

<b>Sachbericht (Schlussbericht)</b>	
<b>Registrier-Nr.:</b>	MF100106
<b>FuE-Einrichtung:</b>	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. Breitscheidstraße 97 07407 Rudolstadt
<b>Titel:</b>	Kosteneffiziente elektrisch leitfähige Compounds mit reduziertem Gehalt an leitfähigen Additiven
<b>Projektlaufzeit:</b>	01.03.2011 – 28.02.2013

Rudolstadt, den 28.08.2013

---

Projektleiter: Holger Gunkel Tel.: 03672 379423

---

Firmenstempel

---

Unterschrift Projektleiter

rechtsverbindliche Unterschrift

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Technisch-technologische Zielstellung .....</b>	<b>3</b>
1.1	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele.....	3
1.1.1	Lösungsweg .....	4
1.2	Stand der Technik und patentrechtliche Situation.....	7
<b>2</b>	<b>Versuchsaufbau .....</b>	<b>9</b>
2.1	Grundlagen der Versuchsdurchführung .....	9
2.1.1	Materialauswahl .....	9
2.1.1.1	Polymere .....	9
2.1.1.2	Leitfähige Additive.....	11
2.1.1.3	Verstärkungsfasern.....	11
2.1.2	Prüfverfahren .....	12
2.1.2.1	Prüfkörperherstellung .....	12
2.1.2.2	Prüfmethoden .....	13
2.2	Verarbeitungstechnologie .....	13
2.2.1	Compoundieren .....	13
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil und Ergebnisdiskussion .....</b>	<b>15</b>
3.1	Binäre leitfähige Compounds.....	15
3.2	Quaternäre leitfähige Verbunde.....	17
3.2.1	Glasfaserverstärkte PP-Compounds mit leitfähiger PET/CNT-Phase.....	17
3.2.2	Zweitpolymer.....	20
3.2.3	Verstärkungsfasern.....	22
3.2.3.1	Glasfasern.....	22
3.2.3.2	Thermoplastische Fasern.....	24
3.2.3.3	Kohlenstoff-Fasern.....	25
3.2.4	Einfluss Verarbeitungsbedingungen.....	27
3.2.4.1	Compoundierung.....	27
3.2.4.2	Spritzgießen.....	29
3.3	Fließverhalten.....	32
3.4	Mechanische Eigenschaften.....	32
3.5	EMV-Eigenschaften.....	34

<b>4</b>	<b>Bewertung der Ergebnisse .....</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>Wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse .....</b>	<b>40</b>
6.1	Anwendungsbereiche, Zielgruppen .....	40
6.2	Umsatzerwartungen .....	42
6.3	Technologietransfer .....	44
<b>7</b>	<b>Bewertung des Verwertungsplanes.....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>45</b>
<b>9</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>45</b>

## **1. Technisch-technologische Zielstellung**

### **1.1. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele**

In vielen Anwendungen von Kunststoffen ist zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung oder zur elektrischen Abschirmung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit erforderlich.

Viele Behälter, Rohrleitungen, Transport- oder Förderanlagen, Maschinen- oder Bauteile in Anlagen werden in Umgebungen eingesetzt, in denen Explosionsgefahr besteht. Durch Reibung können sich feste Körper oder Flüssigkeiten aufladen. Die bei der Entladung entstehenden Funken können Stoffe entzünden, die mit Luft eine explosionsfähige Atmosphäre gebildet haben - unabhängig ob diese fest, flüssig oder gasförmig sind. Elektrisch leitfähige Kunststoffe ermöglichen es, die elektrostatische Aufladung zu vermeiden. Sie verbinden dabei ihre elektrische Leitfähigkeit mit einer hervorragenden chemischen Beständigkeit und Abriebfestigkeit. Aufgrund ihrer vielseitigen Verarbeitbarkeit bieten elektrisch leitfähige Kunststoffe kosteneffiziente und konstruktiv überlegene Lösungen gegenüber metallischen Werkstoffen.

Entsprechend den sicherheitstechnischen Anforderungen zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung sind spezifische Oberflächenwiderstände am Formkörper im Bereich von  $10^5$  bis  $10^9 \Omega$  notwendig.

Die notwendige Leitfähigkeit kann durch Zugabe von elektrisch leitenden Füllstoffen erzielt werden (dazu zählen insbesondere Leitfähigkeitsruß, Metallcarbide, Metallfasern, Kohlenstofffasern, -Nanofasern und, als neueste Entwicklung, Kohlenstoff-Nanoröhrchen). Um in dem Verbundwerkstoff eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen, müssen entsprechend hohe Füllstoffanteile verwendet werden. Da die leitfähigen Additive die Materialkosten erhöhen und sich die mechanischen und rheologischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes in den meisten Fällen erheblich verschlechtern, wird nach Verfahren gesucht, mit denen man durch geringe Füllstoffanteile möglichst hohe Leitfähigkeiten erreicht.

Größte Bedeutung als Füllstoff für Leitfähigkeitscompounds kommt im praktischen Einsatz dem Ruß zu, der sich gegenüber den anderen Substanzen durch seinen viel niedrigeren Preis auszeichnet.

Der für das Erreichen der Perkolationsgrenze notwendige Gehalt von 15 - 35 Masse-% ist jedoch fast immer mit deutlichen Eigenschaftverschlechterungen, wie geringerer Festigkeit und Beständigkeit bei Stoß- und Schlagbeanspruchung sowie ungünstiger Verarbeitbarkeit durch erhöhte Viskosität, verbunden [1].

Aufbauend auf Ergebnissen vorangegangener Forschungsprojekte wird untersucht, inwieweit durch gezielte Einlagerung leitfähiger Additive in faserverstärkten Compounds deren Gehalt deutlich abgesenkt werden kann und damit Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen sind.

Bei derart geringen Gehalten bleiben andere Eigenschaften der polymeren Matrix weitgehend unbeeinflusst. Aufgrund des Verstärkungseffektes der eingelagerten Fasern ist eine zusätzliche Verbesserung mechanischer Eigenschaften zu erwarten.

### 1.1.1. Lösungsweg

Bei Kompositmaterialien besteht eine starke Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Partikelkonzentration der leitfähigen Komponente.

Die Leitpartikel können in Form von Kugeln, Plättchen, Nadeln oder Fasern in das Polymer eingearbeitet werden. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten, muss eine Mindestkonzentration, die Perkolationsschwelle, überschritten werden. Das Perkulationsverhalten bzw. die kritische Volumenkonzentration der Leitsubstanzen ist dabei vor allem von deren vorliegender Struktur und der Eigenleitfähigkeit der Additive abhängig.

Im vorgestellten Projekt wird die vorteilhafte Ausbildung von leitfähigen Netzwerken durch faserförmige Füllstoffe ausgenutzt. Die Ausbildung durchgehender Pfade durch Kontakte der Füllstoffteilchen kann bei faserförmigen Substanzen mit erheblich geringerem Volumenanteil gegenüber pulverförmigen erzielt werden [2].

In dem Forschungsvorhaben wurde die Modifizierung von Polypropylen und Polyethylen mit Verstärkungsfasern und einer zweiten thermoplastischen, elektrisch leitfähigen Komponente untersucht. Die Compounds wurden so erzeugt, dass die zweite thermoplastische Komponente mit leitfähigen Additiven gefüllt ist und sich an der Oberfläche der Verstärkungsfasern anordnet. Im Gegensatz zu den klassischen Composites, bei denen die thermoplastische Matrix mit leitfähigen Fasern (Metallfaser, Kohlenstofffaser, beschichtete und gefüllte Synthesefaser) gefüllt wird, enthalten die Verbunde dieser Produktgruppe keine inhärent leitfähige Fasern.

Dabei wird das Konzept der doppelten Perkolation angewandt. Wie Bild 1 veranschaulicht, wird erstens durch Verteilung leitfähiger Additive in dem Zweitpolymer eine leitfähige Komponente erzeugt. Diese Komponente umhüllt die eingelagerten Verstärkungsfasern und kann dadurch ein zweites leitfähiges Netzwerk in der Polymermatrix ausbilden.

Die notwendige Menge an leitfähigen Additiven konnte gegenüber herkömmlichen Compounds erheblich reduziert werden. Während üblicherweise die leitfähigen Partikel gleichmäßig in der gesamten Matrix verteilt sind, werden diese in den neuartigen Materialien nur in einem geringen Volumenanteil des Compounds mit ähnlicher Konzentration eingelagert.

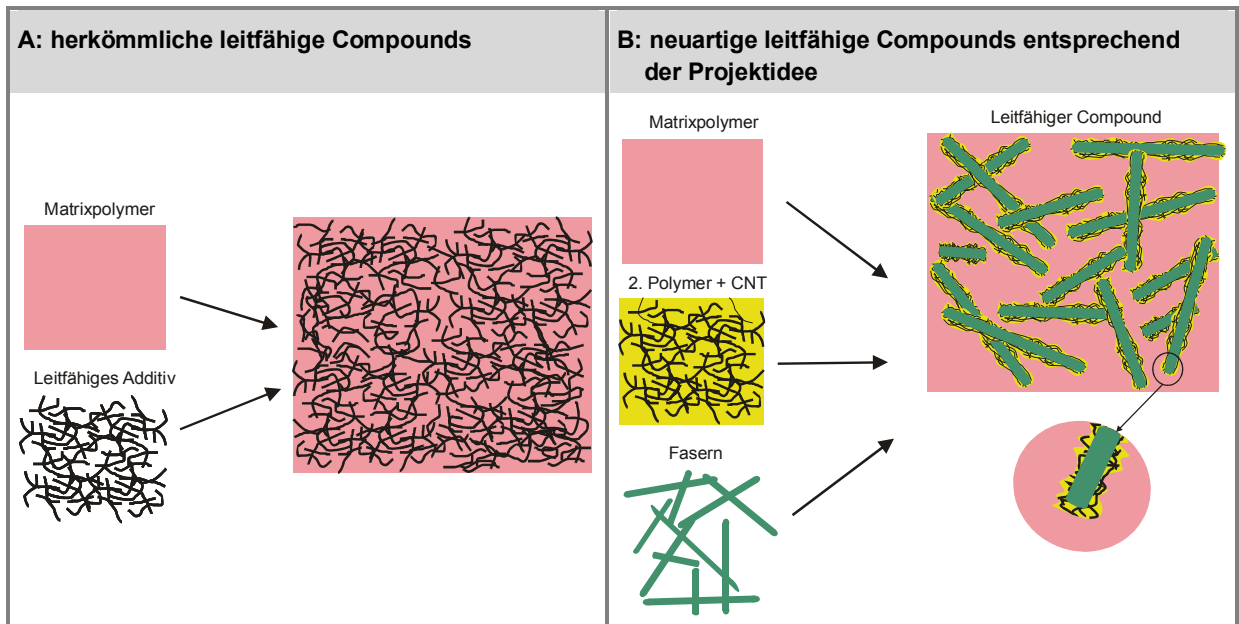


Bild 1: Schematische Darstellung der Entstehung leitfähiger Compounds

Durch das zielgerechte Blenden der Matrixpolymere mit einem weiteren, nicht verträglichen Thermoplast, einem leitfähigen Füllstoff und Verstärkungsfasern sollen Composites hergestellt werden, die das elektrische und mechanische Eigenschaftsprofil gegenüber herkömmlichen leitfähigen Polymerblends wesentlich verbessern und durch Reduzierung des Bedarfs an leitfähigen Additiven die Herstellungskosten verringern.

Für das Erreichen der gewünschten elektrischen Leitfähigkeit der Compounds ist einerseits die gezielte Anreicherung des leitfähigen Additivs in der Phase des Zweitpolymers sowie andererseits die Anordnung des Zweitpolymers an der Oberfläche der faserigen Komponente erforderlich. Dazu werden die unterschiedlichen Oberflächenspannungen einzelner Polymere genutzt, die zu verschiedenen Affinitäten zu den leitfähigen und faserigen Substanzen führen [3].

Durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes: CNT) wird eine besonders vorteilhafte Ausführungsart erzielt. Aufgrund der speziellen faserförmigen Geometrie der CNT mit Längen/Durchmesser-Verhältnissen von bis zu 10000/1 ist es möglich, bereits bei geringen Zusatzmengen leitfähige oder antistatisch ausgerüstete Polymere mit weitestgehend unveränderten Formgebungs- und Verarbeitungseigenschaften zu erhalten [2, 4].

In der praktischen Anwendung besteht die Problematik der homogenen Verteilung der Nanotubes in der Polymermatrix und der Auflösung von Aggregaten und Clustern. Dies ist entscheidend für ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil und eine konstante Produktqualität. Für schlecht dispergierte und nicht homogen verteilte Additive ist zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes eine erhöhte Konzentration notwendig. Zur Erzielung der geforderten elektrischen Eigenschaften für den Einsatz im Schutzbereich elektrostatischer Entladung (Elektrostatic discharge: ESD) sind bei Spritzgussartikeln derzeit CNT-Gehalte > 4 % unabdingbar [2].

Aufbauend auf Ergebnissen eigener Untersuchungen wurden heterogene Blends auf Basis von Polypropylen und Polyethylen erprobt, die als zweite Polymerkomponente PET, PBT, PC oder PA66 im Bereich von 5 – 20 % enthalten und durch ein faserförmiges Material zusätz-

lich verstärkt werden. Als leitfähige Additive wurden Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) erprobt. Entsprechend den sicherheitstechnischen Anforderungen zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung werden spezifische Oberflächenwiderstände der Compounds im Bereich von  $10^5$  bis  $10^9 \Omega$  für elektrostatisch dissipatives Verhalten (DIN EN 61340-5-1) eingestellt. Durch die angestrebte Reduzierung des CNT-Gehaltes auf  $< 2 \%$  soll eine kosteneffizientere Herstellung gegenüber rußgefüllten Compounds gelingen.

Als Zweitpolymer soll vorzugsweise PET zum Einsatz kommen, welches preislich dem PP sehr nahe ist und damit keinen zusätzlichen Kostenfaktor für die Herstellung des Compounds darstellt. Die gute Verfügbarkeit von PET-Recyclingware bietet die Möglichkeit, weitere Einsparungen hinsichtlich der Materialkosten zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde die Einsatzerprobung von Regranulaten aus PET-Flaschen in die Versuchsplanung aufgenommen.

Untersuchungen zu weitergehenden Einsatzmöglichkeiten des Materials im Bereich von EMV-Anwendungen wurden ebenfalls durchgeführt.

Die mechanischen wie auch die elektrischen Eigenschaften des Compounds werden entscheidend durch den Typ und das Aspektverhältnis der eingelagerten Fasern geprägt. Neben dem Einsatz von Glasfasern sollen vorteilhafte Zusammensetzung durch Verwendung von Kohlenstoff- und PET-Fasern erzielt werden. Durch die inhärente Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern kann der Anteil weiterer Zusatzstoffe reduziert bzw. die Leitfähigkeit des Compounds weiter gesteigert werden.

Der Einsatz von PET-Fasern bietet die Möglichkeit, im Compound erheblich längere Fasern einzubetten und durch ihre hohe Flexibilität eine höhere Anzahl an Kontaktstellen zwischen den Fasern zu erzielen. Es wird erwartet, dass dadurch die Leitfähigkeit und das Schlagverhalten des Compounds positiv beeinflusst werden können. Mit Hilfe der am TITK entwickelten Technologien [5] zur Verstärkung von PP mit synthetischen Fasern können in Spritzgießartikeln mittlere Faserlängen von 2 – 3 mm realisiert werden. Gegenüber herkömmlichen kurzglasfaserverstärkten Compounds entspricht das einer ca. zehnfachen Zunahme. Um das Aufschmelzen der PET-Fasern während der Compoundierung zu vermeiden sind Verarbeitungstemperaturen unter dem PET-Schmelzpunkt erforderlich. Für diese Varianten ist die Verwendung von PBT als Zweitpolymer vorgesehen. Durch die Verwendung spezieller Granulierteknik können Langgranulate (Granulatlänge 8 - 10 mm) hergestellt und ungewollte Fasereinkürzung beim Granulieren vermieden werden.

Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der Compouneigenschaften ist durch die Anwendung des LFT-Verfahrens (Langfasertechnologie) bei der Glasfaserverstärkung zu erwarten [6]. Mit Hilfe des direkten Einsatzes von Rovings können bei zweckmäßiger Verfahrensgestaltung die Faserlängen in spritzgegossenen Bauteilen bis in den Bereich von 2 mm gesteigert werden. Durch das 4- bis 5-fach verbesserte Aspektverhältnis der Fasern sollte für die Ausbildung leitfähiger Pfade deutlich geringerer Materialbedarf notwendig werden.

Wichtige Eigenschaften eines Bauteils werden bei Verbundmaterialien deutlich mehr durch das Herstellungsverfahren und die Verarbeitungsbedingungen beim Formgebungsprozess beeinflusst als bei homogenen Einstoffmaterialien. Orientierungs- und Phasenseparierungsprozesse können eine starke Anisotropie der physikalischen Eigenschaften im Bauteil bewirken [7]. Die Untersuchung und Anpassung des Spritzgießprozesses war deshalb ein wichti-

ger Bestandteil des Projektes. Neben den positiven Effekten, welche durch Optimierung der Verarbeitungsparameter des herkömmlichen Spritzgießens (hauptsächlich Schmelztemperatur und Einspritzbedingungen) erwartet werden, sollen weitere Vorteile durch Anwendung des Spritzprägeverfahrens erzielt werden.

