu bestimmen, wurden jeweils zwei Elektroden an den mit Leitsilber versehenen Kontaktflächen angelegt (Abbildung 4-8, Prinzip 2). Die Untersuchungen wurden an  $30 \times 10 \times 4$  mm Proben, die aus dem parallelen Probenbereich der Typ 1A Spritzgussstäben entnommen wurden, durchgeführt. Die Messungen in Spritzgussrichtung (x) bestimmen die Bulkleitfähigkeit, da die Kontaktierung an Schnittflächen erfolgt. Zur Messung der Bulkleitfähigkeit in den beiden senkrechten Richtungen (y, z) wurden die Spritzgussoberflächen um jeweils etwa  $400 \mu\text{m}$  mit 1200er SiC-Schleifpapier abgeschliffen. Alle Untersuchungen leitfähiger Proben  $> 10^{-4}$  S/m wurden an mindestens fünf Proben zur statistischen Absicherung durchgeführt. Über dieses Vier-Punkt-Messverfahren ist auch die Bestimmung der Oberflächenwiderstände möglich, womit der Einfluss der Spritzgusshaut untersucht wurde. Dafür wurden auf der Probenoberfläche zwei Leitsilbersteifen im Abstand von

etwa 12 mm aufgetragen und dazwischen der Oberflächenwiderstand in unterschiedlichen Probtiefen untersucht. Hierzu wurden jeweils etwa 100 µm stufenweise bis in etwa 1 mm Tiefe abgetragen und jeweils die Oberflächenwiderstände gemessen. Diese Untersuchungen wurden an ausgewählten Werkstoffen und an je einer Probe durchgeführt.

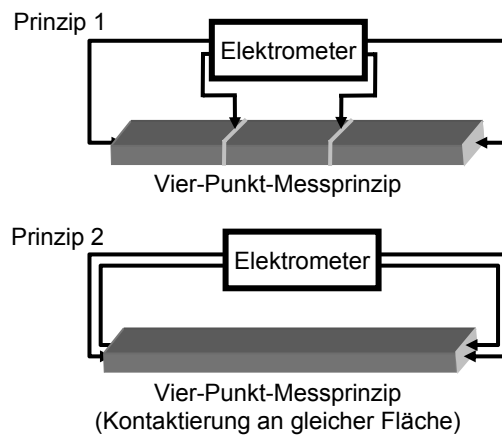


Abbildung 4-8: Zwei Kontaktierungsmöglichkeiten für das Vier-Punkt-Messprinzip

#### 4.3.4. Morphologische Untersuchungen

Die Strukturdarstellung von Bruchflächen sowie die Bestimmung von Werkstoffparametern wie Restagglomeratanteil der MWNTs, Faserorientierung und Faserlängenverteilung der SCFs sowie morphologische Aussagen zur Mikro- und Nanostruktur wurden zur Erforschung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen über licht- und elektronenmikroskopische Verfahren untersucht.

##### 4.3.4.1. Lichtmikroskopie (LiMi)

Durchlichtmikroskopische Aufnahmen zur Bestimmung des Restagglomeratanteils wurden an 4 µm Dünnschnitten, die mit einem Mikrotom HM355S (Microm-International GmbH, Thermo Fisher Scientific, Walldorf, Deutschland) angefertigt wurden, über ein Durchlichtmikroskop DIAPLAN (Leitz, Deutschland) mit einer 40fachen Vergrößerung untersucht. Die Bilder wurden über eine Digitalkamera A4i DIG 3300 (Olympus GmbH, Deutschland) aufgezeichnet und über die Bildanalysesoftware analySYS FIVE (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Münster, Deutschland) ausgewertet. Ein Dispersionsindex (D) wurde bestimmt, der vielfach von anderen Arbeitsgruppen zur Charakterisierung der Dispergiertgüte eingesetzt wird [65; 72]:

$$D = 1 - \left( f * \frac{A/A_0}{V_{MWNT}} \right) * 100\% \quad 4-16$$

$V_{MWNT}$  ist der Volumengehalt der eingearbeiteten MWNTs,  $A$  die Restagglomeratfläche,  $A_0$  die betrachtete Bildfläche und  $f$  ein Korrekturfaktor, der die Agglomeratdichte beschreibt. Dieser wurde analog zu [65; 72] auf 0,25 festgelegt.

Zur Bestimmung von Orientierungen der SCFs und der Faserlängenverteilung wurden Auflichtmikroskopieaufnahmen mit einem Mikroskop Aristomat (Leitz, Deutschland) mit einer 100fachen Vergrößerung angefertigt, die ebenfalls mit einer Digitalkamera aufgezeichnet und über die Bildanalysesoftware analySYS FIVE ausgewertet wurden.

#### 4.3.4.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Funktionsweise eines REM ist in [204] dargestellt. Rasterelektronenmikroskope mit einer Feldemissionskathode (FEREM) ermöglichen die topographische Auflösung bis in den Nanometerbereich.

Für die Untersuchungen kam ein FEREM Supra<sup>TM</sup> 40VP (Carl Zeiss SMT AG, Deutschland) zum Einsatz. Zur topographischen Abbildung wurden Bruch- und Verschleißoberflächen mit Gold für 70 Sekunden bedampft und bei einem Arbeitsabstand von 6-7 mm, einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem seitlich positionierten Sekundärelektronendetektor die Bilder aufgezeichnet. Zudem verfügt dieses System über einen ultrahochauflösenden sogenannten In-Lens-Detektor. Damit können unter anderem elektrisch leitfähige Komposite ohne Goldbeschichtung auf ihre Füllstoffverteilung untersucht werden. Der hierfür verantwortliche Kontrastmechanismus ist der sogenannte Charge-Contrast und das Abbildungsverfahren wird als Charge-Contrast-Imaging (CCI) bezeichnet, wobei die durch den Werkstoff perkolierten elektrisch leitfähigen Füllstoffe ein höheres Potenzial haben Sekundärelektronen zu emittieren als die dielektrische Umgebung (Abbildung 4-9). Chung et al. [205] haben diesen Kontrastmechanismus an rußgefüllten Kompositen beschrieben, der in jüngster Zeit vermehrt auch für CNT-Nanokomposite eingesetzt wird [46; 206–208]. Hierfür wurden Kryobruchflächen angefertigt, um möglichst topographiefreie Oberflächen zu generieren. Die Seitenflächen der Proben wurden zur besseren Stromableitung mit Leitsilber versehen. Als optimale Parameter haben sich eine Beschleuni-

gungsspannung von 0,5 kV und ein Arbeitsabstand von 4-5 mm herausgestellt. Der starke Kontrastunterschied zwischen den perkolierten MWNTs und der Umgebung ermöglichte eine Phasenauswertung durch eine Grauwerttrennung unter Zuhilfenahme der Auswertesoftware analySYS FIVE. Die Phasenseparation wurde manuell durch den Operator über das Grauwert histogramm bestimmt und für alle Komposite möglichst konstant gehalten.

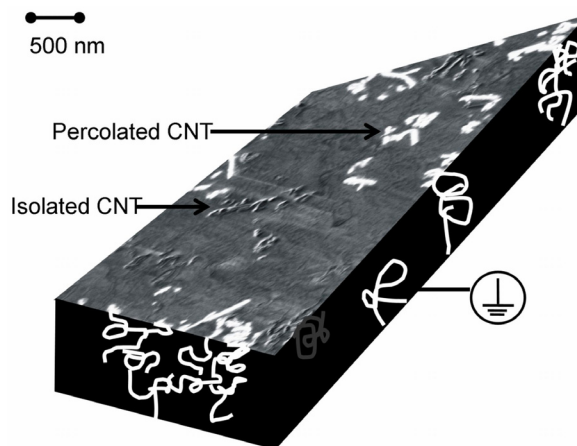


Abbildung 4-9: Prinzip des Charge-Contrast-Imaging [47]

Ein sogenannter CCI-Faktor wurde definiert:

$$CCI - Faktor = \left( \frac{A_{MWNT}}{A_0} \right) * 100\% \quad 4-17$$

$A_{MWNT}$  ist die Fläche sichtbarer MWNTs und  $A_0$  die Gesamtbildfläche.

#### 4.3.4.3. Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Analysen wurden mit einem Jeol 2010 zur Begutachtung der MWNT-Verteilung und zum Vergleich und Validierung der CCI-Aufnahmen im REM an 100 nm Dünnschnitten durchgeführt. Diese wurden kryogen mit einem Diamantmesser präpariert. Die Probenpräparation ist sehr aufwendig und im Vergleich zum REM können lediglich kleinste Probenbereiche abgebildet werden. Die Aufnahmen sollten allerdings nicht überinterpretiert werden, weil z.B. die CNT-Länge aufgrund der 100 nm Dünnschnitte durchaus unterschätzt werden kann. Die Untersuchungen wurden am Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) in Kaiserslautern durchgeführt.

## 4.4. Ermittlung der tribologischen Eigenschaften

### 4.4.1. Gleitverschleißprüfung

#### 4.4.1.1. Stift-auf-Scheibe-Prüfprinzip

Die Messungen der tribologischen Eigenschaften erfolgte nach dem Stift-auf-Scheibe-Prüfprinzip (Abbildung 4-10). Alle Proben der Abmessung ca. 4 mm x 4 mm x 15 (10) mm wurden aus dem Mittelsteg der Zugproben entnommen. Als Gegenkörper kamen 100Cr6-Stahl-Lagerscheiben mit einem Innendurchmesser von 80 mm und einem Außendurchmesser von 105 mm sowie einer mittleren Rauheit  $R_a$  von 0,2 bis 0,3  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Hierzu steht ein eigens am IVW konzipierter und mit Lab-View gesteuerter Prüfstand zur Verfügung, womit in-situ die Höhenabnahme, die Gegenkörpertemperatur und die Reibkraft erfasst werden. Mit der in-situ Erfassung der Höhenabnahme kann die spezifische Verschleißrate ( $w_s$ ) berechnet werden:

$$w_s = \frac{\Delta h \cdot a}{F_N \cdot l_G} \quad 4-18$$

$\Delta h$  ist die Höhenabnahme im Steady-State-Bereich,  $a$  die Auflagefläche,  $F_N$  die Anpresskraft und  $l_G$  der Gleitweg. Durch diese in-situ Verschleißmessung können dynamische Verschleißprüfungen durchgeführt werden, um die spezifischen Verschleißraten in den einzelnen Belastungskollektiven zu bestimmen.

Zudem kann die spezifische Verschleißrate folgendermaßen bestimmt werden:

$$w_s = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot l_G} \quad 4-19$$

$\rho$  ist die Werkstoffdichte,  $F_N$  die Anpresskraft,  $l_G$  der Gleitweg und  $\Delta m$  der Massenverlust. Dieser wird mittels Differenzwägung mit einer Präzisionswaage (Genauigkeit von  $\pm 2 \mu\text{g}$ ) ermittelt.

In einer ersten Prüfserie wurden ausgewählte Werkstoffe dynamisch über jeweils 5 Stunden mit 1 MPa, 2 MPa, 4 MPa und 6 MPa sowie einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s geprüft.

In einer zweiten Prüfserie wurde der Einfluss von MWNTs und/oder Graphit auf das tribologische Leistungsprofil von PPS verstärkt mit SCFs bei einem Anpressdruck von 6 MPa, einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s und einer Prüfzeit von jeweils 20 Stunden untersucht.

In einer dritten Prüfserie wurden ausgewählte Komposite unter moderatem Belastungskollektiv von 1 MPa und 1 m/s über 20 Stunden geprüft.

In einer vierten Prüfserie wurde ein MWNT/SCF/RGC-Komposit in Abhängigkeit von der Prüfrichtung mit 3 MPa und 2 m/s über 20 Stunden untersucht.

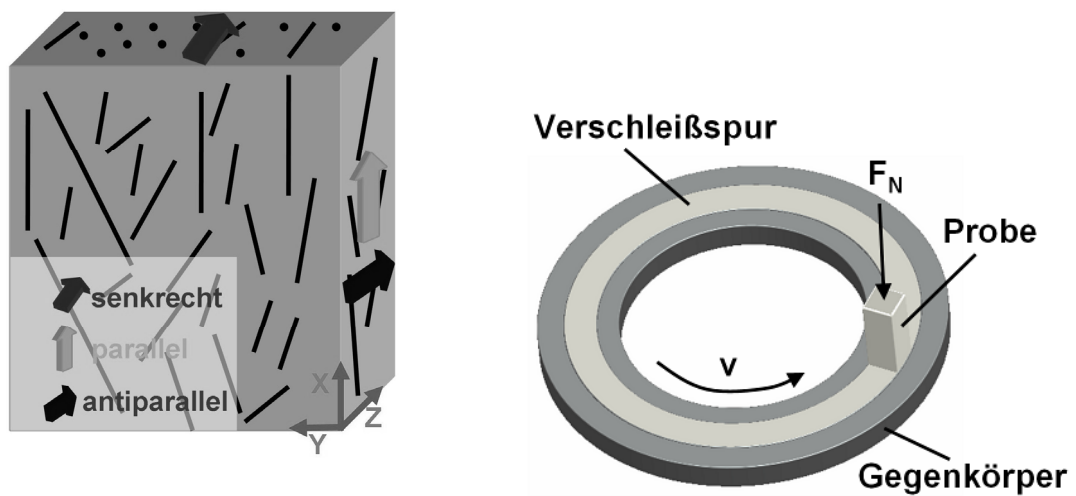


Abbildung 4-10: Stift-auf-Scheibe-Gleitverschleißprüfung



## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. MWNT/PPS-Nanokomposite

#### 5.1.1. Einfluss der Matrixviskosität und der Schneckendrehzahl

In einem ersten Matrix-Screening wurden zur Auswahl der im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzten PPS-Type und zur Erueirung sowie Validierung der Herstellungsparameter der Doppelschneckenextrusion und des Spritzgusses die zugmechanischen Eigenschaften, die elektrische Leitfähigkeit und die Dispergiertgüte der Komposite herangezogen. Die Herstellung der MWNT/PPS-Nanokomposite erfolgte nach der in Kapitel 4.2 dargestellten Vorgehensweise. MWNT-Füllstoffgehalte von 1, 2, 3, 4 und 5 Gew.-% wurden über Masterbatchverdünnung zweier 15 Gew.-% MWNT/PPS-Masterbatches hergestellt. Diese Masterbatches (E05-15 (Fortron 0205P4), E14-15 (Fortron 0214C1)) wurden bei der Ensinger GmbH (Nufringen, Deutschland) angefertigt. Die Verdünnungsreihen wurden über Doppelschneckenextrusion mit 300 UpM Schneckendrehzahl, einem Durchsatz von 9 kg/h und 310°C Zylindertemperatur (E05-x und E14-x-Serie) eigens realisiert. Bei allen Extrusionen kam eine modifizierte Knetblockschnecke zum Einsatz (Abbildung 4-5).

Die Schneckendrehzahl hat einen großen Einfluss auf die Dispergiertgüte, was beispielsweise in PLA und PCL nachgewiesen wurde [43; 72], wobei sich herausgestellt hat, dass höhere Schneckendrehzahlen zu besseren Dispergiertgüten führen. Aus diesem Grund wurde eine Schneckendrehzahlvariation (100, 300, 500 und 800 UpM) bei der Verdünnungsextrusion von E05-15 (15 Gew.-% MWNTs) zu E05-2 (2 Gew.-% MWNTs) durchgeführt, um deren Einfluss auf die Makrodeagglomeration und das resultierende zugmechanische und elektrische Eigenschaftsprofil zu bestimmen und so eine adäquate Schneckendrehzahl für Folgeextrusionen festzulegen.

##### 5.1.1.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung

Die MWNT/PPS-Nanokomposite der hoch-viskoserer PPS-Type (E14-x) zeigen bessere Zugfestigkeiten und höhere Bruchdehnungen als die E05-x-Serie (Abbildung 5-1). In beiden PPS-Typen ist ein gleichermaßen moderat linearer Anstieg des

E-Moduls, eine Reduktion der Bruchdehnung und eine konstante Zugfestigkeit zu beobachten.

Ein 5 Gew.-% MWNT/PPS-Nanokomposit hat eine etwa 16 % höhere Steifigkeit als das ungefüllte PPS (E14-0 = 3,58 GPa; E14-5 = 4,16 GPa). Die E14-x-Komposite haben bis 5 Gew.-% MWNTs eine konstante Zugfestigkeit von etwa 85 MPa, wogegen die E05-x-Komposite geringere Festigkeiten um die 70 MPa und deutlich größere Messwertstreuungen zeigen. In beiden Typen wird die Zugbruchdehnung mit steigendem MWNT-Gehalt reduziert. E05-3 hat z.B. eine Bruchdehnung von 1,5 % und E14-3 von 2,67 %. Die geringen Bruchdehnungen von < 5 % zeigen das spröde Kompositversagen, was auf die Sprödigkeit der PPS-Matrix zurückzuführen ist. E05-4-Komposite zeigen eine höhere Zugfestigkeit als die anderen E05-x-Komposite. Aufgrund des großen Streubandes wird dieser Wert als Ausreißer eingestuft.

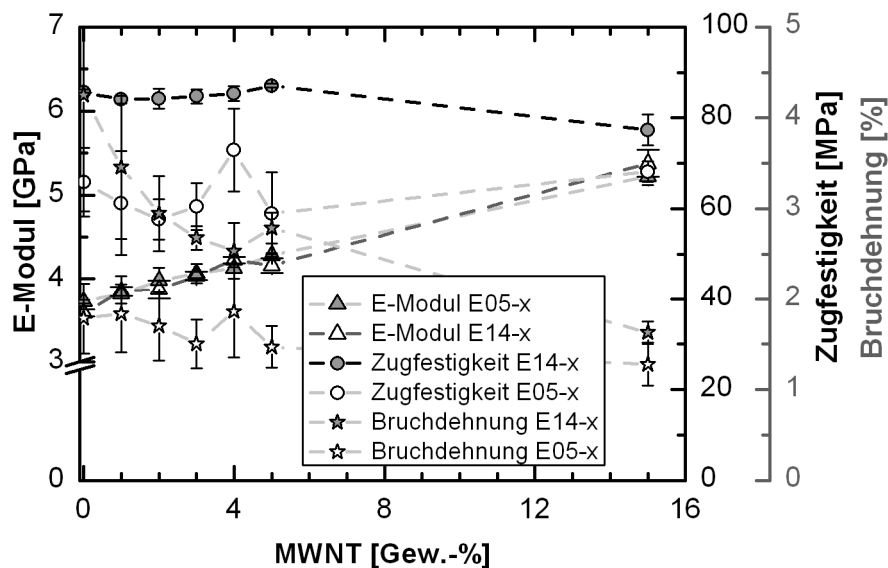


Abbildung 5-1: Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung der E05- und E14-Serie

#### 5.1.1.2. Elektrische Eigenschaften

Abbildung 5-2 zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt in Spritzgussrichtung für beide PPS-Serien (E05-x, E14-x) sowie die entsprechenden Modellkurven der allgemeinen Perkolations-theorie (PK). Die PK gilt nur für Volumengehalte, weshalb die Massenanteile über die Materialdichten in Volumenanteile umgerechnet werden müssen.

teile umgerechnet wurden. Die Dichte von  $1,35 \text{ g/cm}^3$  wurde nach dem Datenblatt [190] für PPS und die abgeschätzte Dichte von  $1,75 \text{ g/cm}^3$  der MWNTs analog der Veröffentlichung von Shaffer et al. [192] verwendet. Die PK beschreibt sehr gut beide Messreihen. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei über 99 %.

Die Messwerte von E05-1 (1 Gew.-% MWNTs) streuen sehr stark, wobei die Mehrzahl der E05-1-Proben Werte im Bereich von  $10^{-7} \text{ S/m}$  aufweisen. Experimentell wird davon ausgegangen, dass in diesem Bereich die Perkolationsgrenze liegt. Durch optimale Anpassung der PK unter Ausschluss von E05-1 ergibt sich eine rechnerische Perkolationsgrenze von 0,3 Vol.-% (0,39 Gew.-%).

E14-x hat eine berechnete Perkolationsgrenze von 1,2 Vol.-% (1,55 Gew.-%). In Perkolationsnähe haben die E05-x-Komposite die höhere Leitfähigkeit. E05-2 hat eine Leitfähigkeit von  $0,37 \text{ S/m}$  und E14-2 liegt um etwa zwei Dekaden niedriger bei  $4 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ . Bei höheren MWNT-Gehalten gleichen sich beide Leitfähigkeitskurven einander an, und nach der PK liegt die Grenzleitfähigkeit im gleichen Bereich ( $4686 \text{ S/m}$  für E05-x und  $4582 \text{ S/m}$  für E14-x).

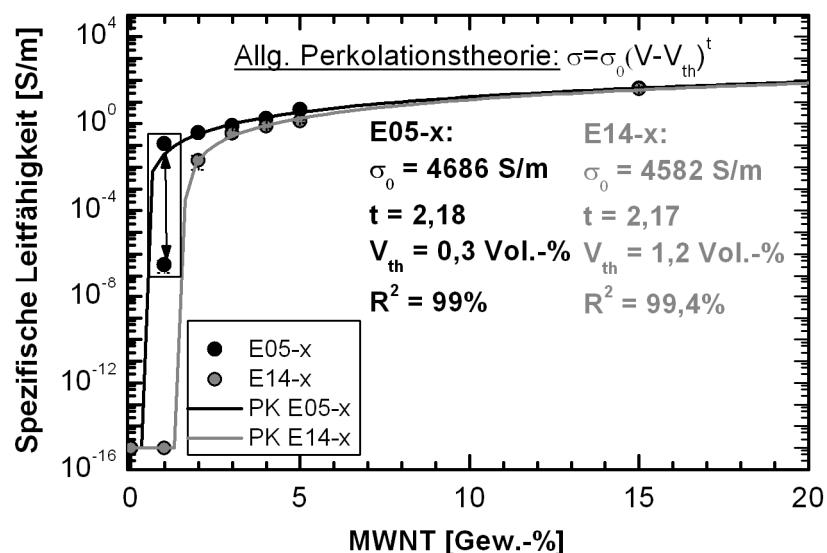


Abbildung 5-2: Spezifische elektrische Leitfähigkeit und angewandte allgemeine Perkolationstheorie (PK) der E05-x und E14-x-Serie

Durch die Schneckendrehzahlvariation (100, 300, 500 und 800 UpM) der E05-2-Verdünnung konnten weder signifikante Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung noch der elektrischen Eigenschaften erzielt werden (s. Anhang).

### 5.1.1.3. Makrodispersionsgrad und Morphologie

Abbildung 5-3 zeigt jeweils zum einen auf der linken y-Achse den sichtbaren Flächenanteil an MWNT-Agglomeraten bezogen auf die gesamte Bildfläche und auf der rechten y-Achse den nach Formel 4-16 berechneten Dispersionsindex in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt (links) und in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl (rechts). Die Auswertung erfolgte softwaregestützt anhand durchlichtmikroskopischer Aufnahmen an 4 µm Dünnschnitten.

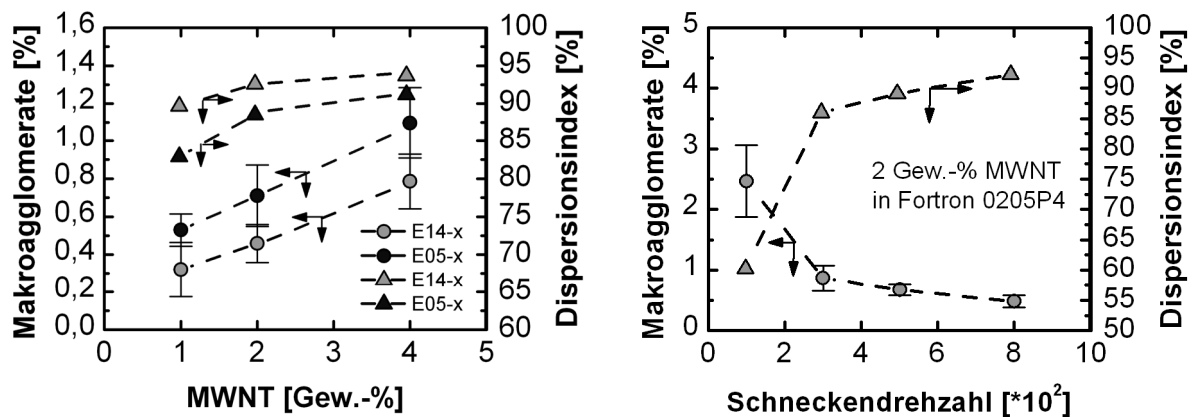


Abbildung 5-3: Makroagglomeratanteil und Dispersionsindex der MWNT/PPS-Komposite in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt und von der Schneckendrehzahl

Damit wurde eine bessere Dispergierung der MWNT-Primäragglomerate in der E14-x-Serie nachgewiesen. Dies zeigt sich in einem geringen Makroagglomeratanteil und einem höherem Dispersionsindex im Vergleich mit den Kompositen der E05-x-Serie (Abbildung 5-3 links). Mit steigendem MWNT-Gehalt steigt der Dispersionsindex trotz steigendem Makroagglomeratanteil an. Ein höherer Dispersionsindex bei höherem Füllstoffgehalt kann mit einem höheren Scherenergieeintrag aufgrund steigender Viskosität mit steigendem MWNT-Gehalt erklärt werden. Für E14-x wurden sehr gute Dispergierqualitäten zwischen 89,7 % und 93,7 % erreicht. Dies entspricht in etwa den Dispergierqualitäten, die mit kommerziellen MWNTs im Doppelschneckenextrusionsprozess unter optimierten Herstellungsbedingungen in PLA erzielt wurden [72].

Durch eine höhere Schneckendrehzahl konnte die Dispergiergüte bei 2 Gew.-% MWNT-Gehalt in der niedrig-viskoserer PPS-Type (E05-2) verbessert werden (Ab-

bildung 5-3 rechts). Allerdings zeigt der Dispersionsindex, dass bei E05-2 trotz einer Schneckendrehzahl von 800 UpM etwa der gleiche Wert erreicht wurde wie bei E14-2 mit lediglich 300 UpM Schneckendrehzahl ( $D(E05-2) = 92,2 \%$ ;  $D(E14-2) = 92,6 \%$ ).

Über das Charge Contrast Imaging (CCI) im REM konnte an Kryogenbruchflächen im Kernbereich der Spritzgussproben eine gute Vereinzelung der MWNTs auf Submikrometerskala in beiden PPS-Typen nachgewiesen werden (Abbildung 5-4). Aufgrund der geringen Beschleunigungsspannung von 0,5 kV, der damit einhergehenden geringen Tiefenwechselwirkung der Elektronen in der Probe, ist lediglich das „Backbone“ des MWNT-Netzwerkes sichtbar, d.h. die MWNTs, die sich an der Oberfläche befinden. Ein struktureller Unterschied der MWNT-Verteilung beider Serien (E05-x und E14-x) ist auf Submikrometerskala nicht gegeben. Sowohl eine homogene MWNT-Verteilung als auch eine Zunahme der homogen verteilten MWNTs bei steigendem Gehalt von 2 auf 5 Gew.-% ist deutlich zu erkennen. Die MWNTs liegen stark gekrümmt und regellos in der PPS-Matrix.

Diese Aufnahmen bestätigen, dass das Perkulationsnetzwerk auf Nanoskala aufgebaut ist und nicht ausschließlich ein Makroagglomeratnetzwerk existiert. Eine Reorientierung oder Clusterung der MWNTs ist nicht zu beobachten, was aufgrund der kurzen Prozesszeit während des Spritzgussprozesses ( $< 1$  min) auch nicht zu erwarten ist. Der visuelle Eindruck, dass E14-5 eine etwas schlechtere MWNT-Verteilung aufweist als E05-5 ist auf die Topographieunterschiede durch den Kryogenbruch zurückzuführen. Eine Reagglomeration würde eine deutlich ausgeprägtere Inhomogenität aufweisen, weshalb hier von keinen strukturellen Unterschieden ausgegangen wird. Eine derartige Reagglomeration wurde an heißgepressten Proben bei langen Presszeiten ( $> 1$  min) in PC nachgewiesen, womit insbesondere in Perkulationsnähe die elektrischen Leitfähigkeiten signifikant beeinflusst wurden [25].

Der Vergleich der Sekundärelektronen (SE2)-Abbildung und der CCI-Abbildung der REM-Untersuchungen an einem Agglomeratrand von E05-2 in Abbildung 5-5 bestätigt eine gute Agglomeratbenetzung. Dies begünstigt die Dispergierung. Die Aufnahmen bestätigen die Erosion als Dispergiermechanismus. Aufgebrochene Agglomerate, die auf den Dispergiermechanismus Agglomeratbruch hindeuten würden, waren nicht nachzuweisen. Die Mechanismen der Agglomeratdispergierung sind in [67] be-

schrieben, worin dargestellt wird, dass Agglomeratbruch nur bei sehr hohen Scherraten eintritt, aber meist eine Mischung aus beiden Mechanismen abläuft.

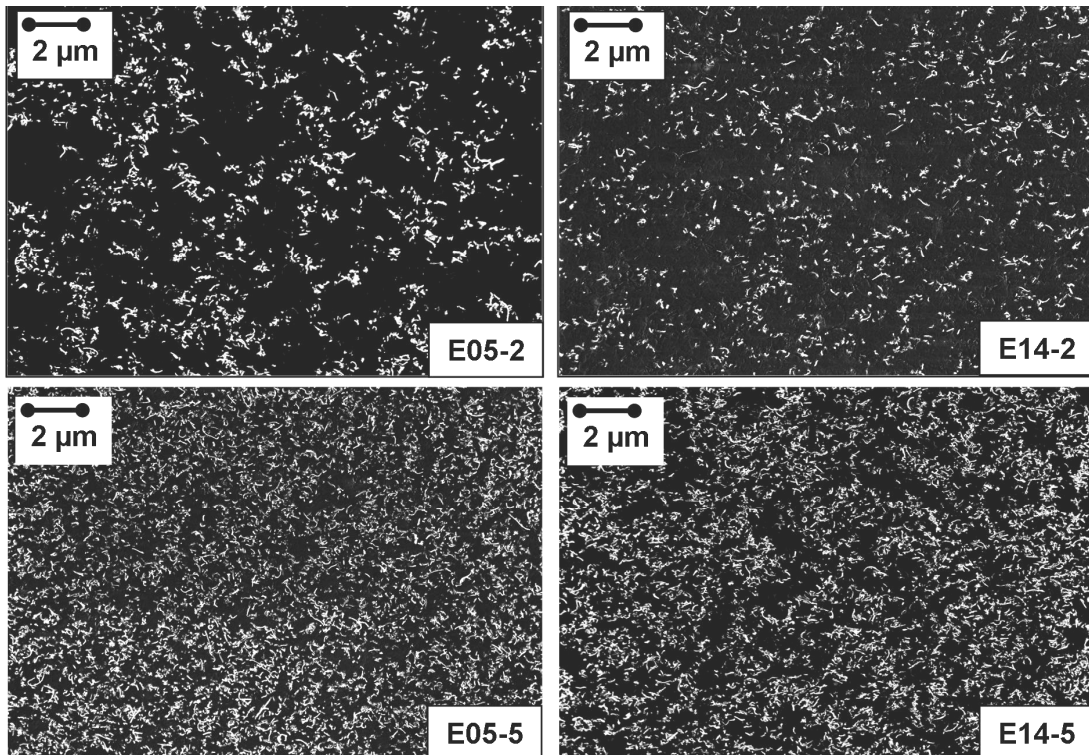


Abbildung 5-4: CCI-Abbildungen von E05-2, E05-5, E14-2 und E14-5

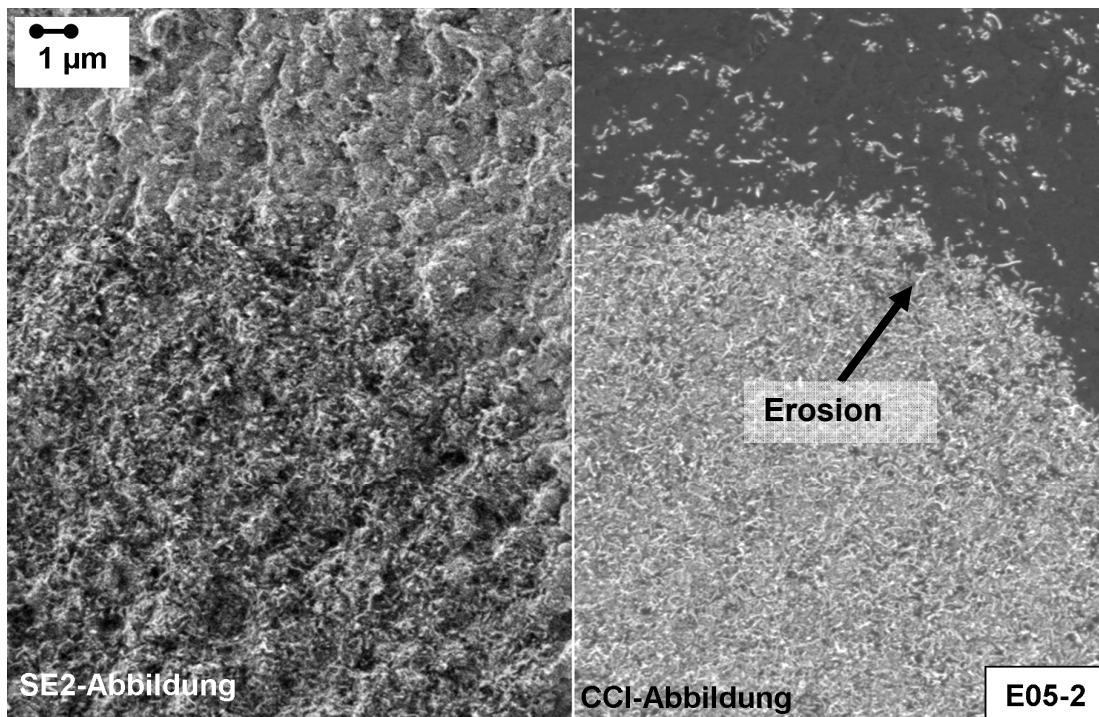


Abbildung 5-5: SE- und CCI-Agglomerat-Abbildung von E05-2

SE2-Aufnahmen der Topographie von E05-3- und E14-3-Zugbruchflächen zeigen, dass der Bruch an den Agglomeraten beginnt. Dies belegt, dass Agglomerate als Fehlstellen bzw. Rissinitiierungsstellen in beiden PPS-Typen wirken (Abbildung 5-6). Die gute Agglomeratbenetzung reduziert die Fehlstellenwirkung der Agglomerate. Dies ist ein möglicher Grund, weshalb die E-14-x-Serie konstante Zugfestigkeiten aufweist.

Die Morphologie in Abbildung 5-6 unten zeigt analog den CCI-Aufnahmen in beiden PPS-Typen vereinzelte MWNTs, die stark gekrümmt ohne Vorzugsorientierung in die Matrix eingebettet sind. Beide Mikromorphologien zeigen wenig plastische Deformation und gleiche Oberflächenmorphologien. Aus Abbildung 5-7 wird ersichtlich, dass sich die Bruchflächenmorphologie der ungefüllten PPS-Matrix und der MWNT/PPS-Komposite ebenfalls nicht signifikant unterscheidet.

