



CarboTube

Projektmotivation

Für die Einführung CNT modifizierter Kunststoffe und Bauteile in Volumenmärkten muss die Großserientauglichkeit der jeweiligen kunststofftechnischen Verarbeitungsverfahren, insbesondere in Verbindung mit der Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der Produkte, erreicht und sichergestellt werden, was anhand der wichtigsten thermoplastischen Verarbeitungsverfahren Extrusion und Spritzguss das Gesamtziel von CarboTube darstellte. Im Teilprojekt „CarboTube“ wurden CNT-Compounds und Endprodukte daraus bis hin zur Verarbeitung auf industriekompatiblen Anlagen entwickelt und die Endprodukte hinsichtlich ihrer Einsatztauglichkeit umfassend qualifiziert. Bei den Endprodukten handelt es sich um Formteile für den Automobilbereich (Substitution vorhandener preisintensiver Einsatzmaterialien, elektrostatische Lackierbarkeit), wärmeleitfähige Rohre und elektrisch leitfähige Materialien im Kabelbereich, welche die Vorteile der CNT verstärkten Polymere demonstrieren und stellvertretend für größere Volumen Anwendungen stehen. Um die beschriebenen Anwendungen auf industriekompatiblen Anlagen herstellen zu können, bedarf es einem systematischen Scale up von Extrusions- und Spritzgussprozessen vom Labormaßstab über den Pilotmaßstab hin zum Produktionsmaßstab. Die wesentlichen angestrebten Eigenschaftsverbesserungen betreffen die Antistatik und Leitfähigkeit (thermisch und/oder elektrisch) sowie das mechanische und thermomechanische Eigenschaftsprofil.

Projektrahmendaten

Projektteam:

Putsch GmbH (assoziiert), IPF Dresden e.V., BASF SE, Fraunhofer IWM Halle, Kunststofftechnik Scherer & Trier GmbH & Co. KG, Weidmüller Interfaces GmbH & Co. KG (assoziiert), Gerdur MPM Kunststoffverarbeitung GmbH & Co. KG, qtec Kunststofftechnik GmbH, Nexans Deutschland Industries GmbH & Co. KG

Förderkennzeichen: 03X0054

Projektlaufzeit: 01.02.2009 – 31.01.2012

Projektleitung: Dr. Michael Busch, Fraunhofer IWM Halle

Wesentliche erzielte Ergebnisse

Im Einzelnen wurde im Projekt CarboTube über die gesamte Projektlaufzeit hinweg auf vier komplett verschiedene Applikationen hin gearbeitet, welche zum Teil sehr erfolgreiche Ergebnisse erbrachten.

Die Zielsetzung des Projektpartners qtec Kunststofftechnik GmbH bezüglich der Anwendung Bauteile im Kühlwasserkreislauf von Automobilen ist die Substitution derzeit eingesetzter sehr kostenintensiver thermoplastischer Spezialwerkstoffe durch CNT gefüllte, preiswertere Werkstoffe. Unter Beibehaltung oder Verbesserung des Eigenschaftsniveaus hinsichtlich mechanischer Eigenschaften, Hydrolysebeständigkeit und Verschweißbarkeit wurde zusätzlich eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit angestrebt. Eine Dauergebrauchstemperatur von 150°C soll gewährleistet werden. Die späteren Bauteile müssen einem bestimmten Berstdruck standhalten. In intensiver Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurde ein Compound aus PA66 gefüllt mit 40% Glasfasern und 1% CNT entwickelt, welcher den mechanischen Anforderungen eines mit 30% Glasfasern gefülltem PA6 I/6T entspricht (Beispiele mechanischer Eigenschaften siehe Abb. 1 und Tab. 1). Wenn qtec dieses Material nach weiteren Bauteilprüfungen an einem dafür vorgesehenen Kühlwasserleiter für geeignet befindet, dürfte sich hier ein enormes Einsparpotential ergeben.

