

Abschlussbericht zum BMWi-Verbundvorhaben

Innovativer Folienkondensator

Kennwort: InFoKo

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Förderkennzeichen: 03ET7559

Projekträger: PTJ, Jülich

Berichtszeitraum: Gesamtlaufzeit

1.08.2016 bis 31.10.2019

Autoren:

C. Cassagnol¹, I. Euler¹, R. Frank², V. Geitner³, H. Kapitza¹, R. Karmazin¹,
J. Kaschta⁴, Uwe Leutritz³, R. Lund⁵, C. Seidel¹, M. Streibl¹, C. Wagner⁵,
S. Werner⁴

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Zuwendungsempfänger:

- ¹ Siemens AG
- ² Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik
- ³ ELECTRONICON Kondensatoren GmbH
- ⁴ Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG

⁵ Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe

Inhaltsverzeichnis

1. Kurze Darstellung	3
1.1 Aufgabenstellung	3
1.2 Voraussetzung unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an dem angeknüpft wurde	9
1.4.1 Problembeschreibung	9
1.4.2 Stand der Forschung	10
1.4.2.1 Polymermischungen („Blend-Route“)	10
1.4.2.2 Gefüllte Polymere („Nano-Route“)	10
1.4.2.3 Modifiziertes Polypropylen („Recktechnische Route“)	10
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	11
2. Eingehende Darstellung	11
2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse.....	11
2.1.1 Beschreibung der Anwendung und Definition der Zielparameter	11
2.1.2 Herstellungsschritte vom Material bis zum Kondensator	12
2.1.3 Messmethoden	13
2.1.4 Keramische Nanopartikel.....	14
2.1.4.1 Einführung	14
2.1.4.2 Theoretische Grundlagen	14
2.1.4.3 Experimenteller Teil-Charakterisierung der Nanopartikel.....	17
2.1.5 Nanokomposite	23
2.1.5.1 Bestimmung vielversprechender Nanopartikel.....	23
2.1.5.2 Compoundierung und Dispergierung der Nanopartikel (Labormaßstab).....	31
2.1.5.3 Einfluss der Degradation durch Compoundierung und Verarbeitung.	34
2.1.5.4 Bestandsaufnahme der für die Pilotanlagenversuche relevanten.....	36
2.1.5.5 Untersuchung bei abgesenkter Nanopartikelkonzentrationen	37
2.1.5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse	38
2.1.6 Polymerblends.....	39
2.1.6.1 Werkstoffauswahl.....	39
2.1.6.2 Blendherstellung im Labormaßstab g	41
2.1.6.3 Castfolienherstellung	42
2.1.6.4 Allgemeine Charakterisierung der Polymerblends	43
2.1.6.5 Charakterisierung der Castfilmqualität	46

2.1.6.6	Dielektrische Eigenschaften der Folien aus PP/COC	46
2.1.6.7	Charakterisierung der Blendmorphologie.....	47
2.1.6.8	Mechanische Charakterisierung.....	51
2.1.6.9	Zusammenfassung	53
2.1.7	Folienherstellung und Charakterisierung.....	53
2.1.7.1	Vergleich sequentielles und simultanes Reckverfahren.....	53
2.1.7.2	Kontinuierliche Folienherstellung für Testkondensatoren (Pilotanlagenversuche 1 & 2).....	54
2.1.7.3	Ermittelte Folieneigenschaften im Vergleich (Pilot 1& Pilot 2).....	55
2.1.7.4	Kontinuierliche Folienherstellung für Demonstratoren.....	59
2.1.8	Wickel- und Demonstratorenherstellung und Charakterisierung.....	60
2.1.8.1	Elektrische Charakterisierung der Folien aus den Pilotanlagenversuchen I.....	60
2.1.8.2	Lebensdauerversuche an Wickeln der Folien aus den Pilotanlagenversuchen I.....	61
2.1.8.3	Großsignalmessung an CastFilmen	63
2.1.8.4	Temperaturabhängige Durchschlagfestigkeitsmessungen an Folien ..	64
2.1.8.5	Schrumpfverhalten der Folien	65
2.1.8.6	Lebensdauerversuche an Wickel der Folien aus den Pilotanlagenversuchen II.....	66
2.1.8.7	Demonstratorbau.....	69
2.1.9	Learnings und Ausblick	71
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	72
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	75
2.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	76
2.5	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	78
2.6	Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	78
	Literaturverzeichnis.....	80

1. Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung.

Der Ausbau und die Erneuerung der Energienetze mit der steigenden Integration von erneuerbaren Energiequellen stehen im Vordergrund dieses Vorhaben.

Dabei hatte sich das Gesamtvorhaben als Aufgabe die Erforschung der Herstellungs-, Einsatz- und Verwertungsbedingungen großer Folienkondensatoren für die Gleichstrom-Übertragung gestellt, wenn als Dielektrikum neuartige Polymerfolien zur Erhöhung der Energiedichte und zur Senkung der Eigenerwärmung verwendet werden: Ziel sind letztendlich kleinere Folienkondensatoren, die bei der Spannungstabilisierung eine Schlüsselposition in praktisch allen Stromrichtern einnehmen, denen im Zuge des Ausbaus regenerativer Energien eine wichtige Rolle zukommt.

Eine kompaktere Bauform und bessere Oberwellentoleranz der Folienkondensatoren infolge reduzierter dielektrischer Verluste eröffnet die Möglichkeit die Integrierbarkeit, die Modularität und das Kostenniveau von Stromrichtern für die Gleichstromübertragung für lokale Energienetze positiv zu beeinflussen und so Wettbewerbsvorteile zu generieren. Bei Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragungs (HGÜ) Konverterstationen wird durch die kompaktere Bauweise und hohe Robustheit der neuen Kondensatorgeneration als dem derzeit begrenzenden Schlüsselbauteil die Wirtschaftlichkeit und die Verbreitung effizienter Gleichstromverbindungen befördert. Im Einklang mit dem wachsenden Umweltbewusstsein unterstützt dieser Einsatz zusätzlich die Entwicklung und Bewertung von Technologien mit einem geringeren Landschaftsverbrauch.

Ausgehend von dem bewährten Material Polypropylen wurden drei, sich ergänzende, massentaugliche technische Ansätze für neuartige Kondensatorfolien gewählt, um erstmals die Herstellung innovativer Demonstrator-Bauteile auf einer produktionsabbildenden Linie zu ermöglichen.

Technische Lösungsansätze unterschiedlicher Risikostruktur wurden verfolgt:

- 1) die Senkung der dielektrischen Verluste durch die Beimischung von alternativen Polymeren (**Blend-Route/mittleres Risiko**)
- 2) die Erhöhung der Energiedichte durch den Einsatz von anorganischen, nanoskaligen Füllstoffen (**Nano-Route/hohes Risiko**)
- 3) die Herstellung besonders dünner spannungsfester Polypropylen-Folien hoher Energiedichte mittels eines innovativen simultan bi-direktionales Reckprozess (**Recktechnische Route/niedriges Risiko**).

1.2 Voraussetzung unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Konsortium deckt die Wertschöpfungskette von der Materialwissenschaft bei Polymeren und Keramik über die Verarbeitungstechnologien bis zur Bauteilherstellung ab, um eine Verwertung der Vorhabensergebnisse zu ermöglichen.

Die Verbundpartner setzen sich für die Vorhabensziele entsprechend ihrer vorhandenen Kompetenz nach Abbildung 1 ein, die sie im Laufe ihrer gewöhnlichen Tätigkeit und in früheren geförderten Verbundprojekten erlangt haben.

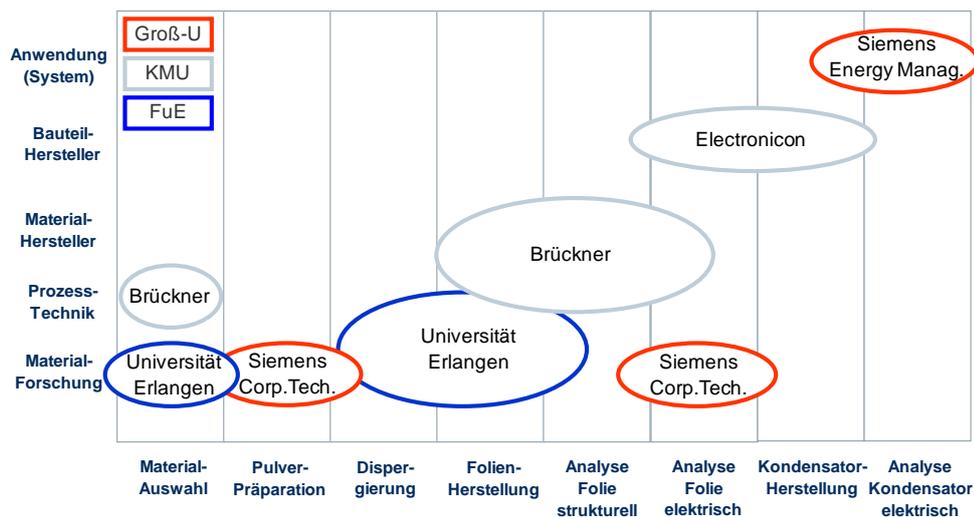


Abbildung 1: Rollenverteilung und Arbeitsgebiete der Partner

Siemens AG, Energy Management (SAG EM)

Die Division Energy Management führt weltweit bei Produkten, Lösungen und Dienstleistungen im Bereich Energietechnik und Stromübertragung bei hohen Spannungen.

Siemens AG, Corporate Technology (SAG CT)

Die Forschungsgruppen „Keramik“ und „Polymere“ der zentralen Technologieabteilung der Siemens AG sind spezialisiert auf Auslegung, Herstellung und messtechnische Charakterisierung induktiver und kapazitiver Leistungsbaulemente sowie die Entwicklung anwendungsoptimierter Keramik und funktioneller, partikelgefüllter Polymere für hohe Leistungsdichten und Lebensdauern von elektrischen Maschinen.

ELECTRONICON Kondensatoren GmbH (ELE)

ELECTRONICON ist einer der führenden europäischen Hersteller von Folienkondensatoren mit globaler Marktpräsenz, dessen Produktportfolio auf Basis hoher Kundennähe, applikationsspezifischer Produktlösungen und Innovationsfähigkeit kontinuierlich wächst.

Brückner Maschinenbau GmbH & Co.KG (BRU)

Brückner Maschinenbau ist eines der führenden Unternehmen im Bau von Anlagen für die Herstellung von monoaxial und biaxial verstreckten Folien, dessen Produkte sich durch eine verbundene Entwicklung von Maschine und passender Prozesstechnik auszeichnen.

Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT)

Der Lehrstuhl der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg beschäftigt sich in den vier Forschungsschwerpunkten Additive Fertigung, Werkstoffe und Verarbeitung, Leichtbau und Faserverbundkunststoffe sowie Verbindungstechnik und Tribologie intensiv mit der Aufklärung der inneren Strukturen und Eigenschaften von Kunststoffbauteilen und -halbzeugen in Abhängigkeit unterschiedlicher Prozessabläufe und Parametereinstellung bei der Aufbereitung und Verarbeitung.

Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe (LSP)

Der Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe befasst sich seit langem intensiv mit Struktur- Eigenschaftsbeziehungen ausgehend vom molekularen Aufbau über das mit rheologischen Eigenschaften verknüpfte Verarbeitungsverhalten bis hin zu den daraus resultierenden Endprodukteigenschaften und ihrer molekularphysikalischen Modellierung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Struktur des Konsortiums und die Rollen der Partner werden in Abbildung 1 dargestellt. Ergänzend zeigt Abbildung 2 die technische Vorgehensweise entlang der Zeitachse mit den drei materialtechnischen Ansätzen und dem weiteren Verlauf über Folientechnik und Kondensatortechnik zur Verwertung. Die wesentlichen, vorhabensbezogenen Arbeiten der Partner sind angedeutet.

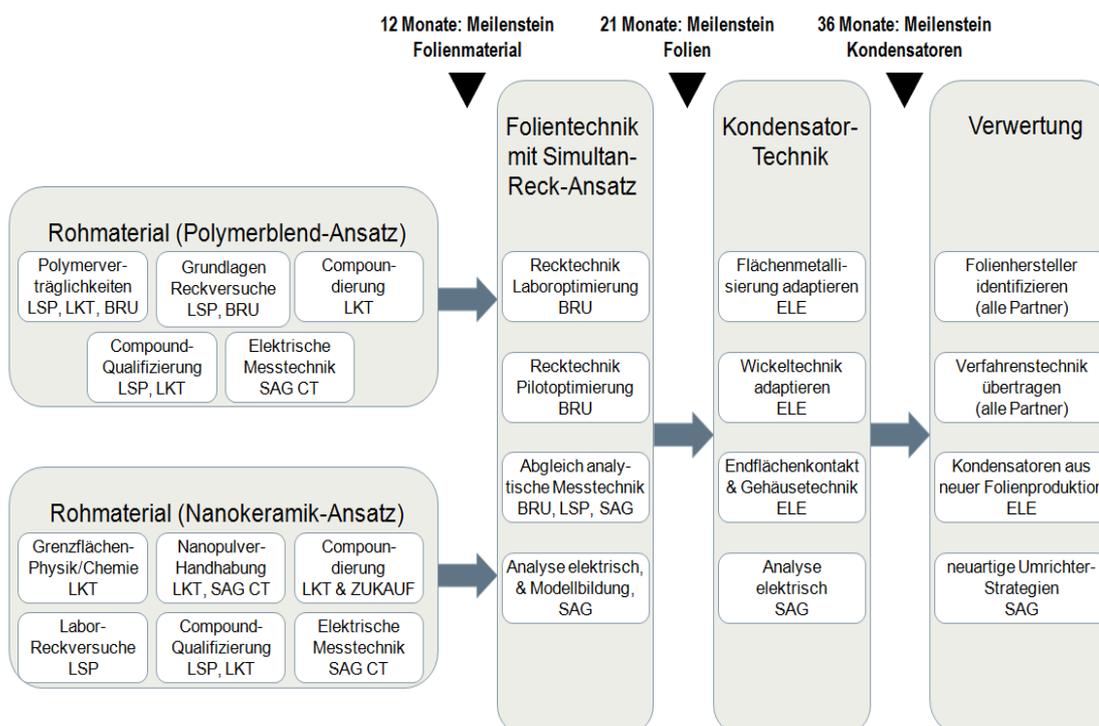


Abbildung 2: Projektstrukturplan mit Meilensteinen und partnerspezifischen Aufgaben

Zur detaillierten Planung der Arbeitsteilung, des Arbeitsablaufs und des partnerspezifischen Ressourceneinsatzes wurden die folgenden dreizehn Arbeitspakete definiert (Tabelle 1). Der Gesamtplan in der folgenden (Tabelle 2) zeigt diese Aspekte im Querschnitt über das Konsortium und den Förderzeitraum.

Die nach Kompetenz und Ausstattung gebotene Arbeitsteilung tritt aber bei Betrachtung der Wertschöpfungskette in Tabelle 2 deutlicher hervor: Die anfängliche Bedarfsdefinition und die finale Nutzenbewertung durch den Partner Siemens bildeten den Projektrahmen. Die Universitätsinstitute unterstützten zunächst durch polymerchemische Grundlagen die Ausrichtung der Nano- und Blend-Route auf optimale Materialeigenschaften beim Compoundieren (LKT) und beim Recken (LSP), während die Verarbeitungstechniken für die späteren, größeren Mengen industrieseitig, unter Nutzung externer Lieferanten erarbeitet wurden. Das innovative Simultanreckverfahren des Partners Brückner wurde mit dem unmodifizierten Polypropylen ertüchtigt und anschließend für die Erzeugung der notwendigen Folienmenge für die Herstellung der Kondensator-Wickeln angewendet. Die Adaption der Kondensatortechnik an die neuen Folien erfolgte schließlich bei der Fa. ELECTRONICON.

Tabelle 1: Arbeitsplan und Output der einzelnen Arbeitspakete

1	Zielparameter (Lastenheft)	Definition des finalen Demonstrators nach Größe und elektrischen Parametern
2	Materialsysteme	Definition der materialtechnischen Lösungsansätze unter Berücksichtigung von Wirkung, Risiko, Ressourceneinsatz. Abwägung materialtechnischer Weiterentwicklung/Adaption gegenüber kommerzieller Verfügbarkeit. Festlegung konkreter Versuchsreihen auf den avisierten Routen „Recktechnik“, „Blend“ und „Nano“.
3	Keramikpulver	Auswahl, Zukauf, Vorbehandlung, Funktionalisierung
4	Compoundierung	Polymer-Blends und -Compounds bis zur Losgröße von 10kg herstellen und mechanisch charakterisieren
5	Compound elektrisch	Dielektrische Eigenschaften von Compounds bestimmen
6	Folienherstellung labortechnisch	labortechnische Folienherstellung und Optimierung der Streckparameter unter Berücksichtigung der mechanischen Eigenschaften
7	Folien strukturell	Analyse von Dicke, Homogenität, Poren, Oberfläche
8	Folien elektrisch	Analyse und Modellierung von dielektrischen Eigenschaften und Spannungsfestigkeit
9	Designregeln	Analyse und Modellierung der Wirkung von Folieneigenschaften auf Bauteil- und Systemebene
10	Folienherstellung fertigungstechnisch	Folien-Fläche bzw. Länge für Bauteilherstellung auf km erhöhen
11	Verarbeitbarkeit	Metallisierbarkeit und Verarbeitbarkeit der Folien für Bauteilherstellung prüfen
12	Kondensatoren	Herstellung von Bauteilen
13	Kondensatoren elektrisch	Bauteile elektrisch qualifizieren: Kapazität, Baugröße, Gewicht, Betriebsspannung, IEC-Norm 61071, Kostenschätzung.

Tabelle 2: Arbeitsplan und Arbeitsteilung. Beiträge von Partnern zu Arbeitspaketen sind grau, Laufzeiten von Arbeitspaketen blau markiert.

	Einsatzplan					Zeitplan											
	Projekt-Partner					Projekt-Quartal											
	SAG	BRU	ELE	LKT	LSP	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12
Teil I	Lenkung																
AP0	Koordination partnerübergreifende Anträge, Pressemitteilungen, Termine, BMBF-Berichte Kontinuierliche Anwendungsausrichtung																
AP1	Zielparameter definieren anwendungsspezifischer Demonstrator Betriebsparameter und Messverfahren																
AP2	Materialsysteme und Polymerchemie definieren / optimieren Alternative Polymere und Füllstoffe nach Verfügbarkeit und Verarbeitbarkeit Versuchsplanung bzgl. Reckverhältnis, Füllstoffe, Korngrößen, Füllgrad																
Teil II	Mischmaterialien																
AP3	Keramische Pulver präparieren anwendungsspezifische Präparation und Charakterisierung chemische Funktionalisierung der Partikeloberfläche																
AP4	Mischmaterialien extrudieren Polymer-Blends Polymer-Compounds																
AP5	Charakterisierung optisch, thermisch, elektrisch, rheologisch optische, thermische und rheologische Eigenschaften Dielektrische Eigenschaften																
	Meilenstein: Verbundmaterial & dielektrische Eigenschaften					1											
Teil III	Folien																
AP6	Verstreckung von Blends und Compounds labortechnisch Herstellung streckbarer Mischfolien Untersuchung und Optimierung der Mischungshomogenität Pilotversuche zum Folienstrecken, Analyse des Streckverhaltens																
AP7	Funktionelle und strukturelle Charakterisierung Homogenität, Poren, Risse, Füllgrad Rauigkeit & Qualität der Oberfläche																
AP8	Folien elektrisch analysieren Dielektrische Eigenschaften durch Impedanzspektroskopie Teilentladung, Durchschlag, elektrische Erosion Prozess- und Werkstoffoptimierung																
	Abbruchmeilenstein: Folien erfolgreich hergestellt					2											
AP9	Designregeln Funktionale Abhängigkeiten der Permittivität von Frequenz und Füllgrad Interpretation nach & Korrelation zum Stand der Technik																
AP10	Verstreckung produktionstechnisch Herstellung bauelementrelevanter Folienflächen Qualitätsanalyse mechanisch, elektrisch Kondensatorwickeltechnik AP12 berücksichtigen																
Teil IV	Kondensatoren																
AP11	Folien-Verarbeitbarkeit erreichen Prüfung und Herstellung der mechanischen Verarbeitbarkeit Prüfung der Serienfähigkeit																
AP12	Kondensatoren herstellen Metallisieren von Folien Wickeln von Folien Endflächenkontaktierung und Gehäuse																
AP13	Kondensatoren charakterisieren Kapazität, Verluste, Spannungsfestigkeit Volumen- und gewichtsspezifische Kapazität, elektrische Energiedichte Bilanz im Vergleich zu konventionellen Bauteilen und zum Vorhabensziel Probetrieb der Demonstatoren in repräsentativer Applikation																
	Meilenstein: Kondensator mit verbessertem Dielektrikum					3											

Die Arbeiten des Gesamtvorhabens wurden durch drei Meilensteine nach 12, 21 und 36 Monaten strukturiert. Die Erforschung der Kondensator-technologie erfolgte ausgehend vom Verbundmaterial über die Verstreckung zu Kondensatorfolien zum fertigen Kondensator. Entsprechend wurden die Meilensteine entlang der drei Abschnitte des Vorhabens definiert (Tabelle 3).

Tabelle 3: Meilensteine

12. Monat	Meilenstein 1 Material	Zum Folienstrecken geeignetes Verbundmaterial mit 50% höherer elektrischer Energiedichte oder 30% geringere dielektrische Verluste gegenüber PP hergestellt.
21. Monat	Meilenstein 2 Folie	Kondensatorfolien in begrenzter Fläche hergestellt und Eigenschaften nach Meilenstein 1 oder besser nachgewiesen.
36. Monat	Meilenstein 3 Kondensator	Kondensatoren mit 8,5 mF Kapazität aus großflächigen Folien produktionsnah hergestellt und Eigenschaften nach Meilenstein 2 nachgewiesen.

Durch den Ausfall der Metallisierungsanlage bei der Fa. ELECTRONICON in April 2018 (Q5) konnten die ersten Wickel nur mit Verzögerung hergestellt werden und der Zeitplan des Projektes musste um drei Monate verschoben werden. Eine kostenneutrale Verlängerung wurde beantragt und bewilligt. Die Meilensteine wurden dann im Rahmen der kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens erreicht (Abbildung 3).

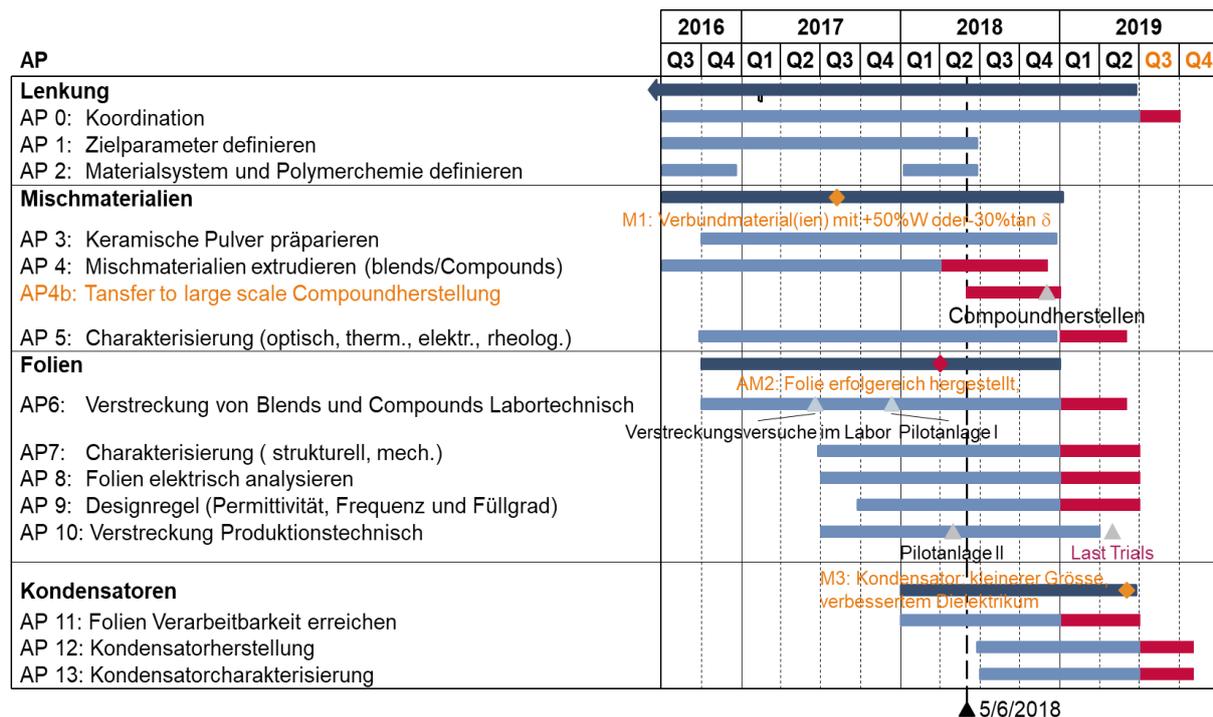


Abbildung 3: Veränderter Projektplan nach kostenneutraler Verlängerung (in rot die Verlängerung)

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an dem angeknüpft wurde

1.4.1 Problembeschreibung

Der energietechnische Paradigmenwechsel bietet einer modernen Industrie-Gesellschaft die Chance die Erzeugung, Verteilung und Nutzung elektrischer Energie zur Steigerung ihrer Wettbewerbsfähigkeit evolutionär und effizienzsteigernd neu zu strukturieren. In der dabei zum Einsatz kommenden Leistungselektronik ist die kurzzeitige Ladungsspeicherung in einfachen Folienkondensatoren (Abbildung 4 rechts) zur Stabilisierung von Netz- und Zwischenkreisspannungen Stand der Technik. Die Verkleinerung dieser vielseitig verwendeten Bauelemente ist von relativ breiter Anwendungsrelevanz für industrielle Fertigungsstraßen, für elektrische Antriebe in der Verkehrstechnik, für Umrichter und für Übertragungsnetze, bei denen sie heute metergroße Abmessungen erreichen.

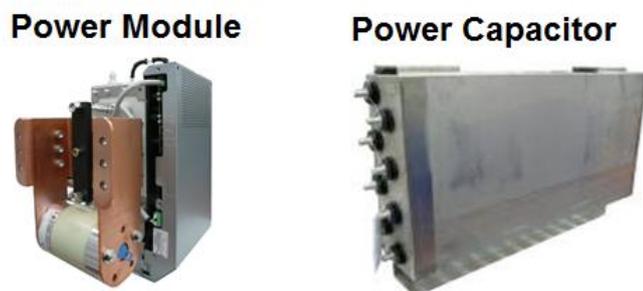


Abbildung 4: Leistungsbaugruppe für HGÜ-Umrichtertürme (links) und darin verwendeter Kondensator (rechts, ca. 1m Länge).

Die Auswahl und die geschickte Kombination zielführender Lösungsansätze aus der Grundlagenforschung spielen eine wichtige Rolle, um unter Einbeziehung fertigungstechnischen und anwendungsspezifischen Knowhows industriell verwertbare, deutlich verkleinerte Kondensatoren zu erzielen. Im Einzelnen sollen die Arbeiten entlang der Routen Blend (Polymer-Mischungen), Nano-Füllstoff und Recktechnik verlaufen:

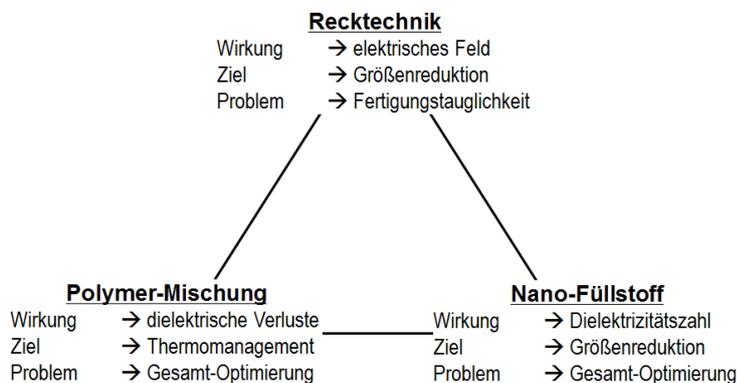


Abbildung 5: Wirkungsweisen, Ziele und Probleme der drei technischen Lösungsansätze.

Abbildung 5 stellt die physikalischen Wirkungsweisen, die damit verfolgten Ziele auf Systemebene und die technischen Herausforderungen dar. Das dielektrische Volumen V einer Kapazität C kann bei Betriebsspannung U durch höhere Feldstärke E (also reduzierte dielektrische Dicke) und/oder höhere Permittivität ϵ gemäß $V = CU^2 / \epsilon_0 \epsilon E^2$ reduziert werden.

Beim Nano-Füllstoff soll, im Sinne einer Gesamt-Optimierung bei geringstmöglicher Volumenanteil des nanoskaligen Füllstoffs eine nennenswerte Steigerung der nutzbaren elektrischen Feldstärke E ohne Beeinträchtigung der dielektrischen Verlustleistung $P = CU^2 2\pi f \tan(\delta)$, (f =Frequenz; $\tan \delta$ = dielektrischer Verlustfaktor) der Permittivität und der mechanischen Verarbeitbarkeit des Materials erzielt werden. Durch ihren hohen Anteil an polarisierbarem Grenzvolumen können Nanopartikel diese Aufgabe theoretisch erfüllen. Die Füllstoffe sind dann aber auch so zu integrieren, dass beim Recken der Folie weder Poren noch Risse entstehen und dass die für die Selbstheilung beim elektrischen Durchbruch wichtige Oberflächenmorphologie erhalten bleibt. Schließlich muss die Folie metallisierbar sein und geeignete mechanische Eigenschaften für die maschinelle Weiterverarbeitung durch Wickeln besitzen.

menanteil des nanoskaligen Füllstoffs eine nennenswerte Steigerung der nutzbaren elektrischen Feldstärke E ohne Beeinträchtigung der dielektrischen Verlustleistung $P = CU^2 2\pi f \tan(\delta)$, (f =Frequenz; $\tan \delta$ = dielektrischer Verlustfaktor) der Permittivität und der mechanischen Verarbeitbarkeit des Materials erzielt werden. Durch ihren hohen Anteil an polarisierbarem Grenzvolumen können Nanopartikel diese Aufgabe theoretisch erfüllen. Die Füllstoffe sind dann aber auch so zu integrieren, dass beim Recken der Folie weder Poren noch Risse entstehen und dass die für die Selbstheilung beim elektrischen Durchbruch wichtige Oberflächenmorphologie erhalten bleibt. Schließlich muss die Folie metallisierbar sein und geeignete mechanische Eigenschaften für die maschinelle Weiterverarbeitung durch Wickeln besitzen.

Bei Polymermischungen besteht die Aufgabe in ähnlicher Weise darin, besseres Thermomanagement ohne anderweitige Einbußen zu erreichen.

Die innovative Recktechnik zur Größenreduktion durch höhere Spannungsfestigkeit baut auf fortgeschritteneren Basisuntersuchungen bei der Fa. Brückner auf.

1.4.2 Stand der Forschung

1.4.2.1 Polymermischungen („Blend-Route“)

Mischungen unterschiedlicher Polymere können vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Beispiele sind: Verzweigtes und lineares isotaktisches Polypropylen (EBD=850 kV/mm [1]), Polyester und Polycarbonat (EBD=500 kV/mm [2]), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und unpolare oder polare Polymere ($\epsilon = 5$; EBD=540 kV/mm [3]) sowie Vinylidendifluorid und Polycarbonat oder Polypropylen ($\epsilon = 5$; EBD=600 kV/mm [4]). Der für kompakte Kondensatoren attraktiv hohen Permittivität von 8,4 steht beim PVDF allerdings ein prohibitiv hoher Verlustfaktor von einigen Prozent gegenüber [5]. Zyklisches Olefin-Copolymer (COC) zeichnet sich dagegen bei akzeptabler Permittivität (2,35) laut Datenblatt durch einen extrem geringen Verlustfaktor von 2×10^{-5} aus [6]. Die Untersuchung von COC für ein besseres Wärmemanagement in kompakten Kondensatoren wurden daher als aussichtsreich betrachtet.

1.4.2.2 Gefüllte Polymere („Nano-Route“)

Die Eigenschaften Partikel-gefüllter Polymere sind prinzipiell von Form, Größe und Leitfähigkeit der Partikel und der Grenzflächen abhängig. Bei Nano-Partikeln erlangen die Grenzflächenphysik und -chemie und damit die Prozesstechnik eine bestimmende Rolle für die späteren makroskopischen Eigenschaften. Die verfahrenstechnischen Freiheitsgrade und der Stand der Technik werden dadurch sehr vielfältig [7, 8].

Für Partikel oberhalb einiger 100 nm Größe sind die dielektrischen Eigenschaften des Füllstoffes wohl definiert; es gelten die traditionellen Mischungsregeln, etwa nach Maxwell-Garnett [9-11].

Bei Nano-Füllstoffen treten neue Mechanismen großer Hebelwirkung auf. Nanopartikel sind punktuelle Störungen in dichter Anordnung, die von einer hoch polarisierbaren Dipolschicht umgeben sein können. Andererseits können Nanopartikel auf Grund ihrer dichteren Verteilung freie Ladungen frühzeitig einfangen und Teilentladungen unterdrücken. Die dafür nötigen geringen Partikel-Füllgrade versprechen eine minimale Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der Folien. Beispielsweise führten 12 nm große SiO₂-Partikel sowie SiO₂-Cluster bei 5 bzw. 3 Gew.% in PP zu einer Erhöhung der AC-Durchbruchsspannung um 20%, im erstgenannten Fall bei DC sogar um 60% [12, 13]. Gemäß den Ausführungen oben unter 1.3.1 führt auch höhere Feldstärke zu höherer Energiedichte bzw. kleinerer Bauform.

1.4.2.3 Modifiziertes Polypropylen („Recktechnische Route“)

Unter dem Aspekt „Energiedichte“ wurden Polymer-Modifikationen und -Mischungen seit längerem, insbesondere aber im zurückliegenden Jahrzehnt untersucht. Unter Berücksichtigung von Prozessierbarkeit und Kosten haben sich dennoch die bewährten Lösungen auf Basis von Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) gehalten; ihre Durchbruchfeldstärken liegen bei 640 kV/mm bzw. 570 kV/mm [14]. Neben guten Selbstheilungseigenschaften beim Durchbruch besitzt PP einen vorteilhaft kleinen dielektrischen Verlustfaktor von 2×10^{-4} . Dünne PP-Folien werden durch bidirektionales Recken in Spannrahmen (Tenter Process) oder Aufblasen (Bubble Process) hergestellt. Die dabei applizierten thermomechanischen Verhältnisse beeinflussen die Ausrichtungsordnung der Polymerketten, so dass sich die Spannungs- und Temperaturbeständigkeit auf prozesstechnischem Weg beeinflussen lassen. Hier setzt das vorliegende Vorhaben mit der Verwendung neuartiger Reckmaschinen an.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die in der Forschungsgruppe „Polymere“ der zentralen Technologieabteilung der Siemens AG erzielten Versuchsergebnisse zur gleichmäßigen Einarbeitung der SiO₂ Nanopartikel in die Polypropylenmatrix wurden an den externen Dienstleister Clariant übertragen, damit eine größere Menge des Nanokomposites im industriellen Maßstab hergestellt wird. Versuche mit verschiedenen Prozessparametern und Schneckenkonfigurationen wurden dort durchgeführt und die im Industriemaßstab hergestellten Nanokomposite konnten anschließend erfolgreich von den Projektpartnern verarbeitet und zur Kondensatorfolien verstreckt und ihre Eigenschaften untersucht werden.

Zur Untersuchung der Ladungsträgerbeweglichkeit des reinen Polypropylens und des Nanokomposits wurde mit der Universität Toulouse Kontakt aufgenommen, um dort orientierende Messungen der thermisch stimulierten Entladungsströme (TSDC = thermally stimulated discharge current) durchführen zu lassen. Erste Ergebnisse zeigen das Potential der Methode, um die modifizierten Kondensatorfolien ausführlich zu charakterisieren und Informationen (i.e die Bewegungsenergie der Ladungsträger) zu gewinnen, die durch andere Charakterisierungsmethoden nicht gewonnen werden können. Diese Informationen könnten eine frühzeitige Evaluierung der Folieneigenschaften in Bezug auf die spätere Performanz im Einsatz im Kondensator erlauben. So könnte der Charakterisierungsaufwand reduziert und lange Lebensdauertests vermieden werden. Diese Methode sollte im Rahmen des beantragten Nachfolgeprojekts LeiKo weiter ertüchtigt werden

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

2.1.1 Beschreibung der Anwendung und Definition der Zielparame-ter

Kondensatoren in Anlagen zur Hochspannungsgleichstromübertragung (HGÜ) oder zur statischen Blindleistungskompensation (SVC).

Die Aufgabe der Kondensatoren in den Anlagen zur HGÜ oder für SVC-Anwendungen ist die kurzzeitige Zwischenspeicherung von elektrischer Energie. State of the Art bezüglich der Topologie der Konverter ist die sogenannte Multilevelumrichtertopologie. Die Zwischenspeicherung ist unter anderem erforderlich, um den pulsierenden Lastfluss in den einzelnen Phasen des Wechsellastspannungssystems zu kompensieren und diesen an den konstanten Lastfluss auf der Gleichstromseite anzupassen. Darüber hinaus stellt der Kondensator einen niederinduktiven Strompfad für die Kommutierung der Leistungshalbleiter her.

In heutigen Anlagen zur HGÜ oder für SVC-Anwendungen stellen Speicherkondensatoren bezüglich des Volumens die größte und bezüglich der Kosten die teuerste Einzelkomponente dar. Unter den durch die Anwendung vorgegebenen Rahmenbedingungen, insbesondere bezüglich der Nennspannung, sind selbstheilende Folienkondensatoren aktuell die optimale Technologie für Kondensatoren für einen Einsatz in dieser Anwendung.

Die Energiedichte der eingesetzten Folienkondensatoren wird im Wesentlichen durch die materialspezifische Dielektrizitätszahl (Permittivität) und die maximal nutzbare Feldstärke des Folienmaterials bestimmt, da das Volumen des Kondensators zu 80% - 90% mit Wickeln aus biaxial verstreckter Folie ausgefüllt ist. Eine Erhöhung der Energiedichte dieser Wickel bewirkt somit direkt eine Einsparung beim Volumen der Umrichter, da in diesen der Kondensator einen erheblichen Anteil einnimmt und Verbesserungen am Kondensator sich deutlich im Volumen des Umrichters bemerkbar machen. Ein weiterer Aspekt ist, dass für entsprechend kleinere Kondensatoren bei gleichen Materialpreisen, diese kostengünstiger hergestellt und angeboten werden können. Eine Kostensenkung bei den Kondensatoren bedeutet auch spürbare Kostensenkungen für die Umrichter der genannten Anlagen.

Eine Gegenüberstellung des aktuellen Zustands und eines Kondensators, dessen Wickel mit verbessertem Folienmaterial aufgebaut wurde, findet sich in der folgenden Tabelle 4

Tabelle 4: *Eigenschaften eines Kondensators für HGÜ Anwendungen-Vergleich des Stands der Technik mit dem Ziel des INFOKO Projektes*

	Stand der Technik	Änderung durch IN- FOKO	Einheit
Baugröße	100%	80%	
Hotspot-Temperatur	85	tbd	°C
Ausheilfähigkeit	ja	ja	
Betriebsfeldstärke	229	250	kV/mm
Langzeit-Prüffeldstärke	300	325	kV/mm
Dielektrikum:			
- Permittivität	2,2	≥2,2	
- Verlustfaktor	2,3	≤2,3	*10 ⁻⁰⁴

2.1.2 Herstellungsschritte vom Material bis zum Kondensator

Das Forschungsprojekt InFoKo verwendet als Referenzmaterial ein kommerziell verfügbares, hochisotaktisches Polypropylen hoher Reinheit, das speziell für Kondensatoranwendungen vorgesehen ist. Dieses Material wird in den drei Forschungsrouten mit Nanopartikeln modifiziert, mit einem geeigneten Blendpartner verschnitten oder mit einem speziellen Reckverfahren verarbeitet.

Die Herstellung von Folien setzt eine Reihe von Prozessschritten voraus, die nachfolgend erläutert werden. Dabei wird aus dem als Granulat vorliegenden Material zunächst über ein Extrusionsverfahren ein sogenannter Castfilm mit einer typischen Dicke von mehreren hundert Mikrometern extrudiert. Dieser Castfilm wird anschließend in zwei Richtungen d.h. biaxial verstreckt. Die Verstreckung kann dabei an Einzelmustern (Laborstreckrahmen) oder der Castfilmextrusion nachgeschaltet (Pilotanlagenversuche) kontinuierlich erfolgen. So verarbeitete Folien werden auch als BOPP (**biaxially oriented polypropylene**) bezeichnet. Da in diesem Forschungsprojekt generell BOPP-Folien erzeugt wurden, wird im Bericht auch verkürzt von PP statt von BOPP gesprochen. Nach dem Verstreckschritt liegt die Folie in der für Kondensatoranwendungen typischen Dicke (4-20 µm) vor.

Die Modifizierung des Ausgangsmaterials erfordert einen Zwischenschritt vor der Castfilmextrusion, den sogenannten Compoundierschritt. Dabei werden die Nanopartikel mit entsprechender Oberflächenfunktionalisierung auf speziellen Compoundiermaschinen (meist gleichlaufende Doppelschneckenextruder) mit dem Ausgangspolymer in der Schmelze gemischt, als Strang ausgetragen und zu Granulat vereinzelt.

Um Wickelkondensatoren aus der biaxial verstreckten Folie herzustellen, muss diese auf eine beim Kondensatorhersteller verarbeitbare Breite geschnitten werden (Slitting). Anschließend erfolgen eine spezielle Metallisierung sowie ein weiterer Schneideschritt, um auf die zu wickelnde Breite zu kommen. Nach dem Wickeln werden die Stirnseiten Kondensatorwickel durch Schoopen der beiden Elektroden kontaktiert und anschließend thermisch kompaktiert. Für die endgültige Anwendung werden die Einzelkondensatoren noch miteinander verschaltet, in ein Gehäuse packt und dort mit einem Isoliermaterial vergossen.

