

Maximilian Streibl

Polymere Dielektrika für
Leistungskondensatoren



Polymere Dielektrika für Leistungskondensatoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Maximilian Streibl
aus
Bayreuth

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter: Prof. Dr. habil Dirk Schubert
Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2020

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth

2020

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 16

Maximilian Streibl

Polymere Dielektrika für Leistungskondensatoren

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7564-9

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Marleen

Vorwort der Herausgeber

Für die Hochspannungs-Gleichstromübertragung werden Konverterstationen benötigt, in denen eine große Anzahl an Leistungskondensatoren verbaut ist. Solche Leistungskondensatoren bestehen aus einseitig metallisierten, mehrere Mikrometer starken, biaxial orientierten Polypropylenfolien (sog. BOPP-Folien), die als Dielektrikum dienen. Um (z.B. auf hoher See) kleiner bauen zu können, werden entweder Materialien mit höherer Permittivität (bei gleichbleibenden Verlusten und gleichbleibender Durchschlagsfestigkeit) oder Materialien mit einer höheren Durchschlagsfestigkeit, die dann dünner ausgeführt werden können, benötigt.

In der Literatur werden hierzu unter anderem zwei Ansätze verfolgt. Einerseits kann durch das Zumischen von Nanopartikeln zu den Polypropylenfolien die Durchschlagsfestigkeit erhöht werden. Andererseits bieten Polymerlegierungen, also makroskopisch homogene Mischungen von verschiedenen Polymeren (sog. Polymer-Blends), die Möglichkeit, die oben genannten elektrischen Materialeigenschaften maßzuschneidern, mit dem Ziel, die Durchschlagsfestigkeit und/oder die Permittivität zu erhöhen, und dabei die Verluste zumindest nicht größer werden zu lassen.

Dies ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Besonderes Gewicht wird auf den Einfluss der Zugabe keramischer Nanopartikel zu Polypropylen und auf eine Polymerlegierung aus Polypropylen und einem Cycloolefin-Copolymer (COC) gelegt. Neben der Herstellbarkeit und der Charakterisierung der Werkstoffe steht dabei die Untersuchung der resultierenden elektrischen Eigenschaften der Folien im Vordergrund. Dabei liegt der Fokus auf der Durchschlagsfestigkeit.

Die Arbeit endet nicht bei der Materialentwicklung im Labormaßstab, sondern es werden auch Hochskalierungsansätze durchgeführt und Kondensatoreinzelwickel hergestellt, die hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden. Schließlich finden auch an Normen angelehnte anwendungsrelevante Lebensdauerests bei erhöhten Temperaturen statt, um eine Aussage über die industrielle Relevanz treffen zu können.

Bayreuth im August 2020

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Moos für die hervorragende Betreuung während meines Promotionsvorhabens. Die zahlreichen Diskussionen und konstruktive Kritik haben diese Dissertation erst ermöglicht.

Ein besonderer Dank gilt auch der Abteilung CT REE MDM FMP der Siemens AG und dem Abteilungsleiter Herrn Dr. C. Schuh für die Anstellung während meiner Industriepromotion und die Einbindung in das Förderprojekt, aus dem die Ergebnisse für diese Dissertation entstanden.

Weiter möchte ich mich noch besonders bei meinen Kollegen Herrn Dr. R. Karmazin und Frau Dr. C. Cassignol bedanken, für steten Rat und Unterstützung im Forschungsprojekt.

Vielen Dank auch an Frau R. Wagner für die Organisation von Messterminen und Messinstrumenten am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth.

Auch bedanken möchte mich bei Herrn Dr. H. Kapitza (Siemens AG), Herrn Dr. V. Geitner (Electronicon GmbH), Frau C. Wagner (Brückner Maschinenbau GmbH), Herrn S. Werner (Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen), Herrn A. Fischer und Herrn R. Frank (beide Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen) für die Probenherstellung, Durchführung von Messungen und das Teilen der Daten und Ergebnisse.

Weiterhin möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Kollegen bei Siemens, am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth und den Kollegen im Forschungskonsortium bedanken, die mein Arbeitsumfeld durch ihre Hilfsbereitschaft und nette Art sehr angenehm gestalteten.

Beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes „InFoKo – Innovativer Folienkondensator“ mit dem Förderkennzeichen 03ET7559B bedanken.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die fortwährende Unterstützung bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben, ohne das diese Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt bedanke ich mich besonders bei meiner Frau für ihre Unterstützung und den Rückhalt sowie die aufmunternden Worte während dieser Zeit.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Energiewende gewinnt die Hochspannungs-Gleichstromübertragung (HGÜ) insbesondere aufgrund von Offshore-Windparks immer mehr an Bedeutung. Für die Stromübertragung zum Land sind HGÜ-Seekabel der einzig praktikable Weg, weshalb der Wechselstrom der Windräder auf Offshore-Plattformen in Gleichstrom konvertiert und am Festland für den Anschluss an das Wechselstromnetz wieder zurückkonvertiert werden muss. In diesen Konverterstationen ist eine große Anzahl an Leistungskondensatoren verbaut, welche derzeit aus einseitig metallisierten, hochreinen Polypropylenfolien aufgebaut werden. Der Stand der Technik sind mehrere Mikrometer dicke biaxial orientierte Polypropylenfolien (BOPP-Folien), was bedeutet, dass das Polypropylen nach der Extrusion in Extrusionsrichtung und quer dazu verstreckt wird. Polypropylen fungiert im Kondensator als Dielektrikum, auf das die Metallisierung direkt aufgebracht werden kann. Um Konverterstationen effizienter zu gestalten, ist es also zielführend, die Eigenschaften der Polypropylenfolie hinsichtlich der Anwendung als Dielektrikum im Kondensator zu verbessern, d. h. die Verluste sollen verringert, die Durchschlagsfestigkeit erhöht und die Foliendicke verringert werden.

In dieser Arbeit wurden deshalb zwei Ansätze gewählt, um BOPP-Folien für die Anwendung als Dielektrikum in Leistungskondensatoren zu verbessern:

In einem Ansatz soll ein Blend aus Polypropylen mit einem Cycloolefin Copolymer (COC) hergestellt werden. Dies hat zum Ziel, die dielektrischen Verluste zu verringern und die Temperaturstabilität der Folie zu erhöhen, da das ausgewählte COC einen um eine Größenordnung niedrigeren Verlustfaktor und eine höhere Einsatztemperatur als PP aufweist.

Im anderen Ansatz sollen oxidische Nanopartikel in das Polypropylen eingearbeitet werden, um die Durchschlagsfestigkeit und dadurch die Betriebsfeldstärke erhöhen zu können. Damit wäre es möglich, die Foliendicke – und damit das Kondensatorvolumen – bei gleichbleibender Anwendungsspannung zu verringern. Das Volumen lässt sich dabei mit dem Quadrat der Feldstärke bzw. der Dicke reduzieren. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln ist es möglich, mit sehr geringen Massenanteilen der Nanopartikel große Volumen der umgebenden Polymermatrix zu beeinflussen, sofern die Nanopartikel fein verteilt in der Matrix vorliegen.

Beide Ansätze wurden zuerst mit kleinen Materialmengen im Labormaßstab getestet, um Parameter wie den Massenanteil des Füllstoffs und Verarbeitungseinflüsse zu untersuchen. Anschließend wurden die Materialmengen auf größere Anlagen bis zu einer Pilotanlage hochskaliert, um schließlich eine Materialvariante auszuwählen, die für den Aufbau eines Kondensators geeignet wäre. Es wurden Materialien für drei Pilotanlagenläufe ausgewählt, aus denen dann Kondensatoreinzelwickel hergestellt wurden, die hinsichtlich der Lebensdauer charakterisiert werden konnten.

Für den Nanopartikelansatz wurden zehn pulverförmige Nanopartikelsysteme und ein flüssiger Nanofüllstoff für die Untersuchungen im Labormaßstab ausgewählt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen dem Zetapotential der pulverförmigen Nanopartikel in Isopropanol und der Agglomerationsneigung in

Polypropylen besteht. So lässt sich durch eine relativ schnelle Messung eine erste Abschätzung treffen, ob ein vorliegendes Nanopartikelsystem grundsätzlich für die Einarbeitung in PP geeignet ist. Im Labormaßstab wurden alle elf Nanofüllstoffe mit 5 % Massenanteil in PP mit gleichen Maschinenparametern eingearbeitet und zu Folien verstreckt. Es wurde gefunden, dass die Basispartikel bei gleicher Oberflächenfunktionalisierung einen Einfluss auf den Verlustfaktor haben: Al_2O_3 und TiO_2 erhöhen den Verlustfaktor, während SiO_2 den Verlustfaktor nicht erhöht. TiO_2 erhöht dabei den Verlustfaktor deutlich stärker als Al_2O_3 . Auch die Oberflächenfunktionalisierung hat bei gleichen SiO_2 -Basispartikeln einen deutlichen Einfluss auf den Verlustfaktor: Während kurze aliphatische Reste, wie Methylgruppen den Verlustfaktor verringern, da sich eine starke Matrixanbindung über van-der-Waals-Wechselwirkungen einstellt, führen Doppelbindungen und Estergruppen in der Funktionalisierung zu einer schwächeren Matrixanbindung und dadurch zu erhöhten Verlustfaktoren. Auch wurde eine Nukleierungswirkung der Nanopartikel für die Kristallisation des Polypropylens gefunden. Bei einem Nanopartikel-Massenanteil von 0,25 % wurde im Labormaßstab aufgrund des niedrigen Füllgrades kein wesentlicher Einfluss auf den Verlustfaktor beobachtet. Für diese Laborversuche wurde eine Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit für bestimmte Nanokomposite im Vergleich zum ungefüllten Polypropylen gefunden. Deshalb wurden zwei Partikelsysteme P1 und P2 ausgewählt, die eine Steigerung der Skalen- und Formparameter α und β der Weibull-Verteilung der Durchschlagsfestigkeit ergaben. Für diese beiden Partikelsysteme wurde dann der Massenanteil variiert und gefunden, dass ein Nanopartikelmassenanteil zwischen 0 % und 5 % hinsichtlich der Anwendung die besten Möglichkeiten zur Verbesserung des Dielektrikums bietet.

Anschließend wurden die beiden Partikelsysteme auf größeren Anlagen zu Nanokompositen verarbeitet. Es wurde gefunden, dass eine höhere Scherbeanspruchung während der Compoundierung zu besserer Dispersion der Nanopartikel in der Polypropylenmatrix führt, aber zu keinen signifikanten Änderungen der Durchschlagsfestigkeit oder der dielektrischen Verluste führen, sofern das Molmassenmittel des Polypropylens nicht verändert wird und auch die Rauheit der Folien ähnlich bleibt. Dass eine erhöhte Rauheit der verstreckten Folien zu verringerter Durchschlagsfestigkeit führt ist in der Literatur beschrieben und wurde auch in dieser Arbeit bestätigt.

Bei zu starker thermomechanischer Beanspruchung des Polypropylens während der Compoundierung kann es allerdings zur Degradation der PP-Molekülketten kommen, was in einer Abnahme des Molmassenmittels beobachtbar ist. Ist die Degradation stark genug ausgeprägt, so sinkt die Durchschlagsfestigkeit der BOPP-Folie deutlich ab. Dieser Effekt ist deutlich stärker ausgeprägt als die Zunahme der Durchschlagsfestigkeit durch die Nanopartikel, sodass es bei den Pilotanlagenversuchen zu einer Abnahme der Durchschlagsfestigkeit für alle betrachteten Nanokomposite kam. Die Degradation durch die thermomechanische Belastung während der Compoundierung war in diesen Fällen zu stark, weshalb eine Hochskalierung der im Labor erzielten Verbesserungen nicht erreicht wurde. In den Lebensdaueruntersuchen zeigten die Nanokomposite auch schlechtere Eigenschaften. Die P1-Komposite zeigten, mit Ausnahme eines Wickels, Totalausfälle innerhalb der ersten 250 h des Lebensdauerversuchs, während die P2-Komposite

zwar die Prüfnorm IEC 61071 bestanden, allerdings eine stärkere Änderung der Kapazität und des Verlustfaktors zeigten als die Polypropylen-Referenz.

Im Blend-Ansatz konnte im Labormaßstab eine Verringerung des Verlustfaktors für COC-Massenanteile von 10 % bis 30 % nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass bereits 10 % bis 20 % COC-Massenanteil genügen, um den Verlustfaktor um etwa 60 % gegenüber Polypropylen zu verringern. Höhere COC-Anteile führen zu keiner weiteren signifikanten Reduktion des Verlustfaktors.

Es wurde weiter gefunden, dass Relaxations- und Temperschriffe grundsätzlich einem geringeren Verlustfaktor zuträglich sind. Inhomogene Kraffeinleitung beim Reckprozess kann den Verlustfaktor durch das stärkere Einbringen von mechanischen Spannungen – und damit höheren Restspannungen nach dem Relaxations- und Temperschriff – erhöhen.

Es wurde auch gezeigt, dass die im PP unlösliche COC-Phase die Kristallisation des PP behindert und den Kristallisationsgrad der PP-Matrix verringert.

Die Laborergebnisse des Blend-Ansatzes konnten auf die Pilotanlage hochskaliert werden, wenngleich die Absolutwerte des Verlustfaktors aufgrund der inhomogenen Kraffeinleitung durch den kontinuierlichen Verstreckprozess höher lagen als in den Laborversuchen mit homogener Kraffeinleitung. Bei gleichbleibendem Skalenparameter der Durchschlagsfestigkeit im Vergleich zur PP-Referenz konnten in den Pilotanlagenläufen höhere Formfaktoren der Weibullverteilung erreicht werden, was bedeutet, dass die Durchschläge in einem engeren Bereich liegen. Damit können eventuell Sicherheitsfaktoren für die Kondensatorherstellung niedriger ausgelegt werden. Zudem wurde für die PP/COC-Blends mit 20 % COC-Massenanteil eine höhere Temperaturstabilität der Durchschlagsfestigkeit ab etwa 90 °C festgestellt. Die Betriebstemperatur der Kondensatoren ist im konkreten Anwendungsfall von HGÜ-Leistungskondensatoren mit 60 °C zwar deutlich niedriger, allerdings können lokal erhöhte Temperaturen von etwa 80 °C in aktuell verwendeten Kondensatoren beobachtet werden.

In den Lebensdauerersuchen wurde gefunden, dass die PP/COC-Blends unter bestimmten Umständen eine erhöhte Temperaturstabilität und damit ein gegenüber reinem Polypropylen verbessertes Lebensdauerverhalten zeigen.

Summary

In the context of the energy revolution, high-voltage direct current (HVDC) transmission is becoming more and more important, particularly due to offshore wind farms. For power transmission to the shore, HVDC undersea cables are the only practicable way, which is why the alternating current from the wind turbines on offshore platforms has to be converted into direct current and converted back on land for connection to the alternating current grid. A large number of power capacitors are installed in these converter stations, which are currently constructed from high-purity polypropylene films metallized on one side. The state of the art is biaxially oriented polypropylene films (BOPP films) of several micrometers thickness, which means that after extrusion the polypropylene is stretched in the extrusion direction and crosswise to it. Polypropylene acts as the dielectric in a capacitor onto which the metallization can be applied directly. In order to make converter stations more efficient, it is therefore advisable to improve the properties of the polypropylene film with regard to its use as a dielectric in the capacitor, i.e. to reduce losses, increase the dielectric strength and reduce the film thickness.

In this thesis, two approaches were chosen to improve BOPP films for use as dielectric in power capacitors:

One approach is to produce a blend of polypropylene with a cycloolefin copolymer (COC). The aim is to reduce the dielectric losses and to increase the temperature stability of the film, since the selected COC has a lower loss factor by an order of magnitude and a higher application temperature than PP.

In the other approach, oxidic nanoparticles are to be incorporated into the polypropylene in order to increase the dielectric strength and thus the operating field strength. This would make it possible to reduce the film thickness – and thus the capacitor volume – at a constant application voltage. The volume can be reduced with the square of the field strength or thickness. Due to the high specific surface area of nanoparticles, it is possible to influence large volumes of the surrounding polymer matrix with very small mass fractions of the nanoparticles, provided that the nanoparticles are finely distributed in the matrix.

Both approaches were first tested with small amounts of material on a laboratory scale to investigate parameters such as the mass fraction of the filler and processing influences. The material quantities were then scaled up to a pilot plant to finally select a material variant suitable for the construction of a capacitor. Materials were selected for three pilot plant runs, from which individual capacitor windings were then produced that could be characterised in terms of service life.

For the nanoparticle approach, ten powdery nanoparticle systems and one liquid nano filler were selected for laboratory-scale investigations. It could be shown that there is a correlation between the zeta potential of the powdery nanoparticles in isopropanol and the agglomeration tendency in polypropylene. Thus, a relatively fast measurement allows an initial estimate to be made as to whether an existing nanoparticle system is basically suitable for incorporation into PP. On a laboratory scale, all eleven nanoparticle systems with a 5 % mass fraction were incorporated into PP with the same

machine parameters and stretched to form films. It was found that the base particles have an influence on the loss factor with the same surface functionalization: Al_2O_3 and TiO_2 increase the loss factor, while SiO_2 does not increase the loss factor. TiO_2 increases the loss factor significantly more than Al_2O_3 . Surface functionalization also has a significant influence on the loss factor for the same SiO_2 base particles: while short aliphatic groups, such as methyl groups, reduce the loss factor, since a strong matrix bond is formed via van-der-Waals interactions, double bonds and ester groups in the functionalization lead to a weaker matrix bond and thus to increased loss factors. A nucleation effect of the nanoparticles for the crystallization of polypropylene was also found. With a nanoparticle mass fraction of 0.25 %, no significant influence on the loss factor was observed on a laboratory scale due to the low degree of filling. For these laboratory tests, an increase in dielectric strength was found for certain nanocomposites compared to unfilled polypropylene. Therefore, two particle systems P1 and P2 were selected, which resulted in an increase in the scale and shape parameters α and β of the Weibull dielectric strength evaluation. For these two particle systems, the mass fraction was then varied and it was found that a nanoparticle mass fraction between 0 % and 5 % offered the best possibilities for improving the dielectric with regards to the application.

The two particle systems were then processed into nanocomposites in larger plants. It was found that a higher shear stress during compounding leads to better dispersion of the nanoparticles in the polypropylene matrix but does not lead to significant changes in dielectric strength or dielectric losses, as long as the mean molecular weight of the polypropylene is not changed, and the roughness of the films remains similar. The fact that an increased roughness of the stretched films leads to reduced dielectric strength is described in the literature and has also been confirmed in this paper.

However, excessive thermomechanical stress on the polypropylene during compounding can lead to degradation of the PP molecular chains, which can be observed in a decrease in the mean molecular weight. If the degradation is sufficiently pronounced, the dielectric strength of the BOPP film decreases significantly. This effect is much more pronounced than the increase in dielectric strength caused by the nanoparticles, so that in the pilot plant trials there was a decrease in dielectric strength for all the nanocomposites under consideration. Degradation due to thermomechanical stress during compounding was too strong in these cases, which is why upscaling of the improvements achieved in the laboratory was not reached. In the lifetime tests, the nanocomposites also showed poorer properties. The P1 composites showed total failures within the first 250 h of the service life test with the exception of one winding, while the P2 composites passed the IEC 61071 test standard but showed a stronger change in capacity and loss factor than the polypropylene reference.

In the blend approach, a reduction of the loss factor for COC mass fractions of 10 % to 30 % could be demonstrated at the laboratory level. It has been shown that 10 % to 20 % COC mass fraction is sufficient to reduce the loss factor by about 60 % compared to polypropylene. Higher COC contents do not lead to a further significant reduction of the loss factor.

It was also found that relaxation and annealing steps are generally beneficial to a lower loss factor. Inhomogeneous force transmission during the stretching process can

increase the loss factor by stronger introduction of mechanical stresses - and thus higher residual stresses after the relaxation and tempering steps.

It was also shown that the COC phase which is insoluble in PP impedes the crystallization of PP and reduces the degree of crystallization of the PP matrix.

The laboratory results of the blend approach could be scaled up to the pilot plant, although the absolute values of the loss factor were higher due to the inhomogeneous force transmission by the continuous stretching process than in the laboratory tests with homogeneous force transmission. With a constant scale parameter of the dielectric strength in comparison to the PP reference, higher form factors of the Weibull distribution could be achieved in the pilot plant runs, which means that the dielectric strength lies within a narrower range. This means that safety factors for capacitor production may be lower. In addition, the PP/COC blends with a 20 % COC mass fraction were found to have a higher temperature stability of the dielectric strength above about 90 °C. Although the operating temperature of the capacitors is significantly lower in the specific application of HVDC power capacitors with 60 °C, locally increased temperatures of around 80 °C can be observed in capacitors currently in use.

In the lifetime tests, it was found that the PP/COC blends may show increased temperature stability under certain circumstances and thus an improved lifetime behavior compared to pure polypropylene.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	i
Danksagung	ii
Zusammenfassung	iii
Summary	vi
Inhaltsverzeichnis	ix
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen, Stand der Technik und Forschungsansätze.....	5
2.1 Herstellung von Folienkondensatoren (industrielle Fertigung)	5
2.2 Polypropylen.....	6
2.3 Weitere Polymere für Kondensatoranwendungen	7
2.4 Polymerblends.....	11
2.5 PP-COC-Blends	12
2.6 Nanokomposite	13
2.7 Funktionalisierung von oxidischen Nanopartikeln.....	14
2.8 Nanokomposite – Modellvorstellungen.....	14
2.9 Nanokomposite – Stand der Forschung	18
2.9.1 Polypropylen-Nanokomposite	19
2.9.2 Polyethylen-Nanokomposite.....	24
2.9.3 Epoxid-Nanokomposite	26
2.9.4 PVDF-Nanokomposite	27
2.9.5 Andere Nanokomposite.....	28
2.9.6 Zusammenfassung der Eigenschaften von Nanokompositen	28
3. Ziel der Arbeit	30
4. Experimentelle Methoden	33
4.1 Probenpräparation.....	33
4.1.1 Überblick	33
4.1.2 Compoundierung und Folienherstellung	35
4.1.3 Metallisierung für elektrische Impedanzmessungen und Geometriebestimmung	37
4.1.4 Herstellung von Prüflingen für Lebensdauertests und Lebensdauertests an Kondensatoreinzelwickeln	39
4.2 Elektrische Impedanzmessung.....	40
4.3 Durchschlagsfestigkeitsmessung	43
4.4 Weitere Messungen	45
4.4.1 Rauheit.....	45

4.4.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	46
4.4.3	Differenzialkalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry).....	46
4.4.4	Bestimmung der spezifischen Oberfläche – BET-Messung	47
4.4.5	Zeta-Potential-Messung	48
4.4.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	48
4.4.7	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	48
5.	Ergebnisse und Diskussion	50
5.1	Polymerblends.....	50
5.1.1	Einfluss des COC-Anteils auf den Verlustfaktor.....	50
5.1.2	Einfluss der Herstellungsroute und Verarbeitungsparameter auf dielektrische Eigenschaften.....	52
5.1.3	Zusammenfassung.....	62
5.2	Nanokomposite	64
5.2.1	Charakterisierung der Nanopartikel.....	64
5.2.2	Auswahl von Nanopartikelsystemen im Labormaßstab für weitere Untersuchungen und Hochskalierung.....	69
5.2.3	Einfluss des Massenanteils der Füllstoffe	81
5.2.4	Einfluss der Verarbeitung	85
5.2.5	Hochskalierung	96
5.2.6	Zusammenfassung.....	103
5.3	Lebensdauertests.....	105
5.3.1	Erster Pilotanlagenlauf	105
5.3.2	Zweiter Pilotanlagenlauf.....	108
5.3.3	Zusammenfassung Lebensdauerversuche	112
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	114
7.	Literaturverzeichnis	118
Anhang	132
Anhang A	Berechnung des Verlustfaktors durch die Impedanz	132
Anhang B	Berechnung des Volumenverhältnisses Grenzschicht zu Partikel ..	133
Anhang C	Partikelsysteme	134
Anhang D	Probenbezeichnungen.....	135
Anhang E	Weibull-Plots.....	140
Abkürzungen	150

1. Einleitung

Die wachsende Nachfrage nach umweltfreundlichen Technologien erfordert eine schnelle Entwicklung der Möglichkeiten, Energie aus erneuerbaren Quellen zu gewinnen. Vor allem Offshore-Windparks sind einem hohen Interessenwachstum ausgesetzt. Die effiziente Energieübertragung über weite Strecken mittels Seekabel an das Ufer stellt hierbei aber eine besondere Herausforderung dar. Da eine Übertragung mittels Wechselstroms zu stark verlustbehaftet ist, bleibt lediglich eine Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ) als sinnvolle Alternative. Hierzu muss allerdings der in den Windkraftanlagen erzeugte Wechselstrom zuerst auf Offshore-Plattformen zu Gleichstrom und anschließend an Land wieder zu Wechselstrom konvertiert werden, damit die erzeugte elektrische Energie in das Stromnetz eingespeist werden kann. Eine der Hauptkomponenten dieser Konverterstationen sind Leistungskondensatoren im Zwischenkreis, deren Aufgabe die Zwischenspeicherung elektrischer Energie ist. Die Hauptanforderungen für den Einsatz auf Offshore-Plattformen sind eine hohe Energiedichte aufgrund des begrenzten Platzbedarfs und hohe Zuverlässigkeit [1] sowie niedrige Kosten. Ein Vergleich verschiedener Kondensatortypen ist in Abbildung 1 dargestellt. Aufgetragen ist die typische Kapazität eines Einzelkondensators über die Betriebsspannung.

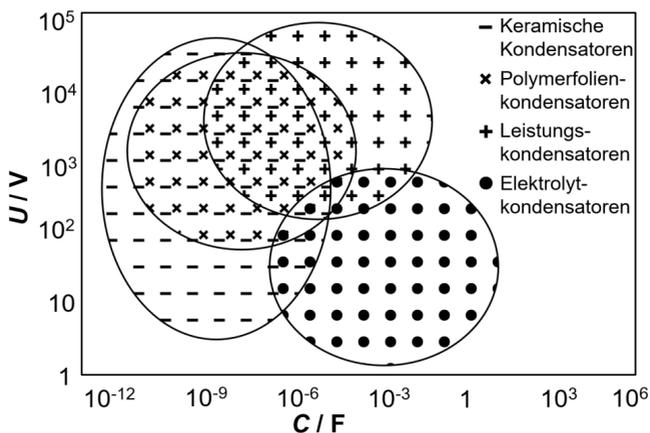


Abbildung 1: Vergleich verschiedener Kondensatortypen hinsichtlich Spannung und Kapazität. Daten aus [1–4], Abbildung leicht abgeändert aus [5].

Je nach Art des dielektrischen Materials kann ein Kondensator für Hochspannungs- oder Hochlastanwendungen geeignet sein. So muss meist ein Kompromiss zwischen hoher Anwendungsspannung und hoher Kapazität eingegangen werden. Keramische Kondensatoren sind meist sehr spannungsfest, können aber aufgrund fehlender Selbstheilungsmechanismen nicht zu großen, dauerfesten Einzelkondensatoren

aufgebaut werden. Elektrolytkondensatoren können auf der anderen Seite nur für niedrigere Spannungsniveaus ausgelegt werden, erreichen aber bauartbedingt teils sehr hohe Kapazitäten. Polymerfolien stellen eine Art Bindeglied zwischen den anderen beiden Technologien dar, da hier hohe Anwendungsspannungen bei gleichzeitig relativ hohen Kapazitäten erreicht werden können. Aufgrund der Selbstheilungseigenschaften von Polymerfolien können große Volumina, bzw. Kondensatorflächen prozesssicher und langzeitstabil realisiert werden. Unter den verschiedenen Kondensatortypen werden heute auf Offshore-Plattformen vorzugsweise Kondensatoren mit Polymerfolien als dielektrischen Materialien eingesetzt. Kondensatoren auf Polymerfolienbasis zeichnen sich durch ein hervorragendes Selbstheilungsverhalten und niedrige Kosten aus [2]. Verschiedene Polymerfolienmaterialien, die in Kondensatoren verwendet werden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. T_{\max} beschreibt die maximale Betriebstemperatur, die sich aus den unterschiedlichen Eigenschaften des Polymers ergeben kann. Dies kann beispielsweise ein deutlicher Rückgang der Durchschlagsfeldstärke aufgrund von Überschreitungen der Kristallisationstemperaturen (T_c) bei teilkristallinen Polymeren oder der Glasübergangstemperatur (T_g) bei amorphen Polymeren sein.

Moderne Leistungskondensatoren basieren typischerweise auf Polypropylenfolien [2]. Die zum Beispiel im Vergleich zu PET oder PVDF relativ niedrige Permittivität von BOPP (biaxial orientiertes Polypropylen) wird durch die sehr hohe Durchschlagsfestigkeit sowie die niedrigen dielektrischen Verluste (welche zu niedrigerer Eigenerwärmung im Betrieb führen) aufgewogen.

Wegen des relativ niedrigen Energieinhaltes von BOPP-Folienkondensatoren sind diese elektrischen Komponenten verantwortlich für etwa zwei Drittel des Hardwarevolumens von HGÜ-Konverterstationen. Da zwischen den Komponenten der Anlage gewisse Luftstrecken einzuhalten sind um Spannungsüberschläge zu verhindern, ist der Anteil am Gesamtvolumen der Konverterhalle geringer. So wird schnell klar, dass sich hier eine Möglichkeit ergibt, bereits durch kleine Änderungen des Materials große Auswirkungen auf die gesamte Konverteranordnung zu erreichen.

Wie bereits oben angesprochen, sind die dielektrischen Verluste im Kondensatormaterial mitverantwortlich für die Eigenerwärmung des Kondensators und tragen zur thermischen Last bei, welche durch entsprechende Kühlung abtransportiert werden muss. Ein Ansatz zur Verbesserung des Dielektrikums ist daher die Verringerung der dielektrischen Verluste im Material und damit eine Reduktion der erzeugten Wärme beim Betrieb sowie eine Steigerung der Übertragungseffizienz.

Ein anderer Ansatz ist die Verringerung des benötigten Materials für eine festgelegte Kapazität. Dies kann bei Betrachtung von Gleichung 1 durch zweierlei Ansätze geschehen.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{V}{d^2} \Rightarrow V = \frac{C d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (1)$$

In Gleichung 1 sind C die Kapazität, ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die relative Permittivität des Dielektrikums, A die Elektrodenfläche, d der Elektrodenabstand und V das Volumen zwischen den Elektroden, berechnet aus dem Produkt von

Elektrodenfläche und -abstand, welches gleichzusetzen ist mit dem Volumen des Dielektrikums [6, S. 765].

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Polymerfolien für Kondensatoren [2,3,7–12].
 Abkürzungen: BOPP: Biaxial orientiertes Polypropylen, PE: Polyethylen, PET: Polyethylenterephthalat, SC-PC: Polycarbonat aus Gießverfahren (Solvent Cast), PVDF: Polyvinylidenfluorid, PEN: Polyethylenphthalat, PPS: Polyphenylsulfid, PVDF-CTFE: Polyvinylidenfluorid-chlorotrifluorethylen, P(TFE-co-VDF): Poly(tetrafluorethylen-co-vinylidenfluorid), PI: Polyimid, PEEK: Polyetheretherketon, cm-PEI: cyano-modifiziertes Polyetherimid, PTFE: Polytetrafluorethylen, FPE: Fluorenpolyester, PMMA: Polymethylmethacrylat, ϵ_r : Permittivität, T_{max} : maximale Dauerbetriebstemperatur, E_D : Gleichstromdurchschlagsfestigkeit (bei RT (Raumtemperatur)), $\tan(\delta)$: dielektrischer Verlustfaktor (bei Raumtemperatur, 1 kHz), w_{el} : elektrische Energiedichte des Kondensators, * bei 1 kHz & RT, + 100 Hz & RT, ^a Kugel-Platte-Elektroden, ^b metallisierte Al-Elektroden auf beiden Probenseiten mit 35 mm Durchmesser, ^c metallisierte Elektrode mit 2,5 mm Durchmesser, ^d Kugel-Kugel-Elektroden mit 6,35 mm Durchmesser, ^e metallisierte Folien mit 2 cm² Elektrodenfläche, ^f Platte-Platte-Elektroden mit 1,26 cm² Elektrodenfläche, ^g metallisierte Elektroden mit 0,25 mm² Elektrodenfläche, ^h Zylinder-Platten-Elektroden, ^{na} keine Daten vorhanden.

Polymerfolie	ϵ_r	$T_{max} / ^\circ\text{C}$	$E_D / \text{V}/\mu\text{m}$	$\tan(\delta) / \%$	$w_{el} / \text{J}/\text{cm}^3$
BOPP	2,2 [*] [3]	90-105 [2,3]	820 ^a [3]	<0,02 [3]	< 2,5 [3]
PE	2,3 [*] [7]	<80 [7]	290 ^b [13]	<0,02 [7]	-
PET	3,3 ^{na} [2]	125 [2]	570 ^{na} [2]	<0,5 [2]	1-1,5 [2]
SC – PC	3,1 [*] [3]	125 [3]	<820 ^a [3]	<0,15 [2,3]	0,5-1 [2,3]
PVDF	12 ^{na} [2]	125 [2]	590 ^{na} [2]	<1,8 [2]	2,4 [2]
PEN	3,2 ^{na} [2]	125 [2]	550 ^{na} [2]	<0,15 [2]	1-1,5 [2]
PPS	3,0 ^{na} [2]	150-200 [2,3]	550 ^{na} [2]	<0,03 [2]	1-1,5 [2]
PVDF-CTFE	11 [*] [3]	125 [3]	750 ^c [3]	5 [3]	>4 [3]
P(TFE-co-VDF)	10,2 ⁺ [3]	270 [3]	>225 ^c [3]	3 [3]	>0,5 [3]
PI	2,5-7,8 [*] [8]	300 [3]	<820 ^d [8]	0,6-1,3 [9]	1,8-2,8 [9]
PEEK	3,2 ^{na} [3]	150 [3]	400 ^e [14]	0,4 [3]	-
Siloxane	8,6 ^{na} [3]	150 [3]	-	6 [3]	-
cm-PEI	4,7 [*] [3]	220 [3]	745 ^a [3]	0,3 [3]	-
PTFE	2,1 ^{na} [3]	260 [3]	650 ^f [15]	0,05 [3]	-
FPE	3,3 ^{na} [3]	270 [3]	-	0,26 [3]	-
PMMA	4,0 ^{na} [10]	-	245 ^g [10]	5 [10]	-
Epoxy	3,5 [*] [11]	-	120 ^h [12]	5 [11]	-

Eine Reduktion des Volumens bei vorgegebener Kapazität kann somit entweder linear über eine Erhöhung der Permittivität erfolgen oder aber quadratisch über eine Reduktion der Foliendicke. Bei vorgegebener Betriebsspannung bedeutet letzteres eine höhere Feldstärke im Dielektrikum, was in Gleichung 2 verdeutlicht wird:

$$E = \frac{U}{d} \Rightarrow d = \frac{U}{E} \xrightarrow{\text{in (1)}} V = \frac{C}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{U}{E} \right)^2 \Rightarrow V \propto \frac{1}{E^2} \quad (2)$$

In Gleichung 2 sind E die elektrische Feldstärke und U die elektrische Spannung zwischen den Elektroden [6, S. 768].

Eine Reduktion der Foliendicke um 29 % hätte demnach eine Halbierung des Dielektrikumsvolumens zur Folge (bei einem Anstieg der Betriebsfeldstärke um 41 %). Dies ist gleichzusetzen mit einer Halbierung der benötigten Masse von Polymerfolie in den Kondensatoren für eine vorgegebene Konverterleistung. Hierin liegt also eine große Möglichkeit zur Effizienzsteigerung und innovativen Optimierung von HGÜ-Konverterstationen.

2. Grundlagen, Stand der Technik und Forschungsansätze

Für Leistungskondensatoren wird derzeit hauptsächlich PP als Dielektrikum verwendet [2]. PET, PEN [16] und PTFE [3] sind weitere Materialien, die bereits industriell verwendet werden, im Vergleich zu PP aber eine untergeordnete Rolle spielen. Darüber hinaus werden zahlreiche weitere Polymere und polymere Verbundmaterialien derzeit in der Forschung diskutiert. Darauf soll im folgenden Kapitel eingegangen werden. Ein Ansatz ist, Nanopartikel in Polypropylen zu dispergieren, um die Durchschlagsfestigkeit zu erhöhen. Der Funktionsmechanismus wird diskutiert und erste bereits erarbeitete Modellvorstellungen werden gewürdigt.

2.1 Herstellung von Folienkondensatoren (industrielle Fertigung)

Zur Herstellung eines Folienkondensators wird zuerst aus einem Polymergranulat eine Folie hergestellt. Hierzu wird das Polymer in einem Extruder aufgeschmolzen und dann über eine Breitschlitzdüse extrudiert. Der dünne Schmelzfilm wird danach typischerweise über ein Luftschwert – also einen laminaren Druckluftstrom über die gesamte Filmbreite – an einer Kühlwalze angedrückt und zum Castfilm abgekühlt. Die Dicke des Castfilms kann über den Massenstrom des Extruders und die Abzugsgeschwindigkeit der Kühlwalze beeinflusst werden und bewegt sich je nach zu erzielender Endfoliendicke im Bereich mehrerer 100 µm [17, S. 208–209]. Der Castfilm wird anschließend entweder in einem sequentiellen oder simultanen Reckverfahren in Maschinenrichtung und quer dazu verstreckt. Stand der Technik ist ein sequentielles Recken im Tenterverfahren. Hierzu wird der Castfilm zuerst über ein Rollensystem mit steigender Drehzahl in Maschinenrichtung gestreckt. Anschließend wird die Folie mit Kluppen gegriffen und über ein divergierendes Schienensystem quer zur Maschinenrichtung gestreckt. Im Falle des simultanen Reckprozesses werden beide Reckrichtungen über das Schienensystem und die (Spann-)Kluppen¹ realisiert: Das Streckverhältnis quer zur Maschinenrichtung wird wie beim sequentiellen Recken durch die Schienengeometrie vorgegeben, allerdings wird gleichzeitig die Laufgeschwindigkeit der einzelnen Kluppen erhöht, wodurch eine Verstreckung in Maschinenrichtung bewirkt wird. Der simultane Prozess ist durch diese komplexe Kluppenführung technisch anspruchsvoller als der sequentielle [17, S. 212–213]. Dem Reckprozess nachgelagert ist meist ein Relaxations- und Temperschnitt, in dem Spannungen aus dem Reckprozess abgebaut und der Schrumpfungsgrad eingestellt werden können. Vor dem Aufwickeln der Folie wird meist noch eine Oberflächenbehandlung mit einem Plasma durchgeführt, um die Anhaftung beim Metallisierungsprozess zu verbessern.

