



Bayer MaterialScience

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# CarboNet

Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites durch Modellierung und Simulation des Perkulationsnetzwerks beim Verarbeitungsprozess

Dr. Helmut Meyer, Bayer MaterialScience AG

Ausschreibung: Virtuelle Materialentwicklung

Projektlaufzeit: 1.1.2007 – 31.12.2009



Bayer Technology Services



SIEMENS

# CarboNet

## Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites

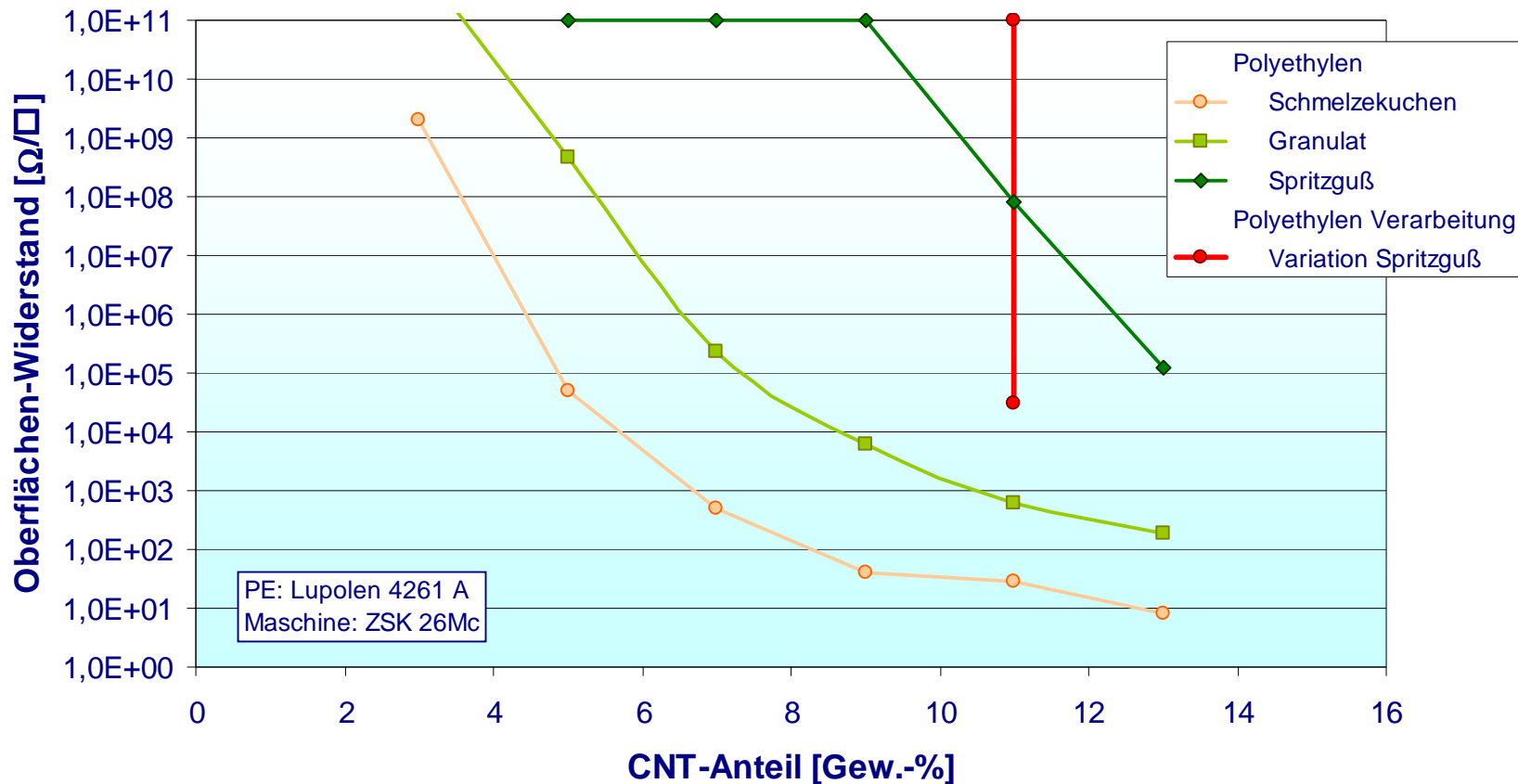
---

- Hintergrund und Zielsetzung
- Experimentelle Ergebnisse
- Modellierung
  - Molekulare Modellierung
  - Perkolations-theorie
  - Rheologisches Verhalten
  - Polymerverarbeitung
  - Neuronales Netzwerk
- Status und Ausblick

# Motivation 1

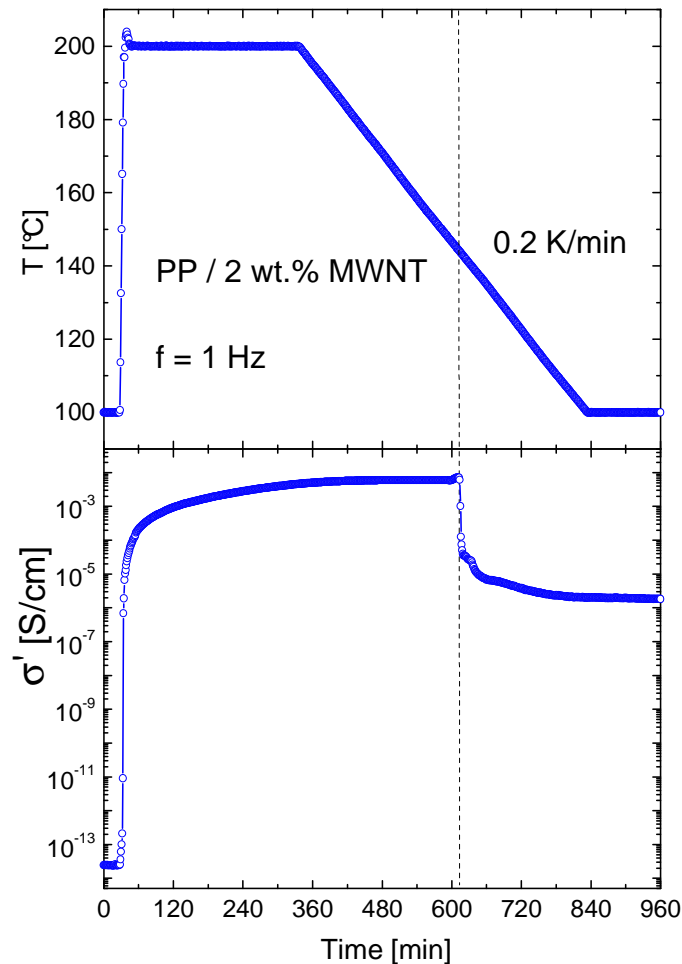
## Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der Verarbeitung

### Starke Abhängigkeit der elektrischer Leitfähigkeit von der Verarbeitung



# Motivation 2

## Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperung



### 1. Schritt:

isotherme Erholung  
einer gepressten Probe  
(„squeeze flow“)

### 2. Schritt:

Abkühlen und Kristallisation  
(Kühlrate: 0.2 K/min)

**Starke Abhängigkeit der elektrischen  
Leitfähigkeit von Vorgeschichte und  
Erstarrungskinetik**

# CarboNet

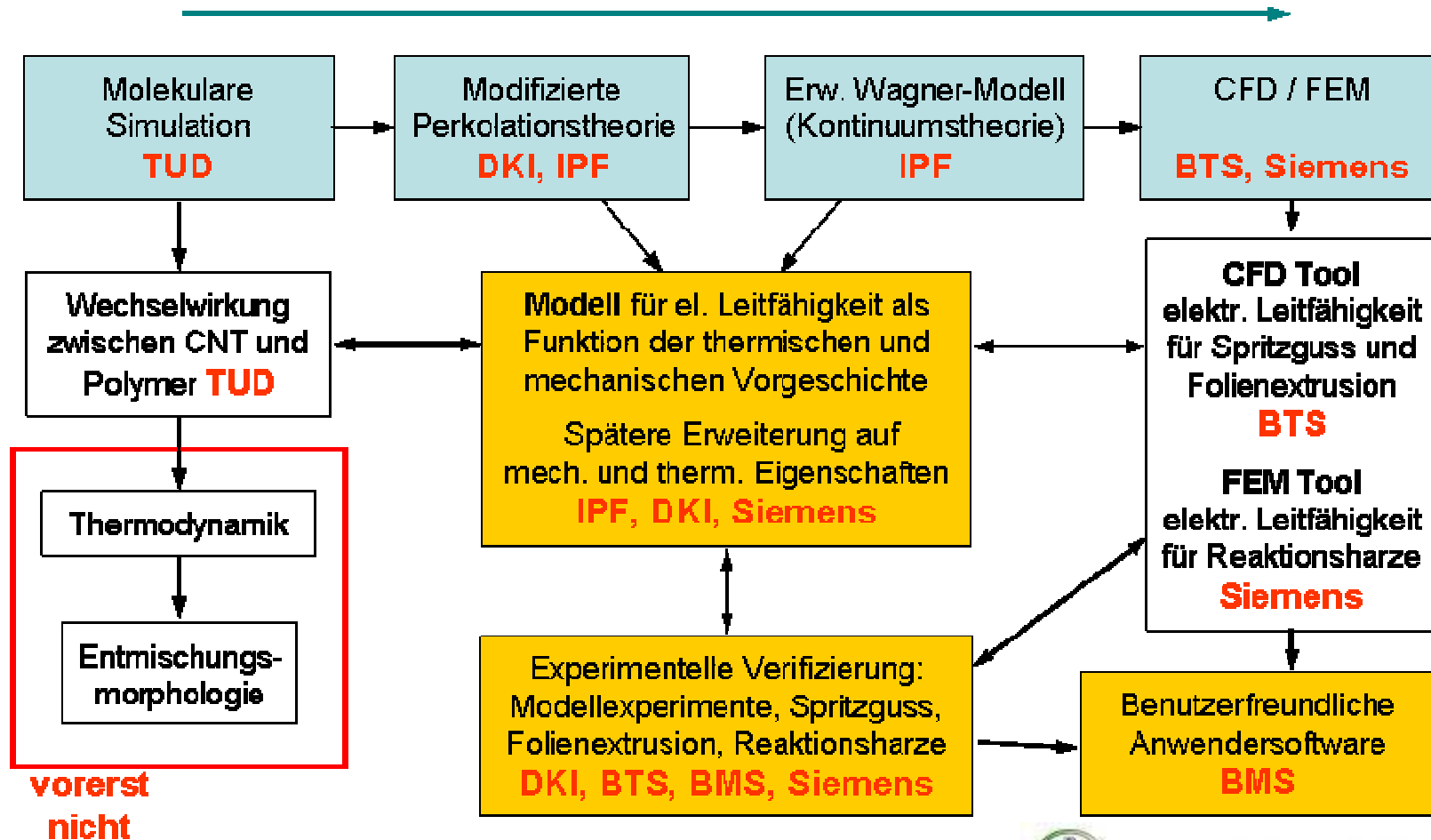
## Projektschema

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

### Längen- und Zeitskala



# CarboNet

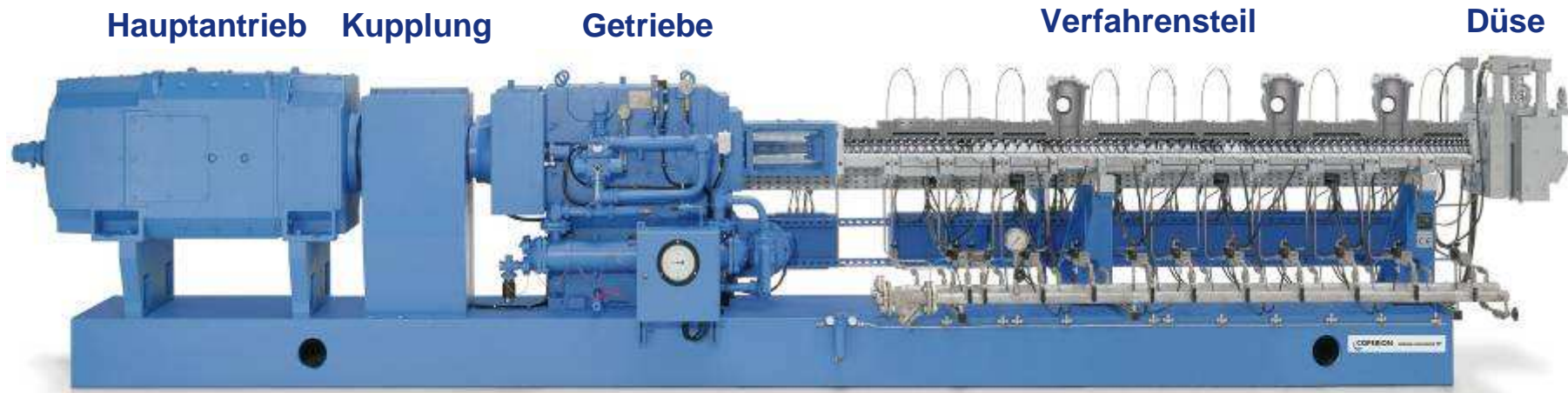
## Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites

