

Abstract

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kurzfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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