¹ Spannkluppen verfügen über einen Klemmmechanismus, mit dem die Folie gehalten und während des Reckprozesses geführt werden kann. Dabei laufen die Kluppen üblicherweise auf Schienen, die das Querreckverhältnis durch ihre Geometrie vorgeben [18].

Auf die Folie wird in einer Vakuumanlage einseitig eine dünne Metallschicht aus Aluminium und Zink aufgedampft [16]. Anschließend wird die metallisierte Folienrolle geschnitten. Dann können zwei Folien zu Kondensator-Einzelwickeln auf einen Kern gewickelt werden. Die Stirnflächen des Kondensatorwickels werden dann mit einem Metallsprühverfahren kontaktiert [19]. Dieser Metallkontakt wird, nach dem Erfinder des Metallsprühverfahrens Max Ulrich Schoop, als Schoop-Schicht bezeichnet.

Die Einzelwickel werden abschließend auf Stromsammelschienen handverlötet und in einem luftdichten Metallgehäuse zum Leistungskondensator mit der gewünschten Kapazität aufgebaut [20].

Nachdem nun die Folienherstellung und -verarbeitung bekannt ist soll im Folgenden auf die Materialien eingegangen werden, die für die Kondensatorfolien verwendet werden. Der technisch bedeutendste Werkstoff für Leistungskondensatoren ist Polypropylen, aus dem nahezu alle Leistungs-Folienkondensatoren aufgebaut werden [20].

2.2 Polypropylen

Polypropylen ist ein hoch stereospezifischer Thermoplast, welcher durch eine Polymerisationsreaktion von Propen-Monomeren entsteht. Typischerweise werden entweder Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren für die Polymerisationsreaktion verwendet [17, S. 7–8]. Die Ausrichtung der Methylgruppe legt die stereochemische Konfiguration der PP-Kette, die Taktizität, fest: Liegen die Methylgruppen immer auf der gleichen Seite, spricht man von isotaktischem PP (iPP). Bei syndiotaktischem PP liegen aufeinanderfolgende Methylgruppen abwechselnd auf verschiedenen Seiten. Sind die Methylgruppen unregelmäßig angeordnet, so ergibt sich ataktisches PP. Von den drei Varianten zeigt isotaktisches PP den höchsten, während syndiotaktisches PP einen niedrigeren Kristallinitätsgrad aufweist. Aufgrund der Unregelmäßigkeit im Kettenaufbau ist ataktisches PP größtenteils amorph und zeigt den niedrigsten Kristallinitätsgrad [17, S. 4]. Wegen der elektrischen Eigenschaften wird für Kondensatoranwendungen hochreines iPP verwendet [21]. Deshalb ist in dieser Arbeit immer isotaktisches Polypropylen gemeint, wenn von Polypropylen oder PP die Rede ist, außer eine andere stereochemische Variante wird explizit genannt.

Das teilkristalline isotaktische PP kann in drei Morphologien auftreten. Die häufigste ist die α -Form mit monokliner Elementarzelle, welche in technischen Prozessen überwiegend entsteht. Unter bestimmten Prozessbedingungen kann auch die β -Form mit hexagonaler Elementarzelle entstehen. Begünstigt wird die Entstehung der β -Form durch starkes Unterkühlen der Schmelze oder durch Nukleierungsmittel wie Calciumsalze der Pimelinsäure [17, S. 12] [22, S. 72–73]. Die seltene γ -Form mit trikliner Elementarzelle entsteht nur unter sehr hohen Drücken oberhalb 200 MPa und wird derzeit nur in der Forschung behandelt. Neben den kristallinen Bereichen gibt es im PP noch amorphe Bereiche. Bei schnellem Abschrecken der Schmelze entsteht eine nichtkristalline, mesomorphe („smektische“) Phase, die noch Gegenstand aktueller Forschung ist [17, S. 12–13] [22, S. 40].

Ein typisches Molekulargewicht für PP liegt je nach Anwendung zwischen $M_w = 220$ kg/mol und $M_w = 700$ kg/mol. Je höher das Molekulargewicht ist, desto höher ist die Schlagzähigkeit und desto weniger spröde ist das Polymer. Die Variation der einzelnen Kettenlängen im Polymer wird mit der Molmassenverteilung (MWD – Molecular Weight Distribution) beschrieben. Je höher das Verhältnis vom gewichtsmittleren Mittelwert der Molmasse zum Zahlenmittel der Molmasse (M_w/M_n) ist, auch als Polydispersitätsindex bezeichnet [23, S. 45–46], desto breiter ist die Molmassenverteilung, also desto weniger einheitlich sind die Kettenlängen [17, S. 5–6].

Wird extrudiertes iPP einem Reckprozess² unterzogen, so findet bei ausreichend hoher Temperatur eine Phasenumwandlung von β -Kristalliten zu α -Kristalliten statt [24]. Da die β -Phase eine niedrigere Dichte als die α -Phase aufweist, kann diese Umwandlung mit Mikroporenbildung einher gehen, oder die Entstehung von kraterähnlichen Strukturen auf der Folienoberfläche nach dem Streckprozess fördern [21]. Unterhalb eines bestimmten Anteils der β -Phase an der Gesamtkristallinität soll allerdings keine Mikroporenbildung stattfinden [25].

Generell gilt, dass ein höheres Reckverhältnis³ mit steigender Durchschlagsfestigkeit korreliert, wohingegen ein zunehmender β -Anteil sowie eine zunehmende Rauheit die Durchschlagsfestigkeit verringern [21]. Im Vergleich zu unverstrecktem PP kann die Durchschlagsfestigkeit verdoppelt werden. Zurückzuführen ist dies auf die höhere Orientierung des PP nach dem Verstrecken, wobei Sphärolithe (kugelförmige Überstrukturen [23, S. 118–119]) in faserartig angeordnete Netzwerke aus lamellaren Kristalliten umgewandelt werden, die in der Filmebene orientiert sind [21].

Die Materialeigenschaften, die PP für Kondensatoranwendungen attraktiv machen, sind Tabelle 1 zu entnehmen. Dies sind neben den niedrigen dielektrischen Verlusten und der gleichzeitig hohen Durchschlagsfestigkeit auch der relativ niedrige Preis des Materials.

2.3 Weitere Polymere für Kondensatoranwendungen

Die dielektrischen Eigenschaften verschiedener Polymere wurden von Rabuffi et al. [2] und Tan et al. [3] zusammengetragen und sind in Abbildung 2 dargestellt.

Es fällt auf, dass Polymere mit hohen Durchschlagsfestigkeiten tendenziell eher auch geringe Permittivitäten aufzeigen. Höhere Permittivität bedingt meist auch höhere Verluste, sodass für eine Kondensatoranwendung ein Kompromiss zwischen diesen Größen gefunden werden muss.

² Bei einem Reckprozess wird der dickere Castfilm in Bearbeitungsrichtung und quer dazu gestreckt.

³ Das Reckverhältnis beschreibt den Faktor, um den der Castfilm in Bearbeitungsrichtung und quer dazu gestreckt wurde.

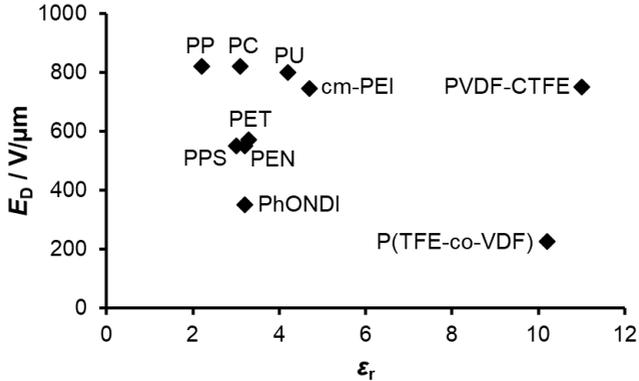


Abbildung 2: Durchschlagsfestigkeit und Permittivität verschiedener Polymere. Die Werte für Polypropylen (PP), Polycarbonat (PC), Cyano-modifiziertes Polyetherimid (cm-PEI), N-Phenyl-7-oxanbornen-5,6-dicarboximid (PhONDI), Polyvinylidenfluorid-chlorotrifluorethylen (PVDF-CTFE), und Poly(tetrafluorethylen-co-vinylidenfluorid) (P(TFE-co-VDF)) stammen aus [3] und die Werte für Polyethylenterephthalat (PET), Polyphenylsulfid (PPS) und Polyethylnaphthalat (PEN) stammen aus [2]. Die Permittivität wurde für PP, PC, PVDF-CTFE, P(TFE-co-VDF) und PhONDI bei 1 kHz und für cm-PEI bei 100 Hz bestimmt. Für PU, PET, PPS und PEN wurde keine Frequenz der Messungen angegeben. Alle Werte wurden bei Raumtemperatur ermittelt.

In der Literatur werden verschiedene Polymere als Alternative zu BOPP als Dielektrikumsmaterial diskutiert. Beispielsweise stellen Slenes et al. [26] einen Kondensator mit hoher Energiedichte vor, in dem Kraftpapier mit einem dielektrischen Polymer imprägniert wurde, das aus einem Siloxanrückgrat mit zwei polaren Seitengruppen besteht, um die Permittivität auf 9,3 zu erhöhen. Der Verlustfaktor betrug 3 %. Imprägniertes Papier wurde verarbeitet, um mit der Verarbeitung von Metallpapierkondensatoren kompatibel zu sein. So wurde eine gewickelte Papierrolle mit verdampfter Elektrode vorbereitet und in Öl charakterisiert, um die Isolierung des Kondensators zu verbessern. Die erreichte Energiedichte betrug 2-3 J/cm³ bei Spannungen über 3 kV, getestet an Kondensatoren im Bereich von 6 bis 12 μ F.

Zhang et al. schlugen Polymethylpenten (PMP) als geeignete Alternative zu BOPP vor [27]. PMP ist ein leichter Werkstoff mit gleicher Permittivität wie BOPP, aber mit geringeren Verlusten und einer besseren Hochtemperaturbeständigkeit als BOPP. Die Betriebstemperatur von PMP liegt bei bis zu 230 °C. Die überlegenen Hochspannungseigenschaften von PMP können zu einer schnelleren Entladung, einer höheren Leistungsdichte, einer geringeren Wärmeentwicklung und Temperaturerhöhung sowie einer höheren Betriebstemperatur als bei BOPP-Kondensatoren führen [27]. Bisher sind allerdings für Kondensatoranwendungen nur Versuche im Labormaßstab bekannt. Die Anwendung von PMP beschränkt sich auf die etablierten Felder wie medizintechnische Bauteile (z.B. für Herzschrittmacher) oder Abdeckungen für Mikrowellen-Kochgeschirr [28].

Im Allgemeinen stehen die Hochtemperaturpolymere im Fokus der Entwicklung, da der BOPP eine relativ niedrige maximale Betriebstemperatur von nur etwa 105 °C aufweist [2]. Diese maximale Betriebstemperatur kann nur mit hochreinem Basispolymer erreicht werden, das in den letzten Jahren optimiert wurde. Einen Überblick über Hochtemperatur-Polymer-Kondensatorfolien bieten Tan et al. [3]. Die maximale Betriebstemperatur und die Permittivität bei Raumtemperatur gängiger Hochtemperaturpolymere sind in Abbildung 3 zusammengefasst.

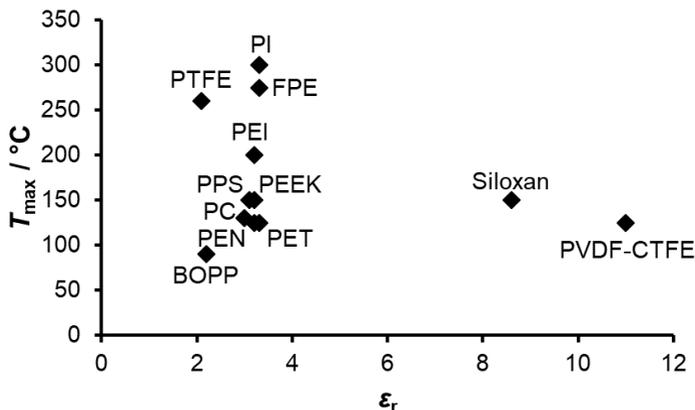


Abbildung 3: Maximale Betriebstemperatur und Permittivität von dielektrischen Polymerfolien. Werte für PET und PEN aus [2], alle anderen aus [3]. Die Permittivität wurde für BOPP, PC, PVDF-CTFE, PI und PEI bei 1 kHz bestimmt. Für die anderen Permittivitäten wurde keine Frequenz der Messungen angegeben. Alle Permittivitätswerte wurden bei Raumtemperatur ermittelt.

Es existiert eine relativ große Gruppe von Polymerfolien wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonat und anderen mit einer Betriebstemperatur im Bereich von 100 °C bis 200 °C [9], die aber allesamt eine geringe Permittivität besitzen. Polyvinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen (PVDF-CTFE) ist dagegen bekannt für eine hohe Permittivität und eine hohe Durchschlagsfestigkeit von über 500 V/ μm . Aufgrund der hohen Verluste und vergleichsweise niedrigen Betriebstemperaturen ist es jedoch für ein breites Spektrum von elektronischen Anwendungen ungeeignet. Darüber hinaus schränken die hohen Preise und Verarbeitungsprobleme die Anwendbarkeit von PVDF-CTFE als reines dielektrisches Polymer ein. Besser bekannt sind polymerkeramische Verbundwerkstoffe mit PVDF-CTFE [29]. Dieses Polymer wird hauptsächlich als hydrophobes Membranmaterial für Batterieseparatoren eingesetzt [30,31].

Polyetheretheretherketon (PEEK) weist eine geringe thermische Stabilität der dielektrischen Eigenschaften auf. Die Verluste steigen über 140 °C dramatisch an [3], während die Permittivität bei Raumtemperatur im Vergleich zu PP mit $\epsilon_r = 4$ etwas

höher ist [32]. PEEK ist als amorphes oder teilkristallines Material herstellbar. Ho et al. bewerteten den Einfluss der Kristallinität auf den elektrischen Widerstand und die Feldstärke bei erhöhten Temperaturen von 140 °C [14]. Der elektrische Widerstand der amorphen Phase war niedriger als der der teilkristallinen Phase bei elektrischen Feldern unter 100 V/μm. Messungen über 100 V/μm wurden von [14] aufgrund von Durchschlägen nicht durchgeführt. Dies wurde durch längeres Altern bei erhöhten elektrischen Feldern (aber unterhalb der Durchschlagsfeldstärke), denen die Proben bei 140 °C ausgesetzt waren, noch verstärkt.

Nur wenige Polymere können bei Temperaturen über 200 °C eingesetzt werden. Polyimide (PI) sind eine Gruppe von Polymeren mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften, hervorragender thermischer Stabilität, relativ geringen dielektrischen Verlusten im Bereich von 1 % bis 4 % [9,33] und einer Durchschlagsfestigkeit über 600 V/μm [8]. Durch diese Eigenschaften sind Polyimide gut geeignet für den Einsatz in Leistungskondensatoren, jedoch sind sie sehr teuer. Die Permittivität liegt typischerweise im Bereich von 3 bis 5 [9]. Verschiedene Polyimide mit Bypyridingruppen wurden synthetisiert, um die Dielektrizitätskonstante von reinem PI weiter zu erhöhen. Ein neuartiges Diamin (5,5'-bis-[(4-amino)phenoxy]-2,2'-bipyridin) wurde mit verschiedenen Dianhydriden polymerisiert. Die synthetisierten Polyimide weisen hervorragende Eigenschaften auf und eignen sich daher für Anwendungen in Leistungskondensatoren: $\epsilon_r = 5,5-7,2$, $\tan(\delta) < 0,04$, Energiedichten von $w_{el} = 1,81-2,77 \text{ J/cm}^3$ und Schmelztemperaturen zwischen 275 °C und 320 °C [9]. Kürzlich wurden Simulationen eingesetzt, um vielversprechende Monomer-Kandidaten für die Herstellung neuer Polyimide für Kondensatoranwendungen zu finden [8,33]. Hier wurden mit DFT-Berechnungen (Density Functional Theory) die dielektrischen Eigenschaften von über 150.000 Polymeren simuliert und vielversprechende Kandidaten für die Synthese und experimentelle Bewertung ausgewählt [33]. Die experimentellen Daten stimmen gut mit den durch die Simulationen vorhergesagten Eigenschaften überein und zeigten, dass dieser Ansatz eine günstige und schnelle Methode zur Suche nach neuen Polymeren für Kondensatoranwendungen sein kann [8,33].

Polyetherimid (PEI) weist ebenfalls vielversprechende Eigenschaften auf. Dieses Polymer besitzt eine hohe Permittivität, eine hohe Temperaturstabilität, zeigt Selbstheilung und ist relativ preiswert [3]. Dies macht PEI zu einem vielversprechenden Kandidaten für eine Anwendung als Dielektrikum in Polymerfolienkondensatoren. PEI wird von mehreren Unternehmen unter dem Markennamen „Ultem“ hergestellt. Es ist sowohl in der Lebensmittelindustrie als auch in der Luft- und Raumfahrtindustrie weit verbreitet. Seine Herstellung und Anwendung wird durch mehrere Normen geregelt [34–36]. Pfeiffenberger et al. fanden heraus, dass PEI-Folien zur Herstellung von Kondensatoren mit Schichtdicken von 5 μm verwendet werden können. Die untersuchten Schichten zeigen temperaturbeständige Durchschlagsfestigkeiten von mehr als 550 V/μm bei Temperaturen bis zu 150 °C, sowie stabile Permittivität (ca. 3,2) und dielektrische Verluste (unter 1,5 %) über Frequenz und Temperatur. Aufgrund der thermischen Stabilität haben sich Kondensatoren mit PEI-Folien als geeignet für die Montage auf Leiterplatten via Reflowlöten erwiesen [37]. Einige Anstrengungen wurden unternommen, um Verbundwerkstoffe mit PEI herzustellen. Chen et al. schlugen die Zugabe von SiO₂-

Nanopartikeln vor, um die thermischen, mechanischen und dielektrischen Eigenschaften von PEI zu verbessern [38]. Es wurde festgestellt, dass die maximale SiO₂-Beladung jedoch 2 % Volumenanteil nicht überschreiten darf, ohne dass das Polymer spröde wird. Dennoch konnte eine Verbesserung der thermischen und dielektrischen Eigenschaften für bis zu 10 % Volumenanteil des Füllstoffs festgestellt werden.

2.4 Polymerblends

Da bei der Verwendung reiner Polymere für Leistungskondensatoren Kompromisse hinsichtlich der Eigenschaften eingegangen werden müssen, liegt es nahe, zwei oder mehr Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften in den erforderlichen Verhältnissen zu sogenannten Blends zu mischen. Forschungsanstrengungen hierzu sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

Ferroelektrische Polymere auf Basis von Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) sind von großem Interesse, da sie eine hohe Permittivität mit hohen Energiedichten kombinieren, aber ihre hohen Verluste [39,40] sind für die meisten Leistungsanwendungen prohibitiv. Es wird gezeigt, dass aromatischer Polythioharnstoff (ArPTU) möglicherweise die frühzeitige Polarisationsättigung in PVDF-Kristallen hemmt, was zu einer höheren Durchschlagsfestigkeit führt, während gleichzeitig die Dielektrizitätskonstante erhöht und sogar die Verluste gesenkt werden [39]. Aus PVDF kann auch mit PP ein Polymerblend hergestellt werden, um die hohe Permittivität von PVDF mit der guten Verarbeitbarkeit und den geringen Verlusten von PP zu kombinieren. Da PVDF und PP jedoch nicht mischbar sind, kann die Verwendung eines Kompatibilisator, wie auf PP gepfropftes Maleinsäureanhydrid sinnvoll sein [41]. In weiteren Experimenten wurde ein Polyamid (PA 11) hinzugefügt, um die Verarbeitbarkeit und die dielektrischen Eigenschaften von PVDF zu verbessern. Auch hier wurde ein Kompatibilisator (Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid) verwendet, um Verluste zu verringern und die Permittivität zu erhöhen [42].

Alternativ kann verlustarmes Poly(ethylen-chlortrifluorethylen) (PECTFE) verwendet werden, um die Verluste von PVDF zu reduzieren. Es hat sich auch gezeigt, dass durch die Vernetzung der Blends die Verluste in hohen elektrischen Feldern durch eine geringere Grenzflächenpolarisation noch weiter reduziert werden können [43]. Blends von PVDF mit HFP (Hexafluorpropylen) und VDF-Oligomeren oder -Copolymeren mit CTFE wurden ebenfalls untersucht. Aufgrund der erhöhten Durchschlagsfestigkeit wurden höhere Energiedichten von 15-27 J/cm³ erreicht [44,45]. Bei der Zugabe von TrFE (Trifluorethylen) und CTFE (Chlortrifluorethylen) kann die Kristallinität des Terpolymers resultierenden Terpolymers P(VDF-TrFE-CTFE) gegenüber P(VDF-CTFE) erhöht werden. Dadurch ändert sich der Versagensmechanismus für den dielektrischen Durchbruch und es können im Vergleich zu P(VDF-CTFE) höhere Durchschlagsfestigkeiten erreicht werden [46].

Eine Forschungsgruppe testete einen Blend von PP mit Polyanilin (PANI), aber während mit steigendem Füllstoffgehalt eine Erhöhung der Permittivität festgestellt wurde, wurde auch eine Erhöhung der dielektrischen Verluste und eine Verringerung

des Teilentladungswiderstandes beobachtet. Darüber hinaus nahm die dielektrische Durchschlagsfestigkeit bei hohen Füllstoffkonzentrationen tendenziell ab [47,48].

Ein anderer Ansatz wurde ebenfalls vorgeschlagen: die Kombination eines hochbruchfesten Materials wie Polycarbonat mit einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstante wie PVDF durch Mikroschicht-Coextrusion. Diese Schichtstruktur führt zu einer, im Vergleich zu den reinen Polymeren oder deren Mischungen, erhöhten Durchschlagsfeldstärke, was in einem Barriereeffekt begründet liegt [49].

2.5 PP-COC-Blends

Blends von PP mit COC (Cycloolefin Copolymere) werden in der aktuellen Forschung behandelt. Da sie auch ein Bestandteil dieser Arbeit sind, soll im Folgenden näher darauf eingegangen werden.

COC werden seit dem Jahr 2000 kommerziell hergestellt und sind generell aus Alk-1-enen (aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer endständigen C-C-Doppelbindung) und Cycloolefinen, meist aus Ethen- und Norbornengruppen (Norbornen ist ein Trivialname von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) aufgebaut, wie in Abbildung 4 gezeigt. Das Verhältnis der beiden Gruppen zueinander kann variiert werden, wodurch die Eigenschaften des COCs einstellbar sind [50,51]. Die Norbornengruppen sind dabei nach der Copolymerisation mittels Metallocen-Katalysatoren zufällig auf der Kohlenstoff-Hauptkette verteilt. Mit steigendem Massenanteil von Norbornen steigen die Glasübergangstemperatur (T_g) [51], die Zugfestigkeit und der E-Modul, aber die Bruchdehnung nimmt ab, das Polymer wird also spröder [50].

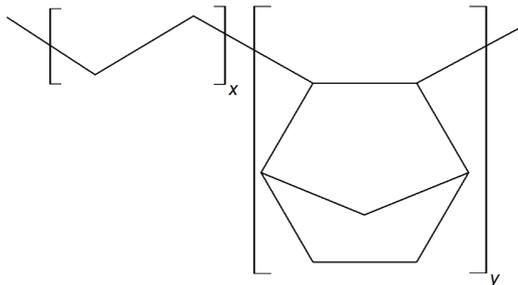


Abbildung 4: COC aus x Ethen- und y Norbornen-Monomeren. Abbildung ähnlich zu „Table 1“ in [52].

Da COCs aufgrund der zufälligen Verteilung der Norbornen-Gruppen amorph sind, sind sie hochtransparent und zeigen niedrige dielektrische Verluste von unter 0,02 %. Die Permittivität liegt bei 2,35 und die Glasübergangstemperatur je nach Norbornenanteil zwischen 80 °C und 185 °C [50]. Deshalb sind COCs zum einen für optische Bauteile wie Linsen geeignet, zum anderen aber auch für

Medizinanwendungen wie vorgefüllte Spritzen oder Reagenzgläser, da sie eine hohe chemische Beständigkeit bei guter Biokompatibilität zeigen und mit gängigen Sterilisationstechniken behandelbar sind [50,53].

Aufgrund des olefinen Charakters von COC ist eine Blendherstellung mit PP ohne Kompatibilisator möglich, auch wenn die beiden Polymere aufgrund der Cycloolefingruppe nicht mischbar sind [52]. Blends mit einem COC-Massenanteil von 5 % bis 40 % können dann bei geeigneter Wahl des COCs noch mit ähnlichen Parametern wie reine BOPP-Folien hergestellt werden. Durch die Temperaturbeständigkeit der COC-Phase ergibt sich daraus dann unter Umständen eine gegenüber reinem PP erhöhte Anwendungstemperatur für Kondensatorfolien [53]. Für nicht verstreckte PP-COC-Blends wurde auch eine Zunahme von Zugfestigkeit, E-Modul und Biegemodul und eine Abnahme der Bruchdehnung mit zunehmendem Massenanteil von COC nachgewiesen [52,54]. Bisher wurden allerdings die dielektrischen Eigenschaften der Blends nicht experimentell untersucht, sondern nur die mechanischen und rheologischen Eigenschaften, oder wie in [53], die Kapazitätsänderung über die Zeit betrachtet.

2.6 Nanokomposite

Nanoskalige Stoffe sind nicht eindeutig definiert. Eine gängige Ansichtweise ist, dass man von nanoskaligen Stoffen spricht, wenn mindestens eine der drei Dimensionen eines Körpers kleiner als 100 nm ist [55, S. 1]. Nanomaterialien sind beispielsweise Carbon-Nanofasern, Carbon-Nanotubes, Nanotonerden wie Montmorillonit, nanoskalige Keramikpartikel wie SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2 , nanoskalige Metallpartikel wie Gold und Silber und viele mehr, sowie Polyhedrale Oligomere Silsesquioxane (POSS®) [55, S. 10]. Je nach Form der Nanomaterialien unterscheidet man Platelets (plattenförmige Körper mit nanoskaliger Dicke), Fasern (mit nanoskaligem Durchmesser), Nanoröhren (Röhren mit nanoskaligem Durchmesser), Nanopartikel (oblongiert oder sphärisch mit allen Dimensionen im nanoskaligen Bereich) [56] und Nanowhisker (Kurzfasern mit nanoskaligem Durchmesser und einer Länge unter 1 μm) [57].

Werden nanoskalige Stoffe mit Polymeren als Matrix verwendet, so spricht man von polymeren Nanoverbundwerkstoffen (englisch: polymer nanocomposites – PNCs) 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 [58], eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften [13,59–64] oder eine Veränderung der Rheologie [65,66] sein.

Typische Füllgrade für Nanofüllstoffe liegen im einstelligen Prozentbereich hinsichtlich des Massenanteils [59,67–70]. Bei höheren Füllgraden kann es zu Agglomeration von Einzelpartikeln kommen, welche dann während der weiteren Verarbeitung des Nanokomposits meist nicht mehr auflösbar sind [67]. Auch stellen sich bei höheren Füllgraden unter Umständen rheologische oder mechanische Eigenschaften ein, welche eine Verarbeitung verhindern [71].

2.7 Funktionalisierung von oxidischen Nanopartikeln

In der 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 Dispergiertüchtigkeit und die Anhaftung an das Polymer zu verbessern [72]. 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 [73]. Bei fehlender Funktionalisierung der Nanopartikel ist auch eine Agglomeration der Partikel möglich, da die OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen [6, S. 1206] 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 [6, S. 1205–1206] 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 [55, S. 101–103].

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

2.8 Nanokomposite – Modellvorstellungen

Es ist leicht ersichtlich, dass durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen also eine Beeinflussung der Polymermatrix um die Partikel herum besteht. Diese Veränderungen der Matrix durch Nanopartikel wurden von Lewis zuerst beschrieben [74] und anschließend von Tanaka et al. in mehreren Artikeln in ein umfassendes und weitgehend akzeptiertes Arbeitsmodell entwickelt [75–83], das im Folgenden vorgestellt werden soll.

Der erste theoretische Ansatz, der das Verhalten von Nanopartikeln in einem festen Dielektrikum zu erklären versucht, wurde von Lewis 2004 vorgestellt [74]. Hier wurde 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 5a dargestellt, in der das Verhältnis von Grenzschicht- zu Partikelvolumen über den Partikeldurchmesser (bei einer Grenzschichtdicke von 20 nm und vernachlässigbarer Agglomeration) aufgetragen ist. Man erkennt, dass der Anteil der Grenzschicht um ein Partikel mit sinkendem Partikeldurchmesser stark ansteigt. Die Herleitung des Volumenverhältnisses ist in Anhang B dargestellt. In Abbildung 5b ist der Verbundwerkstoff schematisch dargestellt.

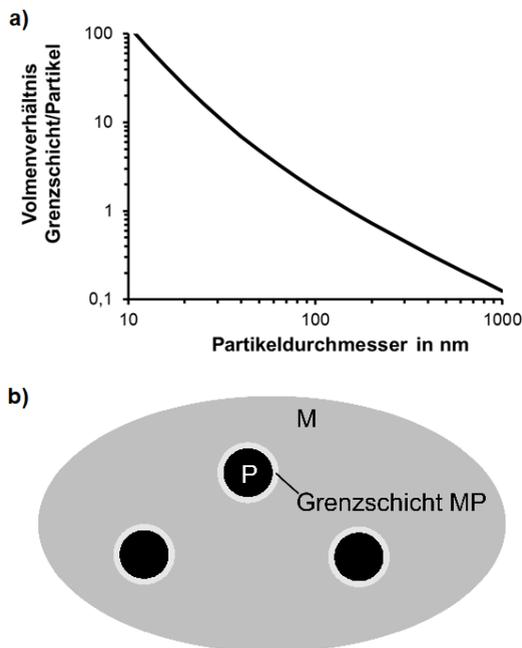


Abbildung 5: a) Verhältnis von Grenzschrift- zu Partikelvolumen über die Partikelgröße bei konstanter Grenzschriftstärke von 20 nm und vernachlässigbarer Agglomeration. Für die Herleitung der Kurve siehe Anhang Anhang B. b) Schematische Darstellung eines Nanokomposites von Partikeln P in einer Polymermatrix M und einer Grenzschrift MP um die Partikel herum, in der die Matrix aufgrund des Einflusses der Partikel verändert ist. In Anlehnung an [74].

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 Perkolationschwelle ist es möglich, dass sich die Doppelschichten überlappen und leitende Kanäle bilden, in denen die Ladungsträgermigration stattfindet [74]. 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 [75]. 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 6). 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. Eine elektrische Doppelschicht (eine diffuse Gouy-Chapman-Schicht) ist den drei vorstehend beschriebenen Schichten überlagert. Diese elektrische Doppelschicht wird durch die Oberflächenladung der Nanopartikel und eine nachfolgende Gegenladung in den Polymeren gebildet, die exponentiell von der Kontaktfläche auf Null abfällt. Die Länge bis zur Neutralität wird Debye-Abschirmlänge genannt und ist hier mit etwa 30 nm berechnet worden [75]. Es ist wichtig zu beachten, dass die Dicke der Schichten für die verschiedenen Verbundwerkstoffe variieren kann, was die beobachteten Parameter beeinflusst [76]. Es wurde von anderen Autoren festgestellt, dass die Dicke der ersten Schicht etwa 1 nm beträgt, siehe z.B. [84,85]. Die Dicken der zweiten bzw. dritten Schicht können durch Anwendung des Tanaka-Modells [76] abgeleitet werden, können aber nicht genau definiert werden [86].

Mit der Multicore-Theorie können experimentelle Ergebnisse wie Änderungen der Permittivität, Verluste, Leitfähigkeit in niedrigen und hohen elektrischen Feldern, Raumladungsreduzierung, thermisch stimulierter Strom (TSC – thermally stimulated current), Durchbruchfeldstärke und Teilentladungswiderstand (PD – partial discharge resistance) erklärt werden [75,77,78].

Tanaka et al. legen weiter nahe, dass Nanopartikel, die mit Ladungsträgern interagieren, nicht als einfache Ladungsträgerfallen zu betrachten sind, sondern als dielektrische Quantenpunkte (Dielectric Quantum Dots – DQDs) mit reduzierter oder negativer Permittivität und Coulomb-Blockade. Da die Größe der Ladungsträgerfalle im atomaren Bereich liegt und Nanopartikel wesentlich größer sind (im Nanometerbereich) und viele Eigenschaften von Nanokomposit-Dielektrika erklärt werden können, scheint dieses Konzept gültig zu sein. Ein Partikel kann mehrere DQDs auf seiner Oberfläche haben (auch Nanokristalle können DQDs sein) [79].

In einer Weiterführung des Multicore-Modells schreiben Tanaka et al. auch den DQDs einen Mehrschichtaufbau zu [80,81], wobei die einzelnen Schichten unterschiedliche Bandlücken (zwischen Valenz- und Leitungsband) besitzen [82]. Für die Herleitung des DQD-Modells werden Halbleiter-Quantenpunkte als qualitativ analog zu anorganischen Nanopartikeln betrachtet. Während HL-Quantenpunkte mit Abmessungen von kleiner 10 nm angegeben werden, sind Nanopartikel

typischerweise im Größenbereich von 10 – 100 nm [82]. Aufgrund der geringeren Verfügbarkeit von intrinsischen Ladungsträgern in anorganischen Nanopartikeln im Vergleich zu Halbleiter-Quantenpunkten ist diese Größe aber Berechnungen nach zulässig [83]. Tanaka führt hierbei die de-Broglie-Wellenlänge von Elektronen und das Doppelte des Bohr-Radius von Exzitonen als begrenzende Kriterien für die Größe von DQDs mit einem Durchmesser von 100 nm an [83]. Weiter stellt er zwei unterschiedliche Varianten von Nanokompositen basierend auf den Bandlücken E_B von Polymermatrix und Nanopartikeln repräsentativ vor: Typ I mit $E_B(M) > E_B(NP)$, z.B. PE (10 eV) / MgO (7,8 eV) und Typ II mit $E_B(M) < E_B(NP)$, z.B. Epoxy (4 eV) / SiO₂ (9 eV). In Nanokompositen vom Typ I bestehen dann tiefe Ladungsträgerfallen durch den Bandlückenunterschied, welche bei hohen Feldern Ladungsträger leicht einfangen aber schwer wieder abgeben. Für Nanokomposite vom Typ II bestehen flache Ladungsträgerfallen welche Ladungsträger leicht einfangen und auch leicht wieder abgeben [83]. Durch diese Eigenschaften können beispielsweise auch Raumladungsbildung in Elektrodennähe bei hohen Feldern (für Nanokomposite vom Typ I) und reduzierte Permittivität von Nanokompositen erklärt werden [83]. Die Bandlücke von Polypropylen wurde experimentell mit 8,2 eV belegt [87]. Wird ein Nanokomposit aus PP mit SiO₂ gebildet, entsteht also nach obiger Definition ein Grenzfall, der gerade noch einen Komposit vom Typ II darstellt.

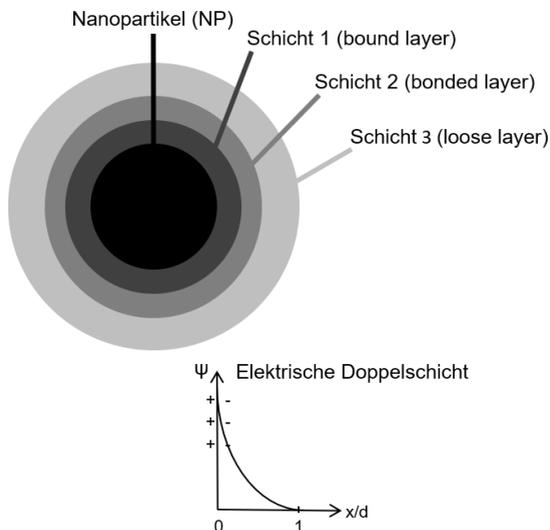


Abbildung 6: Darstellung der verschiedenen Schichten, die im Multicore-Modell von Tanaka beschrieben werden – in Klammern die von Tanaka vergebenen Namen in Englisch. Der Potentialverlauf der (den drei Schichten überlagerten) elektrischen Doppelschicht ist mit aufgezeigt, für die bessere Lesbarkeit aber nach unten verschoben. Abbildung modifiziert nach [75].

Die Annahme, dass die Ladungsträgerdichte in jeder der drei im Multicore-Modell beschriebenen Schichten unterschiedlich ist, wurde von Liu et al. bestätigt, wobei die zweite Schicht die höchste Ladungsträgerfallendichte und die niedrigste Ladungsträgerbeweglichkeit aufweist und die dritte Schicht die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit. PI/Al₂O₃-Nanokomposite wurden mit Hilfe der isothermen Abklingstrommessung (IDC – isothermal decay current) und der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS – small angle X-ray scattering) untersucht [88]. Die Ladungsträgerfallenverteilung wurde mit Hilfe einer von Lei et al. [89] entwickelten modifizierten isothermen Entladestrom-Theorie (modified isothermal discharge current theory) bewertet. SAXS wurde eingesetzt, um die Elektronendichteverteilung in der Grenzschicht zu finden, die mit Ladungsträgerfallentiefe und der -dichte korreliert [88]. Smith et al. bestätigten auch, dass die Grenzflächen in Nanokompositen für die Veränderung der elektrischen Eigenschaften verantwortlich sind und dass diese Veränderungen hauptsächlich auf eine erhöhte lokale Leitfähigkeit und Oberflächenzustände von Nanopartikeln zurückzuführen sind, die zu Veränderungen der Ladungsträgermobilität und -energie beitragen [90].

Die Einarbeitung von Nanopartikeln scheint ein geeigneter Weg zu sein, um die dielektrischen Eigenschaften von Polymeren zu verbessern, entweder durch Erhöhung der Permittivität oder der dielektrischen Durchschlagsfestigkeit. In beiden Fällen nimmt die Energiedichte des dielektrischen Materials zu. In dieser Arbeit wird Tanakas Multicore-Modell als Diskussionsgrundlage verwendet, da es eines der am weitest verbreiteten und häufigst verwendeten Modelle bezüglich der elektrischen Eigenschaften von Nanokompositen ist.