---

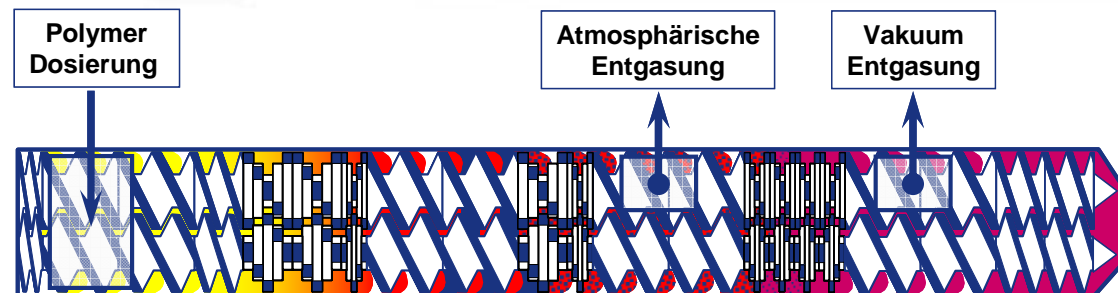
- Hintergrund und Zielsetzung
- **Experimentelle Ergebnisse**
- Modellierung
  - Molekulare Modellierung
  - Perkolations-theorie
  - Rheologisches Verhalten
  - Polymerverarbeitung
  - Neuronales Netzwerk
- Status und Ausblick

# CNT-Polymer Composites

## Homogene CNT Dispergierung im Polymer



**Die Dispergierung der CNT-Agglomerate in der Polymermatrix erfolgt mittels *Zweiwellenextruder***



Verfahrenszonen:

Einzug Fördern	Plastifizieren	Fördern und Einzug	Mischen	Entlüftung	Homogenisierung	Entgasung	Druckaufbau
----------------	----------------	--------------------	---------	------------	-----------------	-----------	-------------



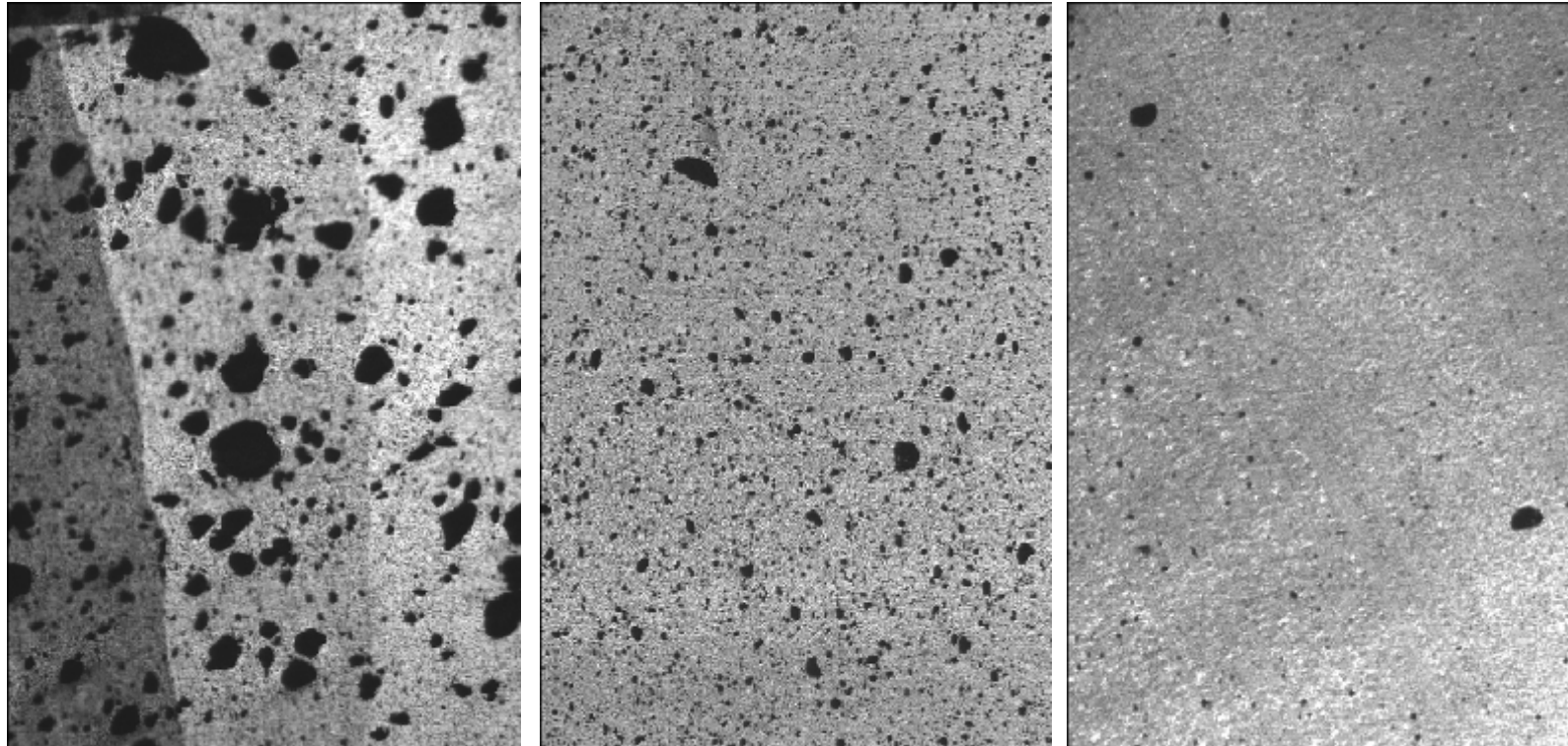
# CarboNet

## CNT Dispergierung in Polymeren - Lichtmikroskopie

GEFÖRDERT VOM



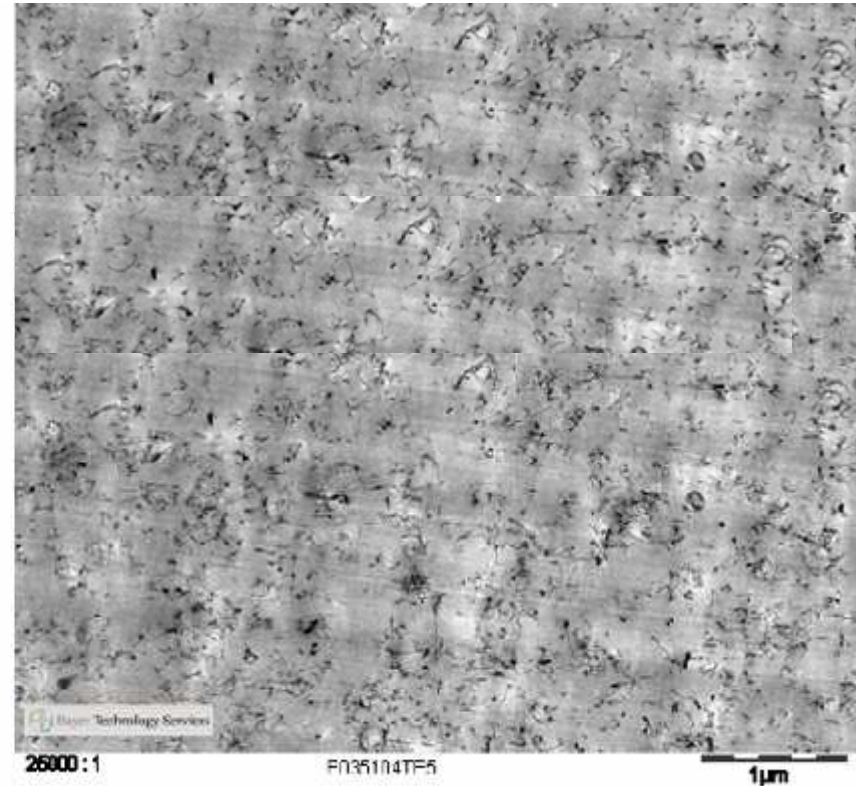
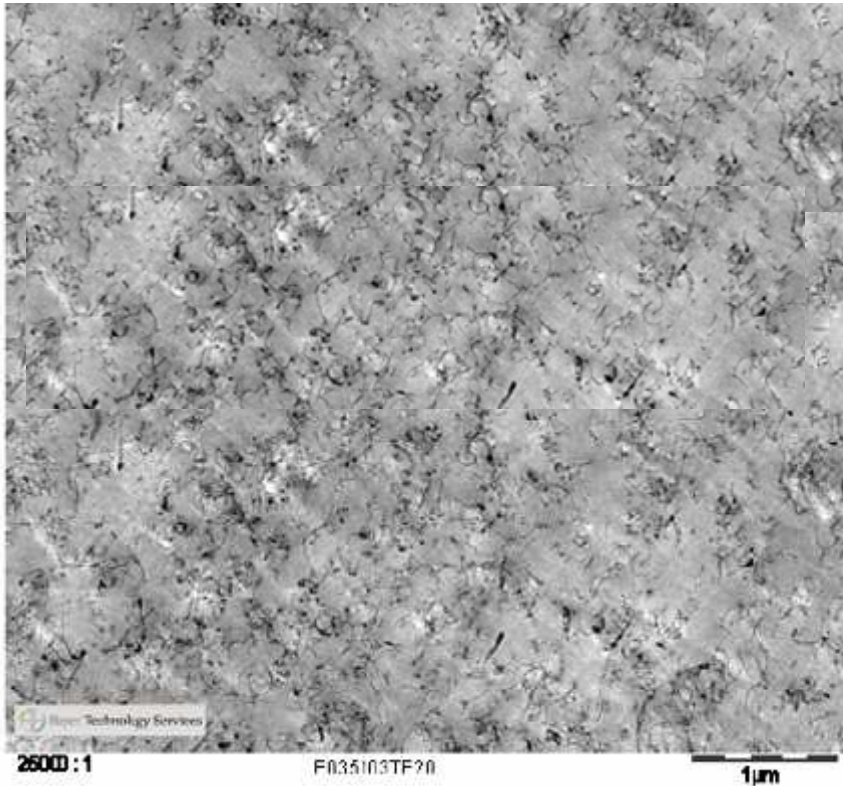
Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



***Voraussetzung ist eine möglichst vollständige Zerkleinerung der Carbon Nanotube Agglomerate bei der Herstellung der Polymer Composites z.B. durch hohen Energieeintrag bei der Verarbeitung***

# CarboNet

## CNT Dispergierung in Polymeren - Elektronenmikroskopie



***Homogen dispergierte CNTs in der Polymermatrix zeigen oft nur geringe elektrische Leitfähigkeit nach der Spritzgussverarbeitung***

