

7 ZUSAMMENFASSUNG

Es gibt zwei Methoden, um ein isolierendes thermoplastisches Polymer elektrisch leitfähig zu machen. Zum einen kann ein elektrisch leitfähiges Polymer mit der isolierenden Thermoplastmatrix vermischt werden, womit man gezielt unterschiedliche Leitfähigkeitsniveaus einstellen kann. Die Zugabe des leitfähigen Polymers verursacht jedoch eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Zum anderen kann eine elektrische Leitfähigkeit mit gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften erreicht werden, wenn elektrisch leitfähige Verstärkungsfasern verwendet werden. Dabei ist aber die Einstellung eines bestimmten Leitfähigkeitsniveaus wegen des abrupten Perkolationsverhaltens nicht möglich.

In dieser Arbeit wurden unverstärkte sowie kurz- und diskontinuierlich langfaserverstärkte, elektrisch leitfähige Polymerblends aus Polyanilin-Komplex und Polypropylen untersucht. Als Verstärkungsfasern wurden sowohl Glas- als auch Kohlenstofffasern eingesetzt. Die Mikrostruktur dieser Blends und Verbundwerkstoffe sowie ihr Einfluss auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften wurde ermittelt. Die Schwerpunkte lagen bei der Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit und der mechanischen Eigenschaften der unverstärkten und faserverstärkten Polyanilin-Komplex-Blends sowie bei den Untersuchungen der Synergieeffekte im Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit zwischen zwei leitfähigen Komponenten.

Für die spritzgegossenen und fließgepressten, thermoplastischen Blends wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Netzwerkbildung des elektrisch leitfähigen PANI-Komplexes festgestellt. Bei den spritzgegossenen, unverstärkten PP/PANI-Komplex-Blends konnte die Perkolationsschwelle bei einer PANI-Komplex-Zugabe von 6,3 Vol.-% ermittelt werden. Die mikroskopischen Betrachtungen zeigten, dass die Bildung eines Netzwerks an der Randschicht der Probe mit dieser Konzentration einsetzte. Bei der Leitfähigkeitsprofilermittlung konnte in der Randschicht der Probe eine gute elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden, die auf die Bildung des Netzwerks zurückzuführen war. In der Mittelschicht der Probe waren dagegen runde PANI-Komplex-Dispersionen zu erkennen, die eine elektrische Leitfähigkeit nicht erzeugen konnten. Das Netzwerk wurde bei zunehmendem PANI-Komplex-Anteil dichter, was zu einer leichten weiteren Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit führte. Die Bildung des Netzwerks an der

Randschicht der Probe war durch eine hohe Scherung im Randbereich während des Einspritzvorgangs bedingt, was eine Deformation der dispergierten Tröpfchen zu Fibrillen zur Folge hatte. Der direkt danach einsetzende Kühlprozess „fror“ diese Fibrillen ein; das elektrisch leitfähige Netzwerk war ausgebildet. Der Viskositätsunterschied zwischen den Blendkomponenten unterstützte diese Netzwerkbildung.

Neben der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit verursachte die Zugabe des PANI-Komplexes eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Insbesondere bei der Schlagzähigkeit war ein starker Rückgang zu verzeichnen. Zum einen konnte dies auf die geringen mechanischen Eigenschaften des PANI-Komplexes an sich zurückgeführt werden. Zum anderen lag eine schlechte Kompatibilität der Blendkomponenten vor. Dies führte bei Belastung zu einer dichten Bildung von Mikrorissen, die wiederum das frühzeitige Versagen des Materials hervorriefen.