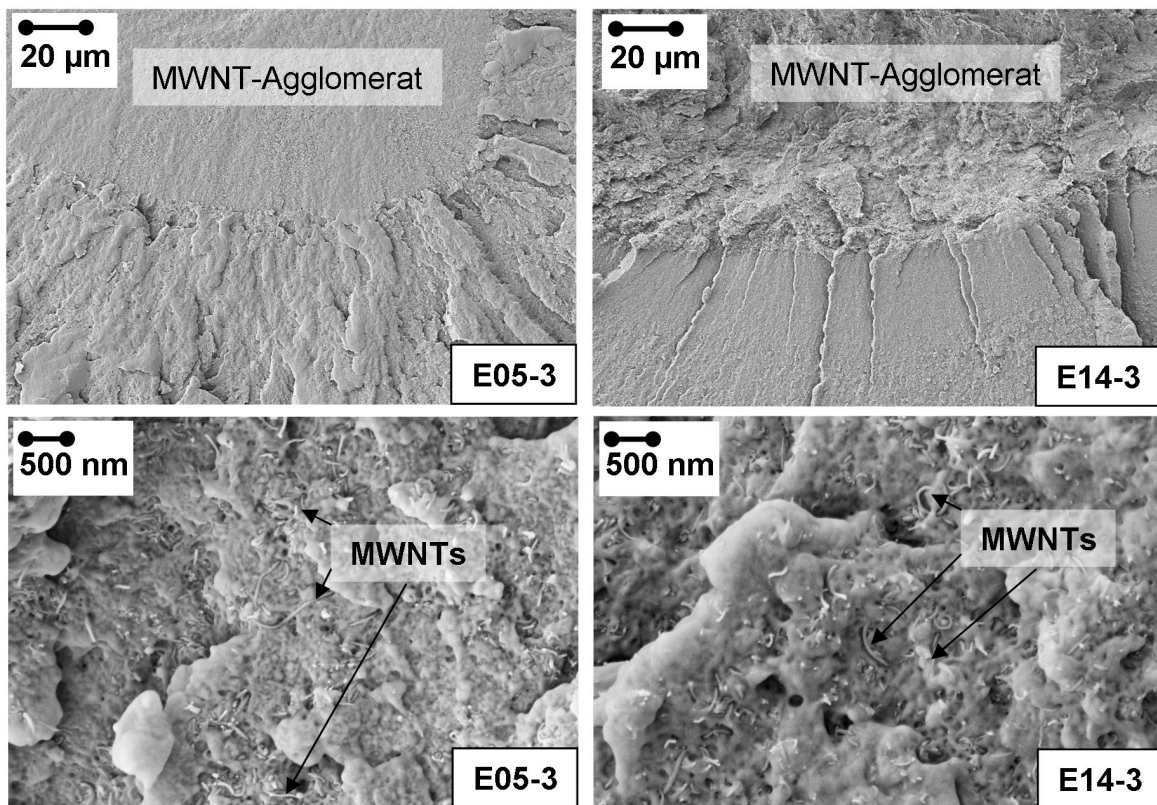


Abbildung 5-6: SE2-Abbildung der Zugbruchflächen von E05-3 und E14-3

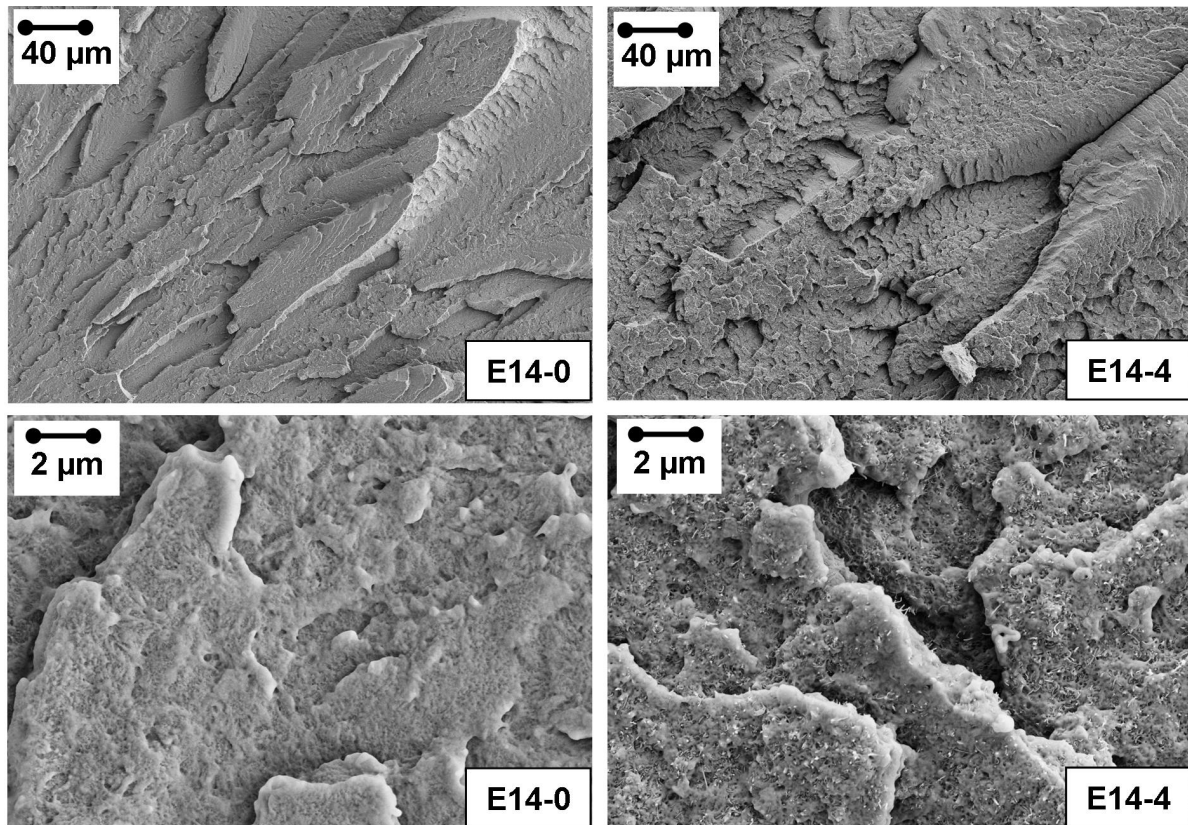


Abbildung 5-7: SE2-Abbildung der Zugbruchflächen von E14-0 und E14-4



#### 5.1.1.4. Zusammenhang zwischen Phasenanteilen der MWNTs im CCI-Kontrast und der elektrischen Leitfähigkeit

Über eine quantitative Auswertung der sichtbaren MWNTs durch den CCI-Kontrast im REM wurde eine empirische Formel definiert, die einen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der quantitativen MWNT-Anteilen der CCI-Abbildungen herstellt [47]:

$$\sigma = \sigma_0 (a_{\text{CCI}} * \text{CCI-Faktor})^{b_{\text{CCI}}} \quad 5-1$$

$\sigma$  ist die Kompositleitfähigkeit,  $\sigma_0$  die Grenzleitfähigkeit und  $a_{\text{CCI}}$  ein Korrekturfaktor. Der CCI-Faktor (Formel 4-17) ist der Phasenanteil sichtbarer MWNTs der CCI-Abbildung und  $b_{\text{CCI}}$  der Exponent.

Der Korrekturfaktor soll unter anderem die MWNT-Matrix-Wechselwirkung, die Wechselwirkungstiefe und Randunschärfe des Elektronenstrahls am CNT sowie die Oberflächentopographie korrigieren.

Durch die Berechnung des mittleren Fitparameters  $a_{\text{CCI}} = 0,43 \pm 0,03$  aus den Einzelmessungen unter Verwendung der Grenzleitfähigkeit aus der PK (4686 S/m) und des Exponenten  $b_{\text{CCI}} = 3,3$ , der über  $a_{\text{CCI}} = 1$  bestimmt wurde, ergibt sich eine Grenzleitfähigkeit für  $a_{\text{CCI}} = 1$  von 274 S/m,  $a_{\text{CCI}} = 0,1$  von  $\sim 5 \cdot 10^5$  S/m und  $a_{\text{CCI}} = 0,43$  von 4329 S/m. Das Bestimmtheitsmaß von 96,3% des empirischen Zusammenhangs zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

Eine Nachdefinition des Fitparameters  $a_{\text{CCI}}$  ist zurzeit nicht möglich. Um diesen Ansatz weiter zu verfolgen, müssten polymerübergreifende Studien durchgeführt und validiert werden. Damit ist es evtl. möglich ein Modell aufzubauen, das die elektrische Leitfähigkeit direkt mit den bestimmmbaren Phasenanteilen der MWNTs im CCI-Kontrast unter exakter Definition von  $a_{\text{CCI}}$  verknüpft.

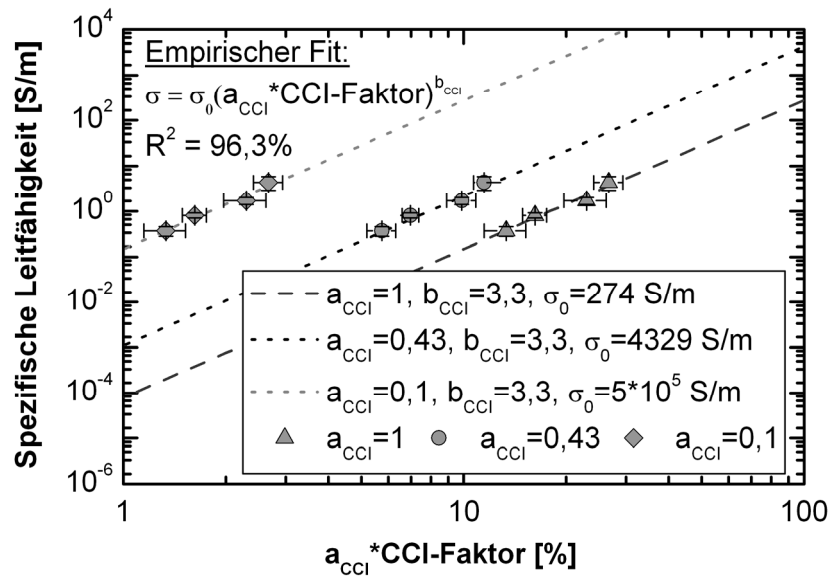


Abbildung 5-8: Empirischer Fit der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den MWNT-Phasenanteilen der CCI-Abbildungen

#### 5.1.1.5. Diskussion des Einflusses der Matrixviskosität und der Schneckendrehzahl

Das bessere Gesamteigenschaftsprofil unter Beachtung der Dispergierqualität und der mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung wurde in der hoch-viskoserer Type (E14-x-Serie) erzielt. Trotz steigendem Dispersionsindex mit steigendem MWNT-Gehalt und sehr guten Werten von bis zu 93 % steigt der Makroagglomeratanteil im Komposit und damit auch die Fehlstellendichte, was die Ursache der Reduktion der Bruchdehnung sein kann. Positiv zu erwähnen ist, dass die Zugfestigkeit nicht reduziert wird. In der E14-x-Serie wurden durch die höhere Viskosität höhere Scherraten im Vergleich zur E05-x-Serie in die Schmelze eingetragen, wodurch eine bessere Dispergierqualität erzielt werden konnte. Zu vermuten ist, dass die geringfügig besseren Leitfähigkeitswerte der E05-x-Serie auf eine etwas höhere MWNT-Kürzung in der E14-x-Serie aufgrund höherer Scherraten zurückzuführen sind. Die Literatur zeigt, dass mit kommerziellen MWNTs und insbesondere den Baytubes<sup>®</sup> ein agglomeratfreier Komposit, wenn überhaupt, nur unter sehr großen Anstrengungen und stark abhängig von der Polymermatrix zu realisieren ist [43; 65; 72].

Der gute Dispergierindex der E-14-x-Serie, die niedrige Perkolationsgrenze < 2 Gew.-% sowie die guten Zugeigenschaften zeigen, dass die Extrusionsparameter (300 UpM, 9 kg/h und 310°C) und die Schneckenkonfiguration für die MWNT/PPS-

Nanokomposite geeignet sind. In der Literatur schwanken die erzielten Perkolationsgrenzen von MWNT/PPS-Nanokompositen zwischen 1 und 5 Gew.-% [52; 66; 82] und wurden nur einmal bei 0,22 Vol.-% an heißgepressten Proben nachgewiesen [209].

Auf eine höhere Schneckendrehzahl als 300 UpM wurde für die weiteren Arbeiten verzichtet, da eine Erhöhung der Schneckendrehzahl auf 500 oder 800 UpM bei E05-2 zwar eine Verbesserung der Dispergierqualität ergab, womit allerdings weder die Zugeigenschaften noch die elektrischen Eigenschaften signifikant gesteigert wurden. Zudem besteht durch zu hohe Scherraten die Gefahr einer Polymerschädigung sowie einer stärkeren MWNT-Kürzung.

### 5.1.2. Über Dreifachextrusion hergestellte MWNT/PPS-Nanokomposite

Für die folgenden Compounds wurden der Herstellungsparametersatz (300 UpM Schneckendrehzahl, 9 kg/h Durchsatz, 310°C Zylindertemperatur) und die Schneckenkonfiguration konstant gehalten, um deren Einfluss für die grundlagenorientierte Forschung zur Optimierung des Eigenschaftsprofils auszuklammern.

Ein 10 Gew.-% MWNT/PPS-Masterbatch in Fortron 0214C1 wurde in einem ersten Extrusionsschritt hergestellt, ein zweites Mal zur besseren Dispergierung der MWNTs extrudiert. In einem dritten Extrusionsschritt wurden die entsprechenden Füllstoffgehalte realisiert. Ein zweiter Dispergierschritt des Masterbatches hat sich bei Knör [193] für keramische Nanopartikel in PA66 als adäquat herausgestellt, um die Dispergierqualität weiter zu optimieren. Deshalb wurde dies auf die MWNT/PPS-Herstellung übertragen, um eine weitere Optimierung der Dispergiergüte im Vergleich zur E14-x-Serie zu erhalten.

#### 5.1.2.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung

Abbildung 5-9 zeigt die Zugeigenschaften der E14-x-Serie aus der Screeningphase verglichen mit den MWNT/PPS-Nanokompositen, die über Dreifachextrusion hergestellt wurden (x-0-0-Serie). Der eigens hergestellte Masterbatch, die anschließende Dispergierung und Verdünnung führen zu einem gleichen mechanischen Eigenschaftsprofil unter Zugbelastung wie das der E14-x-Serie. Ein direkter Vergleich der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Composite ist schwierig, da die Verarbeitungsbedingungen des extern hergestellten Masterbatches nicht bekannt sind.

Mit dem in dieser Arbeit gewählten Prozess, womit die notwendige Wertschöpfungskette bekannt ist, sind zufriedenstellende Zugeigenschaften erzielt worden. E14-3 und 3-0-0 haben identische Festigkeiten von 84 MPa und gleiche mittlere Bruchdehnungen von 2,68 % (E14-3) sowie 2,87 (3-0-0). E14-3 hat einen geringfügig höheren E-Modul von 4,03 GPa im Vergleich mit 3-0-0 von 3,87 GPa. Der hergestellte Füllstoffgehalt von maximal 10 Gew.-% MWNTs (10-0-0) hat eine Zugfestigkeit von 87 MPa und eine 24 % höhere Steifigkeit mit einem E-Modul von 4,44 GPa im Vergleich zur ungefüllten PPS-Matrix und zeigt eine Bruchdehnung von 2,6 %. Damit konnte durch steigenden MWNT-Gehalt eine Steigerung der Steifigkeit bei konstan-

ter Zugfestigkeit bis 10 Gew.-% MWNTs erzielt werden. Dies führte jedoch zu einer Reduktion der Bruchdehnung.

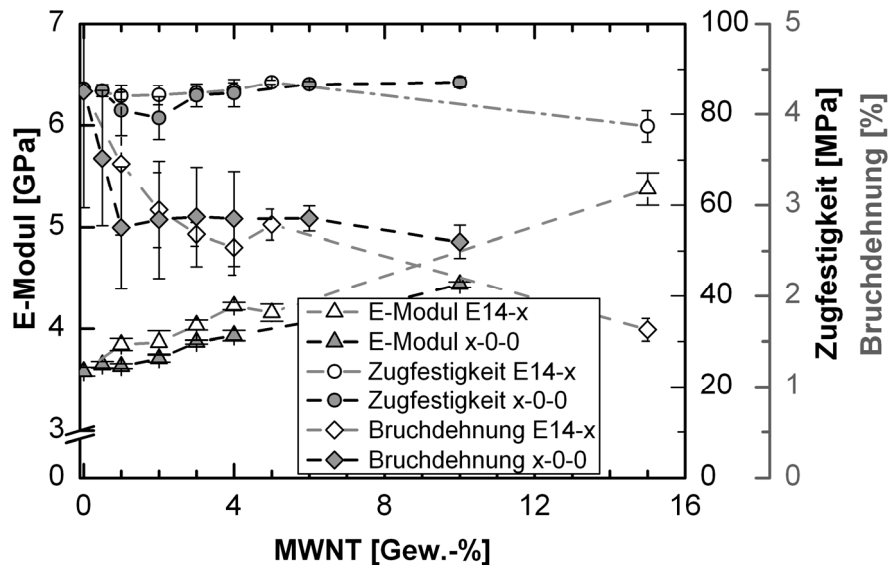


Abbildung 5-9: Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung der x-0-0- und E14-Serie

Sengupta et al. [105] konnten trotz funktionalisierten MWNTs in PA66 bei 5 Gew.-% ebenfalls lediglich eine moderate Modulsteigerung von 16 % mit einem Abfall der Bruchdehnung erzielen. Zur Beschreibung der Kompositsteifigkeit geben beispielsweise Tucker und Liang [140] sowie Chow [210] eine Übersicht. Viele Einflussfaktoren und darunter mikrostrukturelle Parameter wie:

- das Aspektverhältnis
- die Orientierung
- die Welligkeit
- der Füllstoffgehalt
- die Wechselwirkung mit der Matrix

beeinflussen die Verstärkungswirkung. In den Modellansätzen finden immer nur Teilaspekte Beachtung [91]. Du et al. [39] zeigen in ihrem Übersichtsartikel, dass eine aufgrund der intrinsischen Steifigkeit der CNTs im TPa-Bereich erwartete, herausragende Steigerung der Kompositsteifigkeit lediglich mit ausgerichteten CNTs näherungsweise zu realisieren ist. Fisher et al. [211] zeigten theoretisch, dass eine deutli-

che Steigerung der Steifigkeit mit ausgerichteten CNTs mit hohem Aspektverhältnis zu erzielen ist. Je gekrümmter die CNTs im Komposit vorliegen, desto weniger Steifigkeitssteigerung ist zu erwarten.

Die Steigerung der Steifigkeit um 8 % bei 3-0-0 fällt niedriger aus, als durch das bekannte Halpin-Tsai-Modell [212] zur Modellierung der Steifigkeit von Kompositen zu erwarten war. Wie vorab dargelegt sind mit unregelmäßig orientierten und gekrümmten CNTs lediglich moderate Festigkeits- und Steifigkeitssteigerungen wahrscheinlich, was sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit deckt.

Thostenson und Chou [92] haben aufbauend auf dem Halpin-Tsai-Ansatz ein Modell zur Beschreibung der CNT-Kompositsteifigkeit aufgestellt. Darin findet speziell die CNT-Struktur Beachtung. Der Halpin-Tsai-Ansatz kann bei unidirektionaler Füllstoffausrichtung auf folgende Beziehung reduziert werden (**Halpin-Tsai (unidirektional)**) [92]:

$$E_{\text{para}} = E_{\text{Matrix}} \left( \frac{1 + \zeta * \psi_L * V}{1 - \psi_L * V} \right) \quad 5-2$$

worin

$$\psi_L = \frac{\left( \frac{E_{\text{Füllstoff}}}{E_{\text{Matrix}}} \right) - 1}{\left( \frac{E_{\text{Füllstoff}}}{E_{\text{Matrix}}} \right) + \zeta} \quad 5-3$$

und  $\zeta$  bei kleinen Füllstoffgehalten

$$\zeta = 2 * \frac{l}{d} \quad 5-4$$

ist.  $V$  ist der Volumenanteil des Füllstoffs,  $l$  die Füllstofflänge und  $d$  der Füllstoffdurchmesser [92]. Hier sei angemerkt, dass in der Veröffentlichung von Thostenson und Chou [92] in der Berechnung von  $\psi_L$  im Nenner ein Vorzeichenfehler zu finden ist. Die richtige Formel ist beispielsweise in [140] und [213] zu finden.

Thostenson und Chou [92] gehen weiter von orientierten CNTs aus. Aufgrund der Nanostruktur der CNTs wird eine effektive Faser definiert. Bei MWNTs trägt nur die äußerste Lage die Last, weil die einzelnen Röhren von schwachen Bindungskräften zusammengehalten werden. Die einzelnen Röhren lassen sich leicht voneinander

trennen. Deshalb definieren Thostenson und Chou [92] eine effektive Fasersteifigkeit ( $E_{eff}$ ) von:

$$E_{eff} = \frac{4t_{CNT}}{d_{CNT}} * E_{CNT} \quad 5-5$$

$t_{CNT} = 0,34$  nm ist die äußere Lagendicke und  $d_{CNT}$  der CNT-Durchmesser, wobei  $t_{CNT}/d_{CNT} < 0,25$  sein muss. Wird dieser Ansatz in die Halpin-Tsai Formel eingebaut, ergibt sich die CNT-Kompositsteifigkeit nach Thostenson und Chou [92] zu (**Thostenson Modifikation**):

$$E_{para} = E_{Matrix} * \left( 1 + 2 * \left( \frac{l_{CNT}}{d_{CNT}} \right) * A_L * V \right) * (1 - A_L * V)^{-1} \quad 5-6$$

mit

$$A_L = \frac{\left( \frac{E_{CNT}}{E_{Matrix}} \right) - \left( \frac{d_{CNT}}{4t_{CNT}} \right)}{\left( \frac{E_{CNT}}{E_{Matrix}} \right) + \left( \frac{l_{CNT}}{2t_{CNT}} \right)} \quad 5-7$$

Diese Formel gilt für  $l_{CNT} > d_{CNT} > 4 * t_{CNT}$ .

Mit der Halpin-Tsai-Formel für unidirektionale Füllstoffausrichtung und dem modifizierten Ansatz von Thostenson und Chou [92] werden die Steifigkeitssteigerungen, die in dieser Arbeit erzielt wurden, mit den in Tabelle 5-1 gegebenen Parametern, überschätzt (Abbildung 5-9). Wird deren Ansatz, wie von Gojny [214] vorgeschlagen, in die Halpin-Tsai-Gleichung für eine zufällige Füllstofforientierung eingebaut, wie sie in [213] und [215] beispielsweise beschrieben wird (**Halpin-Tsai für regellose Füllstofforientierung**), ergibt sich mit:

$$E = \frac{3}{8} * E_{para} + \frac{5}{8} * E_{senkr} \quad 5-8$$

wobei  $E_{para}$  den Longitudinal- und  $E_{senkr}$  den Transversalmodul darstellen, folgende Formel (**Halpin-Tsai (zufällige Orientierung)**):

$$E = E_{Matrix} * \left( \left( \frac{3}{8} \right) * \left( \frac{1 + \zeta * \psi_L * V}{1 - \psi_L * V} \right) + \left( \frac{5}{8} \right) * \left( \frac{1 + 2 * \psi_T * V}{1 - \psi_T * V} \right) \right) \quad 5-9$$

worin:

$$\psi_T = \frac{(E_{\text{Füllstoff}}/E_{\text{Matrix}}) - 1}{(E_{\text{Füllstoff}}/E_{\text{Matrix}}) + 2} \quad 5-10$$

Damit und mit dem Ansatz von Thostenson und Chou [92] für eine effektive Fasersteifigkeit ergibt sich nach Gojny et al. [214] (**Halpin-Tsai (zufällige Orientierung) + Thostenson Modifikation**):

$$E = E_{\text{Matrix}} * \left( \left( \frac{3}{8} \right) * \left( \frac{1 + 2 * \left( \frac{l_{\text{CNT}}}{d_{\text{CNT}}} \right) * A_L * V}{1 - A_L * V} \right) + \left( \frac{5}{8} \right) * \left( \frac{1 + 2 * A_T * V}{1 - A_T * V} \right) \right) \quad 5-11$$

$$A_T = \frac{\left( \frac{E_{\text{CNT}}}{E_{\text{Matrix}}} \right) - \left( \frac{d_{\text{CNT}}}{4t_{\text{CNT}}} \right)}{\left( \frac{E_{\text{CNT}}}{E_{\text{Matrix}}} \right) + \left( \frac{d_{\text{CNT}}}{2t_{\text{CNT}}} \right)} \quad 5-12$$

Damit wird die Steifigkeitssteigerung der MWNT/PPS-Komposite dieser Arbeit, unter zur Hilfenahme der Parameter aus Tabelle 5-1, sehr gut beschrieben (Abbildung 5-10). Die MWNT-Länge und insbesondere der MWNT-Durchmesser nehmen starken Einfluss auf die Modellkurve und wurden wie der E-Modul plausibel abgeschätzt und basieren nicht auf direkten Messwerten. Abbildung 5-10 zeigt, dass das modifizierte Modell von Gojny et al. [214] den adäquatesten Ansatz zur Beschreibung der Steifigkeit der MWNT/PPS-Komposite darstellt.

Tabelle 5-1: Gewählte Parameter des modifizierten Halpin-Tsai-Modells von Thostenson und Chou [92] sowie der Erweiterung von Gojny et al. [214]

$E_{\text{CNT}}$ [GPa]	$E_{\text{PPS}}$ [GPa]	$l_{\text{CNT}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{\text{CNT}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_{\text{CNT}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
300	3,58	0,5	0,015	$3,4 \cdot 10^{-4}$



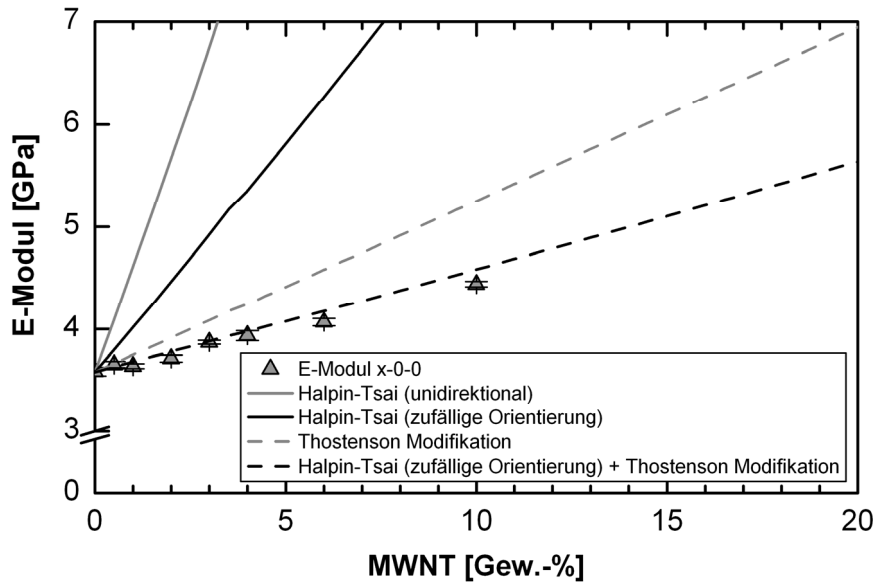


Abbildung 5-10: E-Modul der x-0-0-Serie in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt und Modellkurven basierend auf dem Halpin-Tsai-Ansatz

Nach Salvetat [37] ist ein deutlich unterhalb 1 TPa liegender E-Modul für eine defektreiche und dickwandige CNT-Type realistisch. Dies trifft für MWNTs, die im großtechnischen Maßstab über CCVD-Verfahren hergestellt werden, zu, was auch Lukic et al. [216] für CCVD-MWNTs nachweisen konnten. Deshalb ist der hier gewählte E-Modul von 300 GPa adäquat. Beispielsweise modellierten Qian et al. [217] ihre Ergebnisse mit einem ähnlichen E-Modul für MWNTs von 450 GPa.

Zu dem hier dargelegten und angewendeten Modell sind eine weitere Vielzahl an Modellen zur Beschreibung von Kompositsteifigkeiten in der Literatur zu finden [140; 210].

#### 5.1.2.2. Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ )

Zur Einschätzung des Einflusses der MWNTs auf die Kompositzähigkeit wurden bruchmechanische CT-Prüfungen bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,1 mm/min durchgeführt, woraus die Bruchzähigkeit bzw. der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$  ermittelt wurde.

Die PPS-Matrix zeigt trotz der spröden Bruchflächencharakteristik und der geringen Bruchdehnung im Zugversuch mit Werten von  $3,4 \pm 0,34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei Anrissen parallel zur Spritzgussrichtung und  $4,3 \pm 0,34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  bei Anrissen senkrecht zur

Spritzgussrichtung einen im Vergleich zu Literaturwerten hohen Widerstand gegen Rissfortschritt. Die Werte sind identisch mit den höchsten  $K_{IC}$ -Werten für lineares PPS mit höchster Schmelzeviskosität, die Nishihata et al. [218] bestimmt haben, welches aber deutlich höhere Bruchdehnungen aufwies. In der Literatur sind für PPS auch deutlich niedrigere Werte von  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  zu finden [123], was auf die PPS-Type als auch auf die thermische Vorgeschichte zurückgeführt werden kann. Die Bruchzähigkeit liegt in den Bereichen von PPP und LCP und hat damit für Thermoplaste eine mittlere Bruchzähigkeit [219–221]. Hierbei muss zudem beachtet werden, dass die Anrisschärfe sich direkt auf die resultierenden Ergebnisse auswirkt. Je schärfer der Anriss, desto früher tritt ein Rissfortschritt ein und desto geringer fallen die Bruchzähigkeitswerte aus. In diesen Untersuchungen kann von vergleichbaren Anrissen ausgegangen werden, was einen relativen Vergleich der Ergebnisse erlaubt.

Durch MWNT-Zugabe reduziert sich sowohl bei Anrissen senkrecht als auch parallel zur Spritzgussrichtung die Bruchzähigkeit im Vergleich zur unmodifizierten PPS-Matrix (Abbildung 5-11). Bei 3 Gew.-% MWNTs der x-0-0-Serie ist die Bruchzähigkeit im Mittel um 30 % reduziert. Bei höheren Gehalten bis 6 Gew.-% MWNTs bleibt diese auf einem näherungsweise konstanten Niveau mit  $K_{IC}$ -Werten zwischen 2,15 und  $2,75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Gojny et al. [56] konnten durch den Einsatz von SWNTs, DWNTs und MWNTs bereits bei geringsten Gehalten < 1 Gew.-% sowohl die Steifigkeit und Festigkeit als auch die Bruchzähigkeit von EP steigern. Das eingesetzte EP zeigte aber eine sehr geringe Bruchzähigkeit von lediglich  $0,65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , so dass unfunktionalisierte MWNTs mit 0,3 Gew.-% die Bruchzähigkeit auf relativ niedrige  $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  steigerten.

Satapathy et al. [97] konnten durch MWNTs in PC bei 2 Gew.-% eine Steigerung der Bruchzähigkeit nachweisen, die bei höheren Gehalten signifikant abfällt. Sie beobachteten einen duktil-spröd-Übergang bei Füllstoffgehalten > 2 Gew.-%.

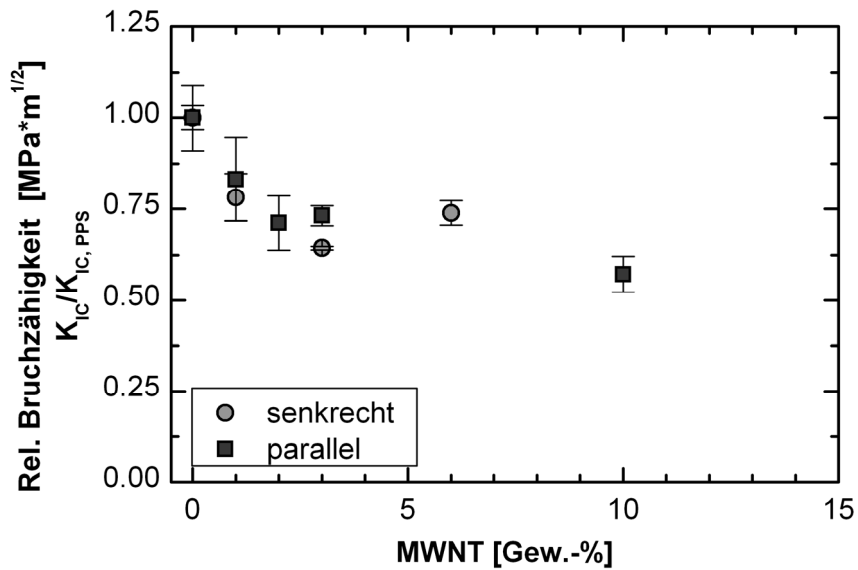


Abbildung 5-11: Relative Bruchzähigkeit der x-0-0-Serie bezogen auf die ungefüllte PPS-Matrix mit Anrissen parallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung

### 5.1.2.3. Elektrische Eigenschaften

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit beider Werkstoffserien (E14-x und x-0-0) zeigt in Spritzgussrichtung einen identischen Kurvenverlauf (Abbildung 5-12). Bei 2 Gew.-% Füllstoffgehalt hat die x-0-0-Serie eine etwas geringere elektrische Leitfähigkeit. Aus der allgemeinen Perkolationsstheorie (PK) ergibt sich eine geringfügig höhere Perkolationsgrenze von 1,4 Vol.-% (1,81 Gew.-%). Der kritische Exponent liegt bei 2,1. Nach der Perkolationsstheorie bedeuten Werte des kritischen Exponenten um 2, dass das System dreidimensional vernetzt ist [42; 177]. Die maximale Leitfähigkeit von 12,76 S/m wurde bei maximalem MWNT-Gehalt von 10 Gew.-% erzielt.

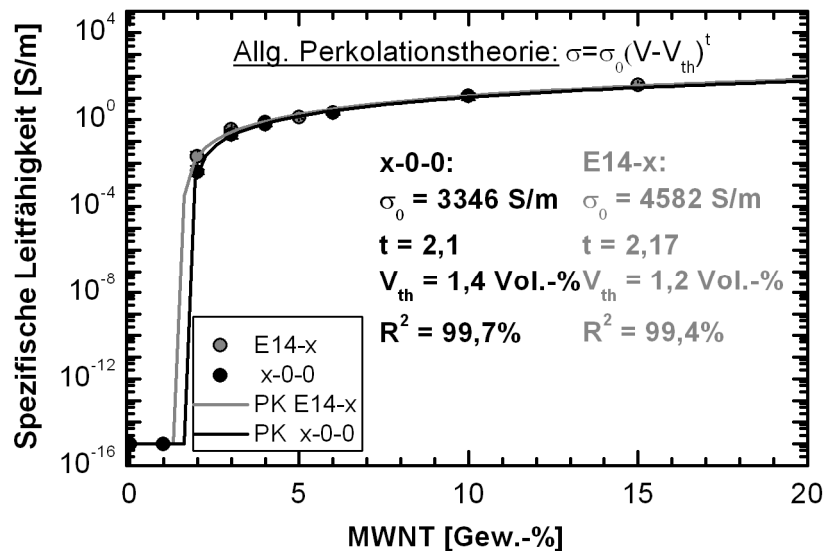


Abbildung 5-12: Elektrische Leitfähigkeit und angewandte allgemeine Perkolations-  
theorie (PK) der E14 und x-0-0-Serie

#### 5.1.2.4. Makrodispersionsgrad und Morphologie

Im Vergleich der Makrostruktur an 4  $\mu\text{m}$  Dünnschnitten im Durchlichtmikroskop zeigt x-0-0 tendenziell etwas weniger Makroagglomerate als die E14-x-Serie mit einem Dispersionsindex von 95% bei 4-0-0 (Abbildung 5-13 rechts). Abbildung 5-13 links zeigt eine Durchlichtmikroskopieaufnahme von 2-0-0. Darin sind trotz Dreifachextrusion kompakte Restagglomerate in der Größenordnung bis zu 93  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Die Aufnahmen deuten wie in Kapitel 5.1.1.3 beschrieben darauf hin, dass die Agglomerate nicht über Agglomeratbruch, sondern über Erosion dispergiert wurden, weil keine aufgebrochenen Agglomerate zu finden sind. Die Transparenz der agglomeratfreien Bereiche deutet auf eine gute Nanodispersierung der MWNTs hin, sobald die Makroagglomerate aufgelöst sind.

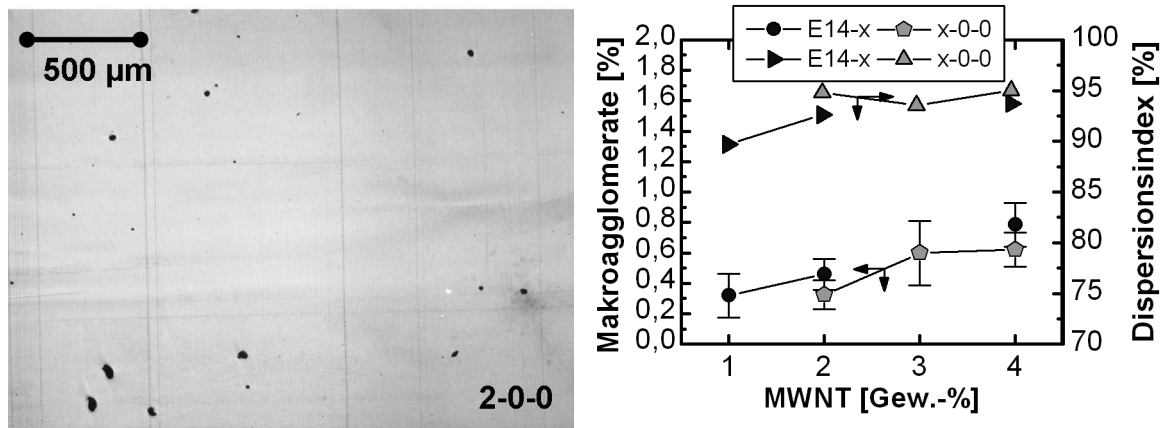


Abbildung 5-13: Durchlichtmikroskopische Aufnahme der Makroagglomerate (links) und Makroagglomeratanteil sowie Dispersionsindex von x-0-0 im Vergleich mit der E14-x-Serie

Auf der Nanoskala ist analog zur E05- und E14-x-Serie im CCI-Kontrast sowohl eine homogene MWNT-Verteilung ohne Reagglomeration als auch eine Zunahme der homogen verteilten MWNTs mit steigendem Gehalt von 3 auf 6 Gew.-% deutlich erkennbar (Abbildung 5-14).

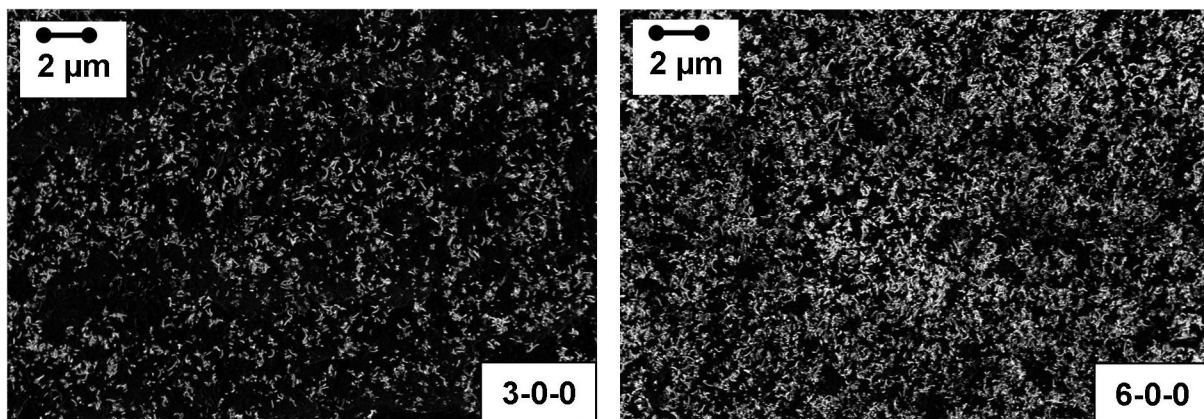


Abbildung 5-14: Charge Contrast Imaging (CCI) im REM von 3-0-0 und 6-0-0

Abbildung 5-15 zeigt TEM und CCI-REM-Aufnahmen im Vergleich an 2-0-0. In beiden Abbildungsverfahren sind vereinzelte MWNTs zu sehen. Die TEM-Aufnahmen bestätigen die CCI-REM-Analysen, wobei die TEM-Aufnahmen höher auflösend sind. In ihnen ist auch die intrinsische mehrwandige MWNT-Struktur mit unterschiedlichen Röhrendicken der MWNTs nachzuweisen.

Aus diesem Vergleich wird ersichtlich, dass die CCI-REM-Analysen sich hervorragend zur Begutachtung der MWNT-Verteilung auf Mikrometerskala eignen, weil großflächigere Abbildungen als im TEM möglich sind. Bei geringerer Vergrößerung verlieren die TEM-Aufnahmen Kontrast (Abbildung 5-15 links unten). Die CCI-Darstellungen zeigen allerdings eine Randunschärfe, wodurch der MWNT-Durchmesser deutlich größer erscheint, als in den TEM-Aufnahmen nachzuweisen ist. Prinzipiell zeigen beide Abbildungsverfahren, dass die MWNTs zwar vereinzelt, aber stark gekrümmt oder gar verschlauft in der PPS-Matrix vorliegen.