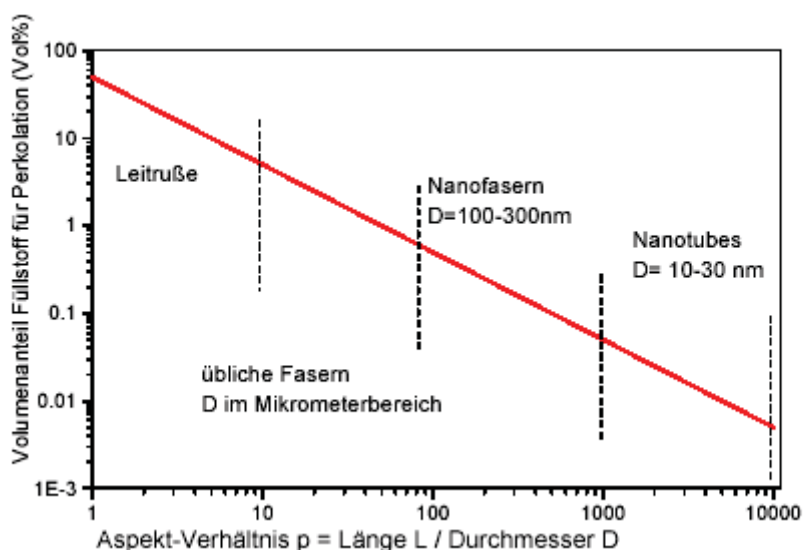
Beim Spritzprägen [8] wird die Kunststoffschmelze in das praktisch drucklos nicht völlig geschlossene Werkzeug eingespritzt. Unter der Wirkung des sich nach dem Einspritzen aufbauenden Schließdrucks wird das Formteil endgültig ausgeformt. Die normalerweise bei faserverstärkten Formmassen auftretende Faserorientierung wird beim Spritzprägen teilweise aufgehoben. Spritzprägen liefert bei allen Kunststoffen Formteile mit sehr guter Oberfläche und geringer mechanischer Anisotropie.

## 1.2. Stand der Technik und patentrechtliche Situation

Die übliche Methode zur Herstellung von Kunststoffen mit kleinem spezifischen Durchgangswiderstand ist der Zusatz von leitenden Substanzen, wie zum Beispiel Leitfähigkeitsruß, Graphit, Eisenoxid-, Kupfer- oder Aluminiumteilchen, metallisierte Glasfasern oder -kugeln, Edelstahlfasern oder Kohlenstofffasern.

Da für die leitfähige Ausrüstung von Polymeren eine relativ hohe Konzentration der Additive, im Falle von Leitrußen zwischen 8 und 35 %, erforderlich ist, resultiert neben der Veränderung der elektrischen Eigenschaften ein meist deutlich ausgeprägter Einfluss auf die rheologischen und mechanischen Daten der zu modifizierenden Polymere. Mit steigender Rußkonzentration erfolgt eine Zunahme von Steifigkeit, Härte und Wärmeformbeständigkeit, verbunden mit einer Abnahme von Fließfähigkeit, Flexibilität, Dehnbarkeit und Zähigkeit des rußgefüllten Kunststoffes [9].

Es ist bekannt, dass mit elektrisch leitenden Füllstoffen faserförmiger Geometrie, d. h. mit hohem Länge-Breite-Verhältnis, die kritische Konzentration für die Ausbildung eines elektrisch leitenden Netzwerks deutlich abgesenkt werden kann, gegenüber leitfähigen Additiven mit kugelförmigen Partikeln.





**Bild 2:** Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Perkolationsschwelle für zylinderförmige Füllstoffteilchen [2]

Kohlenstofffasern bieten beispielsweise bei den üblichen Faseranteilen in CFK von 10 % und 40% vollständig antistatisches Verhalten, werden aber aufgrund des sehr hohen Preises ausschließlich in High-tech-Anwendungen mit hohen mechanischen Anforderungen eingesetzt.

Durch ein hohes Aspekt-Verhältnis genügen auch bei feinen Edelstahlfasern sehr geringe Volumenanteile von 0,5 – 1,5 % (4,0 – 12,0 %) für die elektrisch leitende Ausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen. Die hohe Dichte der Fasern, die Brüchigkeit und der hohe Preis schränken jedoch die Einsatzmöglichkeiten erheblich ein.

Ein enormes innovatives Potential besitzen Verbunde von Polymeren mit Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes). Mit ihnen ist es möglich, bereits bei geringen Zusatzmengen leitfähige oder antistatisch ausgerüstete Polymere zu erhalten und gleichzeitig eine mechanische Verstärkung zu erreichen [10, 11]. Dabei bleiben die typischen Polymereigenschaften, wie einfache Formgebung und Verarbeitung, weitestgehend erhalten. Die geringe Dichte und hohe mechanische Flexibilität von CNT sind weitere Vorteile, um zähe, hochfeste Nanokomposite herzustellen.

Aufgrund des hohen Preises ist es nötig, die erforderlichen Zusatzmengen an Nanotubes so weit wie möglich zu reduzieren. Es muss eine effektive Verteilung der zur Agglomeration neigenden CNT garantiert werden. Die damit verbundenen technologischen Fragestellungen für die Schmelzverarbeitung sind Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen. Die Diskrepanz zwischen den heute noch nötigen Füllgraden für eine ausreichende Leitfähigkeit von 1 – 2 % und den hierfür theoretisch erwarteten Füllgraden um unter 0,1 % (Abb. 3) zeigt das vorhandene Verbesserungspotenzial.

Viele neue Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zeigen, dass durch gezielte Positionierung und Anreicherung von Füll- und Verstärkungsstoffen in den Phasen heterogener Polymerblends interessante Eigenschaften, wie erhöhte elektrische Leitfähigkeit, elektromagnetische Abschirmung oder verringerte Gaspermeation, realisiert werden können.

In [12] wird ein Konzept vorgestellt, wo durch Ausbildung kokontinuierlicher Strukturen einer durchgehend leitfähigen Phase das gesamte Blendmaterial leitfähig wird. PC wird mit leitfähigen CNT modifiziert und mit einem Gehalt von mehr als 50 % in PP eingearbeitet. Die schlechten mechanischen Eigenschaften des Compounds werden durch Anlagerungen von Schichtsilikaten an den Phasengrenzflächen etwas verbessert. Trotz des selektiven Anlagerns der CNT in nur einer Phase des Blends werden aufgrund des hohen Anteils an PC noch relativ große Mengen an CNT benötigt.

In einem Forschungsvorhaben des TITK [13] wurde die Modifizierung von Polypropylen, Polyethylen und Polyamid durch mikrofibrilläre Strukturen einer zweiten thermoplastischen, elektrisch leitfähigen Verstärkungskomponente untersucht. Dazu wurde das Konzept der doppelten Perkolation angewendet, d. h. neben der Perkolation des leitfähigen Additivs in der Verstärkungskomponente wurde eine Perkolation dieser Phase im Compound durch Ausbildung von Mikrofibrillen genutzt. Im Gegensatz zu den klassischen Composites, bei denen die thermoplastische Matrix mit den leitfähigen Fasern (Metallfaser, Kohlefaser, be-

schichtete Synthesefaser) compounding (vermischt) werden, entstehen in dieser Produktgruppe die flexiblen, leitfähigen Mikrofibrillen erst während der Verarbeitungsstufen.

Mit Hilfe der dargestellten Technologie gelingt es, die notwendige elektrische Leitfähigkeit für den Schutz vor Elektrostatische Entladung (ESD) mit Rußgehalten unter 7 % zu erzielen. Gegenüber herkömmlichen leitfähigen PP-Compounds kann der Leitrußgehalt damit um mehr als 60 % reduziert werden.

Für den Einsatz von Kohlenstoffnanotubes ist das Verfahren jedoch nicht geeignet.

Ein ebenfalls auf Leitruß basierendes Verfahren wird in der Patentschrift WO 00/46815 [14] aufgezeigt. In Polyolefinen werden leitfähige Netzwerke durch rußgefülltes Polyamid oder Acrylnitril-Butadien-Styrol gebildet, welche sich an der Oberfläche von faserigen mineralischen Zusatzstoffen anlagern. Es sind bisher keine Arbeiten bekannt, die das vorgestellte Verfahren auf Basis von Polyethylenterephthalat umsetzen und die Verwendung von CNT als leitfähiges Additiv beinhalten.

## **2. Versuchsaufbau**

### **2.1. Grundlagen der Versuchsdurchführung**

#### **2.1.1. Materialauswahl**

Auf Grundlage einer praxisnahen Rezepturentwicklung wurden nur kommerzielle Materialkomponenten verwendet, die für eine spätere industrielle Umsetzung auch mengenmäßig und logistisch zur Verfügung stehen.

##### **2.1.1.1. Polymere**

- PP: Domolen 2340 P, Domolen 1040 RC
- HDPE: Dow HDPE 25055
- PA66: Ultramid A27 E01
- PET-A: Cleartuf P82
- PET-G: Skygreen
- PET: RT20, RT49
- PBT: Celanex 2500
- PC: Makrolon 2805
- MWCNT: Nanocyl 7000
- PA66-15CNT: Plasticyl PA 1501
- PBT-15CNT: Plasticyl PBT 1501

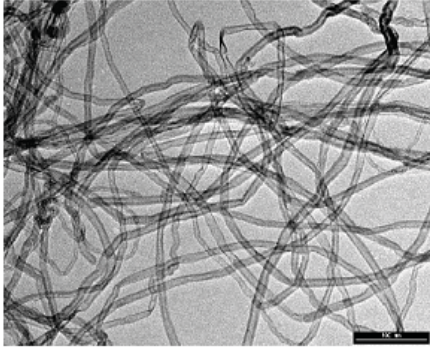
		<b>Domolen 2340 P</b>	<b>Domolen 1040 RC</b>	<b>Dow HDPE 25055</b>	<b>Ultramid A27</b>	<b>Cleartuf P82</b>	<b>Skygreen K2012</b>
Polymer		PP-Copolymer	PP-Homopolymer	HDPE	PA66	PET-A	PET-G
Hersteller		Domo	Domo	Dow	BASF	M&G Gruppo Mossi & Ghisolfi	SK Chemicals
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	0,91	0,91	0,953	1,14		1,27
Melt Flow Index	g/10min	15 (230°C/ 2,16 kg)	23 (230°C/ 2,16 kg)	25 (190°C/ 2,16 kg)	RV = 2,62-2,83	IV = 0,78	22 (265°C/ 2,16 kg)
Zugfestigkeit	MPa	28	40	25,0			50,0
Bruchdehnung	%	>50	20	200			140
Zug-E-Modul	MPa	1400	2000	870	3200		
Biegefestigkeit	MPa						
Biege-E-Modul	MPa						
Schlagzähigkeit, 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	ohne Bruch	90 (Charpy)				100 (Izod)
Kerbschlagzähigk., 23°C	kJ/m <sup>2</sup>	6 (Charpy)	2,5 (Izod)				
Schmelzpunkt (DSC)	°C	163	165	135	260	250	250

		<b>RT20</b>	<b>RT49</b>	<b>Makrolon 2805</b>	<b>Celanex 2500</b>
Polymer		PET	PET	PC	PBT
Hersteller		Invista	Invista	Bayer	Ticona
Dichte	g/cm <sup>3</sup>			1,2	1,31
Melt Flow Index	g/10min	IV = 0,64	IV = <0,5	10 (300°C/ 1,2 kg)	40 (250°C/ 2,16 kg)
Zugfestigkeit	MPa			66	
Bruchdehnung	%			120	
Zug-E-Modul	MPa			2400	2700
Biegefestigkeit	MPa				90
Biege-E-Modul	MPa			2400	
Schlagzähigkeit 23°C	kJ/m <sup>2</sup>			ohne Bruch	140 (Charpy)
Kerbschlagzähigk. 23°C	kJ/m <sup>2</sup>			75P (Charpy)	5 (Charpy)
Schmelzpunkt (DSC)	°C	250	250	220	225

**Tabelle 1:** Ausgewählte Eigenschaften der unmodifizierten Matrices

### 2.1.1.2. Leitfähige Additive

- Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT):
  - Nanocyl 7000



Hersteller: Nanocyl (Belgien)  
 mittlerer Durchmesser: 10 nm  
 Länge: 0,1-10 µm  
 BET-Oberfläche: 250 - 300 m<sup>2</sup>/g  
 C-Reinheitsgehalt: 90 %

- PA66-CNT Batch:
  - Plasticyl PA1501

Hersteller: Nanocyl (Belgien)  
 CNT-Gehalt: 15 %  
 Dichte: 1,165 g/cm<sup>3</sup>  
 MFI (300 °C / 20,0 kg): 0,88 g/10 min  
 Schmelzpunkt: 263 °C

- PBT-CNT Batch:
  - Plasticyl PBT1501

Hersteller: Nanocyl (Belgien)  
 CNT-Gehalt: 15 %  
 Dichte: 1,3 g/cm<sup>3</sup>  
 MFI (250°C / 20,0 kg): 0,88 g/10 min  
 Schmelzpunkt: 227 °C

### 2.1.1.3. Verstärkungsfasern

Typ		CS EC13 636	PR 440 2400 473A	CS 7967	Invista 713	Pyrofil TR50
Material		E-Schnitt-glasfasern	E-Glasfaser-rovings		PET-Faserrovings	C-Faserrovings
Hersteller		Johns Manvill	Johns Manvill	Lanxess	Invista	Mitsubishi Rayon
Feinheit	dtex	13 µm	16,5 µm	10 µm	5,5	7 µm
Festigkeit	cN/tex				78,5	4900 MPa
Dehnung	%				18	1,8 %
Matrizeignung		PP, PE, PVC	PP	PBT, PET		

**Tabelle 2:** Ausgewählte Eigenschaften der Verstärkungsfasern

## 2.1.2. Prüfverfahren

### 2.1.2.1. Prüfkörperherstellung

Die Prüfkörper für die mechanischen und elektrischen Prüfungen der Compounds wurden durch Spritzguss hergestellt.

Für den Spritzguss wurde der Maschinentyp HM110/350V/130V mit 40 mm-Schnecke der Firma Battenfeld genutzt. Entsprechend den Verarbeitungsempfehlungen der Polymerhersteller und Erfahrungen eigener Untersuchungen wurden für die Grundeinstellung der Maschinen folgende Parameter gewählt:

Parameter	PP	HDPE	PA66	PBT	PC	PET
Werkzeugtemperatur (°C)	60	60	80	85	100	80
Schmelzetemperatur (°C)	220	220	280	260	300	280
Staudruck (bar)	100	100	100	100	100	100
Schneckenumfangsgeschwindigkeit (m/min)	200	200	200	200	200	200
Maximaler Einspritzdruck (bar)	900	900	900	900	900	1000
Einspritzgeschwindigkeit (cm <sup>3</sup> /s)	5	5	5	5	5	5
Nachdruck (bar)	600	600	600	600	600	1000
Nachdruckzeit (s)	16	16	16	16	16	16
Restkühlzeit (s)	15	15	15	15	15	15

**Tabelle 3:** Übersicht der Spritzgussbedingungen

Für einige Untersuchungen wurden auch Prüfkörper durch Pressen hergestellt. Das Pressen von Granulat zu Platten ermöglicht eine scherarme Verarbeitung bei möglichst geringer Orientierung der Additive durch Fließvorgänge.

Dazu wurde eine Laborpresse P 300 P der Firma Dr. Collin mit folgenden Prozessparametern eingesetzt:

- Plattenmaß 250 \* 250 \* 3 mm
- Temperatur Pressform 250 °C
- Presszeit 5 min
- Kühlzeit 10 min
- Pressdruck 250 bar (Hydraulikdruck)  
485 N/cm<sup>2</sup> (spezifischer Pressdruck für  
Fläche 250 \* 250 mm)

### 2.1.2.2. Prüfmethoden

Prüfmerkmal	Prüfvorschrift / Messverfahren	Gerät
<b>Mechanik</b>		
Zugfestigkeit	DIN EN ISO 527-1	
Dehnung bei Zugfestigkeit	DIN EN ISO 527-1	
Zug-E-Modul	DIN EN ISO 527-1	
Norm-Biegespannung	DIN EN ISO 178	
Biege-E-Modul	DIN EN ISO 178	
Schlagzähigkeit Charpy	DIN EN ISO 179/ 1e-u	
Kerbschlagzähigkeit Charpy	DIN EN ISO 179/ 1eA-n	
<b>Elektrische Eigenschaften</b>		
Oberflächenwiderstand (Strichelektroden)	DIN EN 53482 B	Fischer Elektronik – Milli -TO3
Oberflächenwiderstand (Ringelektroden)	DIN IEC 61340-2-3	Wolfgang Warmbier - SRM 200
Spezifischer Durchgangswiderstand (Schutzringelektrode)	DIN IEC 60093	Fischer Elektronik – Milli -TO3
Elektromagnetische Abschirmung	1 GHz bis 12 GHz	ALTRAN-Messkammer

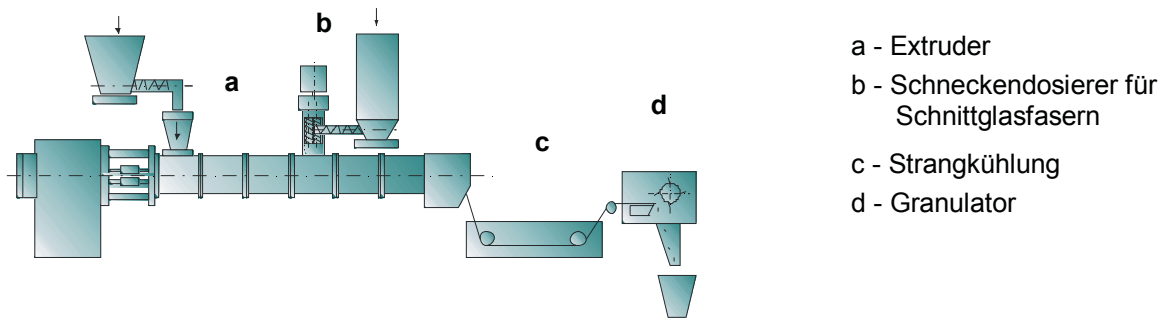
**Tabelle 4:** Übersicht der Prüfverfahren

## 2.2. Verarbeitungstechnologie

### 2.2.1. Compoundieren

Das Compoundieren der Versuchswerkstoffe erfolgte mittels gleichlaufendem, dichtkämmerndem Doppelschneckenextruder.

Für die Kurzfasertechnologie auf der Basis von Schnittglasfasern wurde ein ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer mit einer Verfahrenslänge von  $L/D = 40$  eingesetzt. Weitere Versuche mit Rovings, Kohlenstoff- und Polyesterfasern wurden auf einem ZSE 40 MT der Firma Leistritz mit einem  $L/D = 48$  durchgeführt.