2.1.3 Messmethoden

Im Rahmen des Projektes InFoKo wurden eine Reihe von Kennwerten für die Rohmaterialien, Zwischenprodukte und Folienmaterialien bei verschiedenen Partnern ermittelt und für Korrelationen genutzt. Dieser Abschnitt stellt die wesentlichen, verwendeten Messmethoden kurz vor und verweist, wenn notwendig, auf andere Teile des Berichts.

Um Veränderungen der Molmassenverteilung des im Projekt verwendeten speziellen Kondensator Polypropylen durch Compoundier- und Verarbeitungsschritte feststellen zu können, wurde die Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC) mit Vielwinkel-Lasersichtstreuung (MALLS) bei 140°C mit Tri-Chlor-Benzol (TCB) als Lösungsmittel verwendet. Die am LSP verwendete Anlage (PL220 von Agilent mit DAWN EOS von Wyatt Technologies) ist im Besonderen in der Lage Veränderungen im hochmolekularen Bereich sensitiv zu detektieren. Über die Auswertung mit MALLS kann zusätzlich eine mögliche Veränderung der Architektur des Polymers durch Langkettenverzweigungen (LCB) bestimmt werden. Alle Messungen wurden mindestens einmal reproduziert.

Die Untersuchung der Morphologie der verschiedenen Produkte erfolgte überwiegend bei Projektpartner LKT mit Hilfe von Licht- und Raster-Elektronen-Mikroskopie. Dazu wurden aus den Proben Schnitte, Dünnschnitte und Kryobrüche angefertigt, die in geeigneter Weise über Plasma-Ätzverfahren kontrastiert wurden.

Für die Durchschlagfestigkeit spielt der Anteil der kristallinen Strukturen in der Folie eine wichtige Rolle. Daher wurden Untersuchungen zur Kristallinität mit der Differential-Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt. Es wurden am LSP mit einer DSC Q2000 (TA Instruments) Analysen mit Heiz- und Kühlraten von typischerweise 10 K/min unter Stickstoff mit den Zyklen heizend-kühlend-heizend gefahren. Neben der DSC wurden für ausgewählte Proben auch Weitwinkel-Röntgenstreuungsmessungen (WAXS) ausgeführt.

Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Folie erfolgte in Verantwortung der Siemens CT an der Universität Bayreuth. Es wurde ein Beta-Analyser (Novocontrol) mit einer Probenhalterung HP 16034 benutzt. Die Messungen erfolgten im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz mit einer Spannung von 0,5 V. Im Bericht findet sich der Mittelwert aus mindestens 10 Messungen an unterschiedlichen Stellen der Proben, die zur Kontaktierung beidseitig mit einer 100 nm dünnen Silberschicht bedampft waren.

Die Oberflächenrauheit der Folien wurde sowohl taktil (Brückner) als auch optisch (LSP) vermessen. Ein Abgleich der beiden physikalisch unterschiedlichen Messmethoden ergab nahezu eine 1:1 Korrelation der beiden Verfahren.

Die Untersuchung der Durchschlagfestigkeit (Breakdown field strength BDF) erfolgte bei den Partnern Fa. Brückner und LSP, der Partner Fa. ELECTRONICON steuerte produktionsbegleitende Messungen mit größeren untersuchten Flächen bei. Die Fa. Brückner hat die vergleichenden Messungen mit unterschiedlichen Geometrien koordiniert. Am Ende wurde der von Fa. Brückner optimierte Zylinder-Platte Messaufbau verwendet. Dieser ist zum Ausgleich von Dickenschwankungen mit einer punktelastischen, unteren Messplatte versehen, die mit einer speziellen Alufolie bespannt ist. Typischerweise werden 30-50 Messungen pro Probe durchgeführt und über eine Weibullstatistik ausgewertet, die den Skalenkennwert α (auch Durchbruchfeldstärke BDF_0) und den Formparameter β (auch Weibullmodul m) liefern. Auch hier liegt nahezu eine 1:1 Korrelation der bei Brückner und am LSP gemessenen Daten vor.

Der Messaufbau am LSP wird auch zur Ermittlung der Zeit bis zum Durchschlag bei konstanter Spannungsbeaufschlagung (Time-to-Breakdown BDT) in Anlehnung an IEC 61251 [15] verwendet. Dabei wird die Zeit bis zum Durchschlag ermittelt, die sich ergibt, wenn bei Spannungen unterhalb der BDF geprüft wird. Dazu wurden mindestens 10 Proben pro Spannung untersucht.

Bei der Analyse der Ergebnisse wurden exploratorisch weitere Verfahren eingesetzt, die eine Ermittlung der Ladungsträgerbeweglichkeit erlauben. Als erfolgversprechend wird eine Messung der thermisch stimulierten Entladungsströme (TSDC = thermally stimulated discharge

current) angesehen. Dabei wird ein Kondensator (metallisierte Folie) bei hoher Temperatur geladen und unter Spannung abgekühlt (für PP typischerweise auf -80°C). Bei der Starttemperatur der Messung wird das äußere Feld abgeschaltet und die Temperatur kontrolliert mit konstanter Heizrate erhöht, wobei die Entladungsströme des Kondensators als Funktion der Temperatur gemessen werden. Damit kann auf die Bewegungsenergie der Ladungsträger geschlossen werden und somit auf die für die Erhöhung der Durchschlagfestigkeit wichtigen tiefen Elektronenfallen geschlossen werden.

2.1.4 Keramische Nanopartikel

2.1.4.1 Einführung

Nanoskalige Stoffe sind nicht eindeutig definiert. Eine gängige Ansichtswiese ist, dass man von nanoskaligen Stoffen spricht, wenn mindestens eine der drei Dimensionen eines Körpers kleiner als 100 nm ist [16]. Nanomaterialien sind beispielsweise Carbon-Nanofasern, Carbon-Nanotubes, nanoskalige Keramikpartikel wie SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 , nanoskalige Metallpartikel wie Gold und Silber usw, sowie Polyhedrale Oligomere Silsesquioxane (POSS[®]) [16].

Werden nanoskalige Stoffe mit Polymeren als Matrix verwendet, so spricht man von polymeren Nanoverbundwerkstoffen oder kurz Nanokompositen. Das Einbringen von Nanofüllstoffen in Polymere hat meistens eine gezielte Beeinflussung bestimmter Materialeigenschaften als Hintergrund. Diese können eine Verbesserung der Mechanik des Polymers [17], eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften [18, 19-24] oder eine Veränderung der Rheologie [25, 26] sein.

Typische Füllgrade für Nanofüllstoffe liegen im einstelligen Prozentbereich hinsichtlich des Massenanteils [19, 27-30]. Bei höheren Füllgraden kann es zu Agglomeration von Einzelpartikeln kommen, welche dann während der weiteren Verarbeitung des Nanokomposits meist nicht mehr auflösbar sind [27]. Auch stellen sich bei höheren Füllgraden unter Umständen rheologische oder mechanische Eigenschaften ein, welche eine Verarbeitung verhindern [31].

2.1.4.2 Theoretische Grundlagen

Funktionalisierung von oxidischen Nanopartikeln

In der Nanokomposit - Forschung werden häufig oxidische Nanopartikel wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 oder BaTiO_3 betrachtet. Aufgrund der hydrophilen Oberfläche der Nanopartikel (durch OH-Gruppen an der Oberfläche) ist eine Einarbeitung in unpolare, hydrophobe Polymere erschwert. Deshalb werden die Oberflächen der oxidischen Nanopartikel meist mit hydrophoben Molekülen funktionalisiert, um die Dispergiertgüte und die Anhaftung an das Polymer zu verbessern [32]. Diese Moleküle werden chemisch an die Oberflächen gebunden, wodurch die Beschichtung dann temperaturbeständig und dauerstabil ist. Typische Moleküle für die Funktionalisierung sind Organosilane oder Organosiloxane [33]. Bei fehlender Funktionalisierung der Nanopartikel ist auch eine Agglomeration der Partikel möglich, da die OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen [34] ermöglichen, welche aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche die kleinen Partikel relativ stark aneinanderbinden. Sind die Partikel hydrophob funktionalisiert, nach außen also unpolar, so herrschen lediglich van-der-Waals-Bindungen [34] zwischen den Partikeloberflächen, welche wesentlich schwächere Bindungskräfte sind und somit Agglomeratbildung verringern können. Im Fall von langen funktionalen Molekülen ist zusätzlich eine sterische Hinderung der Partikel und damit geringere Agglomeration möglich [16].

Weiterhin wirken im Fall von PP-Nanokompositen dann van-der-Waals-Wechselwirkungen (v.d.W.-Wechselwirkungen) zwischen den funktionalisierten Oberflächen der Nanopartikel und der unpolaren Polymermatrix. Die Stärke der v.d.W.-Wechselwirkungen beeinflusst dann die Anbindung der Nanopartikel an die PP-Matrix und somit die Dispergiertgüte und Anhaftung beim Streckprozess. Bei schlechter Anhaftung sind Folienrisse beim Streckprozess möglich.

Modellvorstellungen

Ein erster theoretischer Ansatz, der das Verhalten von Nanopartikeln in einem festen Dielektrikum zu erklären versucht, wurde von Lewis 2004 vorgestellt [36]. Hier wird festgestellt, dass das Grenzflächenvolumen (MP) um das Partikel (P) in der Polymermatrix (M) die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs bestimmt, wenn der Partikeldurchmesser kleiner als 200 nm ist. Dies ist in Abbildung 6a dargestellt, in der das Verhältnis von Grenzschicht- zu Partikelvolumen über den Partikeldurchmesser (bei einer Grenzschichtdicke von 20 nm) aufgetragen ist. In Abbildung 6b ist der Verbundwerkstoff schematisch dargestellt. Man erkennt, aus Abbildung 6a, dass der Anteil der Grenzschicht um ein Partikel mit sinkendem Partikeldurchmesser stark ansteigt.

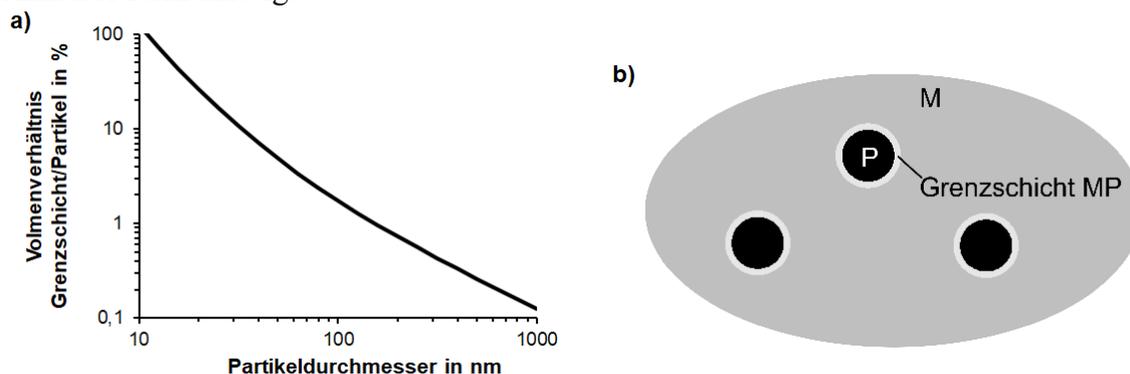


Abbildung 6 : a) Verhältnis von Grenzschicht- zu Partikelvolumen über die Partikelgröße bei konstanter Grenzschichtdicke von 20 nm. b) Schematische Darstellung eines Nanokomposites von Partikeln P in einer Polymermatrix M und einer Grenzschicht MP um die Partikel herum, in der die Matrix aufgrund des Einflusses der Partikel verändert ist. In Anlehnung an [36].

Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Partikel geladen sind und dass in der Polymermatrix mobile Ionen vorhanden sind. Dadurch bildet sich eine elektrische Doppelschicht (Stern-Schicht) um die Partikel herum. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes verhalten sich die Nanopartikel wie ein großer Dipol, da sich die Ladungsträger aufgrund ihrer höheren Mobilität im Vergleich zur Wirtsmatrix entlang der Grenzfläche bewegen. Dies führt zu einer Polarisierung der Grenzfläche um die Partikel herum, was wiederum zu einer Erhöhung der effektiven Permittivität des Compounds führt, die über die mit den Mischungsregeln berechnete Permittivität hinausgeht. Verluste können sich aber auch in diesem Fall erhöhen, da sich um die Nanopartikel eine Diffusionswolke von Ladungsträgern bildet, die bei niedriger Frequenz phasenverschoben mit dem angelegten Feld schwingt. Bei hohen Partikelkonzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle ist es dann möglich, dass sich die Doppelschichten überlappen und leitende Kanäle bilden, in denen die Ladungsträgermigration stattfindet [36]. Dies ist zu vermeiden, wenn eine Anwendung als Isolatorwerkstoff angestrebt wird.

Tanaka verfeinerte Lewis' Theorie, indem er zunächst eine Arbeitshypothese, das "Multicore-Modell", entwickelte, um das Verhalten von polymeren Nanokompositen als Dielektrika und elektrische Isolatoren zu erklären [37]. Dieses Modell identifiziert ebenfalls die Grenzfläche zwischen der Polymermatrix und den Nanofüllstoffen als die Region, die für die Eigenschaften von Nanokompositen verantwortlich ist. Das Multicore-Modell beschreibt vier verschiedene Schichten (siehe Abbildung 7). Die erste Schicht (etwa 1 nm dick) ist eine Schicht, die sowohl an das anorganische Nanopartikel als auch an die organische Polymermatrix stark gebunden ist.

Diese Schicht kann Haftvermittlern wie Silanen entsprechen. Die zweite Schicht (mehrere Nanometer dick) beschreibt einen Grenzflächenbereich, in dem Polymerketten entweder chemisch oder physikalisch mit der ersten Schicht und der Nanopartikeloberfläche interagieren.

Die dritte Schicht (über 10 nm Dicke) ist definiert als ein Volumen, in dem Polymerketten lose gekoppelt und mit der zweiten Schicht interagiert sind. In diesem dritten Bereich wird die Polymermatrix in Bezug auf Kettenkonformität und Mobilität sowie freies Volumen und Kristallinität verändert.

Mit der Multicore-Theorie können experimentelle Ergebnisse wie Änderungen der Permittivität, Verluste, Leitfähigkeit in niedrigen und hohen elektrischen Feldern, Raumladungsreduzierung, thermisch stimulierter Strom (TSDC), Durchbruchfeldstärke BDF und Teilentladungswiderstand (PD – partial discharge resistance) erklärt werden [34, 36, 37].

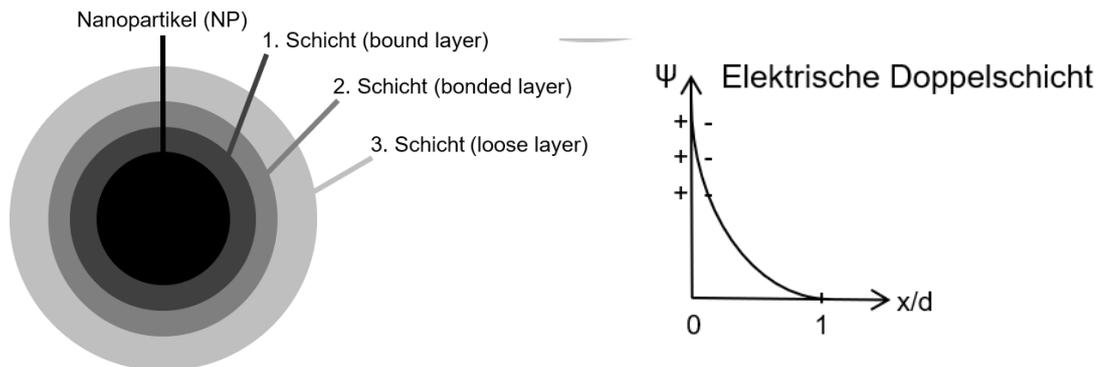


Abbildung 7: Darstellung der verschiedenen Schichten, die im Multicore-Modell von Tanaka beschrieben werden – in Klammern die von Tanaka vergebenen Namen in Englisch. Der Potentialverlauf der (den drei Schichten überlagerten) elektrischen Doppelschicht ist mit aufgezeigt, für die bessere Lesbarkeit aber nach unten verschoben. Abbildung modifiziert nach.[37].

Stand der Forschung

Polypropylen-Siliciumdioxid-Nanokomposite weisen bei niedrigen Füllstoffgehalten eine erhöhte elektrische Durchschlagsfestigkeit auf, was bei Gleichspannungsbelastung stärker ausgeprägt ist als bei Wechselspannungsbelastung (50 Hz und 60 Hz) [19, 17, 20]. Von Takala et al. wurde für BOPP, das mit einem Massenanteil von 5 % SiO_2 gefüllt ist, ein Anstieg des α -Wertes um 52 % für Gleichspannungs- (Abbildung 8) und etwa 20 % für Wechselspannungsbelastung festgestellt [19].

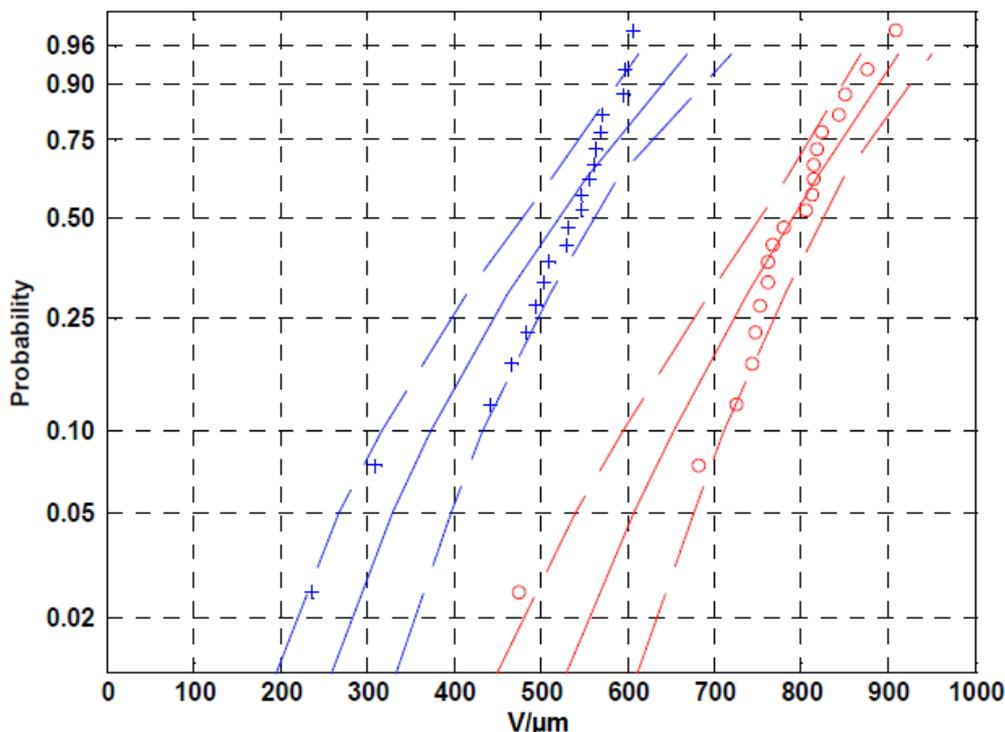


Abbildung 8: Durchschlagsfestigkeit in $V/\mu\text{m}$ von ungefüllter PP-Referenz (+) und PP mit 5 % Massenanteil SiO_2 (o) dargestellt in einem Weibull-Wahrscheinlichkeitsdiagramm. Beide Folien wurden biaxial orientiert [19].

2.1.4.3 Experimenteller Teil-Charakterisierung der Nanopartikel

Spezifische Oberfläche

Die massenbezogene spezifische Oberfläche von Nanopartikeln wurde nach der BET-Methode bestimmt. Die verwendeten Nanopartikel wurden mit einer Mehrpunkt-BET-Messung an einem „Gemini 2375“ (mit „Flowprep 060“) der Firma Micrometrics mit Stickstoff als Adsorbtiogas charakterisiert.

Unter der Annahme, dass eine monomodale Partikelverteilung vorliegt, kann bei sphärischen Partikeln auf den durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser, den sog. Sauterdurchmesser, zurückgerechnet werden. Dies ist in den Gleichungen 1 und 2 dargestellt.

$$A_{\text{Spez},V} = \frac{A_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{A_K}{V_K} = \frac{\pi d_{\text{Sauter}}^2}{\frac{1}{6} \pi d_{\text{Sauter}}^3} = \frac{6}{d_{\text{Sauter}}} \Rightarrow d_{\text{Sauter}} = \frac{6}{A_{\text{Spez},V}} \quad (1)$$

$$A_{\text{Spez},V} = \frac{A_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{A_{\text{ges}}}{m_{\text{ges}}} \cdot \rho_P = A_{\text{Spez},m} \cdot \rho_P \Rightarrow d_{\text{Sauter}} = \frac{6}{A_{\text{Spez},m} \cdot \rho_P} \quad (2)$$

In Gleichung 1 sind $A_{\text{Spez},V}$ die volumenbezogene spezifische Oberfläche, A_{ges} die Gesamtoberfläche und V_{ges} das Gesamtvolumen aller Partikel, A_K und V_K die Oberfläche und das Volumen eines kugelförmigen Partikels und d_{Sauter} der Sauterdurchmesser.

In Gleichung 2 sind m_{ges} die Gesamtmasse der Partikel, ρ_P die Dichte der Partikel und $A_{\text{Spez},m}$ die massenbezogene spezifische Oberfläche der Partikel.

Zur Evaluierung von Partikeln für die großtechnische Herstellung von Kondensatorfolien aus PP-Nanokomposit, müssen alle Partikel in großem Maßstab verfügbar und kosteneffi-

zient einsetzbar sein. Basierend darauf wurden verschiedene kommerziell verfügbare Nanopartikel von kommerziellen Herstellern erworben. Es wurden elf verschiedene Partikelsysteme untersucht, die mit P1 bis P11 nummeriert sind (Tabelle 5).

Die Systeme P2 bis P6 unterscheiden sich hinsichtlich der als Oberflächenfunktionalisierung aufgebrauchten funktionellen Gruppen, wobei P3 ein nicht oberflächenfunktionalisiertes SiO₂-Partikelsystem ist. Die Oberflächenfunktionalisierungen von P6, P8 und P9 sind gleich. Diese drei Partikelsysteme unterscheiden sich hinsichtlich der Basispartikel (SiO₂, Al₂O₃ und TiO₂). Die Systeme P10 und P11 sind polyhedrale oligomere Silsesquioxane (POSS) mit unterschiedlichen organischen Gruppen an den Si-Atomen (in diesem Fall. P11 stellt das einzige flüssig vorliegende System dar).

Tabelle 5: Verwendete Partikelsysteme

Bezeichnung	Hersteller	Hersteller-bezeichnung	Basis-Partikel	Funktionalisierung
P1	Nissan Chemical	EXP	SiO ₂	Hydrophob
P2	Evonik	Aerosil A	SiO ₂	Hydrophob
P3	Evonik	Aerosil B	SiO ₂	Keine
P4	Evonik	Aerosil C	SiO ₂	Hydrophob
P5	Evonik	Aerosil D	SiO ₂	Hydrophob
P6	Evonik	Aerosil E	SiO ₂	Hydrophob
P7	IoLiTec	Silicon oxide	SiO ₂	Hydrophob
P8	Evonik	Aeroxide AluC	Al ₂ O ₃	Hydrophob
P9	Evonik	Aeroxide TiO ₂	TiO ₂	Hydrophob
P10	Hybrid Plastics	MS0830	POSS	Hydrophob
P11	Hybrid Plastics	MS0805	POSS	Hydrophob

In Tabelle 6 sind die mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen der verwendeten Nanopartikelsysteme sowie der daraus berechnete Sauterdurchmesser im Vergleich zur Herstellerangabe des Primärpartikeldurchmessers dargestellt.

Tabelle 6: Spezifische Oberfläche nach BET-Messungen und daraus berechneter Sauterdurchmesser im Vergleich zur Herstellerangabe des Primärpartikeldurchmessers.

Partikelsystem	$S_m / \text{m}^2/\text{g}$	d_s / nm	$d_{\text{Hersteller}} / \text{nm}$
P1	52,3	43,3	40 bis 50
P2	149,1	15,2	14
P3	193,5	11,7	12
P4	131,1	17,3	16
P5	147,6	15,3	16
P6	148,3	15,3	16
P7	123,6	18,3	10 bis 20
P8	91,9	16,6	17
P9	42,8	33,1	32
P10	125,5	81,7	-

Die aus den spezifischen Oberflächen berechneten Sauterdurchmesser stimmen gut mit den Herstellerangaben des Primärpartikeldurchmessers überein. Für das POSS-System P10 gibt es vom Hersteller keine Partikelgrößenangabe, der errechnete Sauterdurchmesser lässt aber auf relativ große Aggregate oder dichte Agglomerate schließen.

Zeta-Potential-Messung

Das Zeta-Potential (ζ) bezeichnet das elektrische Potential eines Teilchens in Lösung am Punkt der Scherebene. An der Scherebene wird die diffuse Schicht aus Gegenionen zu Ladungen auf der Partikeloberfläche durch die Bewegung des Teilchens (durch Diffusion oder elektrisches Feld) durch Reibungskräfte teilweise abgestreift. Dadurch ist das Gesamtsystem aus Teilchen und diffuser Schicht elektrisch nicht mehr neutral. Wird das Zeta-Potential gemessen, wird in der Praxis angenommen, dass das Stern-Potential (Potential an der äußeren Helmholtzschicht) um ein Teilchen erfasst wird. In der eigentlichen Messung wird die elektrophoretische Mobilität bestimmt, welche dann in das Zeta-Potential umgerechnet werden kann [39].

Allgemein gilt für Dispersionen, dass je höher der Betrag des Zeta-Potentials ist, desto höher die Stabilität der Teilchen in der Dispersion, desto geringer also die Agglomeration von Teilchen. Begründet liegt dies in elektrostatischer Abstoßung durch die Oberflächenladung, bzw. die umgebende Gegenladung. Für negative Potentiale gilt, dass für Werte zwischen $\zeta = -20$ mV und $\zeta = -30$ mV geringe Agglomeration stattfindet und bei Werten ab $\zeta = -31$ mV keine Agglomeration mehr stattfindet und die Stabilität der Dispersion zunimmt [39].

Die Zeta-Potentiale der jeweiligen Nanopartikel wurden in Isopropanol als Dispersionsmedium bestimmt. Hierzu wurde jeweils eine kleine Menge des Pulvers in mit Unterstützung von 10 Ultraschall-Pulsen á 0,5 s in Isopropanol gelöst und anschließend in eine Küvette gefüllt. Zur Messung wurde der „Zetasizer Nano Series“ der Firma Malvern verwendet. Die Messparameter für alle Proben sind 30 Läufe pro Einzelmessung, Mittelung über 3 Einzelmessungen ohne Pause zwischen den Einzelmessungen. Das Zeta-Potential wurde von der Gerätesoftware mittels Smoluchowski-Methode ausgewertet [50].

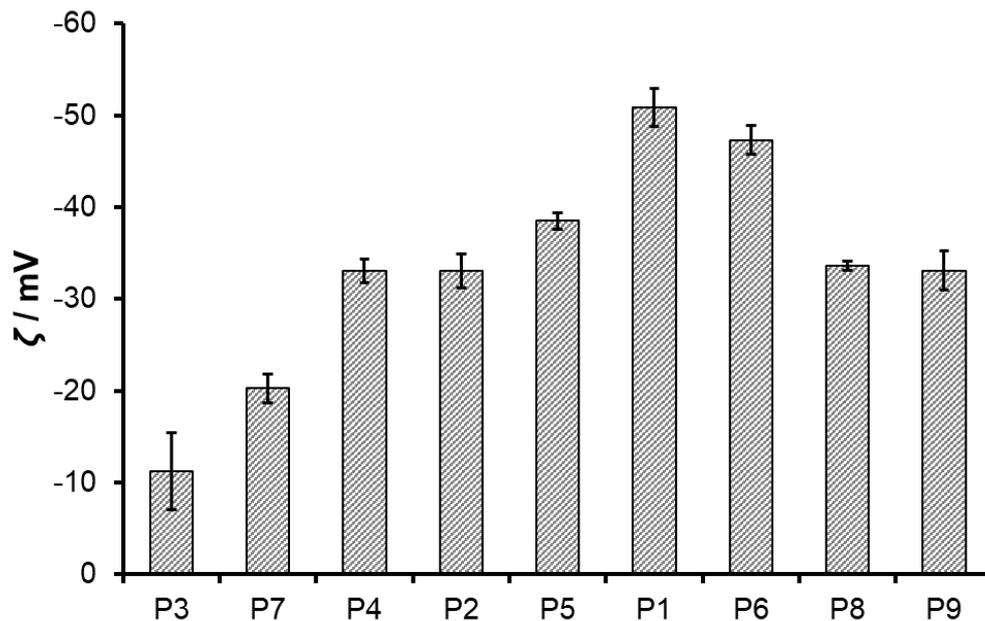


Abbildung 9: Zetapotential der Partikelsysteme. Gemessen in Isopropanol als Lösungsmittel. Es wurden drei Einzelmessungen gemittelt.

Um die hydrophoben Eigenschaften der Oberflächenfunktionalisierungen zu charakterisieren und die potenzielle Dispersionsgüte in PP abzuschätzen wurden die Zetapotentiale der festen Partikelsysteme bestimmt und sind in Abbildung 9 dargestellt. Für P10 war keine Messung möglich, da die POSS-Käfige, bzw. deren Aggregate anscheinend unterhalb der Auflösungsgrenze des Analysegerätes liegen.

Das nicht funktionalisierte P3 zeigt mit einem Potential von -11 mV eine große Agglomerationsneigung an. Dies ist zu erwarten, da durch die fehlende Funktionalisierung kaum sterische oder elektrostatische Hinderung besteht. P7 liegt mit einem Wert von -20 mV gerade im Bereich geringer Agglomerationsneigung. Daraus lässt sich schließen, dass dieses Partikelsystem bei der Verarbeitung im Vergleich zu den Systemen mit negativeren Zetapotentialen vermehrt Agglomerate bilden könnte. Die restlichen Partikelsysteme liegen jenseits von -31 mV, was anzeigt, dass hier keine Agglomeratbildung mehr stattfindet [39]. Dies zeigt eine bessere Dispergierbarkeit in PP an. P1 hat mit -51 mV das negativste Zetapotential, was verbunden mit dem Vorliegen von sphärischen Einzelpartikeln vermuten lässt, dass eine monodisperse Verteilung der Partikel in Polypropylen möglich ist.

P6, P8 und P9 haben die gleiche Oberflächenfunktionalisierung aber das SiO₂-System P6 zeigt einen deutlich negativeren Wert des Zetapotentials gegenüber dem Al₂O₃ und TiO₂. Begründet liegt dies vermutlich nicht darin, dass die Basispartikel einen Einfluss auf das Zetapotential haben, sondern dass die Funktionalisierung besser an SiO₂-Partikel bindet als an Al₂O₃ und TiO₂. Daraus ergibt sich ein höherer Funktionalisierungsgrad an der Oberfläche und damit ein betragsmäßig höheres Zetapotential.

REM Aufnahmen

In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind REM-Analysen der Partikelsysteme P1 bis P10 dargestellt. Für P1 erkennt man im Unterschied zu den anderen SiO₂-Systemen, dass die Primärpartikel größer sind. Ansonsten ähneln sich alle Partikelsysteme sehr, was nicht überrascht, da die Systeme P2 bis P6 über den gleichen Prozess hergestellt wurden und sich hauptsächlich in der

Oberflächenfunktionalisierung unterscheiden sollen. Sie zeigen mehrere 100 nm große Aggregate auf, welche in Agglomeraten zusammen vorliegen. Für P7 fällt auf, dass sehr große runde Agglomerate vorliegen, welche anscheinend relativ kompakt sind

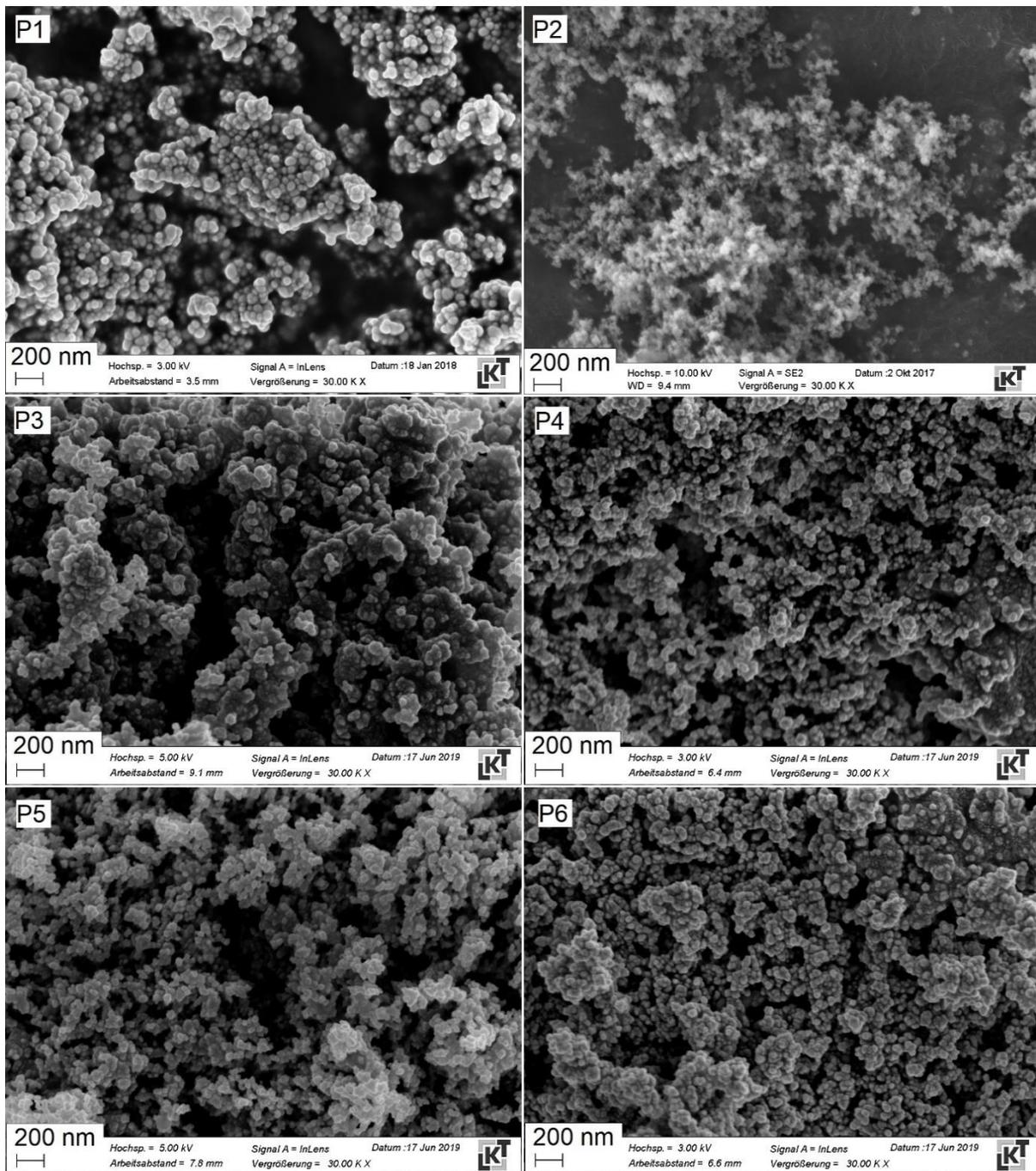


Abbildung 10: REM-Analysen der Partikelsysteme P1 bis P6.

Das Aluminiumoxid P8 ähnelt in der Morphologie eher den Siliciumdioxiden P2 bis P6, was im Herstellprozess begründet liegt. Das Titandioxid P9 zeigt eher quaderförmige Partikel, welche nahezu monodispers vorzuliegen scheinen. Dies liegt eventuell in der Teilkristallinität des Titandioxids begründet, sodass die Vermutung nahe liegt, dass P9 nanokristallin vorliegt. Das feste POSS-System P10 zeigt kubische Strukturen, welche auf eine Verunreinigung während der Probenpräparation mit Zeolith zurückzuführen sind und deshalb nicht weiter diskutiert

werden sollen. Das Partikelsystem liegt in relativ großen Agglomeraten. vor, welche anscheinend aus Primärpartikeln mit zahlreichen POSS-Einzelkäfigen besteht. Die POSS-Käfige liegen also nicht einzeln vor, sondern in großen Agglomeraten.

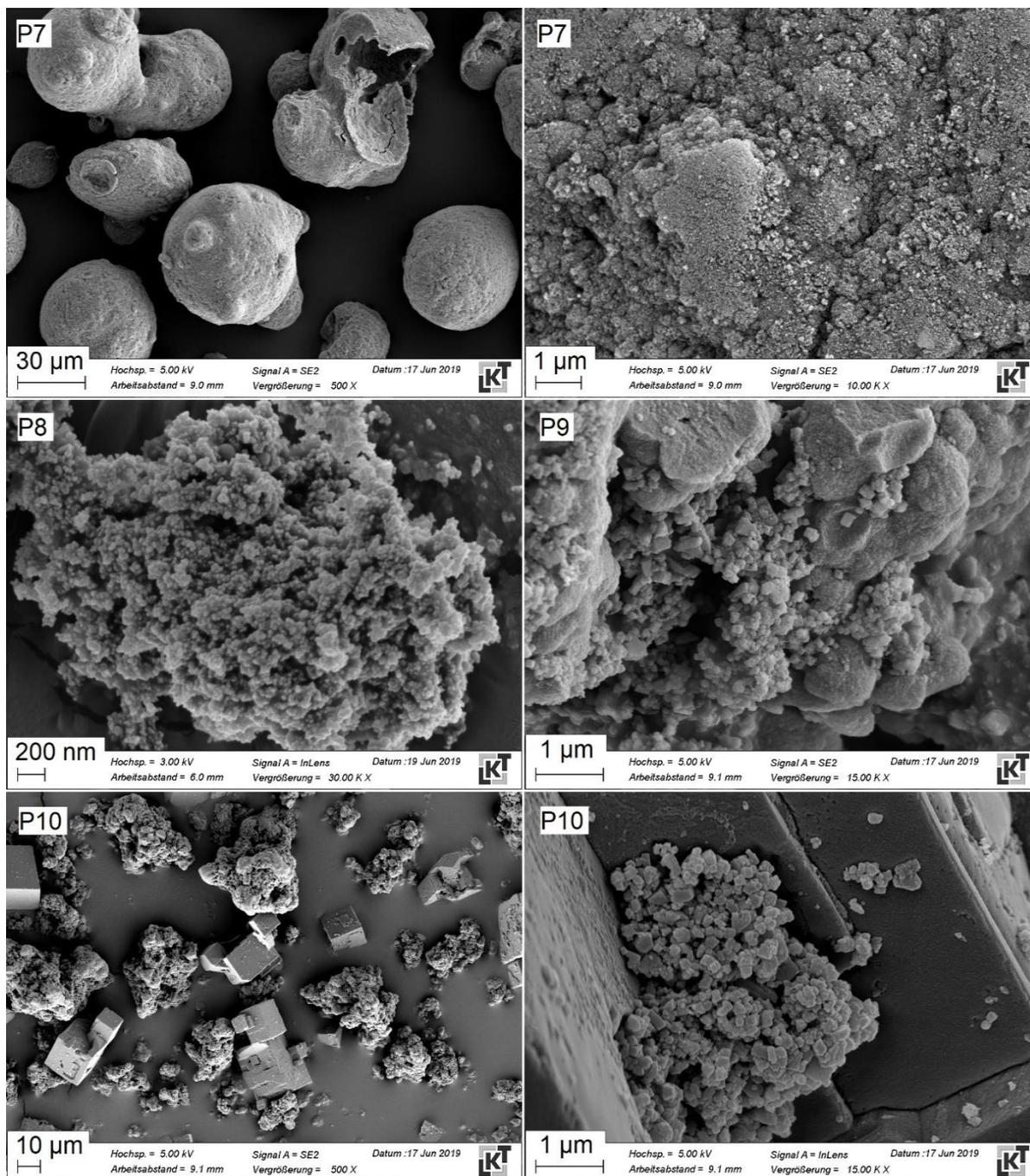


Abbildung 11: REM-Analyse der Partikelsysteme P7 bis P10.

2.1.5 Nanokomposite

2.1.5.1 Bestimmung vielversprechender Nanopartikel.

Auswahl von Nanopartikelsystemen im Labormaßstab für weitere Untersuchungen und Hochskalierung

Um einen ersten Überblick über die Eigenschaften von Nanokomposit-Folien zu bekommen wurden im Labormaßstab kleine Folienmengen hergestellt und untersucht. Zuerst wurden hierzu Komposite mit einem Massenanteil von 5 % des jeweiligen Füllstoffs hergestellt und hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit und des Verlustfaktors untersucht. Anschließend wurde ein Teil der Partikelsysteme noch für Komposite mit einem Massenanteil von 0,25 % verwendet und untersucht.

Für die Compoundierung wurden basierend auf Literaturergebnissen [13] die Nanokomposite im Laborknetter hergestellt (210 °C, 5 min, 80 rpm). Diese wurden mittels Spritzgusses zu Platten verarbeitet (Massetemperatur 280°C, Einspritzdruck 100 bar, Werkzeugtemperatur 100°C, Nachdruckzeit 35 s). Da sich herausgestellt hatte, dass durch das Spritzgießen hohe Orientierungen in den Platten zurückbleiben, wurden diese in einer Presse getempert (200°C, 40 bar, 10 min, Enddicke 500µm). Zusätzlich zu den Nanopartikel Compounds wurde auch eine PP Referenzprobe im Laborknetter verarbeitet, ohne einen Füllstoff einzuarbeiten. Bei der Compoundierung zeigte sich, dass bei P3, P10 und P11 die Dosierung durch starke Agglomerationsneigung und die Darreichung als flüssige Dispersion deutlich erschwert wurde.