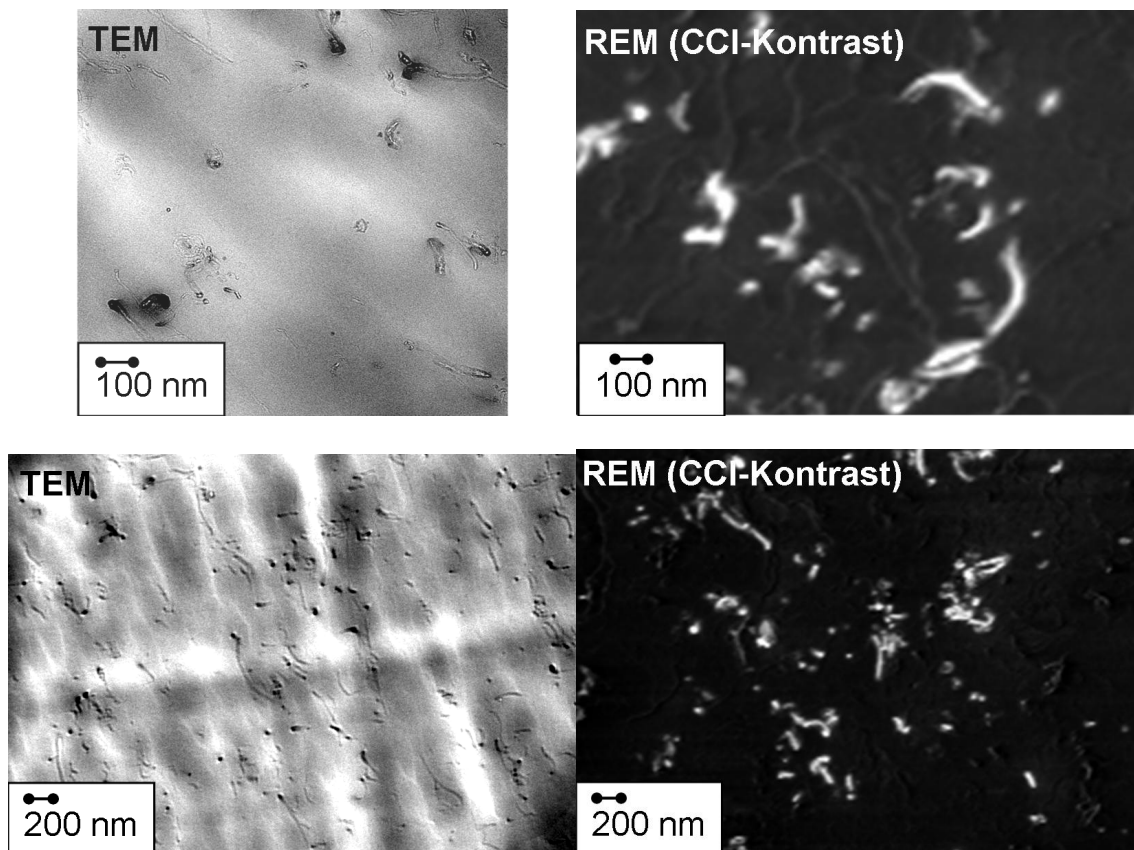


Abbildung 5-15: TEM- und CCI-REM-Abbildungen im Vergleich an 2-0-0

Abbildung 5-16 zeigt die Zugbruchflächen von 3-0-0 und 0-0-0 im Vergleich. Auch bei 3-0-0 wirken wie bei E14-3 (Abbildung 5-6) Restagglomerate als Fehlstellen, wobei wiederum das Agglomerat sehr gut mit Matrix infiltriert ist. Die Bruchflächenmorphologien unterscheiden sich nicht wesentlich. In 3-0-0 sind auf Nanoskala (Abbildung 5-6 unten links) gut in die Matrix eingebettete homogen verteilte MWNTs zu sehen. Diese liegen stark gekrümmt ohne Vorzugsorientierung in der Matrix.

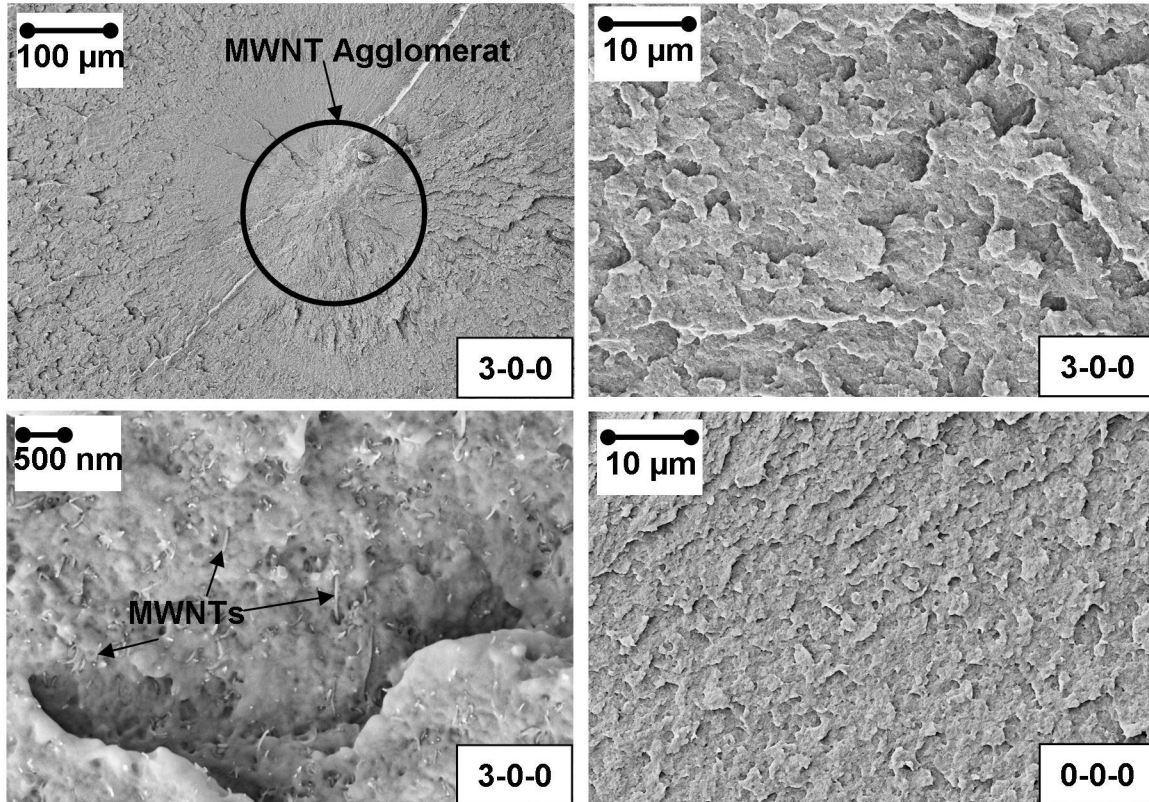


Abbildung 5-16: SE-Abbildung im REM der Zugbruchflächen von 3-0-0 und 0-0-0

#### 5.1.2.5. Diskussion der MWNT-Kompositherstellung über Dreifachextrusion

Mit der erarbeiteten Herstellungsrouten der Dreifachextrusion konnten zufriedenstellende Ergebnisse generiert werden. Eine moderate Modulsteigerung bis 10 Gew.-% MWNTs wurde ohne Festigkeitsverlust erzielt. Eine Reduktion der Bruchdehnung und Bruchzähigkeit geht damit allerdings einher. Im Vergleich zu den mechanischen Eigenschaften konnten deutlich bessere elektrische Eigenschaften durch MWNTs erzielt werden. Die niedrige Perkolationsgrenze von 1,4 Vol.-% (1,81 Gew.-%) und die guten Leitfähigkeitswerte von 0,21 S/m bei lediglich 3 Gew.-% MWNTs (3-0-0) bestätigen auch bei der Compoundherstellung im Technikumsmaßstab das große Potenzial von MWNTs als Funktionsfüllstoff zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit.

Im Vergleich aller Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass durch eine noch bessere Dispergierung der MWNT-Primäraggregate keine wesentlichen Eigenschaftsverbesserungen mit Baytubes<sup>®</sup> C150P in PPS erzielt werden können, da über die Doppelschneckenextrusion und die „Top-Down“-Methode (Einarbeiten von

Trockenagglomeraten in das Polymer) ein vollständig agglomeratfreier MWNT/PPS-Nanokomposit, wenn überhaupt, nur schwierig zu realisieren sein wird. Bis auf eine geringfügig bessere Deagglomeration der Primäragglomerate sind die Nanokompositserien E-14-x und x-0-0 sowohl von den mechanischen, elektrischen als auch den strukturellen Eigenschaften als identisch einzuschätzen.

#### 5.1.2.6. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die dynamisch mechanische Thermoanalyse (DMTA) wurde unter Zugbelastung an 0-0-0 (einmal extrudiertes PPS), 3-0-0 und 10-0-0 temperaturabhängig durchgeführt. Damit wurde der Einfluss der MWNTs auf die Steifigkeit von PPS in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und die Glasübergangstemperaturen bestimmt.

Analog zu den mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung bei Raumtemperatur steigt auch unter dynamischer Belastung der Speichermodul mit steigendem MWNT-Gehalt (Abbildung 5-17 links). Dieser bleibt im energieelastischen Zustand mit steigender Temperatur annähernd konstant und fällt beim Übergang in den entropieelastischen Bereich stark ab. Dieser Übergang vom Glaszustand (energieelastischer Bereich) in den gummielastischen (entropieelastischen) Zustand wird als Glasübergangspunkt bezeichnet [197]. Am Glasübergangspunkt gehen die amorphen Bereiche in den gummielastischen Bereich über, die kristallinen Bereiche sind davon unbeeinflusst. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wird am Maximum von  $E''$  oder von  $\tan \delta$  ermittelt. Allgemein zeigt  $E''$  ein etwas früheres Maximum als  $\tan \delta$  [197].

Die MWNT/PPS-Komposite haben den gleichen  $T_g$  wie die ungefüllte PPS-Matrix von  $115^\circ\text{C}$  bei  $E''$  (Abbildung 5-17 rechts) und  $124^\circ\text{C}$  bei  $\tan \delta$  (Abbildung 5-17 links), was im Vergleich zum Datenblattwert für PPS, der über DSC-Messungen bestimmt wurde, etwa  $25^\circ\text{C}$  ( $E''$ ) höher liegt. Wu et al. [83] wiesen über DMTA-Messungen eine Glasübergangstemperatur von  $101,2^\circ\text{C}$  der reinen PPS-Matrix und  $103,9^\circ\text{C}$  bei 5 Gew.-% MWNTs nach. Verglichen damit liegen die hier ermittelten Ergebnisse um etwa  $13^\circ\text{C}$  höher.

In PP konnte bei MWNT-Gehalten von 3 und 5 Gew.-% ein 78 %iger bzw. 86 %iger Anstieg von  $E'$  im Vergleich zur ungefüllten Matrix nachgewiesen werden, was auf eine starke MWNT/PP-Wechselwirkung und eine mögliche Transkristallisation ausgehend von den MWNTs zurückgeführt wurde. Dies deutet auf einen starken Nukle-



ierungseffekt hin, der durch eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur in der DSC nachgewiesen wurde [63].

Sengupta et al. [105] haben an MWNT/PA66-Nanokompositen gezeigt, dass ein Anstieg im Speichermodul mit steigendem MWNT-Gehalt erzielt wird, wobei die Glasübergangstemperatur unbeeinflusst bleibt.

Wu et al. [83] wiesen an MWNT/PPS-Nanokompositen ebenfalls einen Anstieg in  $E'$  mit steigendem MWNT-Gehalt nach. Entgegen den hier erzielten Resultaten beobachten sie eine geringfügige Verschiebung der Glasübergangstemperatur von  $101^\circ\text{C}$  auf  $103,9^\circ\text{C}$  durch 5 Gew.-% MWNTs. In DSC-Messungen wurde ein Anstieg der Kristallinität mit steigendem MWNT-Gehalt von 27,8 % auf 37,8 % bei 5 Gew.-% festgestellt. Eine Verschiebung von  $10^\circ\text{C}$  durch MWNTs in PPS wurde in [66] gezeigt. In beiden Arbeiten kamen allerdings andere MWNT- und PPS-Typen zum Einsatz, was die unterschiedlichen Ergebnisse zu dieser Arbeit erklären lässt.

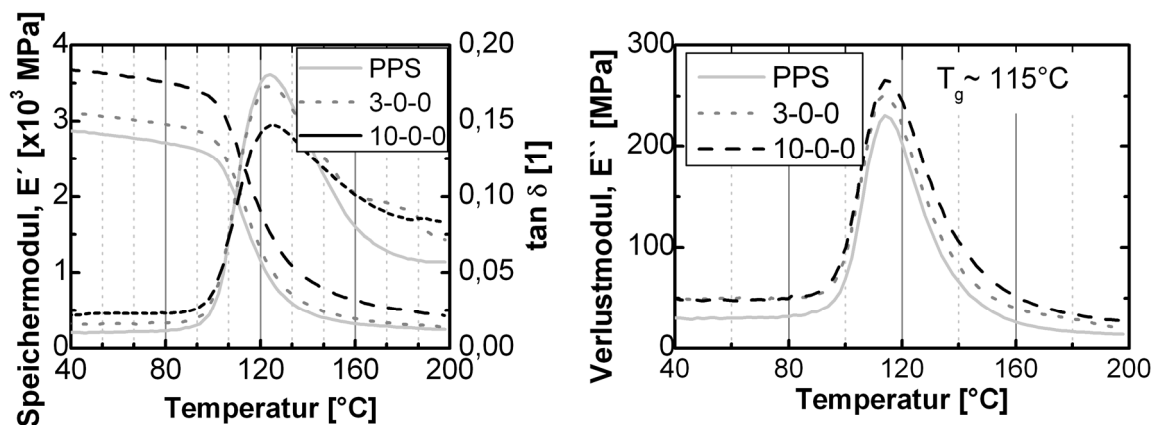


Abbildung 5-17: Speicher- ( $E'$ ), Dämpfungsfaktor ( $\tan \delta$ ) (links) und Verlustmodul ( $E''$ ) (rechts) von MWNT/PPS-Kompositen

### 5.1.2.7. Einfluss der MWNTs auf die thermischen Eigenschaften

- Differentialscanningkalorimetrie (DSC)

DSC-Untersuchungen wurden mit 10 K/min Auf- und Abkühlgeschwindigkeit durchgeführt, um das Kristallisations- und Schmelzverhalten sowie die Kristallinität der MWNT/PPS-Komposite in Abhängigkeit vom MWNT-Gehalt zu untersuchen. Die Proben von etwa 13 mg wurden aus dem Kernbereich von Zugstäben entnommen. Füllstoffe und gerade CNTs sowie die thermische Vorgeschichte haben oft einen signifikanten Einfluss auf die Strukturausbildung teilkristalliner Thermoplaste, wodurch beispielsweise das mechanische Eigenschaftsprofil nicht nur durch die Füllstoffe sondern auch durch strukturelle Änderung des Polymers selbst geändert wird. Die Füllstoffe können zum Beispiel als Keimstellen der Kristallisation fungieren, wobei sogar Transkristallisation stattfinden kann. Ein Nukleierungseffekt der CNTs auf teilkristalline Thermoplaste wurde in vielen Arbeiten polymerübergreifend nachgewiesen (s. Kapitel 2.3.2), tritt aber nicht grundsätzlich ein. Rong et al. [98] zeigten an PEEK, dass zu hohe Gehalte an MWNTs, je nach Oberflächenfunktionalisierung, die Kristallisation sogar behindern.

Die erste Aufheizkurve zeigt keinen Nachkristallisationspeak, so dass davon ausgegangen wird, dass die Probenherstellung über Spritzguss bis auf eine dünne Rand-schicht eine vollständige Kristallisation gewährleistet. Abbildung 5-18 zeigt die zweite Aufheizkurve und erste Abkühlkurve des ungefüllten PPS vor und nach einmaliger Extrusion (0-0-0) sowie den 1, 3 und 6 Gew.-% (1-0-0, 3-0-0, 6-0-0) MWNT/PPS-Kompositen.

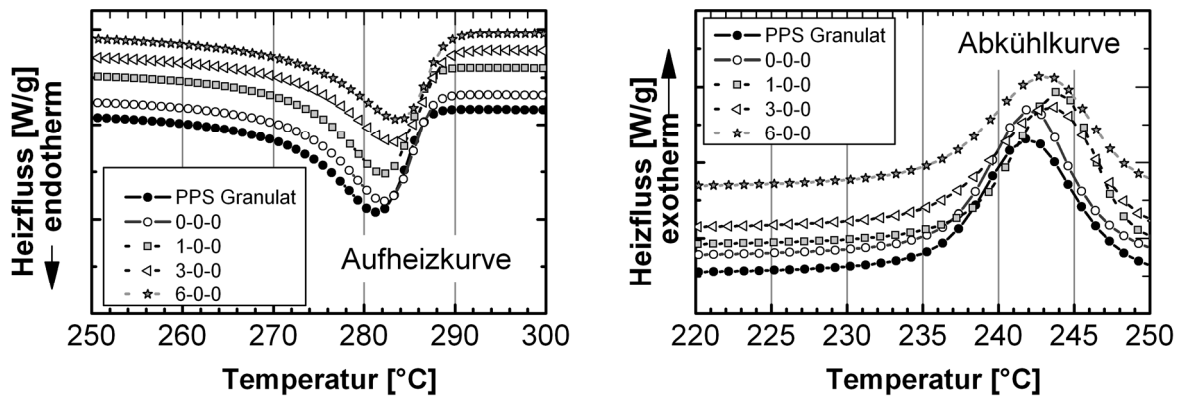


Abbildung 5-18: Aufheiz- und Abkühlkurven von PPS/MWNT-Kompositen

Tabelle 5-2: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der MWNT/PPS-Komposite

Name	$\Delta H/m$ [J/g]	K [%]	$T_K$ [°C]	$T_S$ [°C]	$\Delta T$ [°C]
0-0-0	48,13	42,97	242	282	40,4
1-0-0	48,22	43,05	244	282	38,6
3-0-0	49,02	43,77	243	283	40,3
6-0-0	48,19	43,03	243	283	39,8

Die Schmelzkurven haben für alle Materialien die gleiche Kurvengestalt. Weder die Extrusion verändert das thermische Verhalten der PPS-Matrix, noch nehmen die MWNTs einen signifikanten Einfluss auf das Schmelz- oder Kristallisationsverhalten. Die Ergebnisse in Tabelle 5-2 zeigen, dass keine signifikante Schmelztemperaturverschiebung durch MWNT-Zugabe eintritt. Die Schmelztemperatur liegt bei 282°C, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Datenblattwert [190] von 280°C steht. Die kalkulierte Kristallinität liegt bei der einmal extrudierten Matrix bei etwa 43 %. Diese wird durch MWNT-Zugabe nicht beeinflusst. Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- (282°C) und Kristallisationstemperatur (242°C) liegt bei allen Materialien bei etwa 40°C, was einen Nukleierungseffekt der MWNTs auf die PPS-Matrix ausschließt. Die Kristallisationstemperatur liegt in guter Übereinstimmung mit [222], worin verschiedene PPS-Typen des Handelsnames Fortron untersucht wurden. Eine strukturelle Änderung der teilkristallinen PPS-Matrix durch Zugabe unmodifizierter Baytubes® C150P (MWNTs) kann damit ausgeschlossen werden. Die Kurvenverläufe der Auf- und Abkühlkurven sind weitestgehend identisch mit denen von Wu et al.

[83], die allerdings durch MWNT-Zugabe eine leichte Verschiebung der Schmelztemperatur von 283,1°C auf 287,1°C bei 5 Gew.-% MWNTs in PPS nachweisen konnten. Gleichermaßen beobachten sie eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur von 241,2 auf 250,8°C und eine Zunahme der Kristallinität von 27,8 % auf 37,8 %. Die Kalkulationen wurden mit ähnlichen Werten für eine 100 % kristalline Phase von 114 J/g [83] und 112 J/g in dieser Arbeit durchgeführt. Die abweichenden Ergebnisse sind auf die Unterschiede der eingesetzten MWNTs und der PPS-Matrix zurückzuführen, wobei in [83] eine bessere MWNT-Matrix-Wechselwirkung anzunehmen ist. Yang et al. [66] wiesen ebenfalls in PPS einen signifikanten Nukleierungseffekt der MWNTs mit einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur um 8°C durch bereits 0,5 Gew.-% MWNTs nach. Bei höheren MWNT-Gehalten beobachten sie eine signifikante Reduktion der Schmelz- und Kristallisationspeaks und führen dies auf eine Bewegungsbehinderung der Polymerketten durch das MWNT-Netzwerk zurück. Sie gehen davon aus, dass dies zu einer gestörten teilkristallinen Struktur führt. All diese Effekte und unterschiedlichen Resultate sind direkt auf die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und demnach auf die eingesetzten Typen und die Prüfbedingungen zurückzuführen, wodurch jedes System einer eigenen Charakterisierung bedarf und keine allgemeingültigen Rückschlüsse erlaubt sind.

Die Kristallisationskinetik oder Untersuchungen des Einflusses der MWNTs auf die Sphärolithstruktur wird in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Zur Verfügung stehende Methoden wie die Durchlichtmikroskopie konnten aufgrund der sehr kleinen Sphärolithstruktur im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich und der lichtmikroskopischen Auflösungsgrenze nicht eingesetzt werden.

- Platte-Platte-Viskosimetrie

Speziell nanoskalige Füllstoffe nehmen aufgrund ihrer enorm großen Oberfläche starken Einfluss auf die Schmelzeviskosität. Das gesamte Wechselwirkungspotenzial und dessen Erklärung ist sehr komplex [223], was hier im Detail nicht diskutiert wird. Die Schmelzeviskosität spielt für die Verarbeitung eine wichtige Rolle und kann auch direkten Einfluss auf die mikrostrukturelle Füllstoffausrichtung nehmen, weshalb die Schmelzeviskosität hier standardmäßig untersucht wurde. Wie das rheologische Verhalten durch MWNTs verschiedenster Thermoplaste beeinflusst wird, ist in Kapi-

tel 2.3.2 beschrieben und einige Arbeiten sind hierzu im Übersichtsartikel von Du et al. [107] zusammengestellt.

In Abbildung 5-19 ist die komplexe Viskosität und in Abbildung 5-20 sind Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Belastungsfrequenz von 0, 1, 2, 3 und 6 Gew.-% (0-0-0, 1-0-0, 2-0-0, 3-0-0, 6-0-0) MWNT/PPS-Kompositen abgebildet. Alle Werkstoffe zeigen ein strukturviskoses Verhalten mit einem Anstieg der Viskosität mit reduzierter Scherrate. Füllstoffe nehmen abhängig von ihrem Füllstoffgehalt, Dispergiergrad, Aspektverhältnis und Wechselwirkungspotenzial, besonders wenn diese dreidimensional rheologisch vernetzt sind, einen starken Einfluss auf die Schmelzeviskosität. Das Viskositätsverhalten gleicht dann zunehmend einem „feststoffähnlichen“ Verhalten. Dies ist besonders stark im unteren Frequenzbereich ausgeprägt [108].

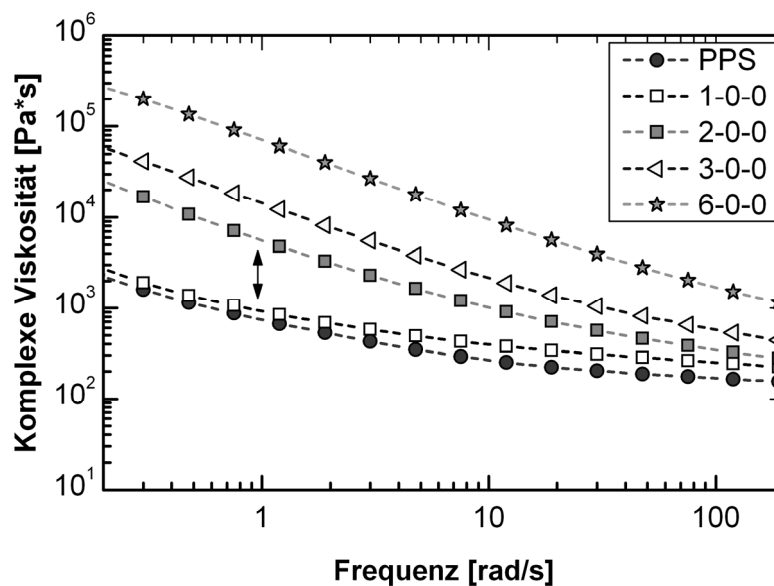


Abbildung 5-19: Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Belastungsfrequenz und MWNT-Gehalten bei 310°C sowie 5 % Dehnung

Bei den MWNT/PPS-Kompositen liegt die rheologische Perkolationsgrenze zwischen 1 (1-0-0) und 2 Gew.-% (2-0-0), was bei den untersuchten Füllstoffgehalten mit der elektrischen Perkolationsgrenze korreliert. 1-0-0 zeigt noch eine vergleichbare Schmelzeviskosität wie das ungefüllte PPS mit geringfügig höherer Viskosität bei höheren Frequenzen. Dagegen weist 2-0-0 ein deutlich stärker strukturviskoses Verhalten auf. Mit weiterer MWNT-Zugabe (>2 Gew.-%) folgt eine Parallelverschiebung zu höheren Viskositäten. Bei 0,3 rad/s hat die ungefüllte PPS-Matrix eine komplexe Viskosität

von 1610 Pa\*s, 1-0-0 von 1906 Pa/s und 2-0-0 16.730 Pa\*s, was einen sprunghaften Anstieg der Viskosität um eine Dekade von 1 auf 2 Gew.-% darstellt. 6-0-0 hat eine nochmals um eine Dekade höhere Viskosität mit 199.660 Pa\*s bei 0,3 rad/s.

Wu et al. [83] weisen in PPS ebenfalls zwischen 1 und 2 Gew.-% CNTs die rheologische Perkolation nach, was ebenfalls der elektrischen Perkolation entspricht. Gleiches haben Han et al. [82] an MWNT/PPS-Kompositen nachweisen können. Deren rheologische Perkolation liegt zwischen 1 und 3 Gew. % MWNTs. Sie zeigen im Vergleich mit MWNT/PE-Kompositen, dass die PE-Matrix zwar eine deutlich höhere Matrixviskosität besitzt ( $\sim 81$  Pa\*s für PPS und 2780 Pa\*s für PE bei 20 rad/s), aber die MWNT/PPS-Komposite haben oberhalb der rheologischen Perkolation sogar eine höhere Viskosität als die MWNT/PE-Komposite.

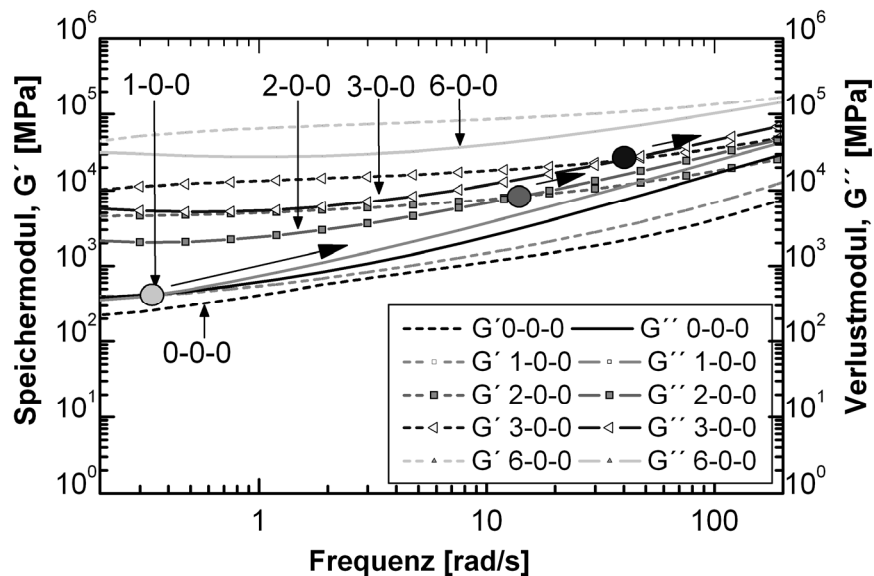


Abbildung 5-20: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Belastungsfrequenz und MWNT-Gehalten bei 310°C sowie 5 % Dehnung

$G'$  und  $G''$  bilden frequenz- und füllstoffabhängig jenseits der rheologischen Perkolationsgrenze ein Plateau aus (Abbildung 5-20). Der Einfluss der CNTs ist auf den Speichermodul ( $G'$ ) stärker ausgeprägt als auf den Verlustmodul ( $G''$ ) [108]. Deshalb ist deren Kreuzungspunkt mit steigendem MWNT-Gehalt zu höheren Frequenzen verschoben (Abbildung 5-20). Der Sprung dieses Kreuzungspunktes der MWNT/PPS-Kompositen zu höheren Frequenzen ist zwischen 1 und 2 Gew.-% MWNTs am stärksten ausgeprägt, was mit der rheologischen Perkolation einhergeht. Wenn der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls liegt, wird von einem viskoe-

lastischen Festkörper gesprochen [203]. 6-0-0 zeigt demnach im gesamten untersuchten Frequenzbereich das Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers. Analog der komplexen Viskosität steigen sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul mit steigendem MWNT-Gehalt signifikant an. Bei einer Frequenz von 1 rad/s hat die ungefüllte PPS-Matrix einen um etwa zwei Dekaden geringeren Speicher- und Verlustmodul als der Komposit mit 6 Gew.-% MWNTs.

### 5.1.3. Zusammenfassung der MWNT/PPS-Nanokompositeigenschaften

Im Wesentlichen ist nach der grundlagenorientierten Erarbeitung des Einsatzpotenzials kommerziell erhältlicher MWNTs (Baytubes<sup>®</sup> C150P) zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit, unter Beachtung der mechanischen Eigenschaften (Zugprüfung, Risszähigkeit) in PPS, folgendes festzuhalten:

In einem Matrix-Screening wurden MWNT/PPS-Komposite in zwei unterschiedlich viskosen PPS-Matrizes über Doppelschneckenextrusion hergestellt und wesentliche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen analysiert. Die MWNT/PPS-Komposite der höher viskosen Matrix (Fortron 0214C1) zeigen das bessere Gesamteigenschaftsprofil, mit besseren Zugeigenschaften und besserer Deagglomeration, als die der niedrigviskosen Fortron 0205P4-Type. Eine erhöhte Schneckendrehzahl während der Masterbatchverdünnung zu 2 Gew.-% MWNTs in der niedrig-viskosen Matrix führte zu einer besseren Deagglomeration ohne signifikanten Einfluss auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. In beiden Typen wurde eine für Thermoplaste sehr niedrige Perkulationsgrenze von 1,2 Vol.-% in Fortron 0214C1 und theoretischen 0,3 Vol. % in Fortron 0205P4 erzielt (vgl. z.B. [42; 80]). Bei Füllstoffgehalten oberhalb der Perkulationsgrenze sind ähnliche Leitfähigkeitsniveaus in beiden Typen zu erreichen.

Über CCI-Aufnahmen im REM wurde in beiden Typen eine homogene MWNT-Verteilung mit gekrümmt und teilweise verschlauft in der Matrix befindlichen MWNTs nachgewiesen.

Die CCI-Phasenanteile der MWNT/PPS-Komposite in der niedrig-viskosen Type konnten über einen, in dieser Arbeit neu aufgestellten, empirischen Potenzansatz mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft werden. Eine Überführung in einen vollstän-

digen Modellansatz bedarf weiterer, polymerübergreifender Forschungsarbeiten, um insbesondere den eingeführten Korrekturfaktor  $a_{CCI}$  nachzudefinieren.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein eigener 10 Gew.-% MWNT/PPS-Masterbatch in Fortron 0214C1 hergestellt, nochmals dispergiert und in einem dritten Extrusionsschritt verdünnt, womit die notwendige Wertschöpfungskette in dieser Arbeit betrachtet wurde. Trotz der Dreifachextrusion konnte keine 100 %ige Deagglomeration der primären MWNT-Agglomerate, aber eine zufriedenstellende Dispergierqualität erzielt werden ( $> 90\%$ ). Das Gesamteigenschaftsprofil unterscheidet sich unwesentlich von den MWNT/PPS(0214C1)-Nanokompositen der Screeningphase. Die kommerziellen MWNTs (Baytubes<sup>®</sup> C150P) als Funktionsfüllstoff in PPS sind zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit hervorragend geeignet. Mit lediglich 3 Gew.-% MWNTs wurde eine elektrische Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung von 0,207 S/m erzielt. Die erhoffte mechanische Eigenschaftsverbesserung blieb jedoch aus. Durch MWNTs wird ein moderater Modulanstieg erzielt, der über eine modifizierte Halpin-Tsai-Gleichung [214] modelliert werden konnte. Durch MWNT-Zugabe bis 10 Gew.-% resultiert kein Festigkeitsverlust. Eine Reduktion der Bruchdehnung und ein Zähigkeitsverlust muss allerdings in Kauf genommen werden.

Über DMTA- und DSC-Messungen wurde nachgewiesen, dass die eingesetzten MWNTs keine ausgeprägte strukturelle Wechselwirkung mit der PPS-Matrix eingehen, weil weder die Glasübergangs-, Schmelz- und Kristallisationstemperatur noch die Kristallinität signifikant durch MWNT-Zugabe beeinflusst wurden.

Bereits geringste Füllstoffgehalte an MWNTs nehmen einen signifikanten Einfluss auf das schmelzrheologische Verhalten. Die rheologische Perkolation liegt zwischen 1 und 2 Gew.-%, was zu einem Anstieg der Viskosität beispielsweise bei 0,3 rad/s von 1.910 Pa\*s auf 16.700 Pa\*s für 2 Gew.-% MWNTs bedeutet.

Unter Beachtung der erzielten Ergebnisse und nach den Erkenntnissen aus der Literatur wird auch durch noch bessere Dispergierqualitäten mit den eingesetzten MWNTs (Baytubes<sup>®</sup> C150P) kein weiterer signifikanter Anstieg der elektrischen und mechanischen Eigenschaften erwartet. Potenzial besteht sicherlich in der Optimierung der Prozessparameter und Schneckenkonfiguration der Doppelschneckenextrusion, um zufriedenstellende Dispergierqualitäten mit geringerem Kosten- und Zeitaufwand als bei der Dreifachextrusion zu betreiben. Sicherlich besteht auch durch



den Einsatz alternativer CNTs, die Möglichkeit das Eigenschaftsprofil der CNT/PPS-Nanokompositen über das hier erreichte Leistungsprofil hinaus zu verbessern.

Das dargelegte, vielversprechende Potenzial der MWNTs zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit mit geringsten Füllstoffgehalten motiviert die Nutzung in kombinierten Füllstoffsystemen, was im Folgenden systematisch untersucht wird.

## **5.2. Nano- und mikroskalig mit MWNTs, Graphit und SCFs gefüllte PPS-Komposite**

Im Folgenden wird grundlagenorientiert gezeigt, wie sich durch monomodale Füllstoffsysteme und eine Kombination der mikroskaligen Füllstoffe SCFs, Graphit (RGC) sowie eine Kombination derer mit den nanoskaligen MWNTs das Eigenschaftsprofil von PPS-Kompositen einstellen und optimieren lässt.

### **5.2.1. Morphologie der MWNT/Graphit/SCF/PPS-Hybridkomposite**

Die im Fokus der Arbeit stehenden elektrischen und mechanischen Eigenschaften hängen von der Faserlängenverteilung und der -orientierung im Komposit sowie der Matrixwechselwirkung ab. Die Frage, ob sich die Morphologie durch unterschiedliche Füllstoffgehalte und/oder Zusammensetzungen ändert, wurde über die Bestimmung der Faserlängenverteilung anhand veraschter Proben und die Faserorientierung über Schliffbildanalysen lichtmikroskopisch untersucht.

#### **5.2.1.1. Faserlängenverteilung**

Abbildung 5-21 zeigt repräsentative Faserlängenverteilungen von x-0-z-Kompositen, die pro Werkstoff an 250 Fasern ermittelt wurden. Außer bei 30 Gew.-% SCFs (0-0-30), bei der im Vergleich zu den anderen Kompositen eine kürzere Faserlänge (mit einem Maximum bei 100  $\mu\text{m}$ ) nachgewiesen wurde, zeigen alle Komposite eine vergleichbare Faserlängenverteilung. In den Kompositen liegen wenige Fasern  $< 50 \mu\text{m}$  und vernachlässigbare Faseranteile  $> 450 \mu\text{m}$  vor. Das Maximum der Faserlängenverteilungen liegt zwischen 150 und 250  $\mu\text{m}$ . Damit wirken sich die MWNTs bis 4 Gew.-% nicht auf die SCF-Länge in den Kompositen aus.

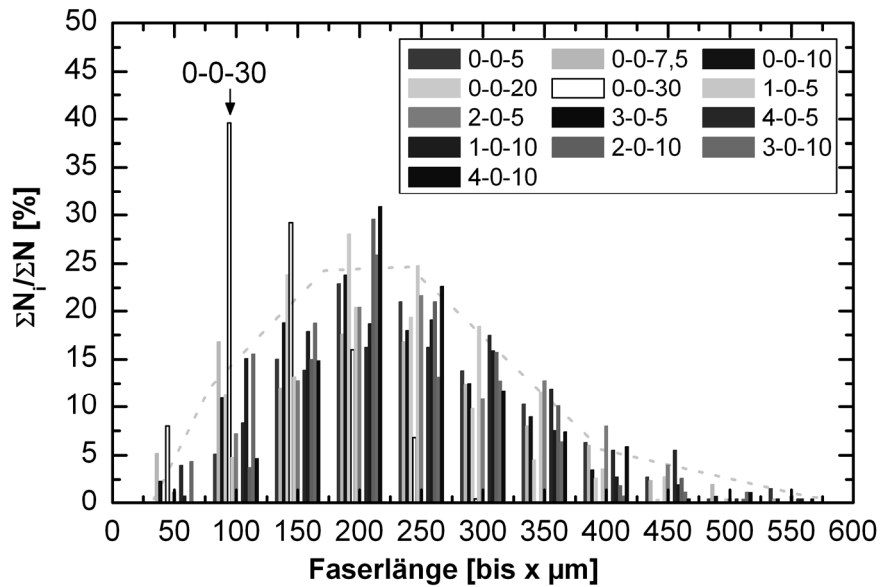


Abbildung 5-21: Faserlängenverteilung repräsentativer x-0-z-Komposite

#### 5.2.1.2. Gefügestruktur und Faserorientierung

Abbildung 5-22 zeigt Schlifffbilder im Kernbereich eines Zugstabes in der x-y-Ebene von 0-0-5, 3-0-5, 0-0-10 und 3-10-10. Durch MWNTs und/oder Graphit wird die prinzipielle Gefügestruktur optisch nicht verändert. Bei Spritzgussproben bildet sich abhängig von den Prozessparametern strömungsbedingt eine „Skin-Core“-Morphologie aus [113; 114; 224]. Über Auflichtmikroskopie wurde eine Randschicht (Skin) in der x-y-Ebene von etwa 1 mm für alle untersuchten Komposite nachgewiesen. Die Gesamtbreite des Zugstabes beträgt etwa 10 mm, womit der Kernbereich etwa 80 % der Probe einnimmt. Aufnahmen von Querschliffen des Kernbereichs der x-z-Ebene zeigen ebenfalls eine SCF-Ausrichtung in Spritzgussrichtung (Abbildung 5-23). Über die geringe Probendicke von 4 mm war ebenfalls keine signifikante Skin-Core-Morphologie nachzuweisen.