Durch die Zugabe der Glasfasern, besonders von diskontinuierlichen langen Glasfasern, konnten die mechanischen Eigenschaften der PP/PANI-Komplex-Blends verbessert werden. Im Vergleich zu einer unvermischten PP-Matrix war der Verstärkungseffekt jedoch geringer. Dies konnte einerseits durch die geringe Faser-Matrix-Adhäsion erklärt werden. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass der PANI-Komplex zu einer Anreicherung an der Faser-Matrix-Grenzfläche neigte und dadurch die Adhäsion zwischen Fasern und Matrix und infolgedessen die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusste. Trotz der Abnahme durch die PANI-Komplex-Zugabe lagen die Werte der mechanischen Eigenschaften auf einem deutlich höheren Niveau als die der unverstärkten Blends.

Die Anreicherung des PANI-Komplexes an der Faser-Matrix-Grenzfläche, die die Abnahme der mechanischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten Blends verursachte, bewirkte gleichzeitig eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Dadurch wurde die elektrische Leitfähigkeit z. B. an der Probenoberfläche erhöht sowie die Perkolationschwelle in Richtung geringerer PANI-Komplex-Anteile verschoben. Mit der PANI-Komplex-Anreicherung besaßen die Glasfasern eine ähnliche Wirkung wie elektrisch leitfähige Fasern, sodass deren Orientierung und Länge einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hatten. Die Mikrostruktur solcher Verbunde konnte mit einer Dreischichtstruktur beschrieben werden, bei der die Fasern in den Randschichten in Spritzgießrichtung orientiert sind. Durch die in der Mittelschicht fast ideal wirre Orientierung der Glasfasern konnte besonders die spezifische elektrische Leitfähigkeit positiv beeinflusst werden. Diese positiven Effekte

konnten auch mit Hilfe der Multiplen Perkolation erklärt werden. Durch das Zumischen von Glasfasern hat der PANI-Komplex im Verbund weniger Raum zur Verfügung, was zu einer frühen Netzwerkbildung und damit auch zur Perkolation führt.

Bei kohlenstofffaserverstärktem PP konnte man eine Zunahme der Zugfestigkeit und des Zugmoduls beobachten. Sowohl ein höherer C-Faseranteil als auch eine höhere C-Faserlänge verstärkten diesen Einfluss. Die Schlagzähigkeit wurde dagegen nur im Fall des spritzgegossenen langkohlenstofffaserverstärkten Polypropylens erhöht. Die Zugabe des PANI-Komplexes in den spritzgegossenen und fließgepressten langkohlenstofffaserverstärkten Verbunden verursachte generell eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Dies war einerseits durch die schlechte Faser-Matrix-Haftung und andererseits durch die geringen mechanischen Eigenschaften des Matrixblends selbst bedingt. Trotz der Abnahme waren die mechanische Eigenschaften besser als die der unverstärkten Materialien.

Zudem konnte bei diesen CF-PP-Verbunden bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Faserlänge und der kritischen Faserkonzentration festgestellt werden. Je höher die Faserlänge im Verbund war, desto geringer war die kritische Konzentration (herunter bis auf einen C-Faseranteil von 1,4 Vol.-%). Die längsten Fasern konnten durch das faserschonende Fließpressverfahren erzielt werden, während der Spritzgießprozess zu einer deutlichen Faserverkürzung führte. Bei den mit dem Fließpressverfahren hergestellten Materialien lag eine fast ideal wirre Faserorientierung vor, sodass bei den CF-PP-Verbunden hier die höchsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit erzielt werden konnten.

Durch die Zugabe des PANI-Komplexes zu den LCF-Verbunden konnten drei unterschiedliche Synergieeffekte bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den leitfähigen Komponenten (PANI-Komplex und C-Fasern) identifiziert werden. Erstens wurde die Abruptheit der Zunahme bei der elektrischen Leitfähigkeit reduziert. Zweitens lag das Niveau der elektrischen Leitfähigkeit höher als bei den einzelnen Komponenten allein. Drittens konnte die kritische Konzentration in Richtung niedrigerer C-Faseranteile verschoben werden. Diese Effekte traten bei unterschiedlichen Arten der elektrischen Leitfähigkeit und Herstellungsmethoden der Materialien auf. Ein optimaler Verbundwerkstoff konnte hergestellt werden, wenn 40 Vol.-% der elektrisch leitfähigen Komponente aus langen C-Fasern und 60 Vol.-% aus PANI-Komplex bestanden. Die beobachteten Synergieeffekte konnten durch eine Überlappung des elektrisch leitfähigen PANI-Komplex-Netzwerks und