2.9 Nanokomposite – Stand der Forschung

In Studien wurden eine Vielzahl von sowohl Partikelsystemen als auch Polymeren verwendet, um den Einfluss von nanoskaligen Partikeln in Polymeren zu untersuchen. Da Polypropylen das am weitesten verbreitete Material für Kunststoff-Folienkondensatoren ist, wird es auch häufig in Studien zu polymeren Nanokompositen verwendet [60,68,91]. Polyethylen wird auch häufig als Matrix für PNCs verwendet [13,92,93]. Für die Hauptanwendung als Kabelisolierung [94] ist es das Ziel, die Permittivität zu reduzieren. Dies steht im Gegensatz zum Bereich der Leistungskondensatoren, wo das Ziel darin besteht, die Permittivität zu erhöhen. Es wird jedoch versucht, dielektrische Verluste und Durchschlagsfestigkeiten in gleicher Weise zu beeinflussen wie bei Kondensatoranwendungen [13,92,93]. Da PE chemisch gesehen PP sehr ähnlich ist, sollten bei der Untersuchung der Vorteile der Verwendung von Nanopartikeln für Kondensatoranwendungen auch Experimente mit PE-basierten Nanokompositen in Betracht gezogen werden, obwohl PP aufgrund höherer Betriebstemperaturen zu einem wettbewerbsfähigen Preis bevorzugt wird. Aufgrund der einfachen Verarbeitung im Labormaßstab wird Epoxid auch häufig als Modellpolymer verwendet, um den Einfluss von Nanopartikeln auf die dielektrischen Eigenschaften von Nanokompositen zu untersuchen [95–97]. In jüngster Zeit findet auch PVDF in der Literatur vermehrt Beachtung hinsichtlich der Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch nanoskalige Füllstoffe [98,99]. Siliciumoxid (SiO₂) wird aufgrund der Kostengünstigkeit und der hohen Verfügbarkeit am häufigsten als

Füllstoff eingesetzt [60,91,100]. Bariumtitanat (BaTiO_3) wird ebenfalls häufig verwendet. PVDF wird aufgrund seiner hohen Permittivitäten der beiden Komponenten häufig als Matrixpolymer verwendet [64,99]. Weitere Partikelsysteme sind Aluminiumoxid (Al_2O_3) [101], Titanoxid (TiO_2) [95–97] und Magnesiumoxid (MgO) [13]. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln werden für die meisten Studien niedrige Füllstoff-Massenanteile von unter 10 % verwendet [60,95,102]. Massenanteile des Füllstoffs von bis zu 20 % [11] oder sogar bis zu 69 % [99] sind die Ausnahme.

Da dielektrische Durchschläge an zufällig verteilten Schwachstellen eines Prüflings geschehen, ist eine statistische Auswertung notwendig. Meist wird eine Weibullverteilung betrachtet, welche in Kapitel 4.3 ausführlicher erklärt wird. Für das Verständnis der folgenden Unterkapitel ist wichtig zu wissen, dass dem Skalenparameter α der Wert entspricht, unterhalb dessen 63,2 % der Population liegen und der Formparameter β die Streuung beschreibt. Je höher der Formparameter ist, desto geringer ist die Streuung. Ein Material, das hohe Werte für α und β zeigt, ist also für eine Anwendung als Kondensatordielektrikum wünschenswert, da es hohe Absolutwerte und wenig Streuung hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit zeigt [5].

2.9.1 Polypropylen-Nanokomposite

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) [59,60,100]. Wie in Abbildung 7 zu sehen ist, wurde von Takala et al. für BOPP, das mit einem Massenanteil von 5 % SiO_2 gefüllt ist, ein Anstieg des α -Wertes um ca. 50 % für Gleichspannungs- und etwa 20 % für Wechselspannungsbelastung festgestellt [59], während Bulinski et al. einen Anstieg der Wechselspannungsdurchbruchfeldstärke um 12 % für 8 % SiO_2 (Massenanteil) in nicht-orientierten PP-Folien fanden [100].

Diese Unterschiede können auf eine unterschiedliche Probenvorbereitung (biaxiale Orientierung bzw. keine Orientierung) sowie auf andere Messanordnungen (Zylinder-Platte- bzw. Kugel-Platte-Elektroden) sowie auf eine unterschiedliche Funktionalisierung und ggf. Primärteilchengröße zurückgeführt werden. Andere Autoren fanden auch einen Anstieg der Durchschlagsfestigkeit für niedrige Konzentrationen von MgO [70], Nanoton [69], Fluorhektorit [102], CaCO_3 [103] und polyedrischen oligomeren Silsesquioxanen (POSS) in PP [104]. Auch wenn der Anstieg von α teils nicht so hoch ist, steigen zumindest die β -Werte mit dem Füllstoffgehalt und die Verteilungen der Durchschlagswerte werden enger und es treten weniger extrem niedrige Werte auf [59,60,69,70,100,102–104]. Für den Einsatz als Dielektrikum in Folienkondensatoren bedeutet dies wiederum, dass engere Sicherheitsmargen definiert und die Spannungsfestigkeit des Materials besser genutzt werden kann. Es wurde eine kritische Füllstoffgröße im Bereich von 100 nm vorgeschlagen. Darunter wird die in Kurzzeitmessungen bestimmte Durchschlagsfestigkeit durch die Nanopartikel nicht negativ beeinflusst [105].

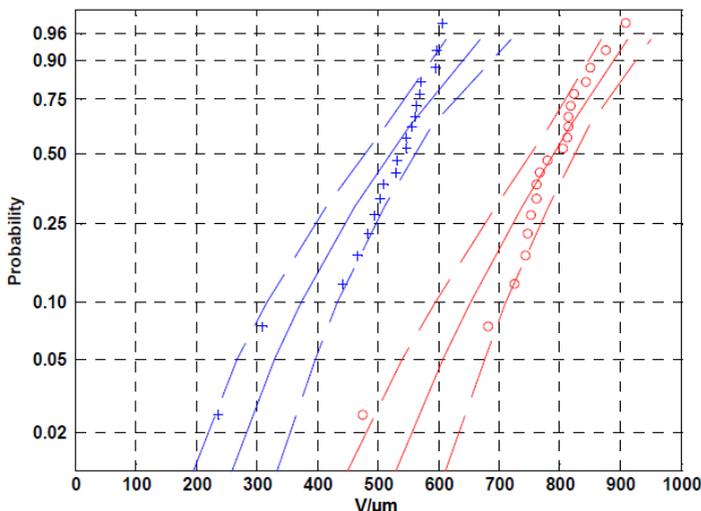


Abbildung 7: Durchschlagsfestigkeit in $V/\mu\text{m}$ von ungefüllter PP-Referenz (+) und PP mit 5 % Massenanteil SiO_2 (o) dargestellt in einem Weibull-Wahrscheinlichkeitsdiagramm. Beide Folien wurden biaxial orientiert. Die Linien stellen die Weibull-Verteilung mit den α -Werten von $552 V/\mu\text{m}$ (PP-Referenz), bzw. $817 V/\mu\text{m}$ (PP+ SiO_2) und den β -Werten von 6 (PP-Referenz), bzw. 10 (PP+ SiO_2) dar. Die unterbrochenen Linien stellen die 90 % Vertrauensbereiche dar. Nachdruck mit Genehmigung der Autoren von [59].

Bei den Gleichspannungsmessungen der Durchschlagsfestigkeit wurde festgestellt, dass sowohl von der Messfläche [67] als auch von der Rampenrate⁴ [67,106] eine Abhängigkeit besteht. Eine größere Messfläche führt zu niedrigeren α -Werten [67]. Dies ist zu erwarten, da zufällig verteilte Schwachstellen eher in Wirkung treten, wenn größere Bereiche untersucht werden. BOPP-Folien zeigen höhere Gleichspannungsdurchschlagsfestigkeiten mit höheren Rampenraten. Diese Rampenratenabhängigkeit ist bei SiO_2 -gefülltem BOPP noch stärker ausgeprägt [106] In dieser Studie waren die α -Werte für gefülltes BOPP niedriger, was auf Agglomerate zurückzuführen sein könnte. Agglomerate können den Einfluss von Raumladungseffekten verbergen, welche das Durchbruchverhalten beeinflussen können. In nanogefüllten Systemen können Raumladungen aus injizierten Ladungsträgern in Elektrodennähe entstehen, die eine weitere Ladungsträgerinjektion behindern. Sind die Nanopartikel aber in traubenartigen Agglomeraten gebunden, geht dieser Effekt verloren und die Agglomerate können sogar als Schwachstellen wirken, welche einen Durchschlag aufgrund erhöhter lokaler Leitfähigkeit an der Agglomeratoberfläche begünstigen können. Daraus lässt sich ableiten, dass die Rampenratenabhängigkeit bei nanogefülltem BOPP weniger ausgeprägt sein sollte. Agglomerate beeinflussen aber

⁴ Die Rampenrate bezeichnet die Erhöhung der Spannung, die am Prüfling angelegt wird, über die Zeit in der Einheit V/s .

das Durchschlagsverhalten anscheinend in komplexer Weise [107]. Ohne elektronenmikroskopische Analyse für die verwendeten Proben in [106] lassen sich keine eindeutigen Aussagen über die zugrunde liegenden Mechanismen der beobachteten Rampenratenabhängigkeit treffen. Bemerkenswert ist, dass während bei ungefüllten Systemen der Formfaktor mit zunehmender Rampenrate abnimmt, er bei gefüllten Systemen zunächst abnimmt, dann aber wieder ansteigt [106]. Es wurde auch festgestellt, dass der α -Wert für großflächige Gleichspannungstests mit dem Füllstoffgehalt abnimmt, bei Wechselspannungstests aber zunimmt [108].

Es wurde weiterhin gezeigt, dass das Reprozessieren von PP-Nanokompositen und auch die Vermischung von reprozessiertem mit neuem Komposit die Gleichspannungsdurchschlagsfestigkeit verbessern kann und somit die Recyclingfähigkeit von PP-Nanokompositen ohne negative Auswirkungen auf Kondensatoranwendungen möglich erscheinen lässt [109]. Eine Studie zum Alterungsverhalten bestätigt ein ähnliches Verhalten von Nanokompositen zu ungefüllten BOPP-Folien in Bezug auf den dielektrischen Verlustfaktor und die großflächige Gleichspannungsdurchschlagsfestigkeit [110].

Es ist an dieser Stelle ganz besonders darauf hinzuweisen, dass keine der oben genannten Studien Rauheitsmessungen der Folienoberfläche durchgeführt hat, obwohl nachgewiesen wurde, dass die Durchschlagsfestigkeit von BOPP-Folien durch die Oberflächenrauheit beeinflusst wird, was die Ergebnisse und Schlussfolgerungen daraus möglicherweise verfälscht [21].

Die Permittivität (ϵ_r) und der Verlustfaktor ($\tan(\delta)$) variieren bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen im Vergleich zum Basispolymer meist nur moderat. Takala und Ritamäki fanden, dass für niedrige Füllstoffkonzentrationen von oberflächenfunktionalisiertem SiO_2 in PP die Permittivität zunimmt und der Verlustfaktor auf dem Niveau des ungefüllten Polymers bleibt [59,60,110,111]. Es ist also anzunehmen, dass die Nanopartikel-Oberflächenmolekül-Kombination in diesem Fall (Primärpartikeldurchmesser von 12 nm und Aggregate unter 100 nm) ergibt, dass die Permittivität der Kern-Hülle-Partikel nicht größenabhängig ist, wie von Tanaka für bestimmte Fälle postuliert wurde, oder die Füllstoffkonzentration bereits so hoch ist, dass die einzelnen Partikel miteinander interagiert sind und nicht mehr unabhängig voneinander vorliegen und deshalb die Permittivität mit dem Füllgrad ansteigt [82,83]. Auch wurde in einer anderen Studie gefunden, dass die Permittivität zunimmt, wenn die Grenzschicht zwischen Partikel und Matrix an Dicke zunimmt [112]. Da der Anstieg sehr gering ist und $\tan(\delta)$ in etwa auf den Werten des ungefüllten Polymers bleibt, scheint die Maxwell-Wagner-Sillars- (MWS-) Polarisation (also eine makroskopische Grenzflächenpolarisierung mit einer Distanz zwischen den Ladungsträgern im Nanometerbereich [113, S. 495–498]) an der Partikel-Matrix-Grenzschicht nicht sehr ausgeprägt zu sein. Diese Aussage wird noch bekräftigt durch die Tatsache, dass der Permittivitätsunterschied zwischen PP ($\epsilon_r = 2,2$ [2]) und SiO_2 ($\epsilon_r = 3,6 - 4,2$ [82]) vergleichsweise gering ist und die gute Dispersion der Partikel auf hydrophobe Oberflächengruppen zurückzuführen ist. Bei der Verwendung von nicht oberflächenmodifiziertem Siliciumdioxid nehmen die dielektrischen Verluste bei niedrigen Frequenzen zu, wahrscheinlich aufgrund von Wassermolekülen an der Grenzfläche [91]. Bei der Zugabe von Silikaten oder Organoton zu PP erhöhen sich

sowohl die Permittivität als auch die Verluste und es werden Relaxations-Peaks im Spektrum des Verlustfaktors beobachtet, welche der MWS-Polarisation zugeschrieben werden [114, 115]. Das Einarbeiten von POSS kann ϵ_r und $\tan(\delta)$ erhöhen, abhängig vom verwendeten Typ [104].

Es wurde festgestellt, dass bei einem hohen Aspektverhältnis der Nanopartikel die Gleichspannungsleitfähigkeit von PP-Nanokompositen aufgrund von überlappenden diffusen Doppelschichten zunehmen kann (d.h. der Gleichspannungs-Isolationswiderstand kann negativ beeinflusst werden). Betrachtet man jedoch gealterte Proben, so ist der Anstieg der Gleichspannungsleitfähigkeit bei erhöhtem Füllstoffgehalt weniger ausgeprägt [100].

Raumladungsmessungen werden hauptsächlich für PE-Nanokomposite durchgeführt, aber eine Arbeit, die PP-Nanokomposite untersuchte, fand ähnliche Ergebnisse, d.h. eine Reduzierung der Raumladung [102]. Die Ergebnisse für PE-Nanokomposite sind in 2.9.2 aufgeführt und eine Erklärung des Verhaltens soll dort gegeben werden.

Der Teilentladungswiderstand (Partial Discharge (PD) Resistance, TE-Widerstand) zeigt eine deutliche Zunahme – also eine geringere Erosionsgeschwindigkeit – wenn Polymere mit Nanopartikeln gefüllt sind. Dies gilt nicht nur für gefüllte PP-Systeme, sondern nahezu universell für die meisten polymeren Nanokomposite [11, 60, 62, 69, 86, 95, 101, 116, 117]. Es wird angenommen, dass es mehrere Effekte für die Zunahme des Teilentladungswiderstandes gibt, welche auf die meisten Nanokomposit-Systeme zutreffen:

1. Effekt der nanoskaligen Segmentierung: Die feinere Segmentierung führt zu einem höheren TE-Widerstand (Erosion ist bei kleineren Nanopartikeln tendenziell langsamer).
2. Effekt der Permittivitätsdifferenz: Das elektrische Feld konzentriert sich auf Nanopartikel aufgrund ihrer höheren Permittivität im Vergleich zur Matrix und verringern dadurch das Feld in der die Partikel umgebenden Matrix.
3. Effekt des Haftvermittlers: Eine engere Bindung zwischen Matrix und Nanopartikeln durch Oberflächenfunktionalisierung führt zu einem verbesserten Teilentladungswiderstand (die erste Schicht des Multicore-Modells leistet einen wesentlichen Beitrag).
4. Effekt der Nanofüllstoff-Anhäufung: Nanopartikel bilden nach der Zerstörung der Polymermatrix durch Teilentladungs-Erosion eine Schutzschicht an der Oberfläche [95].

Der letzte Effekt ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt und wurde durch Lichtmikroskopie [60] und durch REM- und TEM-Aufnahmen bestätigt [62]. Bei Teilentladung wird nur das Polymer erodiert. Die anorganischen Partikel bleiben dann ohne Polymermatrix, aggregieren, häufen sich an und bilden aufgrund eines lokalen Temperaturanstiegs während eines TE-Ereignisses Sinterhähle zwischeneinander. Mit der Zeit bildet sich eine isolierende Schutzschicht aus anorganischen Partikeln. Es schützt den darunter liegenden Nanokomposit vor weiterem Abbau durch Teilentladungen [62]. Es wurde festgestellt, dass der TE-Widerstand bei Epoxid/SiO₂ um bis zu 50 % erhöht und bei PP/SiO₂-Verbundwerkstoffen sogar verdoppelt werden kann, wie in Abbildung 9 dargestellt [116].

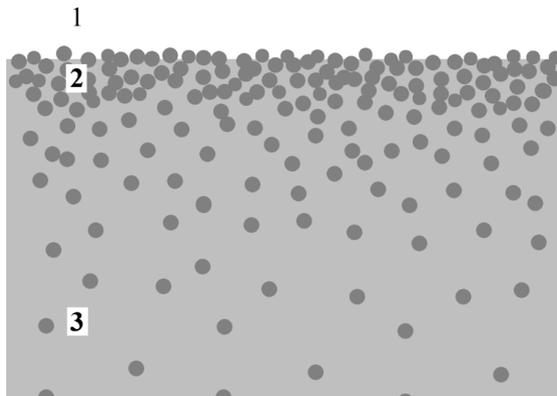


Abbildung 8: Effekt der Nanofüllstoff-Anhäufung – theoretisches Modell mit drei Bereichen. 1: Umgebungsmedium; 2: Schutzschicht; 3: nicht erodiertes, nanogefülltes Polymer. Abbildung gezeichnet nach dem Modell in [62].

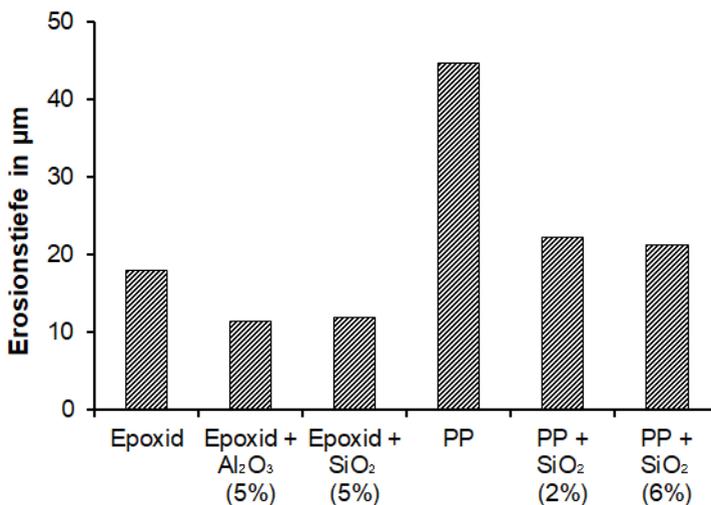


Abbildung 9: Erosionstiefe für Polypropylen- und Epoxid-Nanokomposite bei Alterungszeiten von 120 h. Der prozentuale Massenanteil des Nanofüllstoffs im Komposit ist in Klammern angegeben. Werte gesammelt aus [116].

Andere Autoren fanden eine Erhöhung des TE-Widerstands für Epoxidharz mit steigendem POSS-Gehalt aufgrund eines Anhäufungs-Effekts. Ein siebenfacher Anstieg wurde bei sehr hohen Füllstoffmassenanteilen von 20 % beobachtet [11]. Bei

diesen hohen Füllstoffbeladungen sinkt jedoch die Durchschlagsfestigkeit und die dielektrischen Verluste steigen durch die Bildung kristalliner Bereiche und die daraus resultierende Feldverzerrung durch einen Permittivitätsunterschied, so dass festgestellt wurde, dass der optimale Füllstoffgehalt bei einem niedrigeren Wert von 2,5 % Massenanteil liegt [11]. Der Anhäufungs-Effekt von Nanofüllstoffen wurde auch in sogenannten Treeing-Versuchen an Epoxid-SiO₂-Nanokompositen nachgewiesen. Der Begriff „Treeing“ bezieht sich auf die verzweigte Struktur von erodiertem Polymer, welche an die Zweige eines Baumes erinnert. Dort wurde festgestellt, dass das „Baumwachstum“ durch Teilentladungen getrieben wird. Auch hier folgte aus einem höheren Füllstoffgehalt ein erhöhter TE-Widerstand und damit eine langsamere Ausbreitung durch die Bildung einer schützenden Oxidschicht aus dem Nanofüllstoff in den gebildeten Kanälen [118]. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass die Ausbreitungsrate der „Bäume“ mit dem Nanofüllstoffgehalt abnimmt, da sich um die Spitze der Nadelelektroden herum eine Raumladung gleichen Vorzeichens bildet, die den Radius der Nadelspitze effektiv vergrößert und damit das effektive elektrische Feld verringert. Dies wiederum verringert die Anzahl der Entladungsereignisse [118].

Es gibt Hinweise darauf, dass die Veränderung des lokalen Feldes um Partikel das elektrische Feld im Komposit beeinflusst und somit den TE-Widerstand verändert (Effekt der Permittivitätsdifferenz). Bei Füllstoffkonzentrationen unterhalb der Perkolationschwelle akkumuliert die Raumladung nicht so stark wie in höher gefüllten Systemen oberhalb der Perkolationschwelle (in dieser Studie PP+6 % Massenanteil Organosilikat). Daher steigt der TE-Widerstand zunächst mit dem Nanofüllstoffgehalt und sinkt dann oberhalb der Perkolationschwelle wieder [68]. Ein ähnliches Verhalten wurde für LDPE+SiO₂-Komposite gefunden [61].

Darüber hinaus wurde der Effekt des Haftvermittlers für oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid mit einem um 67 % höheren TE-Widerstand im Vergleich zu unmodifiziertem Siliciumdioxid in XLPE bestätigt [86].

Der Effekt der nanoskaligen Segmentierung wurde von Tanaka et al. mit Epoxid-Nanokompositen nachgewiesen [95,101]. Sie zeigten auch Nachweise für den Effekt der Permittivitätsdifferenz, indem sie den TE-Widerstand von Epoxid-SiO₂- und Al₂O₃-Nanokompositen verglichen. Das besser abgestimmte Siliciumdioxid (geringere Permittivität) führte zu einem höheren TE-Widerstand [101].

2.9.2 Polyethylen-Nanokomposite

Nur in wenigen Studien nimmt die Durchschlagsfestigkeit von Polyethylen ab, wenn Nanofüllstoffe zugesetzt werden, wobei oberflächenmodifiziertes SiO₂ aufgrund einer besseren Dispersion höhere Werte aufweist als nicht modifiziertes SiO₂ [72]. Meistens wird jedoch festgestellt, dass sowohl die α - als auch die β -Werte für gefülltes PE steigen und oberflächenmodifizierte Füllstoffe nicht modifizierten Füllstoffen überlegen sind [13,86,92,94,119,120]. Die Verbesserungen werden auf die Reduzierung der Ladung in der Matrix zurückgeführt, da lokale Leitungspfade durch überlappende elektrische Doppelschichten um Nanopartikel gebildet werden [92].

Nach einer anderen Interpretation können die Streuung der Ladungsträger an den Schnittstellen sowie die Unterdrückung der Ladungsträgerbeschleunigung durch die Reduzierung des freien Volumens die erhöhte Durchschlagsfestigkeit erklären [13]. Es hat sich auch gezeigt, dass Nanokomposite anfälliger für Wasseraufnahme sind, was die Spannungsfestigkeit verringert. Der Grad der Anfälligkeit ist abhängig von den auf die Nanopartikel aufgetragenen funktionalen Gruppen sowie von der Konditionierung der Proben [121].

Sowohl die Permittivität als auch der Verlustfaktor verhalten sich für nanogefülltes XLPE in einer Studie inkonsistent, in der Proben an einem Ort hergestellt und zur Auswertung durch verschiedene Gruppen verteilt wurden. Einige Labore fanden verbesserte dielektrische Parameter, in anderen überwogen mehr negative Effekte, aber es ist immer noch unklar, woher diese Diskrepanzen stammen [86]. Offensichtlich sind Testbedingungen also sehr wichtig für die Beurteilung des dielektrischen Verhaltens von Isolationswerkstoffen.

Quasi-Gleichstrom-Leitung (eine starke Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bei niedrigen Frequenzen) wurde für gefülltes Polyethylen bei niedrigen Frequenzen beobachtet, da Ladungen innerhalb der elektrischen Doppelschicht um die Partikel wandern und eine Polarisierung an den gegenüberliegenden Enden der Partikel hervorrufen, was zu großen Dipolen mit höherer Permittivität als die der Nanopartikel führt [92].

Eine Studie über die Wasseraufnahme von nicht-funktionalisiertem (hydrophilem) Siliciumdioxid berichtete über zwei markante Peaks in den Verlustspektren. Der Peak bei niedrigeren Frequenzen wurde auf SiO_2 /Wasser/ SiO_2 -Grenzflächen innerhalb von Agglomeraten zurückgeführt, während der Peak bei höheren Frequenzen auf Agglomerat/Matrix-Grenzflächen zurückzuführen war [105].

Im Gegensatz zu Polypropylen zeigen PE-Komposite eine Abnahme der Gleichstromleitfähigkeit bei steigendem Füllstoffgehalt. Die Oberflächenmodifikation verstärkt dieses Verhalten [13,72,86]. Durch das Hinzufügen von Nanopartikeln werden tiefe Ladungsträgerfallen (Quantenpunkte) in das Polymer eingebracht. Sie reduzieren dann die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger [13]. Nanopartikel befinden sich in der Nähe der Oberfläche des Polymers und können Ladungsträger einfangen, die von den Elektroden injiziert werden. Dies führt zur Bildung von Ladungen mit gleichem Vorzeichen und hemmt die weitere Ladungsträgerinjektion. Es ergibt sich eine geringere Ladungsträgerdichte im Probenvolumen und es folgt eine geringere Gleichstromleitfähigkeit [72,79]. Da für PP keine tiefen Ladungsträgerfallen durch die Nanopartikel eingebracht werden (Typ II statt Typ I wie in Kapitel 2.8 beschrieben) [83], tritt dieser Effekt in PP nicht auf.

Es wurde festgestellt, dass sowohl die Raumladungsinjektion als auch die Raumladungsakkumulation bei erhöhten Füllstoffgehalten stark reduziert ist [13,72,86,92,119]. Es wurde auch festgestellt, dass die Heteroladung (Raumladung mit der entgegengesetzten Polarität zur benachbarten Elektrode) reduziert wird und Homoladung (Raumladung mit der gleichen Polarität wie die benachbarte Elektrode) injiziert wird, wenn PE mit Nanopartikeln gefüllt wird, während für das ungefüllte Polymer nur Heteroladung gebildet wird [86]. Die Minderung der Raumladung lässt

sich wie im vorhergehenden Absatz mit dem Multi-Core-Modell erklären: Nanopartikel führen tiefe Ladungsträgerfallen ein, welche eine stark lokalisierte Raumladungszone in Elektrodennähe zur Folge hat, die eine weitere Ladungsträgerinjektion behindert [83].

2.9.3 Epoxid-Nanokomposite

Epoxid-Nanokomposite werden in der Forschung und Industrie typischerweise nicht für Kondensatoranwendungen betrachtet, sondern für die Anwendung als elektrische Isolationswerkstoffe, z.B. für Gehäuse. Da Epoxid-Nanokomposite aber sehr einfach im Labor hergestellt werden können, werden sie manchmal als Modell-Komposite verwendet, um den Einfluss des Füllstoffgehalts oder der Oberflächenfunktionalisierung auf den Werkstoff zu untersuchen. Deshalb sollen sie hier auch mit betrachtet werden und werden im Folgenden kurz behandelt.

Im Allgemeinen erhöht sich die Durchschlagsfestigkeit für nanogefüllte Epoxide (Oxide und in einem Fall funktionalisierte Si-Partikel) mit steigendem Füllstoffgehalt bis zu einer bestimmten Füllstoffkonzentration, bevor sie bei höherem Füllstoffgehalt wieder abnimmt. Es wurde auch festgestellt, dass die Oberflächenmodifikation die dielektrische Durchschlagsfestigkeit positiv beeinflussen kann [11,12,122–124]. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass Nanofüllstoffe als zusätzliche Vernetzungsstellen fungieren können. Dies führt zu einer höheren Vernetzungsdichte und damit zu einem geringeren freien Volumen. Auch kann an den Grenzflächen eine lokal erhöhte Leitfähigkeit herrschen, die eine Ladungsträgerakkumulation verringert und wiederum Verzerrungen des elektrischen Feldes verringert [11]. Der Rückgang des α -Wertes bei höheren Füllstoffkonzentrationen ist auf eine Zunahme von Fehlstellen wie Agglomeraten bei schlecht dispergierten Füllstoffen zurückzuführen [123]. Eine Erhöhung der Wasseraufnahme an der Grenzfläche und die Bildung von Fehlstellen an der Grenzfläche [12] oder die Bildung von teilkristallinen Zonen (bei POSS), die zu einem lokal erhöhten elektrischen Feld und lokalen Ladungskonzentrationen an der Grenzfläche führen [11], werden ebenfalls zur Erklärung der Reduzierung der α -Werte angeführt. Es wurde auch festgestellt, dass sich die bimodale Oberflächenfunktionalisierung von Siliciumdioxid (d.h. zwei verschiedene Moleküle) die Gleichspannungs-Durchschlagsfestigkeit weiter erhöhen kann, wenn eine Sorte mit langen Molekülen die Dispersion erhöht und die andere Sorte mit kurzen Molekülen Elektronenfallen einführt [125].

Die Permittivität und der Verlustfaktor steigen mit der Zunahme des POSS-Füllstoffgehaltes durch die höhere Permittivität des Füllstoffs und durch die erhöhte lokale Ladungsträgerbeweglichkeit und MWS-Polarisation insbesondere bei niedrigen Frequenzen und hohen Füllstoffgehalten [11,76,117]. Es kann geschlossen werden, dass eine gute Dispersion erreicht wird, wenn keine zusätzlichen Relaxationsspitzen in den dielektrischen Verlustspektren gefunden werden [11]. Bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen nimmt die Permittivität in der Regel aufgrund der Behinderung der Polymerkettenbewegung in der ersten und zweiten Schicht des Multicore-Modells ab [76,117,124].

2.9.4 PVDF-Nanokomposite

Das ferroelektrische Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) und seine ferroelektrischen Copolymere wie Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) (P(VDF-TrFE)), werden üblicherweise mit Nanopartikeln mit hohen Permittivitäten wie BaTiO₃ gefüllt. Das Ziel hierbei ist, über eine Erhöhung der Permittivität Verbundwerkstoffe mit einer sehr hohen Energiespeicherdichte zu finden [63,126].

Die Durchschlagfestigkeit für PVDF-basierte Nanokomposite steigt zunächst bei Zugabe von Nanofüllstoffen, z.B. in Form von kugelförmigen Partikeln oder Nanodrähten mit hohem Aspektverhältnis. Ab einem bestimmten Füllstoffgehalt nimmt sie jedoch wieder ab [64,126–128]. Auch dies ist auf die Verringerung der Ladung im Matrixvolumen und die Unterdrückung der Grenzflächenpolarisation bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen sowie auf die Einführung von Fehlstellen wie Hohlräumen bei hohen Füllstoffkonzentrationen zurückzuführen [126,127].

Die Permittivität nimmt in der Regel stark zu, wenn Nanofüllstoffe zugesetzt werden, während der Verlustfaktor entweder unabhängig bleibt oder nur leicht zunimmt [63,64,126,128–130]. Die erhöhte Permittivität wird hauptsächlich auf die Bildung der ferroelektrischen β -Phase und der hohen Permittivität des Füllstoffs zurückgeführt [126], während die gute Performance in Bezug auf die Verluste durch die Unterdrückung von Raumladungen erklärt werden kann. Darüber hinaus können Ladungsträger an den Grenzflächen zu den Nanopartikeln eingefangen werden [63].

Hydroxyliertes und carboxyliertes Graphen wurde auch in PVDF dispergiert. Es wurden deutlich höhere Werte für die Permittivität gefunden, während die Verluste gering blieben. Es wurde davon ausgegangen, dass sich so genannte "Mikrokondensatoren" bilden, was eine höhere Gesamtpermittivität ergibt. Der Begriff „Mikrokondensatoren“ beschreibt hier Graphen-Schichten mit OH-Gruppen, welche Agglomeration verhindern und kleine Zwischenräume zwischen einzelnen Schichten entstehen lassen, die entgegengesetzt geladen sind. Die "Mikrokondensatoren" werden gebildet, wenn die niedrige Perkolationschwelle von 0,2 % Massenanteil des Graphens erreicht ist, sodass sich die Graphenschichten gegenüberliegen können und „Mikrokondensatoren“ ausbilden können [131].

Eine signifikante Erhöhung der Permittivität in Verbindung mit relativ geringen Verringerungen der Durchschlagfestigkeit führt zu einer signifikanten Erhöhung der Energiedichte von bis zu 21 J/cm³. Solche hohen Werte wurden ansonsten nur bei sehr hohen Füllstoffbeladungen (Volumenanteil von 50 %) von BaTiO₃-Partikeln mit Paraffinschale gefunden. Diese Verbindungen weisen jedoch eine hohe Restpolarisation auf, was zu erhöhten Verlusten bei der Entladung einer Kondensatorfolie führt. Dies führt zu einer sehr niedrigen Entladungsenergiedichte und einem niedrigen Wirkungsgrad ($\eta = J_{re} / (J_{re} + J_{loss})$), wobei J_{re} die rückgewinnbare Energie und J_{loss} der Energieverlust ist [132]) der Kondensatorfolie von nur 10 % [99]. Eine vergleichbare Energiedichte von 20,5 J/cm³ mit einer signifikant höheren Energieeffizienz von 60 % wurde für einen dreischichtigen Aufbau mit PVDF/Bornitrid-Nanoplaten als Außenschicht und PVDF/Bariumstrontiumtitanat-Nanodrähten als Mittelschicht gefunden [128].

2.9.5 Andere Nanokomposite

In einer Studie wurde Polystyrol (PS) direkt auf BaTiO₃-Nanopartikel aufgepfropft, um Kern-Schale-Partikel zu bilden. Es wurde festgestellt, dass die dielektrischen Verluste bei niedrigen Werten bleiben, während die Permittivität signifikant zunimmt. Außerdem wurden keine Relaxationspeaks gefunden, da keine Grenzflächenpolarisation vorhanden ist [133]. Wenn Poly(methylmethacrylat) (PMMA) direkt auf BaTiO₃-Partikel aufgepfropft wird, stieg ebenso die Permittivität bei gleichzeitig geringen Verlusten. Darüber hinaus steigt die Durchschlagsfestigkeit im Vergleich zu reinem PMMA leicht an. Insgesamt erzielt man eine höhere Energiedichte [10].

In einer ähnlichen Studie wurden Siliciumdioxidpartikel mit auf die Oberfläche gepfropften Polymeren (zu einem Komposit mit homogenem interpartikulärem Abstand assembliert) mit klassisch gemischten PS-PMMA/SiO₂-Kompositen verglichen. Auch hier stieg die Permittivität und die Verluste blieben bei den assemblierten Nanokompositen gering, während die Verluste bei traditionell gemischten Nanokompositen deutlich zunahmten. Dies führt zu einer höheren Energiedichte und zu einer verbesserten Effizienz der assemblierten Nanokomposite im Vergleich zu den klassisch gemischten Kompositen durch eine bessere Dispersion der Nanopartikel [134].

Hochtemperatur-Dielektrika wurden ebenfalls untersucht, indem thermisch vernetztes Divinyltetramethyldisiloxan-bis(benzocyclobuten) (BCB) mit beigemischten Bornitrid-Nanoplättchen (BNNS) gebildet wurde. Es zeigte sich, dass ein solcher c-BCB/BNNS-Komposit anderen Hochtemperaturpolymeren wie PEI, PC, PEEK oder Kapton in Bezug auf Entladungs-Energiedichte und Lade-Entlade-Effizienz überlegen ist, da der Leckstrom bei hohem Feld und erhöhten Temperaturen reduziert wurde [135].

In einer weiteren Studie wurden mit Polypyrrol beschichtete mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (MWCNTs – multiwalled carbon nanotubes) als Nanofüllstoff für Polystyrol eingesetzt, um die Energiedichte zu erhöhen. Es wurde festgestellt, dass die organische Beschichtung sehr effektiv ist, um eine gute Dispersion der MWCNTs in der Matrix zu gewährleisten und eine Perkolation bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen zu verhindern. Letzteres würde zu einer niedrigen Durchschlagsfestigkeit und hohen Verlusten führen. Es wurden Massenanteile des Füllstoffs von 0,1 % bis zu 10 % mit reinen PS-Proben als Referenz untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Permittivität mit steigendem Füllstoffgehalt auf bis zu 44 ansteigt, während die Verluste auf einem akzeptablen Niveau blieben (< 0,07). Es wurde aber auch gefunden, dass die Durchschlagsfestigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt abnimmt, so dass die höchste Energiedichte von 4,95 J/cm³ bei 8 % MWCNT-Massenanteil gefunden wurde [136].

2.9.6 Zusammenfassung der Eigenschaften von Nanokompositen

In der Literatur sind die Eigenschaften der unterschiedlichen Nanokomposite nicht immer eindeutig. Oft werden auch nicht alle Parameter veröffentlicht, sodass es nicht immer leicht ist, ein geschlossenes Bild zu finden. Dennoch soll hier versucht werden die groben Zusammenhänge, die sich aus der Literatur ergeben, darzustellen. Tabelle 2 zeigt die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften für die am häufigsten

untersuchten Polymersysteme unter der Voraussetzung, dass nur geringe Mengen an Nanofüllstoffen zugegeben werden. Die Pfeile gelten für einen starken Anstieg (Pfeil nach oben), einen mittleren Anstieg (Pfeil nach rechts oben), keine Veränderung (horizontaler Pfeil) oder einen mittleren Rückgang (Pfeil nach rechts unten) der jeweiligen Eigenschaft. Fragezeichen zeigen an, dass der Einfluss von Nanopartikeln in der Literatur uneinheitlich beschrieben wird.

Tabelle 2: Prinzipieller Einfluss von geringem Massenanteil an Nanofüllstoff auf die dielektrischen Eigenschaften der jeweiligen Polymermatrix

	PP	PE	Epoxy	PVDF
E_D	↑	↑	↑	↗
ϵ_r'	↗	?	↘	↑
$\tan(\delta)$	→	?	→	↗

Es lässt sich zusammenfassen, dass niedrige Nanofüllstoffgehalte im Allgemeinen die Durchschlagsfestigkeit erhöhen, wenn der Füllstoff gut verteilt ist und wenn keine Perkolation der Schichten um Partikel mit erhöhter Leitfähigkeit auftritt, um Leitungsbahnen durch überlappende Schichten zwischen benachbarten Partikeln zu bilden. Die dielektrischen Verluste können bei der Zugabe von Nanofüllstoffen steigen oder sehr nahe am Basispolymer bleiben, ein signifikanter Rückgang ist jedoch nicht gefunden worden. Der Einfluss von Nanofüllstoffen auf die Dielektrizitätskonstante ist abhängig von der spezifischen Materialkombination und hat eine komplexe Abhängigkeit von der Oberflächenfunktionalisierung des Nanofüllstoffs sowie von den Permittivitäten der Materialien und ist auch abhängig von der Füllstoffkonzentration.