Bei den verstreckten Folien zeigte sich, dass für die gut handhabbaren Partikel die Folienmorphologie kaum variiert und somit vergleichbar ist (DSC: Schmelzenthalpie liegt im Bereich 111 ± 2 J/g um die PP Referenz). Für die weniger gut dosierbaren Partikel, wie P6, P9, P10 und P11 war eine um 17 % (P6) und 8,5 % (P9, P10, P11) deutlich reduzierte Schmelzenthalpie und damit Gesamtkristallinität zu beobachten. Zudem waren für P6 und P9 die Schmelztemperatur mit 159,1 °C und 165,4 °C im Vergleich zu der PP Referenzprobe mit 169,2 °C deutlich reduziert. Das lässt darauf schließen, dass die Partikel P6 und P9 den Umbau von Sphäroliten zu Fibrillen während dem Verstrecken zur Folie behindern. Für die gut dispergierbaren Partikel hingegen wird die Morphologie hauptsächlich durch das Verstrecken bestimmt. Durch die ähnliche Morphologie sind die Unterschiede in den Eigenschaften somit hauptsächlich auf die Nanopartikel zurückzuführen.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der TGA an den Folien mit 5 % Massenanteil der Partikelsysteme neben der ungefüllten PP-Referenz dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnis der TGA an Folien mit 5 % Massenanteil der Partikelsysteme. Der Massenanteil des Rückstandes ist für die jeweiligen Nanokomposite sowie die ungefüllte PP-Referenz („PP“) dargestellt

Bezeichnung	PP	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Rückstand in %	0,42	4,98	4,86	3,46	4,79	4,48	4,44	3,47	4,09	6,72	2,03	1,07

Man erkennt, dass der angepeilte Massenanteil für die meisten Komposite gut getroffen wurde. Die Komposite mit Neigung zur Agglomeratbildung – P3 und P7 – zeigen niedrigere Massenanteile. Die Einarbeitung einer exakten Konzentration ist hier anscheinend aufgrund von Agglomeration nicht so gut möglich. Die beiden POSS-Systeme P10 und P11 liegen auch deutlich unter der vorgegebenen Konzentration, was aber vermutlich an der niedrigeren thermischen Stabilität liegt, da eine Zersetzung unterhalb 400 °C stattfinden kann. Somit werden

die POSS-Partikel während der TGA zersetzt, was bedeutet, dass die Konzentration mit diesen Messungen nicht richtig erfasst wurde.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der TGA an den Folien mit 0,25 % Massenanteil dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnis der TGA an Folien mit 0,25 % Massenanteil der Partikelsysteme. Der Massenanteil des Rückstandes ist für die jeweiligen Nanokomposite dargestellt.

Bezeichnung	P1	P2	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Rückstand in %	0,30	0,17	0,12	0,21	0,15	0,22	0,15	0,12

Auch hier wurden die Konzentrationen für alle Nanokomposite gut getroffen, wenngleich eine exakte Dosierung in diesem Massenbereich deutlich herausfordernder ist. Deshalb ist die relative Abweichung vom Zielwert entsprechend größer.

Einflussfaktoren für Verlustfaktor

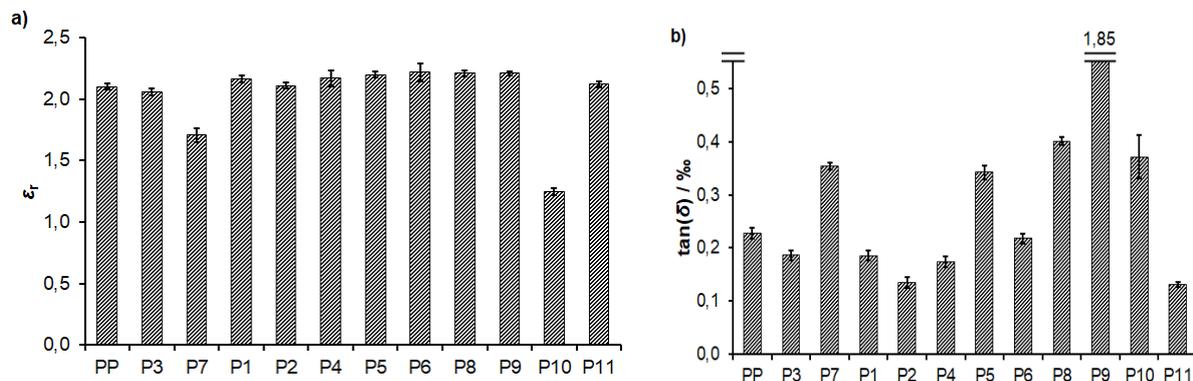


Abbildung 12: a) Permittivität und b) dielektrischer Verlustfaktor von Nanokomposit-Folien mit 5 % Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit gleichen Herstellungsparametern. In b) wurde für P9 für eine bessere Leserlichkeit des Diagramms der Balken in y-Richtung abgeschnitten und der Wert darübergeschrieben.

In Abbildung 12 sind in a) die Permittivität und in b) der dielektrische Verlustfaktor der Nanokomposite auf Basis der in Tabelle 5 vorgestellten elf Nanopartikel sowie die ungefüllte PP-Referenz mit gleichen Herstellungsparametern dargestellt.

Die Permittivität der Nanokomposite unterscheidet sich bis auf zwei Ausnahmen kaum nennenswert von der Permittivität der ungefüllten PP-Folie. Aufgrund des niedrigen Massenanteils der Füllstoffe ist nach der linearen Mischungsregel kein signifikanter Unterschied zu ungefülltem PP zu erwarten.

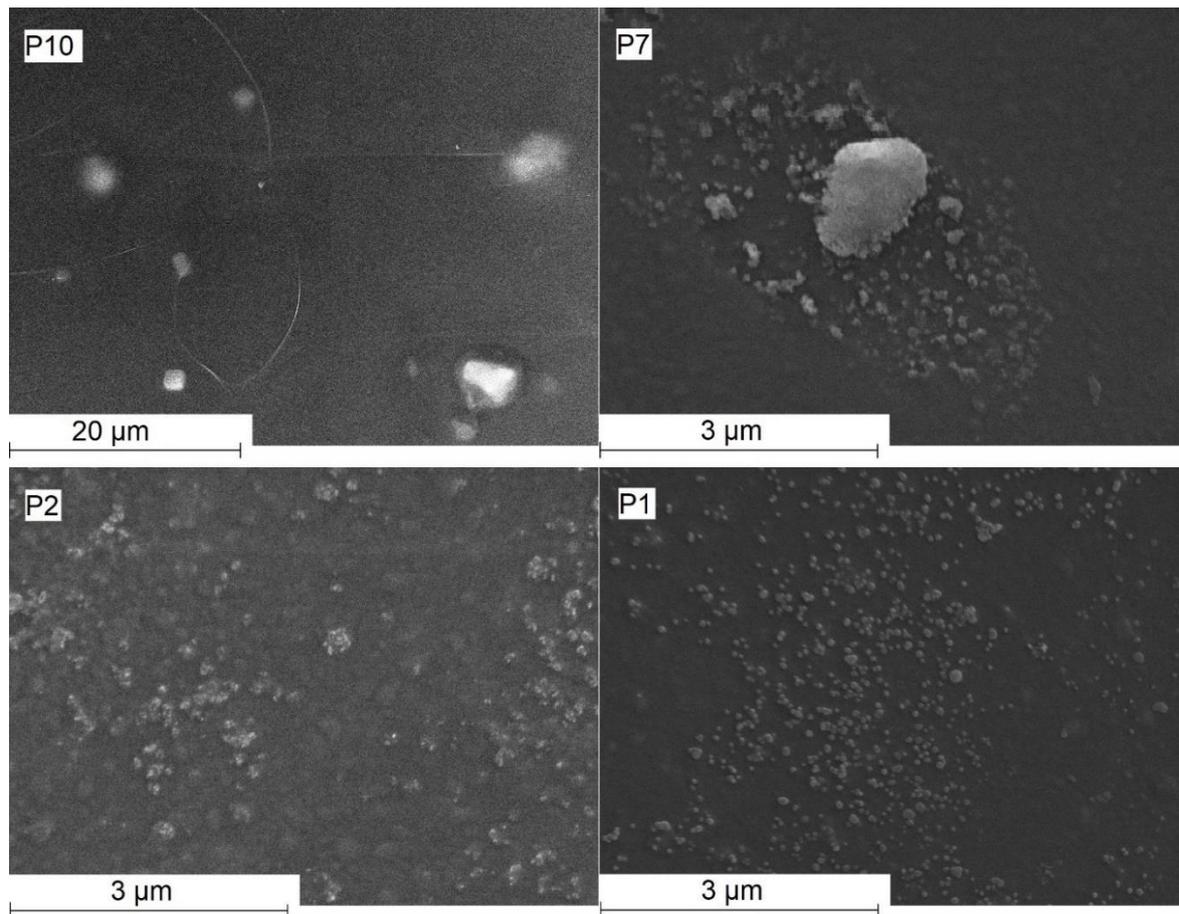


Abbildung 13: REM-Analyse der Folien aus den Nanokompositen mit 5 % Massenanteil der Partikelsysteme P10, P7, P2 und P1. Die Abbildungen zeigen die Draufsicht auf die Folie nach 3 min Sauerstoffplasmaätzen.

Die Nanokomposite mit den Partikelsystemen P10 und P7 zeigen, wie in Abbildung 13 ersichtlich, eine deutliche Bildung von Agglomeraten, mit Durchmessern im einstelligen μm -Bereich. Die granulatähnliche Struktur des P7 aus Abbildung 13 konnte also nur teilweise aufgelöst werden. Die Komposite aus den Systemen P2 und P1 hingegen zeigen lediglich die herstellungsbedingten Aggregate im Bereich einiger 100 nm (P2), bzw. Primärpartikel mit etwa 50 nm (P1). Hier liegen die Partikel also fein in der Polymermatrix verteilt vor. In Verbindung mit den in Abbildung 9 dargestellten Zeta-Potentialen lässt sich somit schließen, dass die mögliche Dispergiertüte der Partikelsysteme in PP durch eine Zetapotentialmessung abschätzen lässt. Dies hat den Vorteil, dass die Partikelsysteme nicht erst bis zur fertigen Folie verarbeitet werden müssen, sondern direkt charakterisiert werden können. Auch ergibt sich durch diese Methode eine einfache Möglichkeit für ein späteres Hochskalieren eine Wareneingangskontrolle zu erstellen, um verschiedene Partikelchargen vergleichen zu können, bevor große Mengen an Komposit hergestellt werden.

Für die in Abbildung 12 dargestellten, geometrieunabhängig bestimmten Verlustfaktoren ergibt sich ein gemischtes Bild für die Nanokomposite: teils liegen die Werte unterhalb der PP-Referenz und teils darüber. Die SiO_2 -Partikelsysteme P2 bis P6 der Firma Evonik zeigen, dass die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel den Verlustfaktor bei dem verwendeten Massenanteil deutlich beeinflusst und gegenüber ungefülltem PP erhöhen oder verringern kann. Da die Basispartikel sehr ähnlich sind, muss der Verlustfaktor über die im Multi-Core-Modell beschriebenen Schichten um die Partikel herum beeinflusst werden. Die Funktionalisierung stellt die erste Schicht dar und ist chemisch mit den Partikeln verbunden [37]. In der zweiten

Schicht ist die PP-Matrix dann mit den Oberflächenmolekülen der Partikel physikalisch interagiert und die Polymerketten sind in ihrer Bewegung durch van-der-Waals-Wechselwirkungen eingeschränkt [37]. Beobachtet man gegenüber ungefülltem PP niedrigere Verlustfaktoren, so ist anzunehmen, dass für diese Oberflächenfunktionalisierungen eine gute Matrixanbindung besteht und demnach die Kettenbeweglichkeit stark eingeschränkt ist, was dann zu niedrigeren dielektrischen Verlusten im Wechselfeld führt [40]. Der hohe Verlustfaktor des P5-Nanokomposits muss demnach auch in der Oberflächenfunktionalisierung, bzw. deren Wirkung auf die umgebende Polymermatrix begründet sein. Da dieses Molekül das einzige der betrachteten ist, das polare Gruppen und eine Doppelbindung aufweist, liegt es nahe, dass diese Bereiche verantwortlich sind. Eine schlechte Anbindung an die PP-Matrix könnte zusätzlich bedeuten, dass die zweite und dritte Schicht des Multi-Core-Modells nur wenig stark ausgebildet sind und eine Behinderung der PP-Kettenbewegung kaum stattfindet [40]. Für P2 besteht der niedrigste Verlustfaktor der fünf SiO₂-Systeme von Evonik (P2 – P6). Bei der Funktionalisierung mit hydrophoben Gruppen gehen diese offensichtlich starke van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den PP-Ketten ein und schränken wie oben beschrieben die Kettenbeweglichkeit ein [40].

Vergleicht man die Systeme P6, P8 und P9, die die gleiche Oberflächenfunktionalisierung haben, aber aus unterschiedlichen Basispartikeln aufgebaut sind, ist ersichtlich, dass bei diesem Massenanteil die Basispartikel den Verlustfaktor auch wesentlich beeinflussen: SiO₂-Basispartikel zeigen hier den niedrigsten Verlustfaktor, der der ungefüllten PP-Referenz ähnlich ist. Während Al₂O₃-Basispartikel den Verlustfaktor gegenüber ungefülltem PP etwas erhöhen, zeigen die TiO₂-Basispartikel den höchsten Verlustfaktor aller betrachteten Nanokomposite, der um eine Größenordnung über dem der ungefüllten PP-Referenz liegt. Die Basispartikel unterscheiden sich im Kristallinitätsgrad: SiO₂ liegt amorph vor [33], TiO₂ und Al₂O₃ liegen teilkristallin (tetragonal, bzw. kubisch) vor [41]. Offenbar gilt, je höher die Teilkristallinität der Nanopartikel, desto höher ist auch der Verlustfaktor des Komposits. Der erhöhte Verlustfaktor für P7 und P10 liegt hingegen vermutlich in der starken Agglomeratbildung dieser Nanokomposite begründet.

In Abbildung 14 sind die Verlustfaktoren der Folien von Nanokompositen mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs dargestellt. Die Compoundierbedingungen waren hier bis auf den Massenanteil und eine niedrigere Schmelztemperatur im Kneter analog zu den vorhergehenden Nanokompositen, die Folienherstellung fand aber mit leicht veränderten Reckbedingungen statt.

Man erkennt, dass der Verlustfaktor für alle betrachteten Nanokomposite dem ungefüllten PP sehr ähnlich ist, oder leicht niedriger liegt. Bei niedrigen Füllstoff-Massenanteil ist der Einfluss der Basispartikel auf den Verlustfaktor also offensichtlich deutlich geringer als für höhere Massenanteile. Allerdings ist auch eine Verringerung des Verlustfaktors wie für P2 deutlich weniger stark ausgeprägt. Es ist also festzuhalten, dass bei geringerem Füllstoffanteil der Verlustfaktor weniger stark beeinflusst wird als bei höherem Füllstoffanteil.

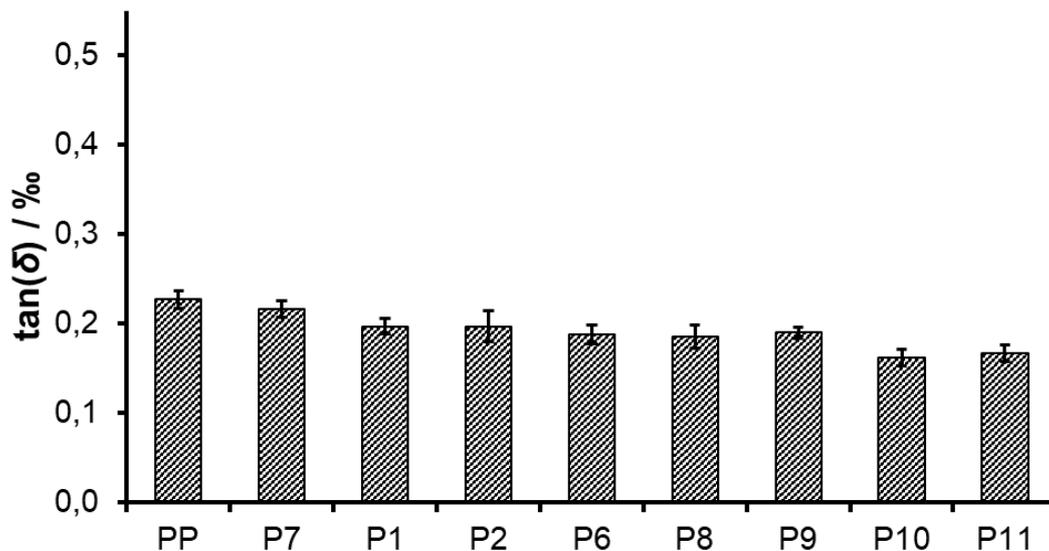


Abbildung 14: Dielektrischer Verlustfaktor für Nanokomposit-Folien mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit höherer Schmelztemperatur während des Knetens.

Einflussfaktoren für Durchschlagfestigkeit

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für diese Folien dargestellt. Für das unfunktionalisierte Partikelsystem P3 konnte keine Durchschlagfestigkeit ermittelt werden, da die meisten Probekörper nicht erfolgreich verstreckt werden konnten. Die Nanokomposite mit den Partikelsystemen P7 und P10 zeigen gegenüber den anderen Kompositen deutlich erhöhte Rauheitswerte, woraus sich auch die niedrigen Skalenparameter der Durchschlagfestigkeit ergeben. Es ist im Konsortium bekannt, dass eine erhöhte Rauheit die Durchschlagfestigkeit in der Regel verringert. Die übrigen Nanokomposite zeigen eine der PP-Referenz ähnliche mittlere Rauheit und lassen demnach einen Vergleich der Durchschlagfestigkeiten untereinander zu. Lediglich für P2 wird eine leicht erhöhte mittlere Rauheit von $0,312 \mu\text{m}$ gefunden, was aber als noch vergleichbar eingeschätzt wird. Für den Nanokomposit mit P9 (TiO_2 -Partikel) zeigt sich eine gegenüber der Referenz deutlich verringerte Durchschlagfestigkeit. Dies könnte in der gegenüber reinem PP höheren Permittivität der Partikel begründet liegen: Das elektrische Feld konzentriert sich in Bereichen höherer Permittivität, sodass in der die Partikel umgebenden Matrix zu lokal erhöhten Feldern kommt.

Dies begünstigt das Herauslösen von einzelnen Ladungsträgern, welche dann lawinenartig weitere Ladungsträger aus der Polymermatrix herauslösen können und schließlich zu einem Durchschlag führen. Dass der Effekt durch die Basispartikeln bedingt sein muss und nicht eine Auswirkung der Funktionalisierung ist, wird durch den Vergleich mit den Partikelsystemen P8 und P6 deutlich, die die gleiche Funktionalisierung besitzen, aber aus Al_2O_3 , bzw. SiO_2 -Basispartikeln bestehen und höhere Durchschlagfestigkeiten erzielen können.

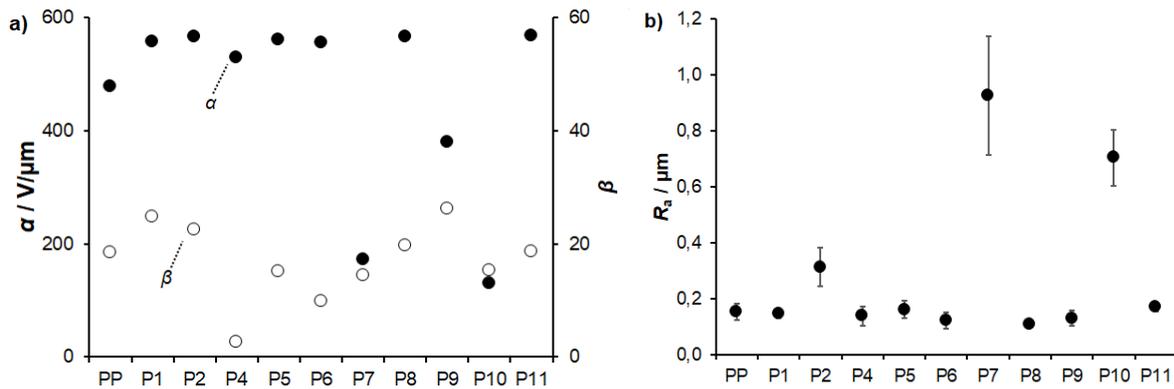


Abbildung 15: a) Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit für Nanokomposit-Folien mit 5 % Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit gleichen Herstellungsparametern. Volle Markierungen stehen in a) für die α -Werte, offene Markierungen gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte.

Zwischen den SiO_2 -Systemen mit unterschiedlichen Funktionalisierungen P2 bis P6 ergeben sich unterschiedliche Skalen- und Formparameter. P2 zeigt hier trotz der leicht erhöhten Rauheit die höchsten α - und β -Werte dieser pyrogenen SiO_2 -Systeme. Mit dieser Funktionalisierung scheint-also – wie für den Verlustfaktor schon argumentiert – im Vergleich zu den anderen Funktionalisierungen eine bessere Matrixanbindung zu herrschen, wodurch die PP-Matrix verzerrt wird. Die Erhöhung des Form- und Skalenparameters gegenüber der PP-Referenz liegt also in den im Multi-Core-Modell beschriebenen Schichten um die Nanopartikel herum begründet, da die Nanopartikel selbst zu groß sind, um als Streuzentren für Ladungsträger zu wirken [35].

Eine Erhöhung der Durchschlagfestigkeit lässt darauf schließen, dass durch das kurzzeitige Einfangen der Ladungsträger die mittlere freie Weglänge verringert wird und damit ein lawinenartiges Herauslösen von Ladungsträgern nach der Injektion von der Elektrode in den Komposit erst bei höheren Feldstärken stattfindet [42]. Die Funktionalisierung scheint den Formparameter β deutlicher zu beeinflussen als den Skalenparameter α . Ein niedrigerer Formparameter bedeutet, dass die Durchschläge über einen breiteren Wertebereich um den Skalenwert α stattfinden, wodurch die Versagenwahrscheinlichkeit der Folie negativ beeinflusst wird. Für P4, P5 und P6 ergeben sich dann häufiger Durchschläge bereits bei niedrigeren Feldern. Daraus lässt sich schließen, dass die Ladungsträgerfallen die mittlere freie Weglänge weniger effektiv verkürzen und es so früher zu Durchschlägen kommen kann.

Der Nanokomposit mit P1 zeigt im Vergleich zu dem mit P2 zwar einen leicht niedrigeren Skalenparameter α , aber gleichzeitig einen leicht höheren Formparameter β . Da die Unterschiede allerdings nicht sehr groß sind, können hier keine sicheren Rückschlüsse auf den Einfluss der Partikelmorphologie gezogen werden.

Die beiden Komposite mit P1 und P2 zeigen bei 5 % Füllstoff-Massenanteil neben hohen Skalen- und Formparametern der Durchschlagfestigkeit auch einen niedrigen Verlustfaktor. Es wurden für P1 eine Erhöhung des Skalenparameters um 17 % und des Formparameters um 35 % gegenüber ungefülltem PP gefunden, für P2 eine Erhöhung um 19 % für α und 23 % für β .

Die Bewertung der Durchschlagfestigkeit kann auch anhand eines auf den Weibull Parametern basierenden Performance-Reliability-Charts [43] erfolgen. Dabei werden wie in : Performance-Reliability Chart der Weibull Parameter für die Folien mit 5 wt. % der ver-

schiedenen Nanopartikel. Abbildung 16 zeigt verschiedene Quadranten im Bezug zur PP Referenz Folie definiert. Quadrant 1 (Q I) weist höhere Performance (Durchschlagfestigkeit α) und höhere Zuverlässigkeit (Weibull Parameter β) auf und ist daher am erstrebenswertesten. Nanopartikel, die sich gut dosieren lassen und nicht zur Agglomeration neigen, wie P4, P1, P2 und P8 bewirken generell eine Steigerung der BDF um ca. 20%. Die Homogenität ist stark von der Funktionalisierung abhängig. P1 und P2 bewirken neben der erhöhten Durchschlagfestigkeit, ebenfalls eine Steigerung des Weibull-Parameters um ca. 35 bzw. 23%.

Ein weiteres Maß für die Folienqualität ist die Oberflächenrauheit. Das arithmetische Mittel R_a , (taktil nach ISO 4287 gemessen) bewegt sich für 8 Folien im Bereich 0,10-0,17 μm . Die schlecht dosierbaren und zur Agglomeration neigenden Füllstoffe P7 und P10 weisen einen sehr hohen Wert von $0,92 \pm 0,21 \mu\text{m}$ und $0,70 \pm 0,10 \mu\text{m}$ auf. Die Folie mit dem Füllstoff P2 weist mit $0,31 \pm 0,07 \mu\text{m}$ ebenfalls einen etwas erhöhten Wert auf. Aus der Erfahrung der Projektpartner kann eine Rauheit über 0,15 μm die Durchschlagfestigkeit negativ beeinflussen. Somit wird die Durchschlagfestigkeit aller Folien außer der mit P7 und P10 nicht durch die Rauheit beeinflusst und zeigt den Effekt der Nanopartikel. Bei P2 wurde zwar ein höherer Rauheitswert gemessen, jedoch konnte kein negativer Effekt auf die Durchschlagfestigkeit beobachtet werden.

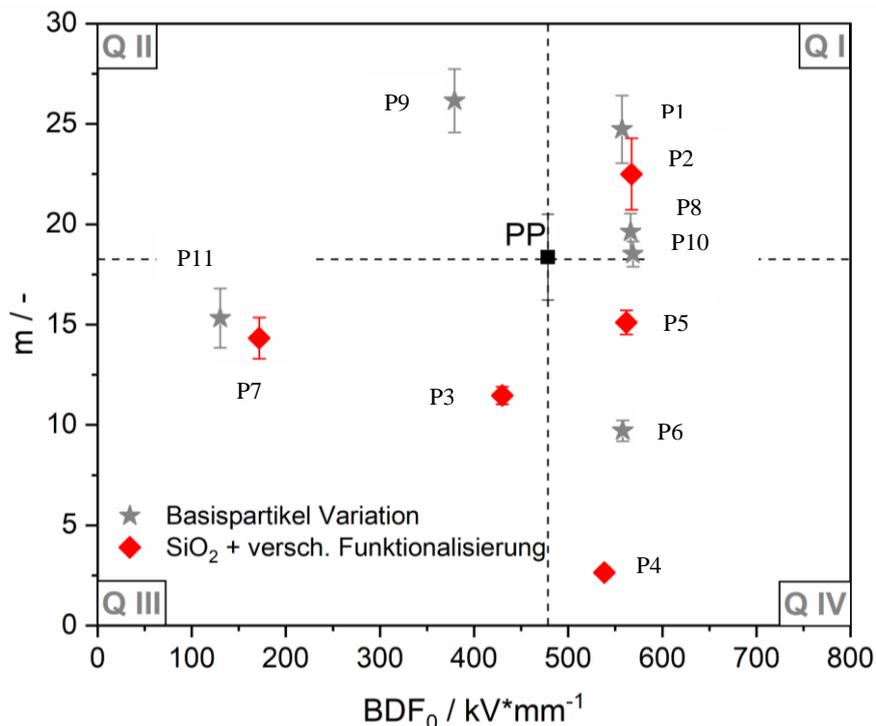


Abbildung 16: Performance-Reliability Chart der Weibull Parameter für die Folien mit 5 wt. % der verschiedenen Nanopartikel.

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für Folien von Nanokompositen mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffes dargestellt. Die Compoundierbedingungen waren hier bis auf den Massenanteil und eine niedrigere Schmelztemperatur im Knetter analog zu den vorhergehenden Nanokompositen, die Folienherstellung fand aber für die Nanokomposite gegenüber der PP-Referenz mit leicht veränderten Reckbedingungen statt.

Vergleicht man die mittleren Rauheiten mit denen in Abbildung 15 so erkennt man, dass anscheinend nicht nur der Massenanteil des Füllstoffes, sondern auch die Reckbedingungen einen großen Einfluss auf die Rauheit haben. Für alle Nanokomposite liegen die Rauheitswerte

über dem der PP-Referenz. Da das ungefüllte PP allerdings anderen Reckbedingungen ausgesetzt war, lässt sich hier nicht klären, ob der Rauheitsanstieg in der geringen Nanopartikelmenge begründet liegt, oder in den Reckbedingungen. Da die mittleren Rauheiten für die meisten Komposite hohe Werte von über $0,4 \mu\text{m}$ annehmen, ist ein Vergleich der Durchschlagfestigkeit mit der des ungefüllten PP nur bedingt möglich. Für die Komposite mit P2 und P6 mit mittleren Rauheiten von $0,24 \mu\text{m}$ und $0,23 \mu\text{m}$ liegen die Skalenparameter der Durchschlagfestigkeit höher als für das ungefüllte PP. Für den P6-Komposit liegt zudem auch der Formfaktor deutlich höher als für die Referenz. Bei niedrigem Füllstoff-Massenanteil können sich also erhöhte Durchschlagfestigkeiten einstellen. Hier scheint der von den Nanopartikeln beeinflusste Matrixbereich eine Ausdehnung zu haben, die die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger effektiv verringert, sodass ein lawinenartiges Herausschlagen von Ladungsträgern und der damit einhergehende Durchschlag erst bei höheren Feldern stattfindet [42]. Interessanterweise liegen die α - und β -Werte für den P1-Komposit trotz hoher Rauheit auf einem ähnlichen Niveau wie die des ungefüllten PP und zeigt die besten Parameter der Komposite mit hohen Rauheiten. Dieses Partikelsystem scheint also die Durchschlagfestigkeit positiver zu beeinflussen als die anderen Systeme.

Bei einem Massenanteil von 0,25 % zeigt sich eine teils im Reckprozess begründete höhere Rauheit, aber dennoch eine der PP-Folie ähnliche Durchschlagfestigkeit für den P1-Komposit und erhöhte Durchschlagfestigkeit für den P2-Komposit. Aus diesen Gründen und weil die Partikelmorphologie der beiden Systeme unterschiedlich ist, wurden diese beiden Partikelsysteme für weitere Versuche ausgewählt.

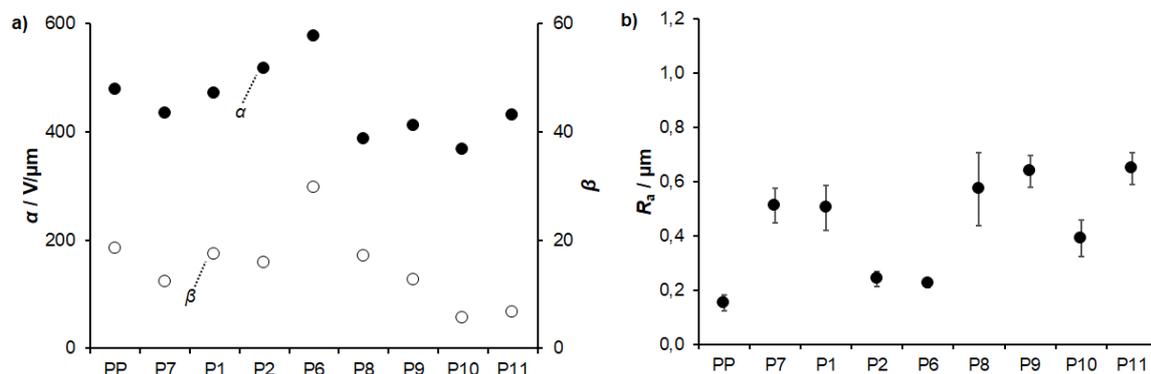


Abbildung 17: a) Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagfestigkeit und in b) mittlere Rauheit R_a für Nanokomposit-Folien mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit höherer Schmelzetemperatur im Knetzer. Volle Markierungen stehen in a) für die α -Werte, leere Markierungen gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte.

Für die beiden vielversprechendsten Füllstoffe P1 und P2 wurde anschließend mit einer **Konzentrationsvariation** zwischen 2 wt.% und 10 wt.% untersucht, wo der optimale Füllgrad liegt. In der Durchschlagfestigkeit und Permittivität ergab sich kein signifikanter Trend. Jedoch zeigt der Verlustfaktor (Abbildung 18) ein Minimum für 2 wt.% P1 und 5 wt.% P2. Diese Konzentrationen wurden folglich für die ersten Pilotanlagenversuche ausgewählt.

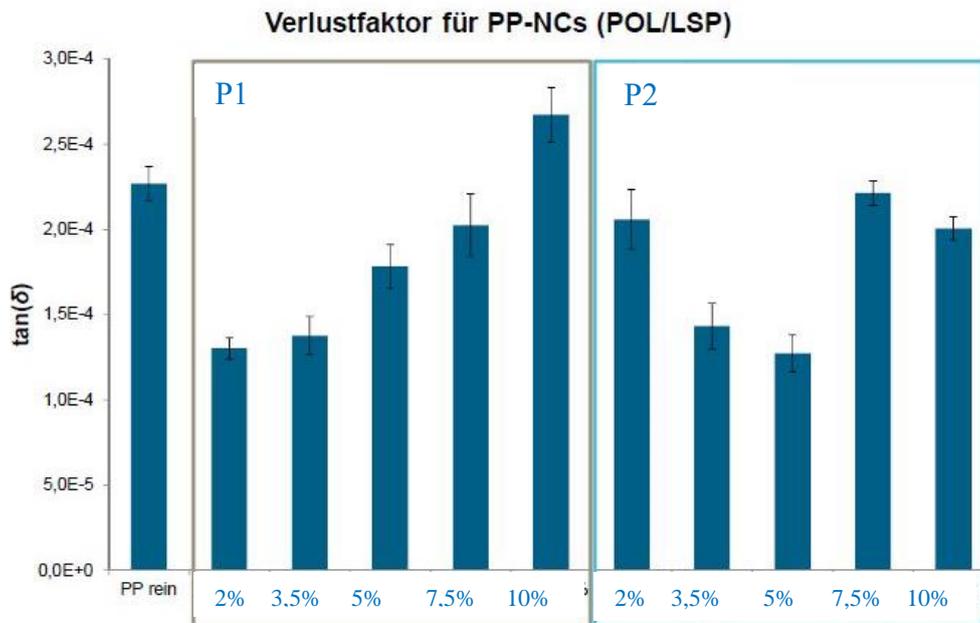


Abbildung 18: Dielektrische Verluste der Konzentrationsvariation der Nanopartikel P1 und P2

Zusammenfassend ist festzustellen, dass aus anfangs 11 Partikelsystemen die beiden Partikel P1 und P2 als die am vielversprechendsten identifiziert werden konnten. Bei gleichbleibender Permittivität konnten die Verluste der verstreckten Folien um 20-40% gesenkt werden und sowohl die Durchschlagfestigkeit als auch der Weibullparameter als Maß für die Homogenität um 20% gesteigert werden.

Alle Nanokomposite wurden im Labormaßstab mittels Knetverfahren hergestellt. Die erzielten Ergebnisse sind nur bedingt auf das Extrusionsverfahren (Castfilmherstellung) übertragbar und dienen als erste Orientierungsversuche für nächsten Schritte in größeren Maßstäben. Entsprechend wurden Abweichungen bei den am Laborextruder und Pilotanlage generierten Ergebnissen beobachtet.

2.1.5.2 Compoundierung und Dispergierung der Nanopartikel (Labormaßstab).

Nanopartikel entfalten ihre Wirkung über ihre Grenzfläche zum Polymer [44] (Tanaka, Kozako, Fuse, & Ohki, 2005). Liegen die Nanopartikel agglomeriert in der Polymermatrix vor, so ist weniger Grenzfläche zwischen Polymer und Nanopartikel vorhanden und somit die Wirkung vermindert. Für optimale Materialeigenschaften ist eine gleichmäßige Dispergierung im gesamten Matrixvolumen nötig. Dies ist bei Nanopartikeln über eine gute Deagglomeration und eine gleichmäßige Verteilung erreichbar. Im Projekt sollte dies durch Scherung bei der Compoundherstellung und/oder während der Castfilmextrusion erreicht werden. Zur Variation des Schereintrags wurden die beiden vielversprechendsten Nanopartikel P1 und P2 auf einem Labordoppelschneckenextruder der Leistritz GmbH ($D = 20 \text{ mm}$, $L/D = 25$) mit zwei Schneckenkonfigurationen in PP eincompoundiert. Dazu wurde eine Standardkonfiguration und eine mit um zusätzliche Knetelementen in der Austragszone modifizierte Version dieser gewählt (Siehe Abbildung 19). Die beiden Füllstoffe wurde entsprechend den Pilotanlagenversuchen I (BAL 1) in 2 und 4 wt.% über eine Seitenbeschickung eindosiert (Massetemperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 rpm). Der Compoundeur Clariant wurde ebenfalls beauftragt einen Compound mit 2 wt.% und 4wt.% P1 mit bestmöglicher Dispergierung herzustellen. Das so erhaltene Granulat wurde anschließend auf einem Einschneckenextruder mit Chill Roll Abzugseinheit der Dr. Collin GmbH (Extruder: E30Mtyp, Chill Roll: CR 136/350) zu einem ca. $500\mu\text{m}$ dicken Castfilm verarbeitet und die Folien auf einem Karo IV Streckrahmen verstreckt (Extrusion: Massetemperatur: 270°C , 80 rpm , $7,5 \text{ kg/h}$; Verstrecken: 150°C , $400 \text{ } \%/s$, 7×7 , simultan).

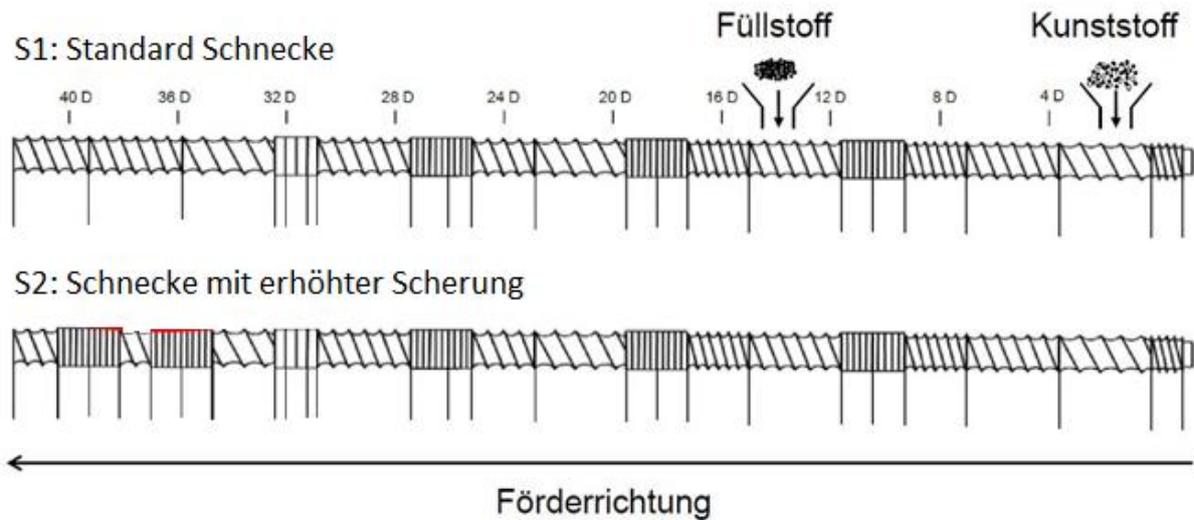


Abbildung 19: Schematische Darstellung der für die Variation der Deagglomeration und Dispergierung verwendeten Schnecken S1 (Standard Schnecke) und S2 (zusätzliche Knetelemente) eines Labordoppelschneckenextruders.

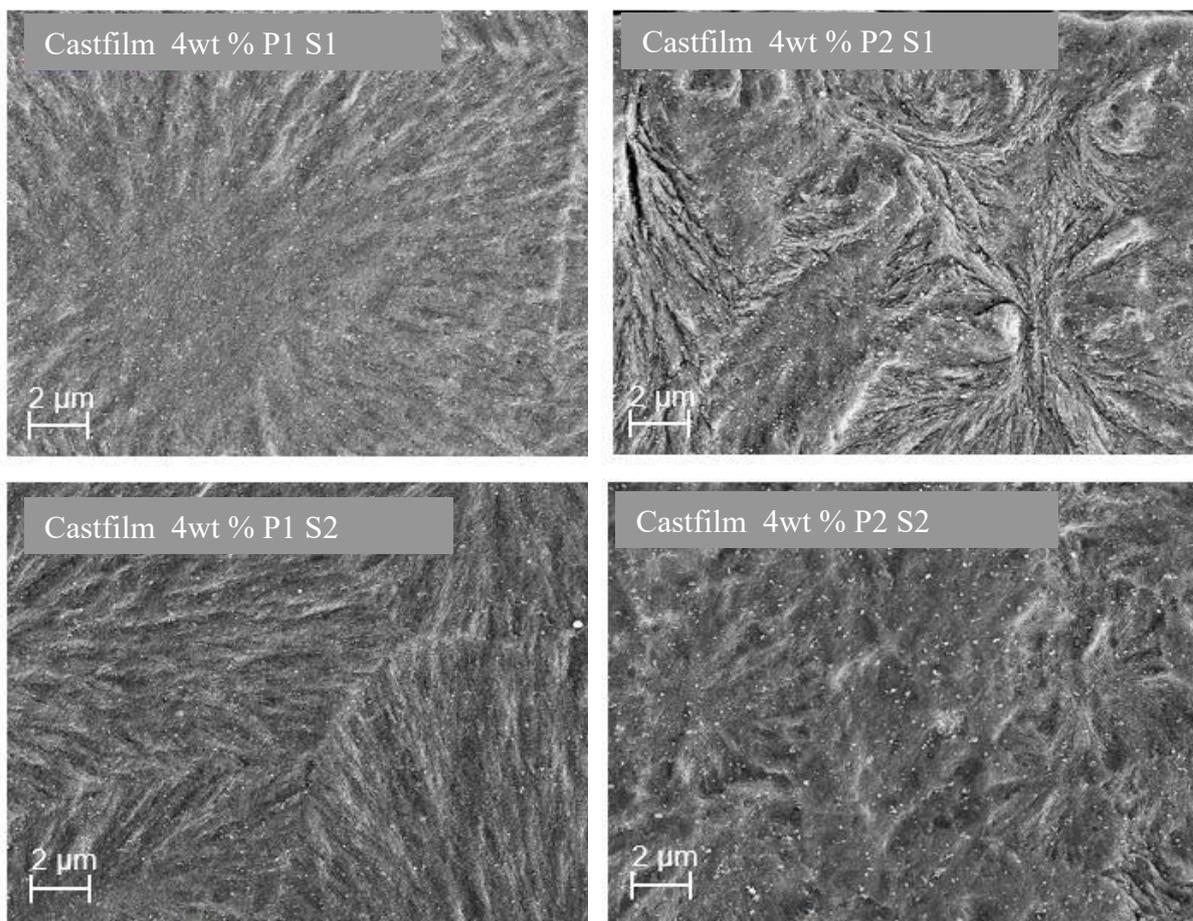


Abbildung 20: REM Querschnittsbilder durch Castfilm (Blick gegen Fließrichtung) zur Bewertung der Deagglomeration und Dispergierung mit Standard Schnecke (S1) und Schnecke mit erhöhter Scherung (S2) für P1 und P2 bei angestrebten 4 wt.% (Nanopartikel erscheinen als weiße Punkte).