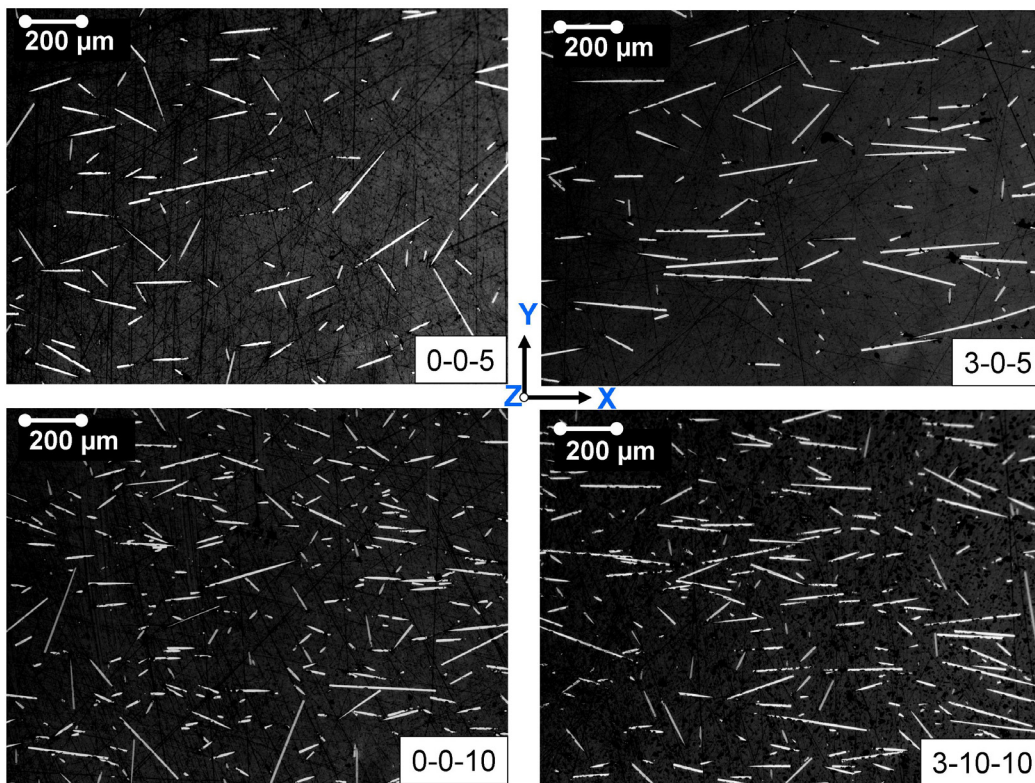


Abbildung 5-22: Lichtmikroskopische Aufnahme der Faserorientierung im Kernbereich eines Zugstabes in der x-y-Ebene

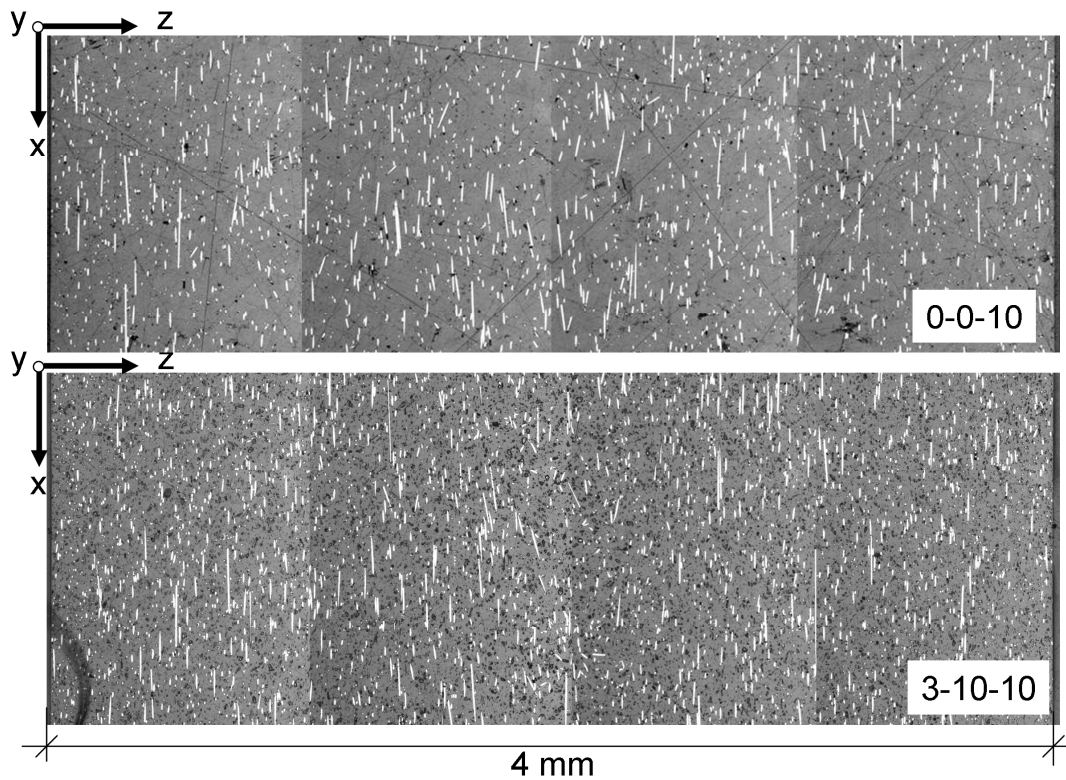


Abbildung 5-23: Querschliff der x-z-Ebene eines Zugstabes von 0-0-10 und 3-10-10 über die gesamte Probendicke von 4 mm

Die Faserorientierung wurde an jeweils 10 Bildern pro Komposit für 0-0-5, 3-0-5, 0-0-10 und 3-10-10 softwaregestützt ausgewertet. Hierzu findet der „In-Plane“-Faserorientierungsfaktor ( $f_p$ ) in der Literatur vielfach Anwendung, z.B. in [114; 115; 123; 132; 225–227]:

$$f_p = 2\langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \quad 5-13$$

$\theta$  ist der Orientierungswinkel des maximalen Feret-Durchmessers der SCF-Ellipse zur Spritzgussrichtung (s. Abbildung 5-24 links). Werte des Faserorientierungsfaktors gegen 1 weisen eine Faserorientierung in Spritzgussrichtung nach. Werte gegen -1 bedeuten eine Orientierung senkrecht zur Spritzgussrichtung und gegen 0 eine regellose Faserorientierung [227].

Durch steigenden Füllstoffgehalt erhöht sich die Faserorientierung in Spritzgussrichtung, was sich in einem Anstieg des „In-Plane“-Faserorientierungsfaktors ( $f_p$ ) widerspiegelt (s. Abbildung 5-24 rechts). 0-0-5 hat einen Orientierungsfaktor von 0,19 und 3-10-10 einen Orientierungsfaktor von 0,47.

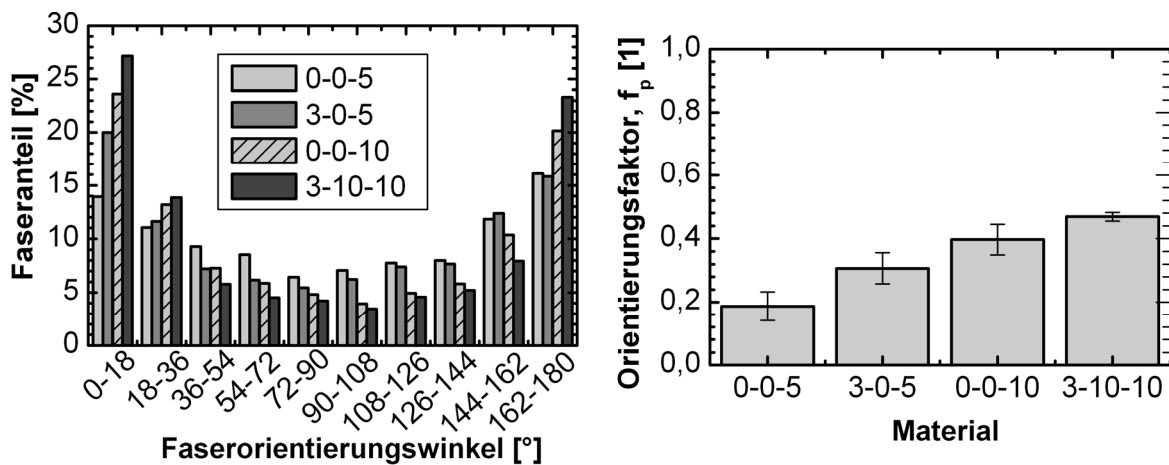


Abbildung 5-24: Faserorientierungsverteilung im Kernbereich der x-y-Ebene eines Zugstabes (links) und entsprechender Faserorientierungsfaktor (rechts)

Spahr et al. [225] fanden in PP ebenfalls eine Erhöhung der Faserorientierung in Spritzgussrichtung mit steigendem Fasergehalt. Taipalus [182] wiesen an Lang- und Kurzglasfaser-verstärktem PP, je nach Probenbereich, Werte zwischen 0,18 und 0,65 nach, was auf eine signifikante Skin-Core-Morphologie hindeutet, wobei die 0,18 im Kernbereich als eine fast regellose Orientierung bezeichnet wurde. Eine derartige starke Ausprägung der Skin-Core-Morphologie konnte in dieser Arbeit nicht

nachgewiesen werden. Die Unterschiede in der Faserorientierung abhängig vom Füllstoffgehalt sollten bei der Eigenschaftsbewertung Beachtung finden. Bei der Modellierung der Steifigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit werden diese Unterschiede nicht aufgegriffen, weil eine derartige Fallunterscheidung in den Modellen nicht vorgesehen ist.

## 5.2.2. Mechanische Eigenschaften

### 5.2.2.1. Mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung

Abbildung 5-25 sowie Abbildung 5-26 zeigen den E-Modul und Abbildung 5-27 die Zugfestigkeit der PPS-Komposite in Abhängigkeit vom Gesamtfüllstoffgehalt. Durch Zugabe von MWNTs und/oder Graphit wird der E-Modul linear gleichermaßen, in Abhängigkeit vom Gesamtfüllstoffgehalt, moderat gesteigert. Durch eine Kombination von 15 Gew.-% Graphit und 3 Gew.-% MWNTs wurde eine Steigerung des E-Moduls von 3,6 GPa auf 5,1 GPa erzielt (42% Steigerung).

In Abbildung 5-25 wird das Potenzial der zusätzlichen SCFs ersichtlich. Durch SCF-Zugabe resultiert ein steilerer linearer Anstieg des E-Moduls in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt im Vergleich zur Modifikation mit Graphit oder MWNTs. Bereits 10 Gew.-% SCFs steigern den E-Modul von 3,6 GPa auf 8,6 GPa (139 %). Durch Kombination von 10 und 15 Gew.-% SCFs mit 3 Gew.-% MWNTs und/oder 10 Gew.-% Graphit wird ein weiterer moderater Anstieg in Abhängigkeit vom Gesamtfüllstoffgehalt erzielt. Der höchste SCF-Gehalt mit 30 Gew.-% führt in Spritzgussrichtung zu einem E-Modul von 19,6 GPa (444 % Steigerung).

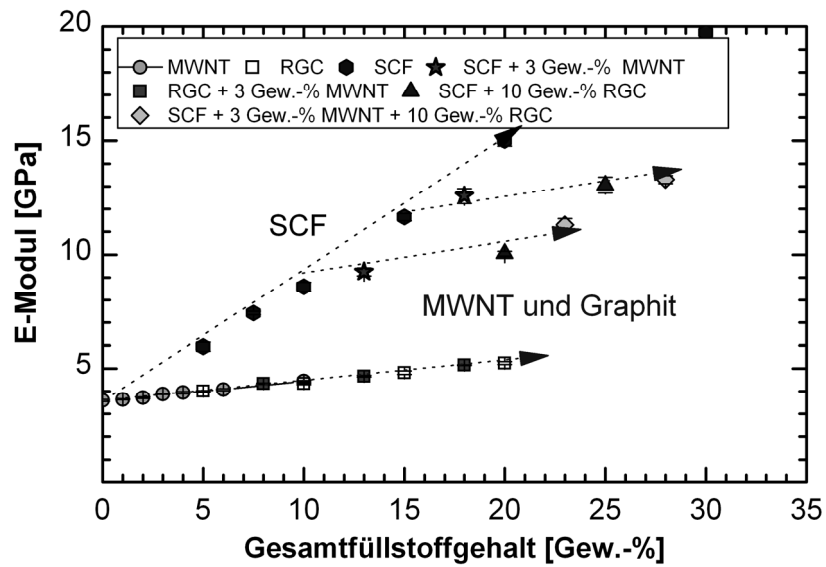


Abbildung 5-25: E-Modul in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt monomodal, bimodal und multimodal mit MWNTs, Graphit und SCFs gefülltem PPS

Tabelle 5-3: Parameter des Halpin-Tsai-Steifigkeitsmodell

$E_{SCF}$ [GPa]	$E_{PPS}$ [GPa]	$L_{SCF}$ [m]	$d_{SCF}$ [m]
238 [228]	3,58	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$ [228]
		$4 \cdot 10^{-4}$	

Mit den in Tabelle 5-3 verwendeten Parametern wird die E-Modul-Steigerung durch SCF-Zugabe sehr gut mit dem Halpin-Tsai-Modell für eine zufällige Füllstofforientierung beschrieben (s. Kapitel 5.1.2.1) (Abbildung 5-26). Der verwendete E-Modul der SCFs sowie deren Dimension nehmen einen starken Einfluss auf die Modellkurve. Wird der E-Modul von 225 GPa [53] oder nach dem Datenblatt von 238 GPa [228] verwendet, wird die erhaltene Modulsteigerung bei einer mittleren Faserlänge von 250  $\mu\text{m}$  mit dem Halpin-Tsai-Modell einer regellosen Füllstofforientierung unterschätzt. Diese Abweichung kann mit der Faserausrichtung in Spritzgussrichtung erklärt werden. Es liegt bei den SCF-Kompositen ein Mischzustand zwischen unidirektionaler und regelloser Orientierung vor, weshalb das Halpin-Tsai-Modell für eine zufällige Orientierung die erzielte E-Modulsteigerung die Steifigkeitssteigerung etwas unterschätzt und das für eine unidirektionale Ausrichtung deutlich überschätzt. Wird eine fiktive Faserlänge von 400  $\mu\text{m}$  angenommen, werden die Er-

gebnisse sehr gut beschrieben und der Orientierungseinfluss kompensiert. Ein Orientierungsfaktor ist im Halpin-Tsai-Modell nicht enthalten.

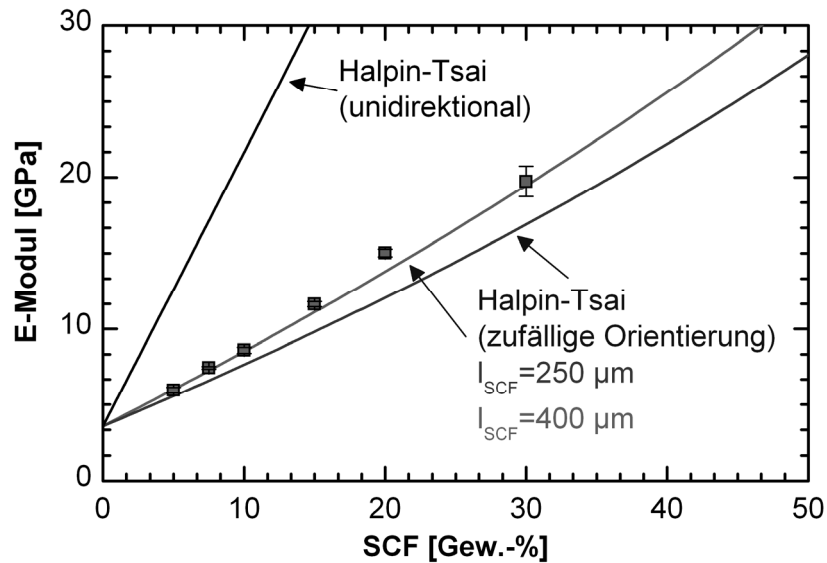


Abbildung 5-26: Halpin-Tsai-Modell zur Modellierung der Steifigkeitssteigerung der SCF/PPS-Komposite

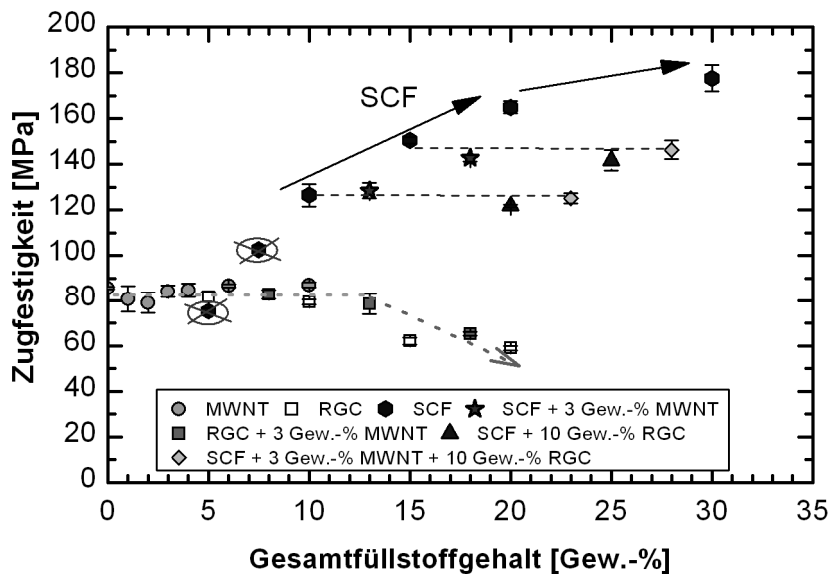


Abbildung 5-27: Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt monomodal, bimodal und multimodal mit MWNTs, Graphit und SCF gefülltem PPS

Abbildung 5-27 zeigt die Zugfestigkeiten der monomodal, bimodal und multimodal gefüllten PPS-Kompositen. Durch MWNTs und/oder Graphit bleibt die Zugfestigkeit bis etwa 10 Gew.-% monomodalem Füllstoffgehalt konstant. Bei Graphitgehalten > 10 Gew.-% sinkt die Zugfestigkeit. Durch Zugabe von 3 Gew.-% MWNTs zu 10



oder 15 Gew.-% Graphit resultiert keine weitere Reduktion der Zugfestigkeit im Vergleich mit den monomodal gefüllten Graphit/PPS-Kompositen. Demnach werden die mechanischen Eigenschaften unter Zugbelastung durch 3 Gew.-% MWNT-Zugabe auch in kombinierten Systemen nicht negativ beeinflusst.

Durch Zugabe von SCFs wird auch die Zugfestigkeit deutlich gesteigert. Die durchgestrichenen Werte für monomodal mit 5 und 7,5 Gew.-% SCFs gefüllten PPS-Kompositen sind nicht zu bewerten, da diese Zugstäbe einen erhöhten Anteil an Poren aufwiesen, die als zu große Schwachstellen wirken, was zu einer reduzierten Zugfestigkeit führt. Bereits durch 10 Gew.-% SCFs wird eine Zugfestigkeit von 126 MPa erreicht, was eine Steigerung von 48 % bedeutet. Durch Zugabe von 3 Gew.-% MWNTs und/oder 10 Gew.-% Graphit zu 10 oder 15 Gew.-% SCFs bleibt das Festigkeitsniveau konstant. Bei allen SCF-gefüllten Kompositen liegt die Bruchdehnung zwischen 1 und 2 %. Die reduzierte Verstärkungswirkung bei SCF-Gehalten > 20 Gew.-% ist auf die reduzierte Faserlänge bei 30 Gew.-% SCF zurückzuführen (s. Abbildung 5-21).

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sowohl der E-Modul als auch die Festigkeit durch die SCFs bestimmt werden. Auch bei einer Variation des MWNT-Gehaltes bei definierten SCF-Füllstoffgehalten von bimodal gefüllten PPS-Kompositen nehmen im Rahmen der Standardabweichung die MWNTs keinen signifikanten Einfluss auf den E-Modul oder die Festigkeit (s. Abbildung 5-28). Selbst bei 4 Gew.-% MWNTs im SCF/PPS-Komposit bleibt die Festigkeit der SCF/PPS-Komposite erhalten. Bei der gesamten Einschätzung der Verstärkungswirkung ist zu beachten, dass die Prüfung in Spritzgussrichtung durchgeführt wurde, d.h. die Richtung in welche die SCFs vorzugsweise ausgerichtet sind.

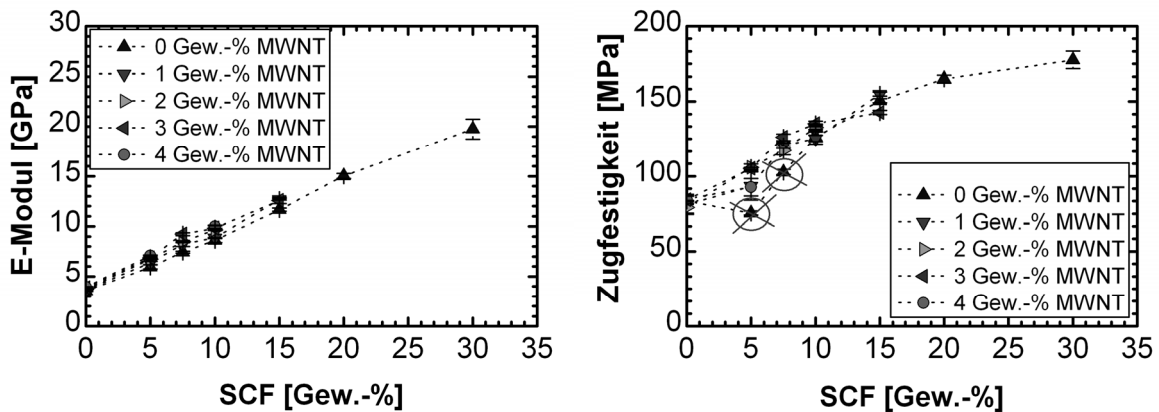


Abbildung 5-28: E-Modul und Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt monomodal und bimodal mit MWNT und SCF gefülltem PPS

#### 5.2.2.2. Morphologie der Zugbruchflächen

Abbildung 5-29 zeigt REM-Aufnahmen der Zugbruchflächen von 0-0-0, 3-0-0, 3-10-0 und 3-10-10 auf Mikroskala. Zwischen 0-0-0 und 3-0-0 ist wie bereits beschrieben kein mikrostruktureller Unterschied zu erkennen. Die mikroskalig gefüllten PPS-Komposite zeigen dagegen eine deutlich topographiereichere Bruchfläche, wobei das Matrixmaterial bzw. die mit 3 Gew.-% gefüllte PPS-Matrix auch in Kombination mit Graphit und/oder SCFs mikrostrukturell keine Unterschiede im Bruchverhalten aufweist. Aufgrund des schnellen Versagensprozesses im Zugversuch ist keine mikroductile Verformung, sondern eher ein Sprödbbruchversagen der PPS-Matrix zu beobachten.

Die hochauflösten REM-Aufnahmen in Abbildung 5-30 zeigen ebenfalls keine mikrostrukturelle Änderung der Bruchstruktur der PPS-Matrix durch die nanoskaligen MWNTs. Der aufgefächerte Graphit in der Bruchfläche von 3-10-0 und 3-10-10 bestätigt die geringe mechanische Festigkeit senkrecht zu den Graphitlagen. Das Ablösen der einzelnen parallelen Graphitlagen führt bei hohen Füllstoffgehalten zu einem Festigkeitsverlust, was ab 15 Gew.-% Graphit nachgewiesen wurde.

In der Bruchfläche von 3-10-10 wird der Größenunterschied einer SCF im Vergleich zu den MWNTs deutlich. Die SCFs sind mit Polymer versehen, was eine gute Matrixanbindung nachweist, wodurch die mechanische Stabilisierung der SCF/PPS-Komposite begünstigt wird. Gleiches ist in Abbildung 5-31 zu sehen. Es besteht mikrostrukturell kein Unterschied in der Zugbruchfläche von 0-0-10 und 3-0-10. In bei-

den Kompositen sind herausgezogene Fasern mit einer kurzen Faserauszugslänge zu erkennen, was auf eine gute Faser-Matrix-Anbindung hindeutet. Die SCFs sind vorwiegend in Spritzgussrichtung (Prüfrichtung) orientiert.

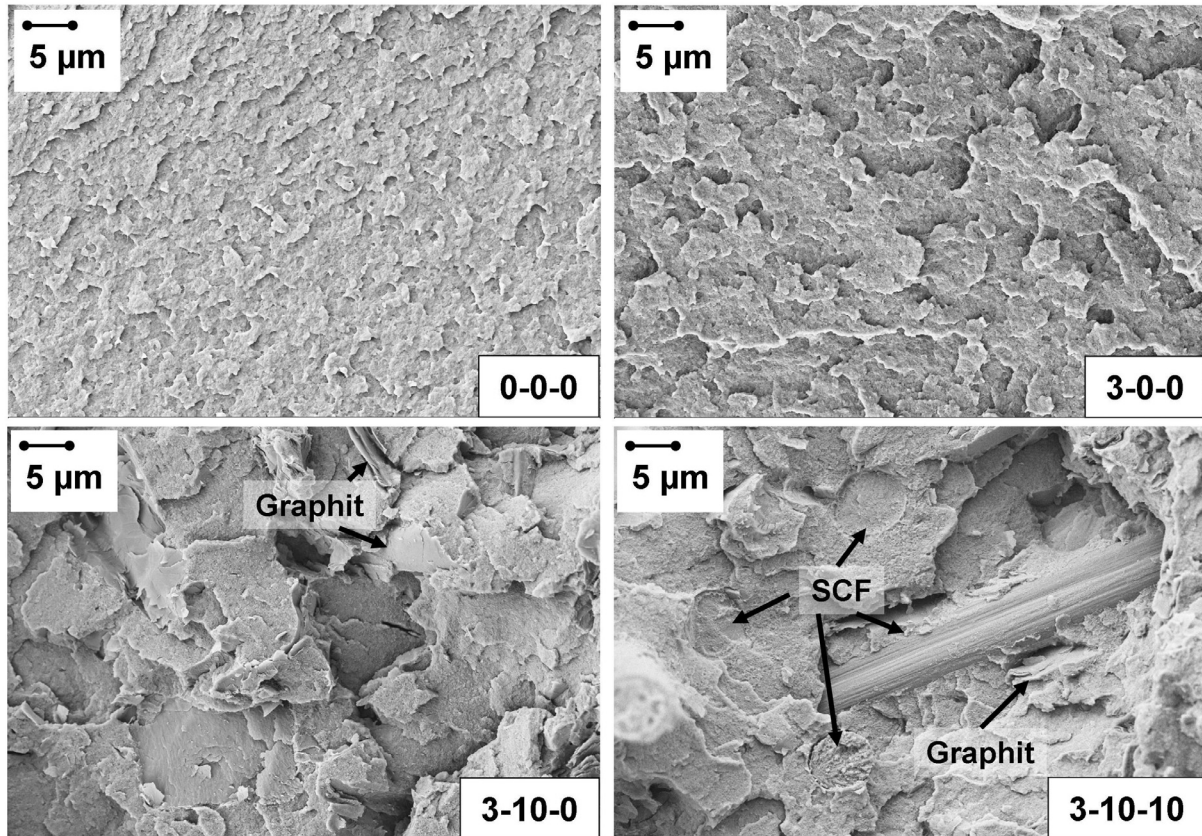


Abbildung 5-29: REM-Abbildungen der Zugbruchflächen von 0-0-0, 3-0-0, 3-10-0 und 3-10-10 auf Mikroskala

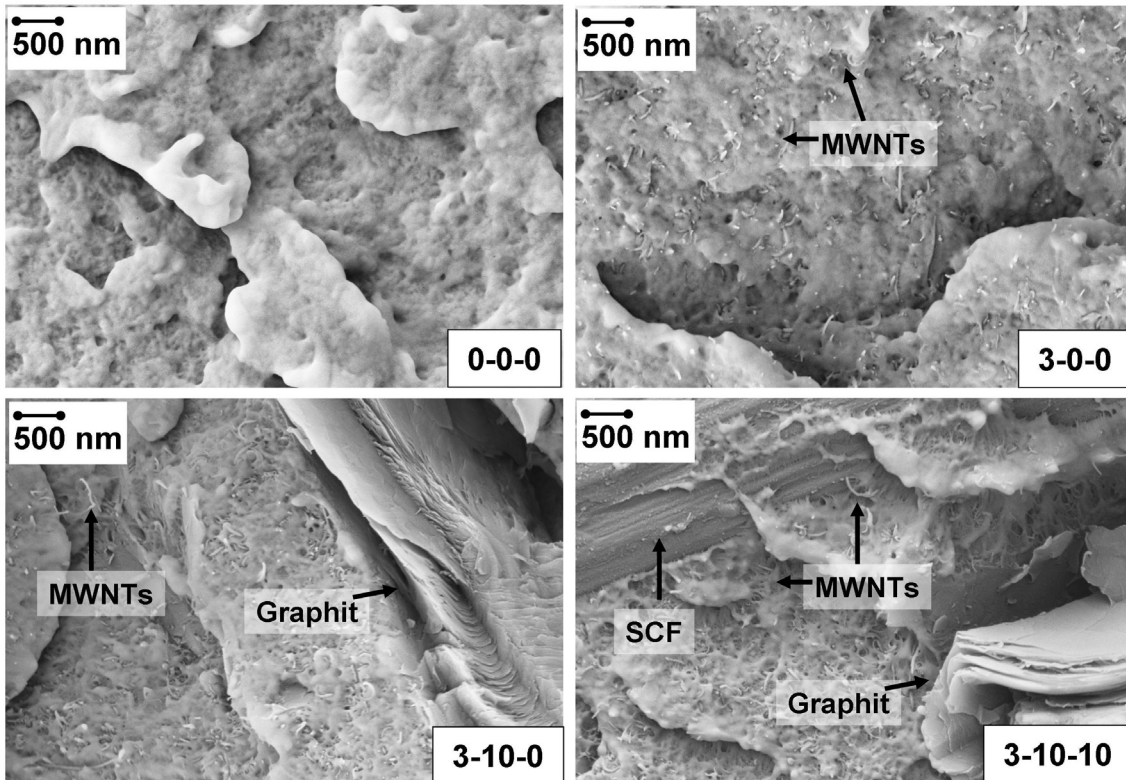


Abbildung 5-30: REM-Abbildungen der Zugbruchflächen von 0-0-0, 3-0-0, 3-10-0 und 3-10-10 auf Submikrometerskala

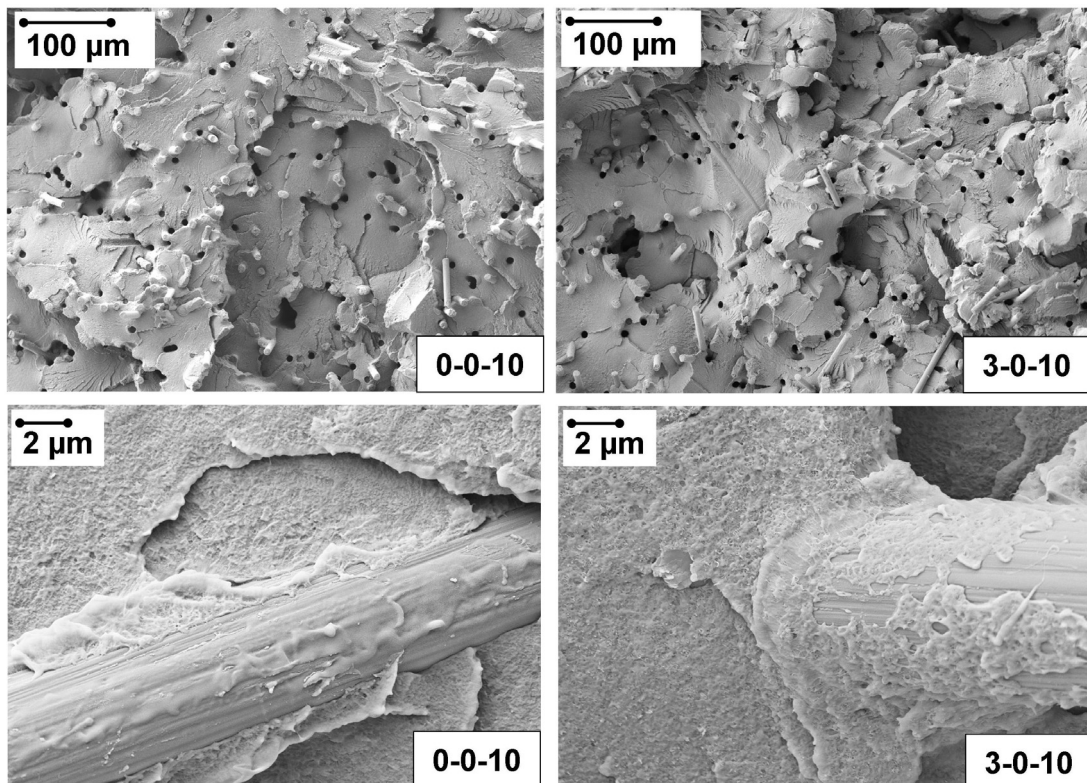


Abbildung 5-31: REM-Abbildungen der Zugbruchflächen von 0-0-10 und 3-0-10

### 5.2.2.3. Bruchzähigkeitsanalyse ( $K_{IC}$ )

Wie in Kapitel 5.1.2.2 gezeigt, wird sowohl bei Anrissen parallel als auch senkrecht zur Spritzgussrichtung die Bruchzähigkeit mit steigendem MWNT-Gehalt reduziert. Abbildung 5-32 zeigt die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt verschieden gefüllter Komposite mit Anrissen senkrecht und parallel zur Spritzgussrichtung. Bei Anrissen senkrecht zur Spritzgussrichtung wird die Bruchzähigkeit mit 10 Gew.-% SCFs um etwa 19 % im Vergleich zur ungefüllten Matrix ( $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) gesteigert. 15 Gew.-% SCFs führen sogar zu einer Steigerung von 40 %. Aber auch bei den SCF/PPS-Kompositen wird die Bruchzähigkeit wiederum durch 3 Gew.-% MWNT-Zugabe und mit 10 Gew.-% Graphit reduziert. Der Hybridkomposit 3-10-10 hat durch die SCF-Verstärkung annähernd die gleiche Bruchzähigkeit wie die ungefüllte Matrix mit etwa  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

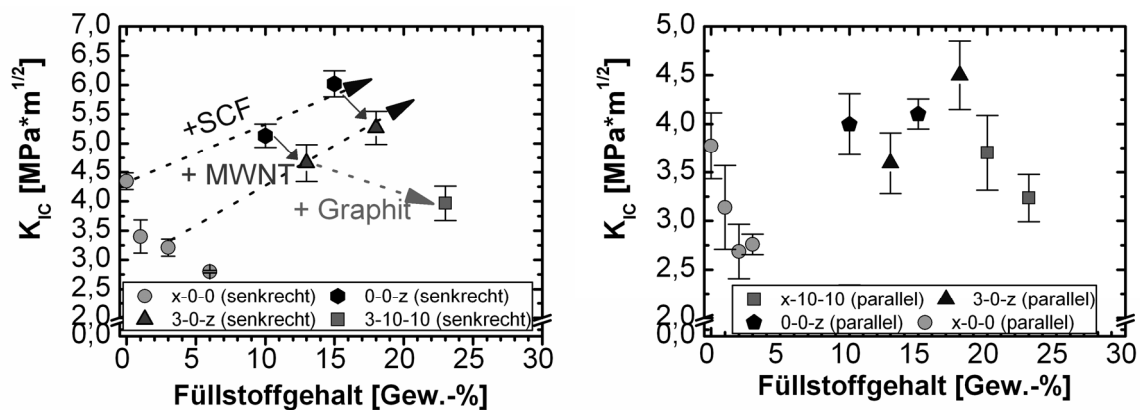


Abbildung 5-32: Bruchzähigkeit ( $K_{IC}$ ) der monomodal, bimodal und multimodal mit MWNTs, Graphit und SCFs gefüllten PPS-Kompositen mit Anriss senkrecht (links) und parallel (rechts) zur Spritzgussrichtung

Bei Anrissen parallel zur Spritzgussrichtung fällt die Verstärkungswirkung der SCFs deutlich schwächer aus (Abbildung 5-32 rechts). Insgesamt nimmt auch hier die Bruchzähigkeit durch MWNTs und/oder Graphitzugabe ab, mit Ausnahme von 3-0-15, der im Rahmen des Streubandes auf gleichem Niveau wie 0-0-15 liegt. Alle bimodal oder multimodal gefüllten PPS-Kompositen mit SCFs zeigen eine bessere Bruchzähigkeit als die monomodalen MWNT/PPS-Komposite.

Fu et al. [150] oder Karger-Kocsis [123] zeigen, dass bei Kurzfaserkompositen die Bruchzähigkeitssteigerung durch Kurzfasern ansteigt und deutlich stärker bei Anrissen senkrecht zur Spritzgussrichtung ausgeprägt ist als parallel dazu. Friedrich [149]

führte einen mikrostrukturellen Effektivitätsfaktor ein, der die Verstärkungswirkung mit der Mikrostruktur korreliert. In [123] wurde gezeigt, dass die relative Zähigkeitssteigerung mit steigender Matrixzähigkeit reduziert wird. Eine theoretische Beschreibung der Zähigkeitssteigerung von Thermoplasten durch Kurzfasern ist in [227] gegeben. Den Einfluss der Faserausrichtung und die bessere Verstärkungswirkung bei Anrissen senkrecht zur Spritzgussrichtung ist wie in Kapitel 2.4.1.2 dargelegt in [123; 124; 149; 150] beschrieben worden.