3. Ziel der Arbeit

Einseitig metallisierte, hochreine Folien aus isotaktischem Polypropylen sind seit vielen Jahren der Stand der Technik als Dielektrikum für Leistungskondensatoren, wie sie beispielsweise in Konverterstationen für die Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung verwendet werden. Da im Zuge der Energiewende mehr Leistungskondensatoren zum Beispiel für AC/DC-Wandler oder DC/DC-Verbindungen benötigt werden, ist es sinnvoll, das Dielektrikum für diese Anwendung zu verbessern. Da metallisiertes iPP das Standardmaterial für vielfältige Kondensatoranwendungen in der (Leistungs-)Elektronik darstellt, hätte eine Verbesserung des Dielektrikumsmaterials weitreichende Auswirkungen und Anwendungen. Beispielhaft zu nennen sind hier HGÜ-Konverterstationen, Gleichstromkopplungen, Schienenfahrzeuge, Elektroautos oder hybridelektrische Flugzeuge. Die Anforderungen an Kondensatoren mit metallisiertem PP durch die verschiedenen Anwendungen decken sich in einigen Hauptpunkten:

- 1) Der Kondensator soll so klein und leicht wie möglich sein.
- 2) Der Kondensator soll möglichst frei von dielektrischen Verlusten sein, die zum Verlust von Übertragungsleistung und einer Erwärmung des Kondensators im Betrieb führen.
- 3) Eine höhere mögliche Langzeitanwendungstemperatur ist wünschenswert
- 4) Der Kondensator soll eine möglichst hohe Lebensdauer besitzen.
- 5) Der Kondensator darf bei Durchschlägen nicht katastrophal versagen (z.B. Bersten des Gehäuses oder Brennen des Dielektrikums), sondern sollte wenn dann durch ein sukzessives Versagen der elektrischen Kontaktierung oder der Folienmetallisierung ausfallen.
- 6) Bestehende Strukturen, Wertschöpfungsketten, Maschinen und Fertigungsinfrastrukturen sind möglichst beizubehalten, um das über Jahrzehnte gewonnene Fertigungswissen weiter nutzen zu können.

Wenn man diese Anforderungen an den Kondensator auf das Dielektrikum überträgt, so ergibt sich aus einer Verbesserung hinsichtlich eines speziellen Anwendungsfalls eine Übertragbarkeit auf viele andere Anwendungen in der (Leistungs-)Elektronik. Für diese Arbeit wurde, wie oben schon angedeutet, der Anwendungsfall in HGÜ-Konverterstationen als Zwischenkreiskondensator ausgewählt und speziell das Dielektrikumsmaterial iPP als Möglichkeit für eine Verbesserung der Kondensatoreigenschaften identifiziert. Mit Blick auf die eben genannten allgemeinen Anforderungen lässt sich zuerst aus dem Punkt 6) ableiten, dass isotaktisches Polypropylen die Basis des Dielektrikumsmaterials bilden sollte, um die vorhandene Technologie weiter nutzen zu können und auch die Akzeptanz in der Industrie zu gewährleisten. Damit ergibt sich zugleich, dass die Selbstheilungseigenschaften und der inhärent „sanfte“ Versagensmechanismus von iPP durch eine Veränderung des Materials nicht wesentlich verändert werden dürfen (Punkt 5)).

Um den Kondensator durch eine Veränderung des Dielektrikums kleiner und leichter zu gestalten, muss bei vorgegebener Anwendungsspannung und Kapazität das Folienvolumen verringert werden (Punkt 1)). Wie aus den Gleichungen 1 und 2 in Kapitel 1 hervorgeht, kann dies entweder mit einer Erhöhung der Permittivität oder des

maximal zulässigen elektrischen Feldes geschehen. Bei erhöhter Permittivität und gleich großer Feldstärke kann die Fläche des Kondensators verringert werden, wobei das Volumen sich umgekehrt proportional zur Permittivität verringert. Bleibt die Permittivität konstant und die Feldstärke wird erhöht, so ergibt sich bei gleicher Anwendungsspannung eine Volumenverringerng durch die Reduktion der Foliendicke. Hierbei nimmt das Volumen quadratisch mit der Erhöhung des elektrischen Feldes ab. Wird also das maximal an das Dielektrikum anlegbare elektrische Feld erhöht, ergibt sich eine deutliche Volumenreduktion des Dielektrikums. Da für eine Auslegung der Betriebsfeldstärke eines Kondensators typischerweise die Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums als Materialkennwert verwendet wird, ist es also sinnvoll, zu versuchen die Durchschlagsfestigkeit von iPP zu verbessern. Aufgrund der in Kapitel 2.9 vorgestellten Literatur wurden oberflächenfunktionalisierte, oxidische Nanopartikel als Additiv mit niedrigem Massenanteil ausgewählt, um die Durchschlagsfestigkeit von iPP zu erhöhen. Da in der Literatur beschrieben ist, dass die Nanopartikel die Polymermatrix auf vielfältige Art und Weise beeinflussen können, muss darauf geachtet werden, dass für die Anwendung vor- oder nachteilhafte Veränderungen neben einer Veränderung der Durchschlagsfestigkeit erkannt werden. Insbesondere ist hier auch auf Veränderungen zu achten, die in den Punkten 2), 3) und 4) beschrieben sind.

Eine weitere Möglichkeit, um das Dielektrikum zu verbessern und gleichzeitig bestehende Maschinen und Fertigungsinfrastruktur nutzen zu können ist, das Polypropylen mit einem anderen Kunststoff zu mischen. Nimmt man sich die Punkte 2) und 6) als Zielsetzung, so gilt es einen Kunststoff zu finden, der einen niedrigeren Verlustfaktor als iPP aufzeigt und gleichzeitig ähnliche Verarbeitungseigenschaften aufzeigt. Aus der in den Kapiteln 2.4 und 2.5 vorgestellten Literatur ergeben sich Cycloolefine Copolymere (COC) als geeignete Kandidaten, um dieses Ziel zu erreichen. Bei der Wahl des richtigen Typs kann es auch möglich sein, höhere Einsatztemperaturen (Punkt 3)), beziehungsweise ein besseres Lebensdauerverhalten bei gleichbleibender Einsatztemperatur (Punkt 4)) zu erreichen.

Es wird als sinnvoll erachtet, beide Lösungsansätze zu verfolgen, um das Polypropylen als Dielektrikumsmaterial auf verschiedene Arten zu verändern. Für den Ansatz mit Nanopartikeln kann auf kommerziell verfügbare Materialien zurückgegriffen werden, die in den entsprechenden Mengen und Reinheitsgraden verfügbar sind. Da die Literatur nicht immer ein geschlossenes Bild liefert, ist es notwendig, hier eine Auswahl zu treffen, welche Materialien als Nanopartikel am besten geeignet sind. Dies sollte mit kleinen Probenmengen im Labormaßstab geschehen. Für beide Lösungsansätze muss dann zunächst ein Optimum für das Additiv gefunden werden, bei dem die Materialeigenschaften des PP hinsichtlich der Anwendung am besten beeinflusst werden. Auch für diesen Schritt ist es sinnvoll, zunächst mit kleineren Mengen im Labormaßstab Versuche durchzuführen.

Es ist sehr wichtig, zu zeigen, ob die Veränderungen der Materialeigenschaften des Polypropylens, die im Labormaßstab erreicht wurden, auch skalierbar sind. Das bedeutet, dass es notwendig ist, in dieser Arbeit auch aus großen Materialmengen metallisierbare Folien herzustellen und diese dann hinsichtlich der oben genannten Kriterien zu untersuchen. Eben dieser Schritt fehlt häufig in der Literatur, ist aber für

eine spätere Anwendung unumgänglich. Auch ist es sinnvoll, Lebensdauerversuche an Kondensatorwickeln unter anwendungsnahen Bedingungen durchzuführen, da es möglich ist, dass bei Langzeitbelastungen des Materials Effekte zum Vorschein kommen, die im Labormaßstab oder mit Kurzzeitmessungen nicht erfasst werden können.

4. Experimentelle Methoden

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Überblick

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte und Vorgehensweisen beschrieben, die zur Herstellung von Folien und Folienprüflingen für die jeweiligen Einzelmessungen notwendig sind. Zuerst soll hier deshalb anhand des in Abbildung 10 dargestellten Flussdiagramms der generelle Ablauf der Folienherstellung veranschaulicht und die Begrifflichkeiten zusammengefasst erläutert werden.

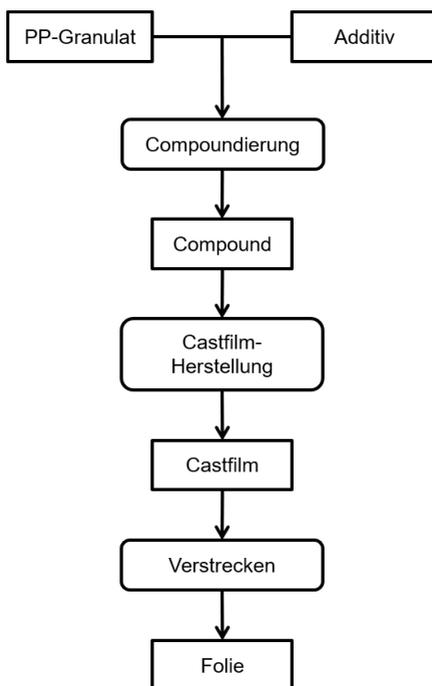


Abbildung 10: Flussdiagramm mit den Schritten der Folienherstellung

Das Basismaterial für alle in dieser Arbeit behandelten Folien ist ein hochreines iPP-Granulat für Kondensatoranwendungen (HC 300 BF, Borealis). Dieses Granulat wurde gewählt, da es dem Stand der Technik für die Anwendung in Leistungskondensatoren entspricht und in der Praxis angewendet wird. Die aus diesem Granulat hergestellten,

ungefüllten Referenzfolien sollten demnach die Eigenschaften industriell hergestellter Kondensatorfolien widerspiegeln. Für ungefüllte Folien, welche auch als Referenz-Prüflinge verwendet werden entfällt die Zugabe des Additivs und damit auch der Compoundierungsschritt. Compoundierung beschreibt das Einbringen des Additivs (wie Nanopartikel) in das Polypropylen. Dazu wird das PP in einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Kneiter aufgeschmolzen und das Additiv zugegeben und durch die in der Maschine wirkenden Scherkräfte im Polymer verteilt. Anschließend wird der Compound normalerweise granuliert.

Dieses Granulat wird anschließend für die Castfilmherstellung erneut aufgeschmolzen. Dies erfolgt typischerweise in einem Einschneckenextruder, da keine hohen Scherkräfte benötigt werden, sondern das Granulat lediglich aufgeschmolzen und dann als Schmelze gefördert werden muss. Über eine Breitschlitzdüse wird die Schmelze dann auf eine sogenannte Kühlwalze geführt und dort mit einem Luftschwert – also einem laminaren Druckluftstrom über die gesamte Filmbreite – an die Kühlwalze angedrückt. An der Kühlwalze verfestigt sich die Schmelze und der so entstandene Castfilm wird entweder im Fall eines kontinuierlichen Prozesses direkt weiter zum Verstrecken geführt oder im Fall eines diskontinuierlichen Prozesses aufgerollt, um anschließend in einzelnen Abschnitten verstreckt zu werden. Die Laufrichtung des Castfilms wird Maschinenrichtung (MD – Machine Direction), die Richtung quer dazu Querrichtung (TD – Transverse Direction) genannt.

Im Fall des diskontinuierlichen Prozesses wird ein entsprechend dimensioniertes Stück des Castfilms vereinzelt (z.B. 90 mm × 90 mm) und in einen Reckrahmen eingespannt. Hier wird der Castfilm dann zuerst auf eine bestimmte Temperatur gebracht (Recktemperatur), bei der dann meist simultan in Maschinen- und Querrichtung gestreckt wird. Der Faktor, um den in Maschinen- und Querrichtung verstreckt wird, heißt Reckverhältnis und wird in „MD × TD“ angegeben, also z.B. „8 × 8“ für ein ausgeglichenes Reckverhältnis (Streckung sowohl in Maschinen- als auch in Querrichtung jeweils um den Faktor 8), was eine Flächenvergrößerung um den Faktor 64 ergibt. Im Fall des kontinuierlichen Prozesses muss zwischen sequentiell und simultanem Recken unterschieden werden. Beim sequentiellen Strecken wird der Castfilm zuerst über ein Rollensystem mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit in Maschinenrichtung gestreckt (ebenfalls bei erhöhter Temperatur) und dann anschließend im Reckofen durch sogenannte Kluppen eingespannt und auf einem Schienensystem in Querrichtung verstreckt. Beim simultanen Recken wird der Castfilm direkt im Reckofen mit den Kluppen gegriffen, welche dann wie beim sequentiellen Prozess auf einem Schienensystem auseinanderfahren, dabei allerdings zusätzlich an Geschwindigkeit zunehmen, wodurch das Verstrecken in Maschinenrichtung realisiert wird. Durch das Verstrecken des Castfilms zur Folie ergibt sich eine Dickenreduktion.

Im Fall von COC als Additiv entfällt für die in dieser Arbeit behandelten PP/COC-Folien ebenfalls der Compoundierungs- und Granulationsschritt. Die beiden Ausgangsgranulate (PP und COC) werden stattdessen im festen Zustand gemischt und anschließend erst im Einschneckenextruder zur Castfilmherstellung gemeinsam aufgeschmolzen.

Die Compoundierung wird in den Unterkapiteln 4.1.2.1, 4.1.2.2 und 4.1.2.4 beschrieben. Die Folienherstellung für diskontinuierliche Prozesse wird in Kapitel 4.1.2.3 und für den kontinuierlichen Prozess in Kapitel 4.1.2.4 beschrieben.

Die Probenbezeichnung folgt grundsätzlich dem Schema, dass zuerst Kürzel für den Compoundierungsschritt („Kn“ für „Knetter“, „Ex“ für „Extruder“ im Labormaßstab und „Pi“ für die Pilotanlagenläufe) sowie nachgestellte Ziffern, die unterschiedliche Bedingungen/Laufnummern angeben, gegeben werden und danach die Additiv-Variante („P“ für Nanofüllstoffe, „COC“ für COC), sowie der Massenanteil in Prozent. Ein Suffix für Nachbehandlungen oder Nachverstreckungen wird bei Bedarf an die Probenbezeichnung angefügt. Die Nomenklatur soll an zwei Beispielen kurz veranschaulicht werden. Die Folienprobe mit der Bezeichnung „Kn1_P2-5%“ beschreibt eine Folie, die im Labormaßstab auf dem Knetter („Kn“) mit bestimmten Herstellparametern („1“) hergestellt wurde und in die der Nanofüllstoff P2 mit 5 % Massenanteil eingearbeitet wurde. Die Folienprobe mit der Bezeichnung „Pi2_COC-20%-oR“ beschreibt eine Folie aus dem zweiten Pilotanlagenlauf („Pi2“) mit einem COC-Massenanteil von 20 % („COC-20%“), welche keinen Relaxationsschritt erfahren hat („oR“). Die Bezeichnungen sind in den Tabellen im Anhang D aufgeführt.

4.1.2 Compoundierung und Folienherstellung

4.1.2.1 Labormaßstab – Spritzguss-Platten

Die geringsten verwendeten Mengen von etwa 50 g pro Compound wurde in einem Knetter compoundiert und in einer Spritzgussmaschine wurden Platten als Analogon zum Castfilm hergestellt⁵.

Die Nanopartikel wurden dabei eingewogen und dem PP-Granulat im Knetter zugegeben. Die Materialien wurden im Fall der ersten Charge bei 210 °C, im Fall der zweiten und dritten Charge bei 180-200 °C Massentemperatur 5 min lang bei einer Umdrehungszahl von 50-100 1/min in einem Knetter (Brabender, Plasti-Corder) geknetet. Anschließend wurde die Schmelze im Wasserbad granuliert.

Das Granulat wurde anschließend per Spritzguss auf einer „ENGEL e-victory 80“ zu 500 µm dicken Platten geformt. Die Maschinenparameter waren $T_{\text{Masse}} = 280$ °C, $T_{\text{Werkzeug}} = 100$ °C, $p_{\text{Einspritz}} = 180$ bar.

Diese Platten wurden dann in einer Heißpresse mit 500 µm dicken Kupferabstandshaltern 10 min lang bei 200 °C und 40 bar gepresst, um die Orientierungen des Polymers durch den Spritzgussprozess abzubauen.

Zum Verstrecken wurde ein Laborreckrahmen „KARO IV“ von Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG verwendet⁶.

⁵ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza, Dr. C. Seidel, T. Frischholz und M. Ochsenkühn (Siemens AG, Erlangen) für die Probenherstellung.

⁶ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen und C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG für das Verstrecken.

Die über diese Route hergestellten Folien und deren Herstellungsparameter sind im Anhang D in Tabelle D3 aufgelistet. Über diese Route wurden keine PP/COC-Blends hergestellt.

4.1.2.2 *Labormaßstab – Castfilm*

Für größere Mengen von etwa 5 kg Nanocompound wurde entweder ein Doppelschneckenextruder (Dr. Collin GmbH, ZK 25 P, Schneckendurchmesser von 25 mm und L/D-Verhältnis von 48) verwendet⁷, oder im Auftrag von der Firma Clariant Plastics & Coatings (Deutschland) GmbH hergestellt. Der Füllstoff wurde vom Extruder gravimetrisch dosiert und das Extrudat aus dem Doppelschneckenextruder dann im Wasserbad granuliert.

Die von Clariant bereitgestellten Granulate (siehe Anhang D, Tabelle D5) wurden auf einem Doppelschneckenextruder zu Castfilmen verarbeitet, welche dann aufgerollt werden, um anschließend auf dem Laborreckrahmen verstreckt zu werden⁸.

Es wurde ein Doppelschneckenextruder mit der Bezeichnung „ZE25Ax42D-UTXi“ verwendet, der einen Schneckendurchmesser von 25 mm und ein L/D-Verhältnis von 42:1 hat. Als Düse wurde eine 270 mm breite Schlitzdüse mit der Bezeichnung „Ultraflex U-100“ in Kombination mit einer Kühlwalze (Durchmesser und Rollenbreite 350 mm) verwendet. Der Castfilm wurde mittels Luftschwert an die Rolle angelegt und nach Abkühlen auf Wickelkerne mit 76 mm aufgewickelt, bevor die Castfilme verstreckt wurden. Die über diese Route hergestellten Folien und die zugehörigen Parameter sind im Anhang D in Tabelle D5 aufgelistet.

Das auf dem Doppelschneckenextruder hergestellte Granulat wurde dann auf einem Einschneckenextruder „ZSE HP 27“ der Firma Leistritz AG mit einem Schneckendurchmesser von 24 mm und einem L/D-Verhältnis von 40 zu Castfilmen extrudiert⁹, bevor diese auf einem Laborrahmen verstreckt wurden¹⁰. Auf dem gleichen Einschneckenextruder und Laborreckrahmen wurden auch PP/COC-Blends für Folienproben aus dem Labormaßstab hergestellt. Im Anhang D sind die über diese Route hergestellten PP/COC-Folien in Tabelle D1 und die Nanokomposit-Folien in

Tabelle D4 aufgelistet.

4.1.2.3 *Labormaßstab – Laborreckrahmen*

Für das diskontinuierliche Verstrecken von zugeschnittenen Castfilmen von mit den Abmessungen (85 × 85) mm² oder (90 × 90) mm² wurden zwei verschiedene Laborreckrahmen verwendet. Bei beiden Maschinen handelt es sich um das Modell „KARO IV“ von Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG, allerdings sind die

⁷ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die Compoundierung.

⁸ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG für die Folienherstellung.

⁹ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die Castfilmerstellung.

¹⁰ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Anleitung der Verstreckung.

Standardeinstellungen beider Maschinen leicht unterschiedlich, wie in Tabelle 3 dargestellt. Die jeweiligen Reckbedingungen der verschiedenen Folien sind im Anhang D in Tabelle D1, Tabelle D2, Tabelle D3,

Tabelle D4, Tabelle D5 und Tabelle D7 aufgelistet.

Tabelle 3: Standard-Reckbedingungen für KARO IV-Reckrahmen der beiden Folienhersteller. Die Abkürzung „LSP“ steht für „Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe“ der Universität Erlangen und die Abkürzung „BRU“ steht für „Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG“.

Folienhersteller	LSP	BRU
Reckverhältnis (MD×TD)	6×6	6×6
Recktemperatur	150 °C	150 °C
Reckgeschwindigkeit	100 %/s	400 %/s
Reckprofil	konstante Rate	konstante Geschwindigkeit
Kluppentemperatur	110 °C	120 °C
Reckofen-Aufheizzeit	40 s	40 s

4.1.2.4 Pilotanlage

Um eine Hochskalierung des Prozesses abzubilden und auch um genügend Folie für Kondensatorwickel zu produzieren, wurde eine Pilotanlage verwendet¹¹.

In diesem kontinuierlichen Prozess wurde ein von Clariant bereitgestelltes Granulat oder eine Trockenmischung von PP- und COC-Granulat in einem Einschneckenextruder „BT-55-32D“ mit einem Schneckendurchmesser von 55 mm und einem L/D-Verhältnis von 32:1 aufgeschmolzen und über eine 330 mm breite Breitschlitzdüse extrudiert. Anschließend wurde die Anhaftung der Schmelze mittels Hochdruck-Luftschwert auf der Edelstahl-Kühlwalze (800 mm Durchmesser und 650 mm Breite) ohne Wasserbad sichergestellt. Der Castfilm wurde anschließend im Reckofen wieder auf eine höhere Temperatur gebracht und im simultanen Reckverfahren verstreckt. Im Anschluss erfolgte nach dem Beschneiden der Folienränder (Klemmstellen der Kluppen) noch eine Korona-Behandlung der Folienunterseite, bevor die Folie auf einen Wickelkern mit 152 mm Durchmesser aufgewickelt wurde.

Die über diese Route hergestellten Folien und die Herstellungsparameter sind im Anhang D in Tabelle D6 aufgelistet.

4.1.3 Metallisierung für elektrische Impedanzmessungen und Geometriebestimmung

Zur Messung des dielektrischen Verlustfaktors und der Permittivität der Folien ist ein guter elektrischer Kontakt wichtig. Dieser wurde bei den betrachteten Folienproben

¹¹ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG für die Folienherstellung.

durch das Aufdampfen einer Silber-Schicht auf beide Folienseiten im Vakuum realisiert. Dazu wurde die Folie zugeschnitten und in eine Lochmaske mit einem Raster von 4×5 kreisförmigen Aussparungen ($d = 21 \text{ mm}$) eingespannt, welche dann in einer Vakuumglocke über einem Heizschiffchen platziert wurde, auf dem ein Stück Silberdraht ($m = 0,1 \text{ g}$) lag. Nach zweimaligem Anlegen eines Feinvakuums von $p = 0,2 \text{ mbar}$ und Spülen mit Stickstoff wurde ein Hochvakuum mit $p = 20 \text{ nbar}$ angelegt. Das Heizschiffchen wurde elektrisch beheizt (85 V Heizspannung) und der Silberdraht innerhalb von 3 min komplett verdampft. Da mit dieser Methode nur eine Seite der Folie metallisiert werden kann, musste der Vorgang für die andere Seite wiederholt werden. Die Anordnung ohne Vakuumglocke ist in Abbildung 11 dargestellt. Zu sehen sind hier die Lochmaske (1), in der die zu metallisierende Folie eingespannt ist, das Heizschiffchen (2) auf dem der Silberdraht verdampft wird und die Ansaugung für die Vakuumpumpe (3).

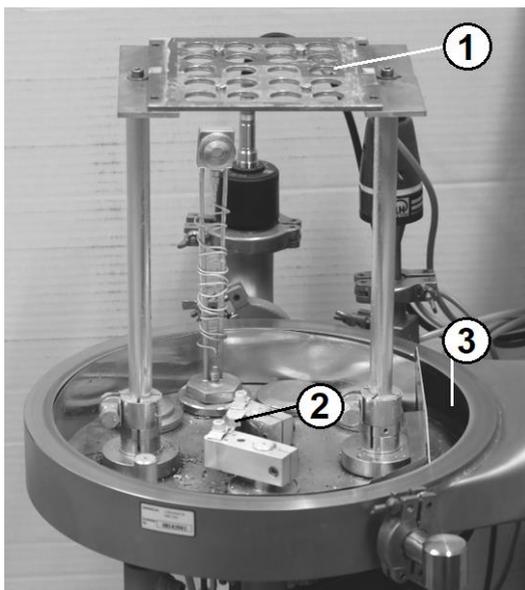


Abbildung 11: Anordnung der Metallisierungsanlage ohne Vakuumglocke. 1: Lochmaske mit eingespannter Folie, 2: Heizschiffchen, 3: Ansaugung für die Vakuumpumpe

Die aufgedampfte Silberschicht wurde etwa $1 \mu\text{m}$ dick, wie die Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer metallisierten PP-Folie

in Abbildung 12 zeigt¹². Die hellen Streifen oben und unten im Bild sind die metallisierten Elektroden, dazwischen liegt in der Bildmitte die PP-Folie.

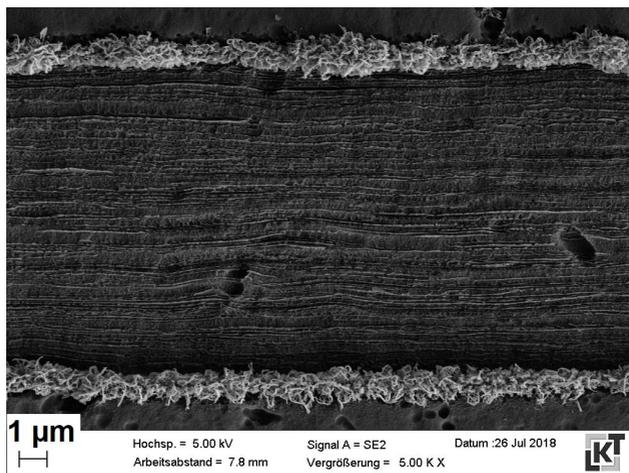


Abbildung 12: Exemplarische Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer PP-Folie mit Metallisierung auf beiden Folienseiten (Querschnitt; Metallisierung: helle Bereiche oben und unten im Bild).

Die Folie wurde dann mit einem Skalpell entsprechend des Rasters der Lochmaske zugeschnitten, sodass 20 beidseitig metallisierte Einzelproben mit kreisrunden Elektrodenflächen vorlagen.

Da die Permittivität über die Kapazität der Folienprobe bestimmt wurde, ist der ermittelte Wert geometrieabhängig (siehe Gleichung 1). Daher musste neben dem Elektrodendurchmesser auch die Foliendicke bestimmt werden. Dies geschah für alle in dieser Arbeit betrachteten Folien nach den elektrischen Impedanzmessungen mit einem taktilen Verfahren: Verwendet wurde der Messfühler „GT 22“ von Tesa Technology mit einer Wiederholbarkeit der Messung von 0,01 μm in einer Kugel-Platte-Anordnung. Die Anzeige des Messwerts erfolgt durch das „elektronische Längenmessgerät TT 80“ derselben Firma. In der Regel wurde die Dicke an vier Stellen (bei einigen wenigen Folien nur an drei Stellen) direkt neben der Metallisierung gemessen und ein Mittelwert gebildet und auf $\pm 0,1 \mu\text{m}$ gerundet.

4.1.4 Herstellung von Prüflingen für Lebensdauertests und Lebensdauertests an Kondensatoreinzelwickeln

Die Einzelwickel für Lebensdauertests wurden analog zur Serienfertigung von Kondensatorwickeln für Folienkondensatoren hergestellt, wie bereits im Kapitel 2.1

¹² Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die REM-Aufnahmen.

erläutert. Die auf der Pilotanlage hergestellte Folie wurde zuerst unter Vakuum einseitig mit einer dünnen Schicht Aluminium und Zink bedampft und anschließend auf eine Breite von 152,5 mm zugeschnitten. Zwei Lagen der einseitig metallisierten, zugeschnittenen Folie wurden dann auf einen Wickelkern aufgewickelt. Dieser Einzelwickel wurde dann an den beiden Stirnseiten mit einer sogenannten Schoop-Schicht versehen, an die dann von Hand eine Zuleitung gelötet wurde¹³.

Die so hergestellten Einzelwickel wurden einem Lebensdauertest in Anlehnung an IEC 61071 unterzogen. Hier werden die Einzelwickel mit dem 1,3-fachen (für Gleichspannungsmessungen), bzw. 1,25-fachen (für Wechselspannungsmessungen) der Nennspannung bei erhöhter Temperatur (80 °C oder 100 °C) 1000 h lang hinsichtlich der Veränderung von Kapazität und dielektrischem Verlustfaktor (bei 50 Hz) geprüft. Nach IEC 61071 gilt der Lebensdauertest als bestanden, wenn die Kapazitätsänderung nach 1000 h 3 % nicht übersteigt. Es wurden immer fünf Einzelwickel je Foliensorte geprüft¹⁴.

Die Messungen der Kapazität und des Verlustfaktors erfolgten bei Raumtemperatur in Intervallen von 250 h. Es wurde auch die Anzahl der Ausfälle dokumentiert und für die Bewertung mit herangezogen.

Im Fall der Gleichspannungsprüfung wurden die nicht ausgefallenen Wickel einer weiter erhöhten Spannung von $1,37 \times U_{\text{Nenn}}$ ausgesetzt. Nach 800 h Prüfdauer auf diesem Niveau wurde dann die Spannung nochmals erhöht auf $1,45 \times U_{\text{Nenn}}$.

4.2 Elektrische Impedanzmessung

Die in Kapitel 4.1.3 beschriebenen, metallisierten Folienproben sollen hinsichtlich der relativen Permittivität ϵ_r und dem dielektrischen Verlustfaktor $\tan(\delta)$ mittels Impedanzmessungen charakterisiert werden. Die Impedanz \underline{Z} wird auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet und ist das in der komplexen Ebene abgebildete Äquivalent zum Ohm'schen Widerstand im Gleichstromfall. Die in Gleichung 3 dargestellte Beziehung gilt nur für Kleinsignale, bei der die Stromantwort linear abhängig zur aufgegebenen Spannung ist.

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}; \operatorname{Re}(\underline{Z}) \equiv Z' = |\underline{Z}| \cos(\theta) \text{ und } \operatorname{Im}(\underline{Z}) \equiv Z'' = |\underline{Z}| \sin(\theta) \quad (3)$$

In Gleichung 3 ist \underline{Z} die Impedanz, ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$ mit der Frequenz f), \underline{U} die komplexe Wechselspannung, \underline{I} der komplexe Wechselstrom und θ der Phasenwinkel. Der Phasenwinkel ist in Gleichung 4 definiert [137, S. 4–6] und beschreibt die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung bei einer Auftragung in der komplexen Ebene.

¹³ Herzlichen Dank an Dr. T. Grieb und Dr. V. Geitner von Electronicon Kondensatoren GmbH für die Metallisierung der Folien und den Aufbau der Einzelwickel.

¹⁴ Herzlichen Dank an Dr. T. Grieb und Dr. V. Geitner von Electronicon Kondensatoren GmbH für die Durchführung der Messungen

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (4)$$

Bei der Impedanzspektroskopie werden vom Analysator Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenz nacheinander an den Probekörper angelegt und die Wechselstromantwort inklusive Phasenwinkel bei der jeweiligen Frequenz aufgezeichnet [137, S. 129–130]. Je nach Impedanz der Probe im Verhältnis zu den Zuleitungen ist eine Zweileitermessung ausreichend (Impedanz der Zuleitungen vernachlässigbar klein im Vergleich zur Impedanz der Probe) oder eine Vierleitermessung nötig (Impedanz der Zuleitungen im Bereich der Impedanz der Probe) [137, S. 170–171].

Zur Bewertung von Dielektrika wird der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ verwendet, wobei δ als der Verlustwinkel bezeichnet wird (nicht zu verwechseln mit dem Phasenwinkel). Die Definition von $\tan(\delta)$ durch die komplexe Permittivität [137, S. 188–189] und die Umrechnung in Impedanz (die ausführlich in Anhang 0 dargestellt ist [137, S. 7–8]) ist in Gleichung 5 gezeigt:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = -\frac{Z'}{Z''} \quad (5)$$

In Gleichung (5) ist ε'' der Imaginärteil und ε' der Realteil der komplexen Permittivität $\underline{\varepsilon}$. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ ist also eine geometrieunabhängige Größe, die direkt aus der Impedanzmessung berechnet werden kann und die dielektrischen Verluste eines Materials beschreibt. Die Permittivität muss hingegen unter Berücksichtigung der Probengeometrie über die Kapazität berechnet werden, wie in Anhang 0, Gleichung 2 dargestellt.

Für die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurde ein Impedanzanalysator „Beta-Analyzer“ mit „ZG4-test interface“ der Firma Novocontrol mit Vierleitermessung verwendet. Es wurde die Probenhalterung „HP 16034E test fixture“ mit einer internen Zusammenführung der vier Leitungen auf zwei verwendet. Um eine Punktierung der Folien zu verhindern, wurden Kupferplättchen zwischen die Folie und die Haltestifte der Probenhalterung gelegt. Der Messaufbau ist in Abbildung 13 dargestellt.

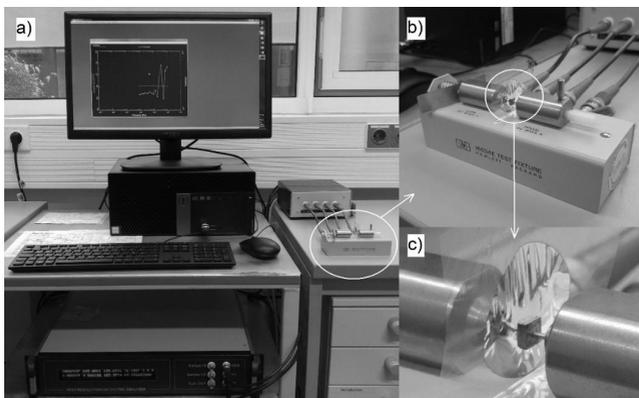


Abbildung 13: Messaufbau für impedanzspektroskopische Messungen. a) Übersicht Gesamtaufbau; b) Probenhalter mit vier Messleitungen, c) Detailaufnahme der eingespannten, metallisierten Folie mit Kupferplättchen, um Punktierungen zu vermeiden

Die Messparameter für alle Impedanzmessungen waren eine Anregungsspannung von $U_{\text{RMS}} = 0,5 \text{ V}$, Frequenzbereich von $f = 10 \text{ kHz}$ bis $f = 1 \text{ Hz}$, Messung bei Raumtemperatur.

Für die Auswertung wurden die einzelnen Werte des Frequenzspektrums zwischen 10 Hz und 1 kHz gemittelt, da die Permittivität und der Verlustfaktor in diesem Frequenzbereich keine Veränderungen zeigten. Ausnahmen sind für die betroffenen Proben angegeben. Es wurden zehn Folienproben pro Folientyp untersucht und deren jeweilige gemittelte Permittivität und Verlustfaktor abermals gemittelt, um je einen Wert pro Folientyp zu erhalten. Die untere Messbereichsgrenze des Messgerätes für den Verlustfaktor liegt bei 0,03 ‰ und die Auflösung bei $\pm 0,01 \text{ ‰}$. Die Auflösungen für die Bestimmung der Impedanz und Kapazität liegen ebenfalls bei $\pm 0,01 \text{ ‰}$ (Relativwert). Für die Überprüfung der Auflösung des Verlustfaktors und zur Evaluierung des Einflusses des in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Metallisierungsprozesses wurde eine PP-Referenzfolie in 11 zu metallisierende Folienproben aufgeteilt. Alle 11 Folienproben wurden dann mit der Lochmaske mit dem 4×5 -Raster beidseitig metallisiert und davon jeweils 10 für impedanzspektroskopische Einzelmessungen ausgewählt. Demnach wurden dann 11 separate Mittelwerte erstellt, welche in Abbildung 14 dargestellt sind.

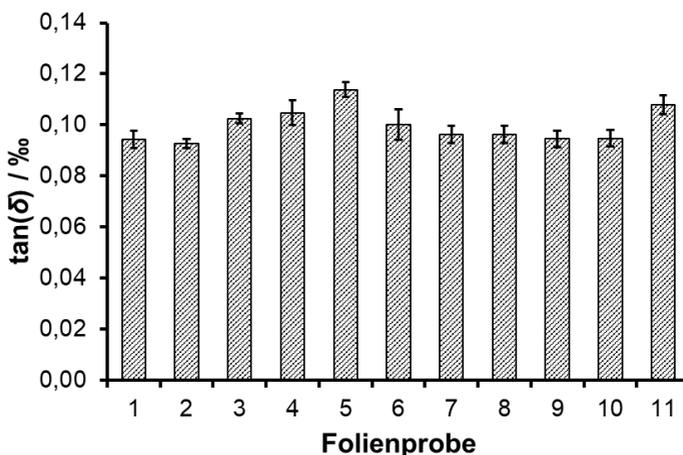


Abbildung 14: Dielektrischer Verlustfaktor von 11 separat bewerteten, aber in der Herstellung gleichen, ungefüllten PP-Folienproben¹⁵.

Bestimmt man nun den niedrigsten und den höchsten Wert um den Mittelwert von 0,100 ‰ inklusive Standardabweichung, so liegen alle Werte in einem Bereich von 0,026 ‰, was einer Auflösung von $\pm 0,013$ ‰ entspricht und damit nur geringfügig höher liegt, als die vom Gerätehersteller angegebenen 0,01 ‰. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollen deshalb Fehlerbalken für die auf diese Weise bestimmten Verlustfaktoren mit $\pm 0,013$ ‰, oder mit der Standardabweichung des berechneten Mittelwertes angegeben werden, falls letzterer Wert höher ist.

4.3 Durchschlagsfestigkeitsmessung

Die Durchschlagsfestigkeit wurde an unmetallisierten Folien in Anlehnung an DIN EN 60243-2 bestimmt¹⁶. In dieser Norm wird für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit an Folien mit einer Dicke von über 5 μm eine Zylinder-Platten-Anordnung festgelegt. Die obere Zylinderelektrode hat dabei einen Durchmesser von 25 mm und Kantenradien von 3 mm. Die Platte hat einen Durchmesser von 75 mm und ebenfalls 3 mm Kantenradien. Im verwendeten, modifizierten Aufbau wird zusätzlich eine Schaumstoffmatte auf einer Kunststoffplatte aufgebracht, mit Aluminiumfolie umwickelt und zwischen der (unteren) Plattenelektrode und der Testfolie platziert. Dies soll verhindern, dass bei etwaigem schrägem Aufsetzen der oberen Elektrode die Folie beschädigt wird oder Falten entstehen, was die Streuung

¹⁵ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Herstellung der Folie.

¹⁶ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit.

der Messwerte erhöhen würde. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 15 dargestellt.