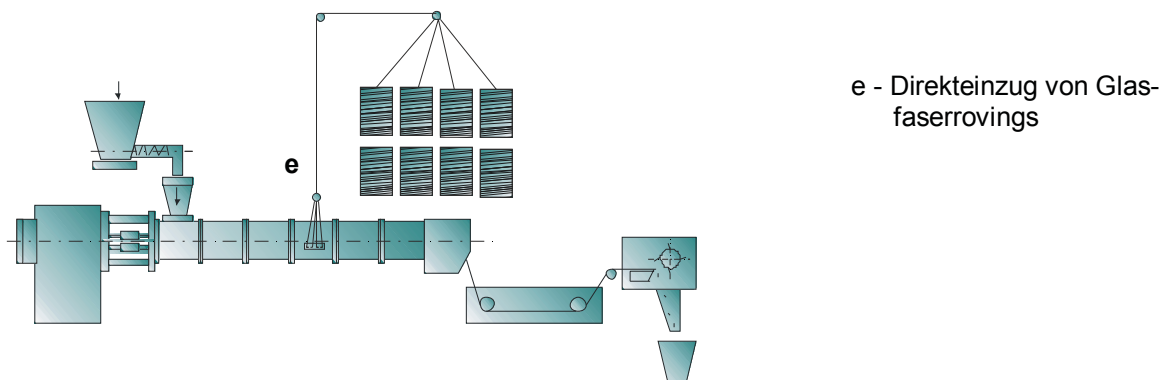


**Bild 3:** Schematische Darstellung der Compoundierung mit Schnittglasfasern

Als Basistechnologie für den ZSK 25 wurden folgende Parameter gewählt.

- Durchsatz: 10 kg/h
- Schneckendrehzahl: 200 U/min
- Ausspritzen eines runden Stranges
- Düsenlochdurchmesser: 4 mm

Die Dosierung der Schnittglasfasern erfolgt durch herkömmliche gravimetrische Dosiereinrichtungen.



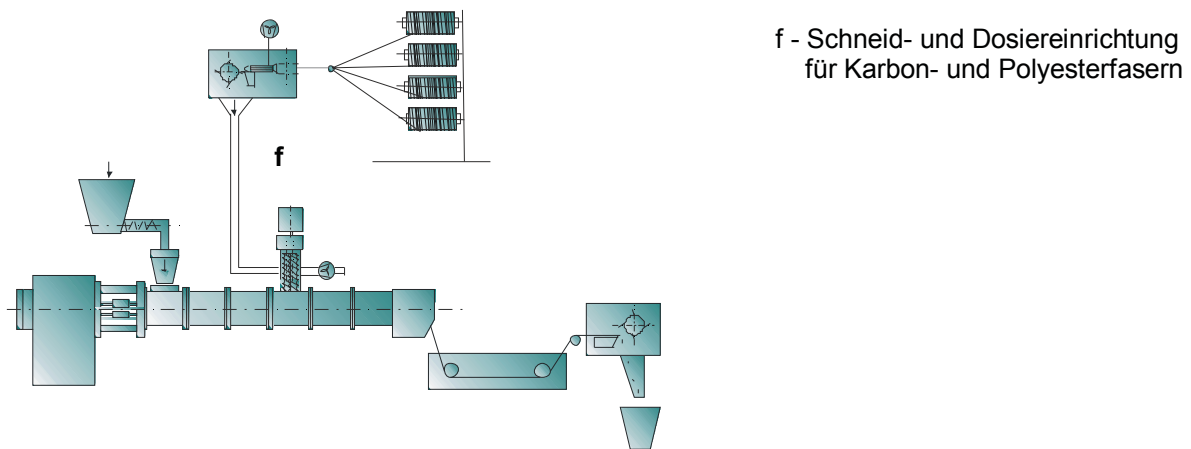
**Bild 4:** Schematische Darstellung der Compoundierung mit Glasfaserrovings

Glasfaserrovings werden direkt durch eine Zylinderöffnung in den Extruder eingezogen. Die Dosiermenge kann durch die Schneckendrehzahl und die Anzahl der Rovings variiert werden.

Für die Zugabe der Karbon- und Polyesterfaser wurde eine Technologie gewählt, die eine hohe Faserlänge im Compound bei sehr guter Faserverteilung gewährleistet.

Die Filamente bzw. Rovings werden zu einem Kabel gefacht und direkt bei der Compoundierung mit einer Schneidmaschine geschnitten und dem Extruder zugeführt. Die Dosiermenge ergibt sich aus Kabelstärke und Einzugsgeschwindigkeit der Schneidmaschine. Die Schnittlänge ist variabel wählbar. Durch das Injektorprinzip der Schneidmaschine wird eine gute Vereinzelung der Fasern erzielt und unnötige Kompaktierung und Verschlingung der Fasern vermieden.

Für den Einzug der Fasern in den Extruder wird eine Förderschnecke mit Ansaugvorrichtung genutzt.



**Bild 5:** Schematische Darstellung der Compoundierung mit Karbon- und Polyesterfasern

### **3. Experimenteller Teil und Ergebnisdiskussion**

#### **3.1. Binäre leitfähige Compounds**

Werden in einem ungefüllten Werkstoff leitfähige Additive in steigender Menge eingebracht und homogen verteilt, hat dies zunächst kaum Einfluss auf den Verlauf des Widerstandes, d.h. das Polymervolumen wird nicht leitend überbrückt. Erst wenn eine kritische Konzentration erreicht wird, beginnen sich über eine spontane Zunahme der Berührungstellen Leiterbahnen auszubilden.

Aufgrund ihrer großen Länge im Verhältnis zum Radius und ihrer hohen Leitfähigkeit sind Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) ein idealer Compositbestandteil um die Leitfähigkeit von Kunststoffen zu erhöhen, da die Perkolationsgrenze bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen erreicht wird, als bei herkömmlichen kugelförmigen Füllstoffen.

Für die Anwendung im vorliegenden Projekt wurden CNT des Typs Nanocyl 7000 getestet. Die belgische Firma Nanocyl ist einer der führenden Hersteller und betreibt seit 2005 eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 40 Tonnen.

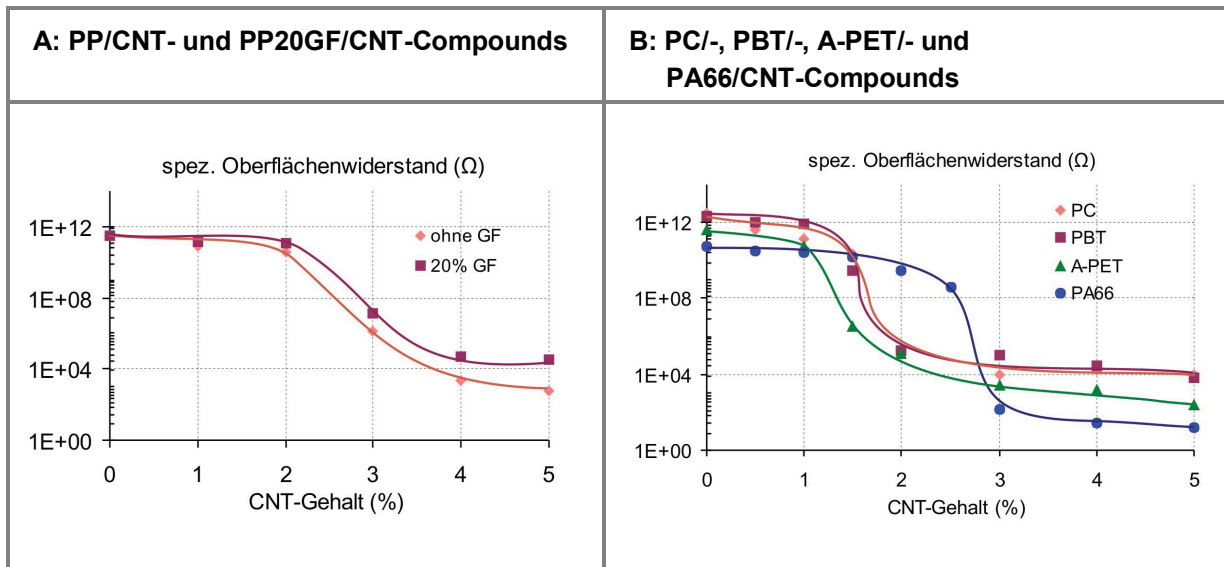
Es wurden leitfähige binäre Verbunde mit jeweils einem Polymer und leitfähigen Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) hergestellt und analysiert. Die Herstellung von Granulaten erfolgt mittels Extrusionstechnik mit nachfolgender Verarbeitung durch Spritzguss. An Hand von Konzentrationsreihen wurde das elektrische Perkulationsverhalten ermittelt.

Während die Compounds mit den Matrixwerkstoffen PP und PP/GF als Basis für den Eigenschaftsvergleich mit den neu zu entwickelnden Materialien dienen soll, wurden die Versuchsreihen mit den Verstärkungsmaterialien PET, PBT, PC und PA66 zur gezielten Auswahl geeigneter Ausgangsmaterialien und Verfahrensparameter, sowie für die Festlegung der Einsatzkonzentrationen für die weiteren Arbeitspakete genutzt.



Die kritische Konzentration für das Erreichen der Perkolationschwelle hängt von der Art des Leitfähigkeitsadditivs und der Art des Polymers ab. Dabei haben auch Verarbeitungsparameter wesentliche Auswirkungen. Für die Versuchsreihe wurden CNT mittels Direktextrusion in Polymere mit mittlerer Viskosität eingebracht.

Bild 6 zeigt die Veränderungen des elektrischen Oberflächenwiderstandes in Abhängigkeit des CNT-Gehaltes.



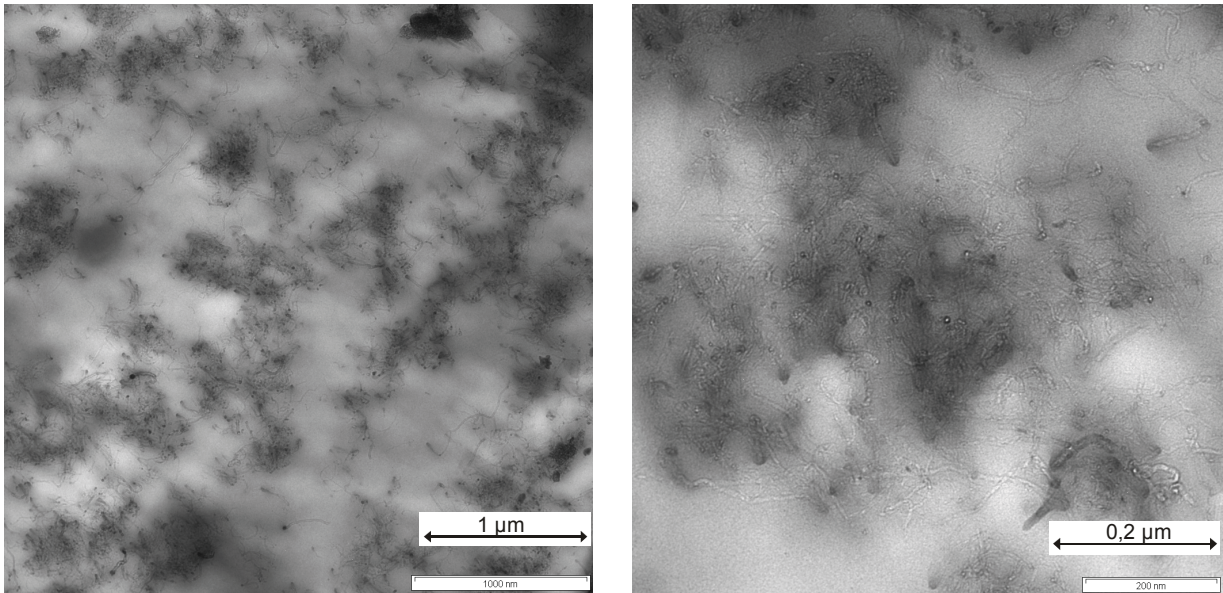
**Bild 6:** spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit des CNT-Gehaltes

Die Ergebnisse zeigen relativ große Unterschiede im Perkolationsverhalten bei den einzelnen Matrixmaterialien.

Der für den Schutz vor elektrostatischer Entladung (ESD) notwendige Oberflächenwiderstand von  $10^6 \Omega$  wird mit Polypropylen bei einem CNT-Gehalt im Bereich von 3 – 4% erzielt. Die Verstärkung mit Glasfasern hat dabei noch eine ungünstige Wirkung auf das Leitfähigkeitsvermögen des Compounds, so dass im Normalfall noch größere Einsatzmengen an leitfähigen Additiven notwendig werden (Bild 6A).

Für die Phase des leitfähigen Zweitpolymers in den neuartigen Compounds werden geringere Widerstände im Bereich von  $10^3 \Omega$  angestrebt.

Die Perkolationskurven im Bild 6B lassen erwarten, dass hierfür Einsatzmengen von 4 – 5% CNT notwendig werden, wobei PA66 und A-PET höhere Oberflächenleitfähigkeiten gegenüber PC und PBT in diesem Konzentrationsbereich aufweisen.



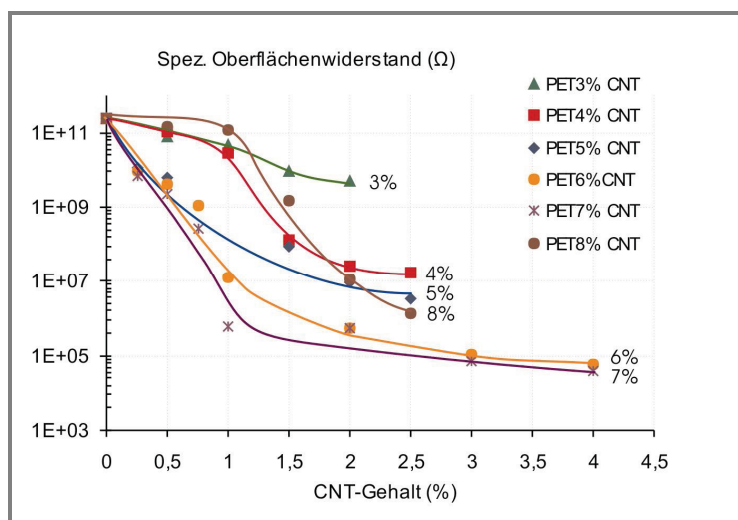
**Bild 7:** TEM-Aufnahmen des PET-CNT-Verbundes

### 3.2. Quaternäre leitfähige Verbunde

#### 3.2.1. Glasfaserverstärkte PP-Compounds mit leitfähiger PET/CNT-Phase

In der ersten Versuchsphase wurden leitfähige quaternäre Verbunde mit PP als Matrix, PET als Zweitpolymer, Glasfasern und leitfähigen CNT erprobt und analysiert.

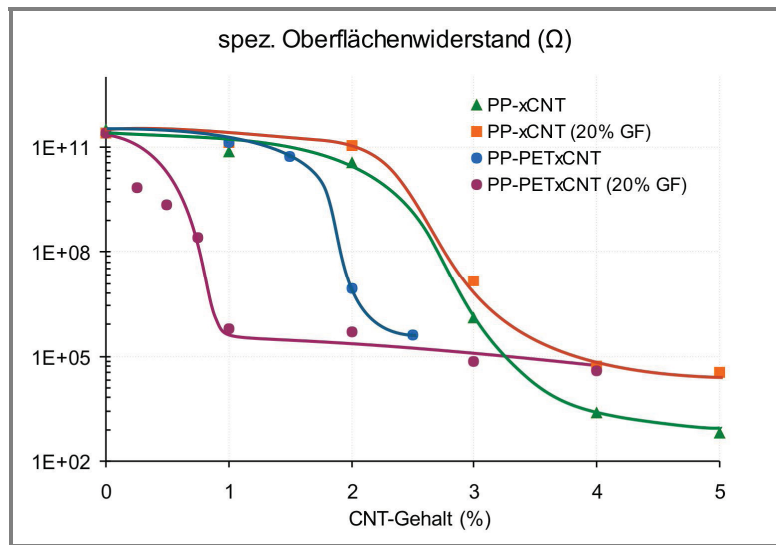
Zu diesem Zweck wurden in einem ersten Schritt leitfähige PET-Batches mit einem CNT-Gehalt im Bereich von 3 bis 8% hergestellt, welche dann anschließend mit unterschiedlichen Gehalten von 10 bis 70 % mit PP und 20% Glasfasern zum endgültigen Verbund weiterverarbeitet wurden. Die CNT-Gehalte und die ermittelten Leitfähigkeiten des Gesamtverbundes sind im Bild 8 dargestellt.



**Bild 8:** spezifischer Oberflächenwiderstand des quaternären Verbundes in Abhängigkeit des CNT-Gehaltes des PET/CNT-Batches

Da sich in dem Verbund zwei Perkolationen überlagern, entspricht der Verlauf nicht mehr dem typischen Bild einer einfachen Perkolation.

Die Übersicht zeigt weiter, dass erst mit einem CNT-Gehalt um 7 % im Zweitpolymer eine maximale Leitfähigkeit im Compound erzielt wird. Diese unerwartet hohe Konzentration hat den Vorteil, dass nur geringe Mengen an Zweitpolymer im Compound eingebracht werden müssen und damit unerwünschte Eigenschaftsveränderungen minimiert werden können. Mit 8 % CNT-Gehalt wird eine Grenze überschritten, bei der durch den abnehmenden Volumenanteil des Zweitpolymers die Ausbildung leitfähiger Pfade in der PP-Matrix so weit eingeschränkt ist, dass die Leitfähigkeit des Verbundes insgesamt wieder abnimmt.



**Bild 9:** spez. Oberflächenwiderstand verschiedener Compounds in Abhängigkeit des CNT-Gehaltes

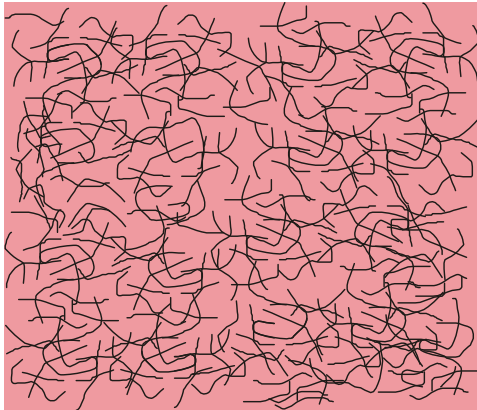
Der Vergleich des Leitfähigkeitsverhaltens der verschiedenen Compoundzusammensetzungen macht den enormen Effekt deutlich, der mit dem neuen Material erzielt wird (Bild 9). Für den gewünschten Oberflächenwiderstand von  $10^6 \Omega$  kann gegenüber herkömmlichen leitfähigen Compounds der Einsatz von CNT um über 60 % reduziert werden.