# CNT-Polymer Composites

## Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit

GEFÖRDERT VOM

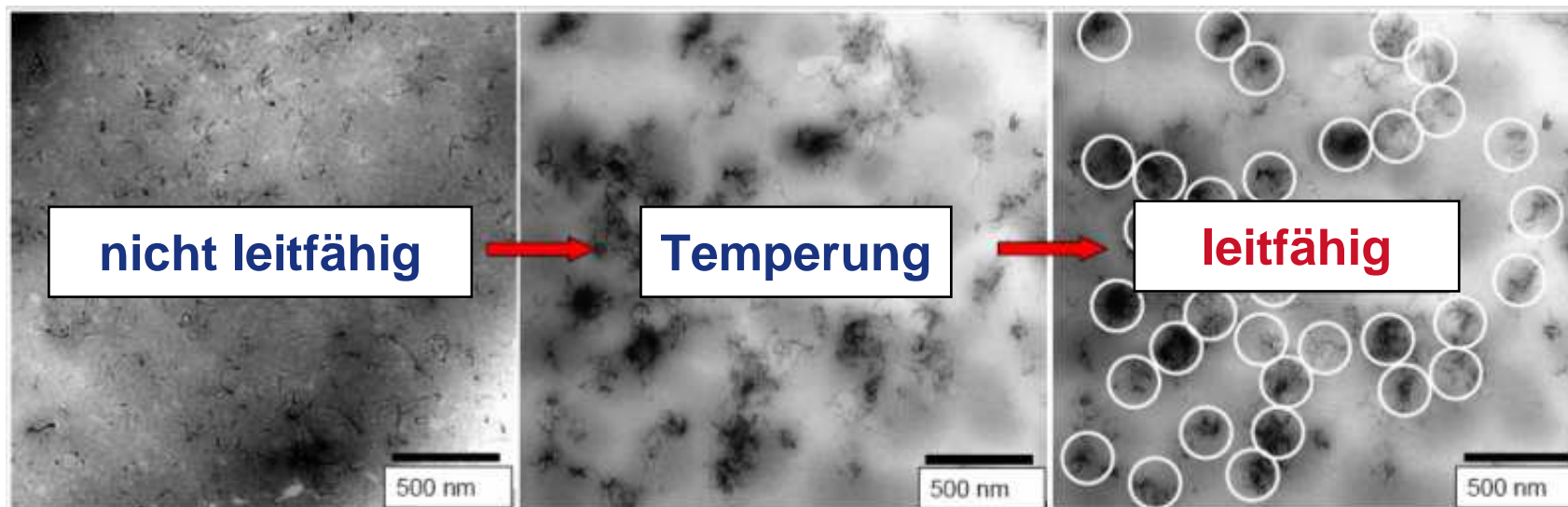


Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

$$\sigma_{dc} < 10^{-16} \text{ S/cm}$$

$$\sigma_{dc} \approx 10^{-4} \text{ S/cm}$$

$$\sigma_{dc} \approx 10^{-4} \text{ S/cm}$$



Bilder: IPF / DKI

***Clusteragglomeration im erweichten Polymer-Composite oberhalb der Glas-temperatur ist die Ursache für die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit***

# CarboNet

## Eigenschaftsvorhersage von CNT-Polymer-Composites

---

- Hintergrund und Zielsetzung
- Experimentelle Ergebnisse
- **Modellierung**
  - **Molekulare Modellierung**
  - Perkolations-theorie
  - Rheologisches Verhalten
  - Polymerverarbeitung
  - Neuronales Netzwerk
- Status und Ausblick

# CarboNet

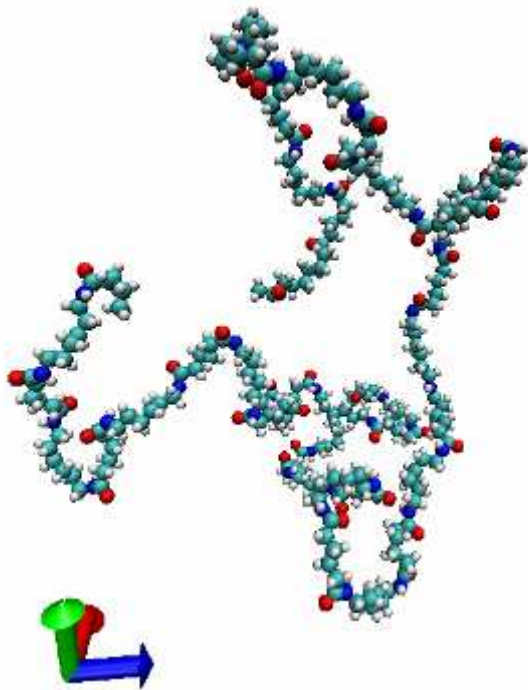
## Molekulare Modellierung

GEFÖRDERT VOM

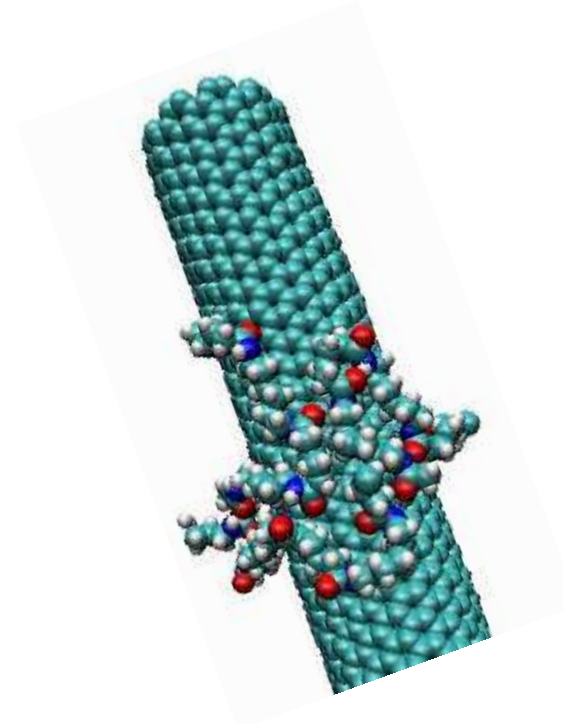


Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Atomistisches Modell PA 6.6



Wechselwirkung: 2 kurze PA  
Ketten mit einem SWNT



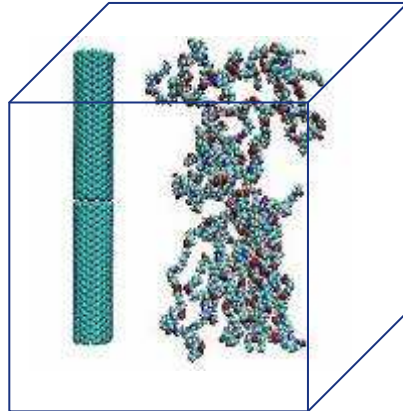
# CarboNet

## Molekulare Modellierung

GEFÖRDERT VOM

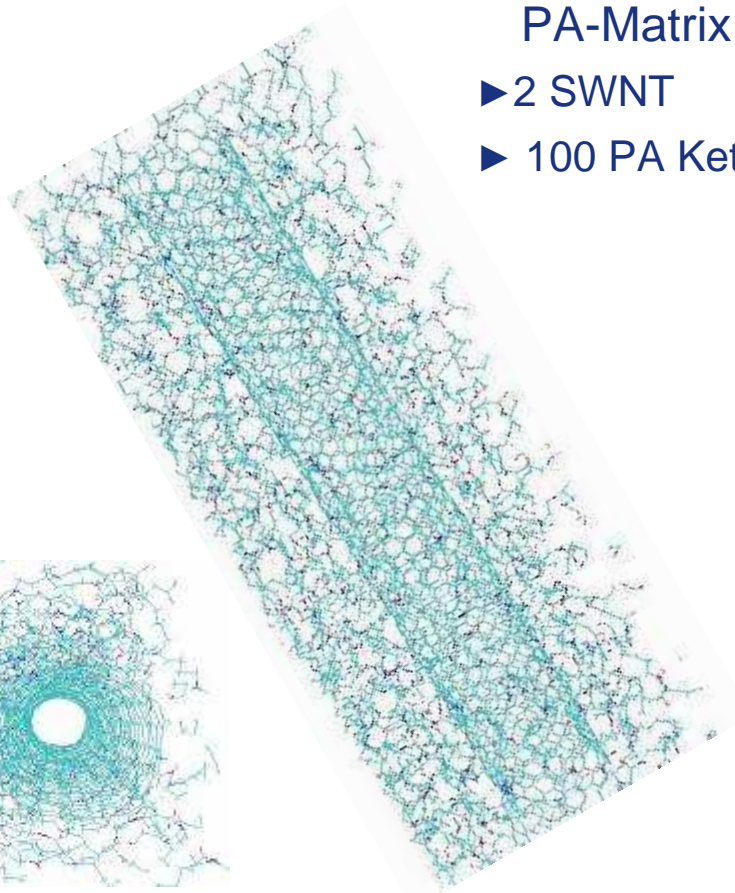
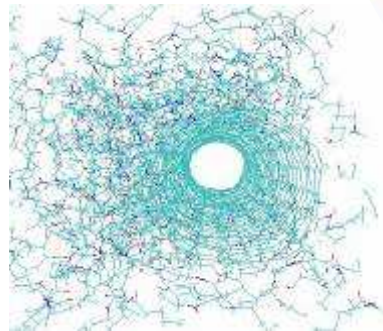


Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



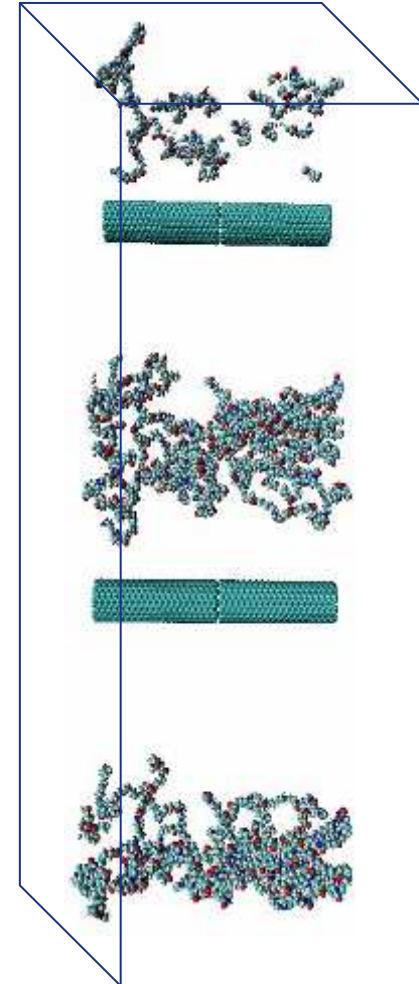
SWNT in einer  
PA-Matrix

- ▶ 1 SWNT
- ▶ 50 PA Ketten



2 SWNT in einer  
PA-Matrix

- ▶ 2 SWNT
- ▶ 100 PA Ketten



Bayer MaterialScience

# CarboNet

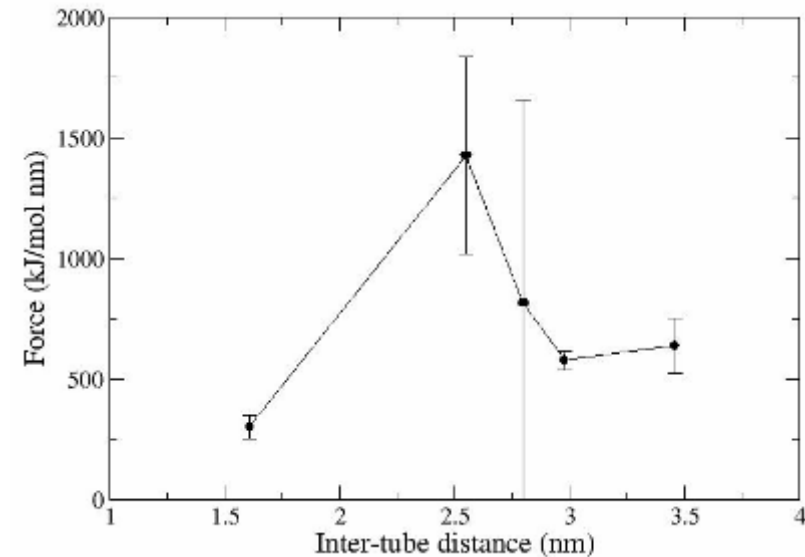
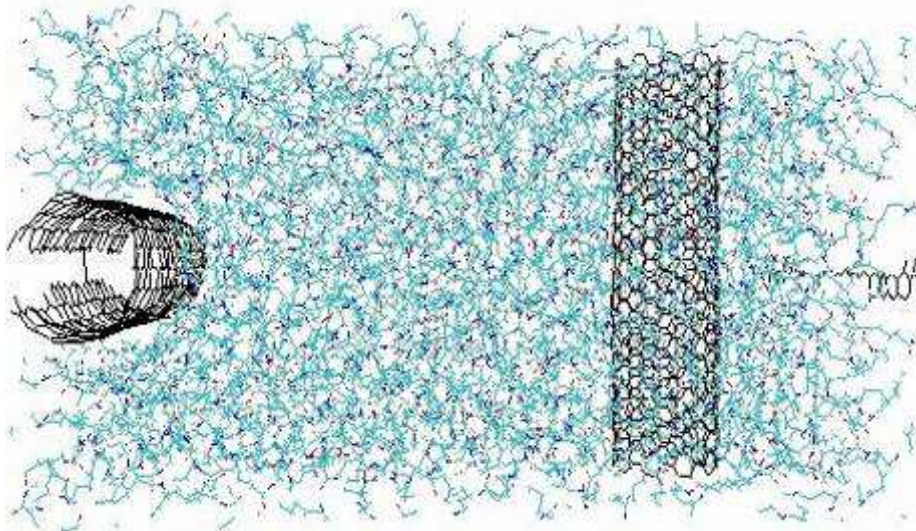
## Molekulare Modellierung