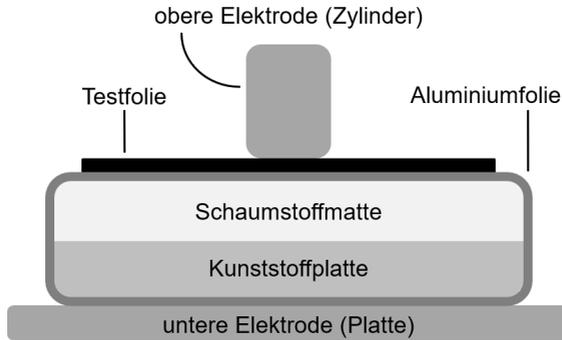


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Messanordnung zur Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 60243-2

Es wird nach dem Aufsetzen der Zylinderelektrode eine Gleichspannung angelegt, welche mit einer konstanten Rate erhöht wird, bis es zum Durchschlag kommt. Um den Durchschlagspunkt herum werden dann drei Einzelmessungen der Foliendicke gemittelt. So kann eine etwaige Verfälschung der bestimmten Durchschlagsfestigkeit durch eine Dickenvariation der Folie minimiert werden. Da die Durchschlagsfestigkeit ein statistischer Wert ist, werden in der Regel mindestens 50 Einzelmessungen pro Folie durchgeführt. Zur Bewertung der Durchschlagsfestigkeit kann entweder der Mittelwert und die Standardabweichung oder die Weibull-Verteilung betrachtet werden.

Wie bereits in Kapitel 2.9 erwähnt, handelt es sich bei der Weibull-Verteilung um die statistische Bewertung von Ausfallmechanismen. Die allgemeine zweiparametrische kumulative Verteilungsfunktion ist in Gleichung 6 dargestellt.

$$F(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad (6)$$

Die Variable x steht hier für die ermittelte Durchschlagsfeldstärke in $V/\mu\text{m}$ und $F(x)$ für die Ausfallwahrscheinlichkeit bis zu einem Wert x . Wie oben bereits erklärt, wird α als Skalenparameter (mit der gleichen Dimension wie x) und β als Formparameter (dimensionslos) bezeichnet. In einer Weibull-Verteilung entspricht α dem Wert, unterhalb dessen 63,2 % der Population liegen. Steigt der Skalenparameter bei gleichbleibendem Formparameter, verschieben sich die Werte im Weibull-Diagramm nach rechts hin zu höheren Durchschlagsfestigkeiten. Je kleiner der Formparameter, desto breiter die Verteilung der Werte, die Streuung der Werte ist also größer [69]. Da die beiden Parameter von einer linearen Regression abgeleitet werden, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Werte einer Unsicherheit unterworfen. Der Formparameter

β entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden im Weibull-Plot und ist daher mit geringerer Unsicherheit zu bestimmen als der Skalenparameter α , der aus der Steigung und dem Achsenabschnitt berechnet wird. Für die in dieser Arbeit dargestellten Diagramme sollen die Formparameter mit einer Unsicherheit von $\Delta\beta = \pm 0,1$ und die Skalenparameter mit $\Delta\alpha = \pm 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ betrachtet werden.

Für ausgewählte Diagramme wurden die Mittelwerte und die Standardabweichung der Durchschlagsfestigkeit (E_D) über eine zweite Messgröße aufgetragen, um Zusammenhänge in einem anstelle von zwei Diagrammen und damit übersichtlicher und anschaulicher darzustellen.

Zur Bestimmung der Durchschlagsspannung wurde ein Hochspannungsprüfgerät „F1-1D“ mit Prüfkäfig für Hochspannungstests (ELABO GmbH) mit einer maximalen Gleichspannung von 16 kV verwendet. Die Rampenrate der Gleichspannung war für alle vorgestellten Ergebnisse 250 V/s. Wenn bei einem Durchschlagsereignis ein Stromfluss von mehr als 2 mA registriert wurde, wurde die Spannung abgeschaltet und der Spannungswert protokolliert.

Die Dicken der Folien wurden mit dem taktilen Messfühler „Millimar 1303“ und dem Kompaktlängenmessgerät „C1240 M“ (Mahr GmbH) in einer Platte-Platte-Anordnung (Platte des Messfühlers mit Durchmesser 5 mm) bestimmt¹⁷.

4.4 Weitere Messungen

4.4.1 Rauheit

Die Rauheit der Folie ist eine wichtige Kenngröße für Kondensatorenhersteller. Die Folien sollen so glatt wie möglich sein, müssen aber eine gewisse Mindestrauheit aufweisen, da ansonsten eine Verarbeitung nicht mehr möglich ist, da die Folien sonst nicht mehr abwickelbar sind.

Wenn die Durchschlagsfestigkeit bestimmt wird, muss die Rauheit auch gleichzeitig betrachtet werden. Sehr raue Folien haben in der Regel niedrigere Durchschlagsfestigkeiten, da Täler im Folienprofil eine Stelle mit geringerer Dicke bedeuten, an denen dann bevorzugt ein Durchschlag entstehen kann. Da diese Täler allerdings im mikroskopischen Bereich sind, werden sie bei einer taktilen Dickenmessung meist nicht miterfasst und die lokale Foliendicke wird sozusagen überschätzt und die Durchschlagsfestigkeit des Materials somit unterschätzt.

Deshalb wurde an allen Folien, die hinsichtlich Durchschlagsfestigkeit charakterisiert wurden, die Oberflächenrauheit im Tastschnittverfahren ermittelt. Es wurde das Oberflächenprofilometer „MarSurf GD25“ (Mahr GmbH) verwendet und die Rauheitswerte R_a , R_z und R_{\max} bestimmt¹⁸.

¹⁷ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Foliendicke.

¹⁸ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Rauheitswerte der Folien.

Die sechs verschiedenen Arten der Gestaltabweichungen sind in DIN 4760 definiert. Für die Oberflächencharakterisierung relevant sind die Gestaltsabweichungen 1. bis 4. Ordnung, wohingegen die der 5. und 6. Ordnung meist vernachlässigt werden. Durch die Rauheitsmessung werden Formabweichungen 2. bis 4. Ordnung, also Welligkeit, periodische und aperiodische Rauheit erfasst [138]. Im Folgenden werden die Rauheitskenngrößen kurz erläutert, welche für die Charakterisierung der untersuchten Proben dieser Arbeit verwendet wurden:

R_a ist die mittlere Rauheit. Diese Kenngröße ist der arithmetische Mittelwert der Rauheit über die gesamte Messstrecke l_n [139].

R_z ist die gemittelte Rautiefe. Diese Kenngröße ist der arithmetische Mittelwert der Einzelrautiefen R_{zi} . R_{zi} wird für jede der Einzelmessstrecken l_i ermittelt und ist der Abstand zwischen der höchsten Spitze und dem niedrigsten Tal der jeweiligen Einzelmessstrecke [139].

R_{max} ist die maximale Rautiefe und bezeichnet die größte der fünf Einzelrautiefen R_{zi} und stellt damit die Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten Punkt der Gesamtmessstrecke dar [139].

4.4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Realisiert wird dies, indem eine Mikrowaage in einem Ofen integriert ist. Der Ofen kann typischerweise mit verschiedenen Gasen betrieben werden, wie Inertgasen (z.B. N_2 oder He), oxidierende Gase (z.B. Luft oder O_2) und reduktive Gase (z.B. Formiergas) [140, S. 241–242].

In dieser Arbeit wird die TGA verwendet, um den Massenanteil des Füllstoffs zu bestimmen. Hierzu werden die mit anorganischen Partikeln gefüllten PP-Proben unter Luftatmosphäre so lange mit konstanter Rate erhitzt, bis die Polymermatrix vollständig oxidativ zersetzt wurde und nur die oxidischen Partikel zurückbleiben.

Die Messungen wurden mit einem thermogravimetrischen Analysator „Pyris 1 TGA“ (Perkin Elmer) unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und mit Haltezeiten von 40 min bei 400°C und 2 h bei 600°C durchgeführt¹⁹.

4.4.3 Differenzialkalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry)

Die Differenzialkalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry) ist eine gängige und häufig genutzte thermoanalytische Methode für Polymere [140, S. 7]. In einem Differenzialkalorimeter wird der Unterschied im Wärmefluss zwischen einer Probe und einer Referenz ermittelt, die beide dem gleichen Temperaturprofil ausgesetzt werden. Typischerweise ist die Referenz ein leerer Tiegel, welcher die gleichen Dimensionen hat, wie der Proben Tiegel [140, S. 8]. Eine gängige Art den Unterschied im Wärmefluss zu bestimmen, ist die beiden Tiegel mit separaten Heizern aufzuheizen und die dabei

¹⁹ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen), sowie an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Durchführung der TGA.

benötigte Heizleistung zu vergleichen, um ein vorgegebenes Temperaturprofil zu realisieren. Aus dem Unterschied in den Heizleistungen kann dann der Wärmefluss und auch die Wärmemenge berechnet werden [140, S. 27–38]. Aus dieser Messung können dann Phasenübergänge und wichtige Kenngrößen des Polymers abgeleitet werden: Die Kristallisationsenthalpie ΔH_c und die Kristallisationstemperatur T_c sowie die Glasübergangstemperatur T_g , der Schmelzpunkt T_m und die Schmelzenthalpie ΔH_m sind hier zu nennen [140, S. 13–16]. Die DSC-Messungen wurden an Folienstücken und an Stücken des Castfilms mit einem „TQ 2000“ Kalorimeter (TA Instruments) durchgeführt. Die eingewogenen Massen lagen zwischen 4,0 mg und 11,4 mg. Die Messungenauigkeit für die ermittelten Werte ΔH_c und T_c liegen bei ± 1 J/g, bzw. $\pm 0,5$ °C²⁰.

4.4.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche – BET-Messung

Die massenbezogene spezifische Oberfläche von Nanopartikeln wurde nach der BET-Methode bestimmt. Diese ist benannt nach den Entwicklern der Theorie (Brunauer, Emmet und Teller), welche sie 1938 veröffentlichten [141].

Die verwendeten Nanopartikel wurden mit einer Mehrpunkt-BET-Messung an einem „Gemini 2375“ (mit „Flowprep 060“) der Firma micrometrics mit Stickstoff als Adsorbtivgas 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 7 und 8 dargestellt.

$$A_{\text{Spez},V} = \frac{A_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{A_K}{V_K} = \frac{\pi d_{\text{Sauter}}^2}{\frac{1}{6} \pi d_{\text{Sauter}}^3} = \frac{6}{d_{\text{Sauter}}} \Rightarrow d_{\text{Sauter}} = \frac{6}{A_{\text{Spez},V}} \quad (7)$$

$$A_{\text{Spez},V} = \frac{A_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{A_{\text{ges}}}{m_{\text{ges}}} \cdot \rho_P = A_{\text{Spez},m} \cdot \rho_P \Rightarrow d_{\text{Sauter}} = \frac{6}{A_{\text{Spez},m} \cdot \rho_P} \quad (8)$$

In Gleichung 7 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 8 sind m_{ges} die Gesamtmasse der Partikel, ρ_P die Dichte der Partikel und $A_{\text{Spez},m}$ die massenbezogene spezifische Oberfläche der Partikel.

²⁰ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Durchführung der DSC-Messungen.

4.4.5 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 Helmholzschicht) um ein Teilchen erfasst wird. In der eigentlichen Messung wird die elektrophoretische Mobilität bestimmt, welche dann in das Zeta-Potential umgerechnet werden kann [142, S. 28–37].

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 [142, S. 51–53].

In dieser Arbeit wurden die Zeta-Potentiale der jeweiligen Nanopartikel in Isopropanol als Dispersionsmedium bestimmt. Hierzu wurde jeweils eine kleine Menge des Pulvers 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“ (Malvern) verwendet. Die Messparameter für alle Proben sind 30 Läufe pro Einzelmessung und Mittelung über 3 Einzelmessungen ohne Pause zwischen den Einzelmessungen. Das Zeta-Potential wurde von der Gerätesoftware mittels der Smoluchowski-Methode ausgewertet [143, S. 59–124].

4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Analysen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) erfolgten zumeist an einem „XL30“ der Firma FEI und einem „SCOS-2“ der Firma Thermofischer²¹.

4.4.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine im Bereich der Polymerwerkstoffe häufig angewendete Methode, um die Molekülgrößenverteilung eines Polymers zu charakterisieren. Das Polymer wird in einem Lösungsmittel derart gelöst, dass die Moleküle separat vorliegen. Die Trennsäule beinhaltet die stationäre Phase, welche unterschiedlich große Poren besitzt. Kleineren Molekülen steht mehr Diffusionsvolumen zur Verfügung als größeren, da sie in kleinere Poren eindringen können, weshalb jene höhere Retentionszeiten beim Durchlaufen der Trennsäule

²¹ Die Analyse erfolgte durch Dr. T. Berthold (Siemens AG, München) am „XL30“ und am „SCOS-2“. Weitere Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen unter der Anleitung von A. Fischer und R. Frank angefertigt und sind entsprechend gekennzeichnet. Herzlichen Dank dafür.

erfahren. Im Detektor werden demnach die größeren Moleküle früher registriert und die kleineren Moleküle erst in späteren Fraktionen des Eluats. Ist der Detektor auf das betrachtete Polymer kalibriert, ist eine Berechnung der Molmasse möglich und über die zeitliche Verteilung dann auch die Molmassenverteilung zugänglich [144].

Die Molmassenverteilungen des Polypropylens der betrachteten Proben wurden an einem HT-GPC-Instrument „HT-220“ (Agilent) bestimmt²².

²² Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Durchführung der GPC.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden nun die Ergebnisse der Charakterisierung vorgestellt und diskutiert. Zuerst werden die Polymerblends behandelt (Kapitel 5.1). Bei diesem Lösungsansatz soll der dielektrische Verlustfaktor der verstreckten Folien durch das Beimischen von COC zum PP verringert werden. Anschließend werden die Nanokomposite behandelt (Kapitel 5.2). Hier ist die Zielsetzung, die elektrische Durchschlagsfestigkeit der verstreckten Folie durch die Beimengung von oxidischen Nanopartikeln zu erhöhen. Im letzten Unterkapitel soll dann auf die Lebensdauertests an den Einzelwickeln eingegangen werden (Kapitel 5.3).

5.1 Polymerblends

In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse aus dem Labormaßstab behandelt und anschließend die Ergebnisse aus den Pilotanlagenversuchen vorgestellt. Der verwendete COC-Typ 6013 der Firma TOPAS zeigt laut Datenblatt einen Verlustfaktor von 0,02 % auf. Er ist damit eine Größenordnung niedriger als der von PP, welches einen Verlustfaktor von 0,2 % hat. Durch eine Mischung der beiden Polymere sollte also ein Werkstoff vorliegen, welcher einen gegenüber reinem PP niedrigeren Verlustfaktor aufweist.

5.1.1 Einfluss des COC-Anteils auf den Verlustfaktor

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Massenanteil von COC im PP variiert und Castfilme mit einem COC-Massenanteil w_{COC} von 0 % bis 35 % in Schritten von 5 % hergestellt. Diese Castfilme wurden anschließend auf einem Laborreckrahmen bei einem Reckverhältnis von 6,0 × 6,0 und ansonsten gleichbleibenden Parametern simultan verstreckt (siehe Tabelle D1, Anhang D)²³. Die an den metallisierten Folien bei Raumtemperatur gemessenen Verlustfaktoren sind in Abbildung 16 dargestellt. Die eingezeichneten Punkte stellen die gemittelten Messwerte des jeweiligen Folientyps dar, während die gestrichelten Verbindungen zum Führen des Auges dienen.

Aus Abbildung 16 lässt sich erkennen, dass der Verlustfaktor für niedrige COC-Massenanteile bis 15 % zuerst stark abnimmt und dann bis 30 % nur noch geringfügig sinkt. Für 30 % COC-Massenanteil ist hier der Verlustfaktor um 65 % gegenüber reinem PP verringert. Allerdings lässt sich schon für 15 % COC-Massenanteil eine Reduktion um fast 60 % feststellen. Bei 35 % COC-Massenanteil nehmen der Verlustfaktor und auch die Streuung sprunghaft zu. Dies ist möglicherweise zurückzuführen auf die schlechtere Verstreckbarkeit bei höheren COC-Massenanteil. Für diese Herstellungsrouten wäre der maximale COC-Massenanteil damit bei etwa 30 % erreicht.

Die COC-Phase behindert vermutlich zusätzlich die Bewegung der PP-Molekülketten im elektrischen Wechselfeld, was eine zusätzliche Verringerung der dielektrischen Verluste zur Folge hat. So ist erklärbar, warum der Verlustfaktor mit steigendem COC-

²³ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik und an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Folienherstellung.

Massenanteil zuerst stark fällt und dann mit weiter steigendem COC-Anteil weniger stark fällt. Das zusätzliche COC trägt dann nur noch wenig zu einer weiteren Behinderung der Molekülkettenbewegung bei. Eine Beeinflussung einiger mechanischer Parameter (z.B. Kerbschlagzähigkeit) von PP durch die Zugabe von COC, welche nicht in einem linearen Verhältnis mit zunehmendem COC-Anteil steht, wurde bereits von Gopanna et al. beobachtet [52], was die obige Argumentation als wahrscheinlich erscheinen lässt.

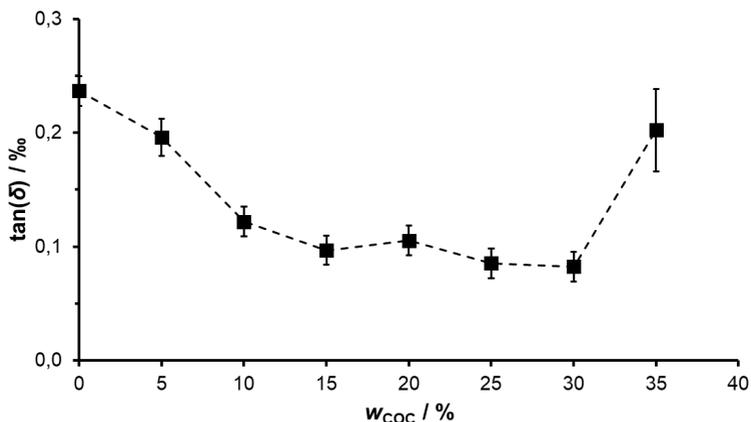


Abbildung 16: Dielektrischer Verlustfaktor $\tan(\delta)$ bei Raumtemperatur über den COC-Massenanteil w_{COC} von PP/COC-Folien aus dem Labormaßstab. Die eingezeichneten Punkte sind die gemittelten Messwerte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

In Abbildung 17 und Abbildung 18 sind aus dem Kühllauf der DSC-Messungen an drei Castfilmen dieser Versuchsreihe ermittelte Werte dargestellt. In Abbildung 17 ist die Kristallisationstemperatur über den COC-Massenanteil aufgetragen, während in Abbildung 18 die Kristallisationsenthalpie aufgetragen ist. Für Prüflinge mit COC-Anteil wurde dieser für die Enthalpien rechnerisch berücksichtigt, um den Einfluss der COC-Phase auf den Kristallinitätsgrad der PP-Phase beurteilen zu können²⁴. Hierzu wurde die aus der Messung ermittelte Enthalpie durch den Massenanteil des PP geteilt (also 0,8 beziehungsweise 0,7 für die Prüflinge mit 20 % beziehungsweise 30 % COC-Massenanteil). Aus Abbildung 17 und Abbildung 18 lässt sich erkennen, dass sowohl die Kristallisationstemperatur als auch die Kristallisationsenthalpie mit steigendem COC-Massenanteil leicht sinken. Die amorphe COC-Phase im PP behindert also die Kristallisation und senkt zusätzlich den Kristallinitätsgrad. Der Kristallinitätsgrad des PP nimmt dabei mit steigendem COC-Anteil ab.

²⁴ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Durchführung der DSC-Messungen und die Berechnung der Enthalpien.

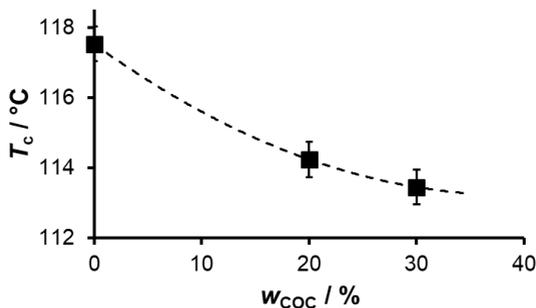


Abbildung 17: Kristallisationstemperatur aus dem Kühllauf der DSC an Castfilmen für drei PP/COC-Varianten aufgetragen über dem COC-Massenanteil. Die eingezeichneten Punkte sind die Messwerte, die gestrichelte Kurve soll dem Führen des Auges dienen.

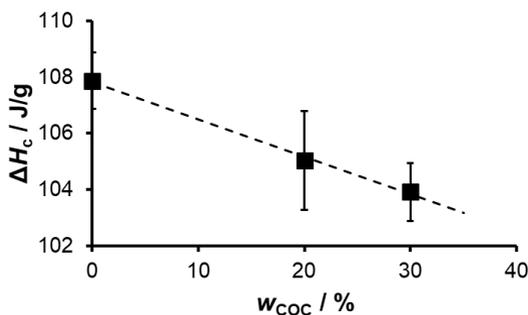


Abbildung 18: Rechnerische Kristallisationsenthalpie des PP (Abzug der COC-Phase für die Enthalpie) aus dem Kühllauf der DSC an Castfilmen für drei PP/COC-Varianten aufgetragen über den COC-Massenanteil. Die eingezeichneten Punkte sind die Messwerte, die gestrichelte Gerade soll dem Führen des Auges dienen.

5.1.2 Einfluss der Herstellroute und Verarbeitungsparameter auf dielektrische Eigenschaften

Aus den Ergebnissen der in Abbildung 16 dargestellten Laborversuche wurden ein COC-Massenanteil von 10 % und 20 % ausgewählt, um PP/COC-Blends weiter zu untersuchen. Diese beiden Varianten wurden auf einem ersten Pilotanlagenlauf zusätzlich zu einer PP-Referenzfolie verarbeitet. Die Verarbeitungsbedingungen wurden so gewählt, dass möglichst wenig Unterschiede zwischen den Folientypen eines Pilotanlagenlaufes bestehen. Aufgrund der Verarbeitbarkeit musste jedoch die Kühlwalzentemperatur für die PP/COC-Blends etwa 15 °C höher gewählt werden. Auch das reale Reckverhältnis unterscheidet sich geringfügig (PP Referenz: 6,0 × 8,0; PP/COC: 5,5 × 8,0). Von den Folientypen wurden jeweils etwa 5000 m Folie erzeugt,

um Kondensatoreinzelwickel für Lebensdauertests herstellen zu können. Zusätzlich wurden vor dem Verstrecken Rückstellmuster der Castfilme genommen, welche dann im Nachgang auf dem Laborreckrahmen mit anderen Reckparametern nachverstreckt werden konnten.

In Abbildung 19 sind die Verlustfaktoren für auf dem Laborreckrahmen nachverstreckten Folien aus Castfilmen des ersten Pilotanlagenlaufs dargestellt. Beim Verstrecken wurde das dem Reckprozess typischerweise nachgestellte Relaxieren (teilweises Verringern des Reckverhältnisses) und Tempern zum Abbau von mechanischen Restspannungen variiert. Die Castfilme mit 0 %, 10 % und 20 % COC-Massenanteil wurden jeweils drei verschiedenen Nachbehandlungen unterzogen:

- 1) Ohne Relaxationsschritt und ohne Temperschritt
- 2) Ohne Relaxationsschritt und mit Temperschritt
- 3) Mit Relaxationsschritt und mit Temperschritt

Die Verstreckbedingungen wurden für die PP/COC-Blends aus Gründen der Verarbeitbarkeit leicht angepasst: Die Recktemperatur lag um 5 °C höher als für reines PP und das Reckverhältnis betrug für die PP/COC-Blends 6×7 und für PP 6×6 . Auch die Temperaturen beim Tempern waren unterschiedlich: 155 °C für die PP/COC-Blends und 160 °C für PP (siehe Anhang D, Tabelle D2)²⁵.

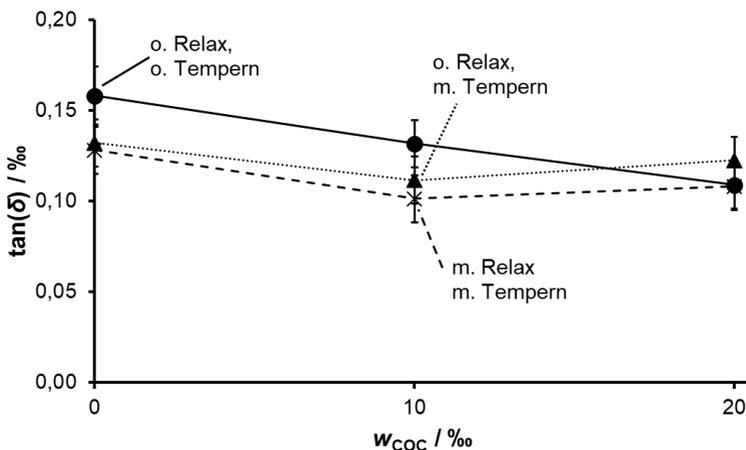


Abbildung 19: Dielektrischer Verlustfaktor über COC-Massenanteil für auf dem Laborreckrahmen nachverstreckte Castfilme des ersten Pilotanlagenlaufs. Variation der Reckparameter: o. Relax, o. Tempern = kein Relaxationsschritt und kein Temperschritt; o. Relax, m. Tempern: kein Relaxationsschritt, mit Temperschritt; m. Relax, m. Tempern: mit Relaxationsschritt und Temperschritt. Die eingezeichneten Punkte stellen die Messwerte dar, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

²⁵ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

In Abbildung 19 ist zu erkennen, dass der Verlustfaktor zwar tendenziell mit einem Tempersschritt und Relaxationsschritt abnimmt, der Effekt allerdings vernachlässigbar klein ist. Bei einem COC-Massenanteil von 20 % ist im Rahmen der Messungengenauigkeit kein Unterschied im Verlustfaktor zwischen den drei Varianten mehr festzustellen. Es lässt sich lediglich ein niedrigerer Verlustfaktor der relaxierten und getemperten Folien Pi1_PP-Ref_mRmT und Pi1_COC-10%-mRmT im Vergleich zu den nicht relaxierten und nicht getemperten Folien des gleichen Materialyps finden (also Pi1_PP-Ref_oRoT und Pi1_COC-10%_oRoT). Dies könnte auf den Abbau von mechanischen Spannungen zurückzuführen sein, welche nach dem Verstrecken in der Folie vorliegen, durch die Relaxation und Auslagerung. Insbesondere beim Tempersschritt können sich die Molekülketten des PP umlagern, was die mechanischen Spannungen verringert [17, S. 16]. Der Relaxations- und Tempersschritt ist in der Anwendung wichtig, da hier der Schrumpf in Lauf- und Querrichtung niedrig eingestellt werden kann, welcher als Spezifikation vom Kondensatorhersteller vorgegeben wird. Wäre der Schrumpf beispielsweise in Querrichtung zu groß, können sich die Schoop-Schichten beim Erwärmen des Kondensators ablösen und den Kondensator funktionsunfähig werden lassen. Deshalb soll hier festgehalten werden, dass die Relaxation und das Tempern der Folien die dielektrischen Verluste entweder nicht verändert, oder sogar leicht verringern kann.

In Abbildung 20 sind REM-Aufnahmen des Castfilms mit 20 % COC-Massenanteil aus dem ersten Pilotanlagenlauf dargestellt, aus dem die Folien mit den Bezeichnungen Pi1_COC-20%, Pi1_COC-20%_oRoT, Pi1_COC-20%_mRoT und Pi1_COC-20%_mRmT hergestellt wurden. Es wurden an verschiedenen Stellen Schlitze für REM-Aufnahmen präpariert: Alle Proben wurden bezüglich der TD-Richtung (Castfilmbreite) mittig entnommen. Bezüglich MD, also der Extrusionsrichtung wurden allerdings einmal quer dazu Schlitze angefertigt und einmal längs dazu. Die beiden Schliffproben wurden dann nach einer Sauerstoffplasmaätzung hinsichtlich der Castfilmdicke einmal im oberen Randbereich (Kühlwalzen-Seite) und einmal im mittleren Bereich charakterisiert.

Die in den REM-Aufnahmen heller erscheinenden Bereiche repräsentieren die COC-Phase, die aufgrund der Unlöslichkeit der beiden Kunststoffe von der PP-Matrix getrennt vorliegt. Durch die hohe Scherbelastung im Randbereich ist die COC-Phase in Längsrichtung stark gestreckt, wie in Abbildung 20 c) ersichtlich, und erscheint quer zur Extrusionsrichtung einheitlich rund (siehe Abbildung 20 a)). Die COC-Phase liegt im Randbereich also faserförmig in Extrusionsrichtung orientiert vor. Bei niedrigerer Scherbeanspruchung im mittleren Bereich des Castfilms – Abbildung 20 b) und d) – liegt die COC-Phase tröpfchenförmig und nur quer zur Extrusionsrichtung oblongiert vor. Diese Vorzugsrichtung rührt vermutlich von der Fließrichtung während der Extrusion über die Breitschlitzdüse her, da hier das Extrudat in die Breite fließt und eine Orientierung mit steigender Scherrate zunimmt [145].

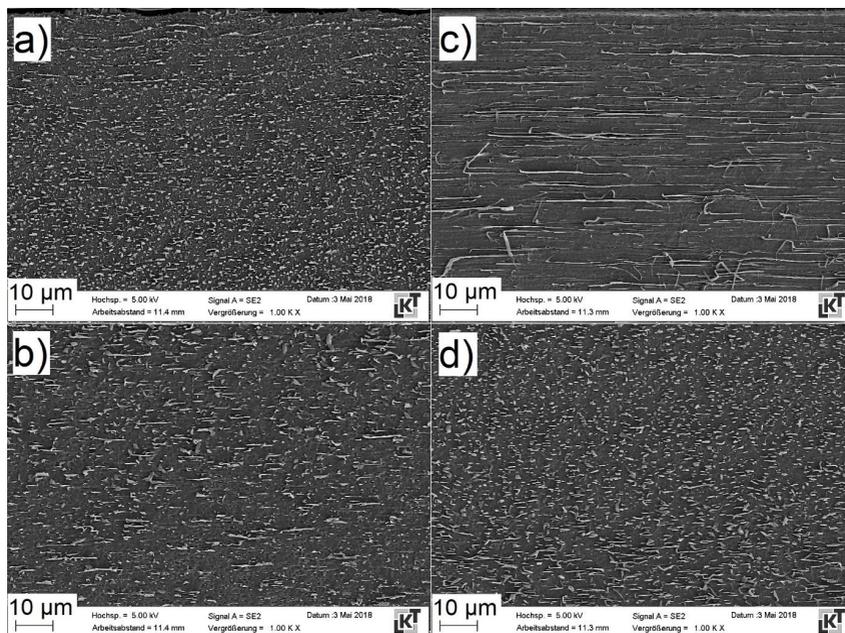


Abbildung 20: REM-Aufnahmen von Castfilm mit 20 % COC-Massenanteil des ersten Pilotanlagenlaufs. Die REM-Schliffe wurden bezüglich der Castfilmbreite aus der Mitte präpariert. a) oberer Randbereich, Bildebene quer zur Extrusionsrichtung; b) Mittenbereich, Bildebene quer zur Extrusionsrichtung; c) oberer Randbereich, Bildebene längs zur Extrusionsrichtung; d) Mittenbereich, Bildebene längs zur Extrusionsrichtung²⁶.

In Abbildung 21 ist die REM-Aufnahme der Folie Pi1_COC-20% dargestellt, welche aus dem in Abbildung 20 gezeigten Castfilm hergestellt wurde (siehe Anhang D, Tabelle D6). Die Bildebene ist für a) quer zur Extrusionsrichtung, für b) längs dazu. Auch hier wurden die Schliffproben mit einem Sauerstoffplasma geätzt, um die COC-Phase besser sichtbar zu machen. Vergleicht man den Castfilm aus Abbildung 20 mit der daraus hergestellten Folie in Abbildung 21, so fällt auf, dass die COC-Phase in der Folie deutlich feiner strukturiert ist, da trotz der fünfmal höheren Vergrößerung in Abbildung 21 die Strukturen kleiner erscheinen als im Castfilm. Grundsätzlich ist die COC-Phase in der Folie eher plättchenförmig verteilt. Die COC-Phase, die im Castfilm noch faser- oder tröpfchenförmig ist, wird also beim Streckprozess in der Folienebene ebenfalls gestreckt und scheint teils abzureißen und kleinere Phasenbereiche zu bilden. Nach dem Verstrecken liegt also eine feinere Strukturierung und eine Vorzugsebene der COC-Phase vor [146, S. 164-174, 201-205].

²⁶ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die REM-Aufnahmen und an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Castfilmerstellung.

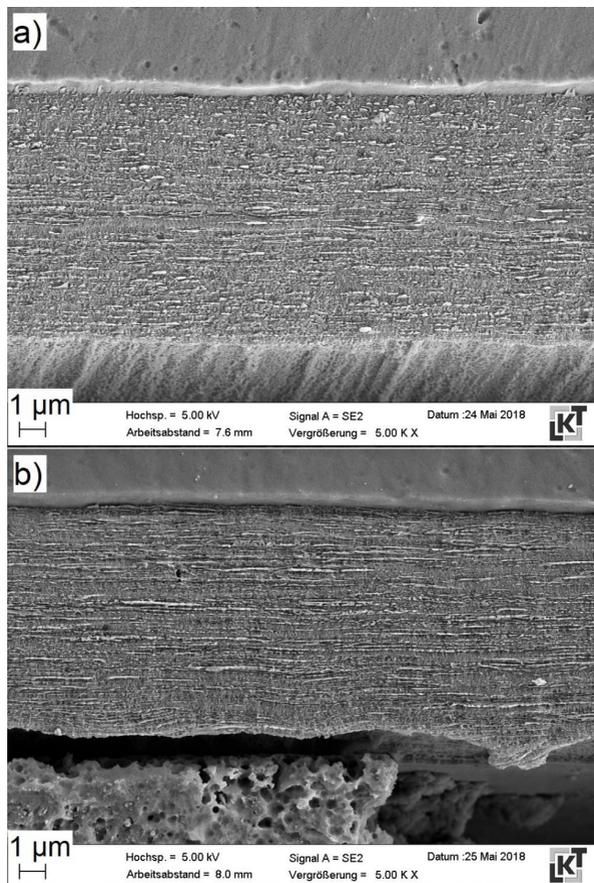


Abbildung 21: REM-Aufnahmen der Folie mit 20 % COC-Massenanteil aus dem ersten Pilotanlagenlauf (Pi1_COC-20% ,Anhang D, Tabelle **D6**). Die Bildebene für a) ist quer zur Extrusionsrichtung, für b) in Extrusionsrichtung²⁷.

In Abbildung 22 sind die dielektrischen Verluste aller PP/COC-Pilotanlagenfolien aufgetragen²⁸. Zusätzlich sind zum Vergleich nochmals die in Abbildung 19 dargestellten Ergebnisse aus dem Labormaßstab bis 20 % COC-Massenanteil aufgetragen. Die hier vorgestellten Mittelwerte sind über die gesamte TD-Richtung ermittelt worden, um eventuelle Schwankungen über die Arbeitsbreite auszugleichen. Alle dargestellten Folien von den Pilotanlagen erfuhren nach dem Verstrecken einen

²⁷ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die REM-Aufnahmen und an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

²⁸ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

Relaxations- und Temperschnitt, um die mechanischen Restspannungen abzubauen. Allerdings unterscheiden sich die Reckverhältnisse: Während die PP/COC-Folien des ersten Pilotanlagenlaufs (Pi1_COC-10% und Pi1_COC-20%) mit einem Reckverhältnis von $5,5 \times 8,0$ verstreckt wurden, wurde für die Folien Pi2_COC-10% und Pi2_COC-20% im zweiten Pilotanlagenverlauf ein ausgeglicheneres Reckverhältnis von $6,5 \times 6,7$ verwendet. Auch wurde im zweiten Pilotanlagenlauf zusätzlich eine Folie von 20 % COC in PP ohne Relaxationsschritt hergestellt (Pi_COC-20%_oR). In beiden Läufen war das Reckverhältnis für reines PP $6,0 \times 8,0$. Im Pilotanlagenlauf 3 wurde nur PP/COC mit 20 % COC-Massenanteil mit einem Reckverhältnis von $5,5 \times 8,0$ hergestellt (siehe Anhang D, Tabelle D6). Da auch im Produktionsumfeld die Reckverhältnisse für PP/COC-Blends in diesem Bereich liegen, schien diese Wahl für die Beurteilung der Hochskalierung als die vorteilhafteste. Die vorgegebene Foliendicke im dritten Pilotanlagenlauf liegt mit $10,8 \mu\text{m}$ etwas höher als im ersten und zweiten Pilotanlagenlauf, in denen $9 - 10 \mu\text{m}$ erreicht werden sollten.

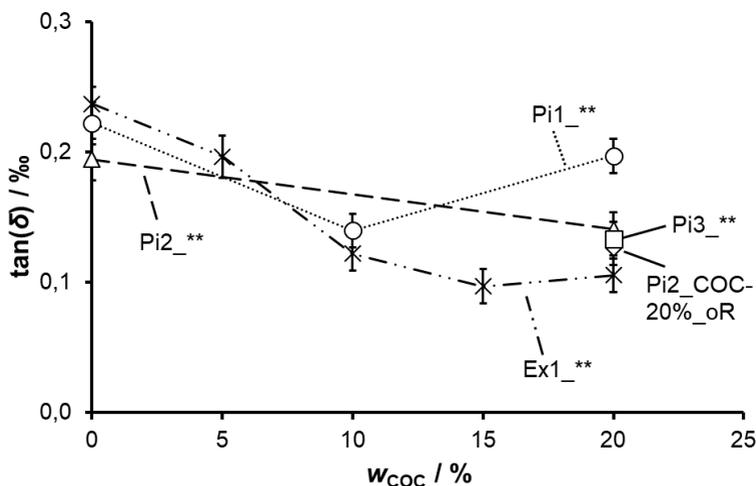


Abbildung 22: Dielektrischer Verlustfaktor für alle PP/COC-Pilotanlagenfolien („Pi1_***“, „Pi2_***“ und „Pi3_***“) und Folien aus dem Labormaßstab („Ex1_***“) und PP-Referenz-Folien „Pi*_PP-Ref“. Die Probenbezeichnungen sind aufgeführt in Anhang D, Tabelle D1 und Tabelle D6. Die eingezeichneten Punkte sind die gemittelten Messwerte die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

Die Verlustfaktoren der drei dargestellten reinen PP-Folien liegen relativ eng beieinander, wobei die PP-Pilotanlagenfolien gegenüber der Folie Ex1_PP-Ref aus den Laborversuchen leicht niedrigere Werte aufzeigen. Dieses Verhältnis kehrt sich bei etwa 10 % COC-Massenanteil um und die Laborfolien liegen auch bei 20 % COC-Massenanteil unter allen Pilotanlagenfolien. Bei 20 % COC-Massenanteil zeigt die Folie Pi1_COC-20% einen erhöhten Verlustfaktor im Wertebereich von reinem PP auf,

was für Laboranlagenfolien erst bei 35 % COC-Massenanteil der Fall war (siehe Abbildung 16). Daraus lässt sich schließen, dass bei diesen Verarbeitungsbedingungen ein niedrigerer maximaler COC-Anteil verwendet werden kann, bis sich die Verarbeitbarkeit des Blends verschlechtert und die Verluste wieder ansteigen.