Komponenten des Materialverbundes	CNT-Gehalt für Oberflächenwiderstand von $10^6 \Omega$
PP-CNT	3,3 %
PP/20GF-CNT	3,5 %
PP/PET-CNT	2,5 %
PP/20GF/PET-CNT	1,0 %

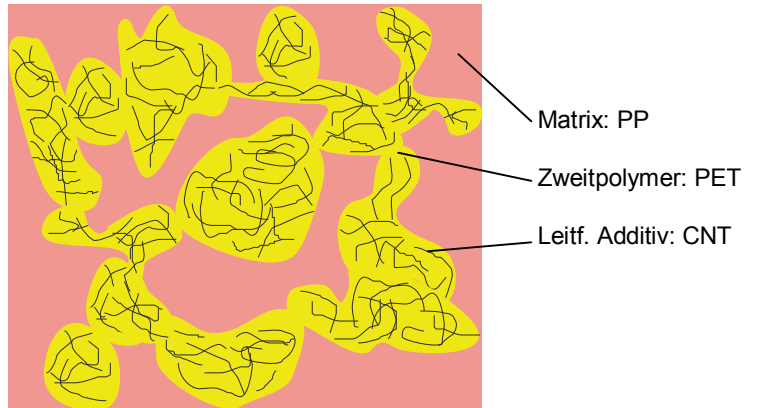
**Tabelle 5:** notwendiger CNT-Gehalt für spez. Oberflächenwiderstand von  $10^6 \Omega$

Das verbesserte Ergebnis des PP/PET-CNT Verbundes gegenüber dem Zweistoffgemisch PP-CNT ist auf die Ausbildung einer cokontinuierlichen PET-CNT-Phase zurückzuführen, welche innerhalb der PP-Matrix ein leitfähiges Netzwerk ausbildet (Bild 10). Dadurch, dass die CNT nur in der PET-Phase eingelagert sind, kann schon mit geringen Gehalten ein leitfähiger Verbund aufgebaut werden. REM-Bilder (Bild 11) zeigen deutlich den Phasenaufbau des unverträglichen Polymergemisches und die Grenzflächen zwischen CNT-armer und CNT-reicher Phase.

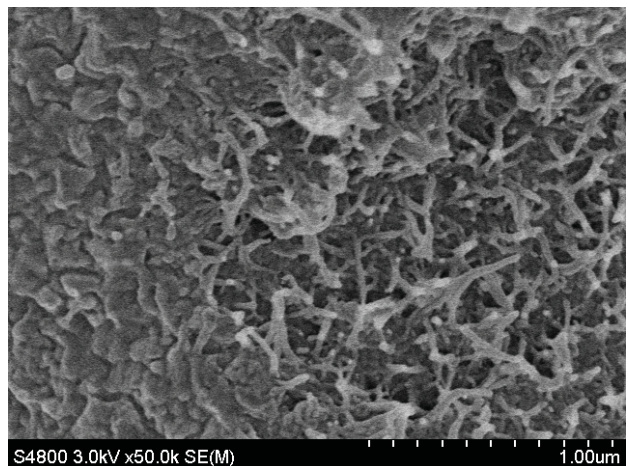
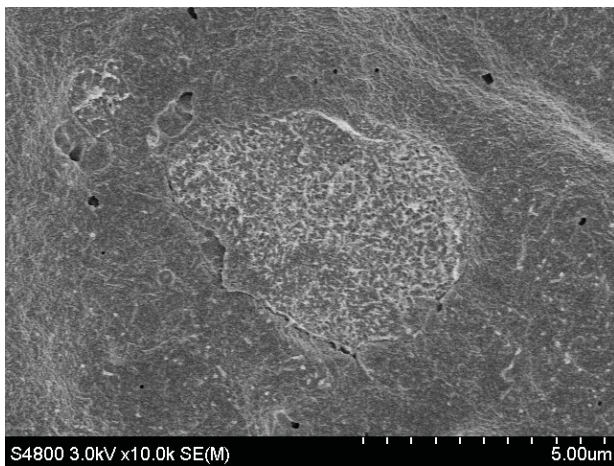
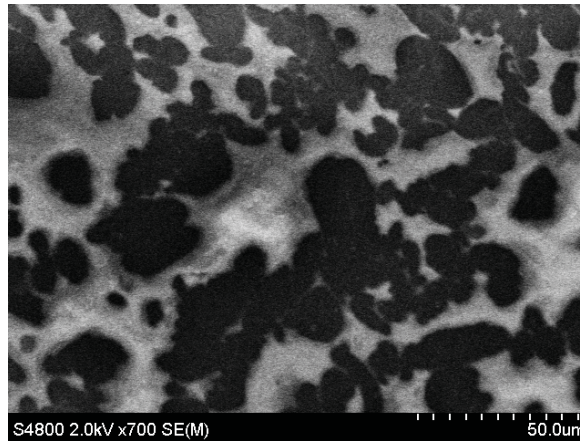
**PP-CNT-Compound**



**PP/PET-CNT-Compound**



**Bild 10:** Schematische Darstellung der Morphologie der leitfähigen Compounds

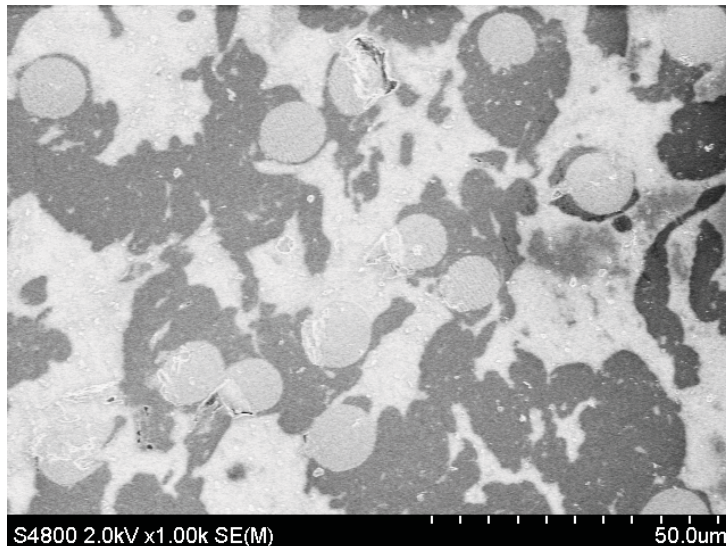


**Bild 11:** REM-Bilder des PP/PET-CNT Verbundes

Durch die zusätzliche Einlagerung von Fasern in das Polymergemisch wird die Phasenverteilung soweit verändert, dass mit noch deutlich geringeren Anteilen an CNT-gefülltem PET ein leitfähiges Netzwerk aufgebaut wird. Die Gegenüberstellung mit dem glasfaserfreien Verbund zeigt eindeutig, dass die leitfähigkeitsverbessernde Wirkung unmittelbar mit der

Anwesenheit von Fasern im Zusammenhang steht (Tabelle 5). Bereits bei einem Gehalt von 1 % CNT wird der spezifische elektrische Oberflächenwiderstand auf ein Niveau von  $10^6 \Omega$  herabgesetzt. Für diesen Fall beträgt der Anteil des Zweitpolymers PET im Polymerverbund nur 14,3 %.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Bild 12) zeigen die Verteilung der Stoffkomponenten im Compound und bestätigen eine nahezu vollständige Beschichtung der Glasfasern mit CNT-gefülltem Zweitpolymer.



**Bild 12:** REM-Aufnahme eines PP/PET/CNT/GF-Compounds

### 3.2.2. Zweitpolymer

PET besitzt vielfältige Einsatzbereiche und wird unter anderem zur Herstellung von Kunststoffflaschen, Folien und Textilfasern verwendet.

Entsprechend des jeweiligen Einsatzzweckes wird PET mit verschiedenen Viskositäten hergestellt und mit anderen Polymerbausteinen modifiziert.

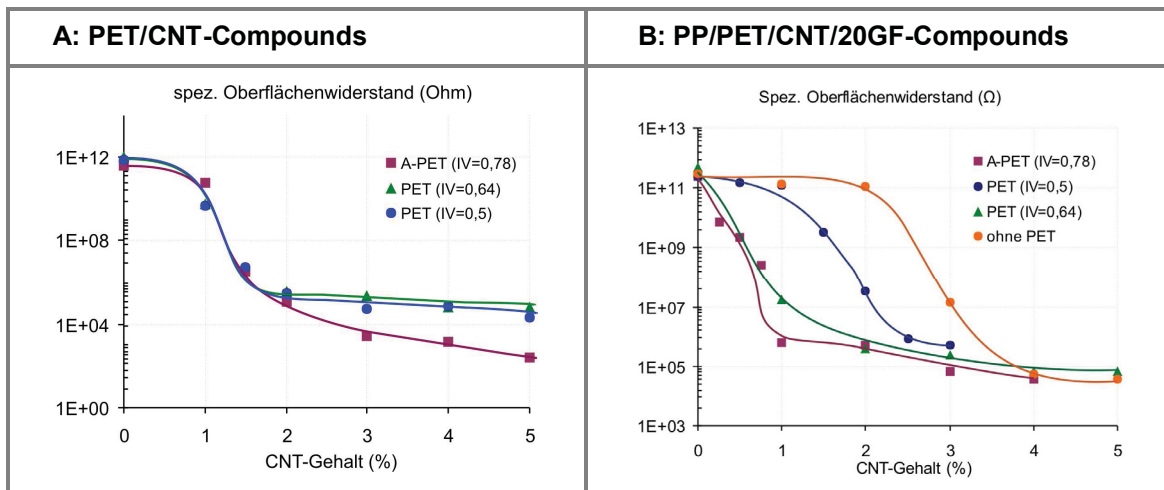
Für die Anwendung des PET in leitfähigen Compounds zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass auch hier bestimmte Qualitäten besser geeignet sind.

Schon am binären PET/CNT-Compound wird deutlich, dass bei identischen Extrusionsbedingungen unterschiedliche Leitfähigkeitseigenschaften erzielt werden. Etwas überraschend zeigen PET-Materialien mit höherer Viskosität im Bereich höherer CNT-Gehalte bessere Leitfähigkeit gegenüber den leichtfließenden Typen (Bild 13A).

Es ist zu vermuten, dass dieser Zusammenhang auch einer der Ursachen ist, dass das PET mit der niedrigen Viskosität ( $IV = 0,5$ ) im quaternären Verbund nicht diesen herausragenden Effekt der Leitfähigkeitsverbesserung bewirkt (Bild 13B).

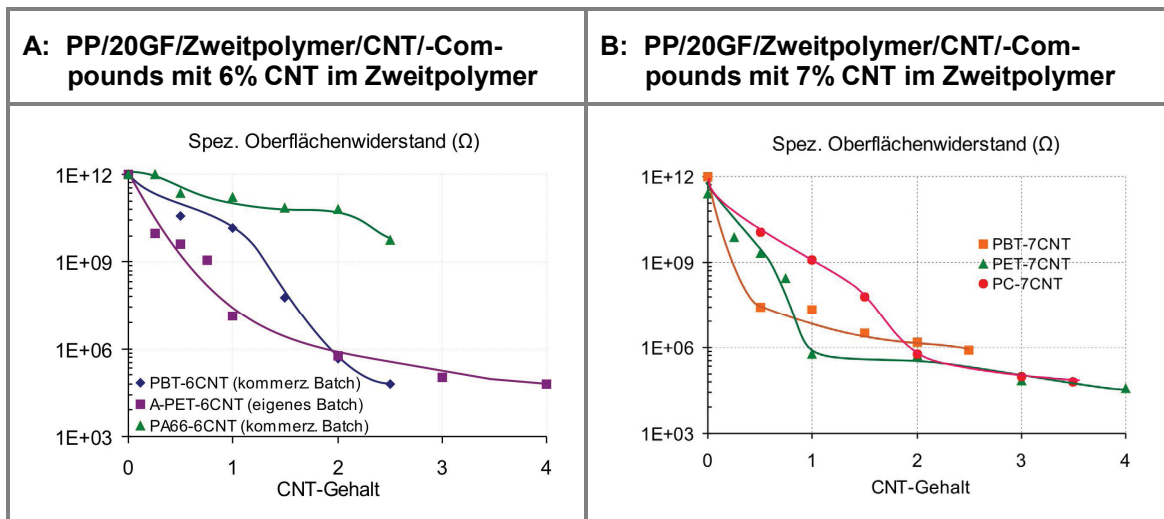
Neben der Wirkung auf die Verteilung und Orientierung des leitfähigen Additivs hat die Viskosität des Zweitpolymers auch entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Morphologie des Gesamtverbundes.

Da entsprechend der Ergebnisse die zu empfehlende intrinsische Viskosität des PET im Bereich 0,65 bis 0,8 dl/g liegt, sind auch gute Voraussetzungen für den Einsatz von Rezyklaten aus dem PET-Flaschenkreislauf (IV: 0,75 – 0,95) gegeben.



**Bild 13:** spez. Oberflächenwiderstand verschiedener Compounds in Abhängigkeit des PET-Typs

Da andere, zu PP unverträgliche, Kunststoffe deutlich höhere Materialkosten aufweisen, wurde der Test weiterer Zweitpolymere nur stichprobenartig durchgeführt. Neben den selbsthergestellten CNT-Batches mit PBT und PC wurden auch kommerziell verfügbare Compounds auf Basis PA66 und PBT (Plasticyl) in die Versuchsdurchführung einbezogen. Die Widerstandskurven der binären Compounds mit CNT sind im Bild 6B dargestellt. Für den Einsatz im glasfaserverstärkten PP wurde der CNT-Gehalt der Zweitpolymere auf 6 bzw. 7 % eingestellt.



**Bild 14:** spez. Oberflächenwiderstand verschiedener Compounds in Abhängigkeit des Zweitpolymers

Im Vergleich zum bereits getesteten PET schneiden andere Zweitpolymere deutlich schlechter ab. Vor allem im interessanten Konzentrationsbereich von CNT < 2 % offenbaren sich große Unterschiede in den erreichten Widerstandswerten. Die geringsten Effekte der CNT-Einsparung werden mit den kommerziellen Batches auf Basis PA66 und PBT erzielt

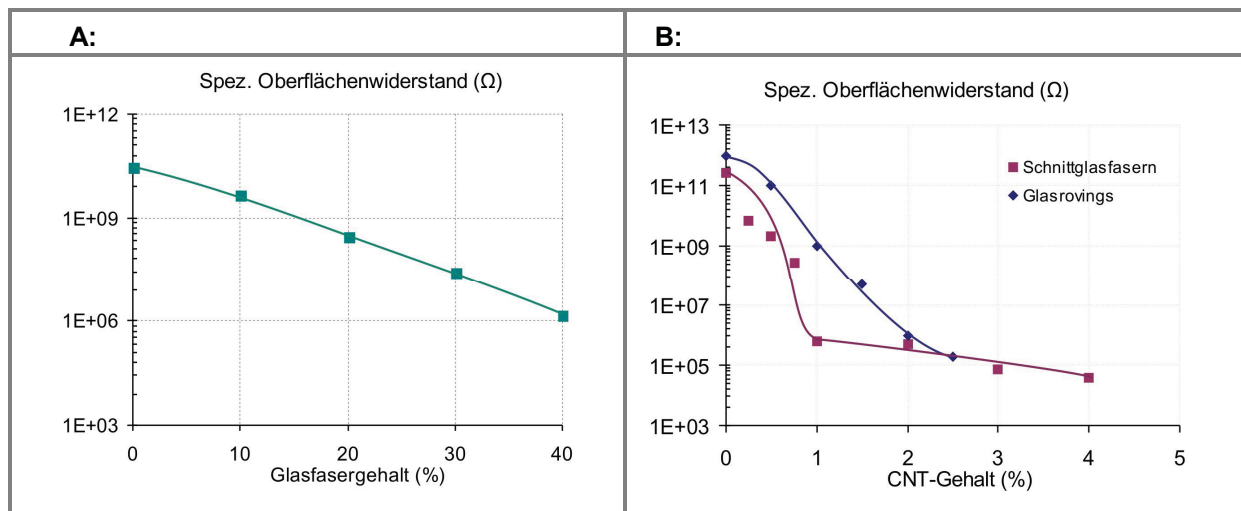
(Bild 14A). Eine Ursache kann darin liegen, dass durch die Verdünnung der gelieferten Batches mit einem CNT-Gehalt von 15 % auf die gewünschte Konzentration von 6 % ein zusätzlicher Extrusionsschritt notwendig ist, durch welchen das Leitfähigkeitsverhalten der Compounds ungünstig beeinflusst wird. Bild 6B zeigt, dass schon die binären PA66- und PBT-Compounds schlechtere Widerstandswerte gegenüber PET aufwiesen.

Bild 14B macht aber auch deutlich, dass ein in einem Schritt hergestellter 7 %iger PBT/CNT-Compound nahezu äquivalente elektrische Eigenschaften im glasfaserverstärkten PP bewirkt wie vergleichbare Compounds mit PET.

### 3.2.3. Verstärkungsfasern

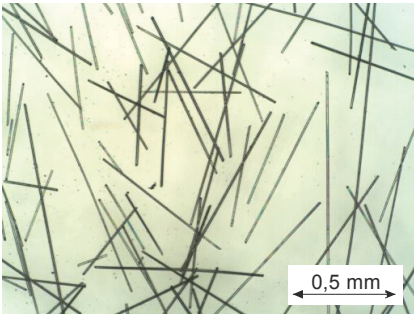
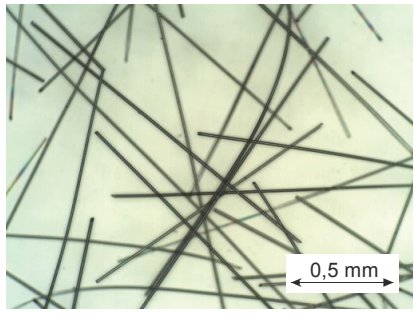
#### 3.2.3.1. Glasfasern

Der glasfaserverstärkte Compound zeigt eine starke homogene Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Fasergehalt. Bei einem Compound mit 1 % CNT reduziert sich der spez. Oberflächenwiderstand bei einer Zunahme des Fasergehaltes von 10 % um circa eine Zehnerpotenz (Bild 15A). Dieser Zusammenhang gilt für Glasfasern, die mit Schichten für eine gute Anbindung an PP ausgerüstet sind und durch herkömmliche Kurzfaserverbundung mit durchschnittlichen Faserlängen von 0,4 – 0,5 mm im Compound eingearbeitet sind.