#### 5.2.2.4. Morphologie der $K_{IC}$ -Bruchflächen

Die Hauptmechanismen der Bruchzähigkeitssteigerung sind in energie-absorbierenden Prozessen begründet, wie der Füllstoffdeformation, dem Ablösen der Interphase zwischen Füllstoff und Matrix („Debonding“), der homogenen und lokalen Deformation der Matrix oder der multiplen Rissbildung („Multiple Cracking“) [145]. In der Literatur werden einige weitere Mechanismen wie „Crack Pinning“, „Crack Blunting“, Rissablenkung [229] und mikromechanische Deformationsmechanismen wie die Crazebildung [230] diskutiert. Über rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen können die Verstärkungsmechanismen, die im Komposit wirken, nachgewiesen werden.

Abbildung 5-33 zeigt auf Makroskala und Mikroskala  $K_{IC}$ -Bruchflächen bei Anrissen senkrecht zur Spritzgussrichtung von 0-0-0 und 0-0-10 im Vergleich.

Die ungefüllte Matrix zeigt in Anrissnähe (Pfeil = Rissausbreitungsrichtung) ein eher sprödes Versagensbild ohne makro- oder mikroductile bzw. plastische Deformation. Gänzlich glatt, wie bei einem rein spröden Werkstoff ist die Bruchfläche nicht. Es sind Scherbänder und Bruchebenenwechsel zu erkennen, was die, für PPS, relativ hohe Bruchzähigkeit erklären lässt. Hierbei ist zu beachten, dass der Anriss lediglich die Rasierklinge selbst und nicht ein vorlaufender Riss bildete. Das in [145] nachgewiesene sehr spröde Bruchbild der PPS-Komposite konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, was auch deren geringer Wert von  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  im Vergleich mit dem hier erhaltenen Wert von etwa  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  erklärt.

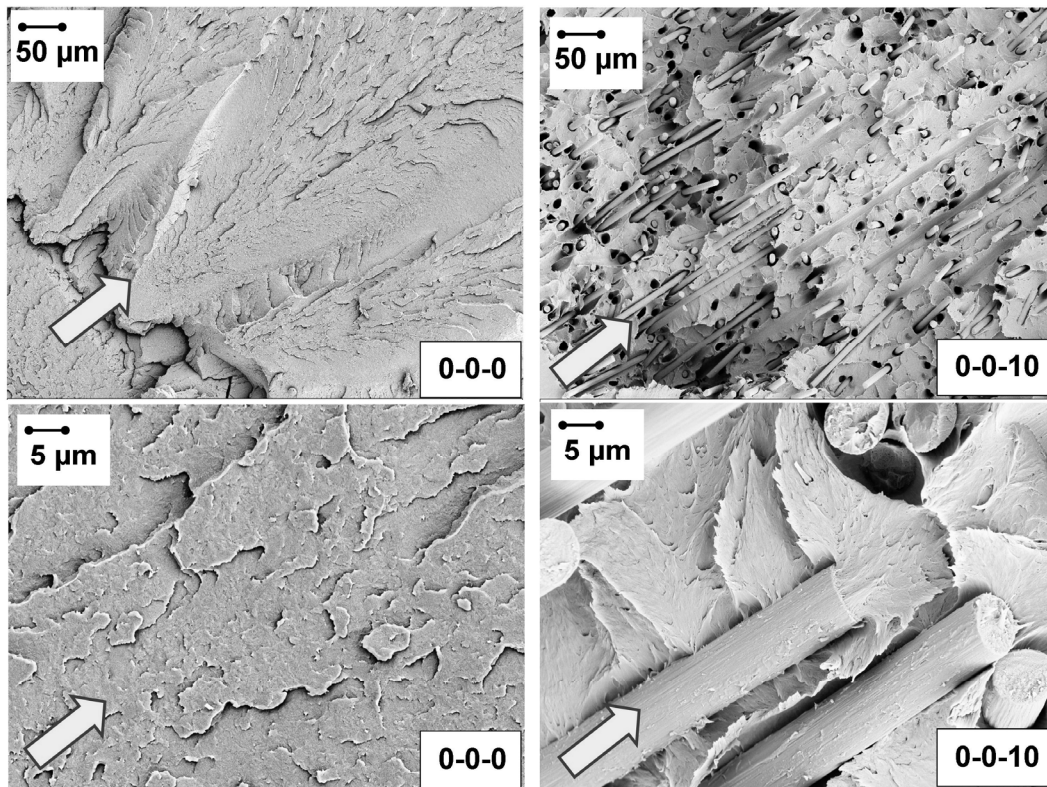


Abbildung 5-33: REM-Abbildungen der  $K_{IC}$ -Bruchflächen von 0-0-0 und 0-0-10 auf Makro- und Mikroskala

In 0-0-10 ist das Bruchbild deutlich SCF-dominiert. Es sind herausgezogene und frei liegende SCFs zu erkennen. Die meisten Fasern sind senkrecht zur Bruchfläche orientiert, was die Rissüberbrückung als Verstärkungsmechanismus nachweist. Im Vergleich zur Zugbruchfläche ist hier, aufgrund des stabilen Risswachstums und der geringeren Belastungsgeschwindigkeit von 0,1 mm/min, zwischen den SCFs eine mikroductile Matrixverformung zu sehen. Die Interphase hat sich von den SCFs abgelöst.

Abbildung 5-34 zeigt hochaufgelöst den Unterschied zwischen PPS-Kompositen mit und ohne SCFs. Ohne SCFs ist die Bruchstruktur eher spröde, ohne plastische Deformation, unabhängig von den MWNTs. SCF-gefüllte PPS-Komposite zeigen ein stabiles Risswachstum mit ausgeprägter mikroductiler Verformung der Matrixbereiche. Einige zähigkeitssteigernde Mechanismen wie Rissüberbrückung, Matrixablösung und mikroductile Matrixdeformation sind damit zu erklären. In den Zugbruchflächen und an den SCF-Enden in den  $K_{IC}$ -Bruchflächenbildern ist eine sehr gute Faser-Matrixanbindung nachzuweisen, was die zähigkeitssteigernde Wirkung der SCFs begünstigt.

Mit 3 Gew.-% MWNTs zu 10 Gew.-% SCFs ist die Bruchfläche noch stärker mikro-duktil verformt als ohne MWNTs. Aufgrund der reduzierten Bruchzähigkeit durch 3 Gew.-% MWNTs als monomodalem Füllstoff in PPS ist durch SCF-Zugabe eine höhere Steifigkeitssteigerung im Vergleich zu SCF/PPS-Kompositen zu erzielen. Dies stimmt mit den Erkenntnissen von Karger-Kocsis [123] überein.

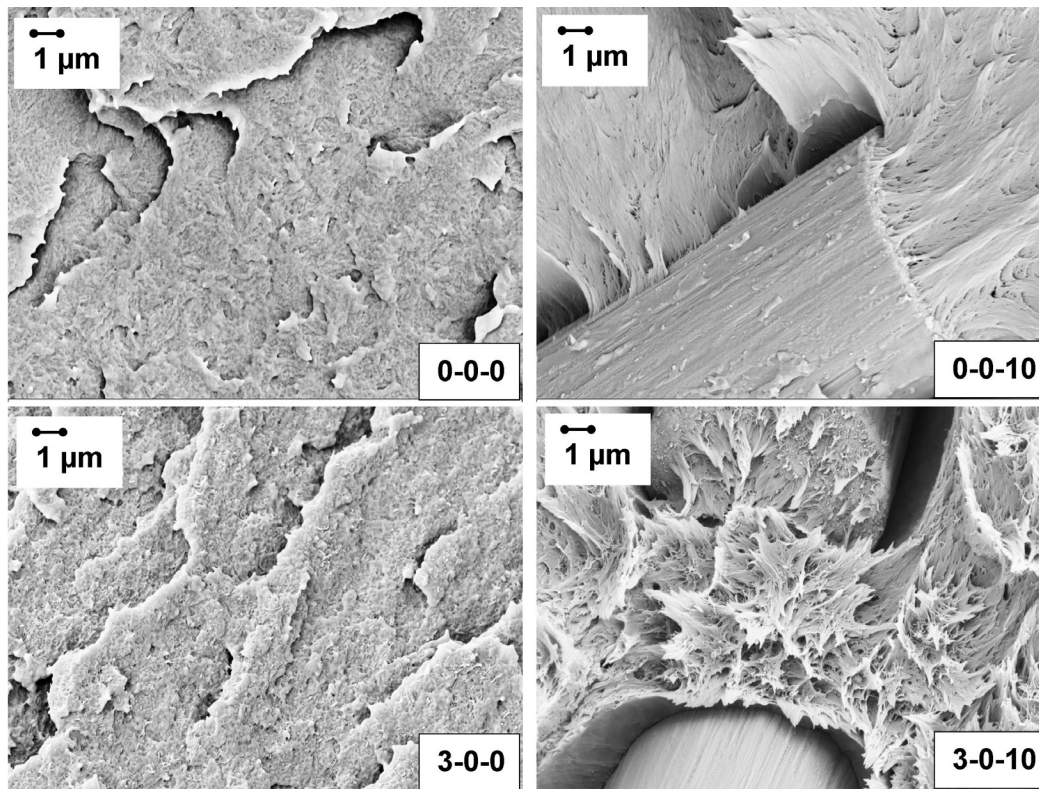


Abbildung 5-34: REM-Abbildungen der  $K_{IC}$ -Bruchflächen von 0-0-0m, 3-0-0 0-0-10 und 3-0-10 auf Submikroskala

### 5.2.3. Elektrische Eigenschaften

#### 5.2.3.1. Elektrische Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung

In Abbildung 5-35 ist der Einfluss der SCFs, des Graphits (RGC) und der MWNTs der monomodalen PPS-Komposite auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt dargestellt. Wie in Kapitel 5.1.2.3 beschrieben wurde, liegt die elektrische Perkolationsgrenze mit MWNTs unter 2 Gew.-%.

Die SCF/PPS-Kompositen zeigen bei 5 Gew.-% Füllstoffgehalt eine starke Streuung der Messwerte, was darauf hindeutet, dass dieser Gehalt nahe der Perkolati-



ongsgrenze liegt. Mit steigendem SCF-Gehalt steigt die spezifische Leitfähigkeit an und erhöht sich ab 15 Gew.-% (0,9 S/m) lediglich moderat. Selbst der Komposit mit 30 Gew.-% SCFs hat eine geringere elektrische Leitfähigkeit (7,5 S/m) als ein 10 Gew.-% MWNT/PPS-Nanokomposit (12,8 S/m).

Die Graphite zeigen im Komposit in Spritzgussrichtung erst bei 15 Gew.-% die elektrische Perkolations. 20 Gew.-% RGC in PPS führen nur zu einer elektrischen Leitfähigkeit von  $8 \cdot 10^{-3}$  S/m. Da Graphit ab 15 Gew.-% die Zugfestigkeit reduziert, ist dieser für ein monomodal gefülltes System zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit nicht besonders geeignet. Die Reduktion der Zugfestigkeit korreliert direkt mit der elektrischen Perkolations der RGC/PPS-Komposite. Dies deutet darauf hin, dass perkolierende Graphite die mechanischen Eigenschaften reduzieren, was mit der schwachen Bindung der einzelnen Graphitlagen zu begründen ist.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die MWNTs zur Integration der elektrischen Leitfähigkeit der effektivste der eingesetzten Füllstoffe sind. Sie führen zum höchsten elektrischen Leitfähigkeitsniveau und haben die geringste Perkolationsgrenze.

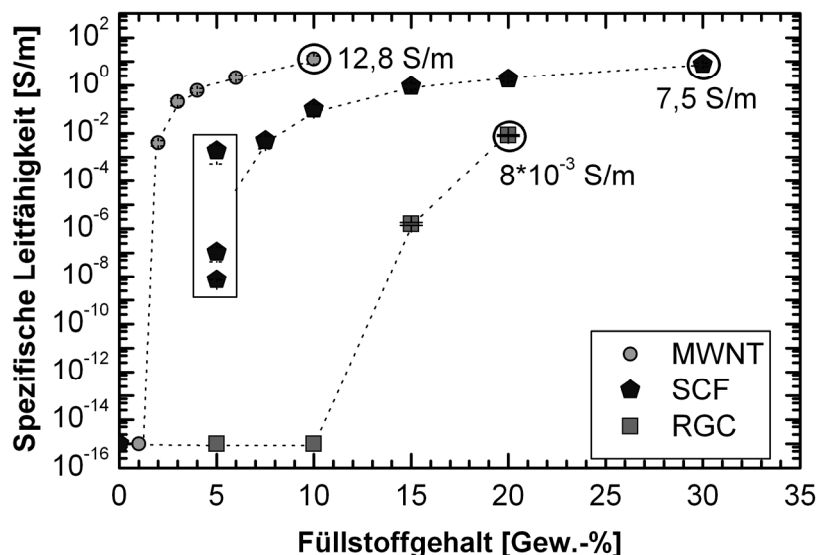


Abbildung 5-35: Spezifische elektrische Leitfähigkeit des monomodal mit SCFs, MWNTs und Graphit (RGC) gefüllten PPS

Mit der allgemeinen Perkolations-theorie (PK) wird die elektrische Leitfähigkeit der SCF/PPS-Komposite ebenso wie die der MWNT/PPS-Komposite sehr gut beschrieben. In Abbildung 5-36 sind die elektrischen Leitfähigkeiten beider Werkstoffserien in

Abhängigkeit von  $V-V_{th}$  und für beide Werkstoffserien die PK doppellogarithmisch dargestellt. Die jeweiligen Volumengehalte wurden über die Gewichtsanteile mit Hilfe der Materialdichten berechnet (PPS = 1,35 g/cm<sup>3</sup>, SCF = 1,8 g/cm<sup>3</sup> und MWNTs = 1,75 g/cm<sup>3</sup>). Die kritischen Exponenten liegen jeweils bei ~2,1, womit für beide Füllstoffsysteme eine gute Übereinstimmung zu einem dreidimensionalen Netzwerk besteht [42; 177]. Die kalkulierte Grenzleitfähigkeit bei theoretischen 100 Vol.-% Füllstoffgehalt liegt mit SCFs (252 S/m) um eine Größenordnung niedriger als mit MWNTs (3341 S/m). Die berechnete Perkolationsgrenze der SCF/PPS-Komposite ist bei 5,1 Vol.-% (6,39 Gew.-%) zu finden. Damit bedarf es etwa 80 Vol.-% weniger MWNTs als SCFs um die Perkolationsgrenze zu durchlaufen.

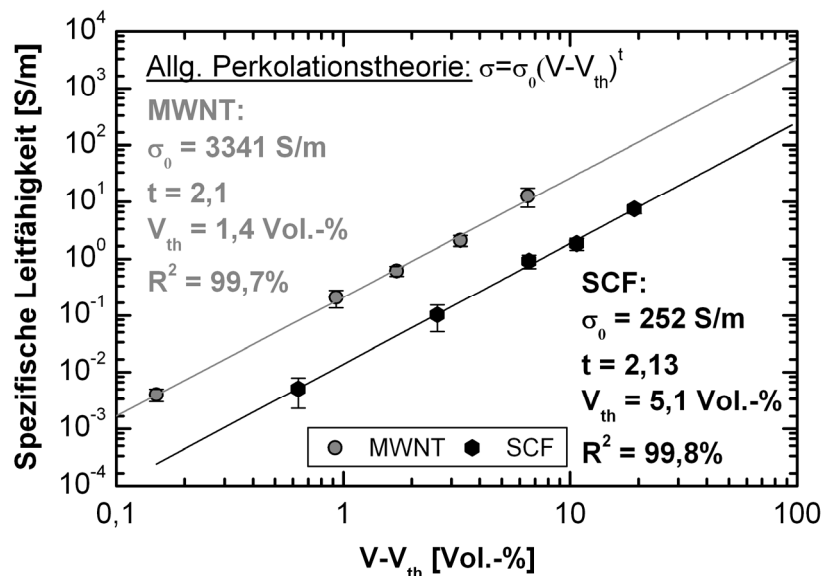


Abbildung 5-36: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von  $V-V_{th}$  sowie die PK der monomodalen MWNT/PPS- und SCF/PPS-Komposite

Abbildung 5-37 zeigt das Potenzial, insbesondere in Perkolationsnähe, der Kombination aus SCFs und MWNTs zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit. Dargestellt ist die spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtfüllstoffgehalt. Ab einem MWNT-Gehalt oberhalb der Perkolationsgrenze (ab ~2 Gew.-%) wird die elektrische Leitfähigkeit der SCF/PPS-Komposite signifikant gesteigert. Durch eine Füllstoffkombination resultiert ein steiler Anstieg der Leitfähigkeitskurven der bimodalen Kompositen. In Perkolationsnähe beider Füllstoffe ist ein synergetischer Effekt nachzuweisen. 0-0-7,5 hat eine elektrische Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung von  $5,1 \cdot 10^{-3}$  S/m. 2-0-0 hat eine elektrische Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-3}$  S/m. Durch eine

Kombination beider Füllstoffe werden 0,32 S/m erreicht, d.h. eine um zwei Dekaden höhere elektrische Leitfähigkeit als die Einzelfüllstoffsysteme zeigen. Die erzielte Leitfähigkeit liegt ebenfalls um zwei Dekaden höher als eine Addition der Leitfähigkeiten der Einzelfüllstoffe, was einer Parallelschaltung der Leitfähigkeitspfade entsprechen würde. Dieses Phänomen wird im Kapitel der Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit (Kapitel 5.2.3.4) nochmals aufgegriffen.

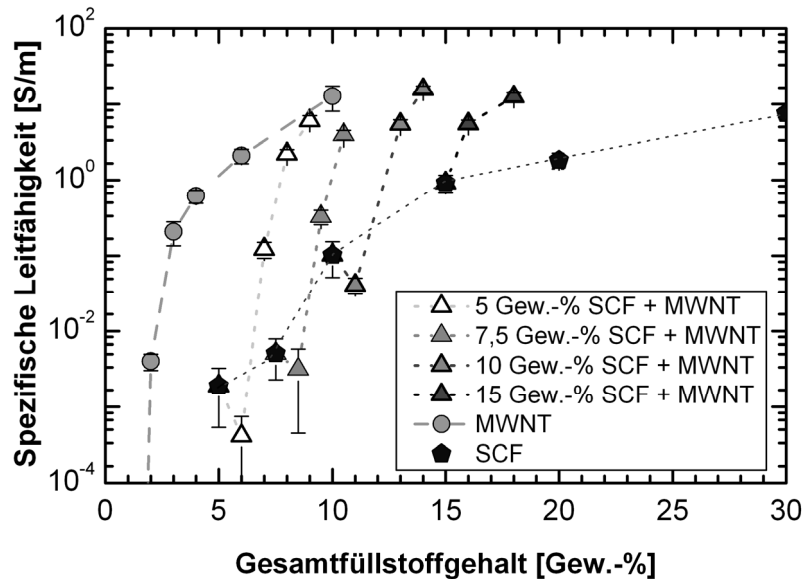


Abbildung 5-37: Spezifische elektrische Leitfähigkeit monomodal und bimodal mit SCFs und MWNTs gefülltem PPS

### 5.2.3.2. Tiefenabhängige Oberflächenleitfähigkeit

Abbildung 5-38 zeigt die Oberflächenwiderstände von 2-0-0, 3-0-0, 0-0-10 und 3-10-10 in Abhängigkeit von der Probentiefe in Spitzgussrichtung. Insbesondere in Perkolationsnähe bildet sich bei MWNT/PPS-Kompositen eine isolierende Randschicht aus (2-0-0). Erst ab einer Probentiefe von etwa 300  $\mu\text{m}$  erfolgt der Übergang zur Leitfähigkeit. Bei 3 Gew.-% MWNTs ist diese isolierende Randschicht deutlich kleiner. Bereits bei 100  $\mu\text{m}$  Tiefe wird der Komposit elektrisch leitfähig. Die Kompositen mit SCFs (0-0-10 und 3-10-10) zeigen keine isolierende Randschicht. Bei allen Kompositen ist der Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Tiefe konstant, sobald die Randschicht durchschritten ist.

Einen derartigen Randschichteffekt von Spritzgussproben bei MWNT-Nanokompositen konnte Villomow et al. [79] durch TEM-Untersuchungen auf eine stärkere

MWNT-Ausrichtung zurückführen, die stark von den Spritzgussparametern abhängig ist und besonders in Perkolationsnähe die Leitfähigkeit beeinflusst.

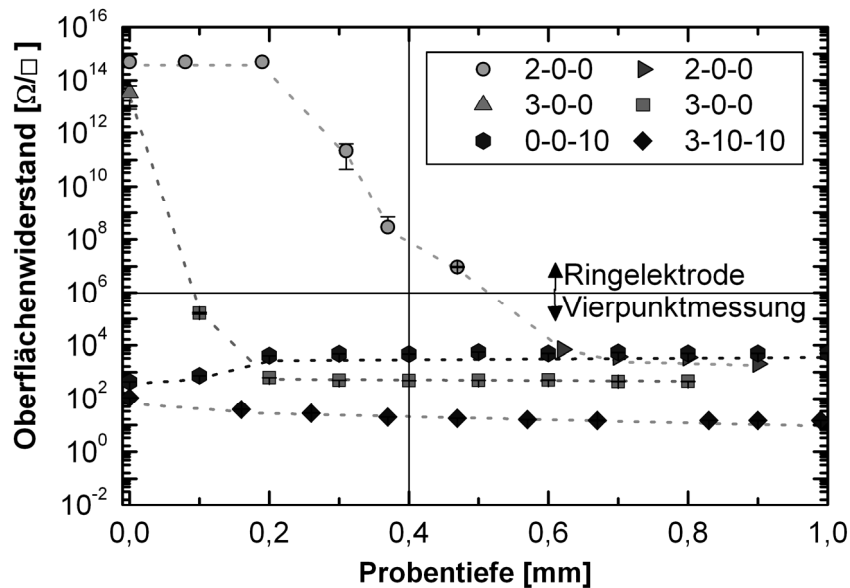


Abbildung 5-38: Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Probentiefe von 2-0-0, 3-0-0, 0-0-10 und 3-10-10

### 5.2.3.3. Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Um den Einfluss der Prüfrichtung der elektrischen Leitfähigkeit zu quantifizieren, wurden die zu kontaktierenden Oberflächen zur Eliminierung des Randschichteneinflusses 400  $\mu\text{m}$  beidseitig abgeschliffen und die elektrische Leitfähigkeit in x-, y- und z-Richtung gemessen. Abbildung 5-39 zeigt, dass ein leitfähiger MWNT/PPS-Komposit (3-0-0) eine Richtungsabhängigkeit aufweist. In Spritzgussrichtung hat 3-0-0 eine elektrische Leitfähigkeit von 0,67 S/m und in z-Richtung von 0,044 S/m. Deutlich stärker ist die Richtungsabhängigkeit bei SCF/PPS-Kompositen ausgeprägt. 0-0-10 zeigt senkrecht zur Spritzgussrichtung, obwohl dieser deutlich oberhalb der Perkolationsgrenze von 6,39 Gew.-% liegt, eine um etwa 3 Dekaden niedrigere Leitfähigkeit als in Spritzgussrichtung. Durch 3 Gew.-% MWNTs wird das Gesamtleitfähigkeitsniveau von 0-0-10 nicht nur angehoben sondern auch isotropisiert (3-0-10). Hier muss erwähnt werden, dass sich bei höheren SCF-Gehalten die Anisotropie auch ohne MWNTs reduziert, weil ausreichend Leitpfade bereitstehen.

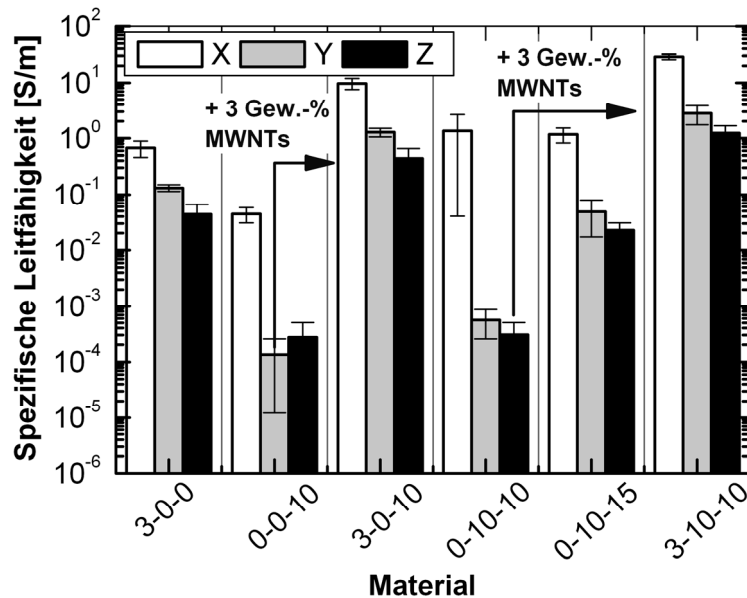


Abbildung 5-39: Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Eine Isotropisierung der richtungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit ist durch zusätzliche 10 Gew.-% Graphit nicht zu erreichen (0-10-10). Auch bei dieser Füllstoffkombination wird die elektrische Leitfähigkeit durch 3 Gew.-% MWNT-Zugabe isotropisiert (3-10-10). Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit ist auf die Ausrichtung, speziell der SCFs, in Spritzgussrichtung zurückzuführen. Ob die MWNTs eine Ausrichtung durch den Spritzgussprozess erfahren, konnte mikroskopisch nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der vorherrschenden, wenn auch geringen Anisotropie ist dies jedoch zu vermuten. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass insbesondere die Spritzgussgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Füllstofforientierung auch von MWNTs hat, was sich direkt auf die elektrische Leitfähigkeit, speziell in Perkolationsnähe, auswirkt.

In MWNT/PC-Nanokompositen wurden bei konstanten Füllstoffgehalten in Perkolationsnähe um 6 Dekaden unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten nachgewiesen [79]. Eine geringe Einspritzgeschwindigkeit führt zu niedrigeren Perkolationsgrenzen und in Perkolationsnähe zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten [79]. Die in dieser Arbeit untersuchten PPS-Kompositen wurden mit einer geringen konstanten Einspritzgeschwindigkeit von  $41,5 \text{ mm}^3/\text{s}$  hergestellt, um möglichst geringe Perkolationsgrenzen und somit gute elektrische Leitfähigkeiten zu erhalten. Hinsichtlich der Anwendung muss dieser Sachverhalt bauteilspezifisch untersucht werden. Daher ist auch zum Vergleich eigener Messwerte mit Literaturdaten wichtig, möglichst viele

Informationen der Wertschöpfungskette zu kennen, um fundierte Rückschlüsse zu ziehen.

#### 5.2.3.4. Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit

In Kapitel 2.6 sind die eingesetzten Modellansätze beschrieben. Neben der allgemeinen Perkolationstheorie, wie sie in den vorherigen Kapiteln angewendet wurde, werden die „general effective media theory“ (GEM) von McLachlan et al. [183] und das Weber und Kamal-Modell (W&K) [170] zur Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen. Taipalus et al. [132] haben das W&K auf binäre Füllstoffsysteme erweitert. Deren Ansatz wird auf die Ergebnisse dieser Arbeit zu übertragen versucht. Des Weiteren wird der GEM-Ansatz von McLachlan [183] auf binäre MWNT/SCF/PPS-Komposite erweitert.

Unter Beachtung der Gefügebauten von zweiphasigen Systemen und der elektrischen Leitfähigkeit der Einzelkomponenten haben McLachlan et al. [183] die GEM aufgestellt. Wird dabei die Gefügestruktur mit der leitenden Phase als Zwischenmedium angesetzt (Abbildung 2-6 b) und von einer Matrixleitfähigkeit von 0 S/m ausgegangen, ähnelt die GEM der PK. Bei einer PPS-Matrixleitfähigkeit von  $10^{-15}$  S/m und einer Füllstoffleitfähigkeit von  $10^3$  S/m für SCFs [53] oder laut Datenblatt von  $6,25 \cdot 10^4$  S/m [228] für eine HTA-Faser sowie  $10^4$  S/m für MWNTs [53], wobei bei MWNTs auch von  $10^5$  S/m [231] in der Literatur gesprochen wird, kann die Matrixleitfähigkeit als 0 S/m abgeschätzt werden. Abbildung 5-41 zeigt, dass die GEM (Gleichung 2-7) die Messwerte, analog der PK, mit gleicher Perkulationsgrenze, gleichem kritischen Exponenten und gleicher Grenzleitfähigkeit sehr gut beschreibt.

Auch mit Hilfe des W&K (Gleichung 2-2 bis 2-6) können mit plausibel abgeschätzten Parametern die Messwerte für SCF/ als auch für MWNT/PPS-Komposite gut beschrieben werden (Abbildung 5-40). Die eingesetzten Parameter sind Tabelle 5-4 zu entnehmen. Die Kurvenverläufe der GEM und der allgemeinen Perkolationstheorie (PK) sind identisch, die des W&K weichen von diesen Kurven leicht ab. Signifikante Unterschiede bestehen hauptsächlich in der theoretischen Grenzleitfähigkeit der MWNT-Komposite. Es wurden im W&K nicht die intrinsischen Füllstoffleitfähigkeiten eingesetzt, sondern die plausibler erscheinenden Grenzleitfähigkeiten aus der PK verwendet. Das W&K beinhaltet mehr strukturelle Informationen des Gefügebautens

als die GEM oder die statistischen Modelle. Diese sind allerdings stark an die Messwerte anzupassen, da beispielsweise der Kontaktdurchmesser ( $d_c$ ) nicht oder nur sehr schwer zu bestimmen ist, jedoch einen starken Einfluss auf die Modellkurve nimmt.

Tabelle 5-4: Parameter des W&amp;K-Modells

Parameter	SCF	MWNT
$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	7	0,013 [32]
$d_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,07 (abgeschätzt)	0,0002 (abgeschätzt)
$l$ [ $\mu\text{m}$ ]	250 (aus Messung)	1 [32]
$\sigma_{\text{Füllstoff}}$ [S/m]	252 (Grenzleitfähigkeit aus PK)	3342 (Grenzleitfähigkeit aus PK)
$V_t$ [Vol.-%]	60 (abgeschätzt)	40 (abgeschätzt)
$V_{th}$ [Vol.-%]	5,1 (aus PK)	1,4 (aus PK)
$m_{\text{max}}$ [1]	15 [170]	15 [170]
$\cos^2\theta$ [1]	0,7 (Mittelwert an 0-0-10 berechnet)	1/3 (regellose Orientierung) [232]

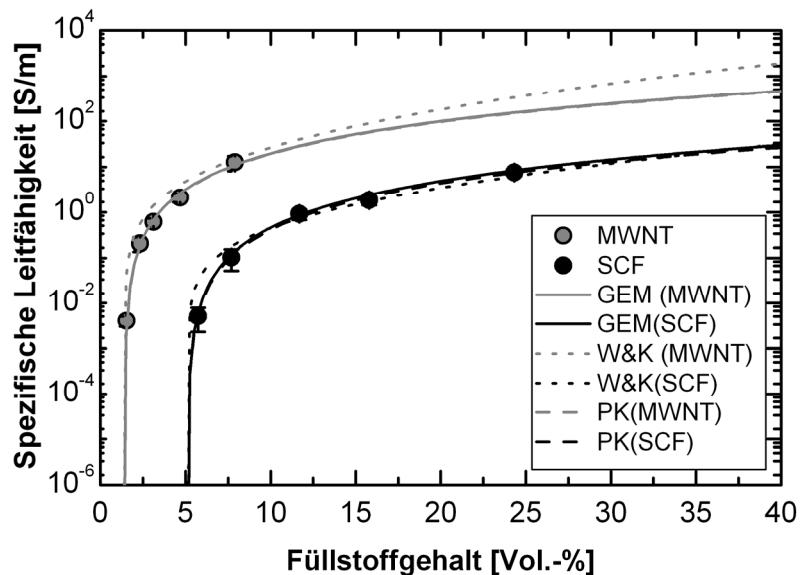


Abbildung 5-40: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Füllstoffe und GEM-, PK- und W&K-Modelle der monomodalen MWNT/PPS- und SCF/PPS-Komposite

Gehen wir bei der Modellbeschreibung der elektrischen Leitfähigkeit der MWNT/SCF/PPS-Komposite von einer Parallelschaltung der Leitfähigkeitspfade der

MWNTs und der SCFs aus, so erlaubt dies die Addition der beiden GEM-Modellkurven der monomodalen Systeme. Wird diese Parallelschaltung beispielsweise für einen konstanten SCF-Anteil von 7,5 Gew.-% und steigendem MWNT-Gehalt betrachtet, ergibt sich die Additions Gleichung:

$$\sigma = GEM(SCF = 7,5 \text{ Gew. - \%}) + GEM(MWNTs) \quad 5-14$$

Die Modellkurve ist in Abbildung 5-42 dargestellt. Die realen Messwerte weichen allerdings signifikant von dieser Modelllinie ab. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ist deutlich steiler als die Parallelschaltung (Addition der Leitfähigkeiten) ergibt. Dieser synergetische Effekt, der in Kapitel 5.2.3.1 dargelegt wurde, ist durch den Additionsansatz nicht zu beschreiben.

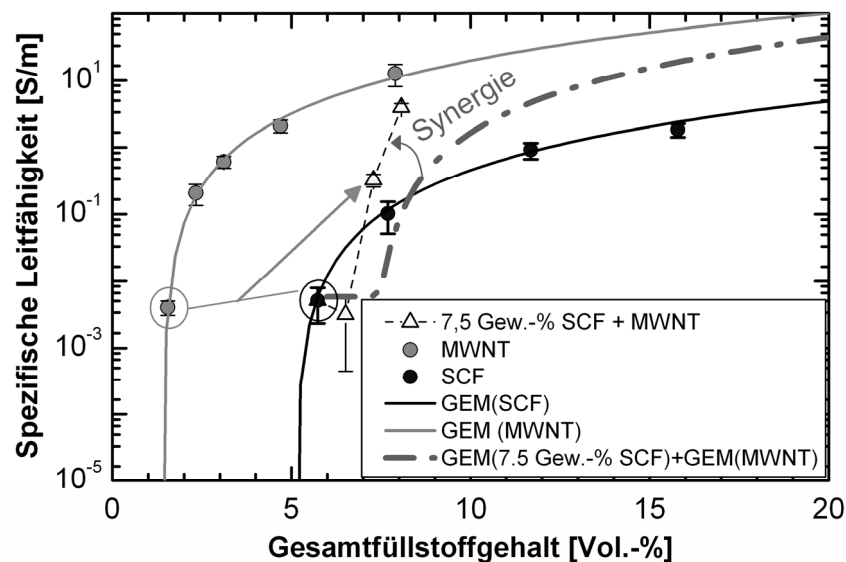


Abbildung 5-41: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Füllstoffe und reine Addition der GEM-Modelle der monomodalen Systeme (MWNT, SCF)

Zur modellhaften Beschreibung der erhaltenen Synergien wird auf den Ansatz von McLachlan et al. [183] zurückgegriffen. Sie beschreiben in einem allgemeinen Ansatz die logarithmische Mischungsregel (Gleichung 2-13 ( $\sigma^n = V * \sigma_h^n + (1-V)\sigma_l^n$ )). Durch den Exponenten  $n$ , der für die Grenzfälle  $n=1$  eine Reihenschaltung und  $n=-1$  eine Parallelschaltung darstellt, besteht bei Werten zwischen  $-1$  und  $1$  eine Mischschaltung [183]. Im Falle der MWNT/SCF/PPS-Komposite ist dies ein plausibler Ansatz. Damit besteht die Möglichkeit eines reinen SCF-Netzwerkes, eines reinen MWNT-Netzwerkes und einer Vernetzung der MWNTs und SCFs.



Wird die GEM der monomodalen Systeme (Gleichung 2-7) herangezogen, kann diese logarithmische Mischungsregel auf das bimodale MWNT/SCF/PPS-System erweitert werden. In dieser Arbeit wird für V ein konstanter SCF-Anteil angesetzt.  $\sigma_h$  ist die Grenzleitfähigkeit der SCF/PPS-Komposite.  $(1-V)$  ist der Volumenanteil der Matrix und  $\sigma_i$  die Matrixleitfähigkeit. Aufgrund der Größenunterschiede der SCFs und MWNTs wird PPS mit variablem MWNT-Gehalt als neue Matrix definiert.  $\sigma_i$  variiert damit mit dem MWNT-Gehalt. Der hier verfolgte neue Ansatz ist der, dass für  $\sigma_i$  die GEM der monomodalen MWNT/PPS-Nanokomposite eingesetzt wird. Um die Synergien zu beschreiben, müssen der kritische Exponent  $t$  der MWNT/PPS-Komposite und der Exponent  $n$  an die Messwerte angepasst werden. Der neue Modellansatz wird als „modifizierte Mischungsregel“ (MR) bezeichnet.

Die allgemeine Formel lautet:

$$\sigma = V_{F1} * (\sigma_{0,F1})^n + (1 - V_{F1}) * \left( \sigma_{0,F2} * \left( \frac{V_{F2} - V_{th,F2}}{1 - V_{th,F2}} \right)^{t_{F2}} \right)^n \quad 5-15$$

Wobei hier die Indizes F1 und F2 für Füllstoff 1 und Füllstoff 2 stehen.  $V_{F1}$  und  $V_{F2}$  sind die beiden Füllstoffgehalte,  $V_{th,F2}$  ist die Perkolationsgrenze des Füllstoffs F2 im monomodalen F2-Komposit,  $\sigma_{0,F1}$  und  $\sigma_{0,F2}$  sind die Grenzleitfähigkeiten der monomodalen F1- und F2-Kompositen,  $t_{F2}$  ist der kritische Exponent der Matrix-GEM im bimodal gefüllten Komposit und  $n$  ist der Exponent der Mischungsregel. Daraus ergibt sich für die Ergebnisse dieser Arbeit:

$$\sigma = V_{SCF} * (252)^n + (1 - V_{SCF}) * \left( 3341 * \left( \frac{V_{MWNT} - 0,014}{1 - 0,014} \right)^t \right)^n \quad 5-16$$

$V_{SCF}$  ist der Volumengehalt der SCFs,  $n$  ist der Exponent der Mischungsregel,  $V_{MWNT}$  ist der Volumengehalt der MWNTs und  $t$  ist der Exponent der GEM, an das bimodale System anzupassen ist.