der C-Fasermikrostruktur erklärt werden. Dabei füllte das PANI-Komplex-Netzwerk die isolierenden Lücken zwischen den C-Fasern und ermöglichte dadurch einen Elektronentransport zwischen den C-Fasern und den PANI-Komplex-Fibrillen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Aussagefähigkeit der unterschiedlichen strukturorientierten Perkulationsmodelle hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften untersucht. Das Modell von Weber und Kamal ist gut für die Modellierung der elektrischen Leitfähigkeit oberhalb der Perkulationsschwelle geeignet. Dieses Modell wurde für die untersuchten C-Faserverbunde angewandt und auf die Volumenanteile unterhalb der Perkulationsschwelle und für PANI-Mischungen erweitert. In beiden Fällen war die Übereinstimmung zwischen den modellierten und experimentellen Werten gut. Weiterhin konnte der beobachtete Synergieeffekt bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit in LCF-PP/PANI-Komplex-Verbunden mit Hilfe des erweiterten Modells vorhergesagt werden.

ABSTRACT

The electrical conductivity can be established in usually non-conductive thermoplastics with different techniques. Electrically conductive polymers can be blended with thermoplastics. Thereby, it is possible to tailor the level of conductivity to a desired level. However, the addition of the electrically conductive polymers decreases the mechanical properties of the polymer matrix. On the other hand electrically conductive fibres provide the possibility to establish electrical conductivity and good mechanical properties simultaneously. However, due to the abrupt percolation threshold of electrically conductive fibres the tailoring of the level of conductivity is not possible.

The aim of the present work was to study the neat, short and discontinuous long fibre reinforced electrically conductive blends made out of polypropylene (PP) and polyaniline-complex (PANI-Complex). Both glass (GF) and carbon fibres (CF) were used as reinforcements. The microstructure of these blends and composites was analysed, and its influence on the electrical and the mechanical properties was studied. In particular, this study was focused on the characterisation of non-reinforced PP/PANI-complex blends, reinforcing effects of GF and CF, and the synergy effects regarding the conductivity between two electrically conductive components.

A direct correlation between the electrical conductivity and the network formation of the PANI-complex was found in injection and press moulded PP/PANI-complex blends. The percolation threshold of injection moulded non-reinforced PP/PANI-complex blends could be observed at a PANI-complex content of 6.3 vol.-%. The microscopic studies showed that the PANI-complex network formation in the surface layer of the sample started at the same concentration. Furthermore, profile measurements showed that good electrical conductivity existed only in the surface layer. This can be attributed to the formation of an electrically conductive network. In the core layer, however, only round droplets of PANI-complex were observed which did not contribute to the electrical conductivity. The network structure became more dense with increasing PANI-complex content, which resulted in a slightly improved electrical conductivity. This specific network formation was the result of high shear forces, which were present close to the surface of the tool during injection moulding. The high shear forces deformed the dispersed polymer droplets into fibrils. When rapid cooling occurred after moulding, these fibrils were solidified, and the electrical conducting network was

formed. The lower viscosity of PANI-complex, compared to that of the PP-matrix, supported the network formation.

Unlike the increase in the electrical conductivity, mechanical properties, and in particular impact strength, decreased with increasing PANI-complex content. On the one hand, these results can be explained by the poor mechanical properties of the PANI-complex. On the other, the reduction of the mechanical properties can be attributed to the lacking compatibility between the blend compounds. During loading of these blends a poor fibre/matrix bond strength led to a formation of microcracks, which caused early failure of these materials.