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Kraftfeldberechnung:  
2 senkrecht angeordnete SWNT  
in einer PA Matrix



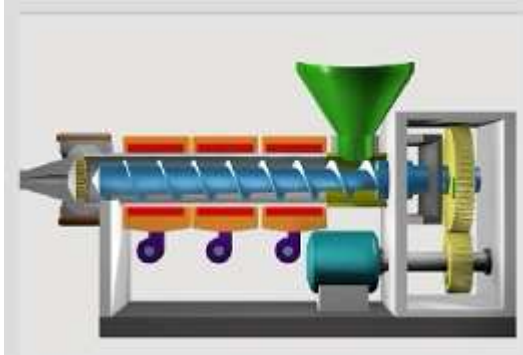
**Wechselwirkung der CNTs:**

- ▶ die Anziehung der CNTs bei kurzer Reichweite erschwert die Dispergierung und fördert gleichzeitig die Entstehung von Perkolationspfaden

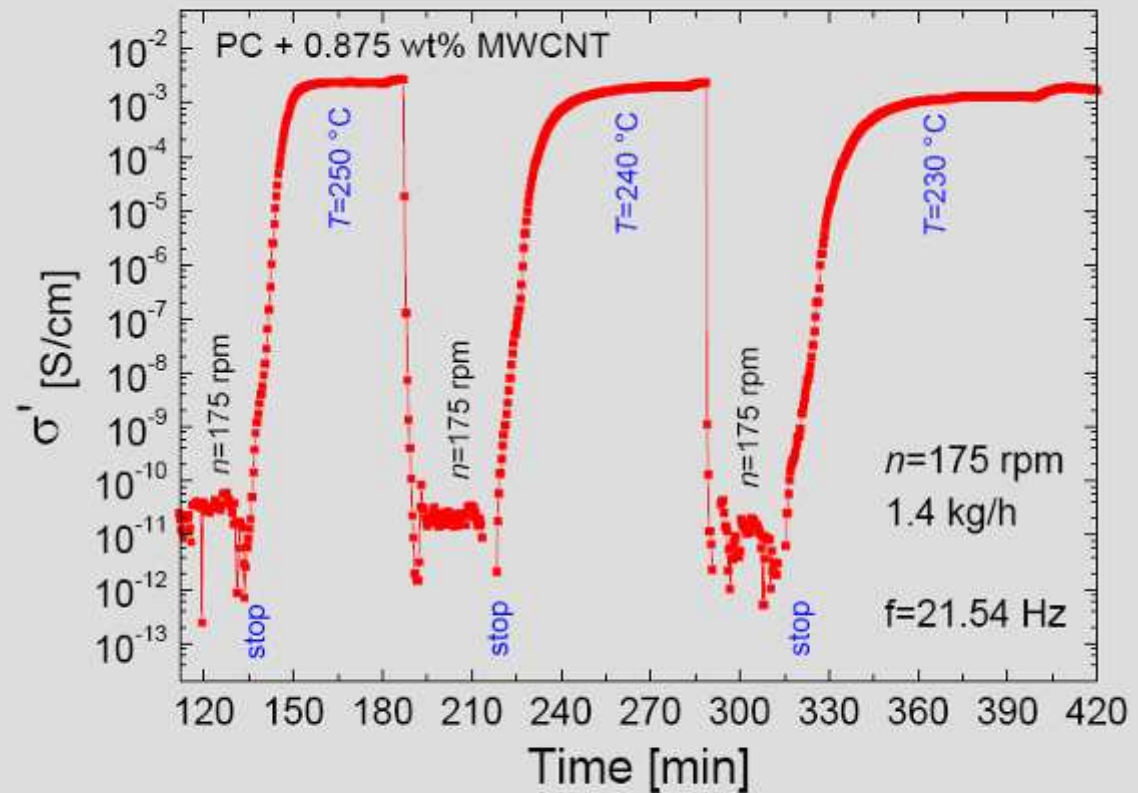


# Experimentelle Ergebnisse

## Extrusion mit in-line Leitfähigkeitsmessung



Bilder: DKI



# Modellentwicklung

## Annäherung über Perkolationsstheorie

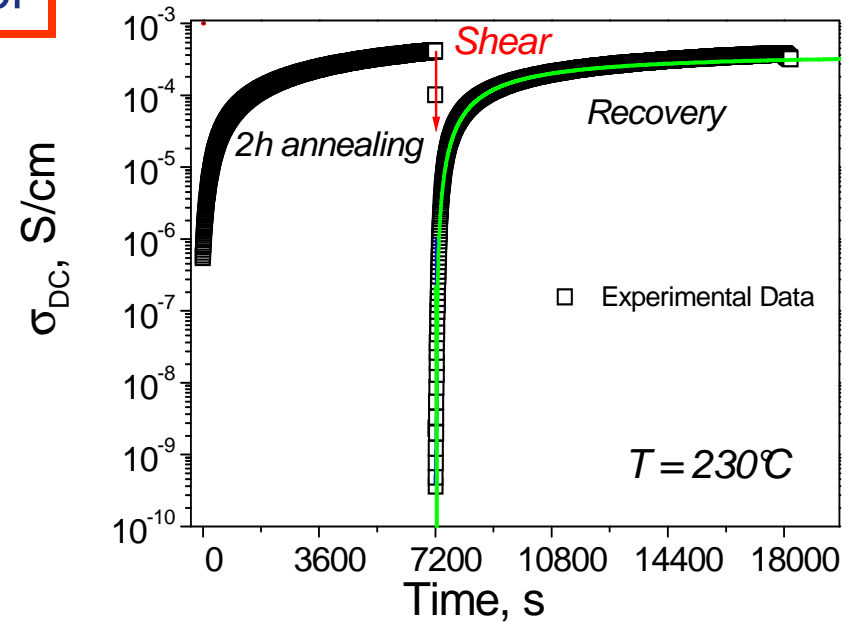
Volumenkonzentration der Cluster

$$p_A(t) = p_{A0} + \frac{p_{T0}}{2} - \frac{1}{4kt + \frac{2}{p_{T0}}}$$

Perkolationsstheorie

$$\sigma_{DC}(t) \approx \sigma_0 (p_A(t) - p_C)^\mu$$

Leitfähigkeit (temperaturabhängig)