Zur Bewertung des Dispergierungserfolges wurden REM Aufnahmen (Abbildung 20) des Querschnitts eines Castfilms an polierten und geätzten Proben mit angestrebten 4 wt.% angefertigt. Die SiO₂ Nanopartikel erscheinen dabei weiß. Die Dispergierung auf dem betrachteten Maßstab ist für beide Schnecken qualitativ als gleichmäßig zu bewerten. Ebenso sind keine Agglomerate im Mikrometerbereich zu erkennen. Ein quantitativer Vergleich mit REM Aufnahmen ist durch die geringen Kontrastunterschiede und hohen Anzahl der Partikel nicht möglich. Zudem ist aufgrund der geringen untersuchten Probenfläche von 80 µm² pro Aufnahme bei der für die Partikel benötigten Vergrößerung die Aussagekraft für den Castfilm fragwürdig. Durch Veraschung wurde des Weiteren der erreichte Füllgrad ermittelt. Dieser ist für S1 immer etwas höher als für S2 (P1 4,6 wt.% vs. 3,8 wt.%; P2 3,7 wt.% vs 3,5 wt.%), was eine quantitative Erfassung über optische Verfahren zusätzlich erschwert.

Um eine Aussage in einem beschränkten, aber mit 4-10 mm³ größeren Probenvolumen zu erhalten, wurde die Dispergierung und Deagglomeration anhand der Nukleierungswirkung des Nanopartikel-PP Interfaces mittels der DSC qualitativ abgeschätzt (Abbildung 21). Durch den nukleierenden Effekt der Nanopartikeloberfläche kann bei stärker ausgeprägter Nukleierungswirkung bei ähnlichem Füllgrad auf eine größere Kontaktfläche zwischen Polymer und Partikel und somit auf besser vereinzelte und verteilte Partikel geschlossen werden.

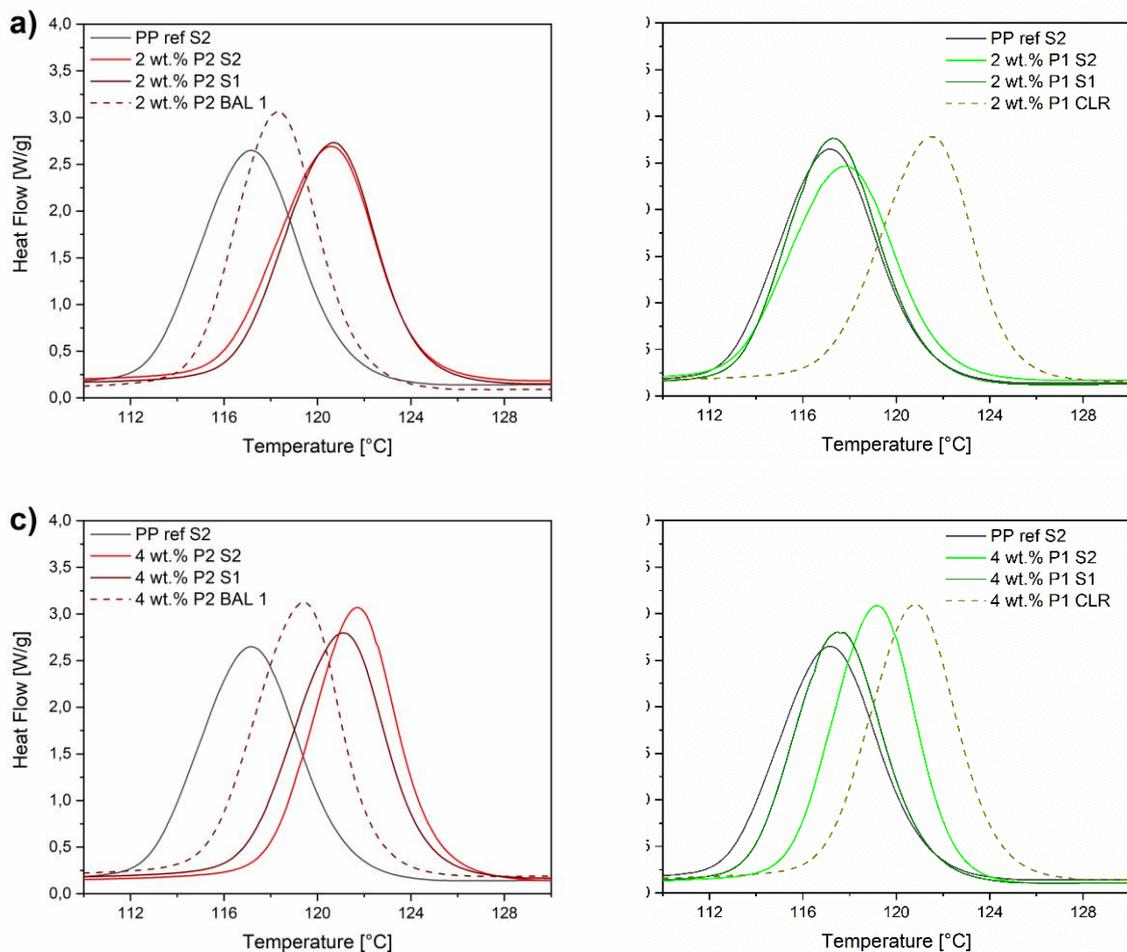


Abbildung 21: Kühlkurve aus DSC Untersuchungen an Folien aus den Dispergierungsversuchen mit Standard Schnecke (S1) und Schnecke mit erhöhter Scherung (S2) für P1 2wt.% in b) und 4 wt.% in d) und P2 2wt.% in a) und 4 wt.% in c). Zum Vergleich Folien mit P2 aus BAL 1 und P1 Compounds mit verbesserter Dispergierung von Clariant.

Das Partikelsystem P2 weist durch die dreifache spezifische Oberfläche im Vergleich zu P1 eine deutlich stärkere Nukleierungswirkung auf. Schnecke 2 zeigt bei 4 wt.% P2 eine Steigerung der Kristallisationstemperatur um 0,6 °C und bei 4 wt.% P1 um 1,7 °C. Für die 2 wt.% Compounds ist diese Steigerung mit 0,1 und 0,5 °C kaum mehr feststellbar. Damit konnte v.a. bei höherem Füllgrad ein positiver Effekt zusätzlicher Scherung auf die Nukleierungswirkung und damit auf die Dispergierung der Füllstoffe festgestellt werden.

Als Vergleich sind zudem die DSC Kurven der Folien mit P2 aus den Pilotanlagenversuchen I (BAL 1) aufgeführt. Der dafür verwendete PP-Nanopartikel Compound wurde durch den Compoundeur Clariant hergestellt. Hier ergibt sich für P2 eine deutlich schlechtere Nukleierungswirkung als in den Dispergierungsversuchen mit dem Doppelschneckenextruder. Folglich ist das Dispergierungspotential nicht voll ausgeschöpft.

Die P1 Compounds für die Clariant beauftragt wurde, Maßnahmen für eine bessere Dispergierung zu ergreifen, weisen für 2 bzw. 4 wt.% an P1 mit 4,3 bzw. 3,6 °C den höchsten Anstieg in der Kristallisationstemperatur auf. Jedoch waren die Compounds von Clariant auch am stärksten degradiert (M_w von 310 kg/mol im Vergleich zu 360-375 kg/mol bei für S1 und S2). Aus den Compounds zur Untersuchung der Dispergierung verstreckte Folien zeigten keine signifikant verbesserte Durchschlagfestigkeit. Diese lag für die meisten Folien inklusive der PP Referenz Folien zwischen 660 und 600 kV/mm. Die Folien mit 4 wt.% P2 wiesen mit 599 (S1) und 578 kV/mm (S2) jedoch die niedrigsten Werte auf. Obwohl bei den Streckrahmenmustern kein Einfluss auf die Durchschlagfestigkeit festgestellt werden konnte, ist aus den DSC Untersuchungen ersichtlich, dass durch gezielte Maßnahmen wie ein erhöhter Schereintrag die mit Hilfe der DSC abgeschätzte Dispergierung und Deagglomeration verbessert werden konnte. Daher wird in den Pilotanlagenversuchen II (BAL 2) angestrebt, dies im Compound (hergestellt durch Clariant) und während des Folienherstellungsprozesses durch eine Erhöhung der Schneckendrehzahl zu verbessern.

2.1.5.3 Einfluss der Degradation durch Compoundierung und Verarbeitung

Die durch den Compoundeur Clariant hergestellten Nanokomposite für die Pilotanlagenversuche II (BAL 2) sind deutlich degradiert und weisen ein im Schnitt um 30% reduziertes Gewichtsmittel der Molmasse auf. Aus Erfahrungen der Firma Brückner ist bekannt, dass Kondensatorfolien aus rezykliertem Folienverschnitt bereits eine geringere Performanz zeigen als solche aus juvenilem Material. Da die für bessere Dispergierung und Deagglomeration benötigte zusätzliche Scherung einen noch stärkeren Molmassenabbau zur Folge haben kann, ist es sinnvoll den Einfluss des Molmassenabbaus auf die Folieneigenschaften durch Degradation genauer zu untersuchen. Dazu wurde eine Degradationsstudie durchgeführt im Zuge derer das in den Pilotanlagenversuchen verwendete PP auf einem Labordoppelschneckenextruder wiederholt extrudiert und regranuliert wurde (Extrusionsparameter, $T_m = 235^\circ\text{C}$, 7 kg/h, 30 rpm). Anschließend wurde aus dem so gezielt degradierten Granulat mittels Einschneckenextruder ein Castfilm hergestellt ($T_m = 270^\circ\text{C}$, 80 rpm, 6,5 kg/h, $T_{CR} = 80^\circ\text{C}$) und dieser auf einem Karo IV Laborstreckrahmen zu Folien verstreckt (150°C, 400 %/s, 6x6, simultan).

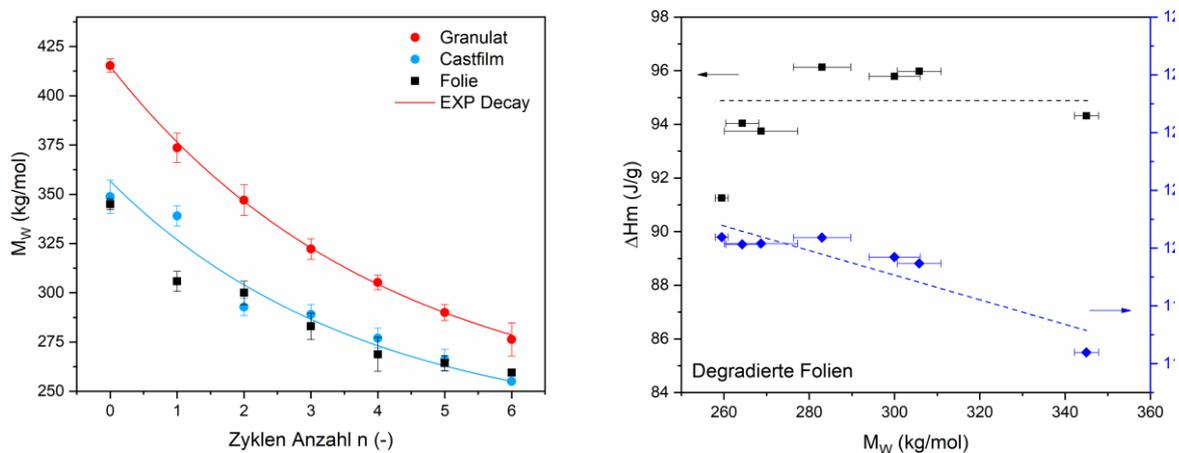


Abbildung 22: Abnahme der Molmasse über mehrere Extrusionszyklen und mit den unterschiedlichen Prozessschritten zur Folie (links) sowie Morphologie charakterisiert durch die Schmelzenthalpie der finalen Folie bei unterschiedlicher Molmasse (rechts)

In Abbildung 22 ist eine stetige Abnahme der Molmasse mit jedem Extrusionszyklus ersichtlich, der sich näherungsweise mit einer Exponentialfunktion beschreiben lässt. Durch zyklische Extrusion wurde das Gewichtsmittel M_w des Granulats nach 6 Zyklen um 33 % abgesenkt. Die Extrusion zum Castfilm hat eine weitere mittlere Reduktion um 11 ± 3 % pro Extrusionszyklus zur Folge, was höher ist als die 7 ± 2 % durch die Extrusionszyklen. Dies kann auf die mit 270 °C um 35 °C höhere Extrusionstemperatur bei der Castfilmherstellung zurückgeführt werden. Die Weiterverarbeitung zur Folie bewirkt keine signifikante Degradation mehr, da die thermische Belastung bei 150 °C gering ist. Somit konnten Folien aus reinem PP mit einer Molmasse zwischen 260 und 345 kg/mol hergestellt werden, was mit einer Ausnahme von 200 kg/mol für 4% P1 aus den Pilotanlagenversuchen II (BAL 2) den Bereich von 260 bis 300 kg/mol der Clariant Compounds sehr gut abdeckt.

Die Morphologie der Folien ändert sich kaum durch Degradation. Die Kristallinität sinkt erst bei deutlicher Degradation ab 6-facher Extrusion geringfügig um etwa 3 %. Mit fortschreitender Degradation erhöht sich zudem die Kristallisationstemperatur um bis zu 4 °C, jedoch ist der größte Unterschied mit 3 °C zwischen den Zyklen x_0 und x_1 zu beobachten. Da das Granulat für die Folien x_0 als einziges nicht im Doppelschneckenextruder (DSE) verarbeitet wurde, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass durch den DSE Verschmutzungen eingebracht wurden. Diese These wurde mit Hilfe von Veraschung überprüft. Jedoch konnte keine Zunahme des Glührückstandes beobachtet werden. Es handelt sich folglich um Verschmutzungen unterhalb eines Gehaltes von $0,2$ wt.% pro Zyklus, oder der sprunghafte Anstieg der Kristallisationstemperatur zwischen x_0 und x_1 hat andere Gründe. Der weitere Anstieg über die Extrusionszyklen hinweg kann zum einen dadurch erklärt werden, dass die Polymerketten in kürzere und damit mobilere Bestandteile zerbrochen werden. Diese können somit schneller kristallisieren [45]. Insgesamt sind die Änderungen in der mittels DSC analysierbaren Morphologie jedoch als gering und als nicht relevant für die veränderte Durchschlagfestigkeit zu betrachten.

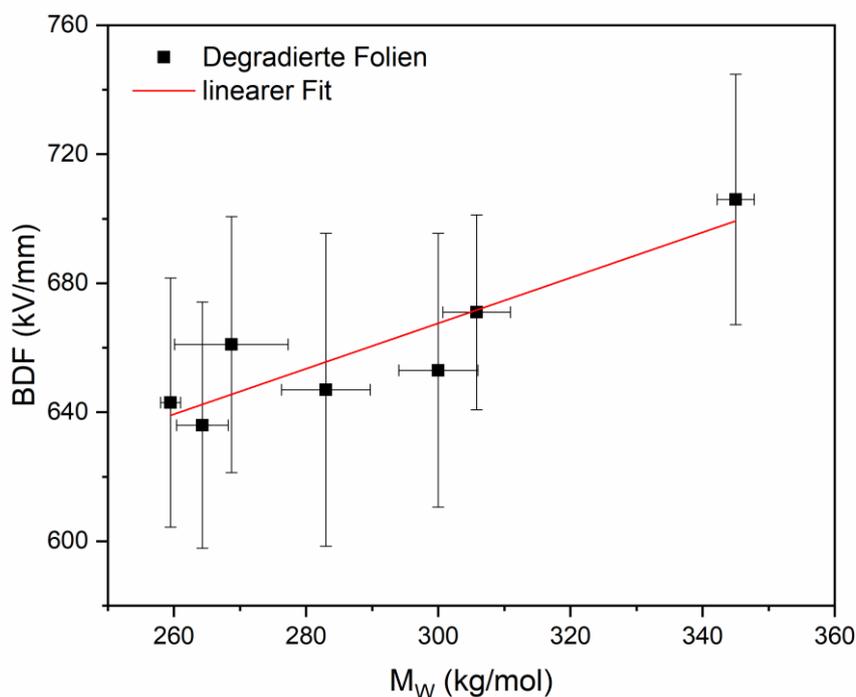


Abbildung 23: Durchschlagfestigkeit der degradierten Folien über dem Gewichtsmittel der Molmasse der Folien

Die Durchschlagfestigkeit der gezielt degradierten Folien nimmt in etwa linear um ca. 70 kV/mm pro 100 kg/mol des Gewichtsmittels der Molmasse ab (Abbildung 23). Dies ist plausibel, da durch das Brechen der Polymerketten Fehlstellen, wie z.B. Radikale, Doppelbindungen und Sauerstoffatome eingebracht werden. Diese stören die Entwicklung der Fibrillenstruktur während des Verstreckens und bringen polarisierbare Gruppen und Ladungsträger in die Polymerstruktur ein. Die Reduktion der Molmasse konnte somit als maßgeblicher Faktor für die Performance der Kondensatorfolien ausgemacht werden, was in der Literatur für verstreckte Folien so nicht beschrieben ist.

2.1.5.4 Bestandsaufnahme der für die Pilotanlagenversuche relevanten Ergebnisse

Aus den Laborversuchen ist somit bekannt, dass Silica-basierte Nanopartikel aufgrund ihrer geringen intrinsischen Verluste und der guten Handhabbarkeit das vielversprechendste Basispartikel darstellen. Ferner ist eine hydrophobe Funktionalisierung ohne polarisierbare Gruppen, am besten geeignet die Verluste niedrig zu halten. Für die Partikelsysteme P2 und P1 konnte zudem bei 5 wt.% eine Steigerung der BDF und des Weibullmoduls (letzterer als Maß für die Zuverlässigkeit) um ca. 23 bzw. 35% erreicht werden. Eine Variation der Konzentration zwischen 2 und 10 wt.% zeigte, dass sich für Folien mit P2 und P1 bei 5 wt.% bzw. 2 wt.% die geringsten Verluste erreichen lassen. Es zeigte sich zudem, dass bei der Compoundierung die Dispergierung und Deagglomeration durch einen erhöhten Schereintrag durch z.B. mehr Knetelemente oder auch höhere Drehzahl oder niedrigere Temperatur verbessert werden konnte. Jedoch muss beachtet werden, dass zu viel Scherung die Degradation erhöht und diese im relevanten Molmassenbereich die BDF um ca. 60 ± 10 kV/mm pro Molmassenabbau um 100 kg/mol mit sich bringt.

Somit konnten die Partikelsysteme P2 und P1 in den Konzentrationen 2 und 5 wt.% als vielversprechendste Kandidaten ermittelt werden. Für die Compoundierung der Composite und

die Produktion von Folien muss jedoch ein Optimum aus hoher Scherung und niedriger Degradation gefunden werden.

2.1.5.5 Untersuchung bei abgesenkter Nanopartikelkonzentrationen

In den ersten beiden Pilotanlagenversuchen stellte sich heraus, dass bei den ursprünglich angestrebten Konzentrationen keine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit erreicht werden konnte. Aus kürzlich veröffentlichter Literatur zu unverstreckten Polymernanocompositen ist bekannt, dass auch sehr viel kleinere Konzentrationen die Spannungsfestigkeit steigern sollen [46]. Der dabei verfolgte Erklärungsansatz ist, dass der einen Nanopartikel umgebende Bereich (Interphase) mit modifizierten Eigenschaften nicht mit dem des nächsten Partikels überlappen darf. Somit sollen freie Elektronen bei ihrem Weg durch das Dielektrikum, durch den Übergang von Interphase zu unveränderter Polymermatrix zusätzlich behindert werden. Eine Reduzierung der Konzentration vergrößert den Partikel-Partikel Abstand und somit auch die Wahrscheinlichkeit für das Überlappen der modifizierten Bereiche.

Da die ausgewählten Füllstoffe jedoch mit $0,05 \text{ g/cm}^3$ eine äußerst geringe Schüttdichte haben, ist das gravimetrische Dosieren sehr geringer Mengen nicht mit herkömmlichem Equipment realisierbar. Daher wurde ein Masterbatch Ansatz gewählt, um durch Verblendung von Granulat mit definierter Konzentration an P2 bzw. P1 mit juvenilem PP Granulat in verschiedenen Verhältnissen den gewünschten Füllgrad einstellen zu können. Zu beachten ist hierbei, dass das Compound, das für die Pilotanlagenversuche hergestellt wurde, eine reduzierte Molmasse aufweist. Somit ist die Molmasse des durch den Masterbatch Ansatz erzeugten Compounds vom Füllgrad abhängig. Der Dosierungserfolg muss über den Rückstand nach Veraschung kontrolliert werden.

Dabei bleibt die Gesamtkristallinität und damit die Morphologie trotz der unterschiedlichen Konzentration an nukleierenden Partikeln mit einer Schwankung unter 3% konstant. Die dielektrischen Eigenschaften der Folie werden also vornehmlich durch den Verstreckprozess bestimmt. Ein Vergleich der Nukleierungswirkung zeigt, dass bei gleicher Konzentration T_c für P2 um ca. $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ höher liegt als für P1. Für die gleiche Nukleierungswirkung wird in etwa die 2-3-fache Menge an P1 benötigt. Dies ist sinnvoll, da P2 die 3-fache spezifische Oberfläche von P1 aufweist.

Da aus 2.1.5.3 bekannt ist, dass die Durchschlagfestigkeit linear mit der Molmasse sinkt, müssen die Nanocompositfolien mit einer Folie mit der entsprechenden Molmasse verglichen werden. Als Vergleich bieten sich die gezielt degradierten Folien aus 2.1.5.3 an.

Für das Ausgangsmaterial und das Masterbatch weisen die Folien die ähnliche Durchschlagfestigkeit auf wie die gezielt degradierten Folien bei gleicher Molmasse. Dies zeigt erneut, dass bei der Konzentration, die das Masterbatch besitzt, keine Steigerung der Durchschlagfestigkeit erreicht werden kann. Zusammen mit der in T_c zu beobachtenden, beginnenden Agglomeration stützt dies die Annahme, dass eine Separierung der Nanopartikel und der Interphasen voneinander zielführend ist. Bei Folien mit kleinen Konzentrationen liegt die Durchschlagfestigkeit deutlich über der einer Folie mit vergleichbarer Molmasse (Abbildung 24). Die deutlichste Verbesserung beträgt hier 13 %. Hier konnte die Reduktion der Durchschlagfestigkeit mit der Molmasse durch Nanopartikel kompensiert werden und sogar die juvenile Referenz leicht übertroffen werden. Der Füllstoff P2 ist dabei effektiver als P1. Zusätzlich konnten für beide Füllstoffe die Verluste um bis zu 20 % zur juvenilen PP Referenz gesenkt werden. Auch hier existiert ein Optimum. Dies kann mit den Eigenschaften der Interphase erklärt werden. Diese besteht aus Polymermolekülen, die teilweise oder ganz an die Partikel gebunden sind und somit eine geringere Mobilität aufweisen. Somit ist deren Polarisierbarkeit und damit auch die Verluste der Polymermoleküle in der Interphase verringert. Wird der Anteil an Interphase in der Folie erhöht, so sinken auch die Verluste dieser. Basierend auf diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass bei Erreichen der optimalen Konzentration an Nanofüllstoff eine optimale Ausnutzung der Interphase erreicht werden kann. Leider war es wegen der langen

Vorlaufzeit nicht mehr möglich die ermittelten optimalen Konzentrationen auf der Pilotanlage zu validieren.

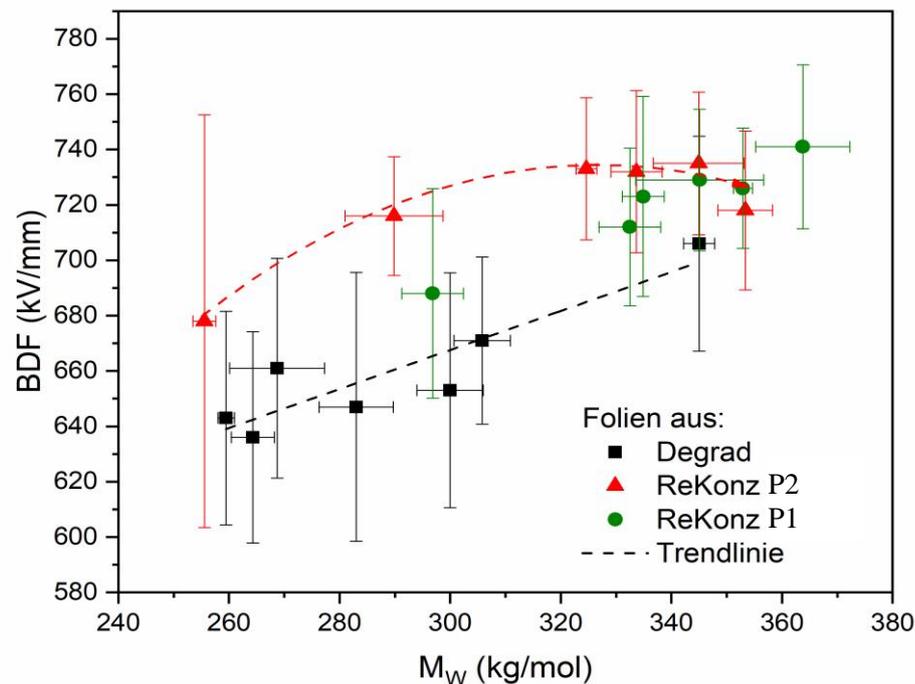


Abbildung 24: Durchschlagfestigkeit der Folien mit geringer Nanopartikelkonzentration sowie der gezielt degradierten Folien über dem Gewichtsmittel der Molmasse

2.1.5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend konnten somit die Molmasse und eine niedrige Nanopartikelkonzentration als wichtige Einflussgrößen auf die BDF identifiziert werden. Die Durchschlagfestigkeit der Folie nimmt im für die Folienherstellung relevanten Bereich von 200 -400 kg/mol mit etwa 60 ± 10 kV/mm pro 100 kg/mol ab.

Durch die Herstellung von Folien mit geringer Konzentration an Nanopartikeln konnte gezeigt werden, dass die für unverstreckte PP Nanocomposite bekannte Theorie der Reduktion der Durchschlagfestigkeit durch überlappende Interphasen um die Partikel auch auf verstreckte Folien erweiterbar ist.

Für die Dosierung kleinster Mengen an Nanopartikeln hat sich das Verwenden eines Masterbatches mit bereits vordispersierten Nanopartikeln als eine vielversprechende Alternative zur Direktcompoundierung herausgestellt. Durch das Verblenden mit einem hohen Anteil von juvenilem Material kann somit auch die Molmasse im Bereich 360 kg/mol gehalten werden.

Eine gute Dispergierung der Partikel ist somit entscheidend. Da die in der Interphase gebundenen Polymerketten eine verringerte Mobilität und damit Polarisierbarkeit aufweisen, ist für den Verlustfaktor eine Maximierung des Anteils an Interphase nur dann von Vorteil, wenn sich die Interphasen um einzelne Partikel/Aggregate nicht überschneiden. Bei der optimalen Nanopartikelkonzentration konnte dadurch, sowohl die Durchschlagfestigkeit um 13 % gesteigert als auch der Verlustfaktor um 20% gesenkt werden. Als nächster Schritt ist es daher in einem Folgeprojekt sinnvoll diese Ergebnisse mit Pilotanlagenfolien mit optimierter Nanopartikelkonzentration in größerem Maßstab herzustellen und daraus Kondensatoren zu fertigen, um das davon in einem Bauteil nutzbare Potential abzuschätzen.

2.1.6 Polymerblends

2.1.6.1 Werkstoffauswahl

Als Matrix Basismaterial wurde das gleiche PP für Kondensatoranwendungen wie für die Nanokomposite verwendet. Die Werkstoffwahl der Blendphase fiel, auf Basis einer potentiellen Reduzierung der dielektrischen Verluste, auf ein Ethylen-Norbornen Copolymer (ENC) auch Cycloolefin-Copolymer (COC) genannt. Die Type des amorphen COC wurde entsprechend einer kongruierenden Prozessfähigkeit, mit Augenmerk auf die Verarbeitbarkeit in der Extrusion durch eine ähnliche Viskosität und die Verstreckbarkeit durch eine Glasübergangstemperatur T_G ähnlich dem Schmelztemperaturbereich T_M des Matrixpolymers PP, ausgewählt.

Die temperaturabhängigen rheologischen Eigenschaften der Polymere wurden im Rotationsrheometer (DHR 3/TA Instruments) unter Stickstoff bestimmt. Als Beispiel sind die Masterkurven des Absolutbetrags der komplexen Viskosität der Werkstoffe, in Abbildung 25 über den Frequenzbereich $10^2 - 10^5$ rad/s dargestellt. Bei der gewählten Temperatur sind die beiden Polymere im Schergeschwindigkeitsbereich, der für Extrusion gilt, näherungsweise isoviskos, was für eine gute Zerteilung der Minoritätskomponente wichtig ist.

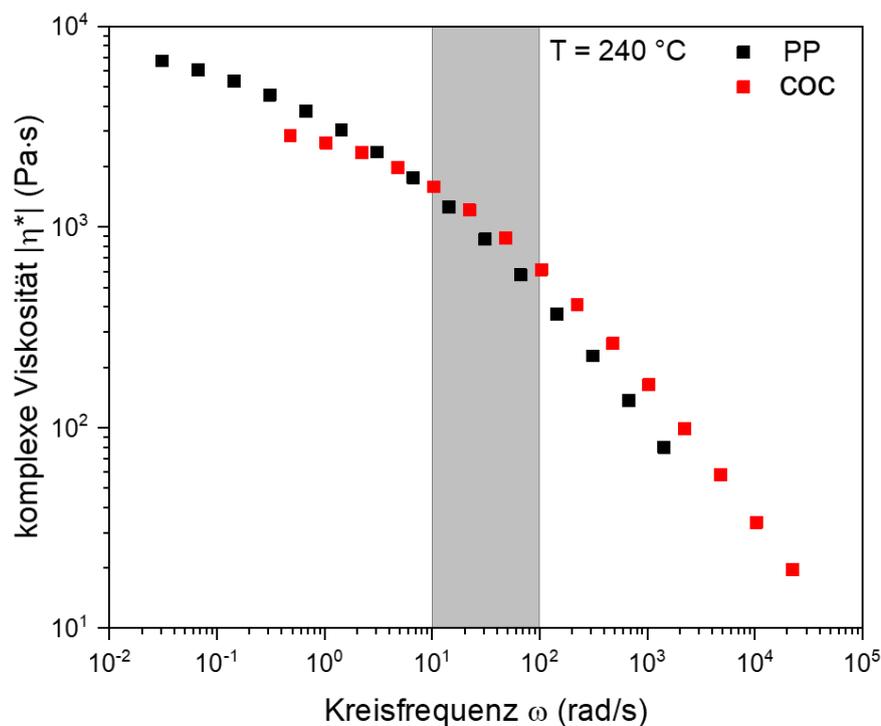


Abbildung 25: Absolutbetrag der komplexen Viskosität im Frequenzsweep für PP und COC (Masterkurven)

Das dielektrische Eigenschaftsprofil der verwendeten Werkstoffe, entsprechend der Datenblätter, ist in Abbildung 26 dargestellt. Neben geringeren Verlusten aufgrund eines deutlich niedrigeren $\tan \delta$ bietet die geringfügig höhere Permittivität des COC potentiell eine gesteigerte Gesamtpermittivität der Blendsysteme.

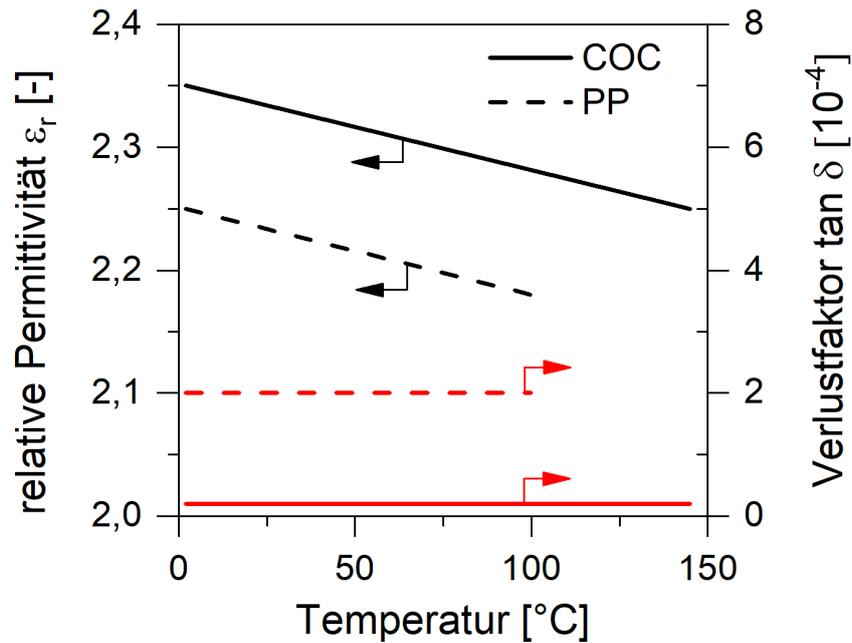


Abbildung 26: Permittivität und Verlustfaktor bei 10 kHz von COC und PP (nach Datenblättern der Polymerhersteller)

Die Misch- und Dispergierbarkeit der Polymere wurde an diskontinuierlich, am LSP hergestellten Blends mikroskopisch und rheologisch untersucht mit dem Ziel die Grenzflächenspannung des Systems PP-COC zu bestimmen. Die Partikelgrößenverteilungen sowie der durchschnittliche Radius der kugelförmigen COC Phase im PP-COC Blend (Abbildung 27) steigt mit zunehmendem COC Vol.-%. Die Kenntnis der Morphologie ist wesentlich, um aus rheologischen Messungen die Grenzflächenspannung nach dem Palierne-Modell [47] bestimmen zu können.

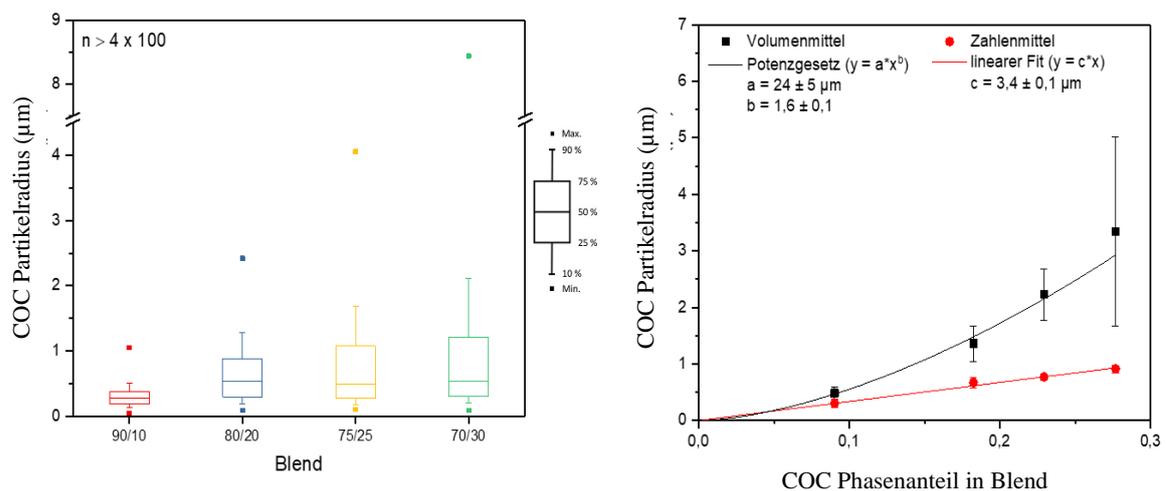


Abbildung 27: Kennwerte der Partikelgrößenverteilungen –links sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Volumen- und Zahlenmittel der Verteilungen

Die Schultern im Verlauf der Speichermoduli der Blends bei niedrigen Kreisfrequenzen in Abbildung 28) beruhen auf Grenzflächeninteraktionen der beiden Phasen und sind Indiz für eine elastische Deformation der Phasengrenze zwischen den beiden Polymeren. Aufgrund der hohen Relaxationszeit der Polymere, ist für höhere Frequenzen kein Versatz der Kurven erkennbar.

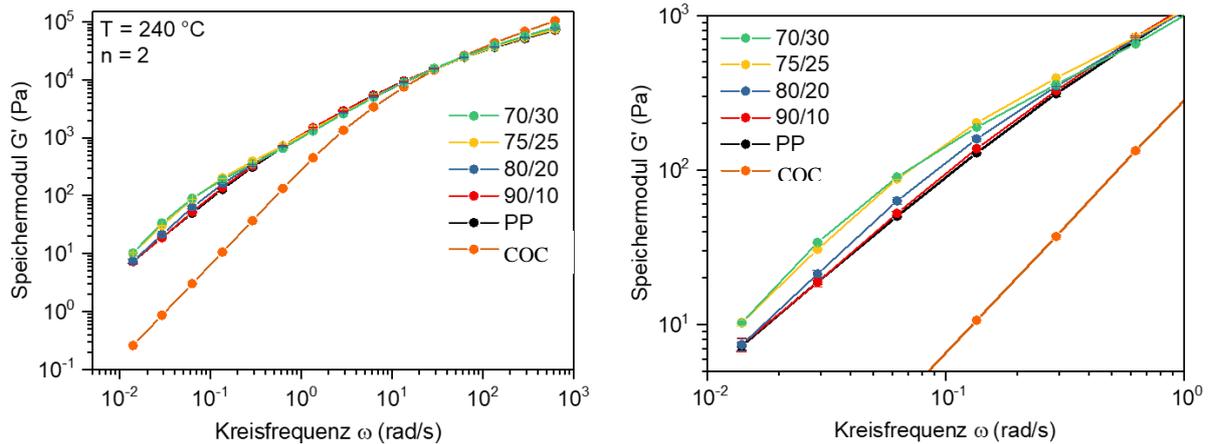


Abbildung 28: Speichermoduli der Reinmaterialien und der Blends bei 240°C im Überblick (links) und vergrößert (rechts)

In Abbildung 29 sind mit verschiedenen Auswerteverfahren ermittelte Grenzflächenspannungen mit theoretischen Berechnungen nach Owens&Wendt sowie den einzigen experimentellen Daten von Ebrahimi et al. [48] verglichen. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit liegen alle Werte zwischen 5 und 6 mN/m und weisen auf ein inkompatibles Blend hin. Die Daten sind etwas höher als die für das gut untersuchte ebenfalls inkompatible Blend aus PMMA und PS.

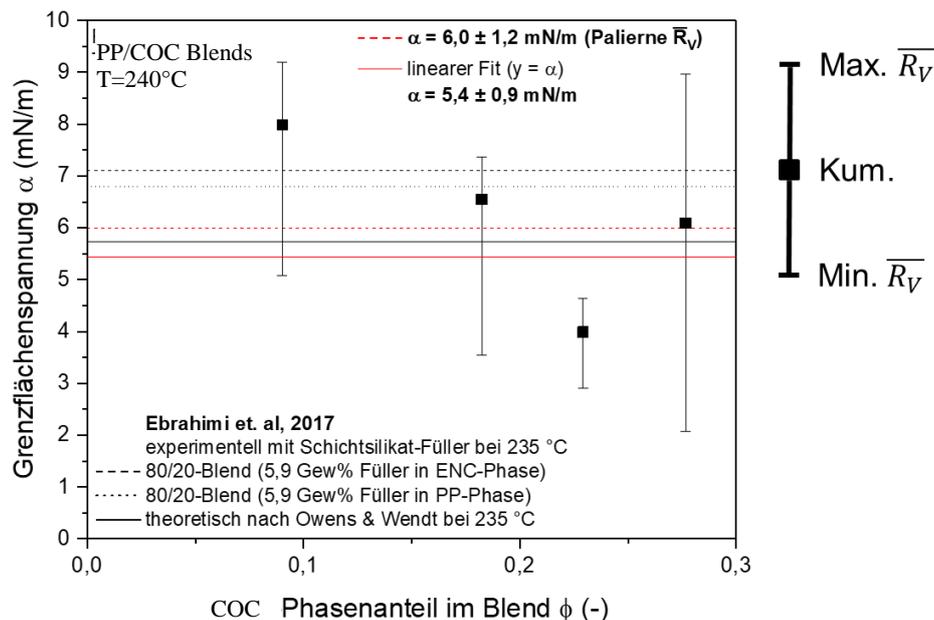


Abbildung 29: Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Grenzflächenspannung für das System PP-COC)

2.1.6.2 Blendherstellung im Labormaßstab g

Die Compounding der Blends wurde im gleichläufigen Doppelschneckenextruder (ZSE 27 HP, Leistritz Extrusionstechnik GmbH) durchgeführt. Die Abkühlung erfolgte im Wasserbad, die Granulierung mit Hilfe eines Stranggranulators. Die Schneckendrehzahl betrug 100 U/min bei einem Durchsatz von 6 kg/h. Das Temperaturprofil ist im Folgenden dargestellt (Tabelle 9):

Tabelle 9: Temperaturprofil Zweischneckenextruder

Zylindertemperaturen [°C]									T _{Düse} [°C]	T _{Masse} [°C]
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
210	210	220	220	230	230	230	240	240	240	252

Zur Untersuchung des Einflusses der Compoundierbedingungen auf den Materialabbau, die Blendmorphologie und die Castfilmqualität wurden Compounds mit erhöhter Schnecken-drehzahl von 150 U/min sowie mit einer zweiten Schnecken-geometrie mit zwei zusätzlichen Scherelementen hergestellt (Abbildung 30). Die Fördererlemente GFA2-30/40-90 sind in der zweiten Konfiguration durch KB5-2-30-90°/60° und GFA2-40-30 ersetzt.