Deshalb wurde im zweiten Pilotanlagenlauf ein ausgeglicheneres Reckverhältnis verwendet, um durch eine homogenere Verreckung und damit niedrigere mechanische Belastung des Blends die Verluste wieder zu senken. Die Werte liegen dann deutlich niedriger aber trotzdem über denen der Laborversuche. Vermutlich ist die Krafteinleitung von den beiden Rändern des Castfilms beim kontinuierlichen Reckprozess der Pilotanlage inhomogener als beim diskontinuierlichen Reckprozess auf dem Laborreckrahmen, bei dem der Castfilm an allen vier Seiten von Kluppen gegriffen wird. Durch die inhomogenere Krafteinleitung ergeben sich dann andere mechanische Restspannungen, die im Relaxations- und Tempersschritt vermutlich nicht vollständig abgebaut werden können, woraus dann ein höherer dielektrischer Verlustfaktor resultiert. Der Relaxationsschritt hat für die Folien Pi2_COC-20% und Pi2_COC-20%_oR keinen signifikanten Einfluss auf den Verlustfaktor.

Im dritten Pilotanlagenversuch wurde wieder ein ungleiches Reckverhältnis gewählt, welches eher dem Reckverhältnis der an den auf Produktionsanlagen erzeugten Folien entspricht. Die Kühlwalzen-Temperatur wurde hier im Vergleich zu den beiden anderen Läufen deutlich niedriger gewählt, was zum einen dem dickeren Castfilm geschuldet ist, da die Kühlwalzen-Temperatur die Rauheit der Endfolie beeinflusst. Zum anderen sollte durch die niedrigere Kühlwalzen-Temperatur die Morphologie des Blends so beeinflusst werden, dass die COC-Phase im PP fein verteilt vorliegt und sich durch das schnellere Erstarren des Schmelzefilms weniger zu größeren Phasenbereichen verbinden kann.

Die Verringerung des Verlustfaktors um 28 % gegenüber der PP-Referenz konnte mit dem dritten Pilotanlagenlauf durch aufgrund der geänderten Foliendicke angepasste Maschinenparameter reproduziert werden. Die Folie zeigt dann in den hier vorgestellten Kleinsignalmessungen einen dielektrischen Verlustfaktor von $\tan(\delta) = (0,13 \pm 0,01) \%$ und damit eine Reduktion um ein Drittel gegenüber reinem PP.

In Abbildung 23 sind die Weibull-Verteilungen der Durchschlagsfestigkeiten der beiden PP/COC-Blend-Folien und der PP-Referenzfolie aus dem ersten Pilotanlagenlauf dargestellt²⁹. Die durchgezogenen Linien stellen die Geraden aus der linearen Regression dar, mit der sich die Form- und Skalenparameter ergeben. Die Parameter sind in weiter unten in Abbildung 24 dargestellt. Die unterbrochenen Linien stellen die 95 %-Konfidenzintervalle dar. Die Weibull-Verteilungen, sowie die Geradengleichungen und die daraus berechneten Skalen- und Formparameter sind in Abbildung E1, Abbildung E3 und Abbildung E4 im Anhang E dargestellt.

²⁹ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung und Durchführung der Messungen.

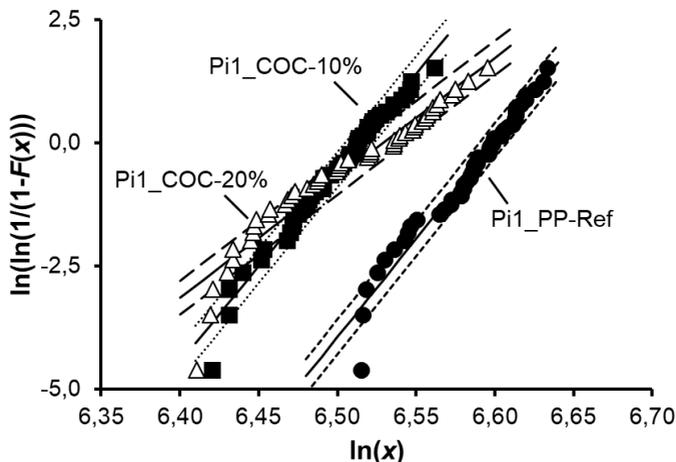


Abbildung 23: Weibull-Verteilung der Durchschlagsfestigkeit für die PP/COC-Folien und die PP-Referenzfolie aus dem ersten Pilotanlagenlauf. Die eingezeichneten Punkte zeigen die Messwerte an, die durchgezogenen Linien stellen die lineare Regression der Messwerte dar, mit der die Form- und Skalenparameter berechnet wurden und die unterbrochenen Linien stellen die 95 %-Konfidenzintervalle der jeweiligen Folientypen dar.

Man erkennt zunächst, dass die Steigung der Ausgleichsgeraden für die Folie Pi1_COC-20% deutlich flacher ist als die Steigungen für die anderen beiden Folien, da die Durchschlagsfestigkeitswerte in einem breiteren Bereich liegen, die Streuung also größer ist. Dies entspricht einem niedrigeren Formfaktor β . Außerdem liegen die Werte für die PP-Referenz Pi1_PP-Ref im Vergleich zu den Werten der Folie Pi1_COC-10% bei ähnlicher Steigung der Ausgleichsgeraden im Diagramm bei höheren Werten auf der x-Achse vor. Dies entspricht höheren Durchschlagsfestigkeitsmesswerten und schlägt sich in einem etwas höheren Skalenparameter α nieder. Die weitere Diskussion soll weiter unten erfolgen.

In Tabelle 4 und Abbildung 24 sind die für die Beurteilung der Durchschlagsfestigkeit relevanten Daten für die PP- und PP/COC-Folien aus allen drei Pilotanlagenläufen angegeben. In Tabelle 4 sind die mittleren Rauheiten dargestellt. In Abbildung 24 sind die zwei Parameter der Weibullauswertung dargestellt³⁰. Die zugehörigen Weibull-Verteilungen sind im Anhang E (Abbildung E1, Abbildung E3, Abbildung E4, Abbildung E7, Abbildung E9, Abbildung E10, Abbildung E15) dargestellt.

³⁰ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung und Durchführung der Messungen.

Tabelle 4: Mittlere Rauheit R_a der PP- und PP/COC-Folien aus den drei Pilotanlagenläufen.

Pilotanlagenlauf	Probenbezeichnung	$R_a / \mu\text{m}$
Pilotanlagenlauf 1	Pi1_PP-Ref	0,084
	Pi1_COC-10%	0,087
	Pi1_COC-20%	0,083
Pilotanlagenlauf 2	Pi2_PP-Ref	0,068
	Pi2_COC-20%	0,082
	Pi2_COC-20%-oR	0,066
Pilotanlagenlauf 3	Pi3_COC-20%	0,086

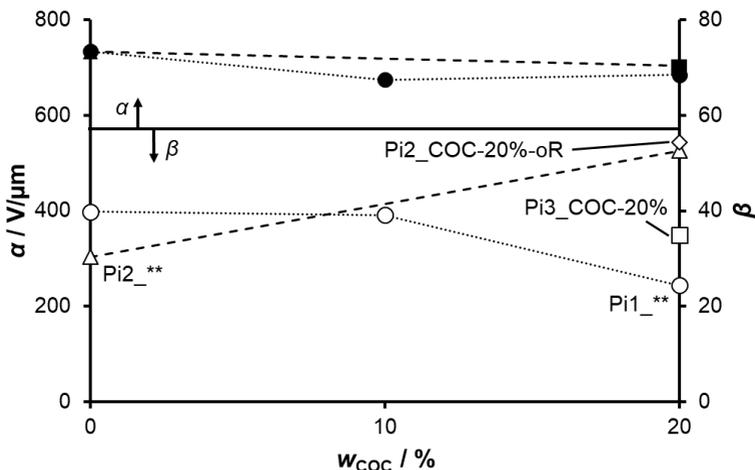


Abbildung 24: Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit der PP- und PP/COC-Folien aus den Pilotanlagenläufen 1 bis 3. Die Abkürzung sind in Anhang D, Tabelle D6 aufgeschlüsselt. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen. Ausgefüllte Symbole stehen für die α -Werte, offene Symbole gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte.

Da die mittleren Rauheiten der Folien in Tabelle 4 sich kaum unterscheiden, sind Vergleiche der Durchschlagsfestigkeiten ohne Einfluss der Rauheit untereinander zulässig. Dass die mittleren Rauheiten sich kaum unterscheiden, liegt in der Anforderung der Kondensatorhersteller an Folien begründet, da ein spezifizierter Rauheitsbereich für die Verarbeitung – insbesondere Wickelbarkeit und Metallisierbarkeit – eingehalten werden muss. Typischerweise gilt die Vorgabe, dass ein Mittenrauwert von $0,1 \mu\text{m}$ nicht überschritten werden soll.

Die α -Parameter der PP/COC-Folien in Abbildung 24 liegen nur wenig niedriger als die der PP-Folien, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die PP/COC-Folien hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit für eine Kondensatorherstellung grundsätzlich geeignet sind. Der Formparameter β nimmt für die Folie Pi1_COC-20% gegenüber der

Folie Pi1_PP-Ref ab. Dies spiegelt vermutlich die beim Verlustfaktor schon postulierte beginnende Grenze der Verarbeitbarkeit bei den gewählten Herstellungsparametern wider. Verstärkt wird diese Annahme durch die Folie Pi2_COC-20% (gleiche Foliendicke, ausgeglichenes Reckverhältnis), bei der der Formparameter dann sogar höher liegt als für die PP-Referenzfolie. Das bedeutet, dass die elektrischen Spannungen, bei denen die Folie einen Durchschlag erleidet in einem engeren Wertebereich liegen als das für die PP-Referenz der Fall ist. Wenn diese höheren Formfaktoren reproduzierbar in eine Produktion hochskalierbar sind, dann würde sich für eine Kondensatorauslegung eventuell ergeben, dass die Sicherheitsfaktoren zur Begrenzung der Betriebsspannung kleiner ausgelegt werden können. Es könnten also an einen Kondensator aus einer solchen PP/COC-Folie eine höhere Spannung angelegt werden als an einen mit einer gleich dicken PP-Folie. Auch hier hat der Relaxationsschritt – wie schon für den Verlustfaktor beobachtet – keinen signifikanten Einfluss auf den α - oder β -Wert.

Durch die Anpassung der Extrusionsparameter und Verstreckbedingungen ist es im dritten Pilotanlagenlauf gelungen, bei ungleichem Reckverhältnis dennoch einen im Vergleich zum ersten Pilotanlagenlauf höheren Wert für β zu erzielen. Dies zeigt, dass durch die richtige Wahl der Maschinenparameter die oben angesprochene Verarbeitungsgrenze variiert. Bei einem weiteren Skalierungsschritt auf großtechnische Produktionsanlagen müsste dies also anlagen- und anwendungsspezifisch (insbesondere hinsichtlich der Foliendicke) eingestellt werden.

Die Folien aus dem zweiten Pilotanlagenlauf wurden zusätzlich noch hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit bei erhöhten Temperaturen getestet³¹. In Abbildung 25 sind dazu die Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeiten für die PP-Referenzfolie und die beiden PP-COC-Blend-Folien mit 20 % Massenanteil COC über die Temperatur dargestellt.

Es wird hier deutlich, dass die Durchschlagsfestigkeit für beide Materialien mit steigender Temperatur abnimmt. Der Relaxationsschritt führt zu keinem signifikanten Unterschied zwischen den beiden PP/COC-Folien. Ab etwa 90 °C zeigen die PP/COC-Blends mit zunehmender Temperatur einen eher konstanten Wert, während die PP-Referenz weiter abfällt. Es ergibt sich also eine höhere Temperaturstabilität der Durchschlagsfestigkeit für PP/COC-Blends. Dies könnte sich in ein besseres Lebensdauerverhalten der Kondensatorwickel übersetzen, da eventuell lokal erhöhte Temperaturen im Wickel weniger leicht zu Defekten führen könnten.

³¹ Herzlichen Dank an Dr. T. Grieb von Electronicon Kondensatoren für die Messung der Durchschlagsfestigkeit über die Temperatur.

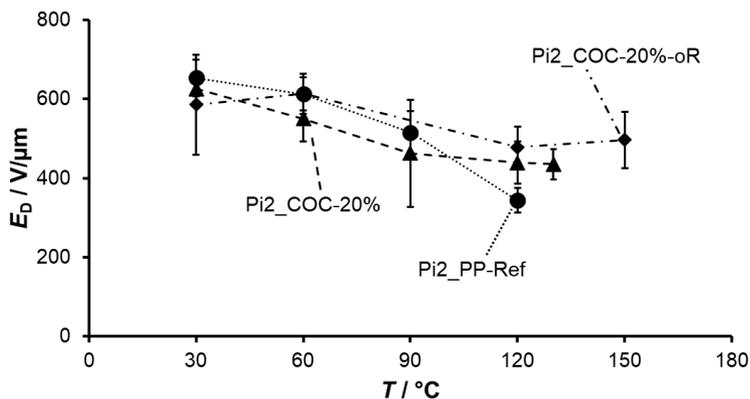


Abbildung 25: Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeit über die Temperatur für Pi2_PP-Ref, Pi2_COC-20% und Pi2_COC-20%-oR (Anhang D, Tabelle D6). Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

5.1.3 Zusammenfassung

Durch Versuche im Labormaßstab wurde festgestellt, dass ein Massenanteil von 10 % bis 20 % COC im PP/COC-Blend genügt, um eine signifikante Verringerung des Verlustfaktors zu erreichen.

Relaxations- und Temperschnitte führen grundsätzlich zu einem geringeren Verlustfaktor. Inhomogene Kraffeinleitung beim Reckprozess kann den Verlustfaktor durch stärkeres Einbringen von mechanischen Spannungen – und damit höheren Restspannungen nach dem Relaxations- und Temperschnitt – erhöhen.

Die im PP unlösliche COC-Phase behindert die Kristallisation des PP und verringert den Kristallisationsgrad der PP-Matrix.

Das Hochskalieren der Laborergebnisse auf die Pilotanlage war ohne größere Schwierigkeiten möglich. Ein ausgeglichenes Reckverhältnis wie im zweiten Pilotanlagenlauf ist einem unausgeglichenerem wie im ersten Lauf vorzuziehen, da dann niedrigere Verluste durch geringere Restspannungen erreicht werden und bei gleichbleibender Durchschlagsfestigkeit im Vergleich zur PP-Referenz höhere Formfaktoren der Weibullverteilung erreicht werden können, was bedeutet, dass die Durchschläge in einem engeren Bereich liegen. Damit können eventuell Sicherheitsfaktoren für die Kondensatorherstellung niedriger ausgelegt werden.

Wird trotzdem ein unausgeglichenes Reckverhältnis gewählt, so sind die Kühlwalzen-Temperatur und die Temperaturen während des Reckprozesses anzupassen, um eine Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Zudem wurde für die PP/COC-Blends mit 20 % COC-Massenanteil eine höhere Temperaturstabilität der Durchschlagsfestigkeit ab etwa 90 °C festgestellt, was das

Lebensdauerverhalten der Kondensatorwickel positiv beeinflussen könnte. Deshalb wurde diese Variante für den dritten Pilotanlagenlauf ausgewählt um die Extrusionsparameter zu optimieren.

5.2 Nanokomposite

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse, die mit Nanokompositen erreicht wurden, vorgestellt und diskutiert werden. Wie in Kapitel 2.9.1 schon behandelt, wird in der Literatur diskutiert, dass die elektrische Durchschlagsfestigkeit von Polypropylen mit oberflächenfunktionalisierten oxidischen Nanopartikeln erhöht werden kann. Die dort vorgestellten Ergebnisse wurden allerdings zumeist im Labormaßstab hergestellt. Häufig findet keine makroskopische Oberflächencharakterisierung der Prüflinge, wie z.B. eine Rauheitsmessung, statt, obwohl diese die Durchschlagsfestigkeit deutlich beeinflussen kann. Deshalb soll in diesem Kapitel nach einer Auswahl von Nanopartikeln im Labormaßstab die Folienmenge hochskaliert werden, um eine Aussage treffen zu können, ob derartige Folien aus Nanokompositen für die großtechnische Anwendung in Leistungskondensatoren grundsätzlich geeignet sind.

Zuerst wurden hierzu die Nanopartikel charakterisiert. Anschließend wurden diese Nanopartikel im Labormaßstab zu Nanokompositfolien verarbeitet und für das Hochskalieren eine Auswahl getroffen. Anhand der ausgewählten Partikelsysteme wurde dann ein Optimum des Füllstoff-Massenanteils gesucht und der Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Zuletzt wurden dann wie im Kapitel 5.1 bereits für Polymerblends beschrieben, an der Pilotanlage Folien für Kondensatoreinzelwickel zur Charakterisierung der Lebensdauer hergestellt.

5.2.1 Charakterisierung der Nanopartikel

Alle ausgewählten Nanofüllstoffe wurden von kommerziellen Herstellern erworben. Bis auf eine Ausnahme, die als viskose Flüssigkeit vorliegt, liegen alle Nanofüllstoffe in Pulverform vor. Es wurden elf verschiedene Varianten untersucht, die mit P1 bis P11 nummeriert sind. Welchem kommerziellen Produkt die jeweilige Partikelsystemnummer entspricht ist der Tabelle C1 im Anhang C zu entnehmen. Von der Firma Nissan Chemical wurde ein hydrophobisiertes SiO_2 -Partikelsystem bezogen, welches sich noch nicht in Serienreife befindet und daher keine kommerzielle Bezeichnung führt. Welche funktionalen Gruppen für diese Partikel verwendet wurden, gab der Hersteller nicht an. Alle anderen Partikelsysteme sind Serienprodukte und daher frei käuflich.

Die Systeme P2 bis P6 unterscheiden sich hinsichtlich der als Oberflächenfunktionalisierung aufgetragenen funktionellen Gruppen, wobei P3 ein nicht oberflächenfunktionalisiertes SiO_2 -Partikelsystem ist. Die Oberflächenfunktionalisierungen von P6, P8 und P9 sind gleich (Hexamethyldisiloxan/silazan). Diese drei Partikelsysteme unterscheiden sich hinsichtlich der Basispartikel (SiO_2 , Al_2O_3 und TiO_2). Die Systeme P10 und P11 sind polyhedrale oligomere Silsesquioxane (POSS) mit unterschiedlichen organischen Gruppen an den Si-Atomen (in diesem Fall Methyl- bzw. Isooktyl-Gruppen). P11 stellt den einzigen flüssig vorliegenden Nanofüllstoff dar. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei P11 nicht etwa um ein in einem flüssigen Medium dispergiertes Partikelsystem handelt, sondern dass dieses POSS-System selbst eine hochviskose Flüssigkeit ist. Bergründet liegt dies in der geringen räumlichen Ausdehnung der einzelnen POSS-Käfige und den auf deren Oberfläche aufgetragenen Isooktyl-Gruppen. Für das

Partikelsystem P7 wurde vom Hersteller kein Syntheseprozess angegeben. Die Partikelsysteme P2 bis P6 sowie P8 und P9 sind alle über eine Flamm-synthese hergestellt. Partikel, die so hergestellt werden, liegen nicht als Einzelpartikel vor, sondern bilden blumenkohlartige Aggregate mit Sinterhälsen zwischen den Primärpartikeln [73,147]. Diese Aggregate können auch durch hohe Scherkräfte bei der Verarbeitung mit Kunststoffen nicht wieder zu den Primärpartikeln vereinzelt werden. Die Besonderheit von P1 liegt darin, dass die Basispartikel über einen Fällungsprozess hergestellt wurden, bei dem die sphärischen Primärpartikel keine Aggregate bilden, sondern einzeln vorliegen [148]. Lose Agglomerate, die sich bei der Trocknung ergeben, können dann laut Hersteller bei der Verarbeitung mit Kunststoffen durch entsprechende Scherkräfte zu Einzelpartikeln vereinzelt werden.

In Tabelle 5 sind die mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen der verwendeten Nanopartikelsysteme sowie der daraus berechnete Sauterdurchmesser im Vergleich zur Herstellerangabe des Primärpartikeldurchmessers dargestellt.

Tabelle 5: Spezifische Oberfläche nach BET-Messungen und daraus berechneter Sauterdurchmesser im Vergleich zur Herstellerangabe des Primärpartikeldurchmessers.

Partikelsystem	S_m / m^2/g	d_s / nm	$d_{Hersteller}$ / nm
P1	52,2552	43,3	40 bis 50
P2	149,0600	15,2	14
P3	193,4746	11,7	12
P4	131,1293	17,3	16
P5	147,6007	15,3	16
P6	148,3488	15,3	16
P7	123,5540	18,3	10 bis 20
P8	91,8979	16,6	17
P9	42,7929	33,1	32
P10	125,5149	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. Für eine genauere Bewertung waren daher REM-Aufnahmen nötig, welche weiter unten in Abbildung 28 gezeigt werden und dort auch diskutiert werden.

Um die hydrophoben Eigenschaften der Oberflächenfunktionalisierungen zu charakterisieren und die potenzielle Dispersionsgüte in PP abzuschätzen, wurden die Zetapotentiale der festen Partikelsysteme bestimmt. Diese sind in Abbildung 26 dargestellt. Für P10 war keine Messung möglich, da die POSS-Käfige, bzw. deren Aggregate anscheinend unterhalb der Auflösungsgrenze des Analysegerätes liegen.

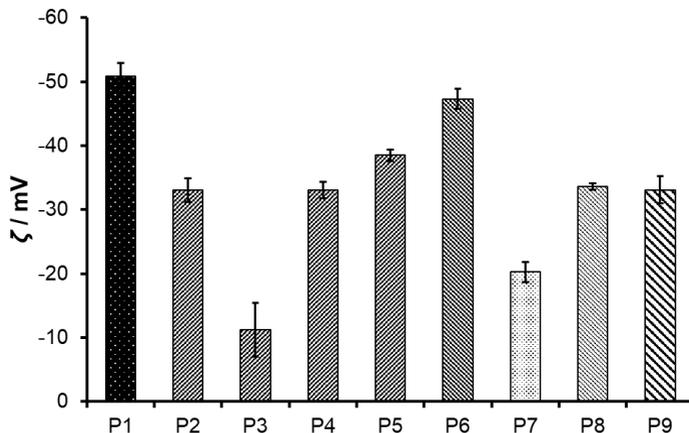


Abbildung 26: Zetapotential der Partikelsysteme. Gemessen in Isopropanol als Lösungsmittel. Es wurden drei Einzelmessungen gemittelt.

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, das heißt hier sollte keine Agglomeratbildung mehr zu erwarten sein [142, S. 51–53]. 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 (Hexamethyldisiloxan/silazan), 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 Hexamethyldisiloxan/silazan-Gruppen aufgrund der Si-Anteile besser an SiO₂-Partikel binden als an Al₂O₃ und TiO₂. Daraus ergibt sich ein höherer Funktionalisierungsgrad an der Oberfläche und damit ein betragsmäßig höheres Zetapotential.

In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind REM-Aufnahmen der Partikelsysteme P1 bis P10 dargestellt. P11 liegt flüssig vor und konnte deshalb nicht im REM charakterisiert werden. Das Partikelsystem P7 ist zusätzlich in geringerer Vergrößerung dargestellt³².

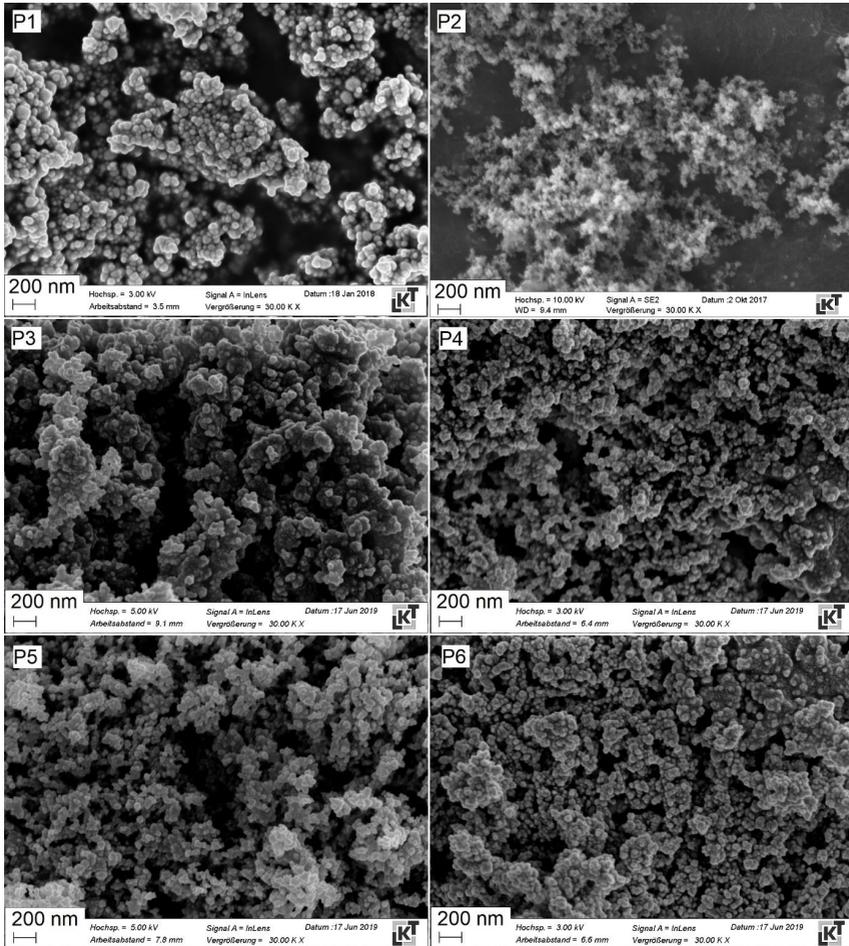


Abbildung 27: REM-Aufnahmen der Partikelsysteme P1 bis P6.

³² Herzlichen Dank an A. Fischer und R. Frank vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die REM-Aufnahmen.

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.

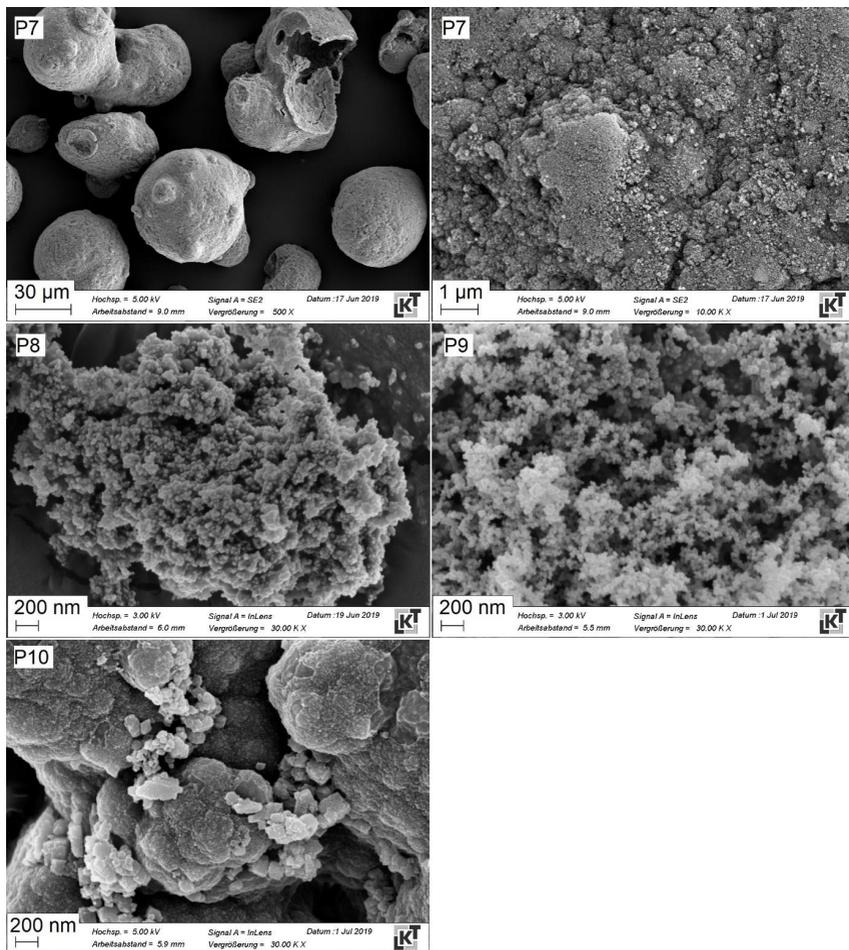


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Partikelsysteme P7 bis P10.

Für P7 fällt auf, dass sehr große rundliche Agglomerate vorliegen, welche anscheinend relativ kompakt sind. Dieses Partikelsystem scheint in einem Granulierungsprozess hergestellt worden zu sein, da es der Granulat-Produktreihe „Aeropoerl“ von Evonik sehr ähnlich sieht [73]. Das Aluminiumoxid P8 und das Titanoxid P9 ähneln in der Morphologie eher den Siliciumdioxiden P2 bis P6, was im Herstellprozess begründet liegt. Das feste POSS-System P10 zeigt liegt in mehrere 100 nm großen Agglomeraten vor, welche anscheinend aus Primärpartikeln mit zahlreichen POSS-Einzelkäfigen bestehen. Die POSS-Käfige liegen also nicht einzeln vor, sondern in großen Agglomeraten.

5.2.2 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 über die unter 4.1.2.1 beschriebene Route chargenweise kleine Folienmengen hergestellt und untersucht. Zuerst wurden hierzu Komposite mit einem Massenanteil von 5 % des jeweiligen Füllstoffs hergestellt und hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit und dem Verlustfaktor untersucht. Anschließend wurde ein Teil der Partikelsysteme noch für Komposite mit einem Massenanteil von 0,25 % verwendet und untersucht. Da diese Versuchsreihe erst später im Verlauf der Arbeit begonnen wurde, standen nicht mehr alle Partikelsysteme zur Verfügung (siehe Anhang D, Tabelle D3). In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der TGA an den Folien mit 5 % eingewogenem Massenanteil der Partikelsysteme³³ neben der ungefüllten PP-Referenz dargestellt³⁴.

Tabelle 6: Ergebnis der TGA an Folien mit 5 % Massenanteil der Partikelsysteme (anstelle der vollständigen Probenbezeichnung wurde nur der Additiv-Typ angegeben – alle Nanokomposit-Proben sind aus derselben Herstellungsreihe „Kn1_P**-5%“). Der Massenanteil des Rückstandes ist für die jeweiligen Nanokomposite sowie die ungefüllte PP-Referenz („Kn1_PP-Ref“, hier „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

Weil die Nanofüllstoffe dem unaufgeschmolzenen Granulat im Knetter zugegeben werden, kann es aufgrund von Staubbildung und statischer Aufladung der Füllstoffe zu Beginn des Knetprozesses zu einem Materialverlust kommen, da es sich um eine offene Maschine handelt. Man erkennt, dass die Massenanteile für die meisten Komposite gut getroffen wurden, wenngleich sie leicht zu niedrig liegen. Die Komposite mit Partikeln, die zur Agglomeratbildung neigen – P3 und P7 – zeigen niedrigere

³³ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen) für die Compoundierung und Spritzguss-Plattenherstellung und an Dr. J. Kaschta vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Verstreckung zu Folien.

³⁴ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen) für die Messung des P1-Komposits und an S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe für die Ermittlung der restlichen Messwerte.

Massenanteile. Die Einarbeitung einer exakten Konzentration ist hier anscheinend nicht so gut möglich. Die beiden POSS-Systeme P10 und P11 liegen auch deutlich unter der vorgegebenen Konzentration, was aber vermutlich an deren 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 7 sind die Ergebnisse der TGA an den Folien mit 0,25 % Massenanteil³⁵ dargestellt³⁶.

Tabelle 7: Ergebnis der TGA an Folien mit 0,25 % Massenanteil der Partikelsysteme (anstelle der vollständigen Probenbezeichnung wurde nur der Additiv-Typ angegeben – alle Nanokomposit-Proben sind aus derselben Herstellungsreihe „Kn2_P**-0,25%“). 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, da bereits geringe Materialverluste zu einem hohen relativen Fehler führen. Deshalb ist die relative Abweichung vom Zielwert entsprechend größer.

In Tabelle 8 sind die rechnerische Kristallisationsenthalpie des PP (Abzug des Nanopartikel-Massenanteils für die Enthalpie) und Kristallisationstemperatur aus dem Kühllauf der DSC an Folien für fünf Nanokomposite mit 5 % Füllstoff-Massenanteil sowie der PP Referenz dargestellt³⁷. Um für die Proben mit Nanofüllstoff die Kristallisationsenthalpie zu berechnen wurde die aus der Messung ermittelte Enthalpie durch den Massenanteil des PP geteilt (also $(1 - w_{NF})$).

Man erkennt, dass die Kristallisationstemperatur für alle Nanokomposite gegenüber der PP Referenz steigt. Das bedeutet, dass die Kristallisation beim Abkühlen schon früher eintritt. Die Nanopartikel wirken also als Kristallisationskeime für das Polypropylen. Die Kristallisationsenthalpie unterscheidet sich für die meisten Nanokomposite nicht deutlich von der des ungefüllten Polypropylens. Lediglich für den Komposit Kn1_P8-5% liegt sie höher als die von Kn1_PP-Ref, was bedeutet, dass hier zusätzlich zur Nukleierungswirkung der Nanopartikel auch die Kristallinität der PP-Matrix erhöht wird [140, S. 16–17]. Die Funktionalisierung hat also anscheinend einen Einfluss auf den Kristallinitätsgrad, während die Nukleierung von der Funktionalisierung eher unbeeinflusst bleibt.

³⁵ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen) für die Compoundierung und Spritzguss-Plattenherstellung und an C. Wagner (Brückner Maschinenbau GmbH) für die Verstreckung zu Folien.

³⁶ Herzlichen Dank an S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe für die Durchführung der Messungen.

³⁷ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Durchführung der Messungen

Tabelle 8: Rechnerische Kristallisationsenthalpie des PP (Abzug des Nanopartikelmassenanteils für die Enthalpie) und Kristallisationstemperatur aus dem Kühllauf der DSC an Folien für fünf Nanokomposite mit 5 % Füllstoff-Massenanteil sowie der PP Referenz.

Folienprobe	ΔH_c / J/g	T_c / °C
Kn1_PP-Ref	99 ± 1	116,2 ± 0,5
Kn1_P1-5%	98 ± 1	122,1 ± 0,5
Kn1_P2-5%	100 ± 1	121,9 ± 0,5
Kn1_P5-5%	97 ± 1	123,0 ± 0,5
Kn1_P6-5%	100 ± 1	122,7 ± 0,5
Kn1_P8-5%	106 ± 1	122,3 ± 0,5

5.2.2.1 Einflussfaktoren für Verlustfaktor

In Abbildung 29 sind in a) die Permittivität und in b) der dielektrische Verlustfaktor für die in Tabelle 6 vorgestellten elf Nanokomposite sowie die ungefüllte PP-Referenz mit gleichen Herstellungsparametern („Kn1_***“) dargestellt. Für die Folie des Nanokomposits mit P9 wurde ein sehr hoher Verlustfaktor bestimmt, weshalb für eine bessere Leserlichkeit des Diagramms die y-Achse abgeschnitten wurde und der Wert des Verlustfaktors über den Balken geschrieben wurde.

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 auch kein signifikanter Unterschied zu ungefülltem PP zu erwarten. Da Al_2O_3 und TiO_2 eine höhere Permittivität als PP aufzeigen, wäre nach der linearen Mischungsregel hier zumindest ein leichter Anstieg zu erwarten. Dies ist für die Komposite mit P8 und P9 nicht der Fall. Wie in Kapitel 2.8 dargestellt, können laut Tanaka et. al oxidische Nanopartikel in Kunststoffen als dielektrische Quantenpunkte gesehen werden, welche eine negative oder reduzierte Permittivität zeigen [83]. Dies scheint hier der Fall zu sein. Für die Komposite mit P10 und P7 zeigt sich eine gegenüber der PP-Referenz deutlich verringerte Permittivität, die in dieser Ausprägung mit dem eben genannten Effekt vermutlich nicht zu erklären ist. Für den P7-Folientyp ist die verringerte Permittivität wahrscheinlich zum einen einer sehr hohen Rauheit der Folie geschuldet (siehe Abbildung 32 b)), was das Ergebnis der Dickenmessung verfälschen kann und damit die über die Geometrie (und die Kapazität) ermittelte Permittivität. Bei einer hohen Rauheit und insbesondere bei Riefenstrukturen auf der Folienoberfläche ist es möglich, dass die Foliendicke systematisch zu niedrig bestimmt wird, was die errechnete Permittivität verringert. Zum anderen zeigen beide Nanokomposite (mit P7 und P10) deutliche Agglomeratbildung, was bereits aufgrund der Zetapotentialmessungen vermutet wurde. In Abbildung 30 sind hierzu REM-Aufnahmen gezeigt, welche Draufsichten von Kn1_P7-5% und Kn1_P10-5% im Vergleich zu Draufsichten von Kn1_P1-5% und Kn1_P2-5% zeigen³⁸. Der niedrige Permittivitätswert von Kn1_P7-5% kann wie oben beschrieben erklärt werden, für

³⁸ Herzlichen Dank Dr. T. Berthold (Siemens AG, München) für die REM-Aufnahmen.

Kn1_P10-5% liegt die Permittivität jedoch so niedrig, dass noch andere Gründe ursächlich sein müssen, welche aber mit den vorhandenen Informationen und zur Erklärung herangezogenen Modellen nicht gefunden werden konnten. Auch finden sich in der Literatur keine ähnlich stark verringerten Permittivitäten, sodass dem hier ermittelten Wert keine zu starke Bedeutung beigemessen werden soll.