**Bild 15:** spez. Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit des Glasfasergehaltes und der Faserlänge (Compound: PP/GF/PET/CNT-Compound mit 1 % CNT)

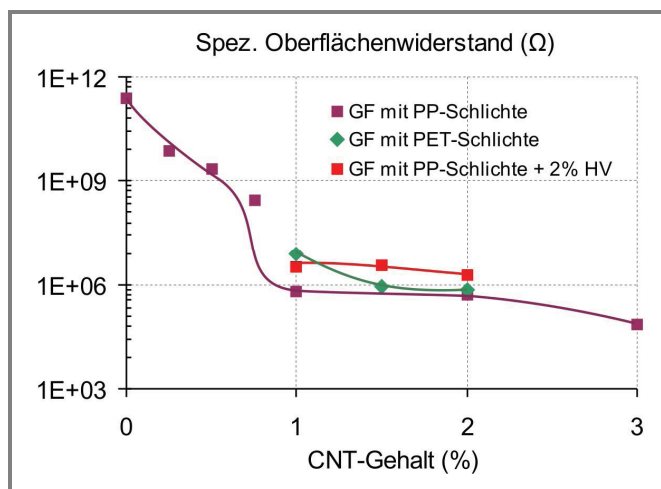
Das Bestreben, durch längere Fasern bessere mechanische Eigenschaften zu erzielen, wirkt sich allerdings beeinträchtigend auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Neben der Kurzfasertechnologie wurde im Projekt auch ein Verfahren mit Einsatz von Glasfaserrovings erprobt. Wie Tabelle 4 zeigt, wurde die Faserlänge im Granulat mehr als verdoppelt. Der erwartete Effekt der verbesserten Leitfähigkeit war allerdings nicht festzustellen (Bild 15B).

Glasfasertyp	Mittlere Faserlänge im Compound (mm)	Mikrobild des Glührückstandes
Glaskurzfasern 4,5 mm	0,4 - 0,5	
Glasfaserrovings	1,2 - 1,4	

**Tabelle 4:** Glasfaserlängen im Compound

Die elektrischen Eigenschaften des Mehrphasensystems reagieren relativ unempfindlich auf Veränderungen der Grenzflächencharakteristik zwischen den Glasfasern und den Polymeren.

Zur optimalen Anbindung der Matrix an die Verstärkungsfasern werden Glasfasern üblicherweise mit einem silanhaltigen Haftvermittler ausgerüstet, welcher optimal auf das Matrixpolymer abgestimmt ist. Durch Zugabe eines maleinsäureanhydritgepropften Copolymers kann die Mechanik glasfaserverstärkter Polypropylenverbunde nochmals verbessert werden. Die Untersuchungen zeigen, dass diese Hilfsmittel den Aufbau des Mehrphasensystems nur unwesentlich beeinflussen und das elektrische Verhalten nur geringfügig verändert wird. Eine verbesserte Anlagerung der PET-Phase an die Glasfasern wird durch die Verwendung einer auf PET ausgerichteten Faserschlichte offenbar nicht bewirkt.



**Bild 16:** spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit der Faserschichten und Haftvermittler

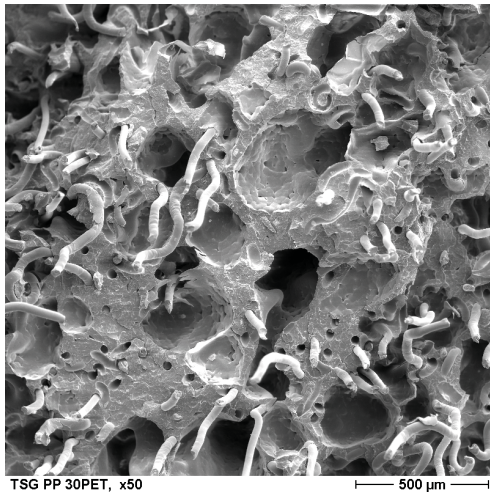


### 3.2.3.2. Thermoplastische Fasern

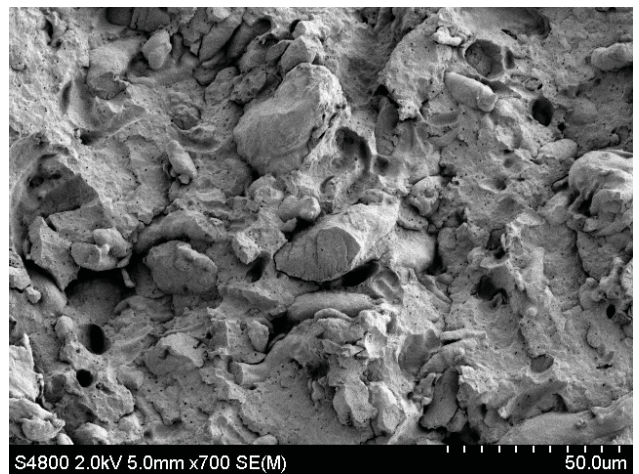
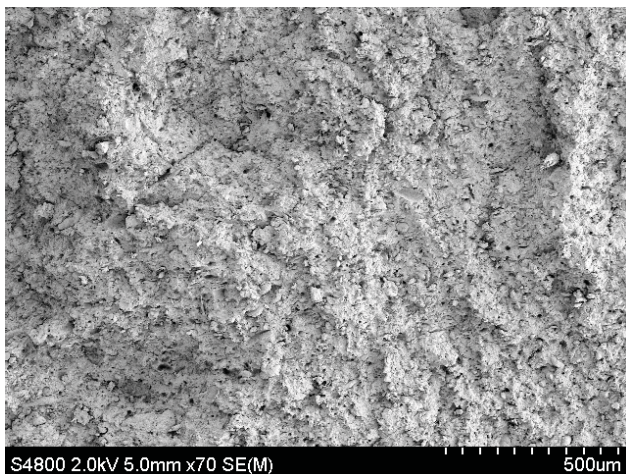
Im Hinblick auf höhere L/D-Verhältnisse und besseres duktileres Verhalten ist der Einsatz von thermoplastischen Fasern von Interesse. Es besteht allerdings die Einschränkung, dass Fasern auf Basis PET, PA66, PAN und anderen nur sinnvoll in Matrices mit deutlich niedrigerem Schmelzbereich eingesetzt werden können. Da sich die Verarbeitung derartiger Fasern in den Polymeren PET, PC und PA66 aufgrund der hohen Schmelzpunkte ausschließt, wurden die Versuche nur mit der Matrix PP und dem Zweitpolymer PBT durchgeführt.

Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Verstärkung von PP mit PET-Fasern mit Faserlängen von 3 – 5 mm im gespritzten Werkstück realisierbar ist und eine enorme Verbesserung der schlagzähnen Verhaltens bewirkt werden kann. Die genutzte Technologie ist schematisch in Bild 5 dargestellt.

#### A: PP/PET-F - Compound



#### B: PP/PBT/CNT/PET-F - Compound

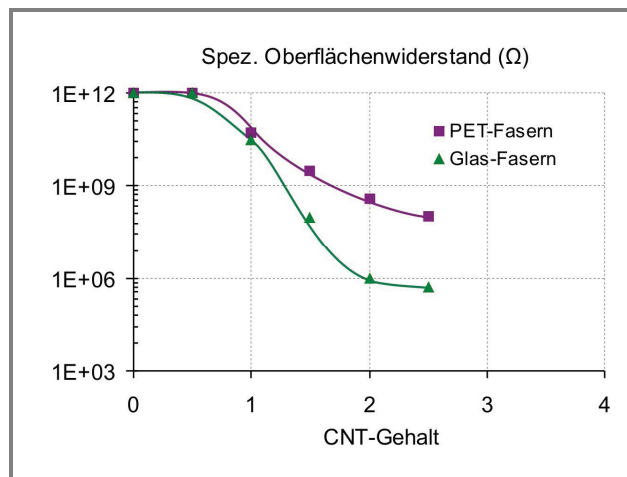


**Bild 17:** REM-Aufnahmen PET-F gefüllter Compounds

Die gemeinsame Verarbeitung von PBT mit PP und PET-Fasern erfordert eine um ca. 30 K höhere Extrusionstemperatur. Obwohl diese noch deutlich unter der Schmelztemperatur von

PET liegt, werden die PET-Fasern durch die Scherkräfte erheblich geschädigt. Während im binären PP/PET-F - Compound die Fasern mit großer Länge vorliegen, sind im PBT-haltigen Verbund die Fasern nur als kurze Bruchstücke zu erkennen (Bild 17B).

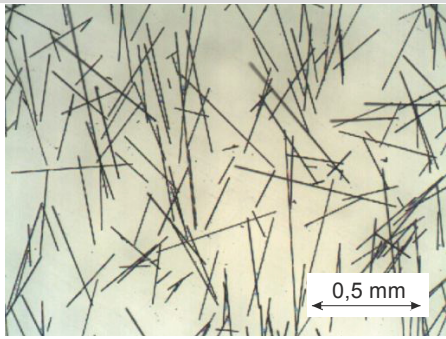
Es ist somit nicht überraschend, dass die Leitfähigkeit des PET-F – haltigen Compounds gegenüber der glasfaserverstärkten Variante deutlich schlechter ausfällt (Bild 18). Die REM-Bilder liefern auch keinen Hinweis, dass sich die leitfähig ausgerüstete PBT-Phase vorrangig an der Oberfläche der PET-Faserbruchstücke angeordnet hat.



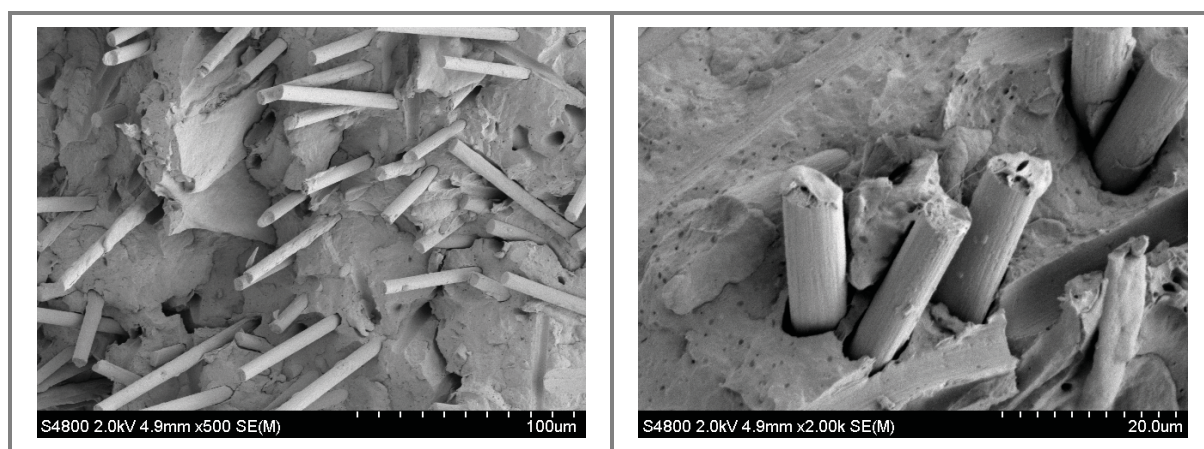
**Bild 18:** spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit des Fasertyps (Compound: PP/PBT/20xxx/CNT-Compound mit 6 % CNT im PBT)

### 3.2.3.3. Kohlenstoff-Fasern

Von den wichtigsten Verstärkungsfasern auf polymerer Basis ist nur die Kohlenstofffaser elektrisch leitend. Kohlenstofffasern zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte aus und sind daher die idealen Verstärkungsfasern für Leichtbauanwendungen. Gegenüber Glasfaser hat Standard-Kohlenstofffaser (HT-Faser) eine doppelt so hohe spezifische Zugfestigkeit und einen etwa viermal höheren spezifischen E-Modul. Durch ihre Sprödigkeit werden auch die Kohlenstofffasern durch die Compoundierung im Extruder stark eingekürzt. Mit Hilfe einer scherarmen Technologie konnte dennoch bei einer Ausgangslänge von 5 mm eine mittlere Faserlänge von 0,3 bis 0,4 mm im Compound erreicht werden (Tabelle 5).

Fasertyp	Mittlere Faserlänge im Compound (mm)	Mikrobild des Glührückstandes
Kohlefaser	0,34	

**Tabelle 5:** Kohlefaserlängen im Compound



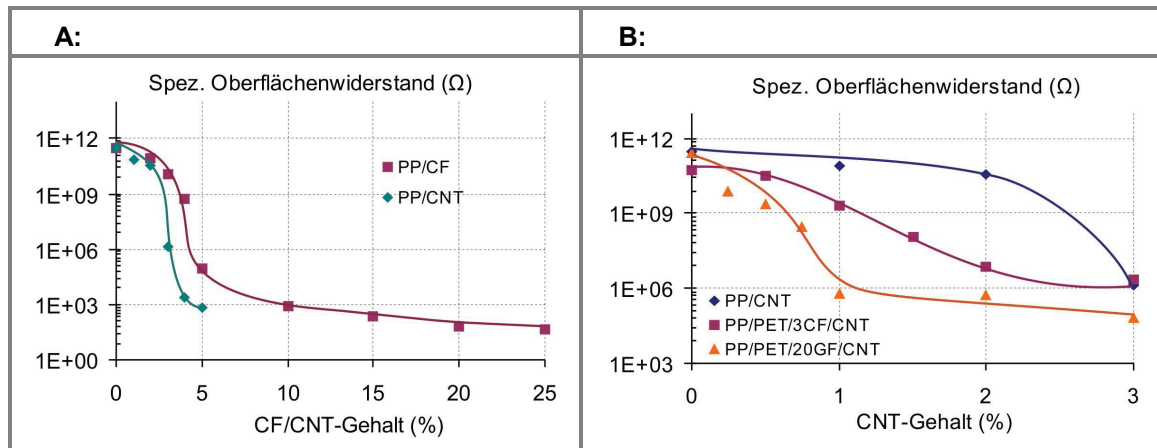
**Bild 18:** REM-Aufnahmen eines PP/PET/1,5CNT/15CF-Compounds

Das relativ hohe L/D-Verhältnis (ca. 50) der Kohlenstofffasern im PP-Compound bewirkt auch eine auffallend niedrige Perkolationschwelle. Gegenüber dem CNT-gefüllten Compound sind nur ca. 2 % mehr Füllstoff notwendig, um nahezu äquivalente Oberflächenwiderstände zu erzielen (Bild 19A).

Für die Untersuchung der Eigenschaftsveränderungen bei Kombination beider leitfähiger Additive in einem PP/PET-Compound wurde eine Basiskonzentration von 3 % Kohlenstofffasern ausgewählt. Die ermittelten Oberflächenwiderstände in Abhängigkeit der zusätzlich eingesetzten CNT sind im Bild 8B dargestellt.

Die Veränderungen des Oberflächenwiderstandes bewegen sich in einer Größenordnung, die keinen Vorteil gegenüber der getrennten Zugabe der leitfähigen Füllstoffe aufweist. Wird beispielsweise im PP/PET/3CF/CNT-Compound der Gehalt an CNT durch die gleiche Menge Kohlenstofffaser ersetzt, ergeben sich deutlich bessere elektrische Eigenschaften. Selbst der Austausch der 3 % leitfähigen Kohlenstofffasern durch 20 % nichtleitende Glasfasern bewirkt deutlich höhere Leitfähigkeiten (Bild 19B).

Obwohl die REM-Aufnahmen an Bruchflächen keine eindeutig Zuordnung der PP-Phase und dem leitfähig ausgerüsteten PET ermöglicht, wird deutlich, dass die Kohlenstofffasern nur wenig an den Polymeren angebunden sind.



**Bild 19:** spez. Oberflächenwiderstand verschiedener CF- und CNT-haltiger Compounds in Abhängigkeit des Füllstoffgehalte

### 3.2.4. Einfluss Verarbeitungsbedingungen

Da faserförmige Strukturen in einem Compound wesentlich empfindlicher auf die Art der Verarbeitung reagieren können als sphärische Partikel, wurde an ausgewählten Beispielen der Einfluss wesentlicher Extrusions- und Spritzgießparameter auf die elektrischen Eigenschaften der entwickelten Compounds untersucht.

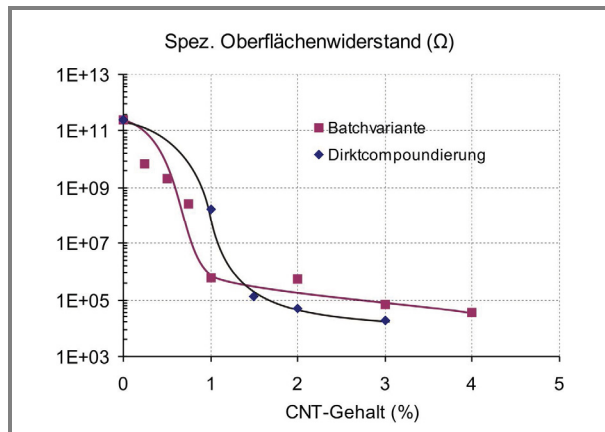
#### 3.2.4.1. Compoundierung

Die Eigenschaften von Compounds werden nicht nur durch die verwendeten Materialien, sondern auch durch eine Vielzahl an technologischen Einflussfaktoren bestimmt.

Die neuen quaternären leitfähigen Verbunde sind darüber hinaus durch eine charakteristische Morphologie gekennzeichnet, die bei der Wahl der Verarbeitungsparameter entsprechend berücksichtigt werden muss. Da außerdem die Wirtschaftlichkeit beachtet werden muss, ist die Realisierung des Verfahrens in einem kostengünstigen Einstufenprozess von Interesse.

Gegenüber dem Batchverfahren, bei dem das Zweitpolymer in einem vorangestellten Extrusionsschritt mit dem Leitfähigkeitsadditiv CNT versetzt wird, werden bei der Direktcompoundierung alle Materialkomponenten der Extrusion einzeln zugeben.