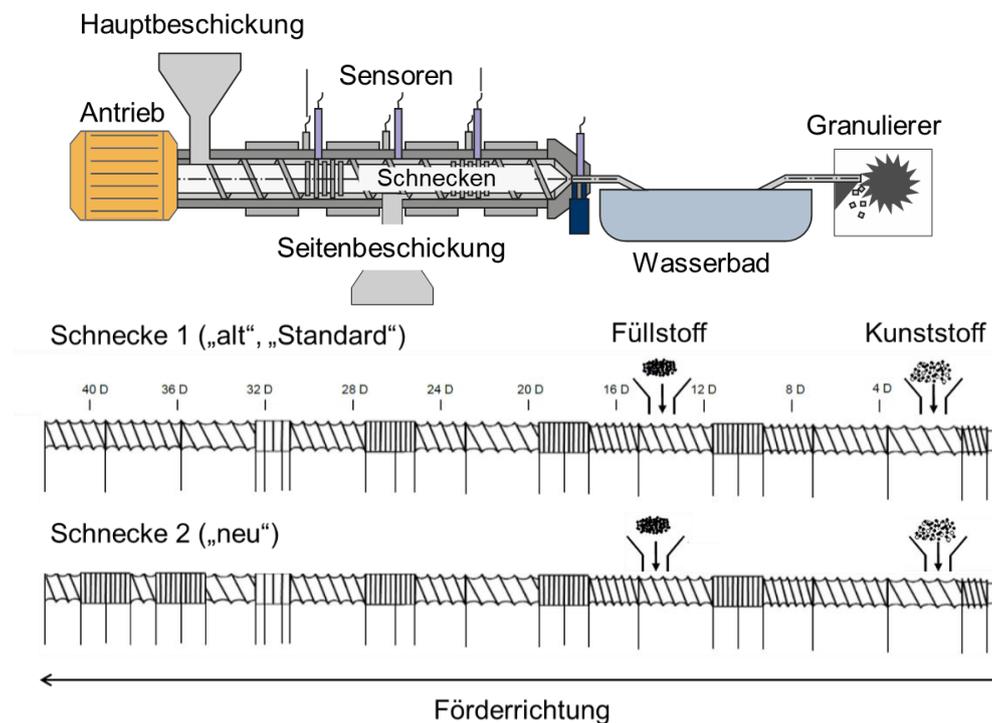


Abbildung 30: Schemaskizze Aufbau Compoundierung mit den verwendeten Schneckenkonfigurationen

2.1.6.3 Castfolienherstellung

Die Folienextrusion im Labormaßstab wurde am LKT an einem Einschneckenextruder E30M x 25 L/D der COLLIN Lab & Pilot Solutions GmbH, Maitenbeth, mit nachgeschalteter Chill-Roll-Einheit durchgeführt. Als Düse wurde eine Breitschlitzdüse mit Kleiderbügel-Verteiler und einer Breite von 250 mm verwendet. Für die Untersuchungen zur Prozessoptimierung der Extrusion nano-gefüllter, geblendeter und reiner Polymer Fachfolien wurde sich an Literaturwerten der Prozessparameter (Drehzahl, Abzug, Temperatur) für das Matrixpolymer PP orientiert. Die Wahl der zu untersuchenden Parameter in der Prozessanalyse fiel auf:

- die Einstellung des Temperaturprofils an Extruder und Werkzeug,
- die Extruderdrehzahl und die damit verbundene Abzugsgeschwindigkeit,
- die Chill-Roll Temperatur.
- Das Temperaturprofil nach Prozessoptimierung ist im Folgenden dargestellt (Tabelle 10) und wurde für die Herstellung aller Castfilme am LKT verwendet:

Tabelle 10: Temperaturprofil Einschneckenextruder

Zylindertemperaturen [°C]				T _{Düse} [°C]	T _{Chill-Roll} [°C]
1	2	3	4		
220	230	250	260	270	95

2.1.6.4 Allgemeine Charakterisierung der Polymerblends

Die optische Charakterisierung der Reinmaterialien und Polymerblends erfolgte an Dünnschnitten mittels Durchlichtmikroskop (Axio Imager.M2m, Carl Zeiss AG) in polarisiertem Licht bei einer Vergrößerung von 10x. Im ungefüllten PP finden sich ringförmige Sphärolithe (Abbildung 31, rechts) deren Verteilung und Größe unregelmäßig ausgeprägt sind. Bei COC (Abbildung 31 links) sind aufgrund seiner amorphen Struktur keine Kristallstrukturen erkennbar. Bei Blends aus amorphem COC und teilkristallinen PP nimmt die Anzahl der sichtbaren Sphärolithe mit steigendem Anteil an COC im PP ab. Beim Blend mit z % COC sind nahezu keine kristallinen Strukturen mehr erkennbar.

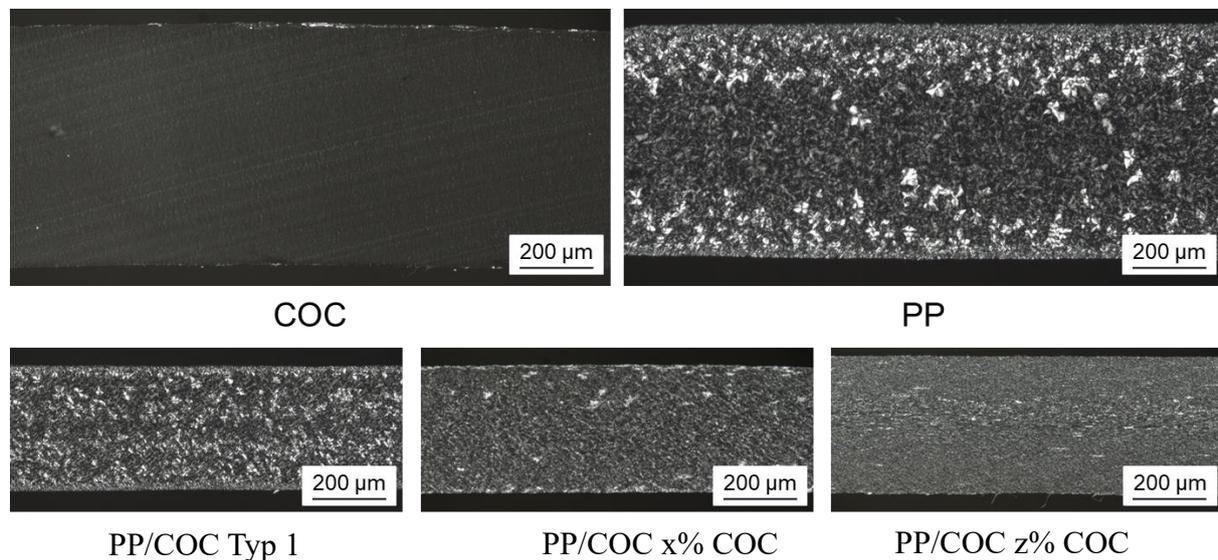


Abbildung 31: Folienmorphologie im Dünnschnitt der Basismaterialien COC, PP und exemplarisch für drei PP-COC Blends unterschiedlicher Konzentration ($z > x$)

Die optisch erkennbaren Veränderungen der Kristallmorphologie wurden anhand der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Materialien (Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur) quantifiziert. Hierfür wurden eine Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) auf einem Gerät vom Typ Q 1000 TMDSC (TA-Instruments) nach DIN EN ISO 11357, Teile 1 – 7 durchgeführt. Die Lage des Schmelzpeaks vom PP ändert sich durch Zugabe des COC nicht. Der Glasübergang des COC ist aufgrund seiner geringen Ausprägung nicht erkennbar und verschwindet im Hauptpeak des PP. Es ändert sich jedoch die Schmelzenthalpie des Blends im Gegensatz zum Reinmaterial, die als Integral des Schmelzpeaks an eine Basislinie im Temperaturbereich von 100 °C bis 180 °C ermittelt wird. Exemplarisch sind Einzelkurven der Blends Typ1 bzw. z% COC in Abbildung 32), links dargestellt. Mit der Bezeichnung COC Typ1 bzw. COC Typ 2 werden ab jetzt die Blends bezeichnet aus denen auch Folien im großtechnischen Maßstab gefertigt wurden. Die Schmelzenthalpien, die ein Maß des Kristallinitätsgrads sind (Abbildung 32, rechts), sinken mit abnehmendem PP-Gehalt linear, was sich mit den mikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 31 deckt und einen Hinweis auf die hinreichende Einarbeitung des COC gibt. Die Werte der

Folien liegen in jedem Fall geringfügig über denen des Granulats. Zwischen Anlieferungszustand des PP-Granulats und der compoundingierten Variante ist keine signifikante bzw. systematische Änderung erkennbar.

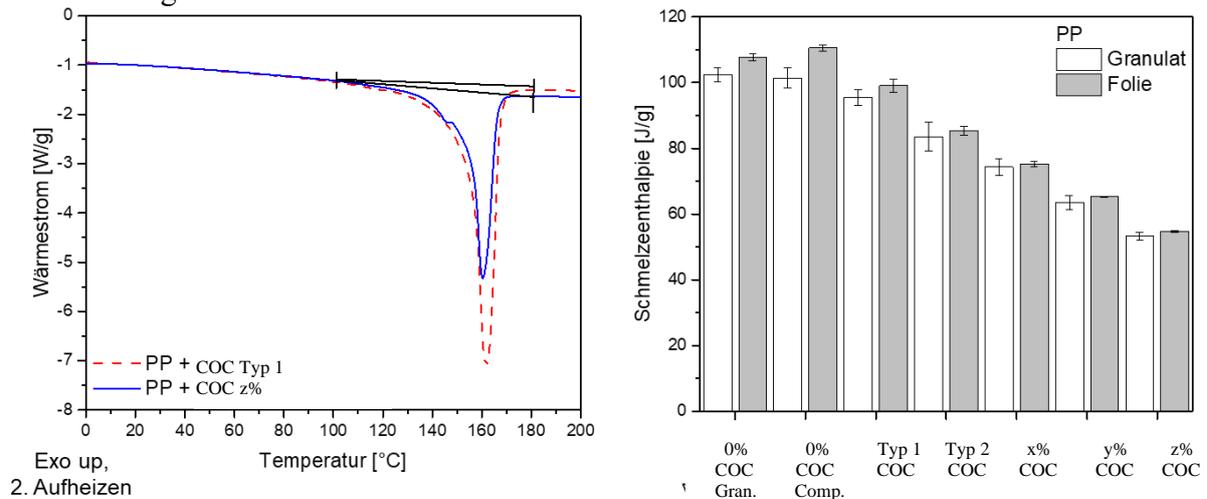


Abbildung 32: Verlauf der Schmelzenthalpie exemplarisch für PP-Blends mit Typ 1 und z% COC links, Schmelzenthalpie Reines PP und Blends mit steigendem COC Gehalt ($x < y < z$) nach unterschiedlichen Verarbeitungsschritten

Als Eingangsgröße für die Messung der Durchbruchspannung bei den Projektpartnern LSP, Fa. Brückner und Fa. ELECTRONICON sowie zur Evaluierung einer richtigen Dosierung wurde die Dichte der Folien mittels Helium Gaspiknometrier vom Typ AccuPyc 1330 (Micromeritics GmbH) nach DIN EN ISO 1183-3 bestimmt (Abbildung 33). Die Dichte des PP liegt unterhalb der Dichte des COC, bei den Blends sinkt die Dichte mit zunehmendem Anteil an PP in guter Übereinstimmung mit der Berechnung nach einer linearen Mischungsregel.

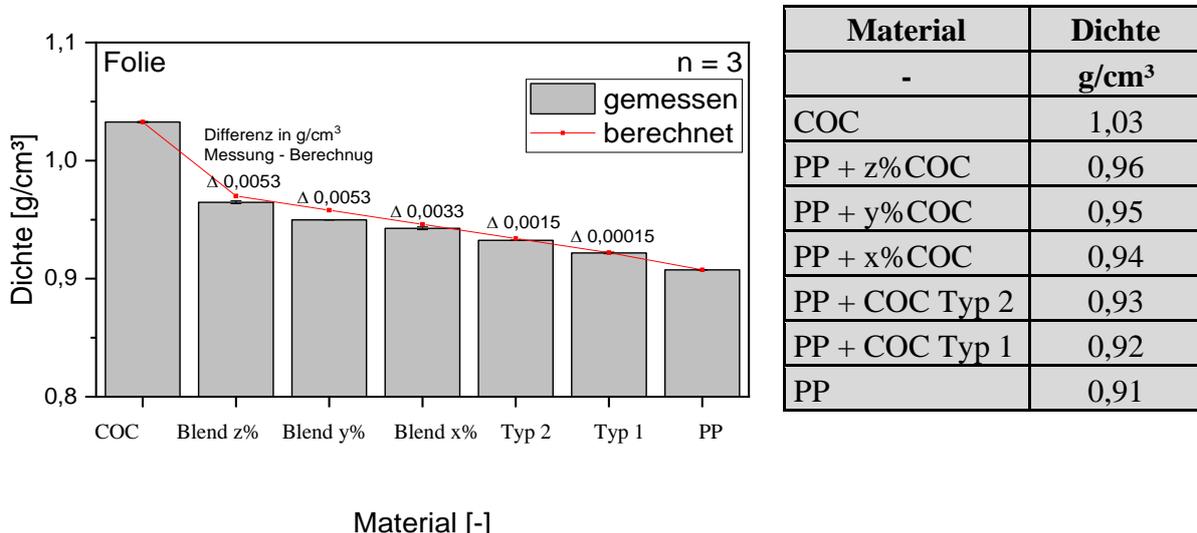


Abbildung 33: Dichtewerte von Reinmaterial und PP-COC Blends gemessen mit Helium Gaspiknometrier und berechnet

Ein möglicher Materialabbau während der thermischen Beanspruchung durch die Fertigungsprozesse Compounding und Folienextrusion wurde anhand der Viskositätszahl bewertet. Diese wurde mittels Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN EN ISO 1628, Teil 3 bei 135 °C bestimmt. Die Materialien wurden dazu in Decalin und Irganox bei 150 °C gelöst. In Abbildung

34 kann für PP eine sichtbare Abnahme der Viskosität mit dem Durchlaufen der beiden Prozessschritte Compoundierung und Folienextrusion identifiziert werden. Im Fall des COC ist kein Abbau erkenntlich.

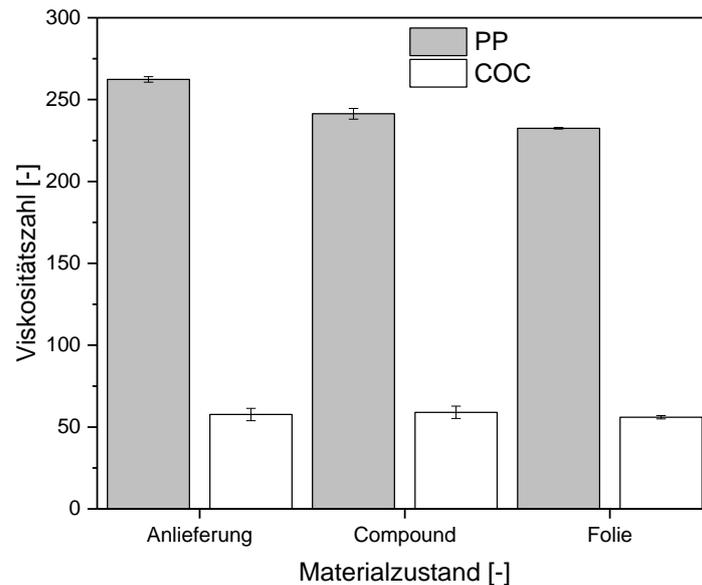


Abbildung 34: Viskositätszahl von PP und COC im Anlieferungszustand sowie nach den Prozessschritten Compoundierung und Folienextrusion

Die Materialschädigung wird durch die Compoundierbedingungen beeinflusst. Eine höhere Scherung bedingt durch eine höhere Drehzahl führt zu einem weiteren Abfallen der Viskositätszahl verglichen mit einer geringeren Scherung. Ein höherer Schereintrag basierend auf einer veränderten Schneckenkonfiguration mit zusätzlichen Scherelementen führt zu einer sehr geringen Reduktion der Viskositätszahl (Abbildung 35). Die Beobachtungen aus der Viskositätszahl wurden durch parallel durchgeführte GPC-Messungen bestätigt.

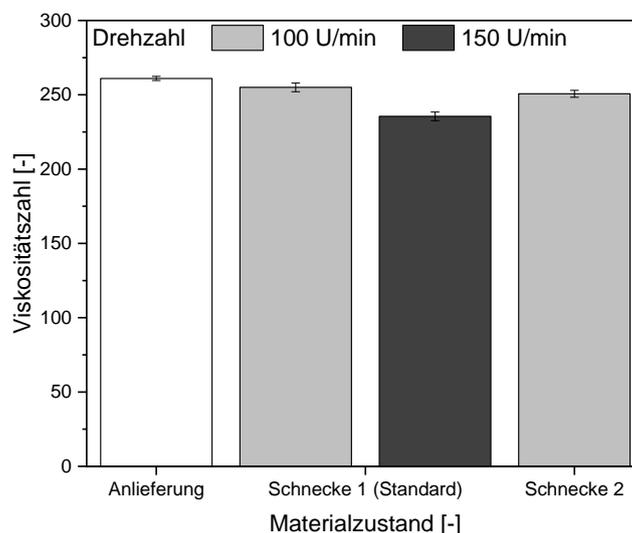


Abbildung 35: Materialabbau in Abhängigkeit der Schnecken-geometrie und -geschwindigkeit

Aus Sicht der schonenden Materialverarbeitung ist es sinnvoll die Blends ohne eine vorangehende Compoundierung, trockengemischt der Folienextrusion zuzuführen. Der Materialabbau korreliert mit der gemessenen Durchschlagfestigkeit der Polymerfolien und ist in Kapitel 2.1.6.6 diskutiert

2.1.6.5 Charakterisierung der Castfilmqualität

Die Oberflächenrauheit wurde im Mittelbereich der Castfilme mittels Gleitkufentaster (Hommel Tester T1000, Tastertyp: TKU300) in Abhängigkeit der Chill-Roll Temperatur und des COC-Gehalts bestimmt. Die Messung wurde an jeweils drei Stellen in Extrusionsrichtung und entgegen dazu durchgeführt, jeweils auf der Chill-Roll-Seite und der nicht in Kontakt mit der Chill-Roll stehenden Oberseite. Die Messstrecke betrug jeweils 15 mm, der Messbereich 320 μm . Die Erhöhung der Chill-Roll-Temperatur am reinen PP zeigt im Rahmen der Standardabweichung keinen systematischen Einfluss auf die Oberflächenrauheit (Abbildung 36). Die Werte in Fließrichtung und entgegen der Fließrichtung liegen auf demselben Niveau. Die Rautiefen der Folienunterseite betragen in etwa nur ein Viertel der Werte der Folienoberseite. Dies ist durch den Kontakt mit der Chill-Roll, die eine Glättfunktion übernimmt, bedingt.

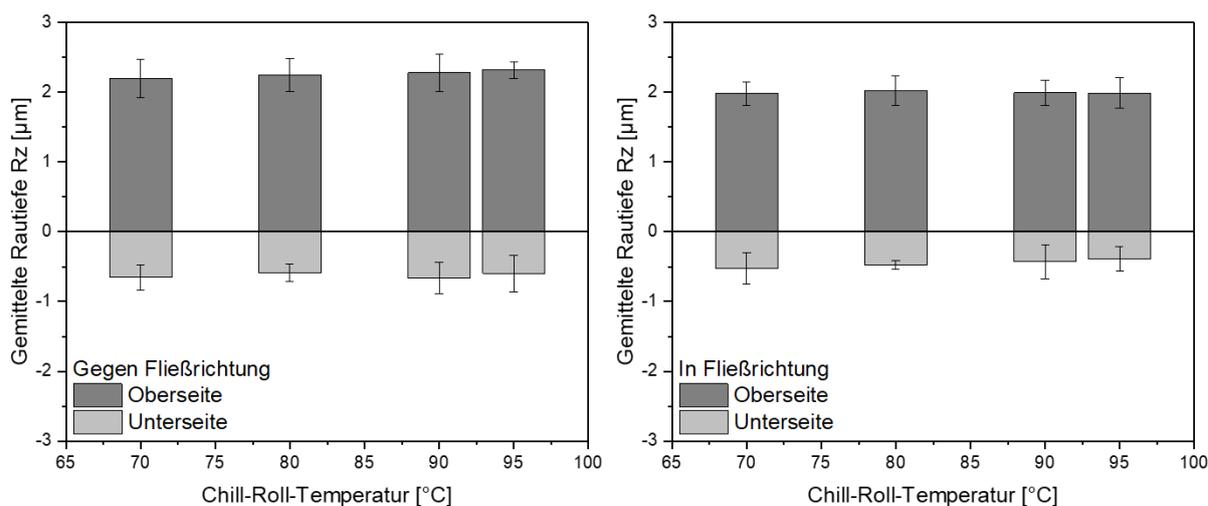


Abbildung 36: Oberflächenrauheit bei Variation der Chill-Roll-Temperatur an Castfilme aus reinem PP in und gegen die Fließrichtung

Durch Zugabe von COC erhöht sich durch oberflächennahe COC-Partikel die Rauheit der Folien verglichen mit dem reinen PP. Besonders bei hohen Gehalten an COC steigt die Rauheit überproportional an. Auch besteht bei den hohen Anteilen eine starke prozessbedingte Richtungsabhängigkeit der Rauheit, wobei die Oberflächen in Extrusionsrichtung glatter sind. Typischerweise sind auch beim System PP/COC die Folienunterseiten (Chill-Roll-Seite) deutlich glatter als die Oberseiten. Die erhöhte Drehzahl bei der Blendherstellung scheint leicht geringere Rauheiten zu bedingen, was möglicherweise auf eine Änderung der Kristallitstruktur im PP durch scherinduzierte Keime hindeutet. Auch bei den Blends hat eine erhöhte Chill-Roll-Temperatur keinen systematischen Einfluss auf die Rauheit.

2.1.6.6 Dielektrische Eigenschaften der Folien aus PP/COC

In Abbildung 37 ist der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ für das PP Referenzmaterialien und Blends aus PP/COC mit verschiedenen Anteilen an COC gezeigt. Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Zugabe von COC zu PP den Verlustfaktor um bis zu 60% absenken kann. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Typ 1 und Typ 2 entsprechenden Konzentrationen ausgewählt. Die Permittivität der Blends ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit dem PP.

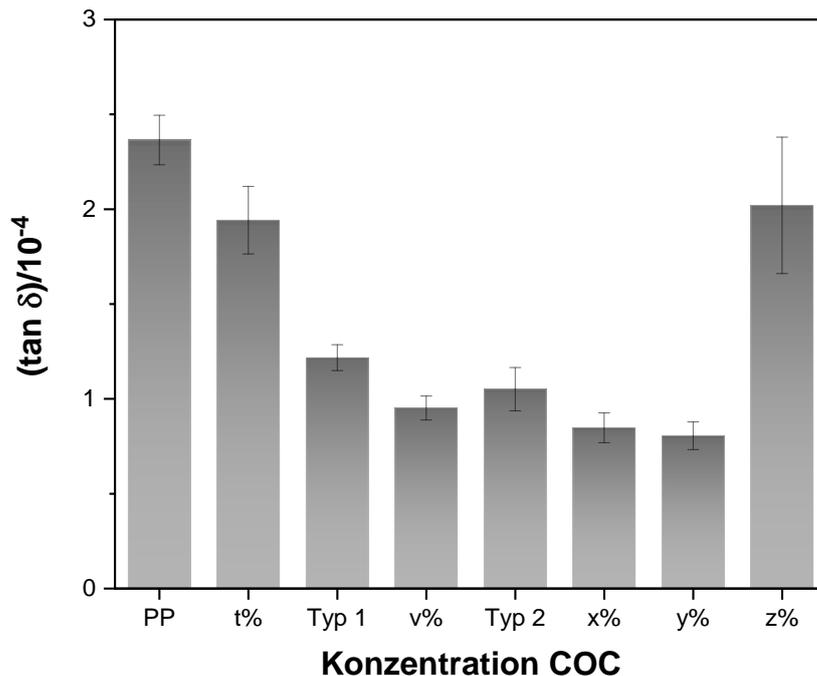


Abbildung 37: Verlauf des dielektrischen Verlustfaktors für PP/COC Blends für verschiedene Konzentrationen (t% < Typ 1 < v% < Typ 2 < x% < y% < z%)

2.1.6.7 Charakterisierung der Blendmorphologie

Um die Anbindung der COC-Phase und deren Morphologie im Castfilm zu untersuchen, wurden Gefrierbrüche erzeugt und im Rasterelektronenmikroskop (REM; Ultra Plus, Zeiss, Oberkochen, Deutschland) (Abbildung 38) untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die COC-Phase eine faserartige Struktur aufweist. Es kommt zu einem unkontrollierten Bruch und Auszug kreisförmigen bzw. ovalen COC-Fasern.

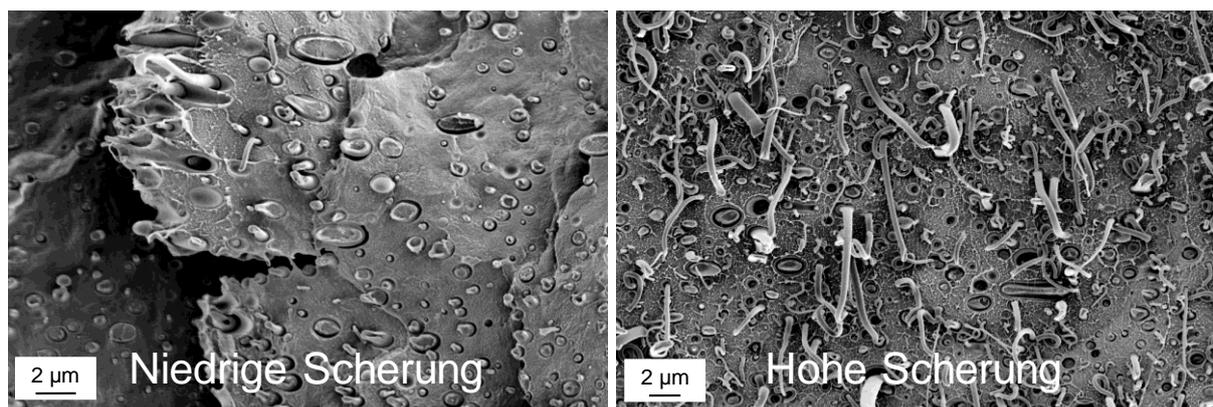


Abbildung 38: Gefrierbruch in flüssigem Stickstoff (REM) Unkontrollierter Bruch und Herausziehen der COC-Phase bei PP/COC -Blend (Typ 2)

Weder an den Dünnschnitten noch an Anschliffen lässt sich die Morphologie des Blends, speziell im Hinblick auf die Verteilung des COC darstellen. Die Blendmorphologien wurden erfolgreich an Anschliffen, 1 μm poliert und anschließend dreimal im O₂-Plasma für jeweils 5 min geätzt, mittels einem konfokalen 3D Laserscanning-Mikroskop (LSM; VK-X1000, Keyence Corporation, Osaka, Japan) und REM untersucht und verglichen. Die Sphärolithe sind in REM und LSM weniger gut erkennbar als an den Dünnschnitten. Die Verteilung der COC-Partikel ist generell sehr homogen ausgeprägt. Im Querschnitt der Castfilme zeigen sich in

Extrusionsrichtung (MD-Richtung) starke Unterschiede der Blendphasen-Geometrien im Rand und Kernbereich (Abbildung 39). Aufgrund von Wandhaftung und dem daraus resultierenden, typischen Verlauf des Schergeschwindigkeitsprofils in der Düse, ist eine starke Dehnung der COC Phase im Randbereich zu erkennen.

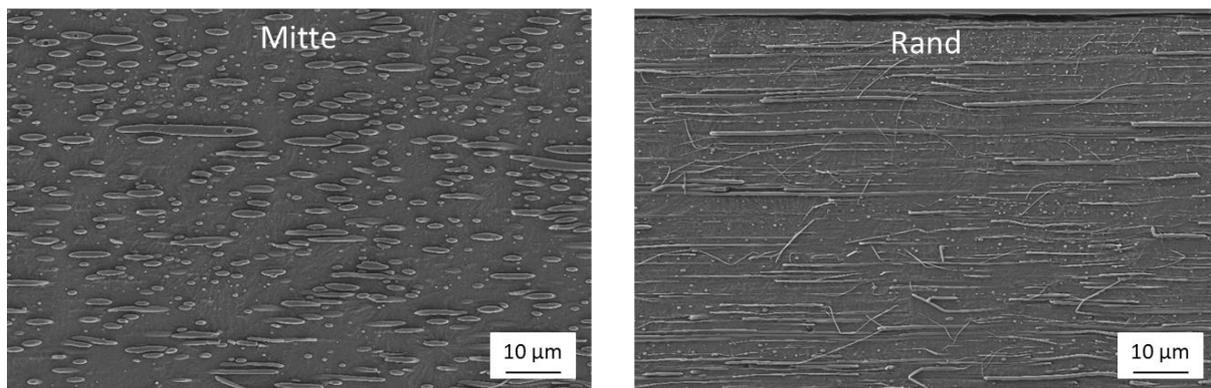


Abbildung 39: Einfluss der Scherung auf die Blendmorphologie bei PP + COC (Typ 2), Chillrolltemperatur (TCR) = 80 °C, in Extrusionsrichtung (MD), in Foliennitte (links) und Randbereich (rechts)

Eine erhöhte Scherung, durch eine höhere Drehzahl in der Compoundierung zeigt bei Betrachtung von Überblicksaufnahmen der Castfilme keine Beeinflussung der Blendmorphologie. Auch bei Betrachtung der Folien bei höherer Vergrößerung ist kein signifikanter Einfluss erkennbar (Abbildung 40).

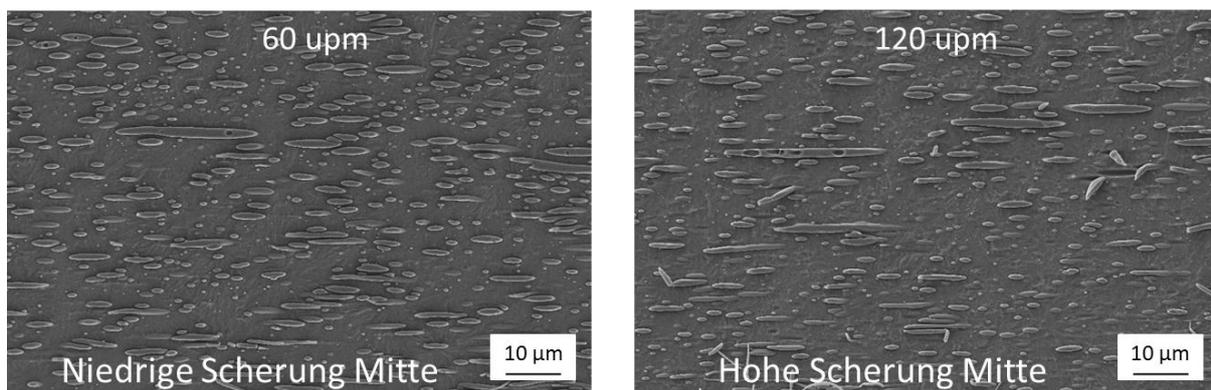


Abbildung 40: Einfluss der Schneckendrehzahl in der Compoundierung auf die Blendmorphologie bei PP / COC (Typ 2), TCR = 80 °C in MD

Aufgrund der geringen Einflussnahme der Compoundierung wurden im Folgenden der Einfluss der Folienextrusion auf die Morphologie untersucht. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die COC-Phase ist in (Abbildung 41 und Abbildung 42) quantitativ, in Form der dimensionslosen, durchschnittlichen Zirkularität (1 = runder Partikel) und der Partikeldichte im Zahlenmittel (Anzahl COC Partikel/ μm^2) dargestellt. Durch eine gesteigerte Zahl der COC-Partikel (gesteigerte Partikeldichte) sinkt entsprechend die durchschnittliche Partikelgröße,

Eine erhöhte Abzugsgeschwindigkeit führt zu einer höheren Verstreckung der Folie in MD und zu ebenfalls erhöhten Abkühlgeschwindigkeiten, was zu einer „Längung“ der COC Fibrillen im gesamten Querschnitt des Castfilms führt, gleichzeitig sinkt die Partikeldichte (Abbildung 42).

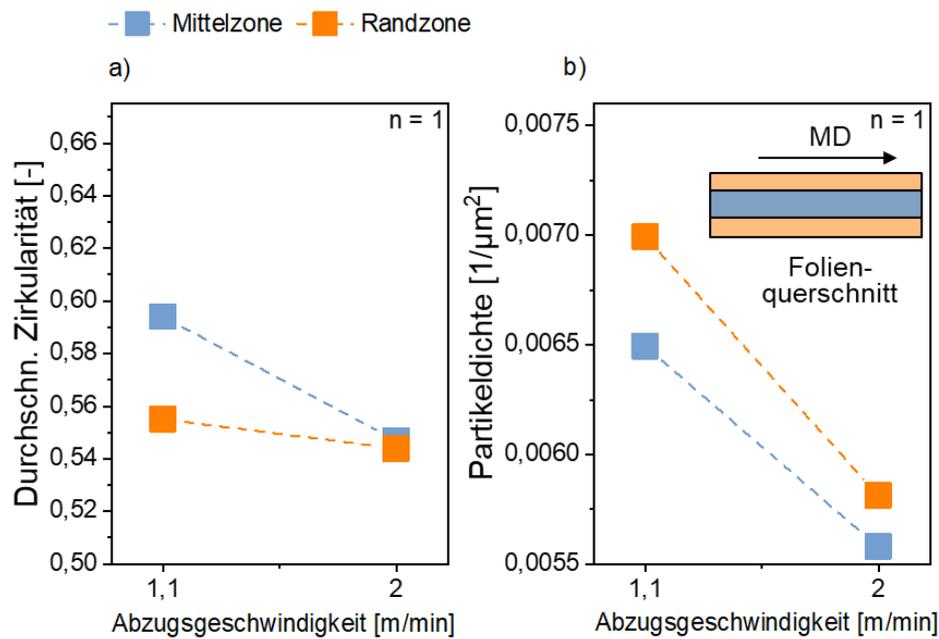


Abbildung 41: Einfluss Abzugsgeschwindigkeit auf die durchschnittliche Zirkularität in MD-Richtung und Partikeldichte bei PP/COC-Blend (Typ 2)

Mit einer gesteigerten Drehzahl (Abbildung 42) im Einschneckenextruder und somit einem erhöhten Materialdurchsatz steigt die Scherung in der Extrusionsdüse an. Die durchschnittliche Rundheit und Partikeldichte der COC-Phase in der Mittelzone reduziert sich, aufgrund vermehrt nadelförmiger COC-Partikel. Im Randbereich erhöht sich die Rundheit und die Partikeldichte nimmt zu, was auf ein Zerreißen der COC-Phase, durch Überschreiten der kritischen Kapillarnzahl bei zunehmender Scherung, zurückgeführt werden kann. Die Scherung in der Düse scheint den größten Einfluss auf die Morphologieausbildung zu nehmen, wobei eine höhere Scherung zu einer feineren, nadelförmigeren Struktur der COC-Phase führt. Aus dielektrischer Perspektive sollten nach der Maxwell-Garnett Gleichung die COC-Partikel ideal sphärisch vorliegen, weshalb die Scherung in der Düse minimal gehalten werden sollte.

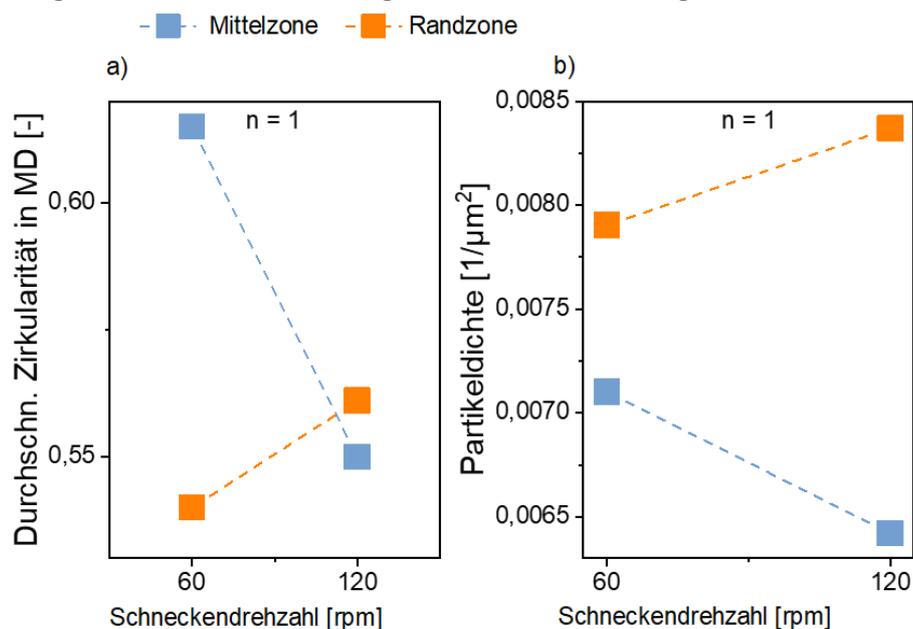


Abbildung 42: Einfluss Drehzahl auf die durchschnittliche Zirkularität in MD-Richtung und Partikeldichte bei PP/COC-Blend (Typ 2)

Eine Steigerung der Chill-Roll Temperatur führt zu einer niedrigeren Abkühlgeschwindigkeit des Castfilms. Die Zirkularität der Blendphase bleibt jedoch unverändert (Abbildung 43). In Relaxationsversuchen (siehe Abbildung 44) kann ein Relaxieren der Blendphasen bei erhöhter Temperatur über längere Zeiträume nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten im Prozess, ist dieser Effekt im Castfilm jedoch nicht beobachtbar.

Demnach muss die gewünschte Morphologie, welche vornehmlich über die Schergeschwindigkeit und somit über den Düsenpalt und den Volumenstrom beeinflusst werden kann, bereits in der Düse erzeugt werden.

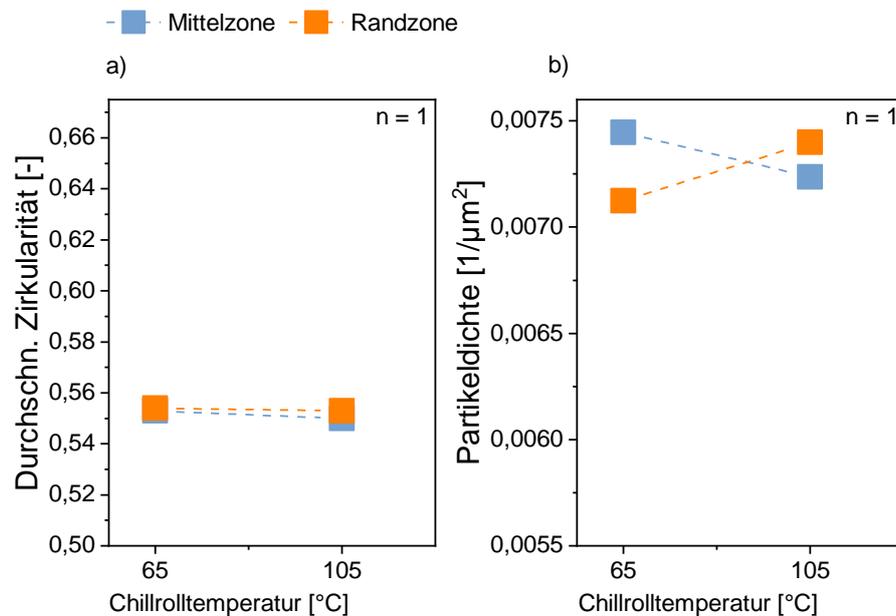


Abbildung 43: Einfluss der Chill-Roll Temperatur auf die durchschnittliche Zirkularität und Partikeldichte bei PP + COC (Typ 2)

Um die gefundenen Morphologieparameter besser verstehen zu können, wurde die Relaxation der Morphologie in Platte-Platte Rheometer-Versuchen am LSP an COC Blend Typ 2 untersucht. Dazu wurden die Proben in der Schmelze definiert geschert und nach verschiedenen Relaxationszeiten mit Kältespray abgeschreckt und so die entstandene Morphologie eingefroren. Im Randbereich der Platten wurden tangential Gefrierbrüche angefertigt und im REM untersucht (Abbildung 44). Mit zunehmender Relaxationszeit sind vermehrt sphärische COC-Partikel erkennbar. Dünnere COC Fasern relaxieren dabei schneller als dickere Fasern. Aus den Untersuchungen ist zu schließen, dass ohne Scherfeld fibrilläre Strukturen innerhalb von wenigen Sekunden bei Verarbeitungstemperatur relaxieren. Durch eine Abkühlung wird die Relaxationszeit deutlich verlängert so, dass die erzeugten Strukturen stabiler sind. Dies bestätigen die Untersuchungen zur Morphologie in Abbildung 43.