The mechanical properties of PP/PANI-complex blends were improved by blending them with GF, especially with discontinuous LGF. The reinforcing effect, however, was lower when the results were compared with those of non-blended PP-matrix specimens. One explanation of this behaviour is the poor adhesion between the GF and the PP-matrix. In microscopic studies it was observed that the PANI-complex was partly localised at the interface between the PP-matrix and the GFs. This enrichment had a negative influence on the GF-PP-adhesion and consequently on the mechanical properties. The mechanical properties of the composites were better yet than those of the non-reinforced blends.

The observed enrichment of the PANI-complex at the fibre-matrix-interface, which caused the decrease of mechanical properties, improved the electrical conductivity. This was observed e.g. (a) in the better electrical conductivity at the surface of the samples, and (b) by the fact that a reduced PANI-complex content was needed to reach the percolation threshold. When the PANI-complex was localised at the interface between matrix and fibres, glass fibres had a similar effect on the electrical conductivity as the electrically conductive ones. Therefore, the orientation and length of the glass fibres had a more important influence on the conductivity. The microstructure of the composites can be described with a three layer structure, in which, at the surface layer, the fibres are mainly orientated parallel to melt flow direction. The nearly random orientation of the glass fibres in the core layer improved the specific electrical conductivity. These effects can be explained by using the theory of multiple percolation. According to this theory, the critical concentration can be shifted towards lower filler contents when the number of components in the polymer matrix increases. Due to the blending with glass fibres, the PANI-complex had less space in the composite, which caused a network formation and percolation already at a lower content of the PANI-complex.

The tensile strength and modulus of polypropylene could also be improved by using carbon fibres as reinforcement. The increasing carbon fibre length and content had a further positive effect on these properties. The impact strength was improved only in the case of injection moulded discontinuous long carbon fibre reinforced polypropylene. The addition of the PANI-complex to the injection and press moulded long carbon fibre reinforced composites generally caused a decrease in the mechanical properties. These results can be explained on the one hand by a poor adhesion between the carbon fibres and the matrix. On the other hand, the mechanical properties of the PP/PANI-complex blends itself were poor. In spite of the decrease, the properties still remained at a higher level than those of the neat PP.

Measurements of the electrical conductivity of CF-PP-composites showed a clear correlation between the carbon fibre length and the critical fibre concentration. The longer the fibres in the composite were, the lower was the critical concentration (down to 1.4 vol.-%). The longest fibres were measured in the press moulded samples, whereas the injection moulding caused a reduction of fibre length. The fibre orientation of press moulded materials was nearly random, which caused a high electrical conductivity.

A synergy effect with regard to the electrical conductivity between the PANI-complex and CFs was identified when an additional amount of the PANI-complex was blended into the LCF-PP-composites. Firstly, the abrupt increase in the conductivity was significantly smoothed. Secondly, a higher level of conductivity was reached in comparison to the use of only one of these components. Furthermore, the percolation threshold of LCF-composites moved towards a reduced fibre content by using the PANI-complex, too. These effects were observed by different types of conductivity measurements and processing methods of the samples. The optimum composite could be produced when the LCF/PANI-complex ratio was 40/60 (e.g. 4.3 vol.-% LCF and 6.3 vol.-% PANI-complex). The synergy effects observed can be explained by the overlapping of the PANI-complex network and the structural arrangement of the CFs. In this structure the PANI-complex network filled the insulating gaps between CFs and made an electron transfer between carbon fibres and PANI-complex "fibrils" possible.

In the last part of this work, different structure oriented percolation models were compared with regard to their capability to estimate the electrical conductivity. The model of Weber and Kamal was the most effective one in describing the conductivity of fibre reinforced systems above the percolation threshold. This model was applied to carbon fibre composites after

modifying and widening it for both fibre contents below the percolation threshold, and the use of PANI-complex blends. The resulting theoretical predictions were in good agreement with the experimental results. Furthermore, the observed synergy effects, with regard to the electrical conductivity in LCF-PP/PANI-complex composites, could be predicted by using this extended model.