Bild 20 zeigt, dass das gewünschte Perkolationsverhalten mit beiden Varianten erzielt wird. Da beide Leitfähigkeitskurven nahezu identischen Verlauf zeigen, ist davon auszugehen, dass auch bei der Direktcompoundierung die Anreicherung der CNT im Zweitpolymer im hohen Maße gewährleistet werden kann.

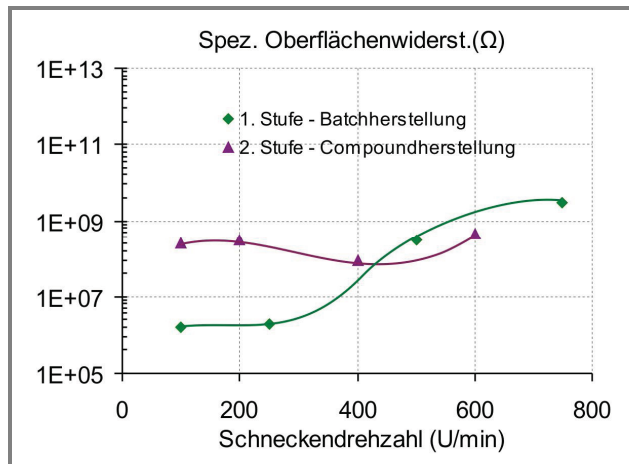


**Bild 20:** spezifischer Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit des Extrusionsverfahrens (Compound: PP/20GF/PET/CNT)

In der praktischen Anwendung CNT-haltiger Compounds besteht außerdem die Problematik der homogenen Verteilung der Nanotubes im Polymer und der Auflösung von Aggregaten und Clustern. Dies ist entscheidend für ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil und eine konstante Produktqualität. Unzureichend dispergierte und nicht homogen verteilte Additive benötigen zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes eine erhöhte Konzentration.

Bild 21 zeigt die durch variierte Scher- und Mischwirkung hervorgerufene Veränderung des elektrischen Widerstandes. Für diese Untersuchung wurde in beiden Extrusionsschritten die Extruderschneckendrehzahl im Bereich von 100 bis 800 U/min verändert. Die Ergebnisse bestätigen, dass das Regime der Herstellung des leitfähigen Zweitpolymers (1. Extrusionsstufe: Batchherstellung) einen entscheidenden Einfluss auf den Charakter des nachfolgend hergestellten, quaternären, leitfähigen Verbundes hat. Allein durch ungünstige Auswahl der Schneckendrehzahl kann sich der Oberflächenwiderstand um ca.  $10^3 \Omega$  erhöhen.

Die Schneckendrehzahl der 2. Stufe hat dagegen im untersuchten Beispiel nur geringfügige Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften. Dass insgesamt eher niedrige und mittlere Drehzahlen und geringe Scherung von Vorteil sind, spricht auch dafür, den Prozess einstufig zu gestalten.



**Bild 21:** spez. Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit des Extruderschneckendrehzahl (Compound: PP/20GF/PET/1CNT)

### 3.2.4.2. Spritzgießen

Im Prozess der Formgebung, wie Pressen, Spritzguss, Extrusion und Thermoformen wird die erhaltene Netzwerkstruktur elektrisch leitfähiger Compounds nochmals verändert. Hier spielen vor allem Orientierungsvorgänge, Strukturveränderungen und Konzentrationsunterschiede in den verschiedenen Bereichen des Bauteils eine Rolle.

Besonders faserverstärkte Formmassen sind durch auftretende Faserorientierung und eine gewisse Anisotropie der Materialbestandteile gekennzeichnet. Materialhersteller empfehlen im Allgemeinen eine schonende Verarbeitung faserverstärkter Thermoplaste. Durch Reduzierung des Faserbruchs bei der Verarbeitung werden die mechanischen und elektrischen Eigenschaften verbessert.

Dieses Kapitel befasst sich mit der Bestimmung des Einflusses der Verarbeitung auf die elektrischen Eigenschaften der Formteile.

Um die Aussagekraft zu erhöhen, wurden Compounds mit einem CNT-Gehalt von 1 % und 1,5 % untersucht.

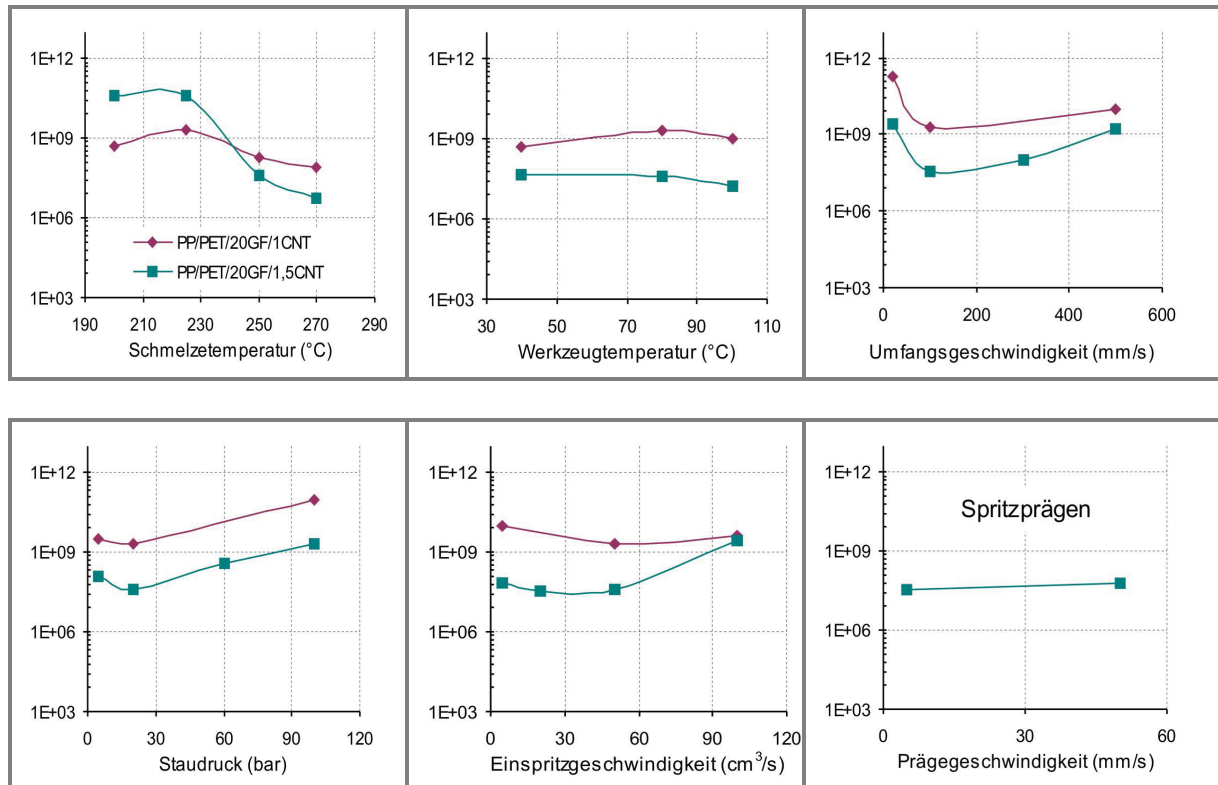
Bild 22 offenbart einige Zusammenhänge, die bei der Wahl der Verarbeitungsbedingungen berücksichtigt werden sollten.

Um das Potenzial der neuartigen Compounds optimal auszunutzen, sind gegenüber der Verarbeitung von reinem PP höhere Schmelzetemperaturen notwendig. Die gewünschte Materialstruktur kann sich im Spritzgießprozess nur ausbilden, wenn auch das Zweitpolymer vor der Formgebung vollständig aufgeschmolzen ist. Für die Verarbeitung des PP/PET/GF/CNT-Compounds sind deshalb Massetemperaturen von 250 °C bevorzugt 270 °C zu empfehlen.

Andere Verarbeitungsbedingungen, die sich ungünstig auf die Länge der Verstärkungsfasern auswirken, zeigen auch einen negativen Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass zu hohe Schneckendrehzahl, Einspritzgeschwindigkeit und zu hoher Staudruck zu schlechteren elektrischen Eigenschaften führen. Das optimale Niveau aller drei Parameter befindet sich eher im unteren Bereich, wobei aber auch zu geringe Einstellwerte

zu vermeiden sind. Zu geringe Misch- und Scherwirkung führen möglicherweise zu Verteilungsinhomogenitäten und anisotropen Eigenschaften im Formteil.

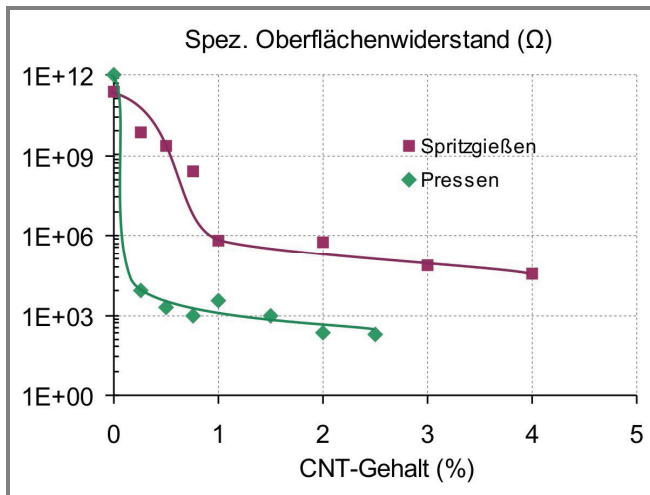
Die Werkzeugtemperatur ist im Allgemeinen in dem für PP empfohlenen Bereich zu wählen. Höhere Temperaturen, die eventuell die Ausbildung einer additivärmeren Spritzhaut reduzieren, erweisen sich als nicht vorteilhaft.



**Bild 22:** Einfluss der Spritzgießparameter auf den spez. Oberflächenwiderstand eines Bauteils

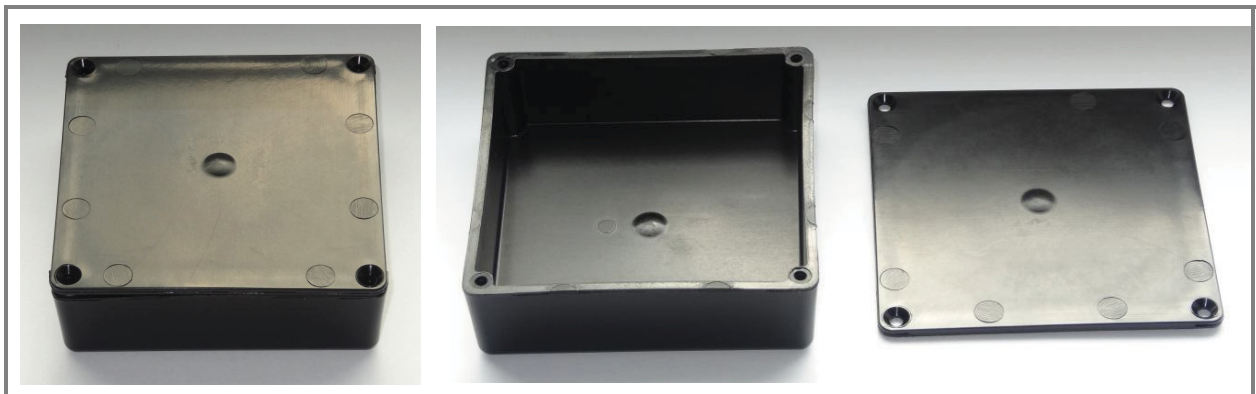
Die beim Spritzgießverfahren von faserverstärkten Formmassen auftretende Faserorientierung kann durch Anwendung des Spritzprägens teilweise aufgehoben werden. Die Untersuchungen am neuen Stoffsystem zeigen, dass zwar durch das Spritzprägen keine weitere Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt wird, aber die ungünstige Wirkung zu hoher Einspritzgeschwindigkeiten vermieden werden kann (Bild 22),.

Eine drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit ist durch die Verarbeitung im Pressverfahren zu erreichen. Der Leitfähigkeitsverlauf zeigt bereits bei einem CNT-Gehalt unter 0,25 % die Perkolation und im abgeflachten Bereich um drei Zehnerpotenzen geringere Widerstände gegenüber spritzgegossenen Bauteilen.



**Bild 23:** spezifischer Oberflächenwiderstand im Verfahrenvergleich Spritzgießen - Pressen

Zur Demonstration einer praxisnahen Anwendung wurde ein zweiteiliges Gehäuse (90x90x30 mm, Wandstärke 3 mm) mittels Spritzgießen gefertigt und auf seine elektrischen Eigenschaften geprüft.



**Bild 24:** Demonstrationsgehäuse aus PP/PET/20GF/1,5CNT

Um die Vorteile des neuen Materials nochmals herauszustellen wurde das Musterbauteil auch aus herkömmlichen CNT-haltigen PP hergestellt. Die elektrischen Widerstände der zwei Gehäuseteile untereinander sind bei beiden Materialzusammensetzungen nahezu identisch. Die Eigenschaften der verschiedenen Materialien und die notwendigen Einsatzmengen an leitfähigen Additiven entsprechen im Wesentlichen den Ergebnissen der bisherigen Versuche. Ein äquivalenter Oberflächenwiderstand zum 4-prozentigen PP/CNT-Compound wird mit dem neuen Materialverbund bereits mit einem CNT-Gehalt von 1,5 % erzielt (Tabelle 6).



	Spezifischer Oberflächenwiderstand ( $\Omega$ )			
	PP/PET/20GF/CNT		PP/CNT	
CNT-Gehalt (%)	Gehäuse- unterteil	Deckel	Gehäuse- unterteil	Deckel
1,5	$8,0 * 10^7$	$2,33 * 10^7$		
2,0	$1,7 * 10^6$	$4,0 * 10^6$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
2,5	$5,7 * 10^5$	$2,7 * 10^5$		
3,0			$>10^{12}$	$>10^{12}$
4,0			$4,3 * 10^7$	$2,7 * 10^8$

**Tabelle 6:** Spezifischer Oberflächenwiderstand der Gehäuseteile

### 3.3. Fließverhalten

Zur Bewertung des Fließverhaltens der Materialschmelzen bei der Herstellung von Formteilen wurde der Fließindex verschiedener Zusammensetzungen ermittelt. Unter Berücksichtigung des PET-Anteils und der damit verbundenen höheren Verarbeitungstemperatur wurde eine Prüftemperatur von 250 °C gewählt.

Die Übersicht zeigt die deutliche Abnahme der Fließfähigkeit mit zunehmendem CNT-Anteil, wobei hier vorrangig der damit einhergehende steigende PET-Gehalt zur Wirkung kommt. Es wird aber auch deutlich, dass im praxisrelevanten Bereich bis 2,0 % CNT der Viskositätsanstieg noch moderat verläuft und erst darüber hinaus die Verarbeitungsfähigkeit für Bauteile mit längeren Fließwegen deutlich eingeschränkt wird.

Compound	PET-Gehalt (%)	MFI (g/10min) (250 °C/2,16 kg)
PP/20GF	-	25,0
PP/PET/1,0CNT/20GF	13,3	21,8
PP/PET/1,5CNT/20GF	20,0	15,4
PP/PET/2,0CNT/20GF	26,6	11,1
PP/PET/2,5CNT/20GF	33,2	1,2
PP/40GF	-	19,2
PP/PET/1,5CNT40GF	20,0	5,5

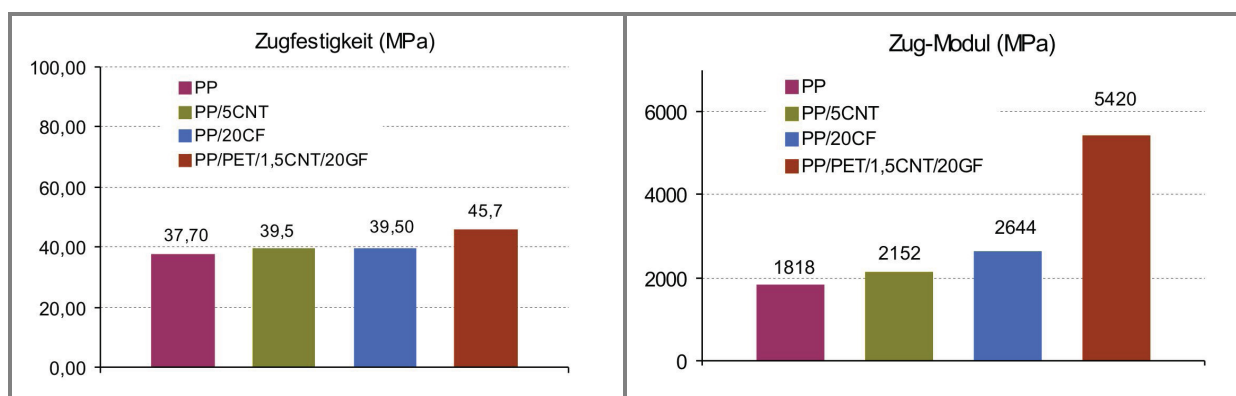
**Tabelle 7:** Fließindex verschiedener Compounds

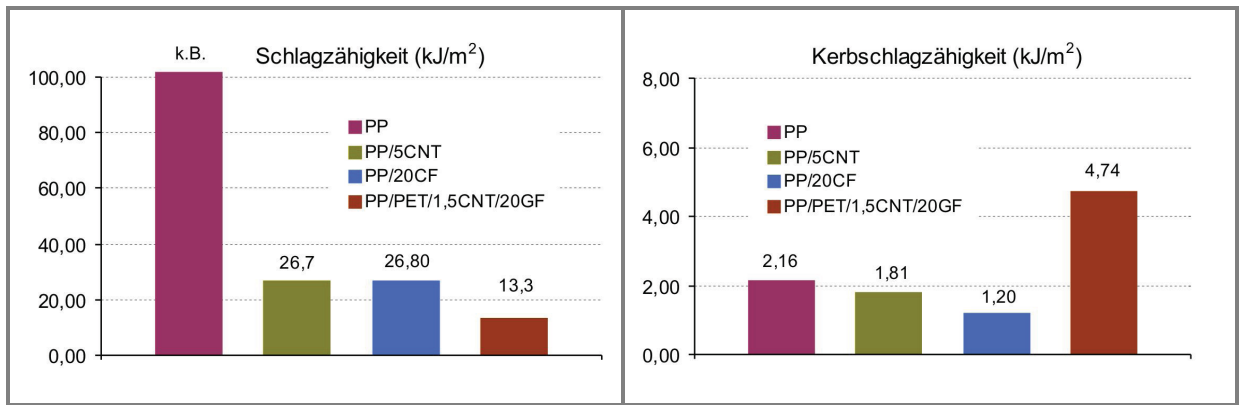
### 3.4. Mechanische Eigenschaften

Das mechanische Verhalten der Werkstoffe wird erwartungsgemäß durch die verschiedenartigen Verbunde erheblich beeinflusst. Bild 25 zeigt die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften herkömmlicher leitfähiger PP-Compounds ausgerüstet mit Leitfähigkeitsruß und CNT gegenüber dem ungefüllten PP-Homopolymer. Neben einer leichten Zunahme von Festigkeit und Steifigkeit sind die leitfähigen Materialien durch eine erhebliche Versprödung gekennzeichnet, wobei durch die höhere Einsatzmenge an Leitfähigkeitsruß eine starke Abnahme der Kerbschlagzähigkeit gegenüber der Verwendung von CNT vorliegt.