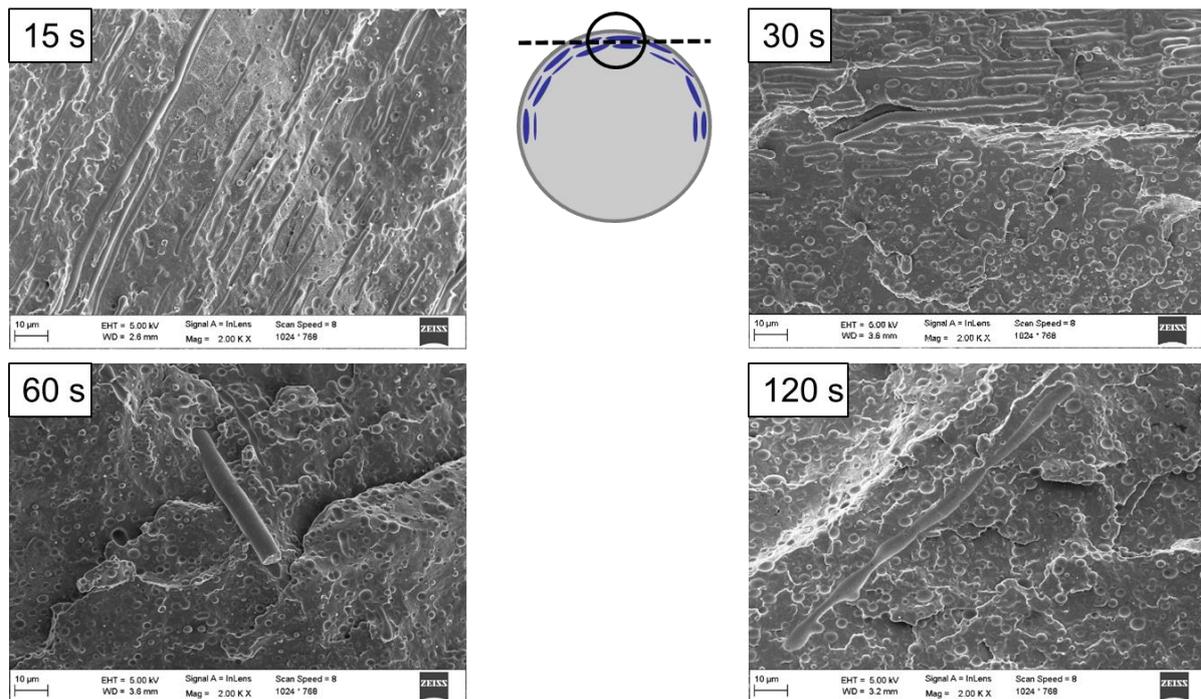


Abbildung 44: Veränderung der durch definierte Scherung bei 240°C erzeugten Blendmorphologie für unterschiedliche Wartezeiten nach Ende der Scherbeanspruchung.

2.1.6.8 Mechanische Charakterisierung

Die Mechanik der COC-Blends wurde mittels Standard-Zugversuch an jeweils 5 Probestücken vom Typ S2 nach DIN 53504 in und entgegen der Fließrichtung an Universalprüfmaschinen vom Typ 5948 der Firma Instron GmbH und vom Typ 1465 der Firma Zwick Roell AG geprüft. Ausgewertet wurden der E-Modul bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,4 mm/min sowie Zugfestigkeit und Bruchdehnung bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min in Anlehnung an DIN EN ISO 527 durchgeführt. Aufgrund der höheren Steifigkeit des COC im Vergleich zum PP, erhöht sich der E-Modul der Blends mit steigendem Anteil an COC (Abbildung 45). Die Werte bei der Chill-Roll-Temperatur von 90 °C scheinen dabei auf einem leicht höheren Niveau zu liegen als diejenigen der Chill-Roll-Temperatur von 80 °C. Bedingt ist dies möglicherweise durch das etwas gröbere kristalline Gefüge aufgrund der langsameren Abkühlung im Fall von 90 °C. Die Werte in Fließrichtung und entgegen der Fließrichtung liegen im Rahmen der relativ hohen Standardabweichung von bis zu ca. 12 % des jeweiligen Wertes, in etwa auf demselben Niveau. Eine Auswirkung der verschiedenen Schneckendrehzahlen bei der Compoundherstellung auf den E-Modul der Folien ist nicht feststellbar.

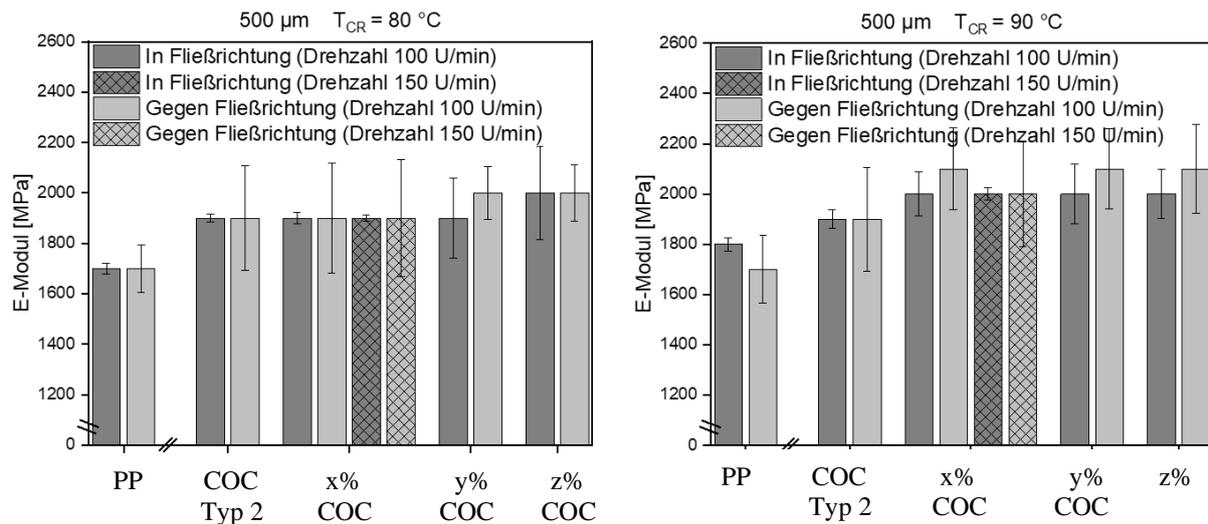


Abbildung 45: Einfluss COC-Gehalts und der Compoundierbedingungen auf das E-Modul

Die Zugfestigkeit (Abbildung 46) in Fließrichtung steigt systematisch mit steigendem Anteil an COC, wobei von y auf z Gew.-% kein Anstieg mehr zu verzeichnen ist. Dies bestätigt die aus den Ätzungen und Gefrierbrüchen erkennbaren faserartigen COC-Strukturen. Die Verstärkungswirkung scheint der von anorganischen Fasern zu ähneln, wie sie auch im Gefrierbruch (siehe Abbildung 44) zu erkennen ist. Beim ungefüllten PP ist dagegen keine signifikante Richtungsabhängigkeit zu beobachten, was eine reine Orientierung der PP-Moleküle durch den Folienabzug als Grund ausschließt. Die Verstärkungswirkung ist überraschend, da eine Inkompatibilität der Blends aus den gefundenen Grenzflächenspannungen resultiert. Daher muss zur Erklärung der Erhöhung der Festigkeit eine gewisse Phasenhaftung postuliert werden, die eine Verträglichkeit auf kleinen Skalen voraussetzt. Die Werte entgegen der Fließrichtung scheinen dagegen umgekehrt einem abfallenden Trend zu folgen. Die Chill-Roll-Temperatur und die Schneckendrehzahl bei der Compoundierung zeigen keinen systematischen Einfluss.

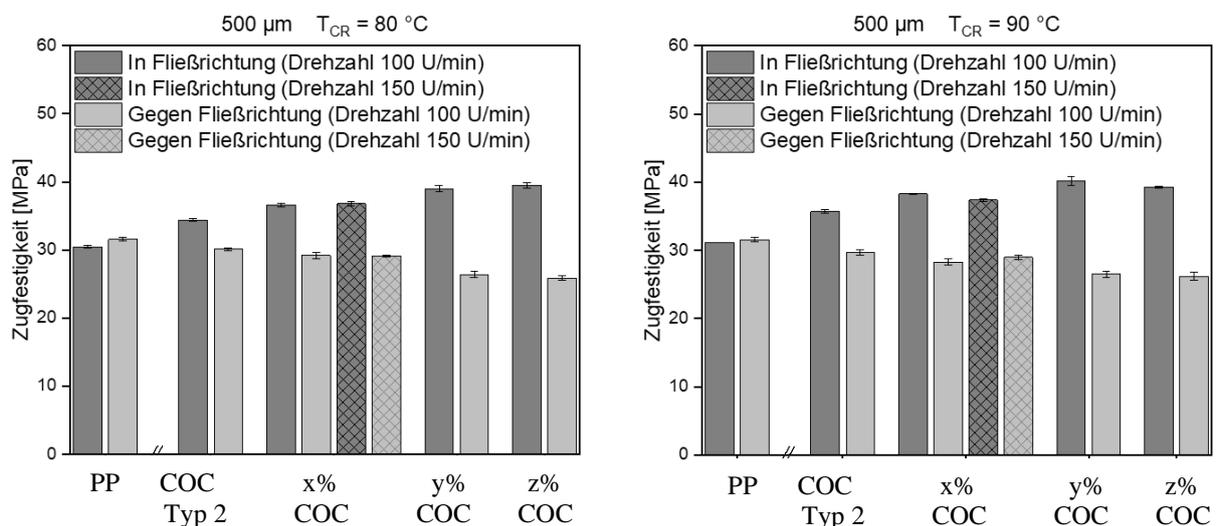


Abbildung 46: Einfluss COC-Gehalts und der Compoundierbedingungen auf die Zugfestigkeit

2.1.6.9 Zusammenfassung

Durch die Zugabe von COC konnte der Verlustfaktor $\tan \delta$ im Vergleich zum PP Referenzmaterialien um bis zu 60 % gesenkt werden. Die potentiell höhere Permittivitäten der Blendsysteme, einer linearen Mischungsregel entsprechend, konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht aufgelöst werden.

Die COC Blend-Phase wirkt, ähnlich faserartigen Füllstoffen, in der PP Matrix in Extrusionsrichtung verstärkend und führt zu einer gesteigerten Festigkeit der Folien. Die Oberflächenrauheit der Castfilme aus PP/COC verschlechtert sich mit steigendem COC-Anteil, dem jedoch durch eine erhöhte Scherung in der Compoundierung entgegengewirkt werden kann.

Eine „zweistufige Route“ mit einer vorgelagerten Compoundierung der Blends führt zu einem höheren Molmassenabbau und zu keiner besseren Dispergierung der COC-Phase. Eine Variation der Schneckengeometrie sowie der Schneckendrehzahl im Doppelschneckenextruder führt ebenfalls zu keiner besseren Dispergierung.

Die Form der COC-Phase wird vornehmlich durch die Scherung in der Düse (Volumenstrom/ Austragsgeschwindigkeit) sowie die Verstreckung auf der Chill-roll (Abzugsgeschwindigkeit) beeinflusst. Eine gezielte Herstellung sphärischer Blendphasen muss noch erarbeitet werden, um die Permittivität zu maximieren.

Hierfür könnte durch eine Veränderung des Viskositätsverhältnisses der Polymerpaarung und eine Veränderung der Wandhaftung in der Düse, zur Manipulation des charakteristischen Schergeschwindigkeitsprofils, Einfluss auf die Blendmorphologie genommen werden.

2.1.7 Folienherstellung und Charakterisierung

2.1.7.1 Vergleich sequentielles und simultanes Reckverfahren

Bei der biaxialen Verstreckung von Folien unterscheidet man grundsätzlich zwischen sequentieller und simultaner Verstreckung. In beiden Fällen wird eine Castfolie zum einen in Maschinenrichtung (MD = Machine Direction) und zum anderen in Quer-richtung (TD=Traverse Direction) verstreckt.

Bei der sequentiellen Verstreckung handelt es sich um einen zweistufigen Reckprozess, bei welchem eine Folie im ersten Schritt mithilfe von Walzen in MD orientiert und im zweiten Schritt in der Querstreckeinheit in TD verstreckt wird. Bei der simultanen Verstreckung findet die MD- und TD Verstreckung gleichzeitig statt (Abbildung 47). Für diese Art der Verstreckung wurde bei der Firma Brückner ein einzigartiges Verfahren, das sog. LISIM®-Verfahren (Linear Motor Simultaneous Stretching Technology) entwickelt.

Sequentielles Reckverfahren		Film oriented in both directions 1st in MD 2nd in TD
Simultanes Reckverfahren		Film oriented in both directions MD and TD at the same time

Abbildung 47: Vergleich sequentielles und simultanes Reckverfahren

Bedingt durch verschiedene Vorteile der simultanen Verstreckung wurden alle Folien, die im Rahmen des Projekts im Labor- oder Pilotmaßstab erzeugt wurden, mit dieser Recktechnologie hergestellt.

2.1.7.2 *Kontinuierliche Folienherstellung für Testkondensatoren (Pilotanlagenversuche 1 & 2)*

Für die Untersuchungen in Testkondensatoren wurden im Rahmen von zwei Pilotanlagen-Versuchsblöcken (Pilotanlagenversuche I (BAL 1) und II (BAL 2)) Folien mittels kontinuierlicher simultaner Verstreckung in größeren Mengen erzeugt. In Laboruntersuchungen, Laborextrusion und Laborstreckversuchen, bei der Fa. Brückner und den Projektpartnern wurden verschiedene Materialien ausgewählt, die im Pilotmaßstab verarbeitet werden sollten.

Im Rahmen der ersten kontinuierlichen Verstreckversuche (Pilotanlagenversuchen 1) wurden folgende Materialien verarbeitet:

- PP Homopolymer (Referenzmaterial)
- PP/COC Blend Typ 1 & Typ 2 (Die verarbeiteten unterschieden sich in dem Mischungsverhältnis – Ausgangsmaterialien waren gleich)
- Nanokomposite:
 - 0% Füllstoff (nur compounding)
 - 4% Füllstoff P2
 - 2% Füllstoff P2 (Blend aus Nanokomposit 4% P2 und PP Homopolymer)

Ziel der Versuche war es, Folien mit einer Lauflänge von mind. 5000m für die Weiterverarbeitung zu Testkondensatoren bei der Fa. ELECTRONICON zu erzeugen. Neben der entsprechenden Lauflänge sollte die Folien eine Dicke $d = 9 - 10 \mu\text{m}$, eine Rauheit $R_a \sim 0,06 - 0,09 \mu\text{m}$ und einen Schrumpf $MD \leq 3\% / TD \sim 0\%$ (gemessen bei 120°C) aufweisen.

Insgesamt war die kontinuierliche simultane Verstreckung der einzelnen Materialien gut möglich und es konnten alle Materialien in ausreichender Menge und mit den geforderten Anforderungen hinsichtlich Dicke, Rauheit und Schrumpf zu Folien verarbeitet werden. Bei Verarbeitung der Nano-Compounds waren unabhängig vom Füllstoffanteil deutliche Agglomerate in den Endfolien erkennbar.

Im Rahmen des zweiten Pilotanlagen-Versuchsblock sollte zum einen untersucht werden, ob durch Variation der Schneckendrehzahl im Extruder sich die Ausbildung von Agglomeraten im Castfilm beeinflussen lässt. Zum anderen wurden neben den Nanokompositen mit Füllstoff P1 noch weitere Nano-Compounds mit Füllstoff P2 verarbeitet. In Summe wurden folgende Materialien in den Pilotanlagenversuchen 2 kontinuierlich simultan verstreckt:

- PP Homopolymer (Referenzmaterial)
- PP/COC Blend Typ 2
- Nanokomposite:
 - 0% Füllstoff
 - 4% Füllstoff P1
 - 2% Füllstoff P1
 - 4% Füllstoff P2
 - 2% Füllstoff P2

Insgesamt war es auch bei diesen Versuchen gut möglich die Materialien simultan zu verstrecken und in ausreichender Menge herzustellen. Die Anforderungen hinsichtlich Dicke, Rauheit und Schrumpf konnten auch hier gut umgesetzt werden. Ähnlich zu den ersten Versuchen wiesen die Nano-Compound-Folien deutliche Agglomerate auf. Eine Beeinflussung der Agglomeratausbildung über die Schneckendrehzahl im Extruder war nicht zu beobachten. Durch die Verwendung des Füllstoffs P2 war auch keine wesentliche Verbesserung der Folienqualität im Hinblick auf die Ausbildung von Agglomeraten zu beobachten.

2.1.7.3 Ermittelte Folieneigenschaften im Vergleich (Pilot 1 & Pilot 2)

Breakdown-Field-Strength

Eine wichtige Eigenschaft, auf welche im Förderprojekt ein besonderes Augenmerk gelegt wurde, ist die Durchschlagfestigkeit (BDF). Mit dem bei der Fa. Brückner vorhandenen Messgerät (siehe 2.1.3) wurden sowohl Muster im Labormaßstab als auch alle erzeugten Pilotanlagenfolien hinsichtlich der BDF untersucht.

An allen Pilotanlagenfolien wurde die BDF zum einen nach Produktion und nach einer zwei-wöchigen Lagerung bestimmt. Hierbei wurden jeweils 50 Einzelmessungen durchgeführt. Zur Auswertung der Durchschlagfestigkeit wurde ein Weibull-Plot verwendet.

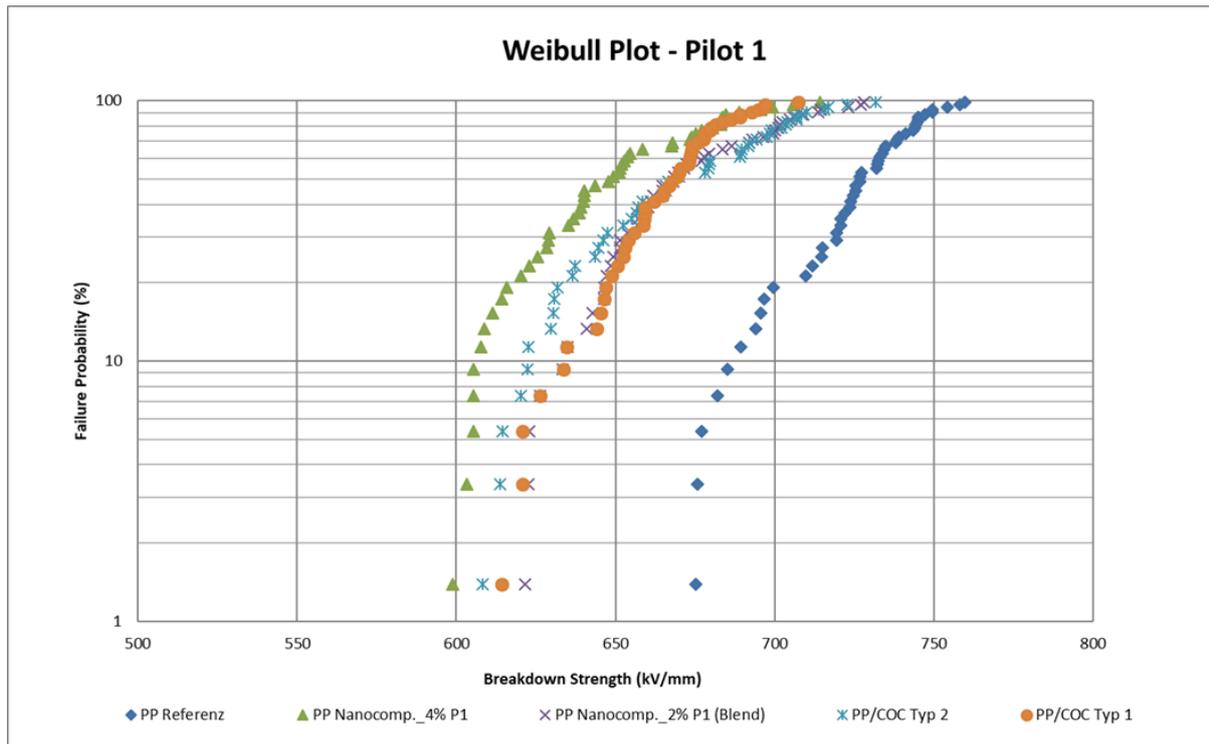


Abbildung 48: Weibull Plot der BDF Messung an Folien aus Pilot 1

Bei allen erzeugten Folien aus (Pilotanlagenversuchen I und II) konnte festgestellt werden, dass insbesondere die Nanokomposit-Folien im Vergleich zur PP-Referenzfolie eine reduzierte BDF aufweisen. Eine Steigerung der BDF durch die Verwendung von Nanofüllstoff (2% & 4% Füllstoffanteil) konnte nicht erreicht werden (Abbildung 48 und Abbildung 49).

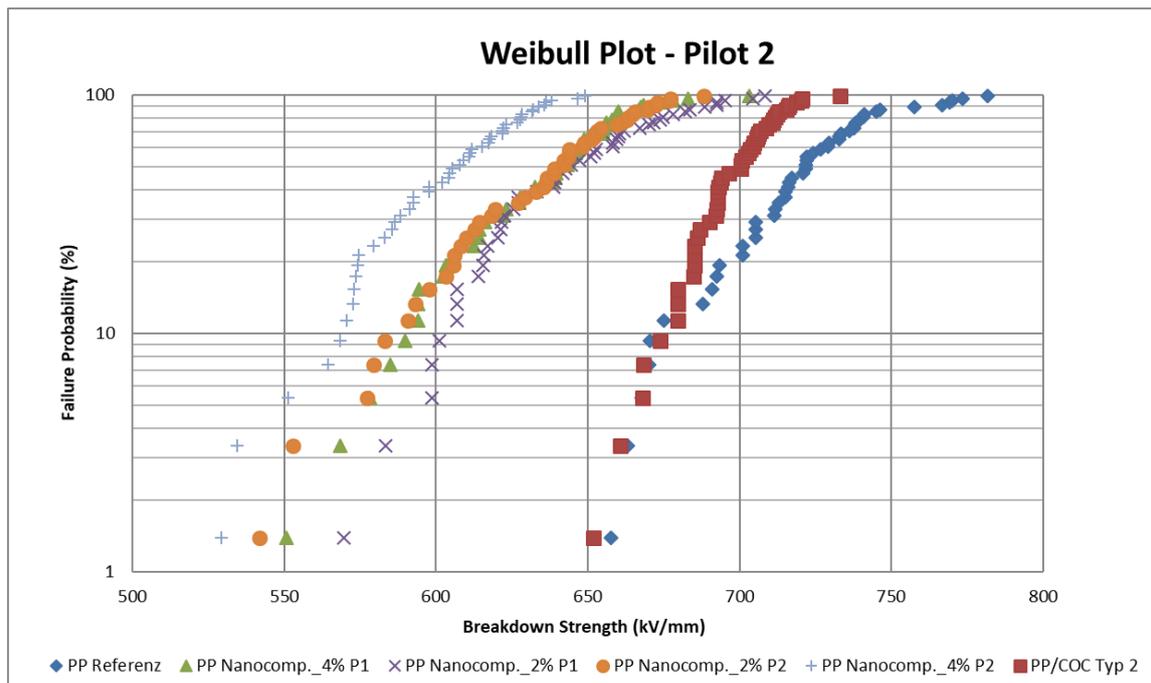


Abbildung 49: Weibull Plot der BDF Messung an Folien aus Pilot II

Rauheit

Bei der kontinuierlichen Verstreckung der Materialien wurde immer darauf geachtet, dass sich die Rauheit in einer vorgegebenen Spezifikation befindet. Im Bereich von metallisierten Kondensatorfolien sollte die gemittelte Rauheit R_a in einem Bereich von $0,05 - 0,09 \mu\text{m}$ liegen. Die Rauheit spielt bei Kondensatorfolien insbesondere für die Weiterverarbeitung zu Kondensatorelementen eine wichtige Rolle. Zur Bestimmung der Rauheit wurde ein taktiles Messverfahren verwendet, da dieses Verfahren auch bei vielen Folienherstellern Anwendung findet.

Die Erzeugung von Rauheit erfolgt bei Kondensatorfolien durch eine spezifische Prozess- bzw. Temperaturführung, insbesondere im Bereich der Castingeinheit. Die für Testkondensatoren erzeugten Folien wiesen alle eine gemittelte Rauheit R_a innerhalb der Spezifikation auf (Abbildung 50).

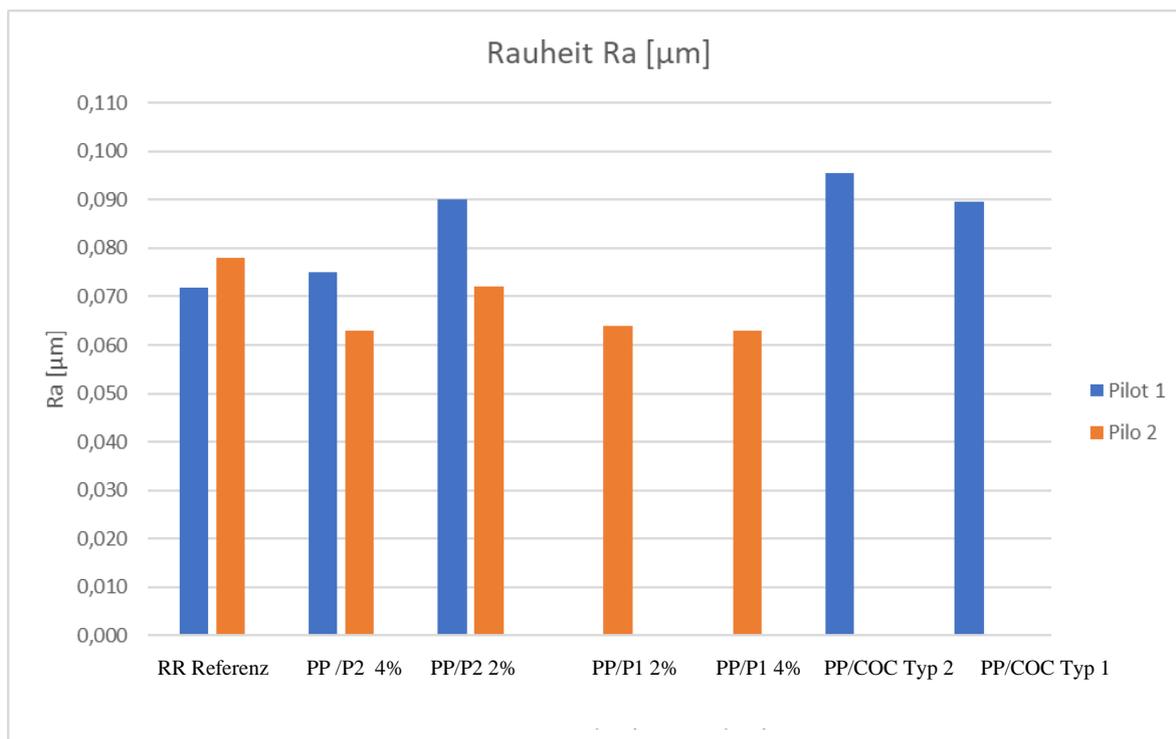


Abbildung 50: An Pilotanlagenfolie ermittelte Rauheit Ra

Molmassenabbau

Bei Betrachtung der BDF ist auffällig, dass die Nanokomposite im Vergleich zu der PP Referenz niedrigere Werte aufweisen. Im Rahmen des Projekts wurde untersucht, ob die Reduzierung der BDF durch einen Molekulargewichtsabbau hervorgerufen wird. Vermutet wurde, dass die Nanokomposit - Material bedingt durch die der eigentlichen Folienherstellung vorangestellten Compoundierung (Herstellung des gefüllten Granulats) eine Degradierung erfährt und das Molekulargewicht im Vergleich zur PP-Referenz reduziert ist. Die entsprechenden Untersuchungen haben ergeben, dass alle Nanokomposit-Folien im Vergleich zu den PP-Referenzfolien ein reduziertes Molekulargewicht aufweisen (Abbildung 51). Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die BDF durch einen Molekulargewichtsabbau bei der Verarbeitung negativ beeinflusst wird, wie bereits durch die Versuche mit gezielt degradiertem PP gezeigt wurde.

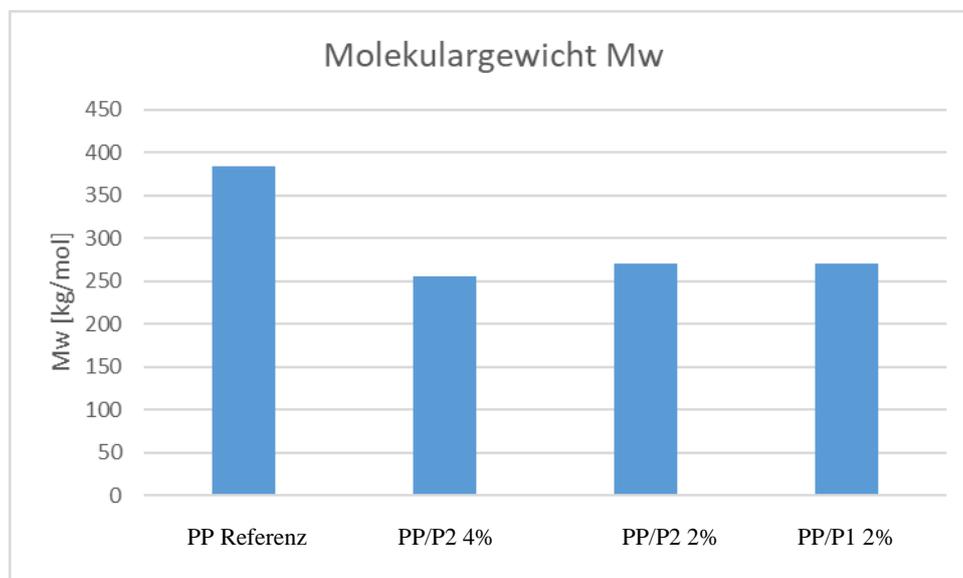


Abbildung 51: Molekulargewichtsabbau PP-Referenz im Vergleich zu den Nanokompositen

Time-to-Breakdown

An Pilotanlagenfolien wurden seitens dem Projektpartner LSP Untersuchungen hinsichtlich der Time-to-Breakdown durchgeführt. Mittels dieser Messmethode soll es möglich sein eine Aussage zu der Kurzzeitfestigkeit und der Ausfallrate einer Folie machen zu können. Untersucht wurden folgende Folien:

- PP Referenz
- PP/COC Typ2
- Nanokomposit 4% -P2

Festgestellt werden konnte, dass das PP/COC Blend im Vergleich zur PP Referenz und Nanokompositfolie eine reduzierte Ausfallrate aufweist (Abbildung 52). Dieses Ergebnis könnte auf ein verbessertes Verhalten im Kondensator hindeuten. Hinsichtlich der Kurzzeitfestigkeit sind zwischen den betrachteten Materialien keine wesentlichen Unterschiede ersichtlich.

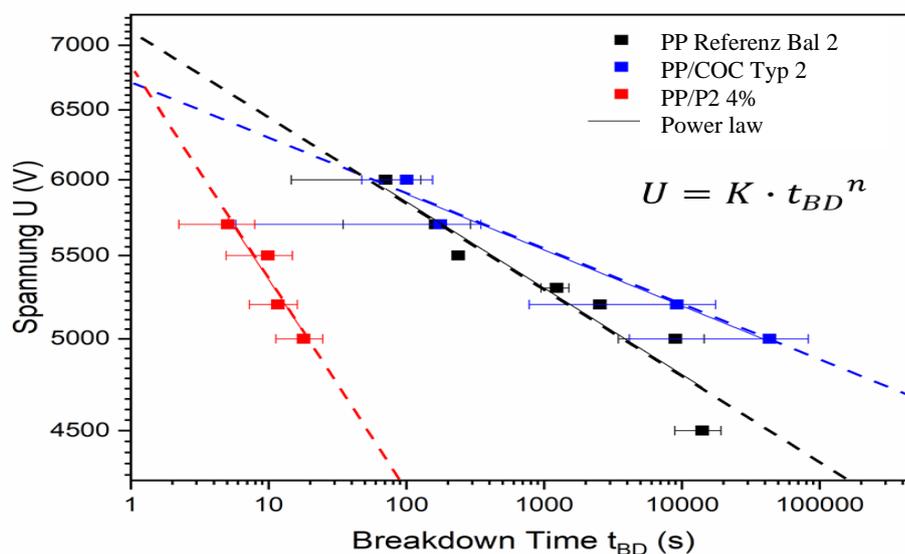


Abbildung 52: *Time to Breakdown, Zeit bis zum Durchschlag bei verschiedenen Spannungen für PP, PP/COC Typ 2 und Nanokomposite.*

Impedanzspektroskopie

Mittels der Impedanzspektroskopie wurde an verschiedenen Pilotanlagenfolien die Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der Verlustfaktor $\tan\delta$ bestimmt. Vorrangiges Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden ob insbesondere die PP/COC Blends im Vergleich zu PP-Referenz einen reduzierten Verlustfaktor aufweisen. Geringere Verluste führen im Kondensatorbetrieb zu einer verringerten Eigenerwärmung der Kondensatoren. Die reduzierte Eigenerwärmung könnte dazu führen, dass eine entsprechende Reduzierung der Klimatisierung möglich wäre.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die PP/COC Blend Folien im Vergleich zu PP Referenzfolien geringere Verluste aufweisen (Abbildung 53). Die Dielektrizitätskonstante ist mit PP vergleichbar (Abbildung 54).

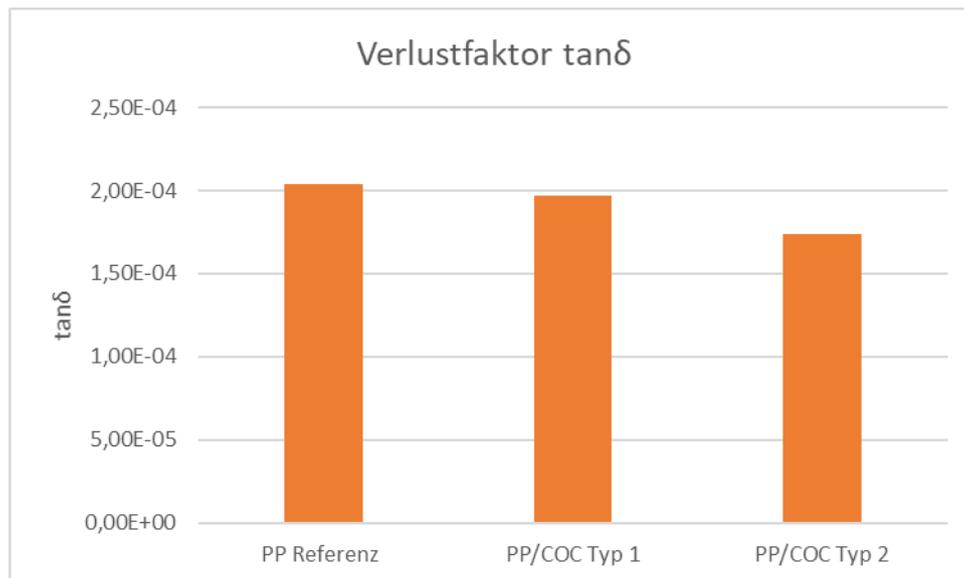


Abbildung 53: Verlustfaktor PP-Referenz im Vergleich zu PP/COC Blend Folien

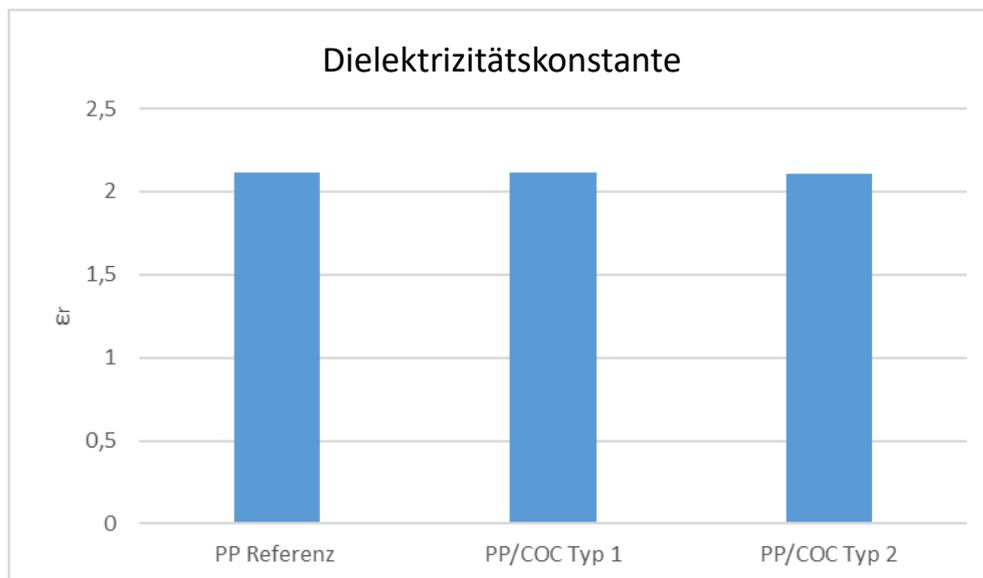


Abbildung 54: Dielektrizitätskonstante PP-Referenz im Vergleich zu PP/COC Blend Folien

2.1.7.4 Kontinuierliche Folienherstellung für Demonstratoren

Basierend auf den Ergebnissen der Foliencharakterisierung und den durchgeführten Tests beim Projektpartner Fa. ELECTRONICON wurde die Blend-Folie (Typ 2) als geeignetes Folienmaterial für die Durchführung von Tests im Demonstrator selektiert.

Um die Tests im Demonstrator durchführen zu können, mussten im Rahmen eines dritten Pilotanlagen-Versuchs Folie in ausreichender Menge erzeugt werden. Wie in Pilotanlagenversuchen 1 & 2 mussten die zu erzeugenden Folien entsprechende Anforderungen hinsichtlich Endfoliendicke, Rauheit und Schrumpfung erfüllen. Zur Erzeugung von Demonstratoren sollten Folien mit einer Dicke von 10,8 μm erzeugt werden – Rauheit und Schrumpfung sollten wie bei den vorangegangenen Folien sein.

Im Rahmen der zweitägigen Folienproduktion war es gut möglich das Blend simultan zu verstrecken und in entsprechender Menge herzustellen.

2.1.8 Wickel- und Demonstratorenherstellung und Charakterisierung

Die Fa. ELECTRONICON hat im Rahmen des Verbundprojekts eingehende Untersuchungen sowohl an Filmmustern als auch an Kondensatorwickeln mit metallisierten Folien vorgenommen. Abschließend wurden an Demonstratoren nebst Referenzkondensatoren (HVDC-Leistungskondensatoren in Originalgröße) wesentliche Abschnitte einer Typprüfung nach dem Standard für Kondensatoren der Leistungselektronik IEC 61071 zwecks Nachweis der technischen Leistungsfähigkeit mit Erfolg durchgeführt.

2.1.8.1 Elektrische Charakterisierung der Folien aus den Pilotanlagenversuchen I

Messung der Durchbruchspannung

Zunächst wurden Voruntersuchungen zu einem geeigneten Messverfahren zur Bewertung der Spannungsfestigkeit von unmetallisierten Filmmustern vorgenommen. Dieses war eine notwendige Voraussetzung um:

- eine Vergleichbarkeit zwischen den Messwerten der beteiligten Partner zu garantieren.
- eine sichere Aussage zur Spannungsfestigkeit einer größeren Folienfläche zu ermöglichen.
- eine der Kondensatoranwendung angepasste einheitliche Bewertung unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu ermöglichen.

Hierbei war insbesondere auch die Rauigkeit der Folienproben sowie der verwendeten Elektroden des Messaufbaus zu berücksichtigen.

Eine hohe Spannungsfestigkeit des Dielektrikums ist eine der Voraussetzungen für einen sicheren Kondensatorbetrieb. Üblich dafür sind die Kennwerte Durchbruchspannung / Break-Down-Voltage (BDV), verwendet für Materialien gleicher Dicke sowie die Durchbruchfeldstärke / Brake-Down-Fieldstrength (BDF) als dickenunabhängige, da normierte Größe.

Die in der Literatur veröffentlichten Werte der Durchbruchfeldstärke (BDF) lassen einen direkten Vergleich bzw. eine Aussage bzgl. einer Kondensatoranwendung nicht zu, da in der Regel weder das Messverfahren noch die exakte Struktur der Messproben angegeben werden. Das beinhaltet sowohl deren Fläche und Dicke als auch die Rauigkeit der untersuchten Folien und Messanordnungen.

Im Ergebnis der Voruntersuchungen wurde als geeignete Methode eine Spannungsmessung mit einem definierten zeitlichen Anstieg an einer Folienprobe einheitlicher Fläche ermittelt bzw. bestätigt. Die Abbildung 55 zeigt den prinzipiellen Messaufbau, welcher auch in der Wareneingangskontrolle (WEK) bei der Fa. ELECTRONICON verwendet wird.