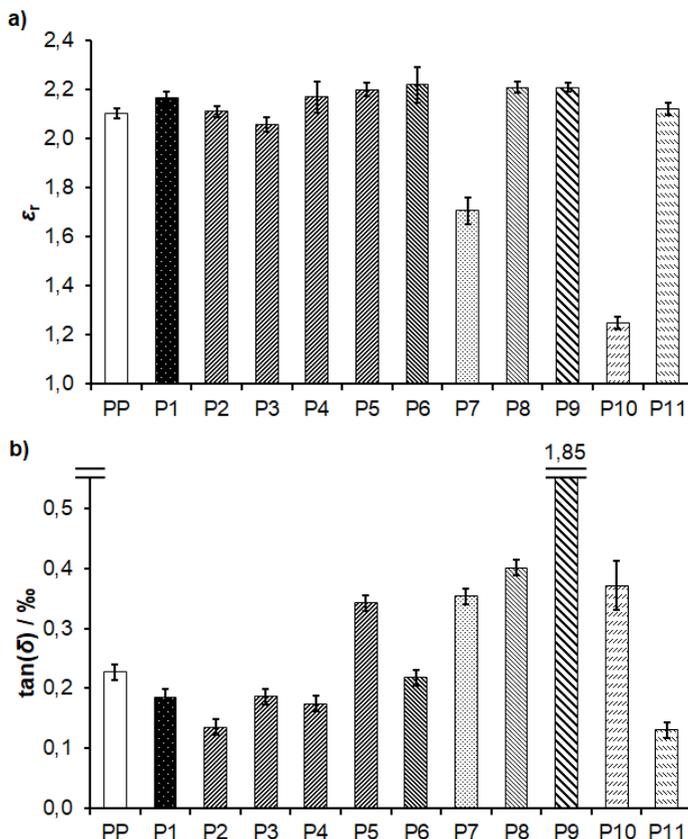


Abbildung 29: a) Permittivität und b) dielektrischer Verlustfaktor von Nanokomposit-Folien mit 5 % Massenanteil des Füllstoffs (anstelle der vollständigen Probenbezeichnung wurde nur der Additiv-Typ angegeben – alle Nanokomposit-Proben sind aus derselben Herstellungsreihe „Kn1_P*-5%“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz Kn1_PP-Ref („PP“) mit gleichen Herstellungsparametern. In b) wurde für Kn1_P9-5% für eine bessere Leserlichkeit des Diagramms der Balken in y-Richtung abgeschnitten und der Wert darübergeschrieben.

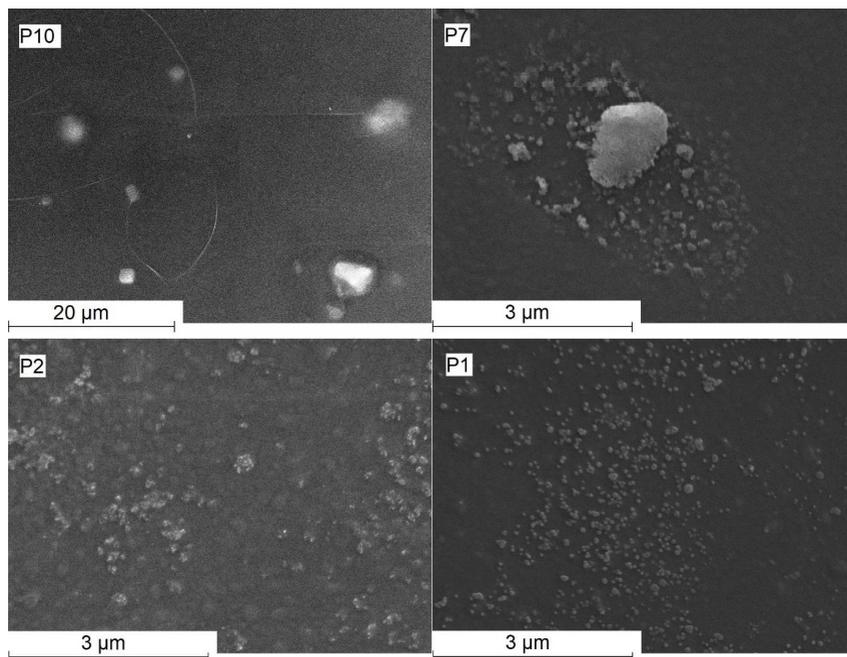


Abbildung 30: REM-Aufnahmen der Folien Kn1_P10-5% („P10“), Kn1_P7-5% (P7“), Kn1_P2-5% („P2“) und Kn1_P1-5% („P1“). Die Abbildungen zeigen die Draufsicht auf die Folien nach 3 min Sauerstoffplasmaätzen.

Die Nanokomposite mit den Partikelsystemen P10 und P7 zeigen, wie aus Abbildung 30 ersichtlich, eine deutliche Bildung von Agglomeraten, mit Durchmessern im einstelligen µm-Bereich. Die granulatähnliche Struktur des P7 aus Abbildung 28 konnte also nur teilweise aufgelöst werden. Die Composite 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 26 dargestellten Zeta-Potentialen lässt sich somit schließen, dass sich 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 29 b) dargestellten geometrieunabhängig bestimmten Verlustfaktoren ergibt sich ein gemischtes Bild für die Nanokomposite: teils liegen die

Werte unterhalb der PP-Referenz und teils darüber. Die Werte der Komposite mit den SiO₂-Partikelsystemen 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 in Kapitel 2.8 beschriebenen Schichten um die Partikel herum beeinflusst werden. Die Funktionalisierung stellt die erste Schicht dar und ist chemisch mit den Partikeln verbunden [75]. 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 [75]. 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 [76]. Der hohe Verlustfaktor des P5-Nanokomposits muss demnach auch in der Oberflächenfunktionalisierung (hier Methacrylsilan), bzw. deren Wirkung auf die umgebende Polymermatrix begründet sein. Da dieses Molekül das einzige der betrachteten mit einer Doppelbindung und einer Estergruppe ist, 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 [76]. Für Kn1_P2-5% besteht der niedrigste Verlustfaktor der fünf Komposite mit SiO₂-Systemen von Evonik (P2 – P6). Die Oberflächenfunktionalisierung ist hier mit Dimethyldichlorsilan ausgeführt. Bei der Funktionalisierung spaltet sich Chlor unter HCl-Bildung mit Wasserstoffatomen der OH-Gruppen an der SiO₂-Partikeloberfläche ab und es entsteht eine Siloxan-Schicht mit Methylgruppen als äußere Schicht [73]. Diese hydrophoben Methylgruppen gehen offensichtlich starke van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den PP-Ketten ein und schränken wie oben beschrieben die Kettenbeweglichkeit ein [76].

Vergleicht man die Komposite mit den Systemen P6, P8 und P9, die die gleiche Oberflächenfunktionalisierung haben, aber aus unterschiedlichen Basispartikeln aufgebaut sind, so lässt sich erkennen, 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 [73], TiO₂ und Al₂O₃ liegen daneben auch kristalline Bereiche vor (tetragonale für TiO₂ und kubische für Al₂O₃) [147]. Es ist also möglich, dass nicht nur die Basispartikel, sondern auch deren kristalline Bereiche den Verlustfaktor des Komposits beeinflussen können. Außerdem liegen die Zetapotentiale für P9 und P10, wie oben beschrieben, bei weniger negativen Werten und deuten demnach auf eine schlechtere Matrixanbindung hin. Auch dies könnte einen höheren Verlustfaktor zur Folge haben. Der erhöhte Verlustfaktor für Kn1_P7-5% und Kn1_P10-5% liegt hingegen vermutlich in der starken Agglomeratbildung dieser Nanokomposite begründet, wodurch MWS-Polarisation

[113, S. 495–498] und damit verbundene höhere dielektrische Verluste möglich sind [114,115].

In der Literatur werden Veränderungen des Verlustfaktors und der Durchschlagsfestigkeit auch bei sehr niedrigen Füllstoffgehalten von bis 1 % Nanopartikel-Massenanteil beobachtet [67,70,104]. In Abbildung 31 sind deshalb die Verlustfaktoren der Folien von Nanokompositen mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs („Kn2_P**-0,25%“) mit der Referenzfolie Kn1_PP-Ref dargestellt. Die Compoundierbedingungen waren hier bis auf den Massenanteil und eine niedrigere Schmelzetemperatur im Knetter analog zu den vorhergehenden Nanokompositen, die Folienherstellung fand aber mit leicht veränderten Reckbedingungen statt (siehe Anhang D, Tabelle D3)³⁹.

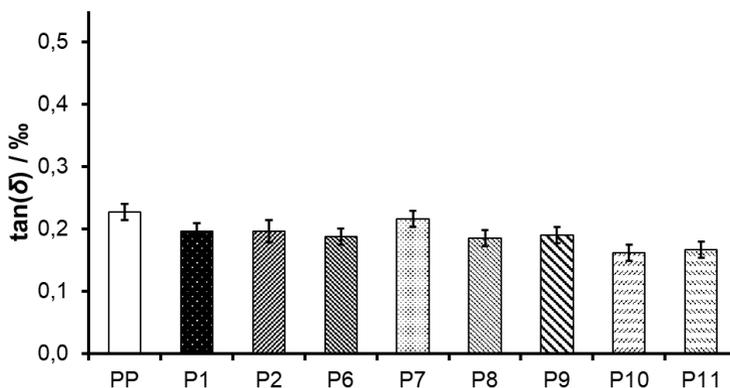


Abbildung 31: Dielektrischer Verlustfaktor für Nanokomposit-Folien mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs (anstelle der vollständigen Probenbezeichnung wurde nur der Additiv-Typ angegeben – alle Nanokomposit-Proben sind aus derselben Herstellungsreihe „Kn2_P**-0,25%“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz Kn1_PP-Ref mit höherer Schmelzetemperatur während des Knetens.

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 Kn2_P2-0,25% deutlich weniger stark ausgeprägt. Es ist also festzuhalten, dass bei geringerem Füllstoffanteil der Verlustfaktor weniger stark

³⁹ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen) für die Compoundierung und Spritzguss-Plattenherstellung, an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Verstreckung der Nanokomposit-Platten zu Folien und an Dr. J. Kaschta vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Verstreckung der PP-Referenz-Platten zu Folien.

beeinflusst wird, als bei höherem Füllstoffanteil. 0,25 % Füllstoffmassenanteil scheinen also deutlich zu niedrig zu sein, als dass die Effekte der Füllstoffe im Komposit zum Tragen kommen können. Demnach sollten optimale Füllstoffgehalte für die vorliegenden Materialien eher im Bereich bis 5 % Füllstoffmassenanteil gesucht werden.

5.2.2.2 Einflussfaktoren für Durchschlagsfestigkeit

Nun werden die Folien aus dem Unterkapitel 5.2.2.1 hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit unter Berücksichtigung der Rauheit beurteilt, die beides wichtige Größen für die Auslegung eines Kondensators darstellen. In Abbildung 32 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagsfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für diese Folien dargestellt⁴⁰. Für die Folie Kn1_P3-5% mit dem unfunktionalisierte Partikelsystem P3 konnte keine Durchschlagsfestigkeit ermittelt werden, da die meisten Probekörper nicht erfolgreich verstreckt werden konnten. Beim Verstrecken ergaben sich Risse in den Folien, welche auf Agglomerate zurückgeführt wurden, die als Fehlstellen für die Verstreckung wirken. Für die Folie Kn1_P4-5% wurden zwei Subpopulationen der Weibullverteilung ausgewertet (siehe Abbildung E19, Anhang E). Entsprechend wurden die Skalen- und Formparameter beider Subpopulationen aufgetragen. Der Index „1“ beschreibt die Subpopulation mit niedrigeren Durchschlagsfestigkeitswerten, der Index „2“ entsprechend jene mit höheren Werten. Wie in Kapitel 4.3 bereits angegeben sollen Unterschiede im Skalenparameter α erst ab einem Unterschied von $\Delta\alpha = \pm 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ als signifikant bewertet werden.

Die Nanokomposite mit den Partikelsystemen P7 und P10 zeigen gegenüber den anderen Kompositen deutlich erhöhte Rauheitswerte, woraus sich auch die niedrigen Skalenparameter der Durchschlagsfestigkeit ergeben. Hier wird die im Unterkapitel 4.4.1 getroffene Aussage, dass eine erhöhte Rauheit die Durchschlagsfestigkeit in der Regel verringert, bestätigt. Die übrigen Nanokomposite zeigen eine der PP-Referenz ähnliche mittlere Rauheit und lassen demnach einen Vergleich der Durchschlagsfestigkeiten untereinander zu. Lediglich für Kn1_P2-5% 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 (TiO₂-Partikel) zeigt sich eine gegenüber der Referenz deutlich verringerte Durchschlagsfestigkeit. 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 den Basispartikeln zugrunde liegen muss und nicht eine Auswirkung der Funktionalisierung ist, wird durch den Vergleich mit den Kompositen mit den Partikelsystemen P8 und P6 deutlich, die die gleiche Funktionalisierung besitzen, aber aus Al₂O₃, bzw. SiO₂-Basispartikeln bestehen und höhere Durchschlagsfestigkeiten erzielen können.

⁴⁰ Herzlichen Dank an an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Durchführung der Messungen.

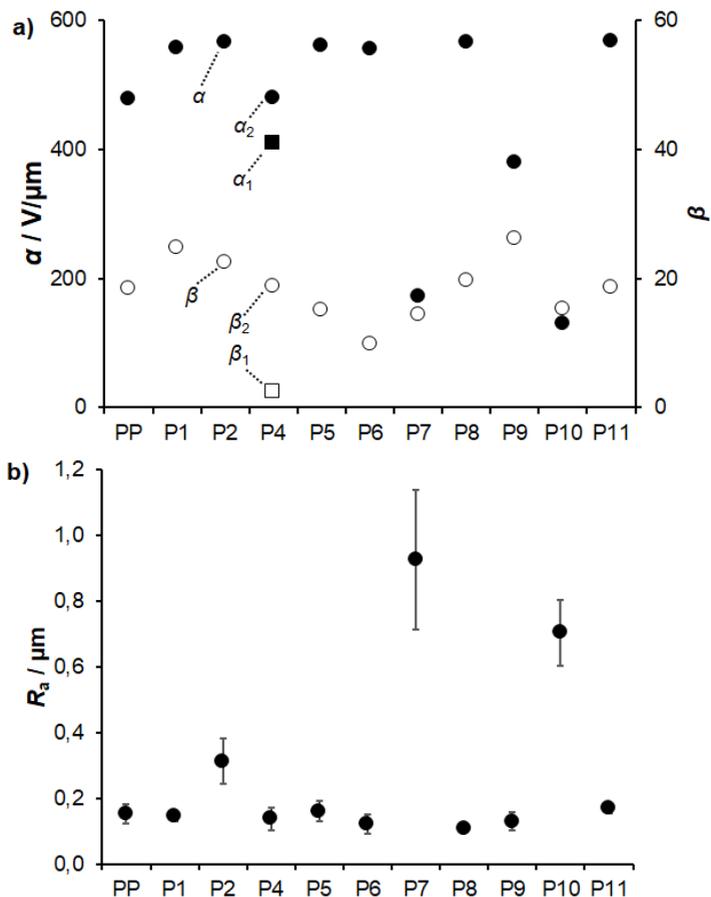


Abbildung 32: a) Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit für Nanokomposit-Folien mit 5 % Massenanteil des Füllstoffs (anstelle der vollständigen Probenbezeichnung wurde nur der Additiv-Typ angegeben – alle Nanokomposit-Proben sind aus derselben Herstellungsreihe „Kn1_P**-5%“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz Kn1_PP-Ref („PP“) mit gleichen Herstellungsparametern. Ausgefüllte Symbole stehen in a) für die α -Werte, offene Symbole gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte. Für Kn1_P4-5% sind die Skalen- und Formparameter beider Subpopulationen gegeben.

Zwischen den Kompositen mit den SiO_2 -Systemen mit unterschiedlichen Funktionalisierungen P2 bis P6 ergeben sich unterschiedliche Skalen- und Formparameter. Für Kn1_P4-5% ergeben sich gegenüber Kn1_PP-Ref niedrigere Werte, sowie eine zweite Subpopulation der Durchschlagsfestigkeitswerte in der

Weibull-Verteilung, was weiter unten diskutiert werden soll. Für die Komposite mit P2, P5 und P6 ergeben sich gegenüber der PP-Referenz höhere Skalenparameter, die sich zwischen den Nanokompositen allerdings nicht signifikant unterscheiden. P2 zeigt hier trotz der leicht erhöhten Rauheit den höchsten β -Wert dieser mit pyrogenen SiO₂-Systemen gefüllten Nanokompositfolien und einen im Vergleich zur PP-Referenz erhöhten Skalenparameter α . Mit dieser Funktionalisierung (Dimethyldichlorsilan) 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 [77]. Es können sich allerdings Ladungsträgerfallen innerhalb der zweiten und dritten Schicht beziehungsweise an deren Grenzflächen befinden [83].

In Kapitel 2.8 wurde beschrieben, dass PP-SiO₂-Nanokomposite einen Grenzfall des Typs II nach Tanaka darstellen [83]. Demnach müssten die Ladungsträgerfallen flach sein und die Ladungsträger zwar leicht einfangen aber auch leicht wieder abgeben. Eine Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit lässt dann 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 [83]. Die Funktionalisierung scheint den Formparameter β deutlicher zu beeinflussen, als den Skalenparameter α . Ein niedrigerer Formparameter bedeutet, dass die Durchschläge in einem breiteren Wertebereich stattfinden. Für die Komposite mit P5 und P6 ergeben sich dann Durchschläge in einem breiteren Wertebereich und damit auch 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. Begründet liegt dies wahrscheinlich in der Oberflächenfunktionalisierung der SiO₂-Partikel. Funktionalisierungen mit Methacrylsilan (P5) oder Hexamethyldisiloxan/silazan (P6) scheinen eine schwächere Beeinflussung der umgebenden PP-Matrix zur Folge zu haben als beispielsweise Dimethyldichlorsilan (P2), was die Vermutung nahe legt, dass weniger Ladungsträgerfallen innerhalb der zweiten und dritten Schicht des Multi-Core-Modells beziehungsweise an deren Grenzflächen entstehen [83]. Für den Folientyp Kn1_P4-5% finden zusätzlich Durchschlagsereignisse bei sehr niedrigen Feldern statt, sodass sich zwei Subpopulationen der Weibull-Verteilung ergeben (siehe Anhang E, Abbildung E19). Das bedeutet, dass sich zusätzlich zu den Durchschlägen bei hohen Feldern auch Durchschläge bei niedrigeren elektrischen Feldern ergeben, welche auf einen anderen Versagensmechanismus zurückzuführen sind. Hier scheint zum einen der für die Komposite mit P5 und P6 beschriebene Effekt durch die Funktionalisierung der P4-Partikel mit Octamethylcyclotetrasiloxan noch stärker ausgeprägt zu sein. Zum anderen ist auch eine Begünstigung von Durchschlägen bei niedrigen Feldern durch als Fehlstellen wirkende, kurzkettige Kohlenwasserstoffreste der aufgetragenen Funktionalisierung denkbar. Durch die Durchschläge bei sehr niedrigen elektrischen Feldern ist dieser Komposit für die Anwendung als Dielektrikum im Leistungskondensator ungeeignet, da die Sicherheitsfaktoren für die

Anwendungsspannung entsprechend höher sein müssten, um Ausfälle des Kondensators zu verhindern.

Kn1_P1-5% zeigt gegenüber der PP-Referenz eine ähnliche Erhöhung des Skalenparameters α wie Kn1_P2-5% sowie einen höheren Formparameter β , der auch höher ist als der des P2-Komposits. Da die Unterschiede zwischen den beiden Kompositen allerdings nicht sehr groß sind, können hier keine sicheren Rückschlüsse auf den Einfluss der Partikelmorphologie gezogen werden.

In Abbildung 33 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagsfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für Folien von Nanokompositen mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs dargestellt⁴¹. 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 (siehe Anhang D, Tabelle D3, Probenbezeichnung „Kn2_P**-0,25%“).

Vergleicht man die mittleren Rauheiten mit denen in Abbildung 32 b), 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 Durchschlagsfestigkeit des ungefüllten PPs 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 Durchschlagsfestigkeit etwas höher als für das ungefüllte PP. Für Kn2_P6-0,25% liegt zudem auch der Formfaktor deutlich höher als für Kn1_PP-Ref. Bei niedrigem Füllstoff-Massenanteil können sich also deutlich gesteigerte Durchschlagsfestigkeiten einstellen. Für diesen Komposit 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 [83]. Interessanterweise liegen die α - und β -Werte für den P1-Komposit trotz hoher Rauheit auf einem ähnlichen Niveau wie die des ungefüllten PPs. Der P1-Komposit zeigt die besten Parameter der Komposite mit hohen Rauheiten. Dieses Partikelsystem scheint also die Durchschlagsfestigkeit deutlicher zu beeinflussen als die anderen Systeme.

⁴¹ Herzlichen Dank an an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Durchführung der Messungen.

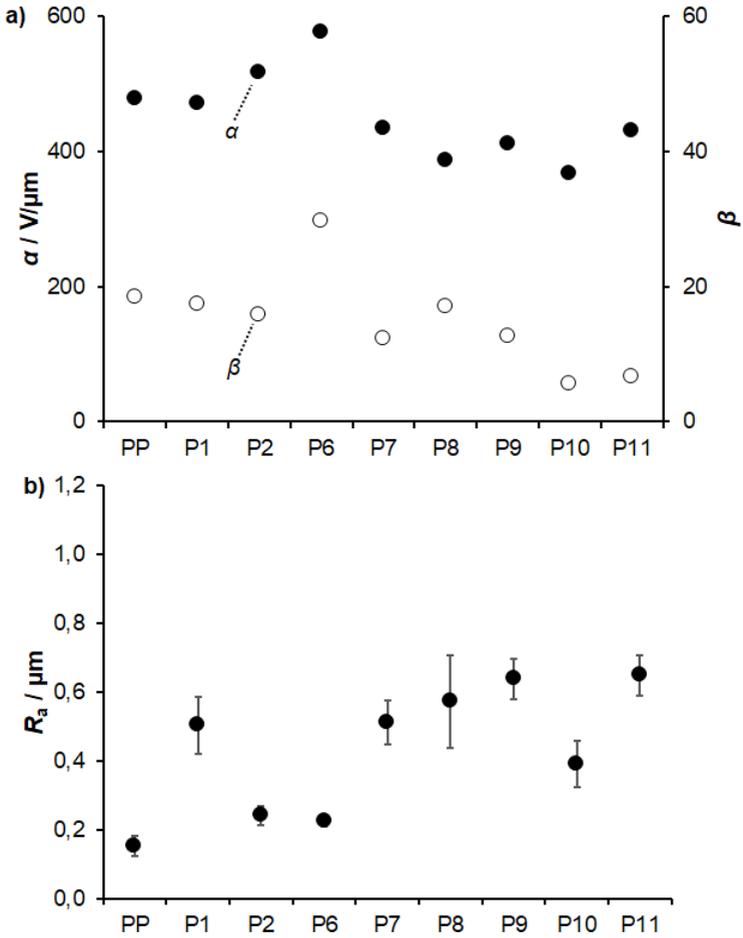


Abbildung 33: a) Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit R_a für Nanokomposit-Folien mit 0,25 % Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit höherer Schmelzetemperatur im Kneter. Ausgefüllte Symbole stehen in a) für die α -Werte, offene Symbole gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte.

Die beiden Folienproben Kn1_P1-5% und Kn1_P2-5% zeigen bei 5 % Füllstoff-Massenanteil neben höheren Skalen- und Formparametern der Durchschlagsfestigkeit auch einen niedrigen Verlustfaktor im Vergleich zur ungefüllten PP- Folie Kn1_PP-Ref. Bei einem Massenanteil von 0,25 % zeigt sich eine teils im Reckprozess begründete höhere Rauheit, aber dennoch eine der PP-Folie ähnliche Durchschlagsfestigkeit für den P1-Komposit und eine erhöhte Durchschlagsfestigkeit für den P2-Komposit. Aus

diesen Gründen und weil die Partikelmorphologie der beiden Systeme unterschiedlich ist, wurden diese beiden Partikelsysteme für weitere Versuche ausgewählt. Von diesen beiden Füllstoffen wurden die Massenanteile und Verarbeitungsparameter variiert. Die Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

5.2.3 Einfluss des Massenanteils der Füllstoffe

Zuerst wurde der Massenanteil der beiden Partikelsysteme P1 und P2 variiert und die Folien der Komposite hinsichtlich dielektrischem Verlustfaktor und Durchschlagsfestigkeit charakterisiert. In Abbildung 34 sind hierzu die Verlustfaktoren über den Massenanteil des Füllstoffs für die beiden Systeme dargestellt. Die jeweiligen Folien wurden mit den gleichen Maschinenparametern hergestellt. Lediglich die Massetemperatur der PP-Referenz (Kn1_PP-Ref) im Knetzer lag höher als die der Nanokomposite (siehe Anhang D, Tabelle D3, „Kn3_P**_**%“)⁴².

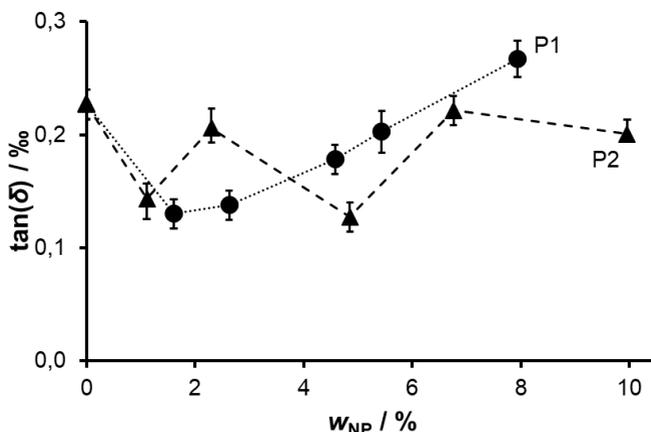


Abbildung 34: Dielektrischer Verlustfaktor für Nanokomposit-Folien mit P1 und P2 („Kn3_P**_**%“) über den mittels TGA bestimmten Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit höherer Schmelzetemperatur im Knetzer („Kn1_PP-Ref“). Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

Es zeigt sich, dass der Verlustfaktor für das P2-System keinem Trend zu folgen scheint, sondern zwischen Werten, die der PP-Referenz ähnlich sind, und verringerten

⁴² Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG, Erlangen) für die Compoundierung und Spritzguss-Plattenherstellung, an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Verstreckung der Nanokomposit-Platten zu Folien und an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Verstreckung der PP-Referenz-Platten zu Folien sowie die Bestimmung des Füllstoffgehalts mittels TGA.

Verlustfaktoren wechselt. Für das P1-System hingegen nimmt der Verlustfaktor für den niedrigsten Massenanteil von 1,6 % sprunghaft ab, um dann monoton mit steigendem Füllstoff-Massenanteil anzusteigen. Trotz des unterschiedlichen Massenanteils liegt das Minimum des Verlustfaktors für beide Kompositssysteme bei etwa 0,13 %. Die Verringerung des Verlustfaktors durch die Einschränkung der Kettenbewegungen des PPs wird also für das P1-System ab einem gewissen Massenanteil wieder aufgehoben, da es zu einer schlechteren Dispersion der Nanopartikel bei hohem Füllgrad kommt, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 35 ersichtlich ist⁴³.

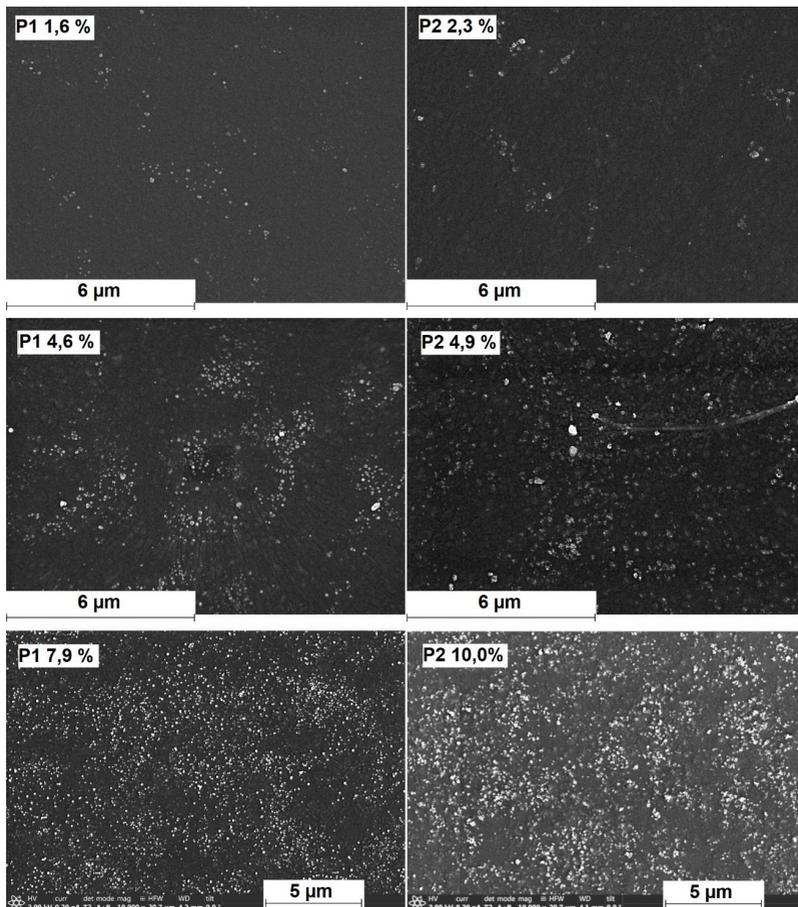


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der Nanokomposit-Folien aus dem Labormaßstab mit P1 (linke Spalte) und P2 (rechte Spalte) in verschiedenen Massenanteilen („Kn3_P**-**%“).

⁴³ Herzlichen Dank Dr. T. Berthold (Siemens AG, München) für die REM-Aufnahmen.

Man erkennt, dass bei den höchsten Massenanteilen von 7,9 % und 10 % die Nanopartikel dicht nebeneinander liegen und es teils zu Agglomeratbildung kommen kann, während dies bei den niedrigeren Massenanteilen weniger ausgeprägt ist. Für alle Folienproben ergeben sich in gewissen Bereichen anteilmäßig überproportionale und in anderen unterproportionale Partikelkonzentrationen. Es scheint also, dass die Homogenität der Partikelverteilung noch nicht optimal ist.

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagsfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für die eben diskutierten Folien dargestellt⁴⁴. Für die Folie Kn3_P2-10% (mit $w_{NP} = 10\%$) wurden zwei Subpopulationen der Weibullverteilung ausgewertet (siehe Abbildung E45, Anhang E). Entsprechend wurden die Skalen- und Formparameter beider Subpopulationen aufgetragen. Der Index „1“ beschreibt die Subpopulation mit niedrigeren Durchschlagsfestigkeitswerten, der Index „2“ entsprechend jene mit höheren Werten.

Zunächst lässt sich feststellen, dass der Skalenparameter α für das P1-System mit steigendem Füllstoffgehalt bis 5 % Massenanteil zunimmt, während der Formparameter β gegenüber der PP-Referenz leicht abnimmt. Ein Füllstoffmassenanteil von mehr als 5 % führt allerdings zu keiner wesentlichen Veränderung der beiden Parameter für die Durchschlagsfestigkeit. Da die Rauheitswerte über den Füllstoffanteil gleich bleiben, wird hier deutlich, dass die P1-Nanopartikel die Durchschlagsfestigkeit des PP erhöhen können.

Für die P2-Komposite ist festzustellen, dass der Skalenparameter α und der Formparameter β bei einem niedrigen Massenanteil von 1,1 % gegenüber der PP-Referenz leicht abnimmt. Da für diese Folienprobe die Rauheit auch stark erhöht ist, wie in Abbildung 36 b) zu erkennen, liegt die Vermutung nahe, dass diese hier bereits die Durchschlagsfestigkeit negativ beeinflusst. Mit steigendem Füllstoffgehalt steigen die beiden Parameter, während die Rauheit wieder abnimmt. Es ist also durchaus möglich, dass bei einer Reduktion der mittleren Rauheit für diesen Bereich des niedrigen Massenanteils von bis zu 5 % durch geeignete Herstellungs- und Reckparameter eine weitere Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit erreicht werden könnte. Bekräftigt wird diese Vermutung durch das lokale Maximum für das System P1 bei 4,6 % Füllstoff-Massenanteil. Dass der Skalenparameter für die 4,9 %-P2-Folie niedriger liegt als die 4,6 %P1-Folie und auch die 5 %-P2-Folie mit aus den ersten Laborversuchen in Abbildung 32, liegt eventuell an der niedrigeren Temperatur beim Compoundieren, was eine Veränderung der Matrixanhaftung zur Folge haben könnte. Allerdings ist bei diesem Massenanteil der Formfaktor erhöht, was den niedrigeren Skalenparameter etwas ausgleicht.

⁴⁴ Herzlichen Dank an an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeiten und Rauheitswerte.

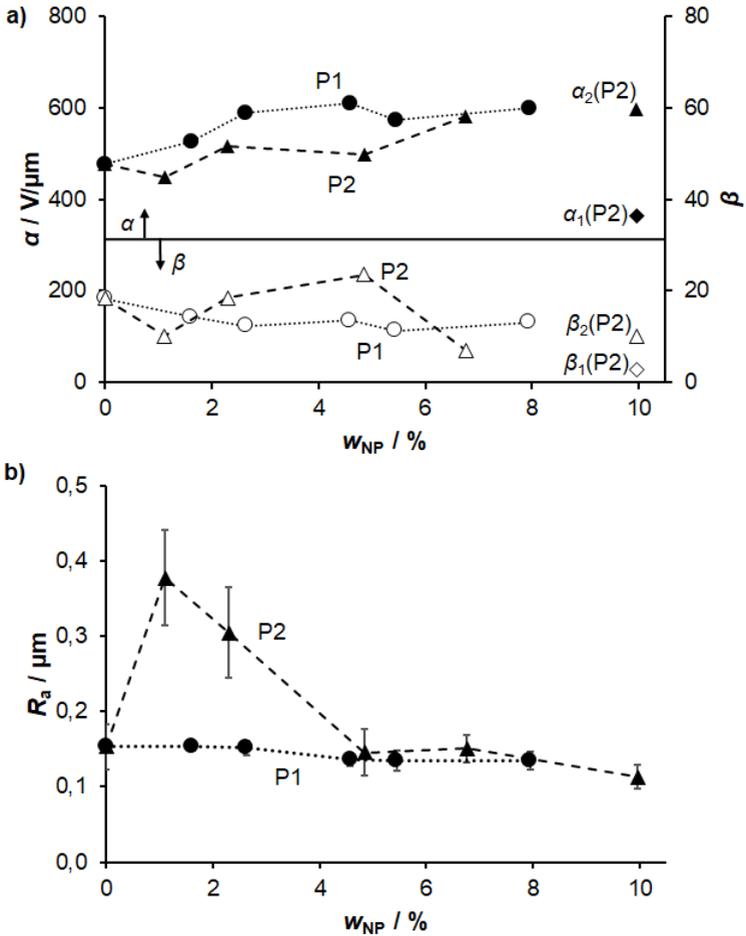


Abbildung 36: a) Skalensparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit R_a für Nanokomposit-Folien mit P1 und P2 über den mittels TGA bestimmten Massenanteil des Füllstoffs („Kn3_P**-%“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit höherer Schmelztemperatur im Knetzer („Kn1_PP-Ref“). Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen. Ausgefüllte Symbole stehen in a) für die α -Werte, offene Symbole gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte. Für Kn1_P4-5% sind die Skalen- und Formparameter beider Subpopulationen gegeben.

Weiter ergibt sich für die P2-Komposite ein Maximum des Formparameters für 4,9 % Füllstoff-Massenanteil. Oberhalb von 5 % Füllstoff-Massenanteil sinkt der Formparameter, während der Skalensparameter nur wenig zunimmt. Für die P2-

Kompoite sinkt der Formfaktor oberhalb 5 % Massenanteil dann stark, was bedeutet, dass der Wertebereich der Durchschlagsfestigkeiten breiter ist. Hier ist die Füllstoffkonzentration dann anscheinend so hoch, dass sich Agglomerate bilden (siehe Abbildung 35), die dann als Schwachstellen im Komposit wirken und vermehrt zu Durchschlägen bei niedrigeren elektrischen Feldern führen. Demnach kann sich zwar ein hoher Skalenparameter ergeben, die Streuung der Werte ist aber aufgrund der Ausfälle bei niedrigen Feldern größer. Bei einem Füllstoffmassenanteil von 10,0 % ergibt sich eine zweite Subpopulation bei niedrigen elektrischen Feldstärken. Dies deutet auf einen zweiten Versagensmechanismus bei niedrigen Feldern hin. Es ist möglich, dass aufgrund des hohen Füllgrades – ähnlich wie beim Überschreiten der Perkolationschwelle – durch das Überlappen der höher leitfähigen dritten Schicht von benachbarten Partikeln ausgedehnte Bereiche entstehen, in denen die Leitfähigkeit der PP-Matrix erhöht ist [78] und Ladungsträger so leichter beschleunigt werden können und zu Durchschlägen führen. Es ist also festzuhalten, dass für die vorliegenden Partikelsysteme ein Füllstoff-Massenanteil von über 5 % keine wesentliche Verbesserung der Durchschlagsfestigkeit mehr bewirkt und zur Verbesserung des Dielektrikums maximal ein Massenanteil von 5 % Füllstoff zugegeben werden sollte.

Die beiden Kompositssysteme unterscheiden sich hinsichtlich der mittleren Rauheit deutlich. Während sie für P1 bei allen Massenanteilen dem Wert der ungefüllten PP-Referenz sehr ähnlich bleibt, steigt sie für die P2-Komposite zuerst sprunghaft an, nimmt dann mit steigendem Nanopartikelanteil wieder ab und liegt für 4,9 % und 6,8 % auf dem Wert der PP-Referenz. Für 10,0 % P2-Massenanteil ergibt sich eine zweite Subpopulation in der Weibull-Verteilung bei niedrigen Feldstärken. Auch ist die Streuung der mittleren Rauheit für die erhöhten Rauheitswerte ebenso höher als für niedrigere Rauheitswerte. Die beiden Füllstoffe beeinflussen also die Oberfläche und demnach vermutlich die Morphologie des Komposits deutlich.

5.2.4 Einfluss der Verarbeitung

Da der Massenanteil des Füllstoffes auf unterhalb 5 % eingegrenzt wurde, sollten nun größere Mengen Komposit über ein Extrusionsverfahren hergestellt werden. Dazu wurden die Komposite nun nicht mehr mit einem Knetter hergestellt, sondern es sind die Compoundierungsbedingungen eines Einschneckenextruders variiert worden. Die Partikelsysteme P1 und P2 wurden jeweils mit einem Massenanteil von 2 % und 4 % mit zwei unterschiedlichen Extruderschnecken compoundiert. Bei der Schnecke 1 (S1) handelte es sich um eine Standard-Schnecke, bei der modifizierten Schnecke 2 (S2) wurde ein zusätzliches Scherelement eingebracht. So sollte die Scherbeanspruchung des Komposits während der Extrusion erhöht werden und damit auch die Dispersionsgüte der Partikel in der PP-Matrix verbessert werden. Als Referenz wurde mit beiden Schneckenkonfigurationen auch ungefülltes PP extrudiert. Die so hergestellten Castfilme wurden dann auf einem Laborreckrahmen diskontinuierlich zu Folien verstreckt (für die Herstellungsparameter siehe Anhang D,

Tabelle D4)⁴⁵. In Abbildung 37 sind die an diesen Folien bestimmten dielektrischen Verlustfaktoren über den Massenanteil des Füllstoffs dargestellt.