Ein mit Glasfasern gefülltes PP ist durch eine beträchtliche Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit gekennzeichnet, hat aber gegenüber ungefüllten PP einen enormen Verluste an Schlagzähigkeit.

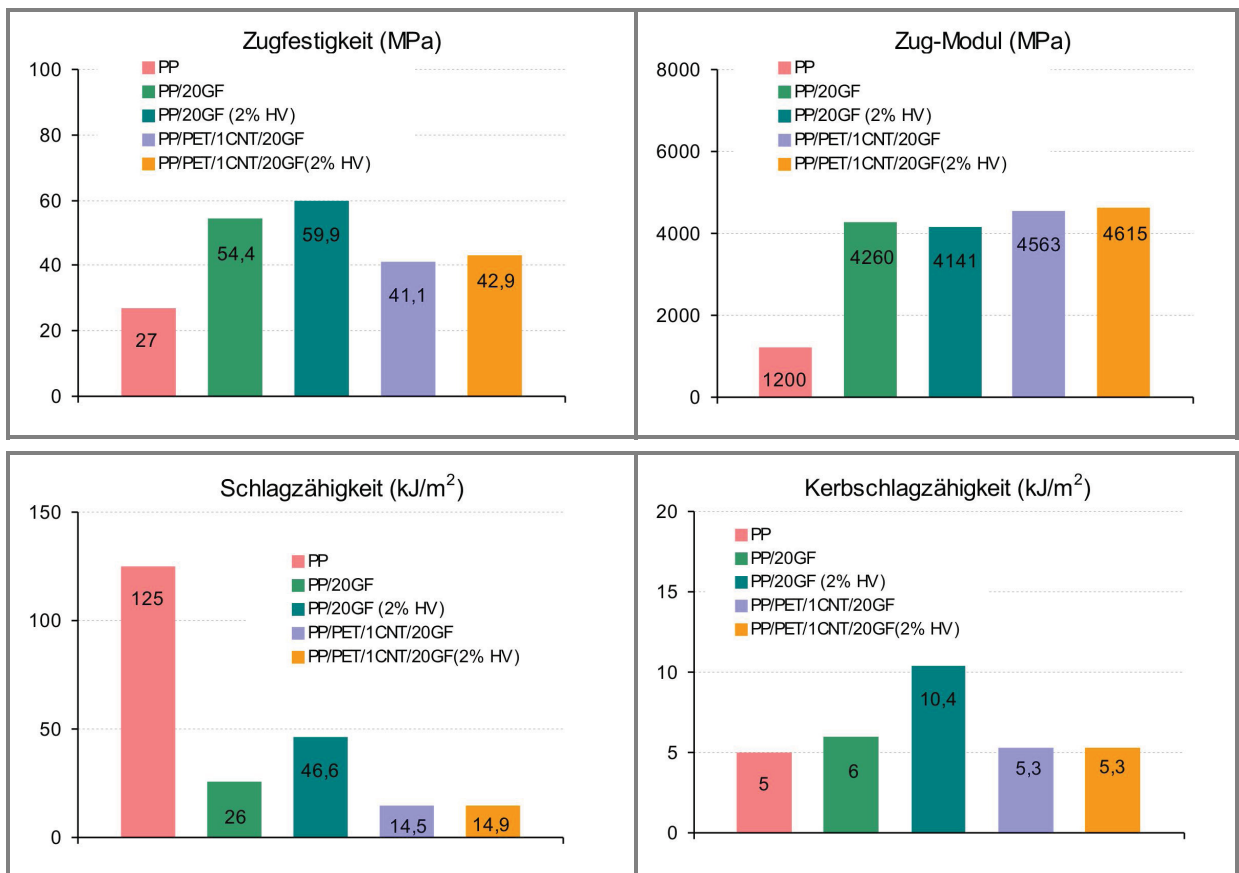
In den neuen leitfähigen Compounds kommt die verstärkende Wirkung der Glasfasern nicht mehr in vollem Umfang zum Tragen. Durch den zusätzlichen Anteil an PET und CNT ist die Anbindung der Glasfasern an die Matrix gehindert, so dass Festigkeit und Schlagzähigkeit nicht an das Niveau herkömmlicher glasfaserverstärkter Compounds heranreichen. Die Wirkung eines Haftvermittlers ist nur noch in geringem Maße festzustellen.





**Bild 25:** Mechanische Eigenschaften leitfähiger Compounds auf Basis eines PP-Homopolymers

Während die Festigkeit und Steifigkeit der neuen Verbunde das herkömmliche Niveau leitfähiger Compounds deutlich übertrifft, wird die Zähigkeit im ungekerbten Zustand etwas reduziert. Besonders hervorzuheben ist allerdings, dass der neuentwickelte leitfähige Compound eine höhere Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem ungefüllten und auch gegenüber herkömmlich leitfähig ausgerüstetem PP aufweist.



**Bild 26:** Mechanische Eigenschaften modifizierter Compounds auf Basis eines PP-Copolymers

### 3.5. EMV-Eigenschaften

Die Abschirmung elektromagnetischer Wellen hat zum Ziel, die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) elektrischer und elektronischer Geräte zu gewährleisten.

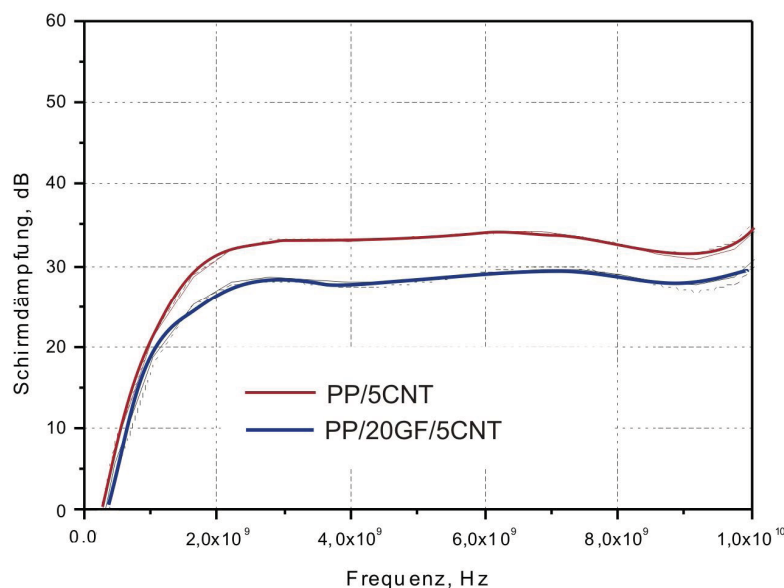
Leitfähige gefüllte Polymere erreichen auch bei hohen Volumenleitfähigkeiten von  $> 1 \text{ S/cm}$  im Vergleich zu massiven Metallgehäusen und metallbeschichteten Kunststoffen entweder nur geringe oder mittelmäßige Schirmdämpfungseigenschaften. Da die elektrisch leitfähigen Polymere mittels üblicher Kunststoffverarbeitungstechnologien verarbeitet werden können, ist der Einsatz dieser Werkstoffgruppe dennoch von erheblichem Interesse.

Ökonomisch und technologisch bedeutsam wäre daher eine Steigerung der Abschirmwirkung der elektrisch leitfähigen Kunststoffe, ohne die Wandstärke bzw. die eingesetzte Menge der leitfähigen Komponenten zu erhöhen.

Das Abschirmverhalten der Materialien gegenüber elektromagnetischen Wellen und Feldern wurde in den vorliegenden Untersuchungen in einer ALTRAN-Messkammer im Frequenzbereich von 1 GHz bis 12 GHz gemessen.

Für die Abschirmmessungen wurden Spritzgussplatten von 80 x 80 x 4 mm hergestellt.

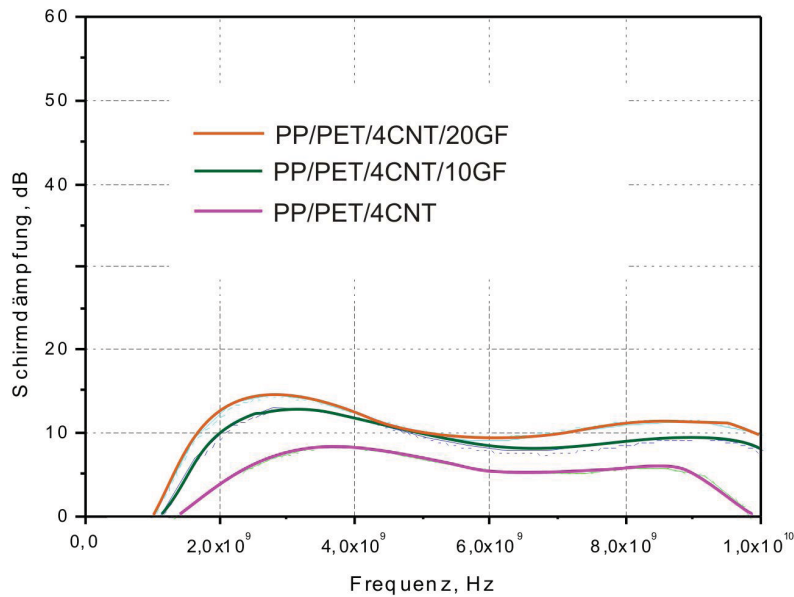
Obwohl das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf die neuen Mehrphasencompounds ausgerichtet war, wurde zur besseren Vergleichbarkeit auch das Schirmdämpfungsverhalten verschiedener Additivkombinationen ermittelt.



**Bild 27:** Schirmdämpfung CNT-haltiger PP-Compounds ohne Zweitpolymer

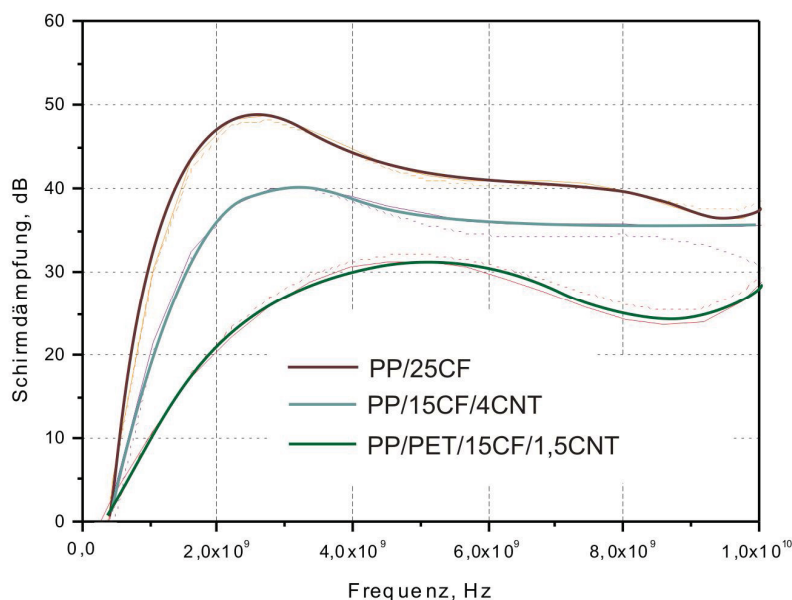
Die Messkurven zeigen bis zu einer Frequenz von ca. 2 GHz eine sich erst langsam aufbauende Schirmdämpfung, was auf die mit steigender Frequenz zunehmende kapazitive Kopplung zwischen Probenplatte und Messzelle zurückzuführen ist. Ab 2 GHz tritt ein weitestgehend konstantes frequenzunabhängiges Dämpfungsverhalten ein, welches sich bei einem CNT-Gehalt von 5 % im unverstärkten PP auf einem Niveau von 33 dB ansiedelt. Die ergänzende Zugabe von Glasfasern zeigt, wie auch bei der Leitfähigkeit, eine negative Wirkung auf die Schirmdämpfung (Bild 27).

Für eine praxisrelevante Anwendung sind deutlich höhere Schirmdämpfungen und damit verbunden höhere Konzentrationen an CNT notwendig.



**Bild 28:** Schirmdämpfung CNT-haltiger PP-Compounds mit Zweitpolymer

Bild 28 und 29 machen deutlich, dass das Mehrphasensystem mit verschiedenen Polymeren nicht geeignet ist, dass Schirmdämpfungsverhalten günstig zu beeinflussen. Trotz besserer Leitfähigkeit zeigen PET-haltige PP-Compounds fast keine Schirmdämpfungseigenschaften. Sowohl bei glasfaser- als auch bei kohlenstofffaserverstärkten Verbunden wird durch den Einsatz von PET die abschirmende Wirkung reduziert. Es existieren anscheinend unterschiedliche Einflüsse der Netzwerkmorphologie auf Leitfähigkeit und Schirmdämpfung.



**Bild 29:** Schirmdämpfung kohlefaserhaltiger PP-Compounds

Eine durchschnittliche Schirmdämpfung von über 40 dB ist dagegen schon durch den alleinigen Einsatz von ca. 25 % Kohlenstofffasern zu erreichen. Hier macht sich die relativ hohe Längenverteilung der Kohlefasern im PP-Compound positiv bemerkbar. In der Praxis wird

durch eine Beschichtung der Carbonfasern mit einer Nickelschicht der Übergangswiderstand zwischen den Fasern herabgesetzt und dadurch die Schirmdämpfung weiter erhöht.

Im Ansatz ist auch zu erkennen, dass durch die Kombination von Kohlenstofffasern und CNT der Additivgehalt insgesamt reduziert werden kann. Dementsprechend können auch Kosteneinsparung und bessere mechanische Eigenschaften daraus resultieren.

#### **4. Bewertung der Ergebnisse**

Durch Zugabe eines zweiten, unverträglichen Polymers und CNT in eine faserverstärkte Matrix ist es möglich, einen leitfähigen Kunststoffcompound herzustellen, der im Spritzgießverfahren zu Bauteilen mit antistatischen Eigenschaften verarbeitet werden kann.

Während des Compoundiervorganges wird durch die Anlagerung einer leitfähigen Phase an Fasern ein leitfähiges Netzwerk erzeugt. Aufgrund des geringen Volumenanteils der leitfähigen Phase ist der Bedarf an leitfähigen Additiven deutlich niedriger gegenüber herkömmlichen leitfähigen Compounds.

Leitfähige Kunststoffcompounds sind bereits eingehend untersucht worden. Die Mehrzahl der Veröffentlichungen beschränkt sich aber auf die Charakterisierung des Leitfähigkeitsverhaltens von einphasigen Polymersystemen, welche mit selbstleitenden Substanzen gefüllt sind. Die hier vorgestellten Arbeiten repräsentieren erstmals eingehende Untersuchungen eines leitfähigen Kunststoffcompounds mit Verstärkungsfasern, einem Zweitpolymer und CNT als Füllstoff im Hinblick auf ESD (Elektrostatische Entladung) -Anwendung in der Schutzkategorie „statisch ableitfähig“.

Die Verfahrensgestaltung wurde hinsichtlich des Materialeinsatzes, der Extrusionsparameter und der Verarbeitungstechnologie untersucht und optimiert. Der Materialeinsatz wurde auf herkömmlichen Verarbeitungsmaschinen getestet, wobei vorrangig Spritzguss- und Pressverfahren zum Einsatz kamen.

Mit Hilfe der dargestellten Technologie gelingt es, die gewünschte elektrische Leitfähigkeit bei PP-Spritzgussartikeln bereits mit CNT-Gehalten unter 2 % zu erzielen. Für die Reduzierung des Oberflächenwiderstandes von  $10^{14}$  auf  $10^6 \Omega$  kann gegenüber herkömmlichen leitfähigen Compounds der Einsatz von CNT um über 60 % reduziert werden.

Die erreichten Leitfähigkeiten von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5} 1/\Omega$  gewährleisten den Einsatz im Bereich des optimalen ESD-Schutzes, bei dem elektrische Ladungen innerhalb von Millisekunden abgeleitet werden können.

Es zeigt sich, dass für die Ausbildung des gewünschten leitfähigen Füllstoffnetzwerkes, sowohl eine optimale Faserauswahl mit hohem Aspektverhältnis als auch eine optimale Konzentration von ca. 7 % an leitfähigen Additiven im Zweitpolymer notwendig ist. Zur Ausbildung des leitfähigen Netzwerkes in PP und HDPE sind sowohl die Polymere PET als auch PBT, PC und PA66 geeignet. Die Untersuchungen zeigen, dass mit dem Einsatz von PET der geringste CNT-Gehalt realisiert werden kann, aber auch eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur erforderlich ist und schlechteres Fließverhalten berücksichtigt werden muss.

Da die veränderten Bedingungen an der Grenzfläche der Verstärkungsfasern zum Matrixpolymer die Faser-Matrix-Haftung beeinflussen, erreichen Festigkeit und Schlagzähigkeit der neuen leitfähigen Compounds nicht das hervorragende Niveau konventioneller glasfaserverstärkter Compounds. Gegenüber herkömmlichen leitfähigen Verbunden werden allerdings Festigkeit und Steifigkeit deutlich übertroffen und die Zähigkeit ohne Kerbe etwas reduziert.