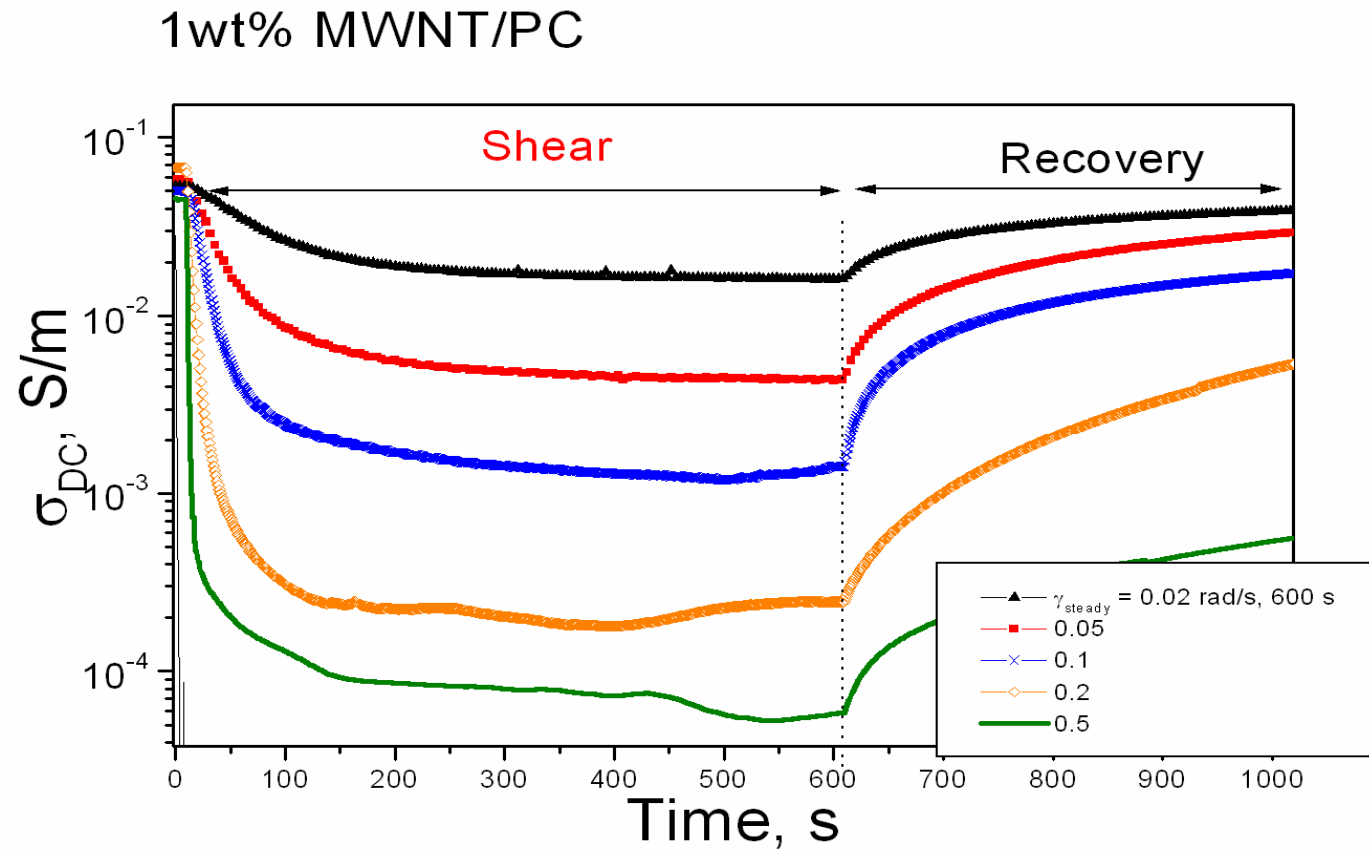
# Experimentelle Ergebnisse

## Scherinduzierte Zerstörung der Leitfähigkeitscluster

GEFÖRDERT VOM

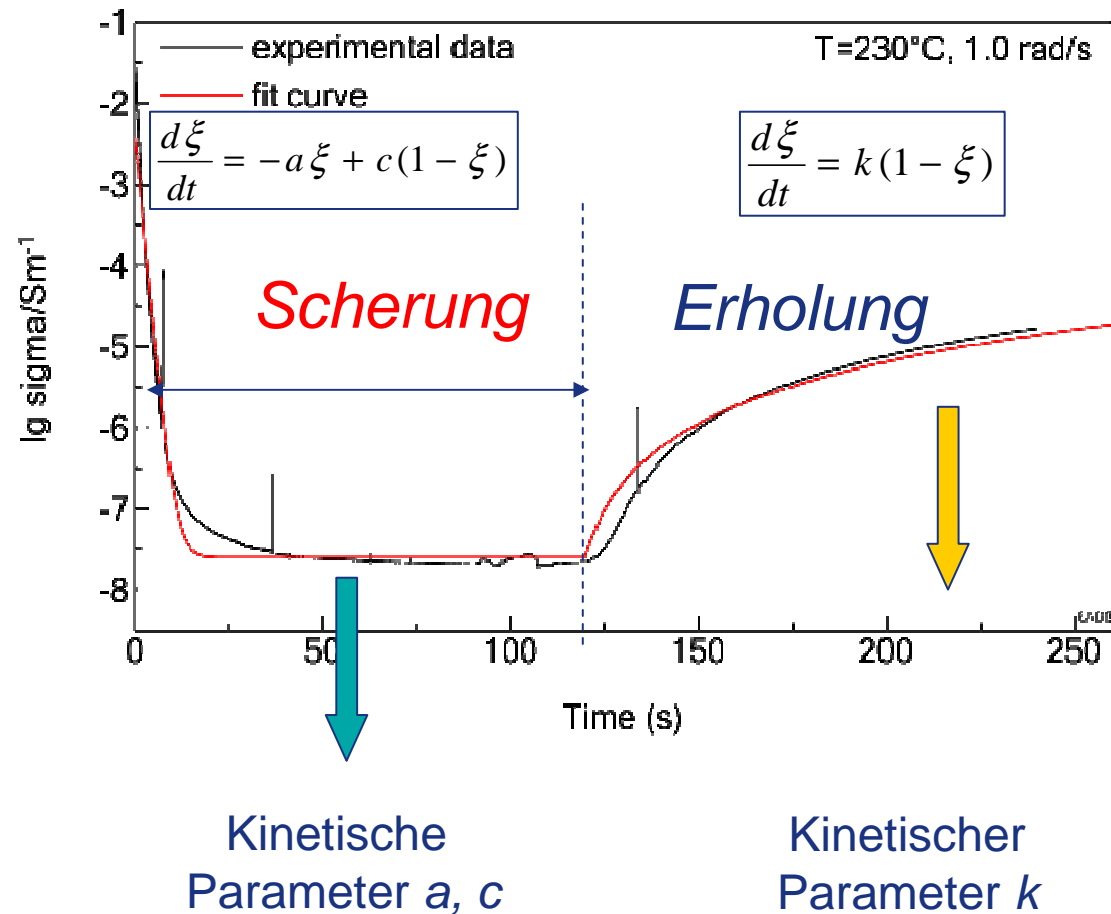


Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



# Modellentwicklung

## Kombination von Clusterzerstörung und -bildung



# Modellanpassung

## Aggregierende Suspension der Partikel

Das modifizierte Maxwell Modell beschreibt die Spannung vom Füllstoffnetzwerk

$$(\boldsymbol{\sigma}_{Net})_{(1)} + \tau^{-1}(\xi_b) \boldsymbol{\sigma}_{Net} = G_f \dot{\boldsymbol{\gamma}}$$

**Relaxationszeit** ist eine Funktion des zeitabhängigen Strukturparameters

$$\tau(\xi_b) = \frac{\tau_f}{m(\xi_b)}$$

**Strukturparameter** ist gleich dem Anteil der gebrochenen Verbindungen

$$\frac{d}{dt} \xi_b = a \dot{\gamma}_0^2 (1 - \xi_b) - \lambda_0^{-1} \xi_b$$

↑  
Erholungszeit

### Beweglichkeitsfunktion

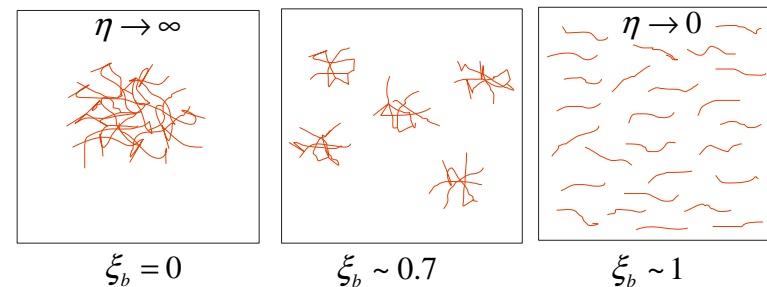
$$m(\xi_b) = \alpha \frac{(1 - \xi_b)^d - 1}{d} \quad d > 1$$

mit  $\alpha = 0$  beschreibt den Übergang vom **festkörperähnlichen Zustand**

$$\xi_b \rightarrow 0 \quad m(\xi_b) \rightarrow 0 \quad \tau(\xi_b) \rightarrow \infty$$

zum **flüssigkeitsähnlichen Zustand**

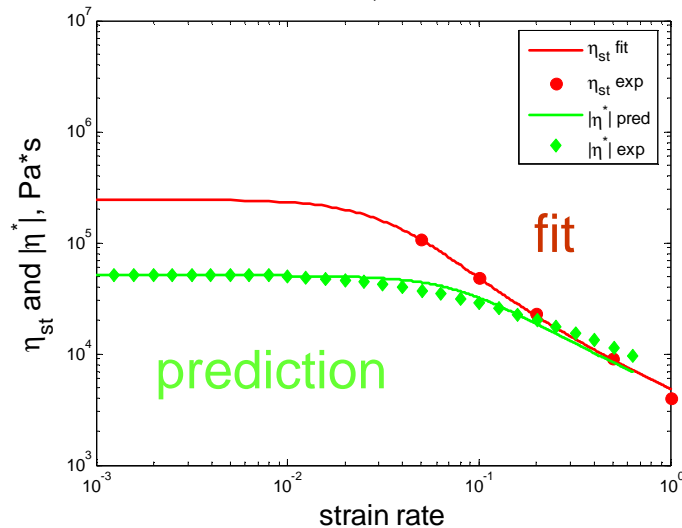
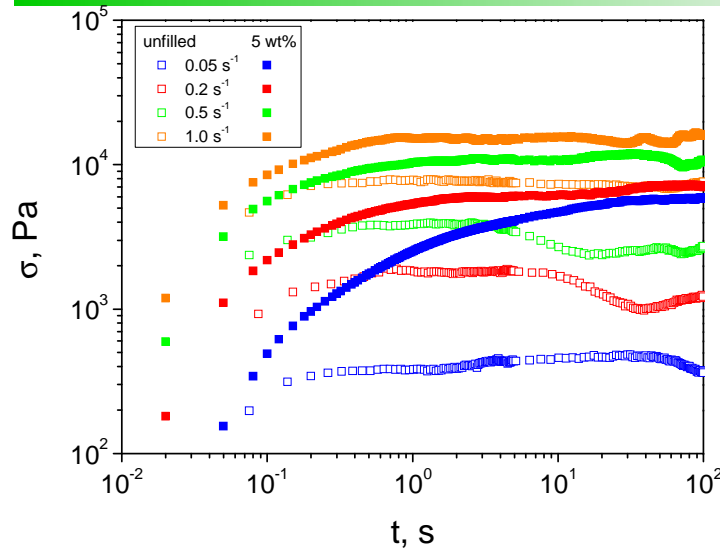
$$\xi_b \rightarrow 1 \quad m(\xi_b) \rightarrow \infty \quad \tau(\xi_b) \rightarrow 0$$





# Modellanpassung

## Anpassung des Scherverdünnungsverhaltens



### Stationäre Viskosität

$$\eta_{st} \equiv \frac{\sigma_{st}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G_f \tau_f}{\alpha + \frac{(1 + a\lambda_0 \dot{\gamma}_0^2)^d - 1}{d}}$$

### Vorgegebene Parameter:

$$\eta_0 = 8000 \text{ Pa}\cdot\text{s} \quad X = 1.5 \quad G_f = 57100$$

### Anpassungsparameter:

$$\tau_f = 1.41 \text{ s} \quad \alpha = 0.329$$

### Scherexponent

$$a\lambda_0 = 200 \text{ s}^2$$

$$n = 2d$$

### Komplexe Viskosität

$$|\eta^*| = \omega^{-1} \sqrt{(G'_f)^2 + (G''_f)^2}$$





# Modellanpassung

## Annäherung des Zerstörungsverhaltens

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^2$$

$$\Delta p = p - p_c$$

Annahme:

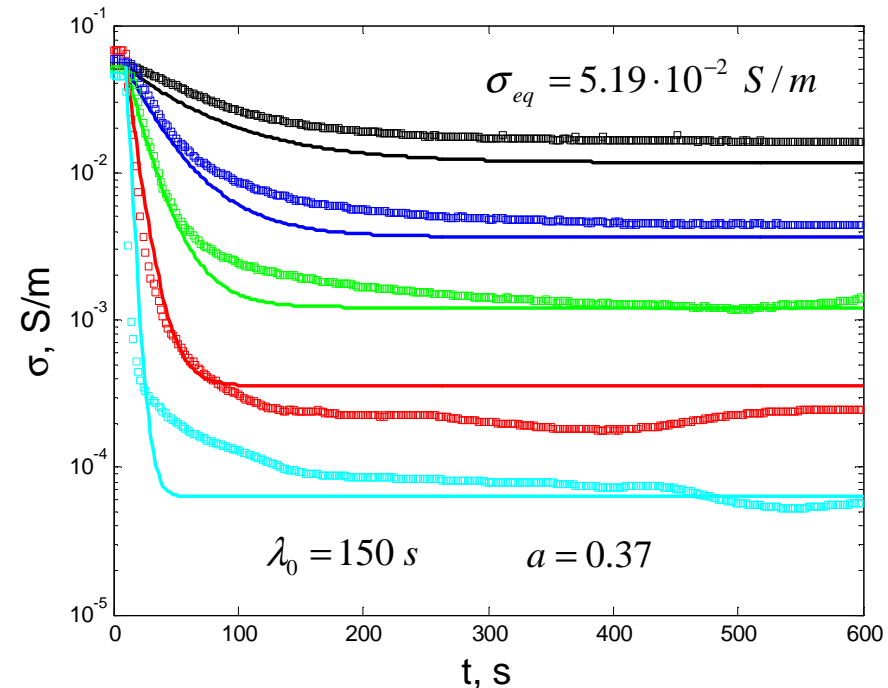
$$\Delta p(t) = \Delta p_{\max} (1 - \xi_b(t))$$

$$\frac{d}{dt} \xi_b = a \dot{\gamma}_0 (1 - \xi_b) - \lambda_0^{-1} \xi_b$$

$$1 - \xi_b^{st} = \frac{1}{1 + a \lambda_0 \dot{\gamma}_0}$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \Delta p_{\max}^2}{(1 + a \lambda_0 \dot{\gamma}_0)^2}$$

### Zerstörungsverhalten



Das Zerstörungsverhalten kann mit Hilfe des simplifizierten Perkolationsansatzes gut beschrieben werden.



# Modellanpassung

## Anpassung des Erholungsverhaltens

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^2$$

$$\Delta p = p - p_c \quad \sigma_{eq} = \sigma_0 \Delta p_{max}^2$$

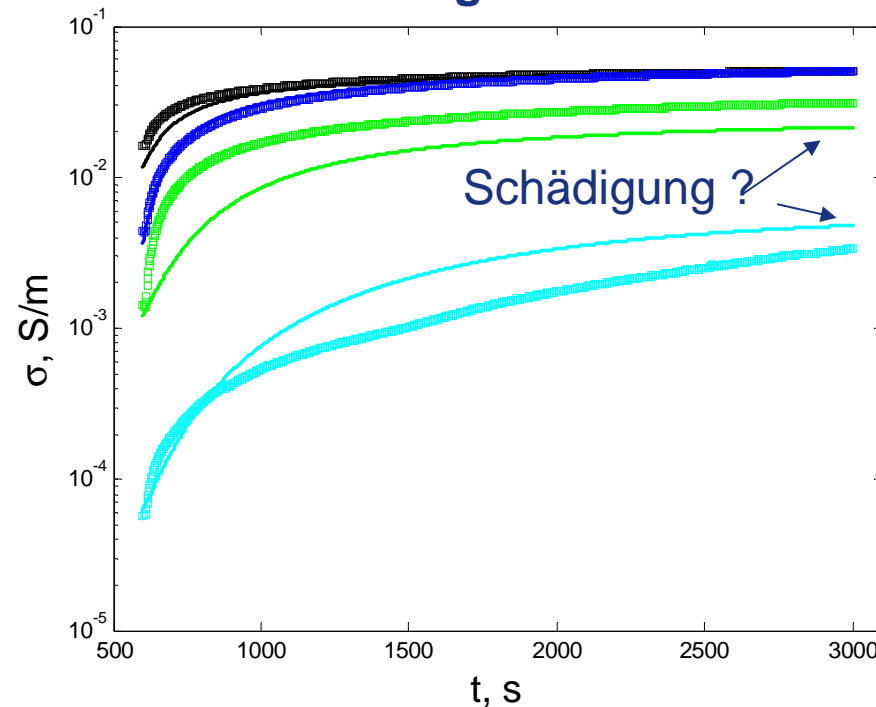
Annahme:

$$\Delta p(t) = \Delta p_{max} (1 - \xi_b(t))$$

$$\xi_b(t) = \sum_{i=1}^3 \xi_i e^{-t/\lambda_i}$$

	1st mode	2nd mode	3rd mode
$\xi_i$	1/3	1/3	1/3
$\lambda_{i, s}$	100	300	1000

### Erholungsverhalten



Das Erholungsverhalten unterscheidet sich prinzipiell vom Zerstörungsverhalten. Schädigung der CNTs bei höheren Scherraten ?