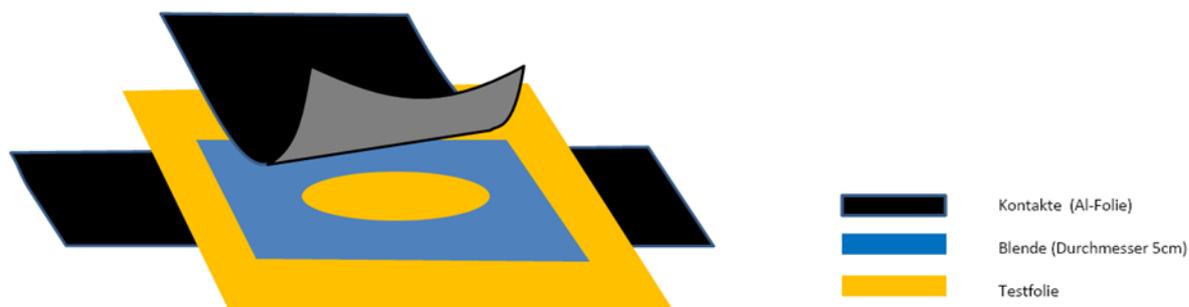


Abbildung 55: Prüfanordnung Durchbruchspannungsmessung / Durchbruchfeldstärke

Die BDF wird hierbei errechnet als Quotient aus Spannung zum Zeitpunkt des elektrischen Durchschlages und der Gewichtsdicke des untersuchten Folienmusters. Es erfolgt zusätzlich eine Mittelwertbildung über 10 Messwerte. Die Abbildung 56 zeigt ELECTRONICON-Prüfergebnisse von BOPP-Kondensatorfilmen, welche im Rahmen der WEK an realen BOPP-Produktionschargen in einem weiten Dickenbereich ermittelt wurden. Zusätzlich ist die im Rahmen der WEK erforderliche Mindestfeldstärke BDF für die Zulassung als Kondensatorfolie (sogenannte WEK-Annahmekennlinie) durchgängig für den gesamten Foliendickenbereich angegeben.

Die Bewertung von Rohfolienmustern aus dem Projekt INFOKO erfolgte bei allen Partnern stets auf Basis dieses oben skizzierten vereinheitlichten Messverfahrens und im Vergleich zu diesen an realen BOPP-Kondensatorfolien erzielten Durchbruchfeldstärken bzw. im Vergleich zur WEK-Annahmekennlinie, welche den erreichten Stand der Technik abbildet (Abbildung 56).

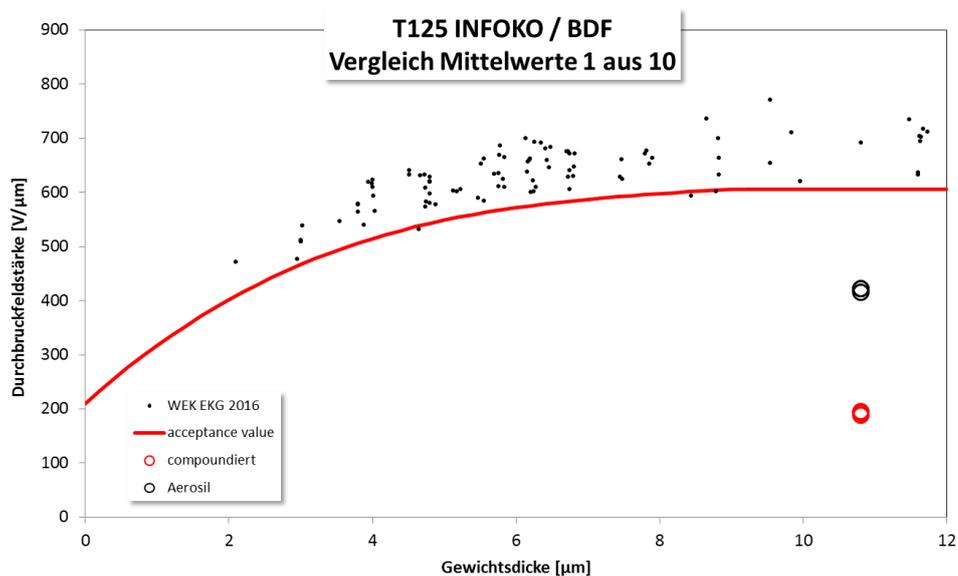


Abbildung 56: Gemessene Dickenabhängigkeiten der Durchbruchfeldstärke mit Mindestvorgabewert (rote Linie)

2.1.8.2 Lebensdauerversuche an Wickeln der Folien aus den Pilotanlagenversuchen I

Im Ergebnis dessen wurden in zwei Pilotfertigungen beim Verbundpartner Fa. Brückner Kondensatorfilme größerer Menge hergestellt, welche auch eine Metallisierung erlaubten.

Auf Basis der Pilot-Filme des ersten Fertigungslaufes aus November 2017 konnten erst mit ca. 4-monatiger Verzögerung im Verlauf des Jahres 2018 elektrische Prüfungen an echten Kondensatorwickeln durchgeführt werden. Ursache der Verzögerung war eine außerplanmäßige Instandsetzung der erforderlichen Metallisierungsanlage der Fa. ELECTRONICON.

Diese erste Kondensatorwickel-Messserie betraf 6 verschiedene Folien-Varianten. Zum ersten zwei PP/COC Blend-Varianten mit unterschiedlichem Gehalt an COC (Blend Typ 1 und Typ 2), zum zweiten Filmvarianten mit P1-Nanodotierung mit den Konzentrationsstufen 2% und 4%. Die Versuchsmatrix wurde vervollständigt durch eine BOPP-Referenzfolie (industriell hergestellte Kondensatorfolie) sowie eine Labor-BOPP-Variante zum Studium des Einflusses der Compoundierung. Der Versuch wurde an kompletten Wickeln durchgeführt und nach Erreichen einer Prüfzeit von insges. 1.900h beendet (Abbildung 57 und Abbildung 58). In den genannten Abbildungen sowie im weiteren Bericht bezeichnet U_n die Nennspannung mit der der Kondensator betrieben wird (werden soll), dC 50Hz, die prozentuale Veränderung der Kapazität

des Kondensators und $\tan \delta$ 50Hz den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ des Kondensators bei einer 50Hz Messfrequenz. Die beiden letztgenannten Größen wurden bei 50Hz Messfrequenz bestimmt.

Endurance-Test in Form eines DC-Step-Test bei 80°C

- 300V/ μm ($\cong 1,3U_n$)
- 315V/ μm ($\cong 1,37U_n$)
- 333V/ μm ($\cong 1,45U_n$)

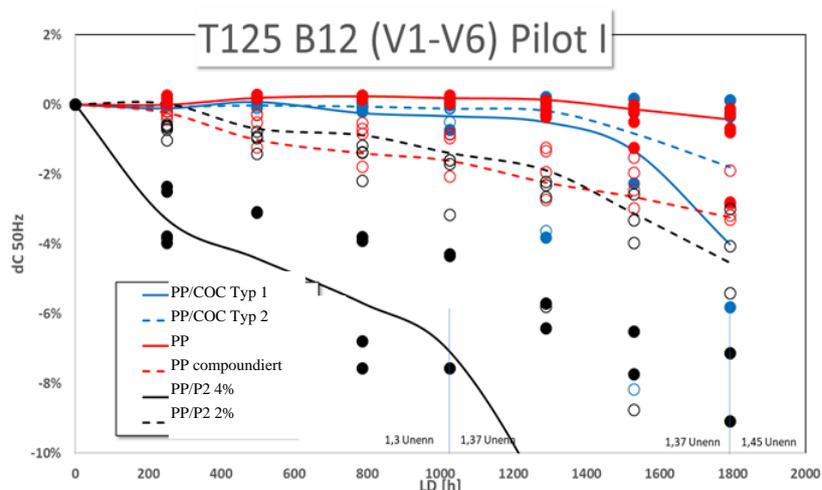


Abbildung 57: Veränderung der Kapazität von Kondensatorwickeln aus Folien der Fa. Brückner aus Pilotfertigung I

Endurance-Test in Form eines DC-Step-Test bei 80°C

- 300V/ μm ($\cong 1,3U_n$)
- 315V/ μm ($\cong 1,37U_n$)
- 333V/ μm ($\cong 1,45U_n$)

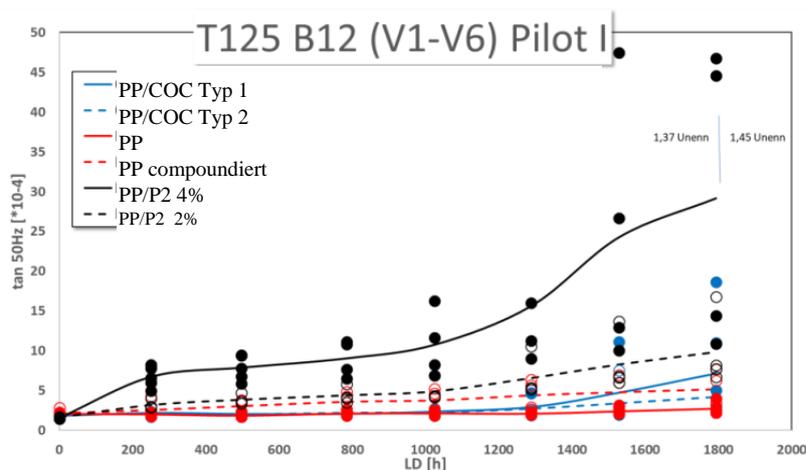


Abbildung 58: Veränderung des dielektrischen Verlustfaktors von Kondensatorwickeln aus Folien der Fa. Brückner aus Pilotfertigung I

Als Ergebnis der Lebensdauertests stellte sich folgendes heraus:

- Die niedrigere Beimischung von COC zeigt generell besseres LD-Verhalten als die Variante mit höherem COC-Anteil
- Auch die niedrigere 2%-Nanodotierung auf Basis von P2 zeigt ein besseres LD-Verhalten als die mit 4% höher dotierte Variante.
- Die für die Beimischung der Nanopartikel notwendige Compoundierung verkürzt die Lebensdauererwartung der Folien, da es zu einer nachweisbaren Veränderung der Molmassen kommt.

2.1.8.3 Großsignalmessung an CastFilmen

Parallel dazu wurden weitere Messungen zur elektrischen Charakterisierung von Folien (BDF-Messungen) und Cast-Filmen [qualitative Bestimmung von Verlustfaktor ($\tan\delta$) und relativer Dielektrizitätszahl (ϵ_r)] vorgenommen.

Das dazu notwendige Messverfahren wurde bei der Fa. ELECTRONICON neu implementiert.

Die Messungen wurden parallel zu den Impedanzspektroskopie -Untersuchungen des Projektpartners SIEMENS durchgeführt. Ziel war es, ein Verfahren zum Einsatz zu bringen, welches höhere Messspannungen erlaubt als z.B. übliche RLC-Kleinsignalmessbrücken oder Impedanzspektroskopie-Analysatoren verwenden.

Zur Anwendung kam eine Folienmesszelle TETTEX 2914 sowie eine Präzisions-Schering-Messbrücke TETTEX 2823REF (Abbildung 59). Es sind Messungen bis zu einigen hundert Volt möglich.

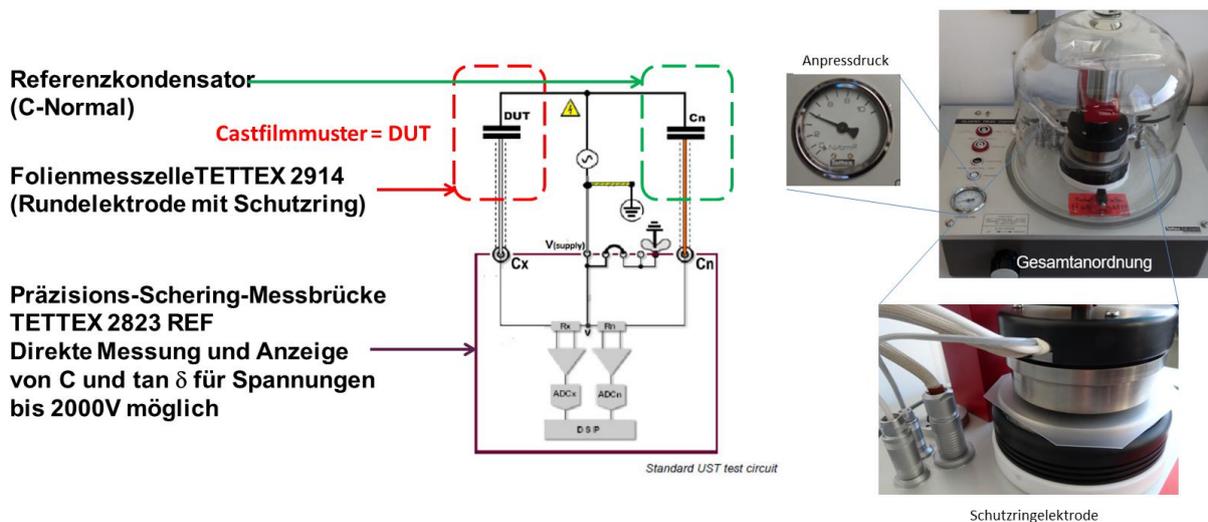


Abbildung 59: Messaufbau für Großsignalmessungen mit Folienmesszelle TETTEX 2914 und Schering-Messbrücke TETTEX 2823REF (für Messung an CAST-Folien)

Die Untersuchungen zeigen, dass mit diesem Verfahren dünne Folienmuster ($< ca. 50\mu m$) zwar nicht direkt bewertet werden können, aber bei Verwendung der zugehörigen Cast-Folienmuster im Dickenbereich ab ca. $500\mu m$ sehr gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Das Verfahren stellt somit eine gute Möglichkeit zur Charakterisierung der für den Kondensator wesentlichen Kenngrößen Verlustfaktor und relative Dielektrizitätszahl bereits in der Prozessstufe Cast-Film dar. Zusätzlich simuliert dieses Verfahren eine wesentlich höhere elektrische Belastung als sie mit den klassischen Analyseverfahren erreicht wird. Es bietet somit eine weitere Möglichkeit zur messtechnischen Absicherung der Bewertung der wesentlichen Dielektrikumparameter beim Vergleich unterschiedlicher Materialproben.

Bei den an Folienmustern fortgesetzten BDF-Messungen wurden sowohl Materialblends als auch Testmaterialien mit Nano-Dotierungen unterschiedlicher Konzentration (Verbundmaterialien) geprüft. Es wurden Blends mit Beimischungen von 10% bis 40% COC getestet. Auf Basis des ELECTRONICON-Messverfahrens konnte keine wesentliche Abhängigkeit des BDF-Wertes von der Konzentration im beprobten Konzentrationsbereich nachgewiesen werden. Ebenso wie im Fall der PP/COC-Blends liegen die BDF-Werte der nanodotierten Varianten noch niedriger als der für Standard-BOPP gängige WEK-Annahmewert (Abbildung 56). Ein Trend zu höheren Werten wurde im Verlauf der verschiedenen Versuchsreihen zwar beobachtet, die Absolutwerte sowohl für Verbundmaterial als auch für Blends liegen jedoch auch

am Ende des Projektzeitraums noch immer unterhalb der bei Fa. ELECTRONICON gültigen WEK-Annahmekennlinie für BOPP-Kondensatorfilm.

Als Grund dafür sind die ungleichen prozesstechnischen Ausgangsbedingungen für die Versuchsfolien zu nennen. Diese wurden in Kleinstmengen im Labor in Versuchsläufen mit Prozessbedingungen erzeugt, welche noch weit entfernt sind von den Prozessen einer optimierten industriellen Massenfertigung. Die industriell erzeugten Kondensatorfolien, welche hier zum Vergleich herangezogen werden und jährlich zu hunderten Tonnen in einem seit Jahrzehnten stabil eingefahrenen und optimierten Prozess hergestellt werden, müssen deshalb naturgemäß eine höhere BDF aufweisen.

Die bei der Fa. ELECTRONICON vorliegende BDF-Messvorrichtung erlaubte in der Vergangenheit lediglich Messungen bei RT und ermöglichte deshalb nur bedingt Aussagen über das Verhalten der Dielektrikumsmaterialien bei Betriebsbedingungen. Um Messungen bei für Kondensatoren üblichen Maximaltemperaturen durchführen zu können wurde in 2018 ein neuer Messaufbau konstruiert und in Betrieb genommen. Die durchgeführten Messungen bestätigen die Funktionsfähigkeit bis ca. 130°C (Abbildung 60).

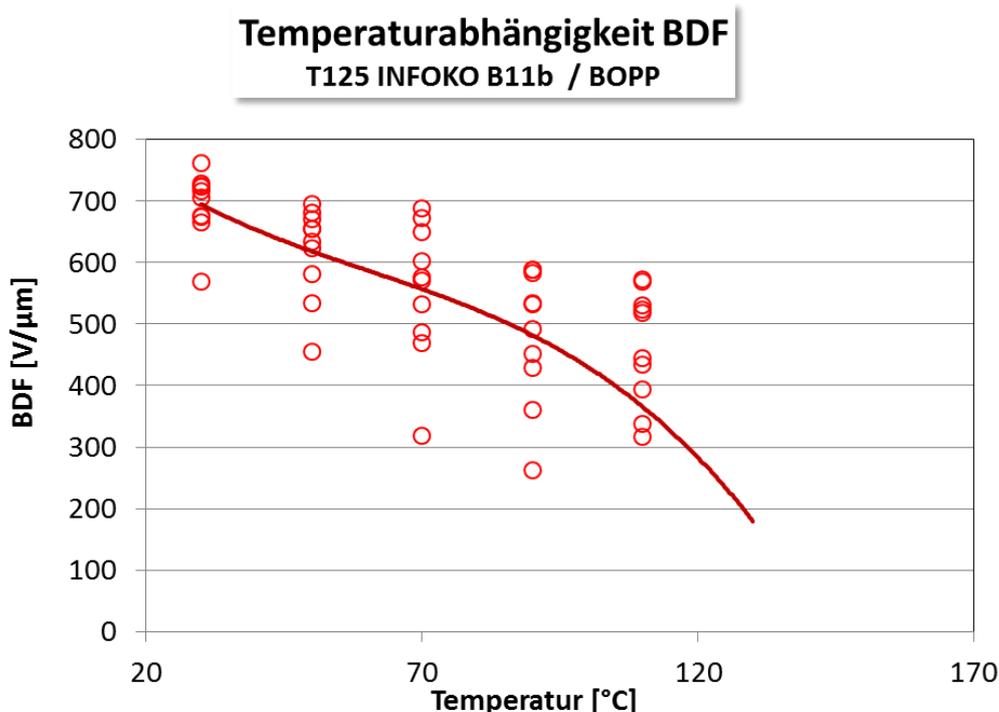


Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit der BDF – PP-Referenzfolien

Die BDF-Messungen wurden ab Mitte 2018 standardmäßig sowohl bei RT als auch bei 80°C durchgeführt. Die PP/COC Blend-Materialien (Typ 2) zeigen bei höheren Temperaturen tendenziell bessere BDF-Werte als das bei den Mustern aus PP der Fall ist (siehe Abbildung 61).

2.1.8.4 Temperaturabhängige Durchschlagfestigkeitsmessungen an Folien

Die neuentwickelte Messvorrichtung für die Messung der temperaturabhängigen BDF-Eigenschaft wurde für die Charakterisierung aller Folienvarianten eingesetzt.

Es wurde der Einfluss der Compounding, der zwei Nanodotierungen sowie des PP/COC-Blends untersucht.

Für die Nanodotierungen zeigen die Messungen im Vergleich zum Standard-BOPP Film generell einen flacheren Abfall der BDF-Werte mit zunehmender Temperatur und somit ein

besseres Temperaturverhalten. Da die BDF-Ausgangswerte bei Raumtemperatur jedoch noch immer deutlich niedriger liegen als beim BOPP ergibt sich ein Feldstärkevorteil für die nanodotierten Folienvarianten erst bei Temperaturen $\geq 120^\circ\text{C}$ welche jedoch jenseits eines möglichen Einsatztemperaturbereichs liegen.

Den geringsten Abfall aller bislang untersuchten Folien zeigen die Filmvarianten basierend auf einem PP/COC-Blend. Zwar zeigt bei Raumtemperatur auch dieser Folientyp niedrigere BDF-Werte als das BOPP-Referenzmaterial – der Unterschied ist jedoch gering. Ein Vorteil infolge des günstigeren Temperaturverlaufs ergibt sich für die PP/COC-Blend-Variante jedoch bereits bei Temperaturen ab ca. 70°C (Abbildung 61). Diese liegen im Bereich der typischen Kernarbeitstemperatur klassischer HGÜ-Kondensatoren.

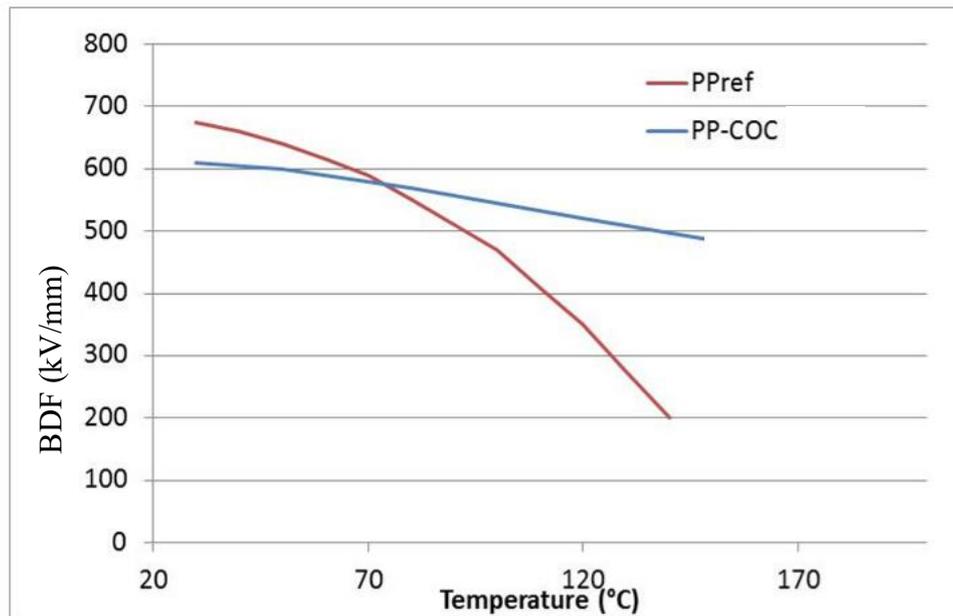


Abbildung 61: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der BDF von BOPP- und PP/COC-Blend Folienproben (Typ 2)

2.1.8.5 Schrumpfverhalten der Folien

Bei Blendmaterialien war auch ein vom BOPP-Standarddielektrikum abweichendes, thermisches Verhalten zu erwarten. Der Wert des Folienschumpfes in Abhängigkeit von der Temperatur ist ein für die Fertigung von Kondensatorwickeln wesentlicher Parameter. Um die Voraussetzung für die typgerechte Herstellung (Temperung) von Kondensatorwickeln zu schaffen, wurden in einem Vorversuch ebenfalls die angepassten Prozessparameter für die Verarbeitung der PP/COC-Blend-Testfolien geklärt. Dazu gehören u.a:

- Zugspannung bei der Wickelherstellung
- temperaturabhängiges Schrumpfverhalten
- Festlegung der elektrischen Ausheilparameter
- $BDF = f(T)$
- Ermittlung Maximaltemperatur und Verlauf für Temperprozess Kondensatorwickel
- Ermittlung der für die Fertigung der Wickel erforderlichen Komponenten
- Material für Hüllfilm
- Material für Wickelkern

Auch an verschiedenen Folienmustern eines zweiten Musterfertigungslaufes der Fa. Brückner (April 2018) wurden charakterisierende elektrische Messungen zu qualitativer Bestimmung von Verlustfaktor ($\tan\delta$) und relativer Dielektrizitätszahl (ϵ_r) vorgenommen.

Die Messungen wurden parallel zu den Impedanzspektroskopie-Untersuchungen des Projektpartners SIEMENS durchgeführt.

Die Verarbeitung der Wickelfolien (insbesondere bei den Prozessschritten Tempern und Schoopieren) muss auf die thermischen Eigenschaften der verwendeten Basismaterialien abgestimmt sein. Hierzu müssen vor allem die Einsetztemperaturen des Schrumpfs der Folien in Längs- und Querrichtung bekannt sein. Insbesondere gilt dies für den Einsatz der neuartigen Mischkunststoffe. Das Verhalten dieser Größen wurde für die verschiedenen Filmvarianten bestimmt. Filmmaterialien mit Nanodotierungen zeigen dabei erwartungsgemäß keine wesentlichen Abweichungen ihrer Schrumpfeigenschaften gegenüber dem BOPP-Referenzfilm, für die PP/COC-Blend wurden jedoch deutliche Abweichungen zu kleineren Schrumpfwerten festgestellt (Abbildung 62).

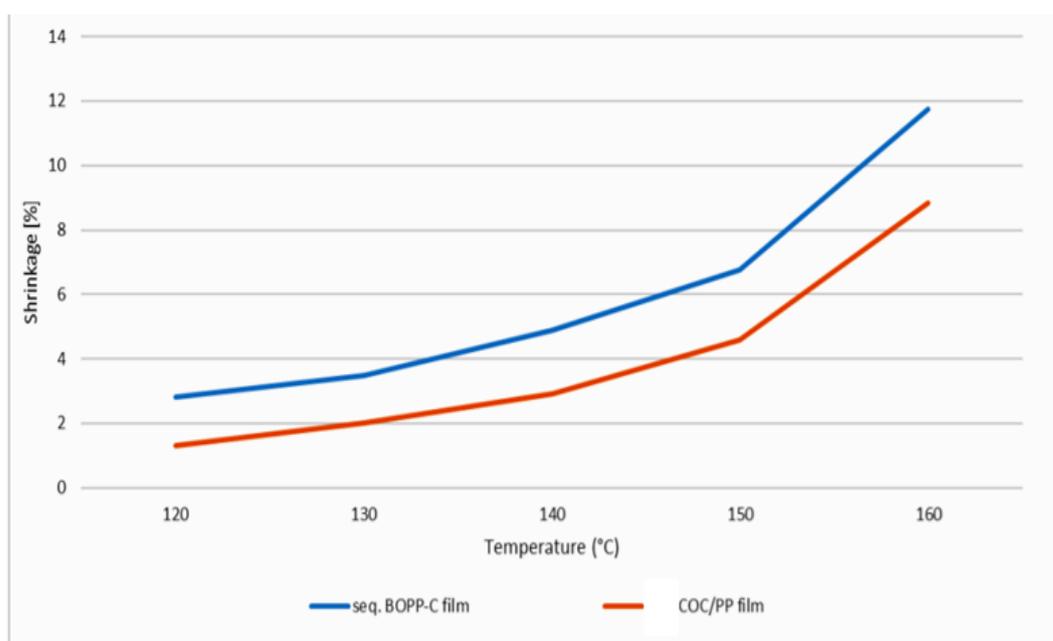


Abbildung 62: Vergleich Schrumpfeigenschaften von BOPP- und PP/COC-Blend- Folienproben

2.1.8.6 Lebensdauerersuche an Wickel der Folien aus den Pilotanlagenversuchen II

Nach der Wiederinbetriebnahme der außerplanmäßig instandgesetzten Metallisierungsanlage bei der Fa. ELECTRONICON wurden die Filmvarianten (Mischkunststoffe & Nanodotierungen) auch des zweiten Musterfertigungslaufes der Fa. Brückner metallisiert. Auf Basis der nachjustierten Prozessparameter wurden aus diesen metallisierten Folien der Pilotanlagenversuche II Wickel für Lebensdauerests gefertigt und die Gültigkeit der modifizierten Prozessparameter im Dauertest verifiziert. Für alle Varianten wurde ein AC-Endurance-Test (Lebensdauerest) nach IEC 61071 durchgeführt (Abbildung 63, Abbildung 64 und Abbildung 65).

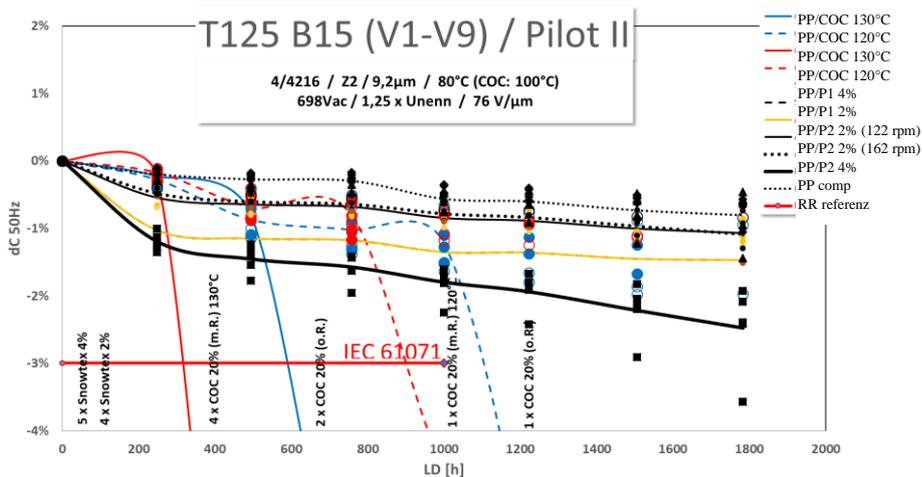


Abbildung 63: Veränderung der Kapazität von Kondensatorwickeln aus Folien der Fa. Brückner aus Pilotfertigung II – AC-Test

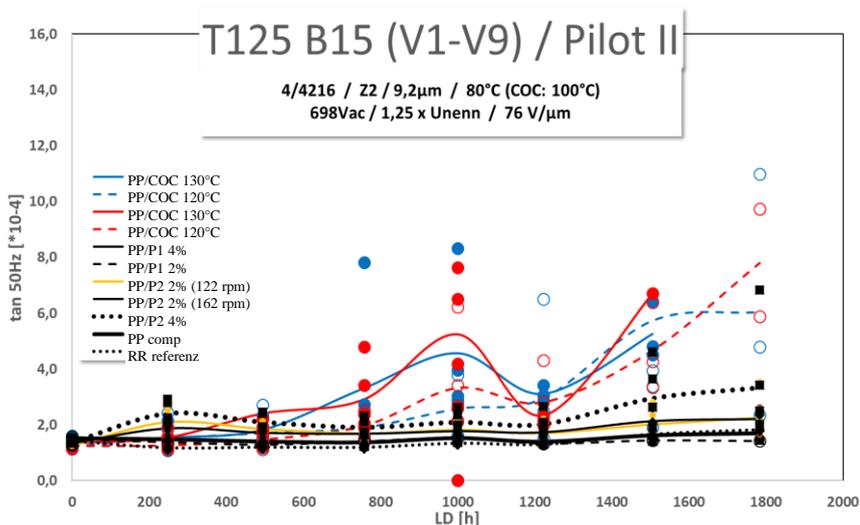


Abbildung 64: Veränderung des dielektrischen Verlustfaktors von Kondensatorwickeln aus Folien der Fa. Brückner aus Pilotfertigung II – AC-Test

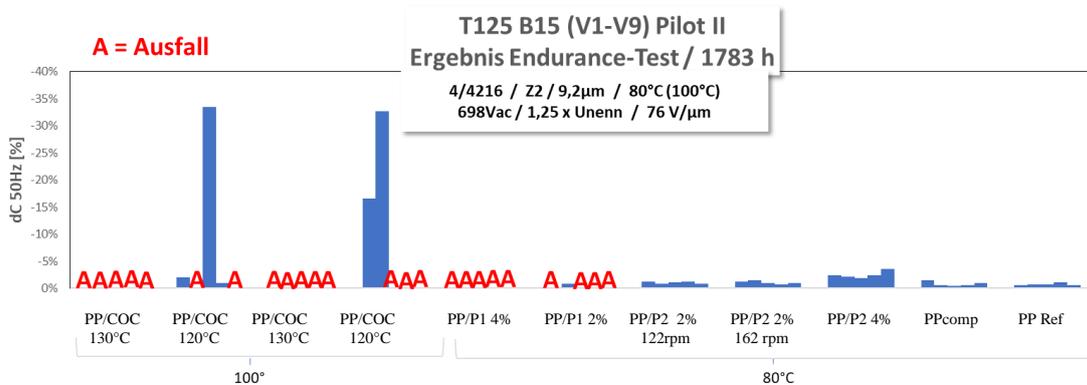


Abbildung 65: Darstellung Prüflingsausfälle der Folienproben Fa. Brückner aus Pilotfertigung II mit Kapazitäts-Entwicklung - AC-Test

In einem zweiten AC-Versuch wurde der Endurance-Test an den PP/COC-Blends Mustern sowie PP-Standardmustern bei 80°C zu Referenzzwecken wiederholt (Abbildung 66 und Abbildung 67).

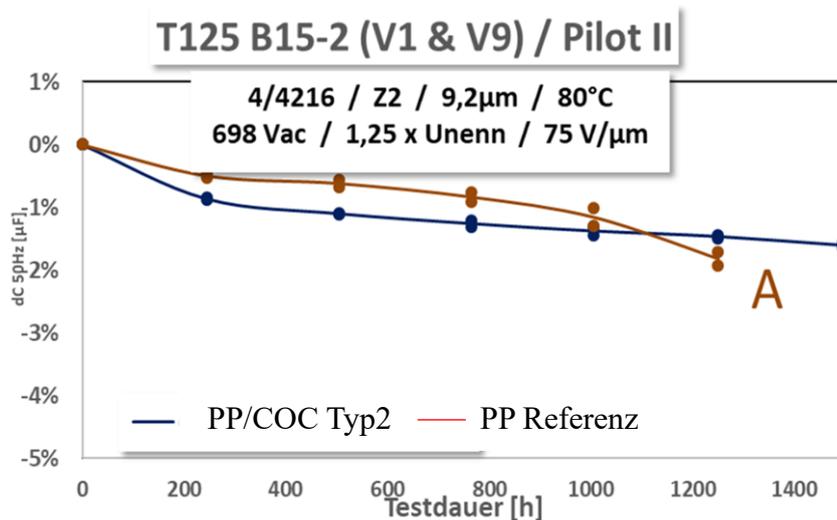


Abbildung 66: Veränderung der Kapazität von Kondensatorwickeln aus PP-Referenz und PP/COC-Folie AC-Referenz-Test bei 80°C

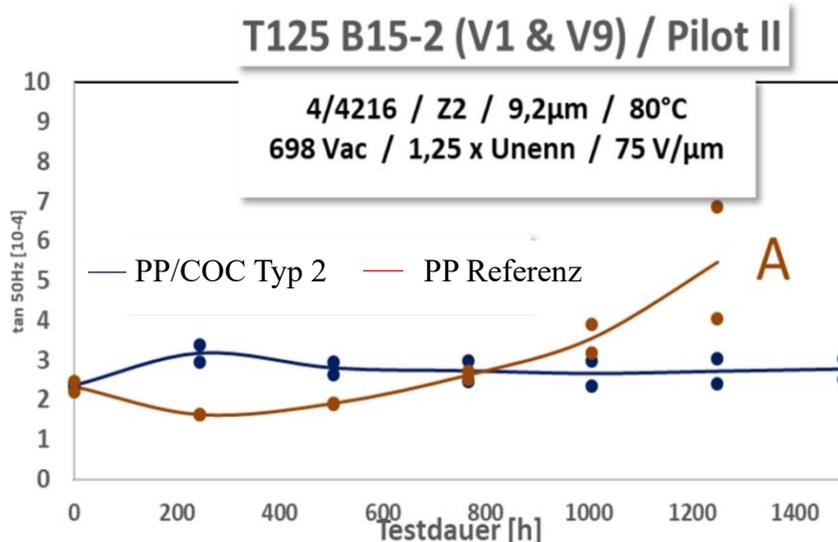


Abbildung 67: Veränderung des dielektrischen Verlustfaktors von Kondensatorwickeln aus PP-Referenz und PP/COC-Folie -AC-Referenz-Test bei 80°C

Für die Kondensatorwickel der zweiten Folienserie standen insgesamt 9 verschiedene Varianten zur Verfügung. Zum einen PP/COC-Blend Varianten mit gleichem Mischanteil aber unterschiedlicher Relaxierung am Ende des Streckprozesses sowie zwei Varianten unterschiedlich nanodotierter Folien (P2 bzw. P1), jeweils auf unterschiedlichem Dotierungsniveau (2% u. 4%). Diese Varianten wurden zusammen mit 2 BOPP-Referenzfolien mit leicht unterschiedlicher Verarbeitung dem Lebensdauertest unterzogen. Nach ca. 1.800h bzw. 1.400h konnten die Prüfungen abgeschlossen werden.

Folgende Ergebnisse wurden festgestellt:

- Bei nanodotierten Folienkondensatoren zeigen generell und unabhängig von der Art der eingesetzten Nanodotierung immer die Varianten mit der niedrigeren Dotierung von 2% ein besseres Verhalten im Lebensdauertest als die Muster mit höherem Dotierungsanteil von 4%
- Die P2-dotierten Folien aus dem Pilotanlagenversuch II verhielten sich deutlich stabiler als jene aus dem ersten Pilotanlagenversuch und ebenfalls besser als die Muster mit P1-Dotierung
- Der Vorteil der PP/COC Blend-Varianten in Bezug auf ein besseres BDF-Temperaturverhalten gegenüber BOPP liegt in der Größenordnung von ca. 15K.

Diese Ergebnisse ermöglichen zum einen eine Erhöhung der typischen Auslege- bzw. Arbeitsfeldstärke der DC-Kondensatoren (Abbildung 68) und zeigen zum anderen, dass insbesondere bei höheren Temperaturen offensichtlich auch Potential für verbesserte Selbstheilungseigenschaften vorhanden ist.

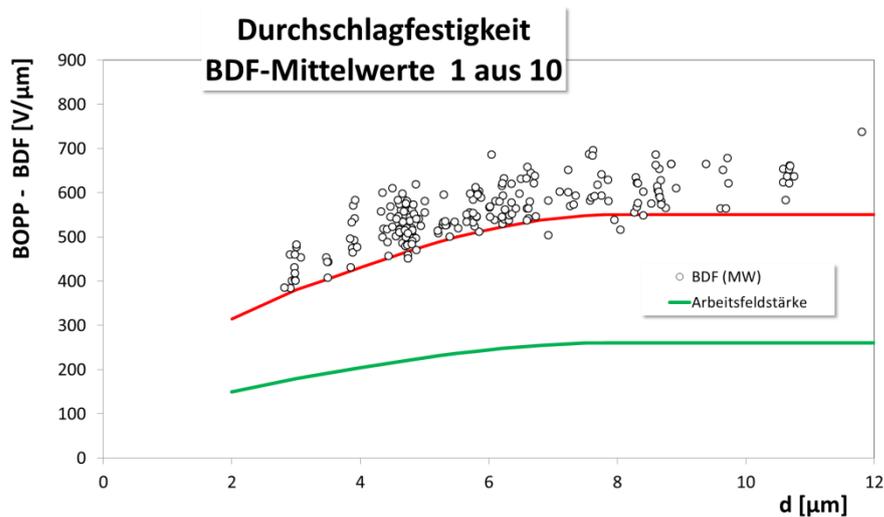


Abbildung 68: Typische maximale Arbeitsfeldstärke von DC-Kondensatoren und BDF bei BOPP-Folien

2.1.8.7 Demonstratorbau

Auf Basis der aus den Wickeltests sowie aus den Folienuntersuchungen der Projektpartner gewonnenen Erkenntnisse wurde gemeinsam mit den Partnern entschieden, im weiteren Projektfortgang nur noch das PP/COC-Blend als Basiswerkstoff für den Demonstrator in Betracht zu ziehen. Eine parallele Demonstratorfertigung aus beiden Materialgruppen (PP/COC-Blend und nanodotiertes BOPP) wäre aus Zeit-, Kapazitäts-, Prüf- und Kostengründen im Rahmen des INFOKO-Projekts nicht realistisch gewesen.

Deshalb wurde in einem dritten Produktionslauf auf der Pilotanlage der Fa. Brückner im März 2019 ein PP/COC-Blend der Dicke 10,8µm in einer für die Herstellung von Demonstratoren ausreichenden Folienmenge hergestellt.

Bei ELECTRONICON wurde diese Folie metallisiert und zu Kondensatorwickeln verarbeitet und in zwei Demonstratoren (HGÜ-Speicherkondensatoren) verbaut. Das Wickelpaketvolumen der Demonstratoren mit Foliendicke 10,8µm ist hierbei trotz vollständiger Beibehaltung aller Kondensator-Datenblattkennwerte 16% kleiner als das eines HGÜ-Originalkondensators mit einem industriell gefertigten BOPP-Dielektrikum der Dicke 11,8µm (Abbildung 69).

In umfangreichen elektrischen Tests (Typprüfung für DC-Leistungskondensatoren nach IEC 61071) [49] wurden die beiden PP/COC-Blend-Demonstratoren gemeinsam mit den HGÜ-Originalkondensatoren auf BOPP-Basis direkt vergleichend unter identischen Prüfbedingungen elektrisch geprüft.

Alle Abschnitte des Typtests wurden ohne jegliche Auffälligkeiten bestanden. Die erreichten Parameter entsprechen vollständig den technischen Vorgaben des originalen HGÜ-Kondensators.

Mit den Mustern aus dem Pilotversuch III der Fa. Brückner konnte somit der Nachweis erbracht werden, dass die Erhöhung der Leistungsdichte eines HGÜ-Kondensators um 16% auf Basis der PP/COC-Blend-Kondensatorfolie prinzipiell möglich ist.



Abbildung 69: Größenvergleich Demonstrator (links) mit konventionell gefertigtem Kondensator (rechts) für MMC

2.1.9 Learnings und Ausblick

Im Rahmen des INFOKO Förderprojektes konnten folgende Ergebnisse auf Material-ebene erreicht werden:

1) Nanokomposite („Nano-Route“)

- Die Einarbeitung der Nanopartikel in die Polypropylenmatrix durch Compoundierung führt zu einem Molmassenabbau, der zu einer Verringerung der Durchschlagfestigkeit führt. Eine schonendere Einarbeitung der Nanopartikel muss erüchtigt werden, um den gewünschten Effekt zu beobachten.
- Unter Berücksichtigung des Molmassenabbaus konnte im Labormaßstab durch den Zusatz von SiO₂ Nanopartikel in die Polymermatrix eine Steigerung (ca. 10%) der Durchschlagfeldstärke im Vergleich zu dem reinen Polypropylen erreicht werden. Die dafür notwendige Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche und die geeignete Konzentration wurden bestimmt.
- Eine homogene Verteilung der Nanopartikel ist die Voraussetzung für eine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit. Ein Kompromiss zwischen homogener Verteilung der Nanopartikel und Vermeidung des Molmassenabbaus muss gefunden werden.