Hervorzuheben ist, dass das Mehrphasensystem eine höhere Kerbschlagzähigkeit gegenüber dem ungefüllten und auch gegenüber herkömmlich leitfähig ausgerüstetem PP aufweist.

Bei der Herstellung des Materials und auch bei der Ausformung der Bauteile konnten durch geeignete Abstimmung der Verarbeitungsparameter die leitfähigen Eigenschaften optimiert werden. Die Bedingungen sind so zu wählen, dass einerseits unnötiger Faserbruch vermieden wird und andererseits eine homogene Verteilung des Füllstoffnetzwerks erreicht wird. Wie auch von herkömmlichen leitfähigen Compounds bekannt ist, liefern gepresste Formteile gegenüber dem Spritzgießen nochmals erheblich bessere Leitfähigkeiten. Ein relevanter Vorteil des Spritzprägens im Vergleich zum Spritzgießen wurde nicht festgestellt.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass die Herstellung des Verbundwerkstoffes in einer Compoundierstufe erfolgen kann aber gegenüber der Verarbeitung von reinem PP höhere Schmelzetemperaturen notwendig sind. Die höheren Verarbeitungstemperaturen müssen ein Aufschmelzen des Zweitpolymers sicherstellen und ein praktikables Fließverhalten gewährleisten. Allerdings ist aufgrund der erhöhten Verarbeitungstemperaturen der alternative Einsatz von synthetischen Thermoplastfasern nicht praktikabel.

Während eine synergetische Wirkung durch Kombination eines leitfähig gefüllten Zweitpolymers mit leitfähigen Kohlenstofffasern nicht bestätigt werden konnte, wurde aufgezeigt, dass Kohlenstofffasern mit hoher Faserlänge im Compound im Zusammenspiel mit dem Einsatz von CNT interessante Ansätze für abschirmende Eigenschaften liefern können.

Ein erstes Demonstrationsobjekt, welches die technologische Umsetzung beweist, wurde in Form eines Gehäuses bereits hergestellt.

## 5. Literatur

1. Dr.-Ing. K. Steinfeld und Prof. Dr.-Ing. W. Kalkner,  
*Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationschwelle*  
Schlussbericht Forschungsvorhaben AiF 11208 N
2. Alig, P. Pötschke  
*Verbunde von Kunststoffen mit Kohlenstoff-Nanoröhren*  
AiF 122 Z (DKI 8039)
3. J. Zoldan, A. Siegmann, M. Narkis  
*Anisotropy in the electrical behavior of immiscible polypropylene/nylon/carbon black blends processed slightly below the melting temperature of the nylon*  
Polymer Engineering & Science, Volume 46, Issue 9, 2006, 1250-1262
4. Leif Brand, Marita Gierlings, Andreas Hoffknecht, Volker Wagner, Axel Zweck  
*Kohlenstoff-Nanoröhren: Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland*  
Technologieanalyse, Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf 2009
5. Gunkel, H.; Reinemann, S.  
*Leichtbaupotenziale nutzen*  
Kunststoffe 98(2008) 9, S. 125-128
6. Karsten Brast  
*Verarbeitung von langfaserverstärkten Thermoplasten im direkten Plastifizier-/Pressverfahren*  
Dissertation 2001, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
7. Jürgen Martin Knothe  
*Elektrische Eigenschaften von spritzgegossenen Kunststoffformteilen aus leitfähigen Compounds*  
Aachner Beiträge zur Kunststoffverarbeitung, Band 55
8. Friedrich Johannaber, Walter Michaeli  
*Handbuch Spritzgießen*  
Hanser Verlag, S.416 - 426
9. Mair / Roth  
*Elektrisch leitende Kunststoffe 2. Ausgabe*  
Hanser Verlag, S.21 - 37
10. Leif Brand, Heinz Eickenbusch, Andreas Hoffknecht, Oliver Krauß, Axel Zweck  
*Innovations- und Marktpotenzial neuer Werkstoffe*
11. William E. Dondero, Russell E. Gorga  
*Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding*  
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 44, Issue 5, 2006. 864-878
12. P. Pötschke, B. Kretschmer, A. Janke  
*Use of carbon nanotube filled polycarbonat in blends with montmorillonite filled polypropylene*  
Composites Science and Technology 76(2007)5, 855-860
13. H. Gunkel  
*Elektrisch leitfähige, mikrofibrillär verstärkte Compounds*  
Abschlußbericht 2010, Forschungsprojekt Nr. IW080025 BMWA
14. Karoline Buchholz  
*IKB Branchenbericht - Gummi- und Kunststoffindustrie*  
IKB Deutsche Industriebank AG, Oktober 2010
15. CONSULTIC MARKETING & INDUSTRIEBERATUNG GMBH  
*Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2011*  
Consultic-Studie 2012



## **6. Wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse**

### **6.1. Anwendungsbereiche, Zielgruppen**

Weltweit werden etwa 100.000 Tonnen Kunststoffe mit erhöhter Leitfähigkeit produziert. Etwa 50 % dieser Menge entfallen auf rußgefüllte Kunststoffe. Das Segment zufällige elektrostatische Entladung (ESD) wird mit ca. 50.000 Tonnen bedient. Während antistatische Systeme vorrangig in Verpackungen zum Einsatz kommen, erstreckt sich der ESD-Bereich auf Anwendungen in den Branchen Bautechnik, Computerindustrie, Apparate-/Maschinenbau und Feuer- bzw. Explosionsschutz.

Mittelfristig wird hier ein sehr starkes Wachstum für den Weltmarkt prognostiziert. Nach einem neuen Marktforschungsbericht (Global Elektroaktive Polymere Market Trends, Anwendungen und Prognosen (2012-2017) veröffentlicht von MarketsandMarkets ([www.marketsandmarkets.com](http://www.marketsandmarkets.com))), dürfte der Gesamtmarkt für elektroaktive Polymere 3,4 Milliarden US-Dollar bis 2017 erreichen. Das Segment der leitfähigen Kunststoffe bildet den größten Bereich des gesamten Marktes mit einem erwarteten Volumen von 2,6 Milliarden US-Dollar bis 2017, bei einem Zuwachs von 6,1 % von 2012 bis 2017. Die hohe Marktgröße von leitfähigen Kunststoffen ergibt sich durch den umfassenden Gebrauch in Schutzbereichen elektrostatischer Entladung und elektromagnetischer Störungen. Intensive Forschung und Entwicklung, frühe Produktkommerzialisierung und die hohe Absorptionsrate der elektronischen Produkte aus Nordamerika dominieren den Markt für elektroaktive Polymere.

Vor allem durch die Entwicklung neuer, kostengünstiger Kunststoffbauteile für Elektrik- und Elektronikanwendungen dürfte der Bedarf an leitfähigen Kunststoffen in den nächsten Jahren einen deutlichen Wachstumsschub bekommen. So wird erwartet, dass der weltweite Markt für Kunststoffelektronik (gedruckte oder organische Elektronik) sowie für entsprechende elektronische Anwendungen bis 2030 auf über 300 Milliarden US-Dollar wachsen wird, während dieser heute erst bei ca. 1 Milliarden US-Dollar liegt [14].

Dabei wird das prognostizierte Marktwachstum hauptsächlich von der gedruckten Elektronik getragen.

In diesen Bereichen gibt es aber noch einige technische Herausforderungen zu meistern. Der heute wichtigste Absatzmarkt für leitfähige Kunststoffe (Materialien zum Schutz vor elektromagnetischen Interferenzen und elektrostatischer Entladung), dürfte auch zukünftig durch den zunehmenden Einsatz von Elektronik in Computern, Mobiltelefonen und Autos wachsen.

Die Verarbeitungsmenge von Kunststoffen in Deutschland betrug 2011 11,86 Millionen Tonnen. Nach der Wirtschaftskrise 2009 konnte sich die deutsche kunststoffverarbeitende Industrie mit einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate (CAGR) von 5,1 % (bzw. einem Gesamtwachstum von 1 Millionen t bzw. 10,5 % im Zeitraum 2009 bis 2011) deutlich besser erholen als der europäische Durchschnitt.

Insbesondere der Bereich Fahrzeuge ist mit 23,2 % (bzw. 11,0 % p.a.) stark gestiegen, aber auch die Branchen Medizin, Landwirtschaft und Haushaltswaren. Auf die Verarbeitung von Polypropylen entfielen dabei 17,1% und auf HDPE 12,6 % [15].

Kunststoffarten	Verarbeitung in kt		Veränderung ggü. 2009	
	2011	2009	Nominal	CAGR
PE-LD/LLD	1.720	1.695	+1,5%	+0,7%
PE-HD/MD	1.500	1.266	+18,5%	+8,9%
PP	2.030	1.706	+19,0%	+9,1%
PS	385	386	-0,3%	-0,1%
PS-E	315	236	+33,5%	+15,5%
PVC	1.610	1.556	+3,5%	+1,7%
ABS, ASA, SAN	260	225	+15,6%	+7,5%
PMMA	75	75	+/-0,0%	+/-0,0%
PA	345	290	+19,0%	+9,1%
PET	445	435	+2,3%	+1,1%
Sonst. Thermoplaste	460	333	+38,1%	+17,5%
PUR	750	644	16,5%	+7,9%
Sonstige Kunststoffe	1.965	1.883	+4,4%	+2,2%
<b>Gesamt</b>	<b>11.860</b>	<b>10.730</b>	<b>10,5%</b>	<b>+5,1%</b>

Anteil an der Verarbeitungsmenge 2011

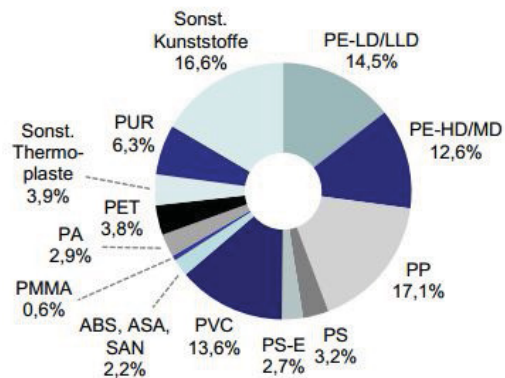


Bild 30: Verarbeitungsmengen in Deutschland nach Kunststoffarten in 2011 [15]

Die neuen Verbundwerkstoffe sind neben den hervorragenden Materialeigenschaften durch geringeren Bedarf an leitfähigen Additiven gekennzeichnet, ermöglichen günstige Rohstoff- und Herstellungskosten.

Die Forschungsergebnisse liefern notwendige Kenntnisse zum Eigenschaftspotenzial und Herstellungsverfahren dieser Werkstoffe und können damit einen wertvollen Beitrag zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von elektrisch leitfähigen Kunststoffen in explosionsgeschützten Anwendungsgebieten leisten. Das entwickelte Produkt kann vor allem in den Marktsegmenten Gehäuse, Behälter, Rohrleitungen, Kanäle, Verpackungen, Maschinen- und Funktionsteile zur Anwendung kommen. Für diese wird, wie oben aufgeführt, ein hohes Wachstum prognostiziert.

Da die Herstellung auf einer kontinuierlichen Technologie mit einfachen Verfahrensschritten beruht, überschreiten die Verarbeitungskosten für die Herstellung des neuen Composites den Aufwand einer herkömmlichen Compoundierung nur wenig.

Die entwickelten Materialien könnten insbesondere für mittelständische Unternehmen zur Reduzierung der Einsatzmenge an Carbon-Nanotubes oder als Ersatz für rußgefüllte Compounds außerordentlich interessant sein und auch zu neuen Eigenschaftskombinationen führen. Durch bessere physikalische Eigenschaften des Verbundwerkstoffes ergeben sich neue Einsatzmöglichkeiten, können teure Materialien ersetzt oder durch neue Bauteilgeometrien die notwendige Materialmenge reduziert werden.

Der Einsatz der neuen Materialien kann aufgrund der erhöhten Wärmeformbeständigkeit, Festigkeit und eventueller On-line-Lackierbarkeit bis zum Ersatz metallischer Karosseriebauteile führen.

Tabelle 8 zeigt eine Abschätzung der Materialkosten der innovativen Polypropylencompounds im Vergleich zu herkömmlichen Produkten. Beim derzeitigen Preisniveau der CNT von 70,- €/kg sind CNT-Compounds mit notwendigen Einsatzmengen im Bereich von 4 % noch deutlich kostenintensiver als kommerzielle rußgefüllte Material-

lien. Durch die mögliche Reduzierung des CNT-Gehaltes auf ca. 2% werden die Materialkosten deutlich verringert, so dass das Preisniveau von Rußcompounds erreicht und auch unterschreiten werden kann. Durch den prognostizierten Rückgang des CNT-Preises in den nächsten Jahren kann sich dieser Kostenvorteil deutlich steigern.

a)

Rohstoff		Herkömmliches Produkt auf Rußbasis		Herkömmliches Produkt auf CNT-Basis	
	Preis (€/kg)	Anteil (%)	Kosten (€/kg)	Anteil (%)	Kosten (€/kg)
Polypropylen	1,45	75	1,09	96	1,39
PET	1,40	-	-	-	-
Glasfasern	1,30	-	-	-	-
Leitfähigkeitsruß	7,00	25	1,75	-	-
MWCNT	70,00	-	-	4	2,80
Gesamtkosten			2,84		4,19

b)

Rohstoff		Neues Produkt (aktueller Preis für CNT)		Neues Produkt (zukünftiger Preis für CNT)	
	Preis (€/kg)	Anteil (%)	Kosten (€/kg)	Anteil (%)	Kosten (€/kg)
Polypropylen	1,45	49,4	0,72	49,4	0,72
PET	1,40	28,6	0,40	28,6	0,40
Glasfasern	1,30	20	0,26	20	0,26
MWCNT (aktuell)	70,00	2,0	1,40	-	-
MWCNT (zukünftig)	50,00	-	-	2,0	1,00
Gesamtkosten			2,78		2,38

**Tab. 8:** Materialkosten des neuen Compounds im Vergleich zu herkömmlichen Produkten  
a) Polypropylen mit Ruß und CNT als leitfähiges Additiv  
b) neu entwickeltes Material

## 6.2. Umsatzerwartungen

Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt im Bereich der hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien.

Der Verwertungsplan sieht vor, die entwickelte Verfahrenstechnologie zur Herstellung der leitfähigen verstärkten Verbunde in den Markt einzuführen. Im TITK bestehen die Vorausset-

zungen für interessierte Firmen Mustermengen der entwickelten Materialien zu fertigen und für die Einsatzerprobung bereitzustellen.

In der Phase der Markteinführung und auch darüber hinaus wird eine weitere fachliche und verfahrenstechnische Begleitung der Anwenderfirmen erforderlich sein, die durch Mitarbeiter des TITK in Form von Dienstleistungen oder F&E-Aufträgen erfolgt. Dies trägt zu wirtschaftlichen Effekten bei und stärkt die Kompetenz und Leistungsfähigkeit des TITK.

Durch das neue Eigenschaftsspektrum des Werkstoffs werden auch Anwendungen möglich, die bisher für Kunststoffe nicht zugänglich waren.

Hersteller von Bauteilen kann außerdem durch Materialeinsparung oder durch Substitution kostenintensiver Materialien positive wirtschaftliche Effekte erzielen.

Folgende Tabellen geben eine Übersicht über die zu erwartenden wirtschaftlichen Effekte im eigenen sowie bei Anwenderunternehmen.

Zeitraum	Interne wirtschaftliche Verwertung	Geschätzte Umsätze
2013 – 2014	· Verkauf von Mustermaterialien	15.000 €
	· Lizenz- /Know-how-Verkauf	55.000 €
	· F&E-Aufträge	30.000 €
	· Dienstleistungsaufträge	35.000 €
2015 - 2017	· Lizenz- /Know-how-Verkauf	40.000 €
	· F&E-Aufträge	50.000 €
	· Dienstleistungsaufträge	60.000 €
	Summe:	285.000 €

Zeitraum	Externe wirtschaftliche Verwertung	Geschätzte Umsätze
2013 - 2014	· Rohstoffproduzenten: Steigerung des Absatzes	200.000 €
	· Compoundhersteller: Erschließung neuer Absatzmärkte	250.000 €
	· Kosteneinsparung und Absatzsteigerung bei Bauteilehersteller	400.000 €
2015 - 2017	· Rohstoffproduzenten: Steigerung des Absatzes	400.000 €
	· Compoundhersteller: Erschließung neuer Absatzmärkte	450.000 €
	· Kosteneinsparung und Absatzsteigerung bei Bauteilehersteller	650.000 €
	Summe:	2.350.000 €
2013 - 2017	Summe der wirtschaftlichen Verwertung:	2.635.000 €

**Tab. 9:** Geschätzte wirtschaftliche Effekte durch die Innovation

### 6.3. Technologietransfer

Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten werden in Veröffentlichungen, durch Vorträge sowie in Institutsmitteilungen bekannt gemacht. Potenziellen Anwendern aus kleinen und mittleren Unternehmen sollen die Resultate des Forschungsprojektes zudem durch Lehrveranstaltungen, Seminare und Beratungsleistungen zugänglich gemacht werden.

Für kleintechnische Erprobungen werden Muster an Bauteilen und Versuchsmaterialien bereitgestellt.

Eine weitere Darstellung der Forschungsergebnisse erfolgt auf Messen, wie beispielsweise der „FAKUMA“ in Friedrichshafen, der Kunststoffmesse „K“ in Düsseldorf sowie in Form von Musterausstellungen, Prospekten und Posterbeiträgen.

Über die Homepage der Forschungsstelle erfolgt eine permanente Präsentation im Internet.

## **7. Bewertung des Verwertungsplanes**

An Hand der vorliegenden Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die Aufgabenstellung dieses Forschungsvorhabens erfüllt wurde. Die Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen den angestrebten Zielen, so dass eine Verwertung in den vorgesehenen Einsatzgebieten erwartet werden kann.

## **8. Veröffentlichungen**

Veröffentlichungen sind entsprechend Abschnitt 6.3 geplant. Auf der 23. Fachtagung über die Verarbeitung und Anwendung von Polymeren in Chemnitz (Technomer 2013) wird eine Präsentation in Form eines Vortrages erfolgen.

## **9. Danksagung**

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die Förderung des Forschungsvorhabens MF 100106.