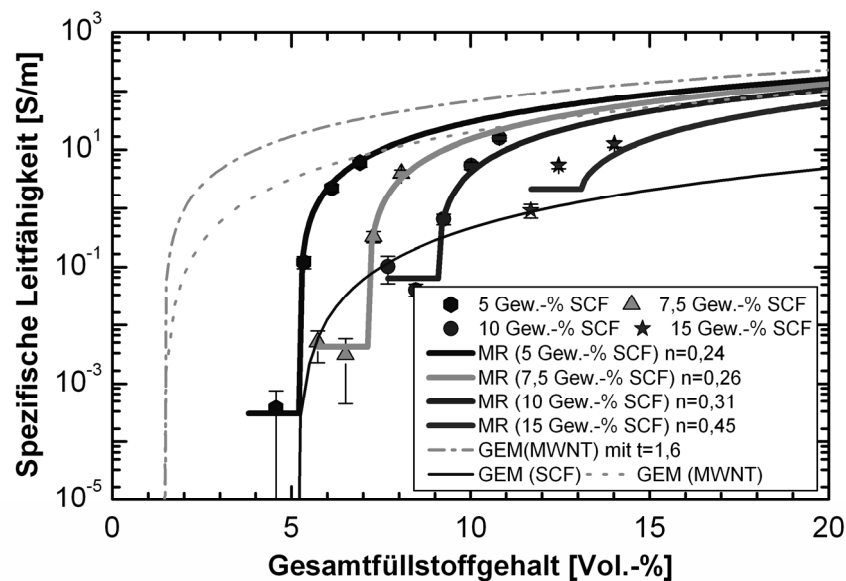


Abbildung 5-42: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Füllstoffe und modifiziertes GEM-Modell für binäre Füllstoffsysteme

Zur Beschreibung der bimodalen Systeme ändert sich der kritische Exponent der MWNT/PPS-Nanokomposite zu 1,6 im Vergleich zu 2,1 im monomodalen System. Damit ist bei geringen MWNT-Füllstoffgehalten (nahe Perkolationsgrenze) ein deutlich steilerer Kurvenanstieg zu beobachten (GEM(MWNT) mit  $t=1,6$  in Abbildung 5-42 im Vergleich zu GEM (MWNT) Kurve (GEM(MWNT/PPS))). Der Exponent  $n$  muss je nach Füllstoffgehalt der SCFs an die Messwerte angepasst werden. Dies ist nach der Modellvorstellung plausibel, da der Vernetzungszustand mit variablem SCF-Gehalt variiert.

Abbildung 5-42 zeigt die Mess- und Modellkurven der bimodalen MWNT/SCF/PPS-Kompositen. Mit diesem in dieser Arbeit neu aufgebauten Modellansatz werden die Messergebnisse sehr gut beschrieben. Speziell in Perkolationsnähe der SCFs greift das Modell hervorragend.  $n$  steigt mit steigendem SCF-Gehalt von 0,24 für 5 Gew.-% SCFs auf 0,45 für 15 Gew.-% SCFs an. Nach dem Gedankenexperiment ähnelt das System mehr und mehr einer Parallelschaltung, was aufgrund des steigenden SCF-Gehaltes, womit immer mehr SCF-Pfade zur Verfügung stehen, plausibel ist. In Perkolationsnähe, d.h. zwischen 5 und 10 Gew.-% SCF, sind durch MWNT-Zugabe die größten Synergien zu beobachten. Ähnliches haben Taipalus et al. [132] für LCF/PANI/PP festgestellt. In Perkolationsnähe besteht eine hervorragende Überein-

stimmung des neuen Modellansatzes der modifizierten Mischungsregel mit den experimentellen Ergebnissen.

Der Ansatz des erweiterten W&K von Taipalus et al. [132] war zur Beschreibung der MWNT/SCF/PPS-Komposite nicht zielführend. Der Unterschied zu deren Arbeiten liegt in der deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit der MWNTs im Vergleich zu dem verwendeten PANI-Komplex von Taipalus et al. [132]. Die niedrigere elektrische Leitfähigkeit des PANI-Komplexes im Vergleich mit der Leitfähigkeit der SCFs ist dem dort aufgebauten Modell zugrunde gelegt, weshalb deren Modell auf die Ergebnisse dieser Arbeit nicht anwendbar ist.

Die modellhafte Beschreibung der Synergie durch Vernetzung der SCFs mit der zweiten Leitfähigkeitsphase (Abbildung 5-43), im Falle dieser Arbeit die MWNTs, konnte hier bestätigt und modelliert werden. Die in Abbildung 5-44 über SE2- und CCI-REM-Abbildungen nachgewiesenen MWNTs in der Interphase der SCFs in PPS belegen diese Erklärung. Die MWNTs liegen fein verteilt und gekrümmt auf den SCFs. Aufgrund des signifikanten Größenunterschiedes vernetzen die MWNTs die langen SCF-Ladungsträger, weshalb speziell in Perkolationsnähe diese Synergien auftreten.

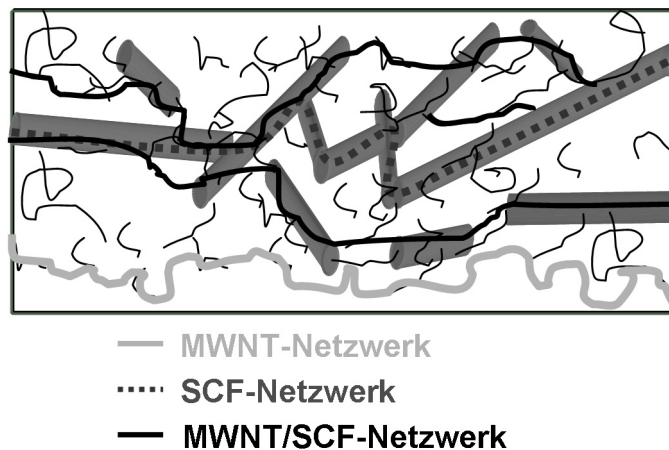


Abbildung 5-43: Schema der Netzwerkbildung durch Verlinkung der SCF mit MWNTs

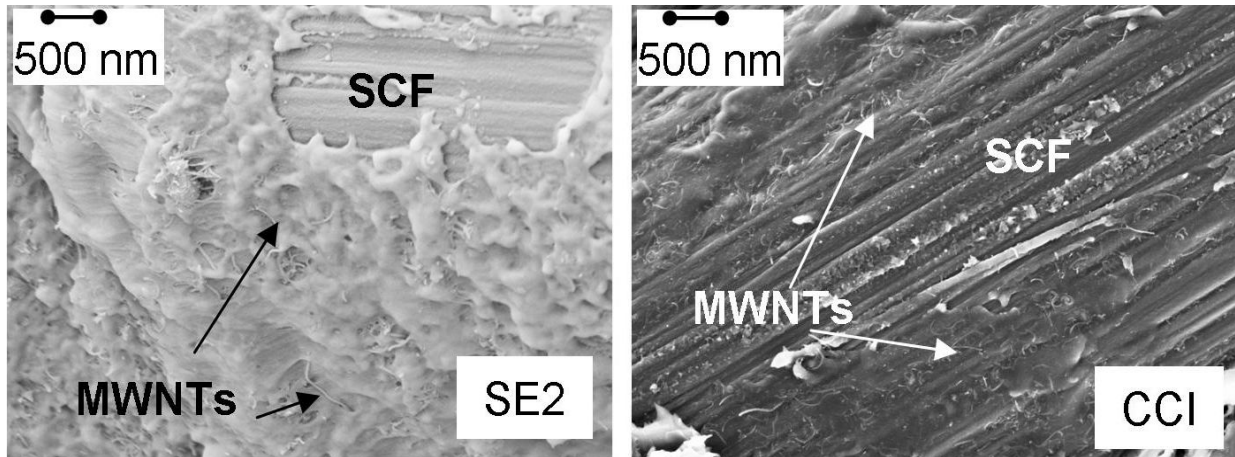


Abbildung 5-44: SE2- und CCI-REM-Abbildung von MWNTs in der Interphase einer SCF-Faser in PPS

Wenige Arbeitsgruppen haben sich der modellhaften Beschreibung derartiger elektrischer Synergieeffekte bislang angenommen. Thongruang et al. [131] haben den Vorteil einer Kombination von SCFs und Graphit aufgrund der Vernetzung der SCFs durch Graphit in HDPE dargelegt, ein theoretischer Ansatz wurde nicht verfolgt.

Sumfleth et al. [163] haben experimentell und modellhaft an MWNT/Ruß/EP-Kompositen eine Verlinkung von MWNTs durch sphärische Rußpartikel nachgewiesen, wodurch der MWNT-Gehalt zur Überschreitung der Perkulationsgrenze durch Ruß substituiert werden konnte, ohne die elektrische Leitfähigkeit der MWNT/EP-Kompositen zu verlieren.

Sun et al. [233] untersuchten ebenfalls die Kombination aus MWNTs und Ruß in EP und führten ein Modell zur Beschreibung der Perkulationsgrenze ein.

Barton et al. [151] griffen zur Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Kombination aus Graphit und SCFs in LCP auf die GEM von McLachlan et al. [183] zurück und erweiterten Gleichung 2-11 um einen weiteren additiven Füllstoffterm. Zusätzliche SCFs reduzieren im Graphit/LCP-Komposit die Perkulationsgrenze. Ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im kombinierten System bei hohen Füllstoffgehalten konnte nicht erzielt werden. Dies stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, welche zeigen, dass der besser leitfähige Füllstoff die Grenzleitfähigkeit bestimmt.

## 5.2.4. Thermische Eigenschaften

### 5.2.4.1. Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Analog der in Kapitel 5.1.2.6 dargestellten DMTA-Messungen der MWNT/Komposite (x-0-0) wurden auch ausgewählte SCF- (0-0-z), Graphit- (0-y-0), MWNT/SCF (x-0-z)- und MWNT/Graphit/SCF/PPS-Komposite (x-y-z) über DMTA geprüft. In gleicher Weise wie in den Zugversuchen wird ein Anstieg des Speichermoduls durch SCF-Zugabe nachgewiesen (Abbildung 5-45 (links)). Beim Übergang vom energie- in den entropieelastischen Bereich ist bei allen Füllstoffen und Füllstoffkombinationen ein Abfall des Speichermoduls am Glasübergangspunkt zu beobachten, wobei die SCF-gefüllten Komposite im entropieelastischen Bereich weiter eine höhere Steifigkeit als die MWNT/ oder Graphit/PPS-Komposite aufweisen. Der Dämpfungspik (tan  $\delta$ ) ist bei den SCF-gefüllten Kompositen deutlich niedriger als bei den MWNT/ oder MWNT/Graphit/PPS-Kompositen.

Aus dem Verlustmodulverlauf geht hervor, dass durch die SCF-Zugabe eine leichte Verschiebung des Glasübergangspunktes zu höheren Temperaturen eintritt (Abbildung 5-45 (rechts)), was mit 10 Gew.-% SCFs etwa 3°C bedeutet.

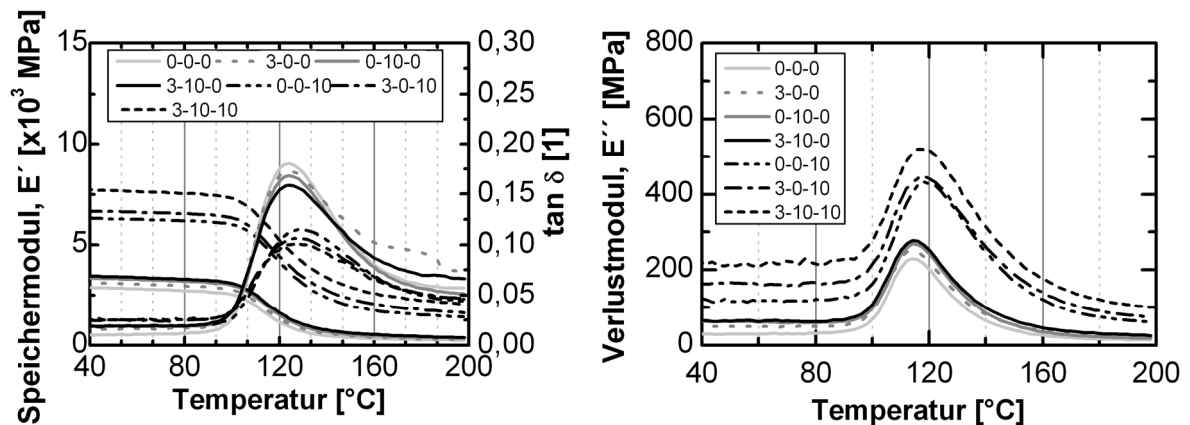


Abbildung 5-45:  $E'$  und  $\tan \delta$  (links) und  $E''$  von (rechts) von monomodal, bimodal und multimodal mit MWNTs, Graphit und SCFs gefülltem PPS in Abhängigkeit von der Temperatur

### 5.2.4.2. Differentialscanningkalorimetrie (DSC)

Auch zur Bestimmung des Einflusses der mikroskaligen Füllstoffe und der Kombination mit MWNTs wurden analog Kapitel 5.1.2.7 DSC-Untersuchungen durchgeführt.

Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47 zeigen die zweite Auf- und erste Abkühlkurve ausgewählter PPS-Komposite. Durch Zugabe von Graphit ist kein Einfluss auf die Schmelztemperatur, aber eine geringfügige Verschiebung ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) der Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen zu sehen, was auf eine moderate Nukleierungswirkung des RGC-Graphits hindeutet. Durch SCF-Zugabe kann kein eindeutiger Einfluss auf die Schmelz- oder Kristallisationstemperatur nachgewiesen werden. Um fundierte Rückschlüsse zu ziehen, wären statistisch abgesicherte Experimente auch unter Variation von Auf- und Abkühlraten notwendig. Aus Tabelle 5-5 wird ersichtlich, dass die Füllstoffe keinen ausgeprägten Einfluss auf die teilkristalline Struktur (Kristallinität liegt im Mittel bei 42%), die Kristallisations- sowie die Schmelztemperatur haben.

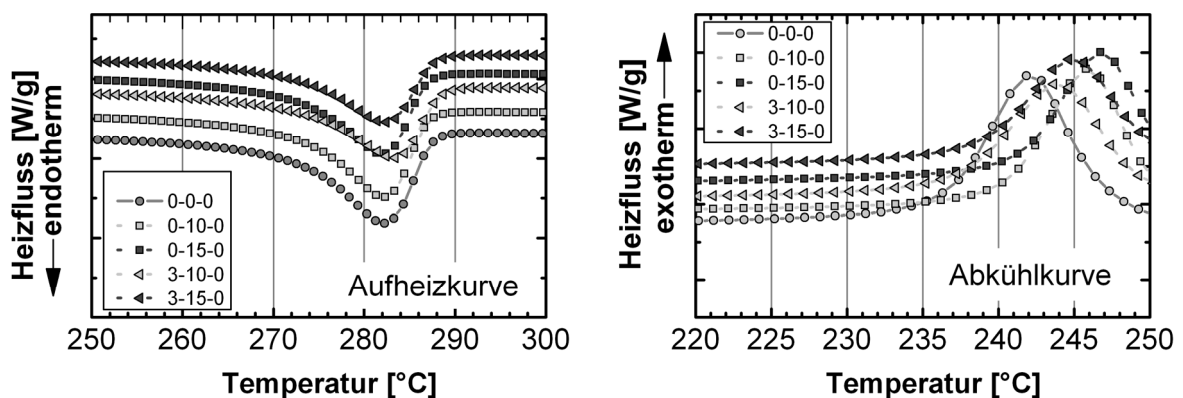


Abbildung 5-46: DSC-Aufheiz- und -Abkühlkurven von monomodal und bimodal mit MWNT und Graphit gefülltem PPS

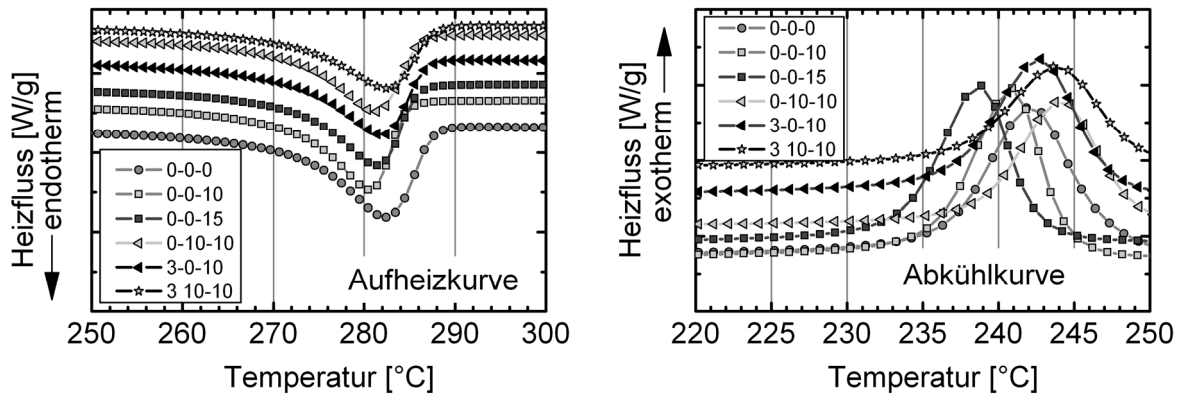


Abbildung 5-47: DSC-Aufheiz- und -Abkühlkurven von monomodal, bimodal und multimodal mit MWNT, Graphit und SCF gefülltem PPS

Tabelle 5-5: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der monomodal, bimodal und multimodal mit MWNT, Graphit und SCF gefüllten PPS-Komposite.

Name	$\Delta H/m$ [J/g]	K [%]	$T_K$ [°C]	$T_s$ [°C]	$\Delta T$ [°C]
0-0-0	48,13	42,97	242	282	40,4
0-10-0	47,81	42,68	246	282	36,6
0-15-0	47,77	42,65	246	282	36,2
3-10-0	47,72	42,60	244	283	39,7
3-15-0	46,7	41,70	245	281	36,2
0-0-10	46,275	42,65	241	280	39,6
0-0-15	46,61	42,92	239	281	42,7
3-0-10	46,27	43,89	244	281	37,3
3-0-15	45,99	43,76	245	281	36,9
0-10-10	45,81	42,99	243	282	39,3
0-10-15	45,83	43,47	242	282	39,9
3-10-10	43,81	41,88	244	282	38,0
3-10-15	43,71	42,235	244	282	37,7

### 5.2.4.3. Platte-Platte-Viskosimetrie

Zur Klärung des Einflusses der mikroskaligen Füllstoffe auf die Viskosität der PPS-Komposite wurden analog Kapitel 5.1.2.7 ausgewählte Werkstoffe rheologisch bei 310°C, einer Dehnung von 5 % zwischen 0,1 und 300 rad/s geprüft. Bei den lediglich SCF-gefüllten Kompositen tritt die rheologische Perkolation zwischen 10 und 15 Gew.-% SCFs ein. 15 Gew.-% SCFs (0-0-15) zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die MWNT-Komposite mit 2 Gew.-%. Der Komposit 0-0-15 hat aber im gesamten Frequenzbereich eine niedrigere Viskosität als 3-0-0 (3 Gew.-% MWNTs). Durch Zugabe von MWNTs zu Graphit oder SCFs wird die Viskosität durch die MWNT bestimmt. Die Viskositäten aller untersuchten bimodal oder multimodal mit 3 Gew.-% MWNT/PPS-Kompositen liegen im gesamten Frequenzbereich zwischen den Viskositätskurven von 3 und 6 Gew.-% MWNTs.

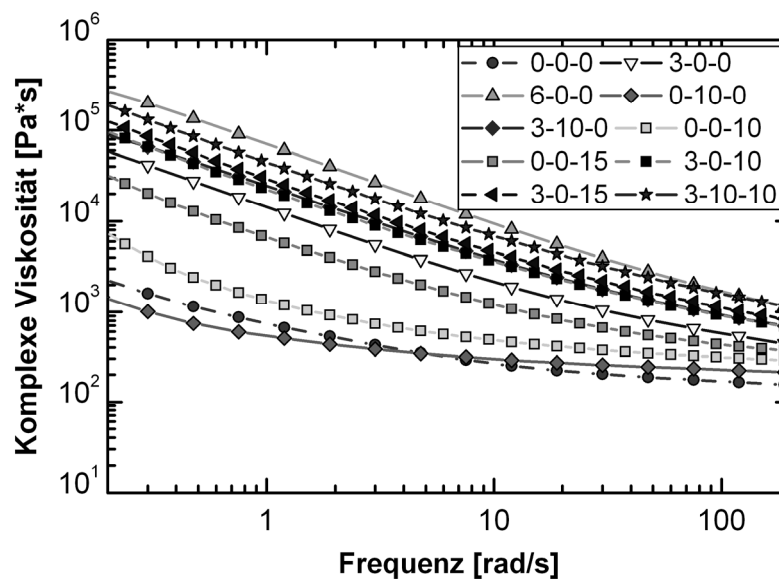


Abbildung 5-48: Kumplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Belastungsfrequenz bei 310°C und 5 % Dehnung von monomodal, bimodal und multimodal mit MWNTs, Graphit und SCFs gefülltem PPS



## 5.2.5. Tribologische Eigenschaften

### 5.2.5.1. Gleitverschleißeigenschaften

Alle zur Quantifizierung der tribologischen Leistungsfähigkeit herangezogenen Prüfungen wurden mit einem Stift-auf-Scheibe-Prüfaufbau gegen 100Cr6-Stahl mit einer mittleren Rauheit ( $R_a$ ) von 0,2-0,3  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Prüfungen zur Validierung mindestens zweimal durchgeführt. Mit diesen Untersuchungen soll eine Abschätzung der tribologischen Leistungsfähigkeit erfolgen, wobei die Stift-auf-Scheibe-Prüfung, welche lediglich eine Prüfstelle pro Messung bereitstellt, reproduzierbare Ergebnisse sehr zuverlässig liefert.

Zur Bestimmung von Grenzbelastungen wurden ausgewählte Komposite dynamisch für jeweils 5 Stunden mit 1 MPa, 2 MPa, 4 MPa und 6 MPa bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s senkrecht zur Spritzgussrichtung geprüft. In Abbildung 5-49 ist die in-situ-Höhenabnahme und die in-situ-Gegenkörpertemperatur von 3-0-0, 3-15-0 und 3-10-15 abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die annähernd gleiche Temperatursteigerung mit steigendem Anpressdruck sowie das Erreichen des stationären Bereiches der drei Komposite für jeden Belastungsfall innerhalb der 5 Stunden.

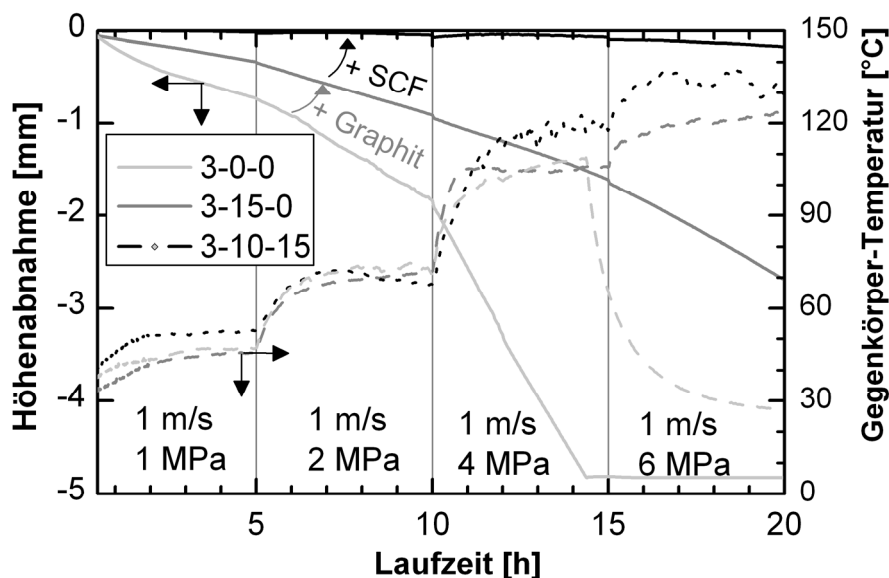


Abbildung 5-49: Höhenabnahme und Temperaturentwicklung des Gegenkörpers von 1 MPa bis 6 MPa bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/s von 3-0-0, 3-15-0 und 3-10-15

Der 3 Gew.-% MWNT/PPS-Nanokomposit (3-0-0) beginnt bei 4 MPa bereits fatal zu versagen und zeigt unter allen Belastungskollektiven den höchsten Verschleiß. Der zusätzlich 15 Gew.-% Graphit gefüllte Komposit (3-15-0) hält die Belastung von 6 MPa und 1 m/s mit allerdings hohem Verschleiß noch aus und zeigt jeweils eine bessere Verschleißbeständigkeit als 3-0-0. Die Verschleißbeständigkeit wird durch zusätzliche 15 Gew.-% SCF signifikant verbessert.

Vergleicht man die ermittelten spezifischen Verschleißraten verschiedener mit SCF-gefüllter PPS-Komposite bei 6 MPa, 1 m/s senkrecht zur Spritzgussrichtung nach 20 Stunden, so lässt sich festhalten, dass alle Werkstoffe eine unter diesem recht hohen Belastungskollektiv niedrige, spezifische Verschleißrate zwischen  $4$  und  $8 \cdot 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm aufzeigen (Abbildung 5-50).

Die untersuchten Komposite zeigen im Vergleich zum Stand der Technik sehr gute Verschleißbeständigkeiten [234]. Friedrich et al. [235] haben dargelegt, dass neu-entwickelte PPS-Komposite mit Graphit und Kohlenstofffasern eine Verschleißrate von  $1,2$  bis  $1,53 \cdot 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm bei einer Belastung von 2 MPa und 1 m/s im Gleitverschleiß zeigen, womit der hier entwickelte Komposit 3-10-10 eindeutig konkurrieren kann.

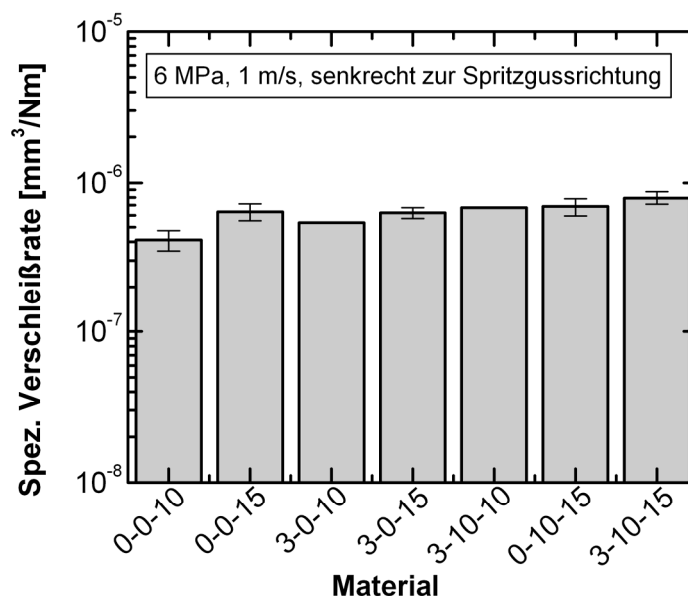


Abbildung 5-50: Spezifische Verschleißrate verschiedener Komposite gegen 100Cr6-Stahl bei 6 MPa, 1 m/s, senkrecht zur Spritzgussrichtung nach 20 h

Ein SCF-Gehalt von 10 Gew. -% stellt das Optimum für diesen Belastungsfall dar, weil durch zusätzliche SCFs die Verschleißbeständigkeit nicht weiter verbessert wird. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Arbeiten von Jiang et al. [13], die ebenfalls eine Sättigung der Optimierung des Verschleißverhaltens von PPS mit SCFs bei 10 Vol.-% (~12,5 Gew.-%) nachgewiesen haben. Mit zusätzlichen 3 Gew.-% MWNTs wird das tribologische Verhalten nicht beeinflusst. Dass die zusätzliche Graphitmodifikation weder die spezifische Verschleißrate noch den Reibungskoeffizienten, unter diesem Belastungskollektiv und der Prüfrichtung, positiv beeinflusst, war nicht zu erwarten. Vermutlich wirken die senkrecht zur Verschleißspur orientierten SCFs abrasiv auf den sich ausbildenden Transferfilm, so dass Graphit sein Potenzial als Schmiermittel nicht bereitstellen kann.

Der Einfluss der Einzelfüllstoffe wurde parallel zur Spritzgussrichtung unter moderaten Bedingungen mit 1 MPa und 1 m/s geprüft. Abbildung 5-51 zeigt die spezifische Verschleißrate, die Gegenkörpertemperatur und den Reibungskoeffizienten. Die Komposite ohne Graphit und ohne SCFs zeigen die höchsten spezifischen Verschleißraten mit Werten von etwa  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

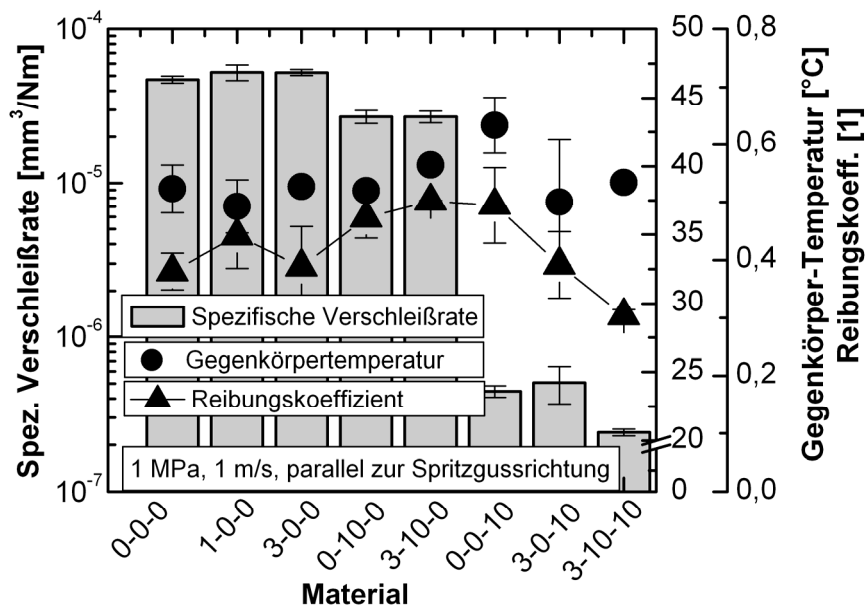


Abbildung 5-51: Spezifische Verschleißrate, Gegenkörpertemperatur und Reibungskoeffizient verschiedener Komposite gegen 100Cr6-Stahl bei 1 MPa, 1 m/s, parallel zur Spritzgussrichtung nach 20 h

Durch MWNT-Zugabe konnte kein signifikanter Einfluss auf die tribologischen Kenngrößen festgestellt werden. Die Gegenkörpertemperatur bewegt sich im Bereich von etwa 40°C und der Reibungskoeffizient liegt bei etwa 0,4. Die erzielten Werte sind vergleichbar mit denen von Jiang et al. [13].

Wenige Arbeiten existieren in der Literatur zum Verschleißverhalten von CNT/Polymer-Nanokompositen. Darunter sind einige Veröffentlichungen zu finden, die einen positiven Einfluss auf das Verschleißverhalten nachgewiesen haben. Dong et al. [236] haben in EP oder Li und Zhang in PEEK eine Verbesserung der Verschleißbeständigkeit durch CNT-Zugabe gefunden. Derartige Verstärkungswirkungen wurden in dieser Arbeit durch die eingesetzten MWNTs nicht nachgewiesen.

Durch 10 Gew.-% Graphit wird die spezifische Verschleißrate um die Hälfte auf etwa  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  reduziert. Auch hier nehmen die zusätzlichen 3 Gew.-% MWNTs keinen signifikanten Einfluss. Eine erwartete Verbesserung des Reibungskoeffizienten konnte hier nicht erzielt werden.

10 Gew.-% SCFs führen zu einer um 2 Dekaden niedrigeren Verschleißrate von  $4,46 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Dies zeigt, dass auch unter geringen Belastungsbedingungen eine optimierte Verschleißbeständigkeit nur durch den Einsatz von SCFs erzielt wird. Auch mit SCFs haben die 3 Gew.-% MWNTs auf die Verschleißbeständigkeit keinen Einfluss. Der Hybridkomposit 3-10-10 hat die höchste Verschleißbeständigkeit von  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  mit dem geringsten Reibungskoeffizienten von 0,3.

Die erzielten Werte sind sehr stark vom Belastungskollektiv abhängig, was Friedrich et al. [237] in einem Übersichtsartikel beschrieben. In dieser Arbeit konnten lediglich Teilaspekte an ausgewählten Kompositen studiert werden. Die Notwendigkeit des Einsatzes der mikroskaligen SCFs und Graphite wurde herausgearbeitet. Die untersuchten MWNT-Gehalte verbessern die tribologische Leistungsfähigkeit nicht, jedoch geht damit auch keine Verschlechterung einher.

Durch Graphit wird im Hybridkomposit der Reibungskoeffizient reduziert und die Verschleißbeständigkeit verbessert. 0-10-10 wurde in diese Versuchsreihe nicht mit aufgenommen. Basierend auf den Ergebnissen ohne SCFs und den Ergebnissen aus Abbildung 5-50 wird auch hier von keinem Einfluss der MWNTs ausgegangen, so dass für 0-10-10 vergleichbare Ergebnisse wie bei 3-10-10 zu erwarten sind.

Die verbesserten Verschleißeigenschaften durch 10 Gew.-% Graphit werden strukturell durch REM-Verschleißflächenanalysen belegt (s. Abbildung 5-52). Bei 0-0-10 sind deutlich mehr Abrasionsriefen zu erkennen. Herausgebrochene SCFs und die Gegenkörperrauheit verursachen diesen abrasiven Angriff. Der Hybridkomposit (3-10-10) zeigt eine deutlich glattere Verschleißfläche. Der Abrieb füllt die entstandenen Verschleißriefen auf und schützt die Matrix sowie die Fasern vor weiterem Verschleiß, was auf eine bessere Transferfilmbildung hindeutet. Es sind typische Verschleißmechanismen wie Faserbruch, Faserausbruch und Faserdünnung zu erkennen.

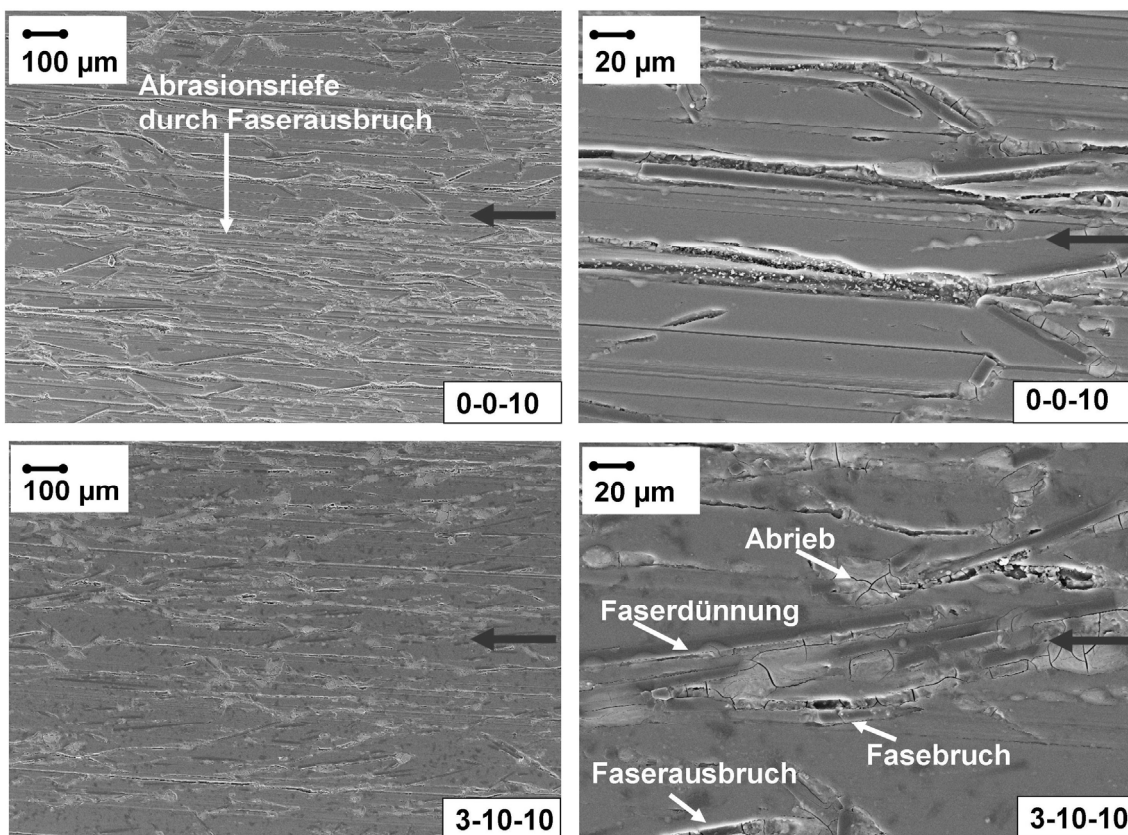


Abbildung 5-52: REM-Aufnahmen der Verschleißflächen von 0-0-10 und 3-10-10 nach 1 MPa, 1 m/s und 20 h

Abbildung 5-53 zeigt REM-Aufnahmen des Transferfilms auf dem 100Cr6-Gegenkörper. Die ungefüllte PPS-Matrix bildet keinen stabilen Transferfilm aus. Beim Komposit mit Graphit ohne SCFs bildet sich ein relativ dicker Transferfilm, der nicht stabil auf dem Gegenkörper anhaftet, sondern sich aufbaut und wieder ablöst. Damit kann erklärt werden, weshalb sich der Reibungskoeffizient im Vergleich zur ungefüllten Matrix nicht verbessert. In den beiden SCF-gefüllten Kompositen 0-0-10 und 3-10-10

bildet sich ein dünner Transferfilm aus. Dieser glättet die Gegenköperrauheit und bestimmt das Verschleißverhalten nach der Einlaufphase. Ein Unterschied in der Transferfilmbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

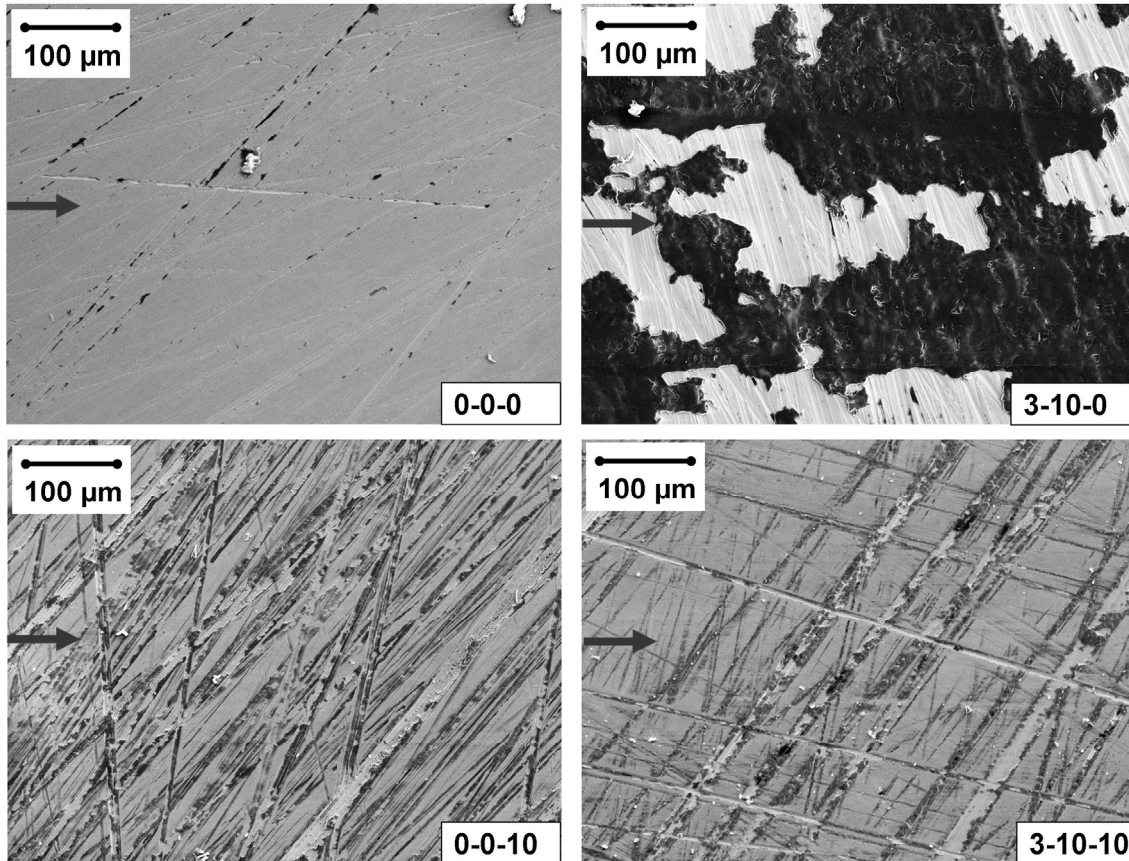


Abbildung 5-53: REM-Aufnahmen der 100Cr-6-Gegenkörper von 0-0-0, 3-10-0 und 0-0-10 und 3-10-10 nach 1 MPa, 1 m/s und 20 h

Der in dieser Arbeit hinsichtlich der Verschleißbeständigkeit beste Komposit 3-10-10 bietet mit seiner hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit von 15,2 S/m eine hervorragende Basis, einen elektrisch leitfähigen Tribokompound zu entwickeln. Dessen tribologisches Leistungsprofil wurde bei einem Belastungskollektiv von 3 MPa und 2 m/s in Abhängigkeit von der Prüfrichtung untersucht (s. Abbildung 5-54). Die geringste Verschleißrate von  $3,24 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  wurde parallel zur Spritzgussrichtung nachgewiesen. Antiparallel sowie parallel liegt der jeweilige Reibungskoeffizient bei etwa 0,3. Die Gegenköperrtemperatur liegt um den Glasübergangspunkt von etwa  $105^\circ\text{C}$ . Senkrecht zur Spritzgussrichtung haben sich die höchste Verschleißrate mit  $1,19 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , ein deutlich höherer Reibungskoeffizient von 0,5 sowie eine höhere Gegenköperrtemperatur von etwa  $130^\circ\text{C}$  ergeben.