2) „Blend-Route“

- Die Beimischung einer definierten Konzentration von COC zu dem Polypropylen führt im Labormaßstab zu einer deutlichen Reduzierung der dielektrischen Verluste (-30%), die in der Pilotfertigung zu einem niedrigeren Maß auch beobachtet werden konnte.
- Die Durchschlagfestigkeit des PP/COC-Blend ist weniger temperaturabhängig als reines Polypropylen. Das PP/COC Blend weist oberhalb 80°C eine höhere Durchschlagfestigkeit als die PP-Referenz auf.
- Das PP/COC Blend im Vergleich zur PP Referenz weist eine reduzierte Ausfallrate auf (Die Time to-Breakdown Werte bei einer definierten Spannung sind höher für die PP/COC blends).
- Bei den Lebensdauerversuchen an Wickeln, die mit der Blend-Folie hergestellt wurden, fallen diese später aus als Wickel aus dem juvenilen Polypropylen.

Auf Folienebene konnten aus beiden ausgewählten Materialklassen im Pilotmaßstab Folien in den notwendigen Mengen hergestellt werden. Mittels simultaner Streckung von reinem PP Homopolymer ergaben sich für die adressierte Anwendung (HGÜ) keine Vorteile.

Auf der Bauelementebene wurden aus dem aussichtreichsten Material (PP/COC Typ 2) Demonstratoren gebaut und folgende Ergebnisse erzielt:

- Die dielektrischen Verluste im thermischen Gleichgewicht sind für den PP/COC Demonstrator niedriger.
- Die Hotspot-Temperatur ist für den PP/COC Demonstrator ähnlich wie bei dem PP-Demonstrator, obwohl die kleinere Geometrie eine niedrigere Oberfläche für die Kühlung bietet.
- Die Typprüfung mit dem PP/COC Demonstrator (16% kleiner) wurde bestanden.

Eine weitere Reduzierung der Kondensatorgröße kann durch eine weitere Steigerung der Energiedichte erreicht werden. Dafür muss bei der Nano-Route eine homogene Verteilung der Nanopartikel in die Polypropylen-Matrix ohne Einbuße im Molekulargewicht erreicht werden. Auch bei der Blend-Route kann eine Steigerung der Permittivität erreicht werden, indem

die geometrische Form einer zweiten Blendphase mit höherer Permittivität bei gleichzeitig geringen Verlusten gezielt in der Matrix vorliegt.

Zusätzlich muss neben der kompakteren Bauform und erhöhten Energiedichte, die Zuverlässigkeit der Leistungskondensatoren gewährleistet werden, damit sie zu einem zuverlässigen Netzbetrieb beitragen. Dafür ist es allerdings unumgänglich die technisch physikalischen Grenzen auszureizen und durch geeignete technologische Maßnahmen zu verschieben, um die erzielbare Energiedichte von Folienkondensatoren unter gleichzeitiger Wahrung der Zuverlässigkeit und der Selbstheilfähigkeit weiter zu erhöhen. Um dies zu erreichen, ist

- eine massiv verbesserte Kenntnis der Ausfallmechanismen,
- die Etablierung von Lebensdauermodellen zur Vorhersage der Ausfälle in Abhängigkeit der Einsatzbedingungen (Feldstärke, AC- bzw. DC-Belastung, Temperatur) und
- die Optimierung der bei der Herstellung von Folie und Wickel beeinflussbaren Parametern wie die Oberflächentopografie

absolut unabdingbar. Dadurch könnten aktuell sehr konservative Designregeln optimiert werden. Diese Themen sollen im Rahmen des beantragten Nachfolgeprojektes „LeiKo“ adressiert werden.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ein detaillierter zahlenmäßiger Nachweis über die Verwendung der bereitgestellten Fördermittel wird dem Projektträger von allen Partnern mit dem Formular „Zahlenmäßiger Nachweis gem. Nr. 19.3 NKBF 98“ übermittelt.

Eine Übersicht der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises für jeden Partner wird in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11: Wichtigste Positionen des zahlenmäßiger Verwendungsnachweises

[%]	SAG	BRU	ELE	LSP	LKT
Materialkosten	2,5	11		4	7
Personalkosten	97	60	59	82	67
Innerbetriebliche Leistungen		29	40		
Investition				14	26
Sonstige unmittelbare Kosten					

Die Partner haben sehr zielgerichtet zusammengearbeitet, um das Ziel eines funktionierenden Kondensators zu erreichen. Nachfolgend kommt eine Darstellung der wesentlichen Arbeitsschwerpunkte der einzelnen Partner.

Brückner Maschinenbau GmbH

Gemäß dem Arbeitsplan lag seitens Brückner Maschinenbau das Hauptaugenmerk auf der Folienherstellung und entsprechenden Foliencharakterisierung. Die zur Verfügung gestellten Mittel wurden zur Bearbeitung der entsprechenden Arbeitspakete verwendet.

Für die Herstellung von biaxial verstreckten Polymerfolien ist der Bezug von Rohstoffen und der Betrieb von verschiedenen Anlagen erforderlich. Bei Brückner stehen zur Verarbeitung von Kunststoffen eine Laborextrusion, ein Laborreckrahmen sowie eine Pilotanlage zur kontinuierlichen Herstellung von biaxial verstreckten Folien zur Verfügung. Insbesondere beim Betrieb der Pilotanlage fallen neben Kosten für den Betrieb der Anlage entsprechend hohe Materialkosten und hohe Personalkosten an. Die hohen Personalkosten bei Durchführung von Versuchen an der Pilotanlage begründen sich zum einen darin, dass für einen reibungslosen Betrieb der Anlage ein 5-köpfiges Team notwendig ist und zum anderen werden die erzeugten Folien

während und nach den Versuchen im gut ausgestatteten Labor bei Brückner von Fachpersonal hinsichtlich verschiedener Folieneigenschaften ausgewertet. Im hauseigenen Labor wurde neben Folien, die bei Brückner hergestellt wurden, auch Folien charakterisiert, die seitens der Projektpartner zur Verfügung gestellt wurden. Folglich sind auch hier Personalkosten bei der Durchführung der Folieneigenschaftencharakterisierung und Auswertung angefallen.

Die Planung und Auswertung von Untersuchungen und Versuchen erfolgte durch ausgebildete Ingenieure.

Anders als im Arbeitsplan angedacht, fand die Herstellung bauelementrelevanter Folieneigenschaften (AP10) nicht im Rahmen eines zweiten Pilotanlagen-Versuchsblocks statt. Zur Herstellung der entsprechenden Folieneigenschaftenmengen war die Durchführung weiterer, bei Antragstellung nicht eingeplanter Pilotanlagenversuche notwendig. Die hierbei zusätzlich angefallenen Kosten für Material, Betrieb der Anlage und Folieneigenschaftencharakterisierung konnten mit den zur Verfügung stehenden Mitteln abgedeckt werden.

ELECTRONICON Kondensatoren GmbH

Gemäß dem Arbeitsplan lag der Schwerpunkt der Aktivitäten der Fa. ELECTRONICON im Rahmen des Projektes auf die Verarbeitung der produzierten Folien, die Fertigung von Wickeln sowie die Herstellung und Prüfung der Demonstratoren (AP 11, 12 und 13). Die zur Verfügung gestellten Mittel wurden zur Bearbeitung der entsprechenden Arbeitspakete verwendet.

Anders als in der Vorkalkulation angenommen, wurde nur ein der drei Lösungsansätze vollständig evaluiert und durchlief den Produktionsprozess. Aus diesem Grund wurden die im ursprünglichen Budget geplanten Kosten für innerbetriebliche Leistungen unterschritten.

Bei der Recktechnischen Route wird nämlich eine Erhöhung der Durchschlagfestigkeit nur für Foliendicken festgestellt, die für die im Projekt betrachtete HVDC Anwendung nicht relevant sind. Es wurden daher lediglich Untersuchungen an Folien aus dem Labormaßstab durchgeführt und kleinere Mengen an Folie metallisiert. Einen vollständigen Typtest für Muster hat es nicht gegeben.

Bei der Nano Route, da bei dem Zeitpunkt der Entscheidung bzgl. der Materialauswahl für die Herstellung des Demonstrators die Charakterisierung der Nanokomposite im Labormaßstab noch keine Verbesserung der BDF im Vergleich zum reinen PP aufzeigten, wurden keine größeren Folieneigenschaftenmengen zur Metallisierung und Fertigung von Musterkondensatoren hergestellt. Der geplante Typtest wurde nicht als sinnvoll erachtet und nicht ausgeführt.

Bei der Blend Route basierend auf den im Laufe des Projektes gewonnenen Erkenntnissen hinsichtlich reduziertem Verlustfaktor und reduzierter Ausfallrate wurde dieser Folientyp als geeignetes Material für Untersuchungen im Demonstrator selektiert. Hierfür wurden die geplanten innerbetrieblichen Leistungen erbracht.

Da es sich um neuartiges Material handelte wurde ein höherer Einsatz an Personal aus den Bereichen Technologie sowie Entwicklung für sämtliche Produktionsschritte festgelegt. Mit dieser Maßnahme konnte das Risiko einer Produktionsunterbrechung minimiert werden und die geplanten Demonstratoren konnten vollständig gefertigt werden. Ein vollständiger Typtest nach IEC 6107:2007 wurde ausgeführt. Dieser liegt dem Bericht bei.

Institut für Kunststofftechnik (LKT)

Gemäß dem Arbeitsplan lag seitens LKT der Fokus auf der Herstellung der Blends, Compounds und Castfilme sowie den entsprechenden Charakterisierungen. Die zur Verfügung gestellten Mittel wurden zur Bearbeitung der entsprechenden Arbeitspakete verwendet. Die Materialmischungen wurden auf einem Doppelschneckenextruder hergestellt und die Folien auf einem Einschnellenextruder mit Breitschitzdüse gefertigt. Für den erfolgreichen Betrieb und die Überwachung der Extrusionsanlagen sowie durchgeführte Analysen z.B. der Foliendicke

sind, besonders bei neuen Materialsystemen, zeitgleich mindestens drei Personen erforderlich. Die für den Projektfortschritt grundlegenden, vielfältigen analytischen Untersuchungen zur thermischen und optischen Charakterisierung der selbst hergestellten und von Projektpartnern bereitgestellten Materialmischungen und Folien wurden am Lehrstuhl von wissenschaftlichen Mitarbeitern und technischen Angestellten präparativ vorbereitet und durchgeführt. Weitere Kosten fielen durch die Beschaffung der Materialien für die Verarbeitung und der Verbrauchsmittel für die Analytik (u.a. Schleifmittel, Einbettmittel, technische Gase) an. Die Versuchsplanung und Auswertung wurden von Wissenschaftlichen Mitarbeitern bearbeitet. Aus den Sachmitteln für Investitionen und den Dienstleistungen zugeordneten Mitteln wurde durch eine Umwidmung ein Konfokales Laserscanningmikroskop beschafft. Die Beschaffung ermöglichte es im Vergleich zum REM durch großflächige Aufnahmen an geätzten Proben repräsentative Aufnahmen der gesamten Folienmorphologie zu erstellen. Aus diesen konnte eine reproduzierbare rechnergestützte Bildauswertung mit hinreichendem Kontrast erfolgen. Weiterhin war die Bestimmung der Oberflächenmorphologie bzw. -rauheit großflächig möglich. Die ursprünglich geplanten Investitionen haben sich aus den folgenden Gründen als nicht mehr nötig erwiesen:

- Heißpresse: Die Probekörper können nicht verstreckt werden. Es kann keine repräsentative Folienmorphologie erzeugt werden.
- Schmelzepumpe: Diese wurde im Rahmen eines anderen Projekts beschafft.
- Flüssigdosierer: Voruntersuchungen zeigten zu Projektbeginn, dass sich jegliche Zusatzbestandteile (z. B. Trägerflüssigkeiten) im Werkstoff negativ auf die dielektrischen Eigenschaften und Durchschlagfestigkeit auswirken.
- Auftragsvergabe: Beim Agglomerieren von Nanopartikel mittels Bindersystem wurde befürchtet, da sich das Bindersystem ebenfalls negativ auf die dielektrischen Eigenschaften sowie die Durchschlagfestigkeit auswirkt.

Institut für Polymerwerkstoffe (LSP)

Der LSP hat sich entsprechend dem Arbeitsplan des Projektes schwerpunktmässig mit der labortechnischen Verstreckung von Castfilmen, die von den verschiedenen Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden, sowie mit der Charakterisierung der Materialien von Ausgangsmaterial bis zur fertigen Folie befasst. Die Charakterisierung umfasste wie geplant rheologische, molekulare, thermische und morphologische Untersuchungen. Die Vielzahl der durchzuführenden Charakterisierungen und die notwendige wissenschaftliche Ausarbeitung wurden von den aus dem Projekt finanzierten wissenschaftlichen Mitarbeitern und dem zugeordneten technischen Personal des Lehrstuhls geleistet. Abweichend von der Personalplanung konnte kein technischer Mitarbeiter für die Durchführung der Verstreckversuche bedingt durch die gute wirtschaftliche Lage gewonnen werden. Dafür wurden verstärkt studentische Mitarbeiter eingesetzt. Im Bereich der Investitionen konnten durch die getrennte Beschaffung von Rheometerzubehör und Messberücke Kosteneinsparungen erzielt werden.

Siemens AG

Der ursprüngliche Arbeitsplan und Verteilung der Kosten wurden im tatsächlichen Ablauf des Vorhabens geringfügig angepasst, vor allem durch die kostenneutrale Verlängerung und die über den ursprünglich geplanten Zeitraum hinaus fortgeführten Aktivitäten zur Verbesserung der Nanopartikelverteilung in die Polypropylen Matrix und Charakterisierung der hierbei zusätzlich hergestellten Folien (AP 3, 4, 5 und 8). Diese Aktivitäten konnten durch eine Umwidmung der geplanten, aber nicht verwendeten Einzelkosten in Personalkosten finanziert werden. Da der Demonstrator mit einem PP/COC Blend als Dielektrikum gebaut wurde musste kein Lieferant mit der Herstellung größerer Menge Nanokomposite beauftragt werden,

Neben den Materialkosten zur Beschaffung von Nanopartikeln und Chemikalien zu deren Funktionalisierung sowie zur Beauftragung von Lieferanten für die Herstellung von Nanokompositen, stellen die Personalkosten die wichtigste Position dar. Entsprechend des ursprünglichen Arbeitsplans werden diese Kosten durch folgende Forschungsaktivität im Labor durch hochqualifiziertes Personal (Ingenieure und Doktoren) begründet:

- Auswahl und Funktionalisierung der Nanopartikel
- Erarbeitung der optimalen Prozessparameter zur Herstellung der Nanokomposite und Blends
- Charakterisierung der Nanopartikel, Mischmaterialien und Folien in dem high-end Analytiklabor der zentralen Forschung der Siemens AG. Der Schwerpunkt der Charakterisierungsarbeiten lag bei den impedanzspektroskopischen Messungen aller hergestellten Folien.

Darüber hinaus stellen die Koordination des Projektes und die Definition der Zielparameter sowie kontinuierliche Anwendungsausrichtung entlang der gesamten Laufzeit des Projektes bis zur Begleitung der Endprüfung am Demonstrator weitere Personalkosten dar.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das anspruchsvolle Ziel des Vorhabens, einen Demonstrator reduzierter Größe für Umrichter der HGÜ Plattformen mit als Dielektrikum neuartigen Folien höherer Energiedichte oder niedrigeren dielektrischen Verluste zu bauen, wäre nicht möglich gewesen ohne öffentliche Förderung, aber auch nicht ohne den dauerhaft anspruchsvollen kooperativen Ansatz des Konsortiums. Um Kondensator-Folien mit einer im Vergleich zu dem bewährten Dielektrikums-Material Polypropylen, dessen Herstellungsprozess seit Jahrzehnten optimiert wurde, verbesserten Leistungsdichte zu erreichen, war das Know-How aller Partner entlang der Wertschöpfungskette ein entscheidender Erfolgsfaktor.

Der Markt verlangt nach immer effizienteren technischen Lösungen. Das beinhaltet sowohl die Kosten als auch die Baugröße der elektrotechnischen Anlagen. Bezogen auf die Komponente Leistungskondensator, kann dieses Ziel nur mit einer erhöhten Leistungsdichte erreicht werden.

Der Fokus des Projekts lag zunächst auf Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HVDC) basierend auf der modularen Multilevel-Converter (MMC) Technologie. Bei diesen MMC Converter-Stationen ist der Leistungskondensator von seiner Baugröße und Anzahl (2000 Stück pro Anlage) die bedeutsamste Komponente. Die Zielstellung Leistungskondensatoren mit einer erhöhten Leistungsdichte einzuführen, ist der größte Hebel für kleinere und kompaktere Stationen. Damit kann ein wesentlicher Beitrag zur Reduzierung der eingesetzten Rohstoffe und Transportkapazitäten für die Errichtung neuer Anlagen erreicht werden. Diese Einsparungen können mittelbar in einem positiven CO₂-Fussabdruck dargestellt werden.

Ohne eingehende Grundsatzuntersuchungen, Prozessläufe auf Folienfertigungsanlagen für Kondensatorfolien, Metallisierung auf Industrie-Anlagen und entsprechende Anwendungstests in Kondensatorwickeln können neuartige Dielektrikumsmaterialien jedoch nicht zielführend eingesetzt werden.

Zuerst ist für eine zielführende Modifizierung des Dielektrikumsmaterials ein fundiertes Know-how auf dem Gebiet der Polymerforschung und Verarbeitung notwendig, um geeignete Blendpartner und Oberflächenfunktionalisierung der anorganischen Füllstoffe auszuwählen und die Prozessparameter kontinuierlich an die Anforderungen des neuen Materials anzupassen. Um das Material mit dem höchsten Erfolgspotential zu identifizieren mussten Nanokomposite und Blends mit verschiedenen Zusammensetzungen (Typ und Füllgrad der zweiten Phase) hergestellt werden.

Zusätzlich war es für die Selektion der für einen Demonstrator aussichtsreichsten Materialvariante vorab zwingend erforderlich, gemeinsam mit den Partnern des Verbundprojekts

geeignete technische Kennwerte zu definieren, deren Charakterisierung methodisch und messtechnisch sicherzustellen und im Rahmen von Vorversuchen an Folienmuster zu bewerten. Dazu wurden entscheidende Analyse-Methoden identifiziert, die eine Evaluierung des Folienmaterials (Labormaßstab) schon im frühen Stadium vor dem Aufbau in Wickel erlauben und eine Abschätzung des Anwendungspotentials im Kondensator ermöglichen. So konnte ein Charakterisierungsprotokoll festgelegt werden, das Zeit und Kosten-Einsparung ermöglicht. Dadurch werden nur Wickel aus erfolgsversprechenden Materialien hergestellt und entsprechende Tests wie zeitaufwendige Lebensdaueruntersuchungen durchgeführt.

Diese Voruntersuchungen erfolgten bei den verschiedenen Partnern entlang der Wertschöpfungskette an Mustern aus unverstreckten Castfilmen, Folien, Kondensatorwickeln und auch an daraus gefertigten Testkondensatoren. Eingeschlossen waren, soweit technisch erforderlich und sinnvoll, auch ausgewählte Prozessuntersuchungen. Das betraf insbesondere den Prozessschritt Tempern, dessen Ergebnis stark von den thermischen Schrumpfeigenschaften der Folien abhängt.

Ohne die elektrischen Tests an Kondensatorwickeln aus den erfolgversprechendsten Materialien im Rahmen der Folienversuche wäre eine anwendungsnahe Bewertung der Muster nicht möglich gewesen. Es war daher erforderlich, Folienmengen zur Verfügung zu stellen, welche eine Metallisierung und Wickelherstellung zuließen. Nur dadurch war es möglich, gemeinsam mit den Verbundpartnern die aussichtsreichste Folienvariante für den Demonstrator zu ermitteln und einen technischen Wirksamkeitsnachweis für den konkreten HVDC-Leistungskondensatoren zu erbringen. Dieses begründet die Notwendigkeit und den Umfang der drei im Laufe des INFOKO-Projekts durchgeführten Kondensator-Folien-Kampagnen auf der Pilotanlage der Fa. Brückner.

Als Testkriterium zum Nachweis der Funktionalität kam die international anerkannte Norm IEC 61071:2017 [49] für die Demonstratoren zur Anwendung. Damit verbunden waren notwendigerweise alle Fertigungsschritte (Hauptprozess- bzw. Kondensatormontageschritte) ab Anlieferung der Kondensatorfolienmuster sowie die abschließende Typprüfung der Testmuster (Demonstratoren nebst Referenzmuster nach dem Stand der Technik). Durch Laborprüfungen wurde sichergestellt, dass die im Demonstrator verbauten Folien auch die vorgesehenen Eigenschaften besaßen.

Die geförderten Forschungsarbeiten an einem Leistungskondensator höherer Leistungsdichte für HGÜ Plattformen können durch die Demonstration des Lösungsansatzes und durch die bereichsübergreifende Präsenz des Themas im Hause Siemens zur Entwicklung von Leistungskondensatoren für weitere Anwendungen und deren Verwertung führen. Sie stellen aus dieser Sicht einen erfolgreichen und angemessenen Ressourceneinsatz dar.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Aus den technischen Ergebnissen des Vorhabens, nämlich der

- 1) Entwicklung neuartiger Folienmaterialien mit niedrigeren Verlusten auf Basis von PP/COC- Blends
- 2) Ertüchtigung neuartiger Folienmaterialien mit Potential zu erhöhter Energiedichte auf Basis von PP/SiO₂- Nanokomposite
- 3) Produktionsnahe Herstellung von Folien des neuartigen Materials
- 4) Anfertigung eines Demonstrators des größenreduzierten Leistungskondensators mit erhöhter Leistungsdichte

entstanden durch jährliche Fortschreibung im Rahmen der Zwischenberichte die beiden Verwertungsziele:

- 1) Kleinere Leistungskondensatoren für die Gleichstromübertragung herstellen
- 2) Festlegung eines Charakterisierungsprotokoll zur frühen Bewertung (im Labormaßstab) der Performanz von neuen Kondensatorfolien in Anwendungsbedingungen.

Anhand der Untersuchungen an den Demonstratoren bei der Fa. Elektronicon konnte bestätigt werden, dass durch die Verwendung von der auf der Pilotanlage gefertigten Folie basierend auf dem PP/COC-Blend eine Steigerung der Auslegefeldstärke gegeben ist. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wäre seitens der Fa. Brückner eine Kommerzialisierung der Folie aus dem Blend in dem entsprechenden Dickenbereich für die Anwendung in HGÜ-Kondensatoren möglich. Nach einem Upscaling von Pilot- auf Industriemaßstab und der Ausarbeitung eines entsprechenden Anlagenkonzepts wäre eine aktive Vermarktung der Folienherstellungsanlagen bei den Folienherstellern seitens der Fa. Brückner realisierbar.

Da bei der Blend Route (PP/COC) die Folien- und Prüfmusterherstellung sowie die im Anschluss durchgeführten Folien- und Wickeluntersuchungen und auch der abschließende Demonstrator-Typstest unter echten Fertigungs- bzw. Kondensator-Prüfbedingungen stattgefunden haben, können die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse direkt auf zukünftige Fertigungsläufe bzw. beabsichtigte Serienfertigungen bei der Fa. ELECTRONCON übertragen werden. Auch wird für die ausgewählte PP/COC-Kondensatorfolie aufgrund ihrer technischen Nähe zu den aktuell angewendeten Standard-BOPP-Folien nicht erwartet, dass wesentliche Kennwerte für künftige Fertigungen und Prüfungen offengeblieben sind und höhere Kosten für deren Verarbeitung entstehen.

Bei der Nano-Route lassen die Ergebnisse der Untersuchungen der Nano-Compounds eine Erhöhung der Energiedichte der PP Folie durch den Zusatz einer kleinen Menge anorganischen Füllstoffes erwarten. Dieses Ziel könnte nur unter der Voraussetzung erreicht werden, dass ein Verfahren zur agglomeratfreien Einarbeitung der Nanopartikel in die Polymermatrix, erarbeitet wird. Alle im Laufe des Projektes gesammelten Erfahrungen und Erkenntnis sind eine sehr gute Grundlage für eine erfolgreiche Weiterarbeit im Rahmen des beabsichtigten Folgeprojekts „LeiKo“.

Die im Rahmen des Projekts entwickelten größenreduzierten Kondensatoren mit größerer Energiedichte oder/geringerer Verlustleistung bieten der Siemens GP EPC TS im Hinblick auf die Verlustbewertung bei Ausschreibungen für HGÜ Anlage oder durch die Volumeneinsparung auf Offshore Plattform Vorteile:

Bei Verfügbarkeit eines qualifizierten, umfassend typgeprüften und spezifikationskonformen Kondensators mit höherer Energiedichte von der Fa. ELECTRONICON ist zunächst ein Einsatz eines solchen Kondensators in einer SVC PLUS Anwendung Seitens SIEMENS GP EPC TS vorstellbar.

Die im Laufe des Projektes durchgeführten umfangreichen Materialanalysen haben eine Identifizierung der für die Foliencharakterisierung sinnvollen und erforderlichen Analysemethoden ermöglicht. Daraus wurde ein Charakterisierungsprotokoll abgeleitet, das im angestrebten Nachfolgeprojekt zum Einsatz kommen wird, um die Materialien im Labormassstab zu bewerten. Zusätzlich wurden Methoden identifiziert, die für das Folgeprojekt angewandt werden sollten um ein Competence Center für Materialien für Leistungskondensatoren an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg aufzubauen. In den Bereichen Materialwissenschaften und Werkstofftechnik (LSP) sowie des Maschinenbaus (LKT) sind bereits heute fast alle wesentlichen Komponenten (Materialanalyse, Castfilmextrusion, biaxiale Verstreckung, Oberflächencharakterisierung und dielektrische Charakterisierung sowie die Ermittlung der BDF) vorhanden um Folienentwicklungen für Kondensatoren erfolgreich zu betreiben.

Der LSP verwertet die wissenschaftlichen Ergebnisse vor allem in Beiträgen auf Tagungen und in Veröffentlichungen.

Daneben finden Ergebnisse wie die rheologischen Messungen an den PP/COC-Blends sowie die Auswertung mittels des Emulsionsmodells nach Palierene Eingang in die Lehre am LSP.

Am LKT ist die Veröffentlichungen der wissenschaftlichen Ergebnisse aktuell in Arbeit, um Wirkzusammenhänge, besonders in Bezug auf die Beeinflussung der Blendmorphologie durch die Prozessführung, der Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Weiterhin lassen sich

durch die Ergebnisse neue wissenschaftliche Fragestellungen ableiten, die Synergien mit bestehenden Forschungsschwerpunkten bilden und in Form von Abschlussarbeiten bearbeitet werden können. Der Einfluss mehr- und einstufiger Extrusionsprozesse auf die Halbzeugqualität und den Materialabbau werden in der Lehre aufgenommen

2.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

In der Laufzeit des Projektes INFOKO sind dem Konsortium zwei weitere öffentlich geförderte Forschungsprojekte mit ähnlicher Zielrichtung wie INFOKO bekannt geworden. Es handelt sich um NanocompEIM II (Laufzeit 01.10.2016-31.12.2019, Fördergeber EPSRC, Großbritannien) sowie um das Projekt GRIDABLE aus dem Horizon 2020-Programm der Europäischen Kommission.

Zu NanocompEIMII sind nur wenige Angaben auffindbar. Die Webseite des Vorgängerprojekts (www.nanocompei.com), das sich in Kooperation u.A. mit General Electric mit nanomodifizierten Elektrischen Isolationsmaterialien für Hochspannungsisolation befasste, ist offline. Die Veröffentlichungen des Principal Investigators Prof. A. Vaughan (University of Southampton) legen den Schluss nahe, dass sich das Projekt, nach nanomodifizierten Harzsystemen im ersten Projektabschnitt, jetzt vor allem mit nanomodifiziertem Polyethylen befasst.

GRIDABLE läuft mit ursprünglich 9 Partnern aus 6 Ländern im Zeitraum vom 01.01.2017 bis zum 31.12.2020. Dabei haben sich zum Zeitpunkt der Berichtserstellung zwei Partner zurückgezogen (General Electric und 3D Elastomers) und ein Partner (ELECTRONICON) ist hinzugekommen. Letzterer ist auch Partner bei INFOKO und wird nach Absprache mit dem Konsortium nur Kondensatoren fertigen und standardmäßig charakterisieren. Der Schwerpunkt in GRIDABLE liegt auf der Entwicklung von mit Nanopartikeln dotiertem PP für Anwendung in Kondensatoren und Hochspannungskabeln. Die auf der Website www.gridable.eu abrufbaren Publikationen beschäftigen sich schwerpunktmäßig mit

- (1) Herstellung und Charakterisierung optimierter Haftvermittler
- (2) der Charakterisierung von biaxial verstreckten, nicht modifizierten Polypropylen-Filmen im Dickenbereich zwischen 5 μm und 20 μm (INFOKO um 10 μm)
- (3) Erzeugung und Charakterisierung von biaxial verstreckten Folien für Kondensatoranwendungen
- (4) PP basierte, nanomodifizierte Materialien zum Ersatz von vernetztem Polyethylen in Hochspannungskabeln

Dabei werden im Punkt (2) u.a. verschiedene Charakterisierungsverfahren wie die Ermittlung der Durchschlagfestigkeit, die dielektrische Spektroskopie oder die Messung von thermisch stimulierten Depolarisationsströmen (TSDC) umfänglich evaluiert. Bis zum 01.03.2020 beschäftigen sich nur wenige Publikationen bzw. publizierte Vorträge mit Veränderungen der Eigenschaften der Folie durch Nanopartikelmodifizierung. Dabei ist festzuhalten, dass mit Konzentrationen um 5 Gew. % gearbeitet wird. Die publizierten Durchschlagfestigkeiten von nanopartikelmodifiziertem PP-Folien im Dickenbereich für Kondensatoren liegen stets unter den von nicht modifizierten Folien. Als Grund wird eine nicht ausreichende Dispergierung vermutet, was sich mit den Erfahrungen des INFOKO-Projekts deckt. Ergebnisse über das Verhalten der Materialien in Kondensatoren sind nach unserem Wissen nicht verfügbar.

2.6 Veröffentlichungen der Ergebnisse

Das geförderte Thema, seine Ziele und seine Ergebnisse sind durch Beiträge in Rahmen von Konferenzen und Veröffentlichungen bekannt gemacht worden.

1. Vortrag Dr. Maximilian Streibl: "Ceramic Nanoparticles for the Improvement of Polymer Film Capacitors" - 93. DKG-Jahrestagung, 11.04.2018, Vortragsnummer 12263

2. Review-Paper (Open Access): "Materials and Applications of Polymer Films for Power Capacitors with Special Respect to Nanocomposites" - IEEE TDEI, DOI: 10.1109/TDEI.2018.007392
3. Paper (noch nicht veröffentlicht, wird aber in der April-Ausgabe von IEEE TDEI erscheinen): "On the Influence of Nanoparticles and their Functionalization on the Dielectric Properties of Biaxially Oriented Polypropylene for Power Capacitors" IEEE TDEI, DOI: tba
4. Vorträge durch M.Sc. Siegfried Werner und Dr. Joachim Kaschta. bei dem World Forum of Advanced Materials POLYCHAR 27 (Neapel, Italien, 14.-17. Oktober 2019)
5. Eingeladener Vortrag durch Herrn Dr. Joachim Kaschta "Modified biaxially stretched PP for energy storage in capacitors" bei der Tagung „RI²C-2019-Research, Invention and Innovation Conference“ in Bangkok Thailand in Dezember 2019. Der Vortrag erscheint im Tagungshandbuch der Konferenz.
6. Im Jahr 2020 sind Beiträge zu Fachtagungen in Peking, Tokio sowie zur VDE Hochspannungstagung in Berlin eingereicht worden. Entsprechende Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Busch, T. Mohr, "Biaxial orientierte Elektroisolierfolie", European Patent Application EP 1894716A1.
- [2] A. Grosrenaud, L. Schosseler, "Plastic Film Having a High Breakdown Voltage", European Patent Application EP 2108673A1.
- [3] M.Z.A. Munshi, "Methods and Systems of Dielectric Film Materials for Use in Capacitors", International PCT Publication Number WO 2009/023467A1.
- [4] S. Zhang, Q. Zhang, "High Electric Energy Density Polymeric Compositions, Methods of the Manufacture therefore, and Articles Comprising the Same", International PCT Publication Number WO 2009/151694A2.
- [5] Datenblatt Polyvinylidenfluorid (PVDF), Kern GmbH, abgerufen am 18. Mai 2015.
- [6] "Cyclic olefin copolymers (COC)", Datenblätter der Topas Advanced Polymers GmbH, Frankfurt www.topas.com, abgerufen am 10. März 2015.
- [7] S. Dasgupta, "Polypropylene Filled with Barium Titanate: Dielectric and Mechanical Properties", J. Appl. Polymer Sci., 22, 2383-2386 (1978).
- [8] Y. Bai et al., "High Dielectric Constant Ceramic Powder Polymer Composites", Applied Physics Lett. 76, 3804-3806 (2000).
- [9] P. Barber et al., "Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage", Materials 2009, 2, 1697-1733.
- [10] P. Thomas et al., "Dielectric Properties of poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composite thick films", eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.10 (2010) 632-643.
- [11] M.T. Sebastian und H. Jantunen, "Polymer-Ceramic Composites of 0-3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 7(4), 415-434 (2010).
- [12] M. Takala et al., "Dielectric Properties and Partial Discharge Endurance of Polypropylene-Silica Nanocomposite", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, pp. 1259-1267 (2010).
- [13] M. Takala et al., "Dielectric Properties of Nanostructured Polypropylene- Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Compounds", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, pp. 40-51 (2008).
- [14] F. Jacobs; "Polypropylene for Film Capacitors", CARTS Europe Conference 2006, p. 27-33, ISBN 9781627480819.
- [15] IEC61251:2015 Electrical insulation materials and systems – AV voltage endurance evaluation.[16] J.H. Koo: Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications, McGraw-Hill, New York (2006), 1. Auflage
- [16] J.H. Koo: Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications, McGraw-Hill, New York (2006), 1. Auflage
- [17] M.T. Rahman, M. Asadul Hoque, G.T. Rahman, M.A. Gafur, R.A. Khan, M.K. Hossain: Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites, Results in Physics, 13, 102264 (2019), doi: 10.1016/j.rinp.2019.102264
- [18] J. Yang, C. Liu, C. Zheng, H. Zhao, X. Wang, M. Gao: Effects of Interfacial Charge on the DC Dielectric Properties of Nanocomposites, Journal of Nanomaterials, 2016, Aufsatznr. 2935202, 1–11 (2016), doi: 10.1155/2016/2935202

- [19] M. Takala, H. Ranta, J. Pelto, S. Virtanen, V. Koivu, M. Pettersson, K. Kannus: Dielectric Properties of Polypropylene-Silica Nanocomposites, Proceedings of Nordic Insulation Symposium (NORD-IS09), 31–35, 15.06.2009 - 17.06.2009, Gothenburg, Sweden
- [20] M. Takala, H. Ranta, P. Nevalainen, P. Pakonen, J. Pelto, M. Karttunen, S. Virtanen, V. Koivu, M. Pettersson, B. Sonerud; et al.: Dielectric properties and partial discharge endurance of polypropylene-silica nanocomposite, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 17, 1259–1267 (2010), doi: 10.1109/TDEI.2010.5539698
- [21] S. Aulia, Z. Abdul-Malek, Y.Z. Arief, M.A.M. Piah, M. Jaafar: Partial discharge characteristic of low density polyethylene and silica nanocomposite, Applied Mechanics and Materials, 554, 133–136 (2014), doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.554.133
- [22] C. Meichsner, T. Clark, P. Groeppel, B. Winter, B. Butz, E. Spiecker: Formation of a protective layer during IEC(b) test of epoxy resin loaded with silica nanoparticles, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 19, 786–792 (2012), doi: 10.1109/TDEI.2012.6215081
- [23] J. Li, J. Claude, L.E. Norena-Franco, S.I. Seok, Q. Wang: Electrical energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites containing surface-functionalized BaTiO₃ nanoparticles, Chemistry of Materials, 20, 6304–6306 (2008), doi: 10.1021/cm8021648
- [24] G. Wang, X. Huang, P. Jiang: Tailoring dielectric properties and energy density of ferroelectric polymer nanocomposites by high-k nanowires, ACS applied materials & interfaces, 7, 18017–18027 (2015), doi: 10.1021/acsami.5b06480
- [25] K.B. Orodu, R.O. Afolabi, T.D. Oluwasijuwomi, O.D. Orodu: Effect of aluminum oxide nanoparticles on the rheology and stability of a biopolymer for enhanced oil recovery, Journal of Molecular Liquids, 288, Aufsatznr. 110864, 1-10 (2019), doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.141
- [26] B. Xu, H. Xu, Y. Song, Q. Zheng: Segmental dynamics and linear rheology of nearly athermal all-polystyrene nanocomposites, Composites Science and Technology, 177, 111–117 (2019), doi: 10.1016/j.compscitech.2019.04.025
- [27] I. Rytoluoto, K. Lahti, M. Karttunen, M. Koponen, S. Virtanen, M. Pettersson: Large-area dielectric breakdown performance of polymer films – Part II, Interdependence of filler content, processing and breakdown performance in polypropylene-silica nanocomposites, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 22, 2196–2206 (2015), doi: 10.1109/TDEI.2015.004764
- [28] P. Basappa, R. Dhara, M.A. Rab, A.E. Watson, C.M. Taylor, A. Vivas-Barber: An investigation into the effect of varying the main field and local field on the PD characteristics of nanofilled polypropylene films, 2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), 247–250, 07.06.2015 - 10.06.2015, Seattle, WA, USA, doi: 10.1109/ICACACT.2014.7223610
- [29] A.B. Poda, R. Dhara, M.A. Rab, P. Basappa: Evaluation of aging in nanofilled polypropylene by surface discharges, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 23, 275–287 (2016), doi: 10.1109/TDEI.2015.004773
- [30] W. Cao, Z. Li, G. Sheng, X. Jiang: Insulating property of polypropylene nanocomposites filled with nano-MgO of different concentration, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 24, 1430–1437 (2017), doi: 10.1109/TDEI.2017.006015
- [31] M. Takala, M. Karttunen, J. Pelto, P. Salovaara, T. Munter, M. Honkanen, T. Auletta, K. Kannus: Thermal, mechanical and dielectric properties of nanostructured epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15, 1224–1235 (2008), doi: 10.1109/TDEI.2008.4656229
- [32] S. Ju, M. Chen, H. Zhang, Z. Zhang: Dielectric properties of nanosilica/low-density polyethylene composites, The surface chemistry of nanoparticles and deep traps induced by nanoparticles, Express Polymer Letters, 8, 682–691 (2014), doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.71

- [33] Evonik Resource Efficiency GmbH: AEROSIL® – Pyrogene Kieselsäure, Technical Overview, Evonik Resource Efficiency GmbH, Hanau, Germany; 2017 [Zugriff am 29.05.2019] Verfügbar unter www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/AEROSIL-technical-overview-DE.pdf
- [34] P.A. Tipler, M. Basler, G. Mosca, D. Pelte: Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, Elsevier, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg (2007), 2. deutsche Auflage, revidierter Nachdruck
- [35] T. Tanaka: Promising characteristics of nanocomposite dielectrics, 2006 IEEE 8th International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, 12–22, 26.06.2006 - 30.06.2006, Bali, Indonesia, doi: 10.1109/ICPADM.2006.284108
- [36] T.J. Lewis: Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 11, 739–753 (2004), doi: 10.1109/TDEI.2004.1349779
- [37] T. Tanaka, M. Kozako, N. Fuse, Y. Ohki: Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 12, 669–681 (2005), doi: 10.1109/TDEI.2005.1511092
- [38] T. Tanaka: Interpretation of several key phenomena peculiar to nano dielectrics in terms of a multi-core model, 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 298–301, 15.10.2006 - 18.10.2006, Kansas, MO, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2006.311928
- [39] R.H. Müller, G.E. Hildebrand: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie praktische Messdurchführung Dateninterpretation: Colloidal Drug Carriers - cdc - 1st Expert Meeting Berlin 15.-17. 6. 1995, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1996), 1. Auflage
- [40] T. Tanaka: Dielectric nanocomposites with insulating properties, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 12, 914–928 (2005), doi: 10.1109/TDEI.2005.1522186
- [41] Evonik Resource Efficiency GmbH: AEROXIDE® – Pyrogene Metalloxide, Technical Overview 13, Evonik Resource Efficiency GmbH, Hanau, Germany; 2017 [Zugriff am 29.05.2019] Verfügbar unter www.aerosil.com/product/aerosil/downloads/to-13-aeroxide-pyrogene-metalloxide-de.pdf
- [42] T. Tanaka: A quantum dot model for nanoparticles in polymer nanocomposites, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 26, 276–283 (2019), doi: 10.1109/TDEI.2018.007599
- [43] Lanyi, F., P. Kunzelmann, und D. W. Schubert. 2016. „Novel Chart for Representation of Material Performance and Reliability.“ Macromolecular Symposia, 194-202.
- [44] Tanaka, Tashikatsu, Masahiro Kozako, Norikazu Fuse, und Yoshimichi Ohki. 2005. „Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposites.“ IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, August: 669-681.
- [45] Maaty, M. A., & Basset, D. (2006). On the time for fold surfaces to order during the crystallization of. *Polymer*, S. 7469-7476
- [46] Li, S., D. Min, W. Wang, und G. Chen. 2016. „Linking Traps to Dielectric Breakdown through Charge.“ IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, October: 2777-2785.
- [47] Palierne, J. F.: Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta* 29 (1990), Nr. 3, S. 204–214. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01331356>. – DOI 10.1007/BF01331356. – ISSN 0035–4511
- [48] Ebrahimi, M.; Nazockdast, H., Mehranpour, M., Morphology of PP/COC composites: Effects of shear rate and organoclay partitioning. (2017). <http://arxiv.org/pdf/1701.02077v1>
- [49] IEC 61071: 2017 Capacitors for power electronics

- [50] R.J. Hunter: *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*, Academic Press, London, New York (1981), 1. Auflage