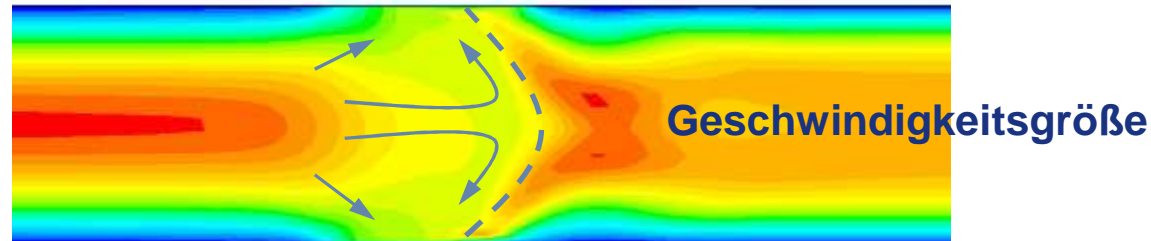
# Thermoplaste

## Polymerschmelze mit Nicht-Newton'scher Viskosität

- Lösung der Transportgleichung in der Polymerphase für Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten mit einer temperaturabhängigen Viskosität

$$\rho \left( \frac{\partial P}{\partial t} + u \frac{\partial P}{\partial x} + v \frac{\partial P}{\partial y} \right) = \underbrace{a \dot{\gamma} (1 - P)}_{\text{Destroy}} - \underbrace{b P}_{\text{Recovery}}$$

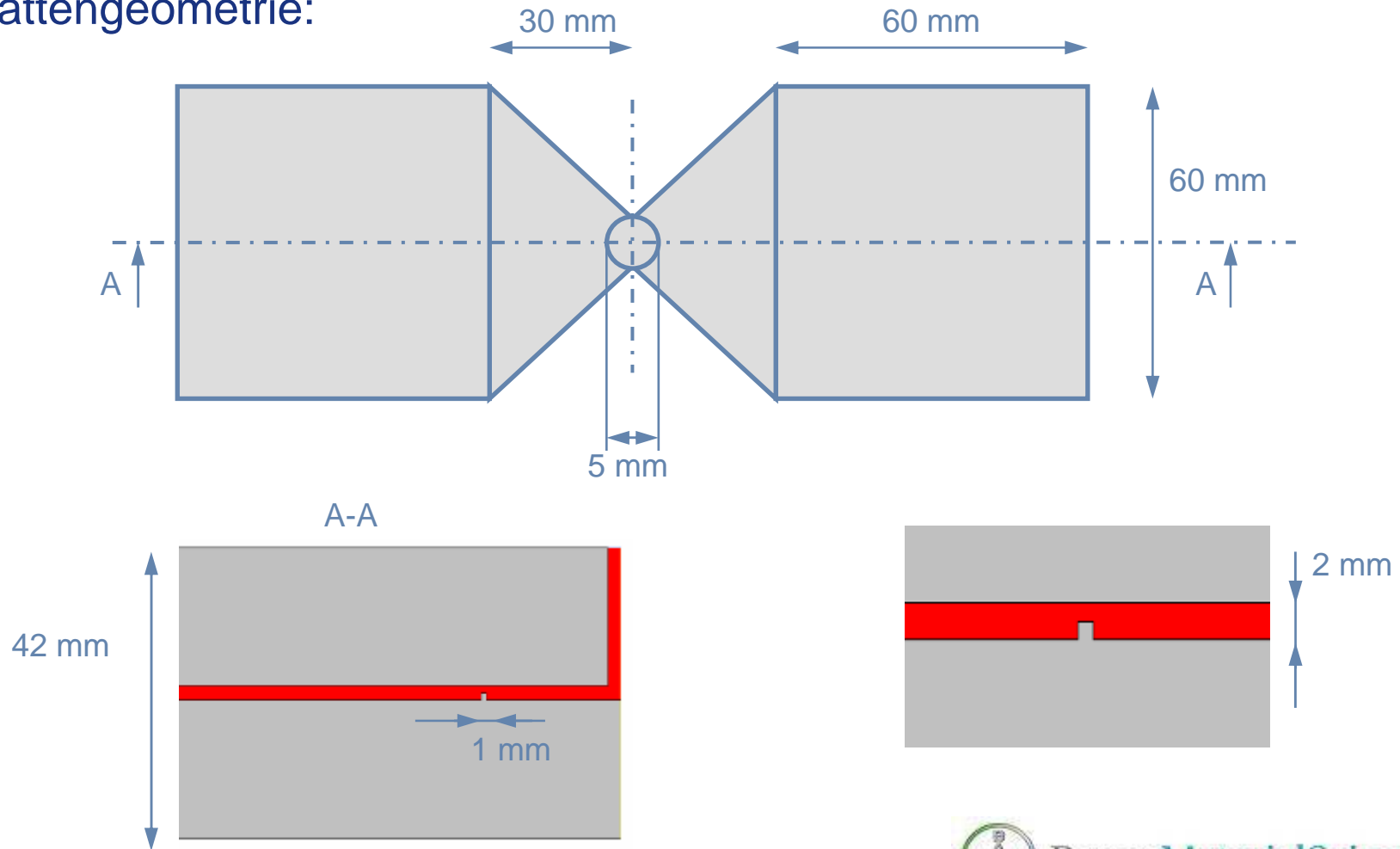
Ergebnis für instationäre Zweiphasenströmung



# Modellerprobung

## Spritzgussverarbeitung von Thermoplasten

Plattengeometrie:



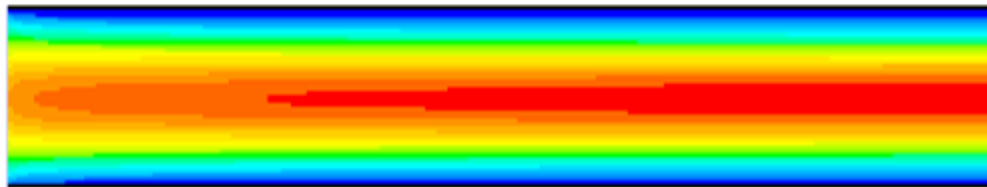


# Thermoplaste

## Formfüllvorgang in der Spritzgiessverarbeitung

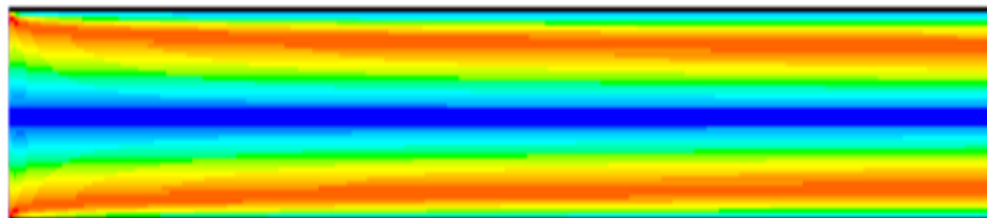
- Geschwindigkeitsprofil und Scherrate

Strömungsgeschwindigkeit

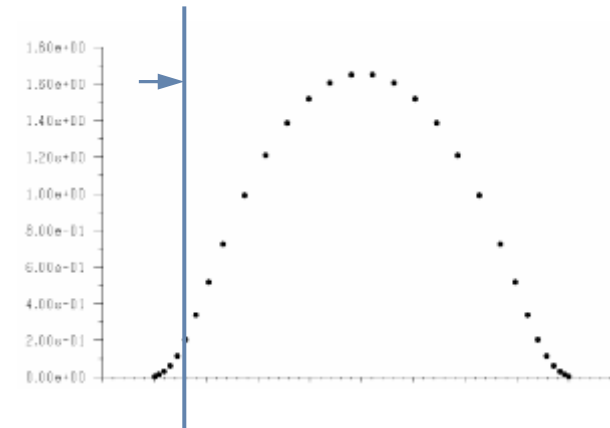


Berücksichtigung der zusätzlichen Beschleunigung durch erstarrtes Polymer an der Wandung

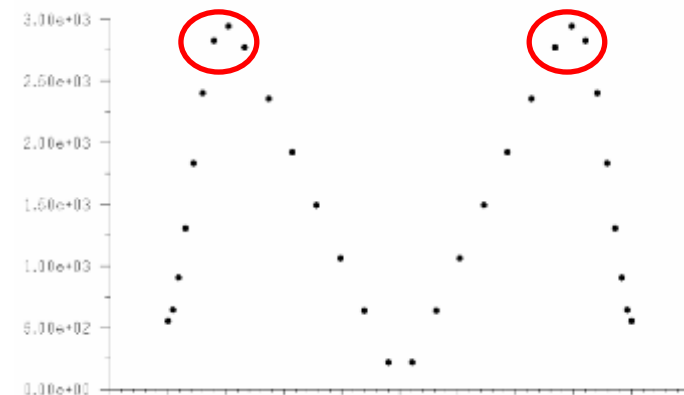
Scherrate



Erstarrtes Polymer



Maximale Scherung oberhalb der erstarrten Phase





# Modellerprobung

## Aushärten von Reaktionsharzen

Ansatz für elektrische Leitfähigkeit

$$\frac{(1-\phi)(\sigma_m^{1/s} - \sigma^{1/s})}{\sigma_m^{1/s} + A\sigma^{1/s}} + \frac{\phi(\sigma_c^{1/t} - \sigma^{1/t})}{\sigma_c^{1/t} + A\sigma^{1/t}} = 0, A = \frac{1-\phi_c}{\phi_c},$$

$\phi$  – Volumenkonzentration der nanotubes

$\phi_c$  – Perkolationsgrenze

$\sigma_m$  – el. Leitfähigkeit der Polymermatrix

$\sigma_c$  – el. Leitfähigkeit der Carbon Nanotubes

$$\phi = \xi \cdot \phi_{\max},$$

$\phi_{\max}$  – aktuelle Konzentration der Nanotubes

$\xi$  – Strukturparameter für Clusterzerstörung,  $\xi \in [0,1]$

Kinetische Gleichung:

$$\dot{\gamma} \neq 0: \frac{\partial \xi}{\partial t} = -a\xi + c(1-\xi),$$

$$\dot{\gamma} = 0: \frac{\partial \xi}{\partial t} = k(m - \xi).$$

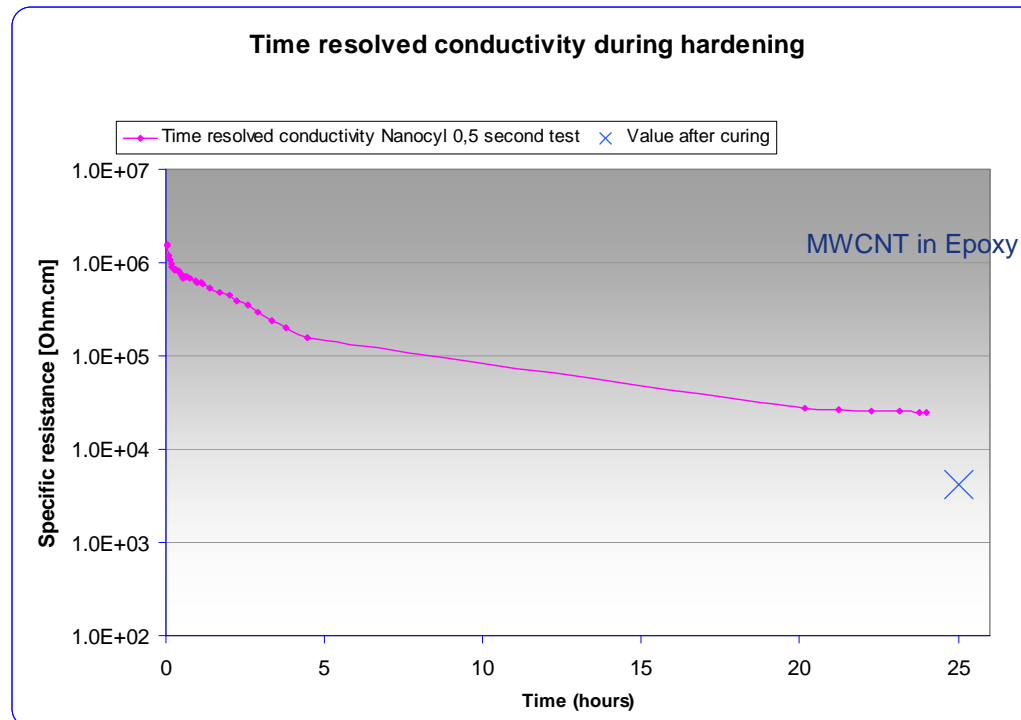
Die Konstanten  $a$ ,  $c$   
und  $k$  werden aus  
den Messergebnissen  
entnommen.