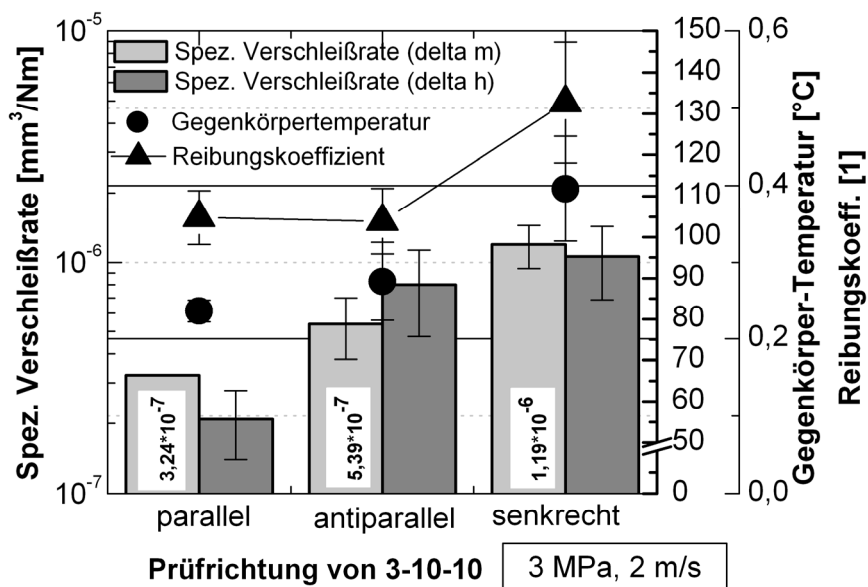


Abbildung 5-54: Spez. Verschleißrate, Gegenkörpertemperatur und Reibungskoeffizient von 3-10-10 gegen 100Cr6-Stahl bei 3 MPa, 2 m/s, parallel, antiparallel und senkrecht zur Spritzgussrichtung nach 20 h

Um einen für tribologische Einsätze optimierten PPS-Komposit zu entwickeln sind weitere Zuschlagstoffe wie submikroskaliges TiO<sub>2</sub> oder PTFE sinnvoll, um die Verschleißigenschaften weiter zu optimieren [13]. Wie sich verschiedenste Füllstoffe auf das tribologische Leistungsprofil von Polymerkompositen auswirken haben Friedrich et al. [235] dargestellt. Chang et al. [238] geben beispielweise eine kritische Diskussion des Einflusses von Nanopartikeln auf die Verschleißigenschaften von Kurzfaserverstärkten Kompositen. Darin wird umfassend dargestellt, welche Leistungsfähigkeiten sich durch gezielte Füllstoffzusammensetzungen abhängig vom Belastungskollektiv ergeben. Dies führt nicht immer zu eindeutigen Erkenntnissen, weil die Verschleißrate eine systemspezifische Eigenschaft darstellt. Je nach Belastungskollektiv können sich Füllstoffe positiv oder negativ auswirken. Gyurova et al. [112; 239] zeigen grundlagenorientiert an Hybridfüllstoffsystemen in PPS, dass SCFs das tribologische Verhalten dominieren und Zuschlagstoffe wie TiO<sub>2</sub>, Graphit oder PTFE das Leistungsprofil in Abhängigkeit vom Belastungskollektiv weiter optimieren können. Zhang [117] hat mit zusätzlichen 1 Vol.-% SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel das Leistungsprofil eines kommerziell zu jeweils 10-Gew.-% gefüllten PTFE/Graphit/SCF/PEEK-Hybridkompositen für ein hohes Belastungskollektiv das Verschleißverhalten (Reibungskoeffizient)

effizient und Verschleißrate) signifikant optimieren können, wogegen bei einem geringen Belastungskollektiven die Nanopartikel negativen Einfluss nahmen.

#### **5.2.6. Zusammenfassung der mono-, bimodalen und Hybrid-PPS-Komposite**

Durch den gewählten Herstellungsprozess konnten homogene mit MWNTs, Graphit und SCFs gefüllte PPS-Komposite mit systematischen Füllstoffanteilen hergestellt werden.

Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Risszähigkeit) werden durch SCF-Zugabe deutlich gesteigert. Derartige Steigerungen waren durch MWNTs und Graphit nicht zu erzielen. Durch MWNT-Zugabe bis 10 Gew.-% bleibt die Festigkeit erhalten, die Bruchzähigkeit wird aber reduziert. Ab 15 Gew.-% Graphit wird parallel zur Zähigkeitsreduktion auch die Zugfestigkeit abgesenkt.

Die SCFs zeigen in Spritzgussrichtung eine höhere Perkolationsgrenze (5,1 Vol.-%) als die MWNTs (1,4 Vol.-%) und haben insgesamt ein niedrigeres Leitfähigkeitsniveau. Mit Graphit liegt die Perkolationsgrenze bei etwa 13 Vol.-% und damit deutlich oberhalb der MWNT/ und SCF/PPS-Komposite.

MWNTs und SCFs zeigen in Kombination, insbesondere in Perkolationsnähe, Synergien, die auf die Netzwerkbildung der MWNTs mit den SCFs zurückzuführen sind.

Die elektrischen Leitfähigkeiten in Spritzgussrichtung von MWNT/PPS- und SCF/PPS-Kompositen wurden mit der PK, der GEM und dem W&K erfolgreich modelliert. Für bimodale MWNT/PPS-Komposite wurde eine neue modifizierte Mischungsregel (MR), aufbauend auf der GEM von McLachlan et al. [183], in dieser Arbeit aufgestellt und erfolgreich angewendet.

Die nachgewiesene Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit der SCF/PPS-Komposite, speziell in Perkolationsnähe, kann durch 3 Gew.-% MWNTs isotropisiert werden. Der Hybridkomposit 3-10-15 hat mit 20 S/m das höchste Leitfähigkeitsniveau der hergestellten Komposite.

Aus den tribologischen Untersuchungen geht hervor, dass die untersuchten MWNT-Gehalte von bis zu 3 Gew.-% keinen nachweisbaren Einfluss auf das Verschleißverhalten haben. Die SCFs dominieren wie die mechanischen Eigenschaften das tribologische Leistungsprofil. Eine aufgrund der Faserorientierung eindeutige Richtungs-



abhängigkeit des tribologischen Verhaltens wurde nachgewiesen. Durch Graphit wird das tribologische Leistungsprofil der SCF-Komposite je nach Belastungskollektiv und Prüfrichtung verbessert. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass mehr als 10 Gew.-% SCFs keine weitere Verbesserung der Verschleißbeständigkeit ergeben, so dass dieser Gehalt als Optimum eingeschätzt wird. Zur weiteren Verbesserung und insbesondere hinsichtlich einer zusätzlichen Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit bieten sich Füllstoffkombinationen mit MWNTs und Graphit an.

Abbildung 5-55 zeigt logarithmisch aufgetragen die Relativwerte bezogen auf 0-0-10 des E-Moduls, der Zugfestigkeit, des Verschleißwiderstandes ( $1/w_s$  spez. Verschleißrate) bei einer Prüfung parallel zur Spritzgussrichtung bei 1 MPa und 1 m/s, der spezifischen Leitfähigkeit in Spritzgussrichtung und der Bruchzähigkeit mit Anrissen senkrecht zur Spritzgussrichtung. Dieses Diagramm zeigt anschaulich wie sich das Leistungsprofil eines 10 Gew.-% SCF/PPS-Komposites durch eine Kombination mit MWNTs und Graphit optimieren lässt. Der Hybridkomposit (3-10-10) bietet das beste multifunktionale Gesamteigenschaftsprofil.

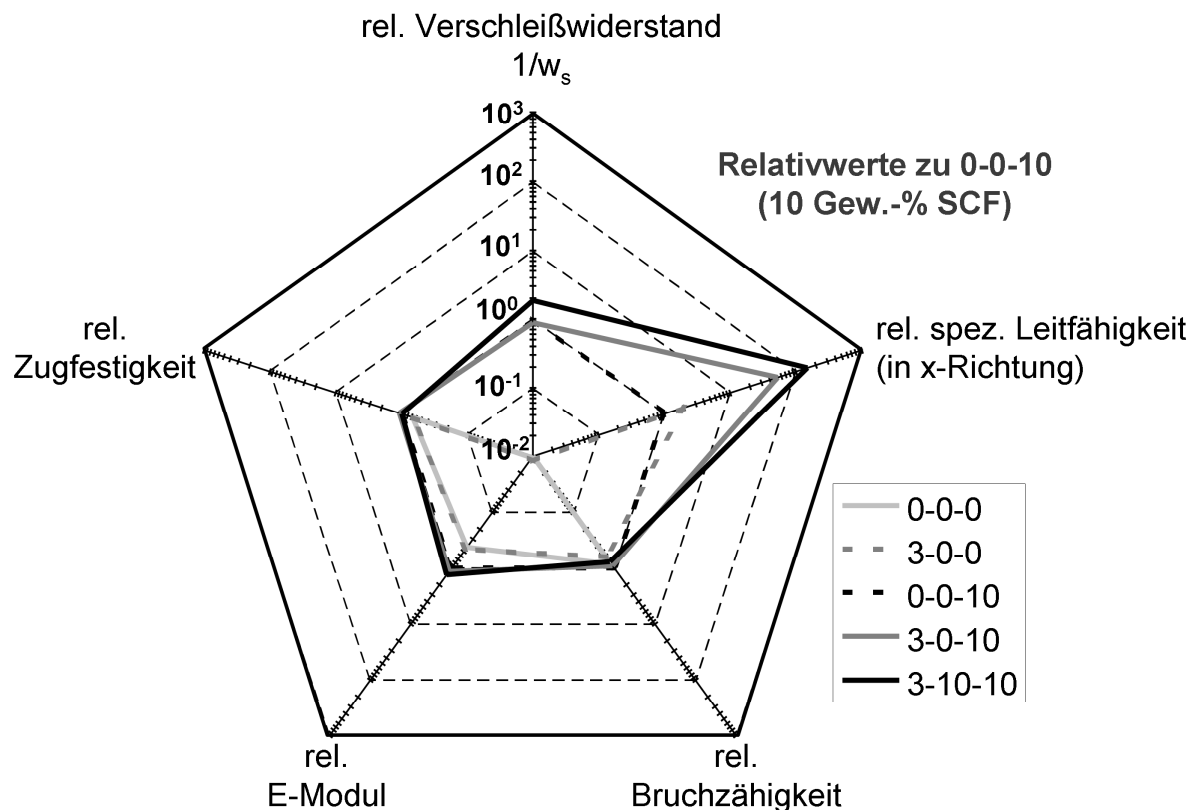


Abbildung 5-55: Relativwerte bezüglich 0-0-10 (10 Gew.-% SCF)

## 6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die anwendungsnahe, werkstoffwissenschaftliche Grundlagenforschung der erzielbaren multifunktionalen, vorwiegend elektrischen und mechanischen Eigenschaften durch den Einsatz von kommerziellen MWNTs als Funktionsfüllstoff in PPS im direkten Vergleich mit konventionell eingesetzten SCFs, Graphit und systematischen Kombinationen der drei Füllstoffe. Hergestellt wurden die Komposite mit den industriell relevanten Verfahren Doppelschneckenextrusion und Spritzguss.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit und die Zugeigenschaften bei Raumtemperatur wurden als Kerneigenschaften zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit der Komposite untersucht. Zur Ermittlung einer weiteren industriell relevanten Eigenschaft wurden Gleitverschleißuntersuchungen an ausgewählten Kompositen durchgeführt. Die Bewertung erfolgte anhand der spezifischen Verschleißrate und des Reibungskoeffizienten. Über mikroskopische Verfahren, DSC-, DMTA- und Viskositätsuntersuchungen konnten wesentliche Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden.

In einer Screeningphase sowie in einer optimierten MWNT/PPS-Nanokompositherstellung wurde aufgezeigt, dass sich unter optimierten Prozessparametern die Doppelschneckenextrusion sowie der Spritzguss eignen, eine elektrische Leitfähigkeit mit geringsten MWNT-Füllstoffgehalten (< 2 Gew.-%) in die elektrisch isolierende PPS-Matrix zu implementieren. Die MWNTs (Baytubes<sup>®</sup> C150P) sind damit ein effektiver Füllstoff zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit in die sonst elektrisch isolierende PPS-Matrix. Die gewünschte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Bruchzähigkeit) blieb jedoch aus.

In einem weiteren Schritt wurden systematisch monomodale Graphit/, SCF/, bimodale MWNT/Graphit/, Graphit/SCF/, MWNT/SCF/ und multimodale MWNT/Graphit-/SCF/PPS-Komposite hergestellt, womit der jeweilige Füllstoffeinfluss auf das Eigenschaftsprofil untersucht wurde. Sowohl die Steifigkeitssteigerung durch MWNTs und SCFs als auch die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite wurden mit bereits existierenden Modellen beschrieben. Für bimodale MWNT/SCF/PPS-

Komposite konnte ein neuer Modellansatz zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit erarbeitet werden.

Mit den neu gewonnenen Ergebnissen und Erkenntnissen dieser Arbeit ist es zukünftig möglich, durch eine optimierte Füllstoffkombination von MWNTs, SCFs und Graphit das Gesamteigenschaftsprofil zielorientiert zu optimieren. Durch diese Arbeit wurde klar herausgearbeitet, wie die Einzelfüllstoffe und insbesondere deren Kombinationen das Eigenschaftsprofil beeinflussen. Daraus geht hervor, dass MWNT der effektivste Füllstoff zur Integration einer elektrischen Leitfähigkeit ist. SCFs bestimmen das mechanische und tribologische Eigenschaftsprofil und dienen ebenfalls zur Implementierung der elektrischen Leitfähigkeit. Die verwendete Graphitart ist als additiver Füllstoff zur Optimierung der tribologischen Eigenschaften geeignet. Synergien zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zwischen SCFs und MWNTs wurden nachgewiesen, insbesondere in Perkolationsnähe, d.h. in dem Bereich in dem die elektrische Leitfähigkeit um Dekaden ansteigt.

In Anbetracht aller untersuchten Eigenschaften inklusive der Gleitverschleiß-eigenschaften ermöglicht eine Füllstoffkombination aus MWNTs, Graphit und SCFs die effektivste Multifunktionalität.

Der bei 3-10-15 erreichte Maximalwert der elektrischen Leitfähigkeit von 20 S/m ist für einen Polymerkomposit eine sehr gute Leitfähigkeit, die aber um mehrere Größenordnungen unterhalb der intrinsischen Leitfähigkeiten der SCFs oder der MWNTs oder gar der von Metallen wie beispielsweise Kupfer (Bereich von  $10^8$  S/m) liegt. Trotzdem bieten diese Komposite ein hervorragendes Anwendungspotenzial für den EMV-, ESD- oder ATEX-Bereich und sind selbst für die kathodische Tauchlackierung (KLT) eine geeignete Werkstoffformulierung.

Zur Umsetzung in eine Anwendung ist eine exakte Definition der geforderten Eigenschaftsprofile notwendig, um über die hier erarbeiteten Erkenntnisse optimierte Eigenschaften durch gezielte Füllstoff- und Prozesswahl zu entwickeln.

Einige interessante und essentielle Folgearbeiten und Fragestellungen haben sich aus dieser Arbeit ergeben. Von großem Interesse ist die Nutzung der elektrischen Leitfähigkeit als Sensoreigenschaft, wie beispielsweise zur Online-Kontrolle tribologischer Systeme. Hier wurden bereits Machbarkeitsstudien angestellt, um das Reibungsverhalten in tribologischen Systemen über die Online-Messung der elektri-

schen Leitfähigkeit zu korrelieren [240]. Um tribologische Eigenschaften zu optimieren, können die hier entwickelten Komposite mit zusätzlichen Füllstoffen wie keramischen Nanopartikeln oder mikroskaligem PTFE kombiniert werden, um systematisch die tribologischen Eigenschaften zu verbessern und das elektrische Leitfähigkeitsniveau aufrecht zu erhalten.

Zur Optimierung der Dispergiertüte nanoskaliger CNTs und damit erhofften Eigenschaftsverbesserungen bietet sich neben der Prozessoptimierung der Doppelschneckenextrusion der Weg über wässrige Vordispersionen oder alternative, kommerzielle CNTs an. Hierzu zählen beispielsweise CNTs der Firma Nanocyl (Sambreville, Bergien) oder Archema (Colombes Cedex, Frankreich).

Auch Graphene sind in das wissenschaftliche Interesse gerückt. Sobald diese kommerziell verfügbar sind, gilt es diese als weiteren Füllstoff in Betracht zu ziehen, womit auch in Kombination mit CNTs vielversprechende Eigenschaften zu erwarten sind [241].

CNT/Polymer-Nanokomposite werden vermehrt als Matrixsystem für Faserkunststoffverbundbauteile eingesetzt. Auf diesem Gebiet sind in jüngster Zeit vielfältige anwendungsnahe Forschungsvorhaben im Gange. Dies zeigt sich unter anderem in der BMBF-geförderten Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT, [www.innocnt.de](http://www.innocnt.de)), die 2008 startete und voraussichtlich bis Ende 2013 gefördert wird. Im Rahmen dieser Forschungsallianz sind auch die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden. Die anwendungsnahen Entwicklungen werden durch ein grundlagenorientiertes Verständnis der Matrixeigenschaften (Matrix = CNT/Polymer-Nanokomposit), wie es in dieser Arbeit für MWNT/PPS-Nanokomposite erarbeitet wurde, maßgeblich unterstützt und vorangetrieben, was auch künftig eine wissenschaftliche Aufgabe darstellen wird.

## 7. Anhang

### Spezifischer Volumenwiderstand und Zugeigenschaften in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

Durch eine Erhöhung der Schneckendrehzahl bei der Verdünnungsextrusion zu 2 Gew.-% MWNTs in Fortron 0205P4, damit verbundenem höheren Leistungseintrag und besserer Deagglomeration der MWNTs wurden keine signifikanten Verbesserungen der spezifischen Durchgangswiderstände (Abbildung 7-1) oder des E-Moduls (Abbildung 7-2) und der Zugfestigkeit (Abbildung 7-3) erzielt.

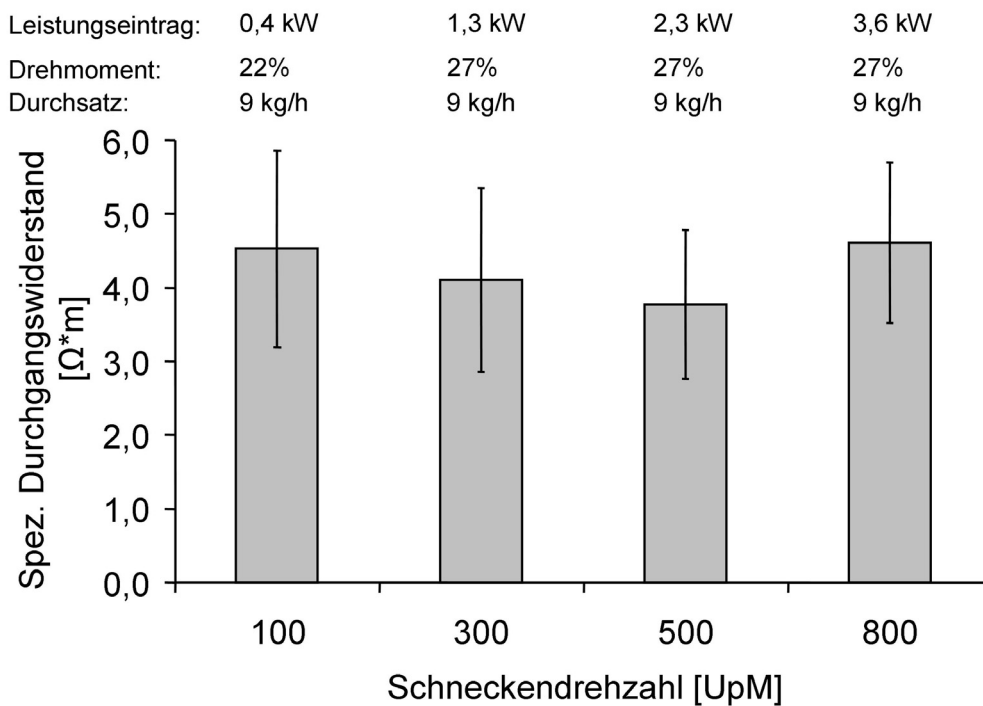


Abbildung 7-1: Spezifischer Durchgangswiderstand von E05-2-y in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

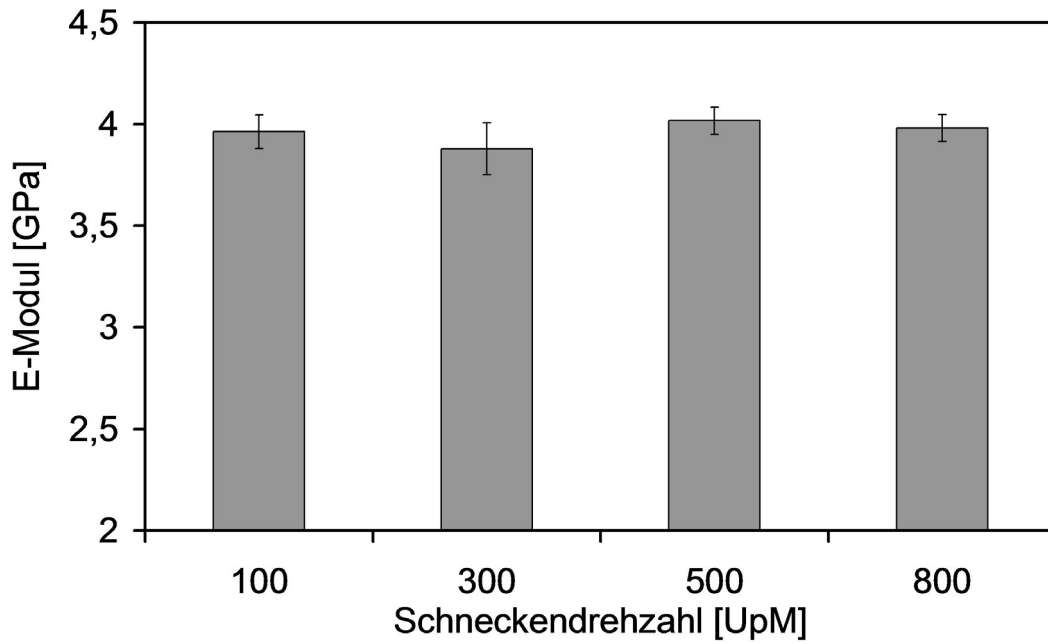


Abbildung 7-2: E-Modul von E05-2-y in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

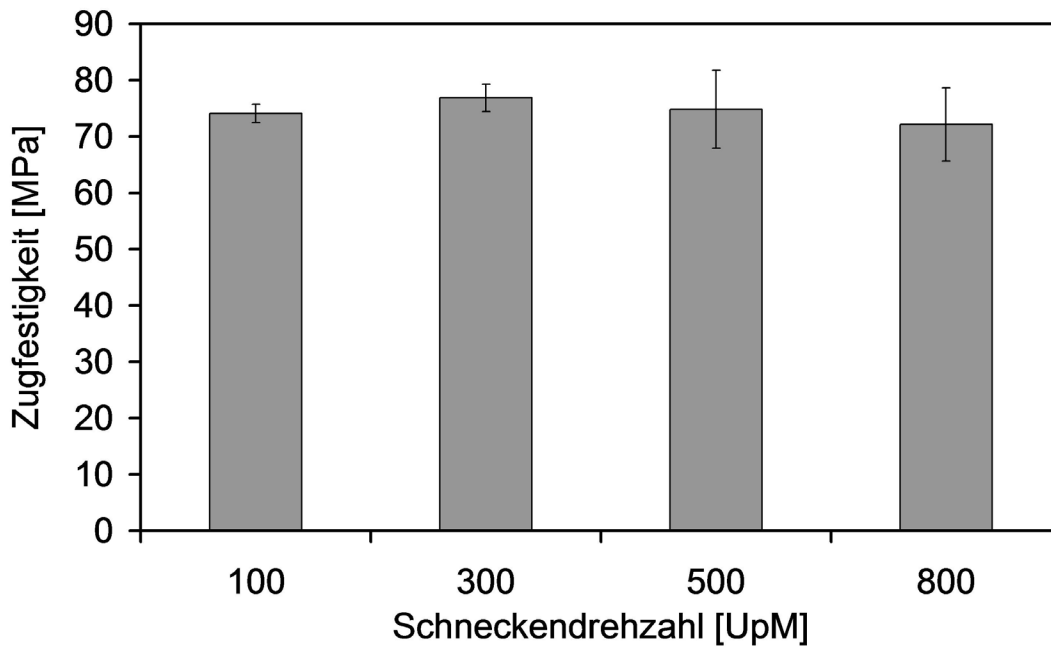


Abbildung 7-3: Zugfestigkeit von E05-2-y in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

## 8. Literatur

- [1] Hull, D.; Clyne, T.W.: An Introduction to Composite Materials. 2. Auflage, Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [2] Goesmann, H.; Feldmann, C.: Nanopartikel-Funktionsmaterialien. *Angewandte Chemie*, 122, 8 (2010), S. 1402–1437.
- [3] Schulenburg M.: Nanopartikel kleine Dinge, große Wirkung. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn - Berlin: VDI Technologiezentrum GmbH, 2008.
- [4] Caseri, W.: Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 11 (2000), S. 705–722.
- [5] Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T.-W.: Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, 65, 3-4 (2005), S. 491–516.
- [6] Leute, U.: *Kunststoffe und EMV*. München: Hanser-Verlag, 1997.
- [7] Simona AG: Elektrisch leitfähige Kunststoffe, <http://www.simona.de/de/produkte/gesamtkatalog/ATEX/Atex-Produkte/ATEX-PP-EL-S.html>, 2006.
- [8] Böger, L.; Sumfleth, J.; Hedemann, H.; Schulte, K.: Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 10 (2010), S. 1419–1424.
- [9] Krüger, A.: *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Wiesbaden: Teubner-Verlag, 2007.
- [10] Brand, L.; Gierlings, M. H.; Wagner, V.; Zweck, A.: *Kohlenstoff-Nanoröhren*. Band 79, Düsseldorf: VDI Technologiezentrum GmbH, 2009.
- [11] Cherdrón, H.; Herold, F.; Schneller, A.: Technisch wichtige temperaturbeständige Polymere. *Chemie in unserer Zeit*, 23, 6 (1989), S. 181–192.
- [12] Domininghaus, H.; Eyerer, P.; Elsner, P.; Hirth, T.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 6., neu bearb. und erw. Aufl., Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [13] Jiang, Z.; Gyurova, L. A.; Schlarb, A. K.; Friedrich, K.; Zhang, Z.: Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO<sub>2</sub> particles. *Composites Science and Technology*, 68, 3-4 (2008), S. 734–742.
- [14] Han, Y. C.; Schmitt, S.; Friedrich, K.: Microfriction studies of filled PPS/PTFE-composite blends. *Industrial Lubrication and Tribology*, 53, 1 (2001), S. 32–42.

- [15] Johänning, F.: Polyphenylene Sulfide (PPS). *Kunststoffe international*, 10 (2010), S. 107-108.
- [16] Ivers-Tiffée, E.; von Münch, W.: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10., überarb. und erw. Aufl., Wiesbaden: Teubner-Verlag, 2007.
- [17] Schneider, S.: Werkstoffe für ESD- und EMV- Anwendungen. *Kunststoffe*, 87, 4 (1997), S. 487-488.
- [18] Pflug, G.: Metallisierte Synthesefasern: Elektromagnetische Strahlung abschirmen. *Kunststoffe*, 1 (2004), S. 81-85.
- [19] Hera AG Kunststofftechnologie: Elektrisch leitfähige Kunststoffe, [www.heratech.ch](http://www.heratech.ch), 2010.
- [20] Struempfer, R.; Glatz-Reichenbach, J.: Conducting polymer composites. *Journal of Electroceramics*, 3, 4 (1999), S. 329-346.
- [21] Bewilogua, K.; Bräuer, G.; Dietz, A.; Gäbler, J.; Goch, G.; Karpuschewski, B.; Szyszka, B.: Surface technology for automotive engineering. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 58, 2 (2009), S. 608-627.
- [22] Pötschke, P.; Pegel, S.; Janke A.; Kretschmar B.: Carbon Nanotube Filled Thermoplastic Polymers for Conductive and Antistatic Applications. VDI-Berichte Nr. 1920, Nanofair 2005, S. 209-212, 2005.
- [23] De Rosa, I. M.; Dinescu, A.; Sarasini, F.; Sarto, M. S.; Tamburrano, A.: Effect of short carbon fibers and MWCNTs on microwave absorbing properties of polyester composites containing nickel-coated carbon fibers. *Composites Science and Technology*, 70, 1 (2010), S. 102-109.
- [24] Feher, L.; Thumm, M.; Drechsler, K.: Gigahertz and nanotubes - Perspectives for innovations with novel industrial microwave processing technology. *Advanced Engineering Materials*, 8, 1-2 (2006), S. 26-32.
- [25] Kasaliwal, G.; Gödel, A.; Pötschke, P.: Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 6 (2009), S. 3494-3509.
- [26] Huang, J. C.: Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances In Polymer Technology*, 21, 4 (2002), S. 299-313.
- [27] Balberg, I.; Anderson, C. H.; Alexander, S.; Wagner, N.: Excluded volume and its relation to the onset of percolation. *Physical Review B*, 30, 7 (1984), S. 3933-3943.
- [28] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E.: C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 6042 (1985), S. 162-163.



- [29] Iijima, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 6348 (1991), S. 56-58.
- [30] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K.: Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44, 9 (2006), S. 1624-1652.
- [31] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P.: *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications*, Berlin - Heidelberg - New York: Springer-Verlag, 2001.
- [32] Bayer MaterialsScience AG: Baytubes C150P, [http://www.baytubes.de/product\\_production/index.html](http://www.baytubes.de/product_production/index.html), 2008.
- [33] Bierdel, M.; Buchholz, S.; Michele, V.; Mleczko, L.; Rudolf, R.; Voetz, M.; Wolf, A.: Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (b)*, 244, 11 (2007), S. 3939-3943.
- [34] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.: *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, San Diego – Boston – New York – London – Sydney – Tokyo – Toronto: Academic Press, 1996.
- [35] Nardelli, M. B.; Fettebert, J. L.; Orlikowski, D.; Roland, C.; Zhao, Q.; Bernholc, J.: Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes. *Carbon*, 38, 11-12 (2000), S. 1703-1711.
- [36] Ramirez, A. P.: Carbon nanotubes for science and technology. *Bell Labs Technical Journal*, 10, 3 (2005), S. 171-185.
- [37] Salvétat, J. P.; Bonard, J. M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forró, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L.: Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69, 3 (1999), S. 255-260.
- [38] Hoffschulz, H.; Krüger, P.: Carbon Nanotubes - Megatrend der Werkstofftechnologie mit aussichtsreichen Anwendungsperspektiven. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 21, 5 (2009), S. 24-29.
- [39] Du, J. H.; Bai, J.; Cheng, H. M.: The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. *Express Polymer Letters*, 1, 5 (2007), S. 253-273.
- [40] Breuer, O.; Sundararaj, U.: Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25, 6 (2004), S. 630-645.
- [41] Lassara, M.: Nanotubes conference attracts leading players. *Compounding World*, Oktober (2010), S. 7.

- [42] Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z.: A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 69, 10 (2009), S. 1486-1498.
- [43] Villmow, T.; Kretzschmar, B.; Pötschke, P.: Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 70, 14 (2010), S. 2045-2055.
- [44] Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A.: Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *European Polymer Journal*, 40, 1 (2004), S. 137-148.
- [45] Pegel, S.; Pötschke, P.; Petzold, G.; Alig, I.; Dudkin, S. M.; Lellinger, D.: Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49, 4 (2008), S. 974-984.
- [46] Chang, L.; Friedrich, K.; Ye, L.; Toro, P.: Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 44, 15 (2009), S. 4003-4012.
- [47] Noll, A.; Burkhart, T.: Morphological Characterization and Modelling of Electrical Conductivity of Multi-Walled Carbon Nanotube / Poly(p-Phenylene Sulfide) Nanocomposites Obtained by Twin Screw Extrusion. *Composites Science and Technology*, 71, 4 (2011), S. 499-505.
- [48] Alig, I.; Skipa, T.; Lellinger, D.; Bierdel, M.; Meyer, H.: Dynamic percolation of carbon nanotube agglomerates in a polymer matrix: comparison of different model approaches. *Physica Status Solidi (b)*, 245, 10 (2008), S. 2264-2267.
- [49] Skipa, T.; Lellinger, D.; Saphiannikova, M.; Alig, I.: Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts. *Physica Status Solidi (b)*, 246, 11-12 (2009), S. 2453-2456.
- [50] Logakis, E.; Pandis, C.; Kyritsis, A.; Pissis, P.; Micusik, M.; Omastova, M.; Pionteck, J.: Indirect methods for the determination of optimal processing conditions in conductive polypropylene/carbon nanotubes composites. *Chemical Physics Letters*, 498, 1-3 (2010), S. 125-128.
- [51] Krause, B.; Mende, M.; Pötschke, P.; Petzold, G.: Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon*, 48, 10 (2010), S. 2746-2754.
- [52] Yu, S.; Wong, W. M.; Hu, X.; Juay, Y. K.: The characteristics of carbon nanotube-reinforced poly(phenylene sulfide) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 6 (2009), S. 3477-3483.
- [53] Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U.: A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 47, 1 (2009), S. 2-22.

- [54] Isayev, A. I.; Kumar, R.; Lewis, T. M.: Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes. *Polymer*, 50, 1 (2009), S. 250-260.
- [55] Grossiord, N.; Kivit, P. J. J.; Loos, J.; Meuldijk, J.; Kyrylyuk, A. V.; van der Schoot, P.; Koning, C. E.: On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Polymer*, 49, 12 (2008), S. 2866-2872.
- [56] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Fiedler, B.; Schulte, K.: Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study. *Composites Science and Technology*, 65, 15-16 (2005), S. 2300-2313.
- [57] Kovacs, J. Z.; Mandjarov, R. E.; Blisnjuk, T.; Prehn, K.; Sussiek, M.; Müller, J.; Schulte, K.; Bauhofer, W.: On the influence of nanotube properties, processing conditions and shear forces on the electrical conductivity of carbon nanotube epoxy composites. *Nanotechnology*, 20, 15 (2009), S. 155703-1-6.
- [58] Mikonsaari, I.: Nanodirekt-Direktprozess zur Herstellung von Nanosuspensionen und deren Zudosierung in thermoplastische Matrices zur Herstellung von Nanocompositen: Fraunhofer-Verlag, 2011.
- [59] Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A.; Pegel, S.; Leonhardt, A.; Taschner, C.; Ritschel, M.; Roth, S.; Hornbostel, B.; Cech, J.: Melt mixing as method to disperse carbon nanotubes into thermoplastic polymers. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13 (2005), S. 211-224.
- [60] Lin, B.; Sundararaj, U.; Pötschke, P.: Melt Mixing of Polycarbonate with Multi-Walled Carbon Nanotubes in Miniature Mixers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 3 (2006), S. 227-238.
- [61] Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P.; Dupin, G.; Claes, M.: Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 69, 11-12 (2009), S. 1756-1763.
- [62] Micusik, M.; Omastova, M.; Krupa, I.; Prokes, J.; Pissis, P.; Logakis, E.; Pandis, C.; Pötschke, P.; Pionteck, J.: A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 4 (2009), S. 2536-2551.
- [63] Logakis, E.; Pandis, C.; Peoglos, V.; Pissis, P.; Stergiou, C.; Pionteck, J.; Pötschke, P.; Micusik, M.; Omastova, M.: Structure property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, 8 (2009), S. 764-774.