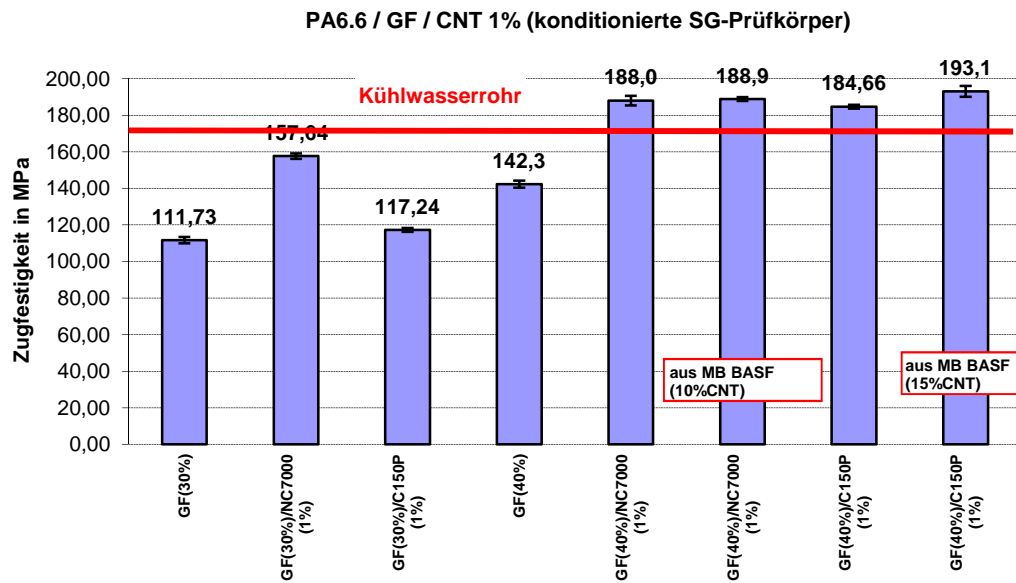


Abb. 1: Zugfestigkeit von PA/GF/CNT – Compounds und Darstellung der Anforderung an anvisiertes Bauteil

Polymer	Faser	Additiv 1	HDT C (8 MPa) in °C	Charpy_RT kond. in kJ/m ²
Referenzmaterial für Kühlwasserrohr			140	50
70,00%	30,00%		115	28,0
PA66	Glasfaser			
69,00%	30,00%	1,00%	148,1	66,2
PA66	Glasfaser	CNT NC 7000		
69,00%	30,00%	1,00%	137	27,7
PA66	Glasfaser	CNT Baytubes C150P		
60,00%	40,00%		168,0	77,9
PA66	Glasfaser			
59,00%	40,00%	1,00%	211,0	87,4
PA66	Glasfaser	CNT NC 7000		
59,00%	40,00%	1,00%	211,0	75,1
PA66	Glasfaser	CNT aus MB der BASF (MB mit 10%NC7000)		
59,00%	40,00%	1,00%	214,0	70,6
PA66	Glasfaer	CNT aus MB der BASF (MB mit 15%Baytubes C150P)		

Tab 1: Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit von PA/GF/CNT – Compounds

Für die Applikation „elektrostatisch lackierbares Automobilteil“ des Projektpartners Scherer & Trier wurden zusammen mit den Projektpartnern verschiedenste Materialzusammensetzungen mit dem Matrixwerkstoff Polypropylen evaluiert, die für großflächige Spritzgussbauteile zum Einsatz kommen sollten. Hier stellte sich heraus, dass durch die für die Eigenschaftsanforderungen notwendigen hohen Füllstoffanteile an nichtleitfähigen und leitfähigen Füllstoffen (CNT Nanocyl NC 7000 in Kombination mit Leitruß) und durch den deutlichen Anstieg der Viskosität bei Vereinzelung und Netzwerkbildung der CNT ein großflächiges Bauteil wie ein Automobil-Schweller im Spritzgießprozess mit den gesetzten Zielen nicht mehr generiert werden kann, da die Schmelzefließfähigkeit drastisch abnimmt und damit der Formfüllprozess nicht reproduzier-

bar und seriengerecht vollzogen werden kann. Es wurde daher für die Folgeuntersuchungen ein Tankdeckel-Werkzeug ausgewählt. Die entwickelten Materialzusammensetzungen wurden jeweils zu Tankdeckeln verspritzt, die im Anschluss elektrostatisch lackiert wurden, ohne einen normalerweise notwendigen elektrisch leitfähigen Primer einzusetzen. An der Oberfläche der Tankdeckel wurde eine annähernd gleiche elektrische Leitfähigkeit wie die des eingesetzten Primers ermittelt. Am Projektende konnten Tankdeckel generiert werden, welche auf der Vorderseite vollständig auslackiert waren und der Lacknebel die Rückseite des Deckels partiell bedeckte. Wie die prototypischen Bauteile bei Scherer & Trier zeigten, muss sich hier noch eine gewisse Zeit mit der „Endoptimierung“ der Applikation beschäftigt werden, um ein solches Bauteil als Serienbauteil einsetzen zu können. Auch der Materialpreis ist durch die notwendigen hohen Füllstoffanteile an leitfähigen Füllstoffen ein Hemmnis zur Serienreife.