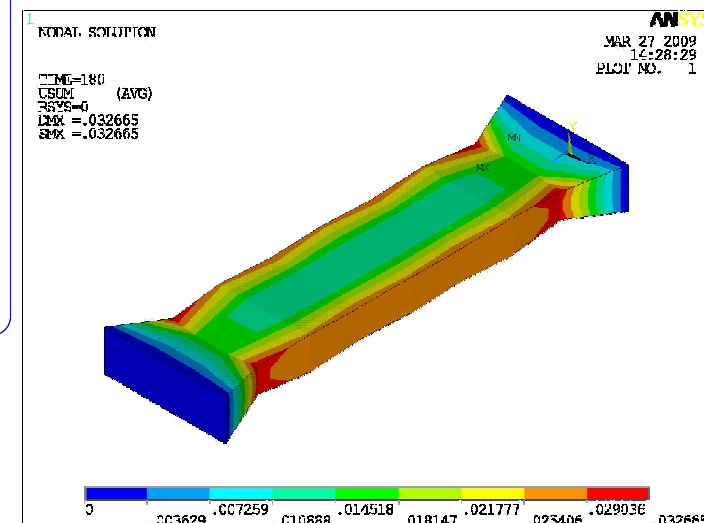


# Reaktionsharze

## Entwicklung der Leitfähigkeit bei der Aushärtung



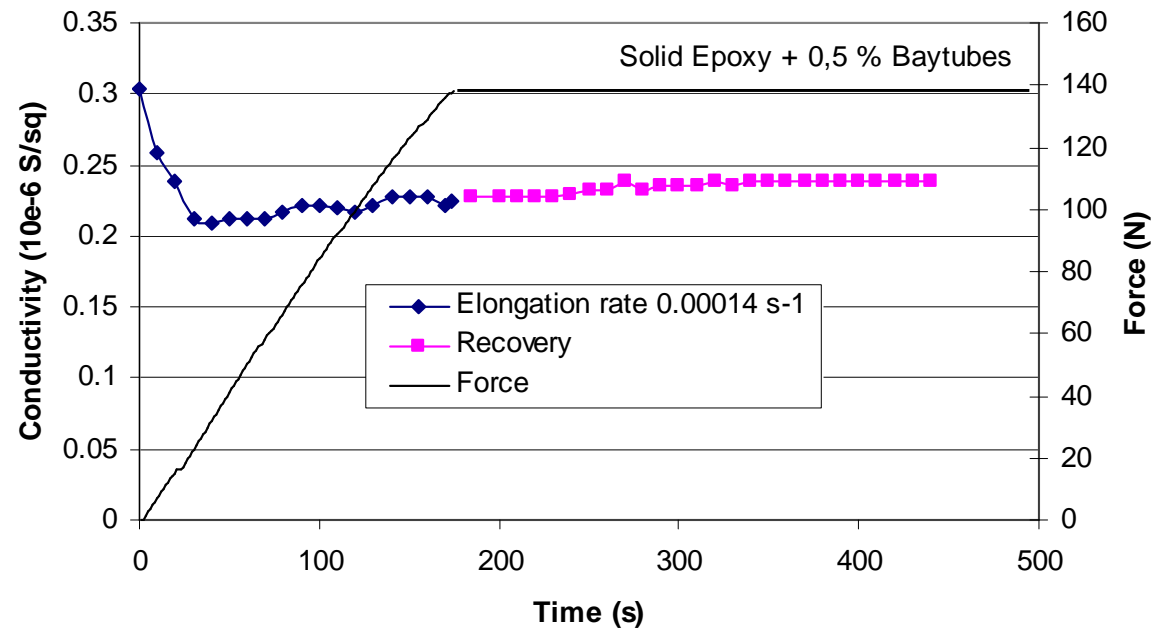
→ Berücksichtigung der Volumenkontraktion bei der Aushärtung



→ Re-Aggregation und Clusterbildung der CNTs beeinflussen die elektrische Leitfähigkeit

# Ausgehärtete Reaktionsharze

## Leitfähigkeitsänderung bei Deformation



### Deformationsbereich:

- Ausgeprägter Leitfähigkeitsabfall bei geringer Dehnung
- Erholung bei weiter ansteigender Dehnung

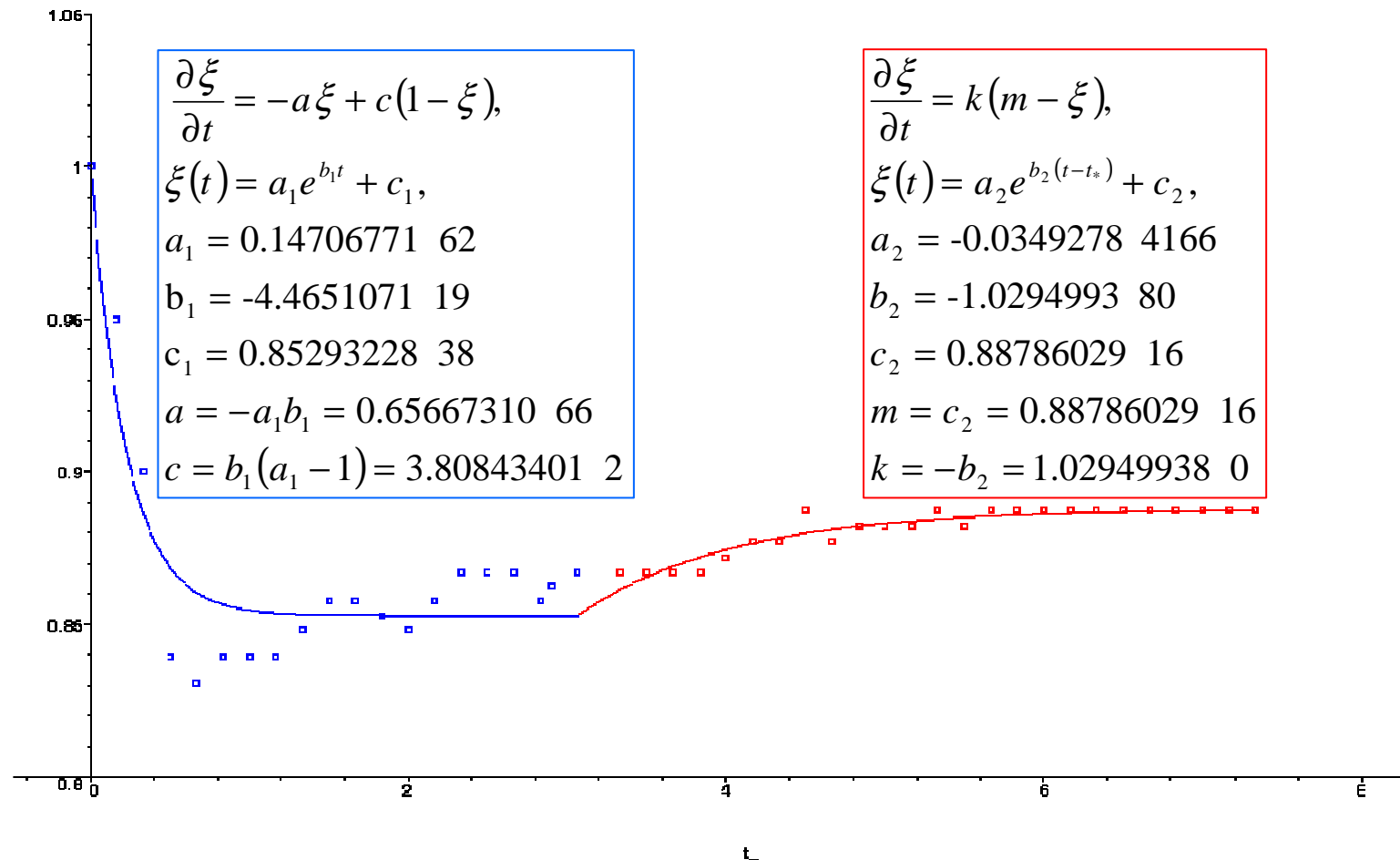
### Erholungsphase:

- Keine ausgeprägte Erholung
- Leichter Leitfähigkeitsanstieg



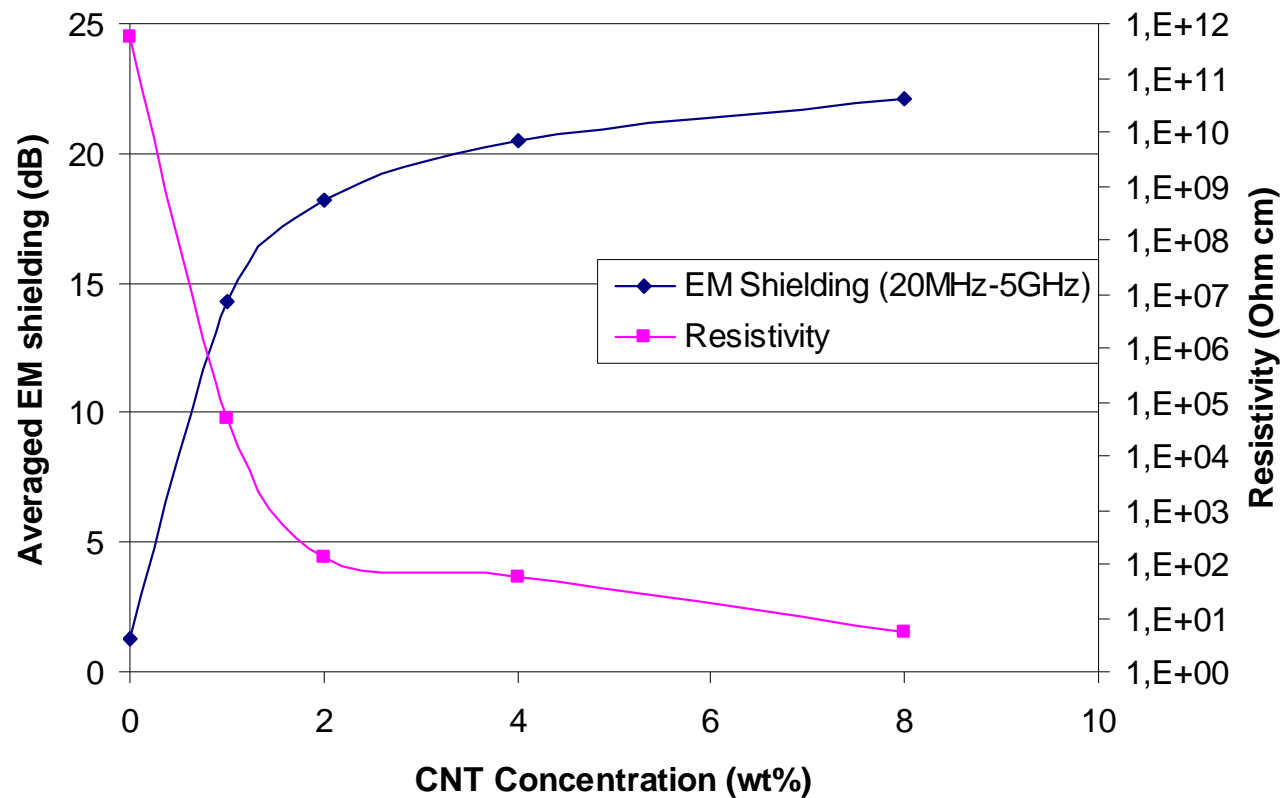
# Reaktionsharze

## Anpassung der Modellparameter



# Reaktionsharze

## Elektromagnetische Abschirmung (EMS)



***Korrelation zwischen elektrischem Widerstand und elektromagnetischer Abschirmung für ein gegebenes Material***

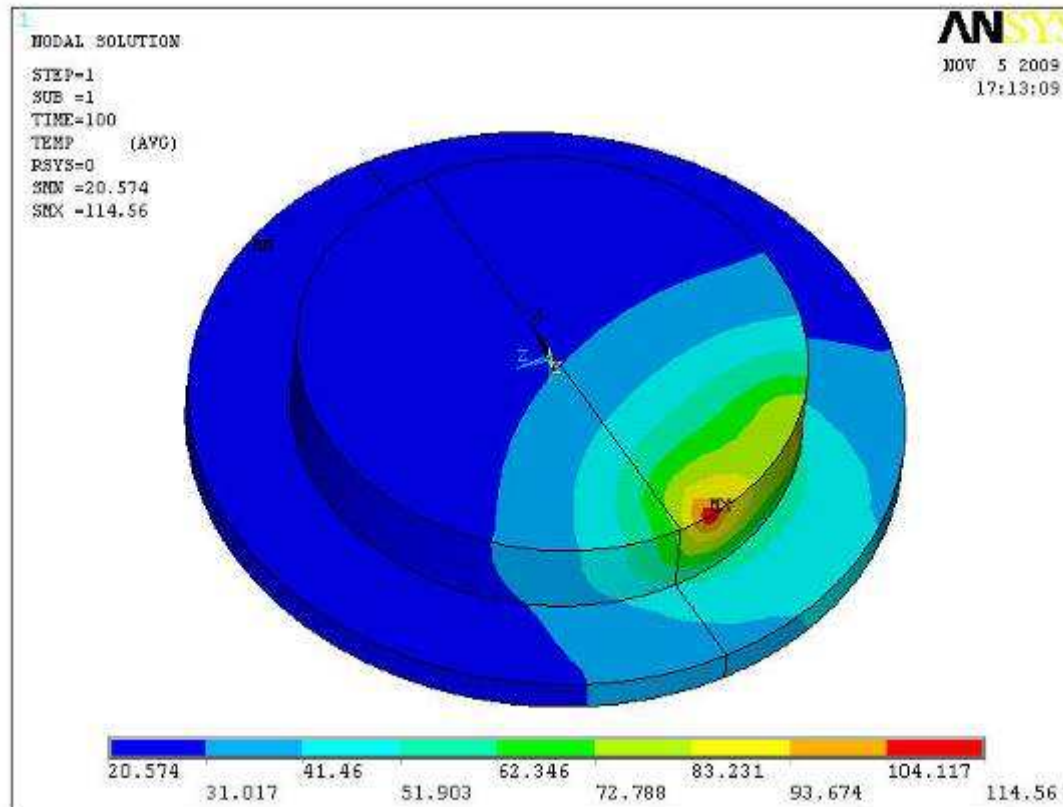
# Reaktionsharze

## Modell für die Deformation

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



***Modellsimulation: Veränderung der Feldstärke bei elastischer Deformation eines Gehäusebauteils in der FEM-Analyse***

# CarboNet

## Zusammenfassung

---

- Die Bildung des **Perkolationsnetzwerks** erfolgt über eine Clusteragglomeration
- Die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt aus **Clusterbildung und –zerstörung**
- Die elektrische Leitfähigkeit im Formteil ergibt sich als **Funktion der Vorgeschichte**  
(Temperatur, Viskosität, Scherung)

# CarboNet

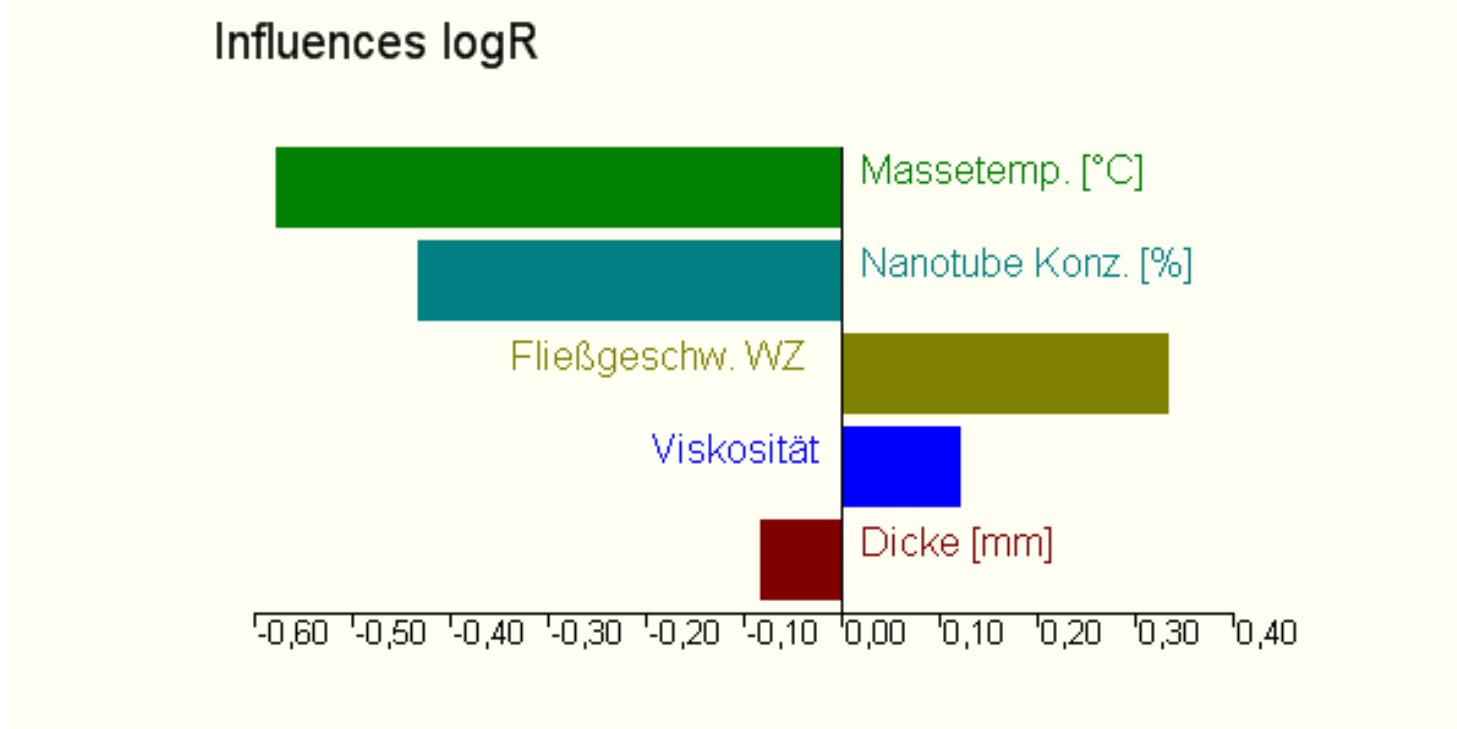
## Modellanpassung

---

- Die dargestellten Modelle beschreiben erfolgreich die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit
- Der Rechenaufwand zu hoch, um die Modelle in einer anwenderfreundlichen Software zu nutzen
- Deshalb erfolgte die Anpassung eines neuronalen Netzes an einen, mittels **statistischer Versuchsplanung experimentell erzeugten Datensatz**

# CarboNet

## Modellanpassung über neuronales Netz



**Wichtigste Einflussparameter für hohe Oberflächenleitfähigkeit sind:**

- **Schmelztemperatur**
- **CNT-Konzentration**
- **Fließgeschwindigkeit**
- **Polymerviskosität**
- **Probenkörperdicke**

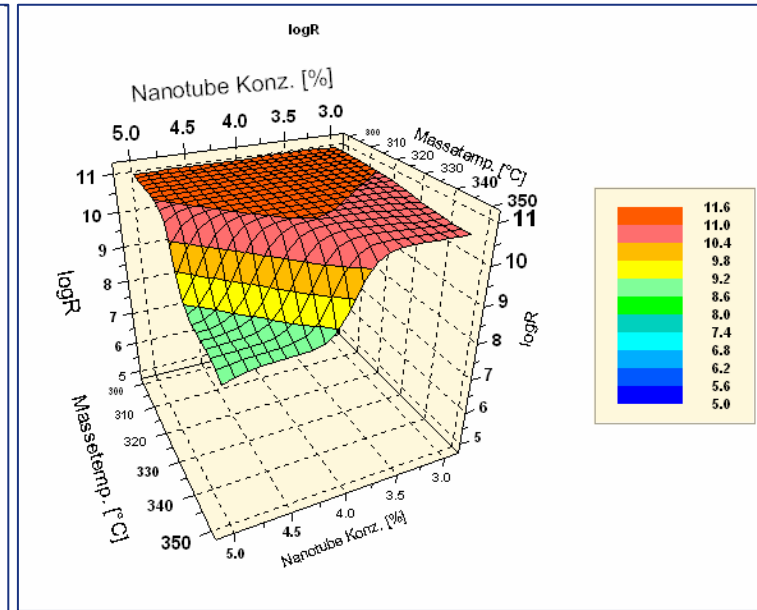
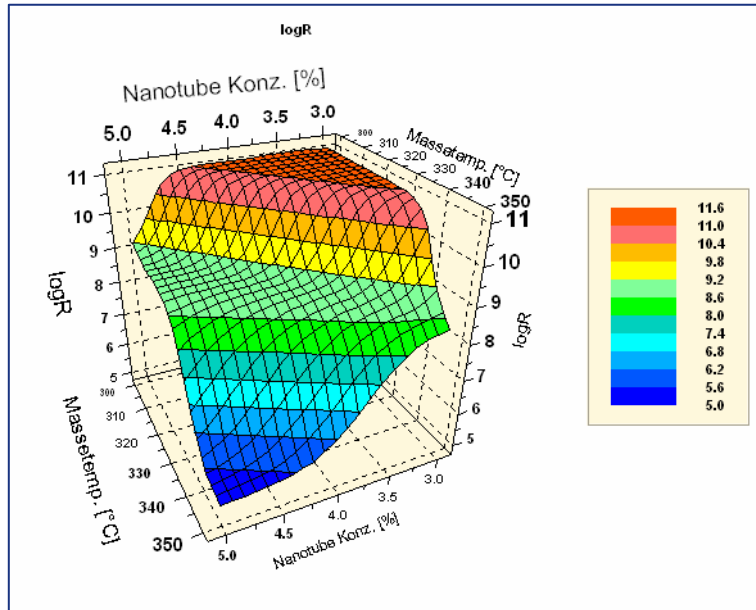
# CarboNet

## Spritzgussoptimierung PC

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



Polymer	Makrolon M2200	Makrolon M2200
Probekörperdicke [mm]	3	3
Fließgeschwindigkeit [cm/sec]	10	40



- Optimierung der Verarbeitungsparameter für PC-CNT Compounds
- Schnellere und kostengünstigere Bauteilentwicklung



Bayer MaterialScience



Bayer MaterialScience

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Vielen Dank



Bayer Technology Services



SIEMENS