- [64] Bose, S.; Bhattacharyya, A. R.; Häußler, L.; Pötschke, P.: Influence of Multiwall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties and Unusual Crystallization Behavior in Melt-Mixed Co-continuous Blends of Polyamide6 and Acrylonitrile Butadiene Styrene. *Polymer Engineering and Science*, 49, 8 (2009), S. 1533-1543.
- [65] Krause, B.; Pötschke, P.; Häußler, L.: Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. *Composites Science and Technology*, 69, 10 (2009), S. 1505-1515.
- [66] Yang, J.; Xu, T.; Lu, A.; Zhang, Q.; Tan, H.; Fu, Qiang: Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding. *Composites Science and Technology*, 69, 2 (2009), S. 147-153.
- [67] Kasaliwal, G. R.; Pegel, S.; Gödel, A.; Pötschke, P.; Heinrich, G.: Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer*, 51, 12 (2010), S. 2708-2720.
- [68] Socher, R.; Krause, B.; Boldt, R.; Pötschke, P.: Melt mixed nanocomposites of Pa12 with MWNT: influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties. *Composites Science and Technology*, 71, 3 (2011), S. 306-314.
- [69] Pötschke, P.; Dudkin, S. M.; Alig, I.: Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 44, 17 (2003), S. 5023-5030.
- [70] Andrews, R.; Jacques, D.; Minot, M.; Rantell, T.: Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 6 (2002), S. 395-403.
- [71] Krause, B.; Boldt, R.; Pötschke, P.: A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing. *Carbon*, 49, 4 (2011), S. 1243-1247.
- [72] Villmow, T.; Pötschke, P.; Pegel, S.; Häußler, L.; Kretzschmar, B.: Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 49, 16 (2008), S. 3500-3509.
- [73] Schüler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H.-P.: Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 13 (1997), S. 1741-1746.
- [74] Schulz, S. C.; Bauhofer, W.: Shear influenced network dynamics and electrical conductivity recovery in carbon nanotube/epoxy suspensions. *Polymer*, 51, 23 (2010), S. 5500-5505.

- [75] Deng, H.; Skipa, T.; Zhang, R.; Lellinger, D.; Bilotti, E.; Alig, I.; Peijs, T.: Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites. *Polymer*, 50, 15 (2009), S. 3747-3754.
- [76] Alig, I.; Lellinger, D.; Engel, M.; Skipa, T.; Pötschke, P.: Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments. *Polymer*, 49, 7 (2008), S. 1902-1909.
- [77] Alig, I.; Steinhoff, B.; Lellinger, D.: Monitoring of polymer melt processing. *Measurement Science and Technology*, 21, 6 (2010), S. 1-19.
- [78] Skipa, T.; Lellinger, D.; Böhm, W.; Saphiannikova, M.; Alig, I.: Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up and destruction of agglomerates. *Polymer*, 51, 1 (2010), S. 201-210.
- [79] Villmow, T.; Pegel, S.; Pötschke, P.; Wagenknecht, U.: Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 68, 3-4 (2008), S. 777-789.
- [80] Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C.: Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35, 3 (2010), S. 357-401.
- [81] Bangarusampath, D. S.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V.; Sandler, J. K. W.; Garray, D.; Shaffer, M. S. P.: Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. *Polymer*, 50, 24 (2009), S. 5803-5811.
- [82] Han, M. S.; Lee, Y. K.; Lee, H. S.; Yun, C. H.; Kim, W. N.: Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing. *Chemical Engineering Science*, 64, 22 (2009), S. 4649-4656.
- [83] Wu, D.; Wu, L.; Zhou, W.; Yang, T.; Zhang, M.: Study on physical properties of multiwalled carbon nanotube/poly(phenylene sulfide) composites. *Polymer Engineering & Science*, 49, 9 (2009), S. 1727-1735.
- [84] Pötschke, P.; Pegel, S.; Claes, M.; Bonduel, D.: A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices. *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 3 (2008), S. 244-251.
- [85] Ajayan, P. M.; Tour, J. M.: Materials science - Nanotube composites. *Nature*, 447, 7148 (2007), S. 1066-1068.
- [86] Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M.: Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 106, 3 (2006), S. 1105-1136.

- [87] Coleman, J. N.; Khan, U.; Gun'ko, Y. K.: Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 18, 6 (2006), S. 689–706.
- [88] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I.: Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39, 16 (2006), S. 5194-5205.
- [89] Xie, X.-L.; Mai, Y.-W.; Zhou, X.-P.: Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 49, 4 (2005), S. 89-112.
- [90] Omidi, M.; Rokni D. T., H.; Milani, A. S.; Seethaler, R. J.; Arasteh, R.: Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. *Carbon*, 48, 11 (2010), S. 3218-3228.
- [91] Tsai, C.-H.; Zhang, C.; Jack, D. A.; Liang, R.; Wang, B.: The effect of inclusion waviness and waviness distribution on elastic properties of fiber-reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 42, 1 (2011), S. 62-70.
- [92] Thostenson, E. T.; Chou, T. W.: On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 5 (2003), S. 573-582.
- [93] Ganss, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Jehnichen, D.: Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites. *Acta Materialia*, 56, 10 (2008), S. 2247-2261.
- [94] McNally, T.; Pötschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S. E.J.; Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Quinn, J. P.: Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer*, 46, 19 (2005), S. 8222-8232.
- [95] Zhang, W. D.; Shen, L.; Phang, I. Y.; Liu, T.: Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules*, 37, 2 (2004), S. 256-259.
- [96] Kim, J. Y.: The effect of carbon nanotube on the physical properties of poly(butylene terephthalate) nanocomposite by simple melt blending. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 5 (2009), S. 2589-2600.
- [97] Satapathy, B. K.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Janke, A.: Crack Toughness Behaviour of Multiwalled Carbon Nanotube (MWNT)/Polycarbonate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 15 (2005), S. 1246-1252.
- [98] Rong, C.; Ma, G.; Zhang, S.; Song, L.; Chen, Z.; Wang, G.; Ajayan, P.M.: Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and crystallization behavior of poly(ether ether ketone). *Composites Science and Technology*, 70, 2 (2010), S. 380-386.

- [99] Yu, S.: The characteristics of carbon nanotube reinforced poly(phenylene sulphide) nanocomposite. SIMTech technical reports, 8, 2 (2007), S. 71-75.
- [100] Dusunceli, N.; Colak, O. U.: Modelling effects of degree of crystallinity on mechanical behavior of semicrystalline polymers. International Journal of Plasticity, 24, 7 (2008), S. 1224-1242.
- [101] Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Janke, Andreas: Temperature Dependence of Creep Behavior of PP-MWNT Nanocomposites. Macromolecular Rapid Communications, 28, 16 (2007), S. 1624-1633.
- [102] Lu, K. B.; Grossiord, N.; Koning, C. E.; Miltner, H. E.; van Mele, B.; Loos, J.: Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation. Macromolecules, 41, 21 (2008), S. 8081-8085.
- [103] Wu, D.; Sun, Y.; Wu, L.; Zhang, M.: Linear viscoelastic properties and crystallization behavior of multi-walled carbon nanotube/polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 108, 3 (2008), S. 1506-1513.
- [104] He, L. H.; Xu, Q.; Song, R.; Hui, C. W.: Thermal and Morphological Characterization of Composites Prepared by Solution Crystallization Method of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes. Polymer Composites, 31, 5 (2010), S. 913-920.
- [105] Sengupta, R.; Ganguly, A.; Sabharwal, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K.: MWCNT reinforced polyamide-6,6 films: preparation, characterization and properties. Journal of Materials Science, 42, 3 (2007), S. 923-934.
- [106] Coleman, J. N.; Cadek, M.; Ryan, K. P.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Blau, W. J.; Ferreira, M. S.: Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling. Polymer, 47 (2006), S. 8556-8561.
- [107] Du, F. M.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I.: Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. Macromolecules, 37, 24 (2004), S. 9048-9055.
- [108] Pötschke, P.; Fornes, T. D.; Paul, D. R.: Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. Polymer, 43, 11 (2002), S. 3247-3255.
- [109] Seo, M.-K.; Park, S.-J.: Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. Chemical Physics Letters, 395, 1-3 (2004), S. 44-48.

- [110] Li, C. Y.; Thostenson, E. T.; Chou, T. W.: Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 91, 22 (2007), 223114-1-223114-3.
- [111] Hu, G.; Zhao, C.; Zhang, S.; Yang, M.; Wang, Z.: Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, 47, 1 (2006), S. 480-488.
- [112] Gyurova, L. A.; Minino-Justel, P.; Schlarb, A. K.: Modeling the sliding wear and friction properties of polyphenylene sulfide composites using artificial neural networks. *Wear*, 268, 5-6 (2010), S. 708-714.
- [113] Fu, S.-Y.; Lauke, B.; Mai, Y.-W.: *Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites*, Boca Raton - Florida: CRC Press, 2009.
- [114] Dani, A.; Ogale, A. A.: Electrical percolation behavior of short-fiber composites: Experimental characterization and modeling. *Composites Science and Technology*, 56, 8 (1996), S. 911-920.
- [115] Agari, Y.; Ueda, A.; Nagai, S.: Electrical and Thermal-Conductivities of Polyethylene Composites Filled with Biaxial Oriented Short-Cut Carbon-Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 52, 9 (1994), S. 1223-1231.
- [116] Run, M.; Li, X.; Song, H.; Wang, Z.: Studies on the Morphological, Rheological, Electrical, Mechanical and Thermal Properties of the PTT/SCF Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23, 6 (2010), S. 765-777.
- [117] Zhang, G.: Structure-Tribological Property Relationship of Nanoparticles and Short Carbon Fibers Reinforced PEEK Hybrid Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48, 7 (2010), S. 801-811.
- [118] Xian, G.; Zhang, Z.; Friedrich, K.: Tribological properties of micro- and nanoparticles-filled poly(etherimide) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3 (2006), S. 1678-1686.
- [119] Salmon, E.; Wehling, C.: Fighting friction and winning the war against wear. *Compounding World*, September (2010), S. 4-7.
- [120] Sanders, B. A.: *Short Fiber Reinforced Composite Materials*, Philadelphia: ASTM Special Technical Publication 772, 1982.
- [121] Mair, H.; Roth, S.: *Elektrisch leitende Kunststoffe*. 2. Auflage, München-Wien: Hanser-Verlag, 1989.
- [122] Friedrich, K.; Schlarb, A. K.: *Tribology of polymeric nanocomposites*. Tribology and Interface Engineering Series Nr. 55, Series Editor: Briscoe, B.J., Amsterdam: Elsevier Ltd., 2008.



- [123] Karger-Kocsis, J.: Microstructural aspects of fracture and fatigue behavior in short fiber-reinforced, injection-molded PPS-, PEEK- and PEN-composites. *Polymer Bulletin*, 27, 1 (1991), S. 109-116.
- [124] Karger-Kocsis, J.; Friedrich, K.: Microstructural details and the effect of testing conditions on the fracture toughness of injection-moulded poly(phenylene-sulphide) composites. *Journal of Materials Science*, 22, 3 (1987), S. 947-961.
- [125] Harmia, T.; Friedrich, K.: Local fracture resistance based on microstructural efficiency concept and simulation of injection molding. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 26, 1 (1997), S. 47-52.
- [126] McGee, S. H.; McCullough, R. L.: Characterization of Fiber Orientation in Short-Fiber Composites. *Journal of Applied Physics*, 55, 5 (1984), S. 1394-1403.
- [127] Kortschot, M. T.; Woodhams, R. T.: Computer-Simulation of the Electrical-Conductivity of Polymer Composites Containing Metallic Fillers. *Polymer Composites*, 9, 1 (1988), S. 60-71.
- [128] Drubetski, M.; Siegmann, A.; Narkis, M.: Electrical properties of hybrid carbon black/carbon fiber polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 42, 1 (2007), S. 1-8.
- [129] Weber, M.; Kamal, M. R.: Microstructure and volume resistivity of composites of isotactic polypropylene reinforced with electrically conductive fibers. *Polymer Composites*, 18, 6 (1997), S. 726-740.
- [130] Nakamura, A.; Iji, M.: Factors affecting the magnitudes and anisotropies of the thermal and electrical conductivities of poly(L-lactic) acid composites with carbon fibers of various sizes. *Journal of Materials Science*, 46, 3 (2011), S. 747-751.
- [131] Thongruang, W.; Spontak, R. J.; Balik, C. M.: Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. *Polymer*, 43, 8 (2002), S. 2279-2286.
- [132] Taipalus, R.; Harmia, T.; Zhang, M. Q.; Friedrich, K.: The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling. *Composites Science and Technology*, 61, 6 (2001), S. 801-814.
- [133] King, J. A.; Morrison, F. A.; Keith, J. M.; Miller, M. G.; Smith, R. C.; Cruz, M.; Neuhalfen, A. M.; Barton, R. L.: Electrical conductivity and rheology of carbon-filled liquid crystal polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 4 (2006), S. 2680-2688.
- [134] Keith, J. M.; King, J. A.; Barton, R. L.: Electrical conductivity modeling of carbon-filled liquid-crystalline polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4 (2006), S. 3293-3300.

- [135] Barton, R. L.; Keith, J. M.; King, J. A.: Electrical conductivity model evaluation of carbon fiber filled liquid crystal polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 4 (2007), S. 2456-2462.
- [136] Clingerman, M. L.; King, J. A.; Schulz, K. H.; Meyers, J. D.: Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 6 (2002), S. 1341-1356.
- [137] Fu, S. Y.; Lauke, B.: The elastic modulus of misaligned short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 58, 3-4 (1998), S. 389-400.
- [138] Fu, S. Y.; Lauke, B.: Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56, 10 (1996), S. 1179-1190.
- [139] Lauke, B.; Fu, S. Y.: Strength anisotropy of misaligned short-fibre-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 59, 5 (1999), S. 699-708
- [140] Tucker, C. L.; Liang, E.: Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation. *Composites Science and Technology*, 59, 5 (1999), S. 655-671.
- [141] Hornbostel, B.; Pötschke, P.; Kotz, J.; Roth, S.: Mechanical properties of triple composites of polycarbonate, single-walled carbon nanotubes and carbon fibres. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 40, 7 (2008), S. 2434-2439.
- [142] Li, J.; Zhang, Y. F.: The Tensile Properties of Short Carbon Fiber Reinforced ABS and ABS/PA6 Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 11 (2010), S. 1727-1733.
- [143] Keith, J. M.; King, J. A.; Grant, P. W.; Cole, A. J.; Klett, B. M.; Miskioglu, I.: Tensile properties of carbon filled liquid crystal polymer composites. *Polymer Composites*, 29, 1 (2008), S. 15-21.
- [144] King, J. A.; Keith, J. M.; Glenn, O. L.; Miskioglu, I.; Cole, A. J.; McLaughlin, S. R.; Pagel, R. M.: Synergistic effects of carbon fillers on tensile and flexural properties in liquid-crystal polymer based resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3 (2008), S. 1657-1666.
- [145] Lin, G. M.; Lai, J. K. L.: Fracture mechanism in short fibre reinforced thermoplastic resin composites. *Journal of Materials Science*, 28, 19 (1993), S. 5240-5246.
- [146] Sarasua, J. R.; Remiro, P. M.; Pouyet, J.: The Mechanical-behavior of Peek Short-fiber Composites. *Journal of Materials Science*, 30, 13 (1995), S. 3501-3508.

- [147] Sarasua, J. R.; Remiro, P. M.; Pouyet, J.: Effects of thermal history on mechanical behavior of PEEK and its short-fiber composites. *Polymer Composites*, 17, 3 (1996), S. 468-477.
- [148] Yuan, Q.; Bateman, S. A.; Friedrich, K.: Thermal and mechanical properties of PAN- and pitch-based carbon fiber reinforced PEEK composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21, 4 (2008), S. 323-336.
- [149] Friedrich, K.: Microstructural Efficiency and Fracture-Toughness of Short Fiber Thermoplastic Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, 22, 1 (1985), S. 43-74.
- [150] Fu, S.-Y.; Mai, Y.-W.; Lauke, B.; Xu, G.; Yue, C.-Y.: Combined effect of fiber content and microstructure on the fracture toughness of SGF and SCF reinforced polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 37, 14 (2002), S. 3067-3074.
- [151] Barton, R. L.; Keith, J. M.; King, J. A.: Electrical conductivity modeling of multiple carbon fillers in liquid crystal polymer composites for fuel cell bipolar plate applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11, 3 (2008), S. 181-186.
- [152] Hsiao, M. C.; Liao, S. H.; Yen, M. Y.; Su, A.; Wu, I. T.; Hsiao, M. H.; Lee, S. J.; Teng, C. C.; Ma, C. C. M.: Effect of graphite sizes and carbon nanotubes content on flowability of bulk-molding compound and formability of the composite bipolar plate for fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195, 17 (2010), S. 5645-5650.
- [153] Liao, S.-H.; Weng, C.-C.; Yen, C.-Y.; Hsiao, M.-C.; Ma, C.-C. M.; Tsai, M.-C.; Su, A.; Yen, M.-Y.; Lin, Y.-F.; Liu, P.L.: Preparation and properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 1 (2010), S. 263-270.
- [154] Chang, L.; Zhong, Z.; Lin, Y.; Friedrich, K.: Synergistic effects of nanoparticles and traditional tribo-fillers on sliding wear of polymeric composites. In: Friedrich, K.; Schlarb, A. K.: *Tribology of polymeric nanocomposites*, Amsterdam: Elsevier Ltd., S. 38–58, 2008.
- [155] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.: Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. *Polymer Engineering and Science*, 42, 9 (2002), S. 1919-1927.
- [156] Konell, J. P.; King, J. A.; Miskioglu, I.: Synergistic effects of carbon fillers on tensile and impact properties in nylon 6,6 and polycarbonate based resins. *Polymer Composites*, 25, 2 (2004), S. 172-185.

- [157] Clingerman, M. L.; Weber, E. H.; King, J. A.; Schulz, K. H.: Synergistic effect of carbon fillers in electrically conductive nylon 6,6 and polycarbonate based resins. *Polymer Composites*, 23, 5 (2002), S. 911-924.
- [158] King, J. A.; Barton, R. L.; Hauser, R. A.; Keith, J. M.: Synergistic effects of carbon fillers in electrically and thermally conductive liquid crystal polymer based resins. *Polymer Composites*, 29, 4 (2008), S. 421-428.
- [159] Heiser, J. A.; King, J. A.; Konell, J. P.; Sutter, L. L.: Electrical conductivity of carbon filled nylon 6,6. *Advances in Polymer Technology*, 23, 2 (2004), S. 135-146.
- [160] Heiser, J. A.; King, J. A.; Konell, J. P.; Sutter, L. L.: Shielding effectiveness of carbon-filled nylon 6,6. *Polymer Composites*, 25, 4 (2004), S. 407-416.
- [161] Drubetski, M.; Siegmann, A.; Narkis, M.: Hybrid particulate and fibrous injection molded composites: Carbon black/carbon fiber/polypropylene systems. *Polymer Composites*, 26, 4 (2005), S. 454-464.
- [162] Rahatekar, S. S.; Shaffer, M. S. P.; Elliott, J. A.: Modelling percolation in fibre and sphere mixtures: Routes to more efficient network formation. *Composites Science and Technology*, 70, 2 (2010), S. 356-362.
- [163] Sumfleth, J.; Adroher, X. C.; Schulte, K.: Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black. *Journal of Materials Science*, 44, 12 (2009), S. 3241-3247.
- [164] Hornbostel, B.; Pötschke, P.; Kotz, J.; Roth, S.: Single-walled carbon nanotubes/polycarbonate composites: basic electrical and mechanical properties. *Physica Status Solidi (b)*, 243, 13 (2006), S. 3445-3451.
- [165] Yang, S.-Y.; Lin, W.-N.; Huang, Y.-L.; Tien, H.-W.; Wang, J.-Y.; Ma, C.-C. M.; Li, S.-M.; Wang, Y.-S., Yu-Sheng: Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*, 49, 3 (2011), S. 793-803.
- [166] Leng, J.; Lv, H.; Liu, Y.; Du, S.: Synergic effect of carbon black and short carbon fiber on shape memory polymer actuation by electricity. *Journal of Applied Physics*, 104, 10 (2008), S. 104917-1-104917-4.
- [167] Keith, J. M.; King, J. A.; Johnson, B. A.: Electrical Conductivity Modeling of Carbon Filled Polypropylene Based Resins for Fuel Cell Bipolar Plate Applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11, 4 (2008), S. 253-257.
- [168] Lopez Gaxiola, D.; Jubinski, M. M.; Keith, J. M.; King, J. A.; Miskioglu, I.: Effects of carbon fillers on tensile and flexural properties in polypropylene-based resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 3 (2010), S. 1620-1633.

- [169] Lux, F.: Models Proposed To Explain the Electrical-conductivity of Mixtures Made of Conductive and Insulating Materials. *Journal of Materials Science*, 28, 2 (1993), S. 285-301.
- [170] Weber, M.; Kamal, M. R.: Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. *Polymer Composites*, 18, 6 (1997), S. 711-725.
- [171] Clingerman, M. L.; Weber, E. H.; King, J. A.; Schulz, K. H.: Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 9 (2003), S. 2280-2299.
- [172] Deng, F.; Zheng, Q. S.; Wang, L. F.; Nan, C. W.: Effects of anisotropy, aspect ratio, and nonstraightness of carbon nanotubes on thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 90, 2 (2007), S. 021914-1-021914-3.
- [173] Deng, F.; Zheng, Q. S.: An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 92, 7 (2008), S. 071902-1-071902-3.
- [174] Li, C.; Thostenson, E. T.; Chou, T.-W.: Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Composites Science and Technology*, 68, 6 (2008), S. 1445-1452.
- [175] Ma, H. M.; Gao, X. L.: A three-dimensional Monte Carlo model for electrically conductive polymer matrix composites filled with curved fibers. *Polymer*, 49, 19 (2008), S. 4230-4238.
- [176] Broadbent, S.; Hammersley, J.: Percolation processes I. Crystals and mazes. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53 (1957), S. 629-641.
- [177] Stauffer, D.; Aharony, A.: *Perkolationstheorie, Eine Einführung*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [178] Lisunova, M. O.; Mamunya, Y. P.; Lebovka, N. I.; Melezhyk, A. V.: Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. *European Polymer Journal*, 43, 3 (2007), S. 949-958.
- [179] Logakis, E.; Pollatos, E.; Pandis, C.; Peoglos, V.; Zuburtikudis, I.; Delides, C. G.; Vatalis, A.; Gjoka, M.; Syskakis, E.; Viras, K.; Pissis, P.: Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70, 2 (2010), S. 328-335.
- [180] Bhattacharya, S.; Tandon, R.; Sachdev, V.: Electrical conduction of graphite filled high density polyethylene composites; experiment and theory. *Journal of Materials Science*, 44, 9 (2009), S. 2430-2433.

- [181] Foygel, M.; Morris, R. D.; Anez, D.; French, S.; Sobolev, V. L.: Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Physical Review B*, 71, 10 (2005), S. 104201-1-104201-8.
- [182] Taipalus, R.: Elektrische und mechanische Eigenschaften von unverstärkten, glas- und kohlenstofffaserverstärkten elektrisch leitfähigen Thermoplasten. In: Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel (Hg.): IVW Schriftenreihe Band 7, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diss., 2000.
- [183] McLachlan, D. S.; Blaszkiewicz, M.; Newnham, R. E.: Electrical Resistivity of Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 8 (1990), S. 2187-2203.
- [184] McLachlan, D. S.: Equation for the Conductivity of Metal-Insulator Mixtures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18, 9 (1985), S. 1891-1897.
- [185] McLachlan, D. S.: A New Interpretation of Percolation Conductivity Results with Large Critical Regimes. *Solid State Communications*, 60, 10 (1986), S. 821-825.
- [186] McLachlan, D. S.: An Equation for Conductivity of Binary-Mixtures with Anisotropic Grain Structures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20, 7 (1987), S. 865-877.
- [187] Landauer, R.: Electrical conductivity in inhomogeneous media. *AIP Conf. Proc.*, 40, 1 (1978), S. 2-45.
- [188] AVK-Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe: Handbuch Faseverbund-kunststoffe. 3. vollst. überarb. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2010.
- [189] Fink, J. K.: High performance polymers. Norwich, NY: William Andrew Inc., 2008.
- [190] Ticona GmbH: Fortron 0214, [www.ticona.com](http://www.ticona.com), 2008.
- [191] Ticona GmbH: Fortron 0205, [www.ticona.com](http://www.ticona.com), 2008.
- [192] Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.: Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Advanced Materials*, 11, 11 (1999), S. 937-941.
- [193] Knör, N.: Einfluss der Verarbeitungstechnologie und Werkstoffzusammensetzung auf die Struktur Eigenschaftsbeziehungen von thermoplastischen Nano-verbundwerkstoffen. In: Prof. Dr.-Ing. P. Mitschang (Hg.): IVW Schriftenreihe Band 93, Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Diss., 2009.

- [194] Chand, S.: Carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science*, 35, 6 (2000), S. 1303-1313.
- [195] Hull, D.; Clyne, T. W.: *An introduction to composite materials*. 2. Auflage, transferred to digital printing., Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003.
- [196] Anderson, T. L.: *Fracture Mechanics*. 2. Auflage, Boca Raton - Florida: CRC Press, Inc., 1995.
- [197] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Taiwiel, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. München - Wien: Carl Hanser Verlag, 1998.
- [198] Spruiell, J.; Janke, C.: A review of the measurement and development of crystallinity and its relation to properties in neat poly(phenylene sulfide) and its fiber reinforced composites. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 37831-6053, 2004.
- [199] Chung, J. S.; Bodziuch, J.; Cebe, P.: Effects of thermal history on crystal structure of poly(phenylene sulphide). *Journal of Materials Science*, 27, 20 (1992), S. 5609-5619.
- [200] Lu, J.; Huang, R.; Oh, I.-K.: Melt Crystallization and Morphology of Poly(p-phenylene sulfide) under High Pressure. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208, 4 (2007), S. 405-414.
- [201] Seidel, A.: *Characterization analysis of polymers*. Hoboken - New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [202] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. München - Wien: Hanser-Verlag, 2005.
- [203] Mezger, T.: *Das Rheologie-Handbuch*, Hannover: Curt R. Vincentz Verlag, 2000.
- [204] Reimer, L.; Pfefferkorn, G.: *Raster-Elektronenmikroskopie*, Berlin: Springer-Verlag, 1977.
- [205] Chung, K. T.; Reisner, J. H.; Campbell, E. R.: Charging Phenomena In the Scanning Electron-microscopy of Conductor-insulator Composites - A Tool For Composite Structural-analysis. *Journal of Applied Physics*, 54, 11 (1983), S. 6099-6112.
- [206] Loos, J.; Grossiord, N.; Koning, C. E.; Regev, O.: On the fate of carbon nanotubes: Morphological characterisations. *Composites Science and Technology*, 67, 5 (2007), S. 783-788.
- [207] Deng, H.; Zhang, R.; Bilotti, E.; Loos, J.; Peijs, T.: Conductive polymer tape containing highly oriented carbon nanofillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 2 (2009), S. 742-751.

- [208] Battisti, A.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K.: Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. *Composites Science and Technology*, 69, 10 (2009), S. 1516-1520.
- [209] Yang, J.; Xu, T.; Lu, A.; Zhang, Q.; Fu, Q.: Electrical properties of poly(phenylene sulfide)/multiwalled carbon nanotube composites prepared by simple mixing and compression. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2 (2008), S. 720-726.
- [210] Chow, T. S.: The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers. *Journal of Materials Science*, 15 (1980), S. 1873-1888.
- [211] Fisher, F. T.; Bradshaw, R. D.; Brinson, L. C.: Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers. *Applied Physics Letters*, 80, 24 (2002), S. 4647-4649.
- [212] Halpin, J. C.; Kardos, J. L.: The Halpin-Tsai Equations - Review. *Polymer Engineering and Science*, 16, 5 (1976), S. 344-352.
- [213] Morcom, M.; Atkinson, K.; Simon, G. P.: The effect of carbon nanotube properties on the degree of dispersion and reinforcement of high density polyethylene. *Polymer*, 51, 15 (2010), S. 3540-3550.
- [214] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.; Köpke, U.; Fiedler, B.; Schulte, K.: Carbon nanotube-reinforced epoxy-compo sites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64, 15 (2004), S. 2363-2371.
- [215] Guzmán Villoria, R. de; Miravete, A.: Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Materialia*, 55, 9 (2007), S. 3025-3031.
- [216] Lukic, B.; Seo, J. W.; Couteau, E.; Lee, K.; Gradecak, S.; Berkecz, R.; Hernadi, K.; Delpeux, S.; Cacciaguerra, T.; Beguin, F.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Csanyi, G.; Kis, A.; Kulik, A. J.; Forro, L.: Elastic modulus of multi-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapour deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80, 4 (2005), S. 695-700.
- [217] Qian, D.; Dickey, E. C.; Andrews, R.; Rantell, T.: Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, 76, 20 (2000), S. 2868-2870.
- [218] Nishihata, N.; Koizumi, T.; Ichikawa, Y.; Katto, T.: Plane strain fracture toughness of polyphenylene sulfide. *Polymer Engineering & Science*, 38, 3 (1998), S. 403-408.
- [219] Friedrich, K.; Almajid, A. A.; Noll, A.; Burkhart, T.: Effect of thermal treatment on hardness and fracture toughness of a poly-para-phenylene-copolymer. *Journal of Materials Science*, 46, 6 (2011), S. 1714-1722.



- [220] Friedrich, K.; Walter, R.; Voss, H.; Karger Kocsis, J.: Effect of Short Fiber Reinforcement on the Fatigue Crack-Propagation and Fracture of PEEK-Matrix Composites. *Composites*, 17, 3 (1986), S. 205-216.
- [221] Voss, H.; Friedrich, K.: Fracture and Fatigue of Short Glass-fiber Reinforced Pffe Composites. *Journal of Materials Science Letters*, 5, 5 (1986), S. 569-572.
- [222] Menczel, J. D.; Collins, G. L.: Thermal analysis of poly(phenylene sulfide) polymers. I: Thermal characterization of PPS polymers of different molecular weights. *Polymer Engineering and Science*, 32, 17 (1992), S. 1264-1269.
- [223] Solomon, M. J.; Lu, Q.: Rheology and dynamics of particles in viscoelastic media. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 5-6 (2001), S. 430-437.
- [224] Karger-Kocsis, J.; Csikai, I.: Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*, 27, 4 (1987), S. 241-253.
- [225] Spahr, D. E.; Friedrich, K.; Schulz, J. M.; Bailey, R. S.: Microstructure and fracture behaviour of short and long fibre-reinforced polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 25, 10 (1990), S. 4427-4439.
- [226] Pipes, R. B.; McCullough, R. L.; Taggart, D. G.: Behavior of discontinuous fiber composites: Fiber orientation. *Polymer Composites*, 3, 1 (1982), S. 34-39.
- [227] Lauke, B.; Schultrich, B.; Pompe, W.: Theoretical Considerations O Toughness of Short-Fibr-Reinforced Thrmoplastics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 29, 7 (1990), S. 607-806.
- [228] Toho Tenax Europe GmbH: Datenblatt HTA40, <http://www.tohotenax-eu.com/de/produkte/tenax/filamentgarn/hta-hts.html>, 2011.
- [229] Johnsen, B. B.; Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.; Sprenger, S.: Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, 48, 2 (2007), S. 530-541.
- [230] Starke, J. U.; Michler, G. H.; Grellmann, W.; Seidler, S.; Gahleitner, M.; Fiebig, J.; Nezbedova, E.: Fracture toughness of polypropylene copolymers: influence of interparticle distance and temperature. *Polymer*, 39, 1 (1998), S. 75-82.
- [231] Kaneto, K.; Tsuruta, M.; Sakai, G.; Cho, W. Y.; Ando, Y.: Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes. *Synthetic Metals*, 103, 1-3 (1999), S. 2543-2546.
- [232] Carballeira, P.: Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, TU Kaiserslautern, Diss., 2010.

- [233] Sun, Y.; Bao, H. D.; Guo, Z. X.; Yu, J.: Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites. *Macromolecules*, 42, 1 (2009), S. 459-463.
- [234] Burris, D. L.; Boesl, B.; Bourne, G. R.; Sawyer, W. G.: Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 4 (2007), S. 387-402.
- [235] Friedrich, K.; Zhang, Z.; Schlarb, A. K.: Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 65, 15-16 (2005), S. 2329-2343.
- [236] Dong, B.; Yang, Z.; Huang, Y.; Li, H. L.: Study on tribological properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy resin nanocomposites. *Tribology Letters*, 20, 3-4 (2005), S. 251-254.
- [237] Friedrich, K.; Lu, Z.; Häger, A. M.: Overview on polymer composites for friction and wear application. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 19, 1 (1993), S. 1-11.
- [238] Chang, L.; Friedrich, K.: Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of short fiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms. *Tribology International*, 43, 12 (2010), S. 2355-2364.
- [239] Gyurova, L.; Friedrich, K.: Artificial neural networks for predicting sliding friction and wear properties of polyphenylene sulfide composites. *Tribology International*, 44, 5 (2011), S. 603-609.
- [240] Noll, A.; Burkhart, T.: Optimierung des multifunktionalen Eigenschaftsprofils von Polyphenylensulfid-Tribocompounds durch den Einsatz von Carbon Nanotubes (CNTs). *Tribologie Fachtagung der GfT, Göttingen*, 2010.
- [241] Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S.: Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, 1 (2011), S. 5-25.

## 9. Eigene Veröffentlichungen

### Poster

- [1] Noll, A.; Hauptert, F.; Schlarb, A. K.: IVW-Kolloquium 2008, IVW Schriftenreihe Band 80, Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb (Hrsg.), Kaiserslautern, 16. - 17. September, 2008.
- [2] Noll, A.; Hauptert, F.; Schlarb, A. K.; Lutz, A.; Zirkenbach, H.; Bellaire, T.; Löttsch, D.; Seeboth, A.: Thermochrome duroplastische Systeme. WING-Konferenz, Berlin, 22.-24. Oktober, 2007.
- [3] Hanitzsch, N.; Noll, A.: Poster, „CarboDis“ Thermoplastics. Inno.CNT-Jahreskongress, Ettlingen, 25.-27. Januar, 2011.
- [4] Noll, A.; Hildebrandt, K.; Rieber, G.; Mitschang, P.; Burkhart, T.: Research on Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers in Thermoplastics and Thermosets. IVW-Kolloquium, Kaiserslautern, 16.-17 November, 2010.

### Konferenzbeiträge

- [5] Marx, M.; Noll, A.; Zimmermann, J.; Vehoff, H.: Abnormal grain growth of nanocrystalline and ultra fine grained materials, In-situ investigation in the SEM. Euromat, Nürnberg, September, 2007.
- [6] Noll, A.; Hauptert, F.; Schlarb, A. K.: Thermochromic Reinforced Polymers for Tribological Applications in Mechanical Engineering. 11. Int. AVK Conference, Essen, 22 – 23 September, Bd. 14, 2008.
- [7] Noll, A.; Burkhart, T.: Abrasionsbeständigkeit und mechanische Eigenschaften von Nano- und Mikropartikelverstärktem Epoxidharz. 50. Tribologie-Fachtagung der GfT, Göttingen, 21.-23. September, Bd. II, pp. 31/1-31/12, 2009.
- [8] Noll, A.; Burkhart, T.: Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Multiwall Carbon Nanotube modified linear Poly(p-Phenylene Sulfide) manufactured via Twin Crew Extrusion. 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, 7.-10. Juni, 2010.
- [9] Noll, A.; Burkhart, T.: Optimierung des multifunktionalen Eigenschaftsprofils von Polyphenylensulfid-Tribocompounds durch den Einsatz von Carbon Nanotubes (CNT). Tribologie-Fachtagung der GfT, Göttingen, 27.-29. September, 2010.
- [10] Noll, A.; Hildebrandt, K.: Herstellung und Charakterisierung von thermoplastischen CNT-Nanocompositen für Anwendungen im FKV. IVW-Kolloquium, Kaiserslautern, 16. - 17. November, 2010.
- [11] Noll, A.; Burkhart, T.; Breuer U.: Comparative Study of Mechanical and Electrical Properties of MWNT and SCF Reinforced PPS. 5th Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Plastics, Dresden, 29. Mai - 1. Juni, 2011.

**Veröffentlichungen**

- [12] Noll, A.; Hauptert, F.; Schlarb, A.K.: Improvement of abrasions resistance of epoxy resin by combination of micro- and nano-particles to a hybrid composite material. *Journal of Plastics Technology*, 4 (2008), S. 5-15.
- [13] Friedrich, K.; Almajid, A.A.; Noll, A.; Burkhart, T.: Effect of Thermal Treatment on Hardness and Fracture Toughness of Poly-Para-Phenylene-Copolymer (PPP). *Journal of Materials Science*, 46 (2011), 6, S. 1714-1722.
- [14] Noll, A.; Burkhart, T.: Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide) nanocomposites obtained by twin screw extrusion, *Composites Science and Technology*, 71 (2011), 4, S. 499-505.

## 10. Betreute Arbeiten

1. Scherer, J.J.: Konstruktion eines Schleudergussgießwerkzeuges zur Herstellung gradierter, tribologischer Systeme, IVW-Bericht 07-040, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2007
2. Siegler, S.: Bestimmung der tribologischen Eigenschaften von Nano- und Mikroaluminiumoxid-verstärktem Epoxidharz unter abrasiven Bedingungen, IVW-Bericht 07-041, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2007
3. Fu, J.: Herstellung und Charakterisierung von Carbon Nanotube, Carbon Faser und Ruß-modifizierten Polyphenylensulfid, IVW-Bericht 09-005, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Diplomarbeit, 2009
4. Wilz, T.: Untersuchung der mechanischen und tribologischen Leistungsfähigkeit von Mikro- und Nanopartikel modifiziertem Epoxidharz, IVW-Bericht 09-013, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Studienarbeit, 2009
5. Valchev, H.I.: Thermische und elektrische Eigenschaften von Polyphenylensulfid Hybridverbundwerkstoffen, IVW-Bericht 10-043, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern, Bachelorarbeit, 2010
6. Schappals, M.: Charakterisierung und Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit von PPS-Hybridkompositen, Studienarbeit, 2011