Hinsichtlich der beiden Extrusionsanwendungen „Kabelummantelung“ (nexans) und „wärmeleitfähiges Rohr“ (Gerodur) ist zu konstatieren, dass letztlich die gesetzten Ziele zur Vorreife einer Serieneinführung noch nicht erreicht werden konnten. Sowohl bei LDPE als auch bei HDPE ist es nicht gelungen, durch die Zugabe weniger Prozent CNT in Kombination mit weiteren Füllstoffen (Leitruß bzw. Graphit) die geforderten mechanischen Kennwerte mit den Leitfähigkeitskennwerten so in Einklang zu bringen, dass die Anforderungen an die jeweiligen Bauteileigenschaften erreicht wurden. Insbesondere konnten die hohen Bruchdehnungen von zum Teil >300% durch die Vereinzelnung und Netzwerkbildung der CNT nicht mehr erreicht werden. Weiterhin war es im größeren Maßstab der Compoundierung nicht möglich, die CNT-Agglomerate vollständig in die Primärpartikel zu vereinzeln, so wie es zum Beispiel gerade bei der Applikation Kabelummantelung notwendig ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass einige der gestellten Aufgaben im Projekt äußerst erfolgreich bearbeitet werden konnten und durch eine Fortführung dieser Arbeiten eine Serienreife möglich werden könnte. Andere Anwendungen, insbesondere im Bereich der Polyolefine als Matrixmaterialien sind sehr schwierig auf großen Anlagen dahingehend zu entwickeln, dass sie später als „Massenprodukte“ verarbeitet werden können. Diese Einschätzung beruht zum einen auf den erreichten Ergebnissen in der Übertragung der Verarbeitung auf große Maschinen, zum anderen auf den erreichbaren Materialeigenschaften der untersuchten Materialien.

Weiteres Vorgehen

Die Schaffung von konkreten Demonstratoren innerhalb der Projektarbeit wird die Akquise neuer Partner nach dem Projektende für das gesamte Konsortium erleichtern. Ein Teil des Verbundes realisiert über das Projekt hinaus weitere Entwicklungen zur Verbesserung bzw. Entwicklung neuer Produkte.

Wenn qtec das im Rahmen des Projektes entwickelte Material nach weiteren Bauteilprüfungen an einem dafür vorgesehenen Kühlwasserleiter für geeignet befindet, dürfte sich hier ein enormes Einsparpotential ergeben.

Für die Applikation „elektrostatisches Spritzgussbauteil“, welches aus einem mit nanoskaligen Füllstoffen modifizierten Massenkunststoff besteht, müssen sich für das Erreichen der Serienreife noch weitere Optimierungsarbeiten anschließen.

Hinsichtlich der beiden Extrusionsanwendungen „Kabelummantelung“ und „wärmeleitfähiges Rohr“, welche beide auf dem Matrixmaterial Polyethylen basieren, ist zu konstatieren, dass innerhalb der Projektlaufzeit die Vorreife einer Serieneinführung noch nicht erreicht werden konnte und sich auch hier weitere Entwicklungsarbeiten anschließen müssen bzw. ggf. neue Materialansätze gefunden werden müssen.

Veröffentlichungsliste

Zeitschriftenbeiträge

[1] M. T. Müller, B. Krause, B. Kretzschmar, P. Pötschke, Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties, Composites Science and Technology, 2011, 71(13), 1535-1542

[2] R. Socher; B. Krause; M. T. Müller; R. Boldt; P. Pötschke, The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites, Polymer 2012, 53(2), 495-504

[3] M. T. Müller, B. Krause, P. Pötschke, A successful approach to disperse MWCNTs in polyethylene by melt mixing using polyethylene glycol as additive, Polymer 2012, 53(15), 3079-3083

[4] P. Pötschke, B. Krause, S. T. Buschhorn, U. Köpke, M. T. Müller, T. Villmow, K. Schulte, Improvement of carbon nanotube dispersion in thermoplastic composites using a three roll mill at elevated temperatures, eingereicht bei Composites Science and Technologie

[5] M. T. Müller, J. Dreyße, L. Häußler, B. Krause, P. Pötschke, Influence of talc with different particle sizes in melt-mixed LLDPE/MWCNT composites, eingereicht bei Composites A

Konferenzbeiträge

- M. T. Müller, B. Krause, P. Pötschke, Nanocomposites based on LDPE: The use of a hybrid filler system containing talc and CNT, Proceedings of the 6th International ECNP Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, April 28th-30th, 2010, Madrid, Spain, S. 266, ISBN 978-84-613-9812-6
- M. T. Müller, B. Krause, B. Kretzschmar, I. Jahn, P. Pötschke, Thermal conductivity of nanocomposites based on HDPE and hybrid filler systems, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-P23)
- M. T. Müller, B. Krause, B. Kretzschmar, P. Pötschke, Optimization of twin-screw extrusion process for PP/MWNT composites with regard to the electrical and mechanical properties, 14th International Scientific Conference „Polymeric Materials“ (P2010), September 15-17, 2010, Halle, Germany, ISBN 978-3-86829-282-4. (P-T36)
- B. Krause, R. Socher, M. T. Müller, R. Boldt, P. Pötschke, MWCNT dispersion and electrical properties in melt mixed composites with different polymer matrices and viscosities, 7th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites (ECNP), April 24 - 27, 2012, Prague, Czech Republic, Published by the Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, ISBN 978-80-85009-71-2

Doktorarbeiten

M. T. Müller, Doktorarbeit zum Thema: Einflussgrößen auf die Dispersion von CNTs in schmelzegemischten LLDPE-Kompositen (in Arbeit)