Zunächst fällt auf, dass die Verluste für die beiden ungefüllten PP-Referenzen schon deutlich niedriger liegen, als das im vorgehenden Unterkapitel, für die über den Kneiter hergestellte PP-Referenz der Fall ist. Im Gegensatz zu den Laborversuchen steigt dann der Verlustfaktor mit steigendem Massenanteil des P1, während er für das P2-System auf gleichem Niveau bleibt.

Auch unterscheiden sich die Verlustfaktoren für die ungefüllte Referenz kaum bei unterschiedlicher Schneckenengeometrie. Das bedeutet, dass die Scherbeanspruchung keinen signifikanten Einfluss auf die dielektrischen Verluste der PP-Folien hat.

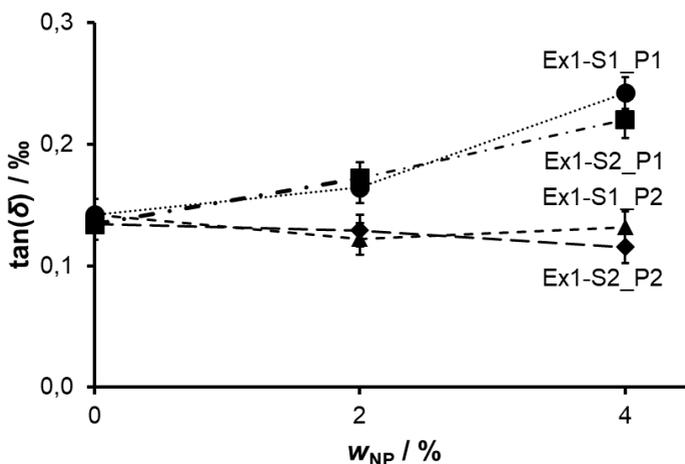


Abbildung 37: Dielektrischer Verlustfaktor für Nanokomposit-Folien mit P1 und P2 über den Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz mit gleichen Herstellungsparametern. Dargestellt sind jeweils die beiden unterschiedlichen Compoundierungsbedingungen S1 und S2. Sie unterscheiden sich in der Schneckenengeometrie des Einschneckenextruders. S1 ist die Referenzschnecke, S2 bezeichnet eine Schnecke mit zusätzlichem Scherelement. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

Für die jeweiligen Partikelsysteme unterscheiden sich die Verlustfaktoren bei 2 % Füllstoffmassenanteil zwischen den beiden Schneckenengeometrien nicht, lediglich bei 4 % Füllstoffmassenanteil ergeben sich kleine Unterschiede. Für beide

⁴⁵ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die Castfilmherstellung und an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für das Verstrecken von Folien.

Partikelsysteme gilt, dass tendenziell eine höhere Scherung zu leicht verringerten Verlusten führt. Begründet liegen kann dies in der besseren Dispergierung, die durch die höhere Scherbeanspruchung vorliegt. Hierzu sind in Abbildung 38 REM-Aufnahmen von plasmageätzten Querschnitten der Folien der beiden Schneckenkonfigurationen, die mit 4 % Massenanteil P1, bzw. P2 gefüllt sind, dargestellt⁴⁶.

Die hellen Bereiche in den Folien sind die Nanopartikel, bzw. deren Aggregate. Man erkennt, dass die beiden Folien, die eine Compoundierung mit der Schnecke 2 erfahren haben, feiner verteilte Partikel aufzeigen als die Varianten mit Schnecke 1. Die Dispergiertgüte nimmt also durch eine stärkere Scherbeanspruchung während des Compoundierungsschrittes zu. Dies ist auch aus der Literatur [149] bekannt.

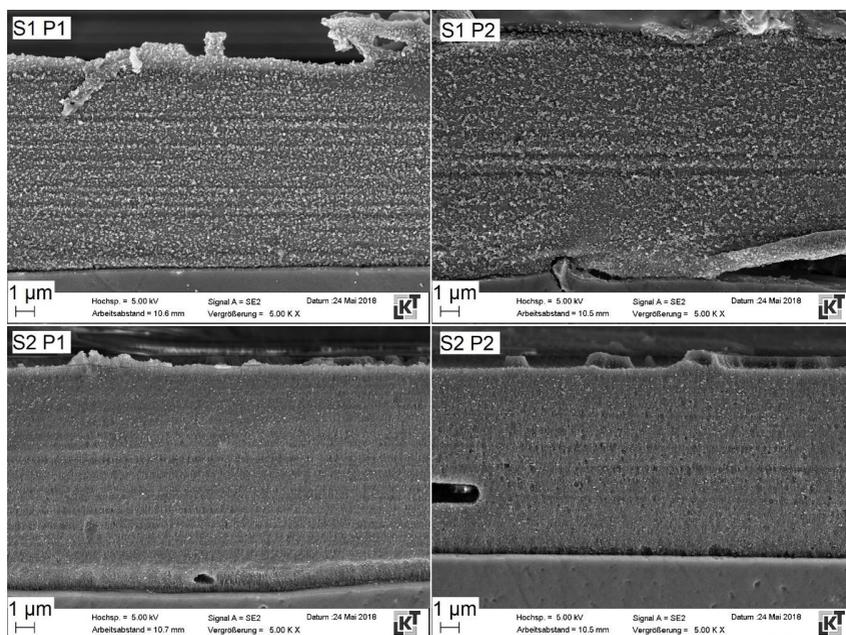


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Folien Ex1-S1_P1-4% („S1 P1“), Ex1-S1_P2-4% („S1 P2“), Ex1-S2_P1-4% („S2 P1“) und Ex1-S2_P2-4% („S2 P2“). Die Abbildungen zeigen einen Querschnitt der Folie quer zur Extrusionsrichtung nach 3 min Sauerstoffplasmaätzen.

⁴⁶ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die REM-Aufnahmen.

In Abbildung 39 sind die aus den Durchschlagsfestigkeitsmessungen ermittelten Skalen- und Formparameter in a) und die Ergebnisse aus den Rauheitsmessungen in b) für die eben diskutierten Folien dargestellt⁴⁷.

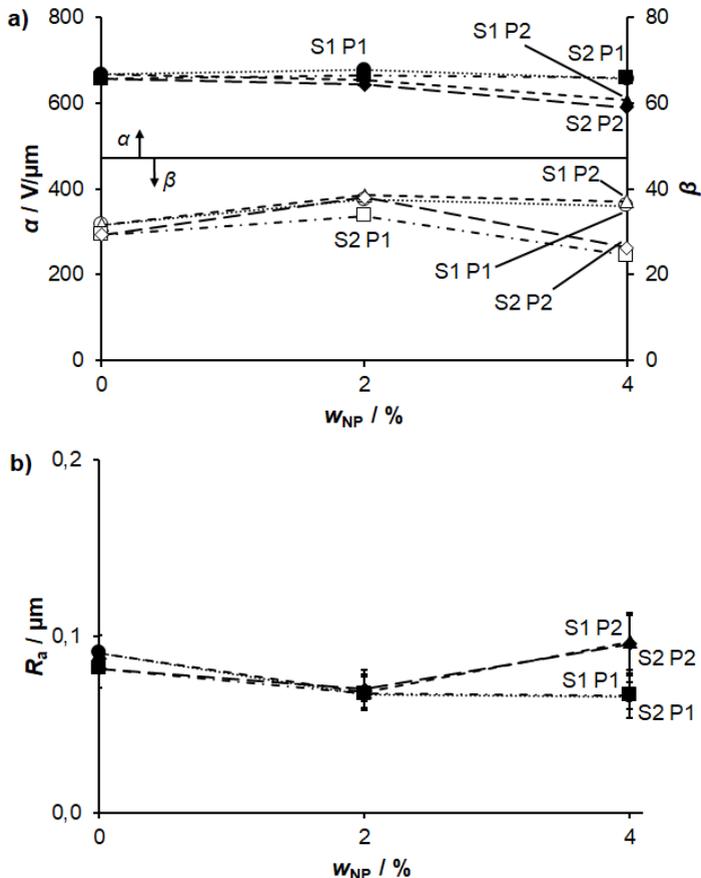


Abbildung 39: a) Skalenparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit R_a für Nanokomposit-Folien Ex1-S1_P1-*** („S1 P1“), Ex1-S1_P2-*** („S1 P2“), Ex1-S2_P1-*** („S2 P1“) und Ex1-S2_P2-*** („S2 P2“) über den Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz (Ex1-S1_PP-Ref und Ex1-S2_PP-Ref) mit gleichen Herstellungsparametern. Dargestellt sind jeweils die beiden unterschiedlichen Compoundierungsbedingungen S1 und S2. Sie unterscheiden sich in der Schneckengeometrie des Einschneckenextruders. S1 ist die Referenzschnecke, S2 bezeichnet eine Schnecke mit zusätzlichem Scherelement. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten

⁴⁷ Herzlichen Dank an an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeiten und Rauheitswerte.

Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen. Ausgefüllte Symbole stehen in a) für die α -Werte, offene Symbole gleicher Form stehen für die zugehörigen β -Werte.

Auch für die Durchschlagsfestigkeit und Rauheit zeigt sich, dass die Scherbeanspruchung während der Compoundierung einen geringeren Einfluss hat als das Partikelsystem. Die Skalenparameter bleiben für alle betrachteten Folien in einem ähnlichen Bereich, lediglich die Formparameter liegen für die beiden P2-Compoundierungen bei 4 % Massenanteil höher als die der P1-Varianten. Es fällt also auf, dass sich für die gefüllten Komposite keine deutliche Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit gegenüber der ungefüllten Referenz ergibt. Auch liegen der Skalen- und Formparameter des ungefüllten PP schon auf einem deutlich höheren Niveau als die über Knetzer und Spritzguss hergestellten Compounds in den vorhergehenden Unterkapiteln. Grundsätzlich liegen also die Werte der Durchschlagsfestigkeit für die Verarbeitung auf dem Einschneckenextruder auf einem höheren Niveau, die Zunahme der Durchschlagsfestigkeit durch die Nanopartikel besteht aber für diese Verarbeitungsart nicht. Es besteht also die Möglichkeit, dass die geänderte Verarbeitungsart ursächlich für die veränderte Durchschlagsfestigkeit ist.

In Abbildung 40 sind die Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeit über das mittels GPC bestimmte Molmassenmittel aufgetragen⁴⁸. Die Mittelwerte und Standardabweichung wurden anstelle der Weibull-Parameter gewählt, um eine Darstellung in einem Diagramm zu ermöglichen.

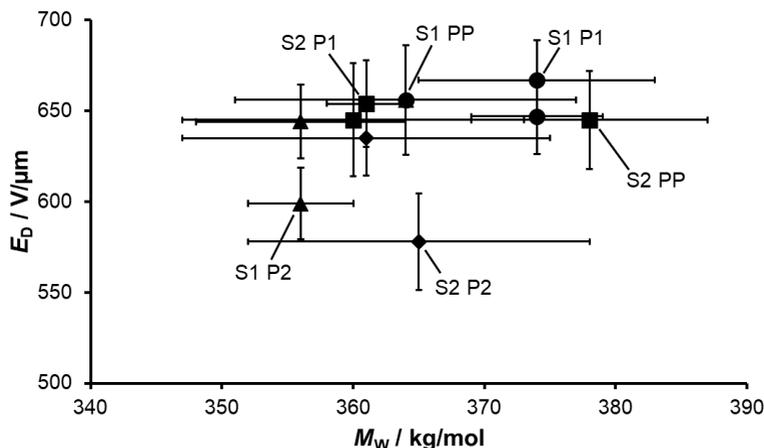


Abbildung 40: Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeit für Nanokomposit-Folien Ex1-S1_P1-***% („S1 P1“), Ex1-S1_P2-***% („S1 P2“), Ex1-S2_P1-***% („S2 P1“) und Ex1-S2_P2-***% („S2 P2“) über den Massenanteil des Füllstoffs im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Referenz

⁴⁸ Herzlichen Dank an S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Bestimmung der Molmassenmittel.

(Ex1-S1_PP-Ref („S1 PP“) und Ex1-S2_PP-Ref („S2 PP“)) mit gleichen Herstellungsparametern über das Molmassenmittel. Dargestellt sind jeweils die beiden unterschiedlichen Compoundierungsbedingungen S1 und S2. Sie unterscheiden sich in der Schneckenengeometrie des Einschneckenextruders. S1 ist die Referenzschnecke, S2 bezeichnet eine Schnecke mit zusätzlichem Scherelement. Der Wertebereich der x-Achse wurde klein gewählt, damit die einzelnen Messpunkte noch unterschieden werden können.

Es ist zu erkennen, dass sich die Molmassenmittel der verschiedenen Folien kaum voneinander unterscheiden. Es findet also bei dieser Verarbeitungsrouten keine signifikanter Molmassenabbau statt und somit auch keine dadurch bedingte Beeinflussung der Durchschlagsfestigkeiten. Es kann also geschlossen werden, dass mit den gewählten Parametern eine sehr schonende Einarbeitung der Nanopartikel in die PP-Matrix möglich ist, während dennoch eine gute Dispergierung der Nanopartikel besteht, wie schon Abbildung 38 gezeigt hat.

Es lässt sich also festhalten, dass die Scherbeanspruchung während der Compoundierung keinen wesentlichen Einfluss auf den dielektrischen Verlustfaktor oder die Durchschlagsfestigkeit hat, sofern die restlichen Herstellungsparameter, insbesondere die Reckparameter, gleich gehalten werden.

Für die nächste Versuchsreihe wurde die Compoundierung von 5 % Massenanteil P2 in PP bei der Firma Clariant durchgeführt (Ex2-****C_P2-5%**). Zusätzlich wurde eine ungefüllte PP-Variante mit gleichen Einstellungen wie der Nanokomposit durch den gleichen Extruder verarbeitet (Ex2-****C_PP-Comp**). Diese beiden Materialien wurden neben einer ungefüllten und thermomechanisch nicht beanspruchten PP-Referenz (Ex2-****C_PP-Ref**) auf einem Doppelschneckenextruder zu Castfilmen verarbeitet und anschließend auf einem Laborreckrahmen verstreckt⁴⁹. Die Castfilme wurden mit zwei verschiedenen Kühlwalzen-Temperaturen, 60 °C und 70 °C hergestellt. Zunächst sind in Tabelle 9 die mittels GPC bestimmten Molmassenmittel für alle drei Materialien sowohl für das Granulat als auch für die aus den Castfilmen mit 70 °C Kühlwalzentemperatur hergestellten Folien aufgetragen⁵⁰. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle D5 im Anhang D aufgelistet.

Tabelle 9: Molmassenmittel für die Granulate und Folien ($T_{CR} = 70 \text{ °C}$) aus den Versuchen mit unterschiedlichen Kühlwalzentemperaturen nach der Compoundierung durch die Firma Clariant.

Probenbezeichnung	Ex2-70C_PP-Ref	Ex2-70C_PP-Comp	Ex2-70C_P2-5%
$M_w(\text{Granulat}) / (\text{kg/mol})$	382 ± 7	319 ± 5	265 ± 2
$M_w(\text{Folie}) / (\text{kg/mol})$	336 ± 5	279 ± 4	244 ± 3

⁴⁹ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Castfilmextrusion und Folienherstellung.

⁵⁰ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Bestimmung der Molmassenmittel

Es ist deutlich zu sehen, dass das Granulat nach dem Compoundierungsschritt durch die thermomechanische Belastung bereits deutlich degradiert ist, also die Molmasse abnimmt. Durch den Füllstoff P2 findet eine noch stärkere Degradation während des Compoundierungsschrittes statt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Nanopartikel während der Extrusion abrasiv wirken und eine zusätzliche mechanische Degradation des Polymers bewirken. Durch die anschließende Extrusion des Granulats zum Castfilm kommt es zu einer weiteren thermomechanischen Degradation der PP-Molekülketten, die aber weniger stark ausgeprägt ist als die Degradation während des Compoundierungsschrittes.

In Abbildung 41 sind in a) die Permittivität und in b) der Verlustfaktor der eben genannten Folien über das Molmassenmittel der zugehörigen Ausgangsgranulate dargestellt.

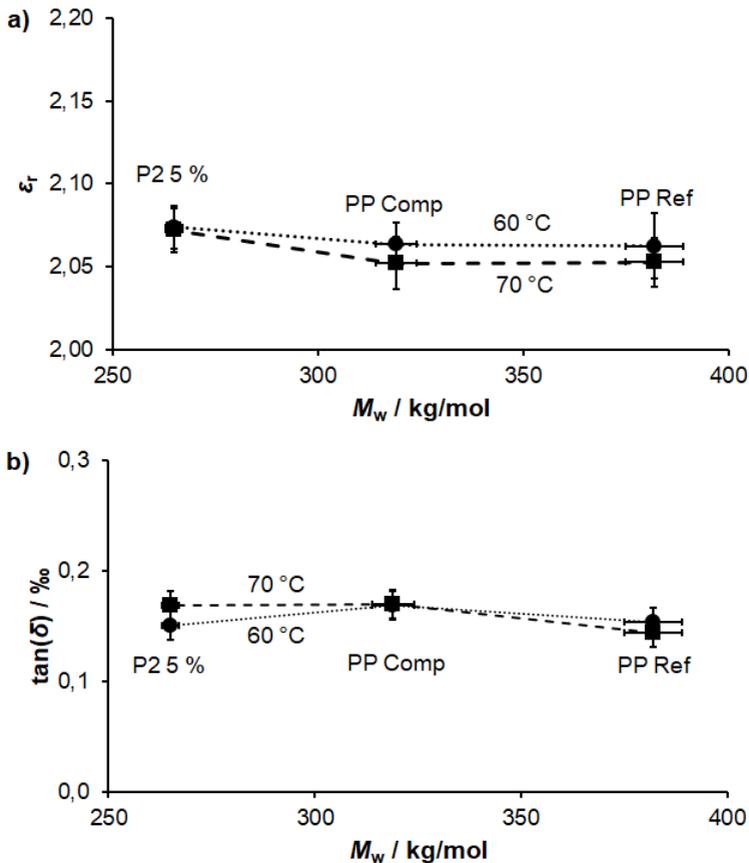


Abbildung 41: a) Permittivität und b) dielektrischer Verlustfaktor für Folien aus Castfilmen mit zwei Kühlwalzen-Temperaturen über das Molmassenmittel der jeweiligen Granulate. „PP Ref“ bezeichnet Ex2-^{**}C_PP-Ref, „PP Comp“ bezeichnet Ex-^{**}C_PP-Comp und „P2 5%“ bezeichnet Ex2-^{**}C_P5-5%. Die Granulate für Ex2-^{**}C_PP-Comp und Ex2-^{**}C_P2-5 % wurden von der Firma Clariant hergestellt. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

Die Permittivitäten unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander, da sich die Fehlerbalken für alle Permittivitätswerte überlappen. Es ist weder ein Einfluss der Molmasse zu beobachten noch eine deutliche Veränderung der Permittivität durch den Füllstoff P2. Auch die Variation der Kühlwalzen-Temperatur verändert die Permittivität nicht signifikant. Auch der dielektrische Verlustfaktor zeigt keine Abhängigkeit von der Kühlwalzen-Temperatur. Durch die thermomechanische Degradation ändern sich die dielektrischen Verluste nur unwesentlich mit einer Tendenz zu höherem Verlustfaktor bei zunehmender Degradation – also niedrigerer Molmasse. Durch die Degradation der Polymerketten liegen kurze PP-Kettenstücke im Polymer vor, die eine höhere

Beweglichkeit haben als die langen PP-Ketten. Diese kurzen Moleküle können sich vermutlich im Wechselfeld schneller ausrichten und lassen dadurch die dielektrischen Verluste steigen [150].

In Abbildung 42 sind die Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeiten und die mittleren Rauheiten der aus den Castfilmen mit 70 °C Kühlwalzen-Temperatur hergestellten Folien über das Molmassenmittel der Folien dargestellt⁵¹. Auch hier wurden die Mittelwerte und Standardabweichung wegen einer übersichtlicheren Darstellung den Skalen- und Formparametern aus der Weibull-Verteilung vorgezogen.

Aus Abbildung 42 lässt sich deutlich ableiten, dass eine Abnahme des Molmassenmittels eine deutliche Reduktion der Durchschlagsfestigkeit mit sich bringt. Durch die Degradation des Polymers wird die Polymermatrix hinsichtlich der Durchschläge geschwächt und kurzkettinge Reste tragen anscheinend kaum zur Durchschlagsfestigkeit bei. Ein Effekt durch die Rauheit ist auszuschließen, da die Werte untereinander nahezu gleich sind. Die in den Laborversuchen von Abbildung 32 beobachtete Zunahme der Durchschlagsfestigkeit durch das Partikelsystem P2 wird durch die Abnahme durch die Degradation deutlich überlagert. Aus den untersuchten Folien stellt sich eine Abnahme der Durchschlagsfestigkeit von etwa 86 V/μm pro 50 kg/mol ein. Die von der Firma Clariant gewählten Compoundierungsbedingungen sind also wesentlich weniger schonend als die für die Compoundierungsversuche mit den unterschiedlichen Schneckengeometrien S1 und S2 gewählten Parameter.

Zur besseren Charakterisierung des Einflusses der Degradation wurde eine Reihe von Granulaten mit zunehmender Degradation durch mehrfache Extrusion hergestellt, welche dann zu Castfilmen extrudiert und anschließend verstreckt wurden. Die Granulate wurden bis zu sechsmal rezykliert, es wurden also insgesamt sieben Granulate mit zunehmender Degradation zu Folien verarbeitet (siehe Anhang D, Tabelle D7, PP-Deg-0 bis PP-Deg-6). Die Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeit und die mittleren Rauheiten zu diesen Folien sind über das Molmassenmittel der zugehörigen Granulate in Abbildung 43 dargestellt⁵².

⁵¹ Herzlichen Dank an an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeiten und Rauheitswerte.

⁵² Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe, sowie an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Probenpräparation und das Messen.

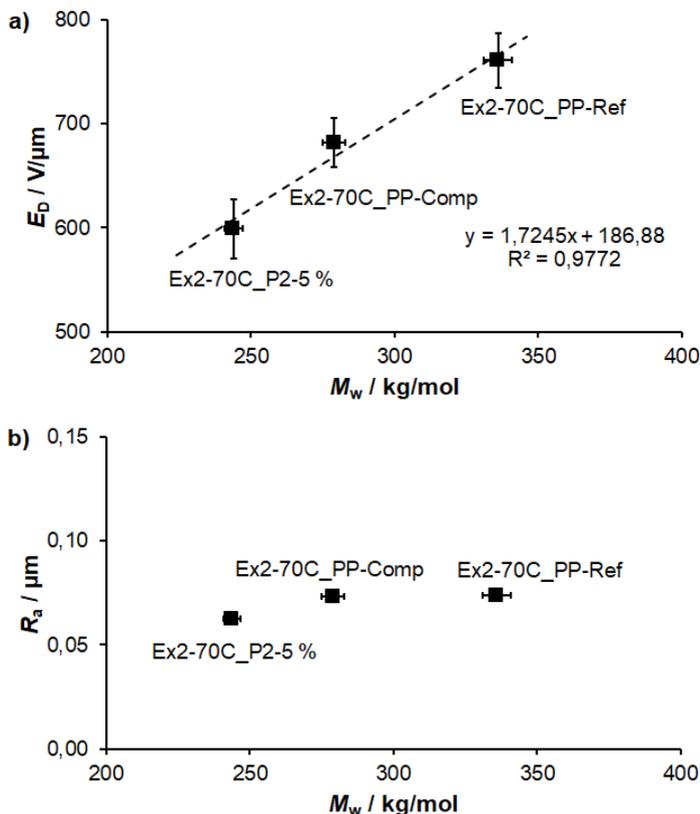


Abbildung 42: a) Mittelwert der Durchschlagsfestigkeit und b) mittlere Rauheit für Folien aus Castfilmen mit $T_{CR} = 70$ °C über Molmassenmittel der Folien. Die Granulate für Ex2-**C_PP-Comp und Ex2-**C_P2-5 % wurden von der Firma Clariant hergestellt. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelte Linie ist eine Ausgleichsgerade deren Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß im Diagramm angegeben sind.

Auch hier lässt sich deutlich erkennen, dass die Durchschlagsfestigkeit mit abnehmendem Molmassenmittel abnimmt. Die Abnahme ist mit etwa 29 $V/\mu m$ pro 50 kg/mol deutlich schwächer als die zuvor beobachtete Abnahme von 86 $V/\mu m$ pro 50 kg/mol in Abbildung 42. Die Rauheit nimmt mit abnehmendem Molmassenmittel etwas ab, was die Abnahme der Durchschlagsfestigkeit etwas aufheben mag. Es ist möglich, dass bei stark verringertem Molmassenmittel sich die im Multi-Core-Modell beschriebene Schichtstruktur um die Nanopartikel deutlich anders ausbildet und dabei eventuell deutlich weniger Ladungsträgerfallen entstehen können. Dies würde einen stärkeren Abfall der Durchschlagsfestigkeit erklären.

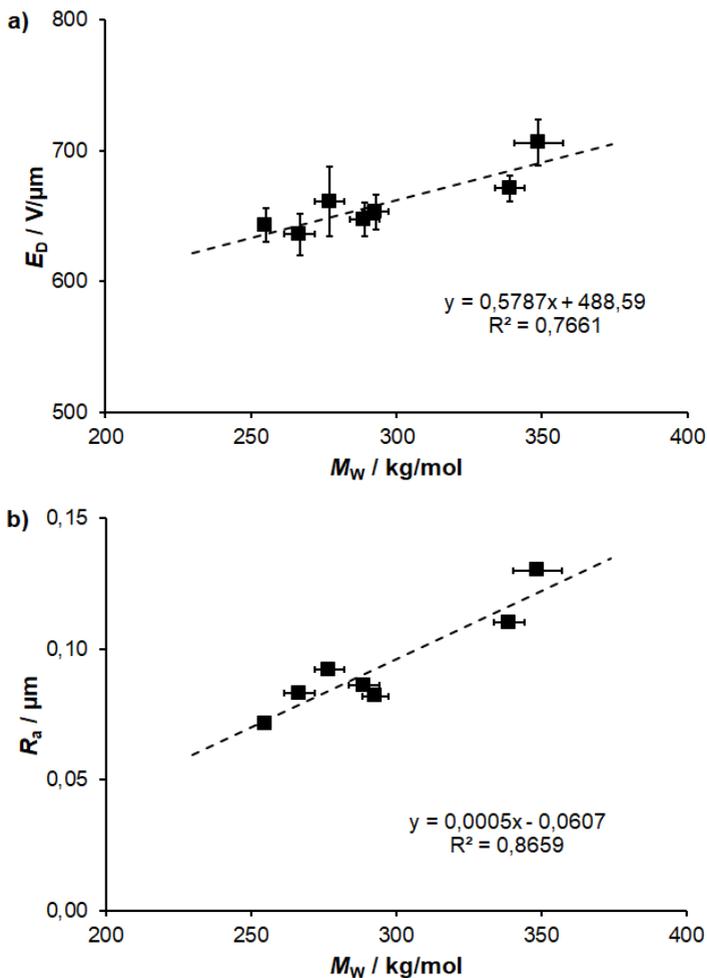


Abbildung 43: a) Mittelwert der Durchschlagsfestigkeit und b) mittlere Rauheit der Folien über das Molmassenmittel der zugehörigen Granulate aus den mehrfach extrudierten PP-Granulaten. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelten Linien sind Ausgleichsgeraden deren Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß im Diagramm angegeben sind.

5.2.5 Hochskalierung

Die zur weiteren Charakterisierung ausgewählten Partikelsysteme P1 und P2 wurden neben den oben Beschriebenen PP-COC-Blends ebenfalls auf der Pilotanlage verarbeitet. Die Compoundierung übernahm wieder die Firma Clariant, wobei aufgrund der höheren benötigten Materialmenge ein anderer Extruder verwendet wurde, dessen Spezifikationen nicht bekannt waren. Im ersten Pilotanlagenlauf wurde nur das System P2 verarbeitet, im zweiten Lauf dann ebenfalls P1, da das aus einer Vorserienproduktion stammende P1 erst zum Zeitpunkt des zweiten Pilotanlagenlaufes in der ausreichenden Menge produzierbar war. In beiden Läufen wurde zusätzlich zu den Nanokompositen eine ungefüllte PP-Variante mit gleichen Einstellungen wie der Nanokomposit durch den gleichen Extruder der Firma Clariant verarbeitet (Bezeichnung „PP Comp“). Diese Materialien wurden neben einer ungefüllten und thermomechanisch nicht beanspruchten PP-Referenz auf der Pilotanlage in einem kontinuierlichen Prozess zu Castfilmen und Folien verarbeitet. Die Castfilme wurden mit einem Reckverhältnis von $6,0 \times 8,0$ zu Folien verstreckt und haben 10 % Relaxation erfahren, lediglich die Variante mit 4 % Massenanteil P1 wurde mit $6,5 \times 8,0$ verstreckt (siehe Anhang D, Tabelle D6)⁵³. In Abbildung 44 sind die dielektrischen Verlustfaktoren der PP-Varianten sowie der Nanocompounds aus dem zweiten Pilotanlagenlauf dargestellt. Die hier vorgestellten Mittelwerte sind über die gesamte TD-Richtung ermittelt worden, um eventuelle Schwankungen über die Arbeitsbreite auszugleichen.

Zuerst sieht man eine leichte Zunahme des Verlustfaktors für Pi2_PP-Comp nach der thermomechanischen Beanspruchung durch die Compoundierung gegenüber der unbeanspruchten Referenz Pi2_PP-Ref. Dies wurde schon bei den vorgehenden Versuchen in Abbildung 41 beobachtet. Man erkennt, dass der Verlustfaktor für die P1-Komposite zunimmt, während der Verlustfaktor für die P2-Komposite mit zunehmendem Massenanteil eine Abnahme des Verlustfaktors gegenüber Pi2_PP-Comp zeigt, wie in Abbildung 37 schon beobachtet. Gegenüber Pi2_PP-Ref ergibt sich dann für die P1-Komposite eine Zunahme des Verlustfaktors um etwa 25 % und für die P2-Komposite eine Abnahme um 17 % für 4 %-Füllstoffmassenanteil. Für eine Anwendung in Kondensatoren wäre also das P2-System hinsichtlich des Verlustfaktors besser geeignet, da für 2 % Massenanteil des Füllstoffs keine Veränderung gegenüber der Referenz besteht und sich für 4 % Massenanteil eine Reduktion des Verlustfaktors einstellt, was für den Betrieb eines Kondensators vorteilhaft ist.

⁵³ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

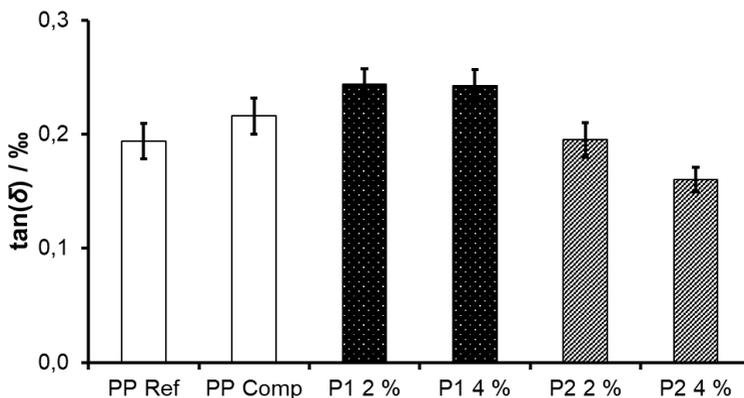


Abbildung 44: Dielektrischer Verlustfaktor für die Nanokomposit-Folien Pi2_P1-2% („P1 2 %“), Pi2_P1-4% („P1 4 %“), Pi2_P2-2% („P2 2 %“) und Pi2_P2-4% („P2 4 %“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Folie mit gleichen Herstellungsparametern Pi2_PP-Comp („PP Comp“) und einer thermomechanisch nicht beanspruchten, ungefüllten PP-Folie Pi2_PP-Ref („PP Ref“). Die Compounding für alle Granulate inklusive des unbehandelten Basisgranulats für Pi2_PP-Ref wurde von der Firma Clariant durchgeführt. Die gezeigten Werte sind Mittelwerte über die gesamte Folienbreite.

In Abbildung 45 sind die Verlustfaktoren für die Folien Pi1_P2-4% und Pi2_P2-4% aus dem ersten bzw. zweiten Pilotanlagenlauf im Vergleich über die Folienbreite aufgetrennt dargestellt (siehe Anhang D, Tabelle D6)⁵⁴. Es sind drei Folienbereiche dargestellt: Linker Folienrand, Folienmitte und rechter Folienrand. Die Verarbeitungsparameter sind gleich, lediglich die Reckverhältnisse der Folien unterscheiden sich leicht: Während das Reckverhältnis für die Folie aus dem ersten Lauf bei $6,5 \times 8,0$ liegt, ist das der Folie aus dem zweiten Lauf bei $6,0 \times 8,0$. Die Molmassenmittel der beiden Folientypen liegen bei $M_w = (282 \pm 6)$ kg/mol für die Folie aus dem ersten Lauf und bei $M_w = (256 \pm 17)$ kg/mol für die Folie aus dem ersten Lauf⁵⁵.

⁵⁴ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

⁵⁵ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe für die Molmassenbestimmung.

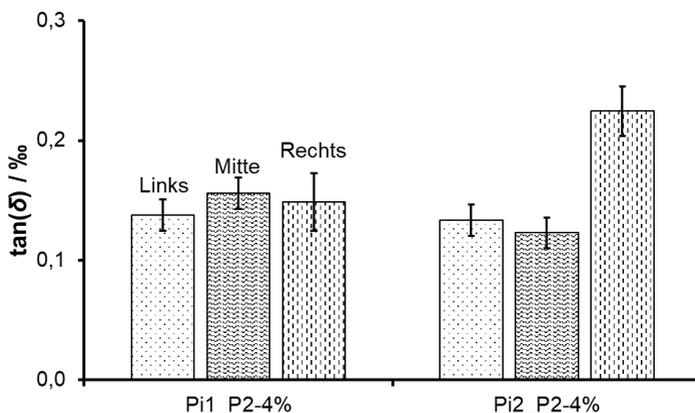


Abbildung 45: Dielektrischer Verlustfaktor der Folien Pi1_P2-4% (erster Pilotanlagenlauf) und Pi2_P2-4% (zweiter Pilotanlagenlauf) für drei Positionen über die Folienbreite („Links“, „Mitte“ und „Rechts“). Die Compoundierung wurde von der Firma Clariant durchgeführt. Die Granulate wurden auf der Pilotanlage bei Brückner Maschinenbau durch C. Wagner zu Folien verarbeitet.

Es wird deutlich, dass sich für die Folie aus dem zweiten Lauf große Unterschiede des Verlustfaktors über die Arbeitsbreite bei gleicher Anlage und gleichem Füllstoffgehalt ergeben. Aufgrund des Unterschiedes im Molmassenmittel liegt die Vermutung nahe, dass der Molmassenabbau die Homogenität des Verlustfaktors bei Nanokompositen negativ beeinflusst.

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse aus den Durchschlagsfestigkeitsmessungen in a) und aus den Rauheitsmessungen in b) für die Nanokomposit-Folien des zweiten Pilotanlagenlaufs dargestellt⁵⁶.

Man erkennt, dass die Skalen- und Formparameter aller Folien niedrigere Werte aufzeigen als die der PP-Referenz. Wie schon in Unterkapitel 5.2.4 beobachtet, ist die Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit durch die Nanopartikel aus den ersten Laborversuchen mit dem Knetter nicht übertragbar auf die Verarbeitung mit dem Extruder. Die Vermutung liegt nahe, dass auch hier das Polymer degradiert ist.

In Abbildung 47 sind deshalb die Mittelwerte der Durchschlagsfestigkeiten für alle Nanokomposite und ungefüllten PP-Folien aus den Pilotanlagenläufen 1 und 2 über das Molmassenmittel der jeweiligen Folien aufgetragen⁵⁷.

⁵⁶ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeiten und Rauheitswerte.

⁵⁷ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe für die Molmassenbestimmung.

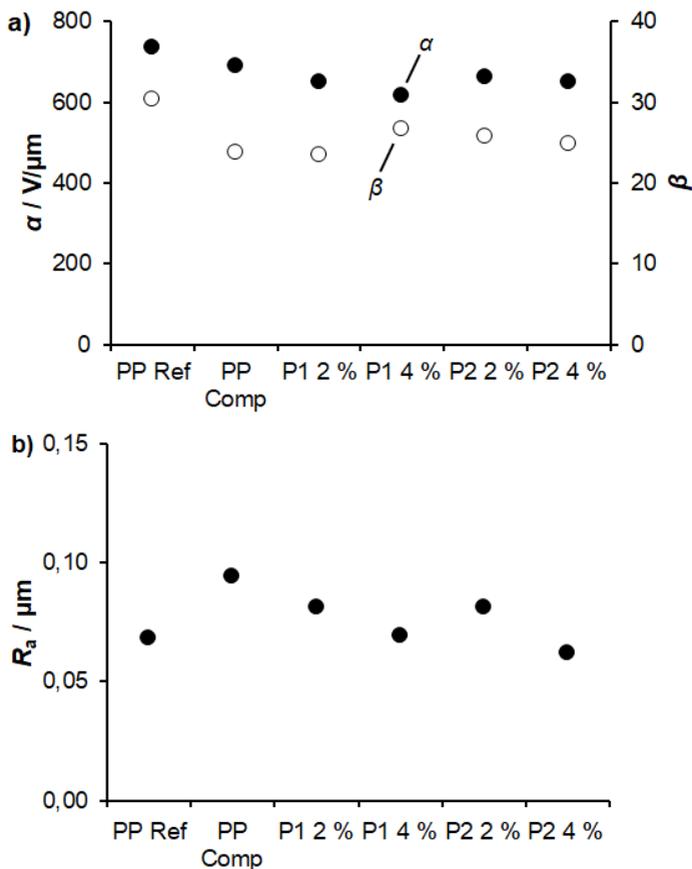


Abbildung 46: a) Skalensparameter α und Formparameter β nach Weibull-Auswertung für die Durchschlagsfestigkeit und in b) mittlere Rauheit R_a für die Nanokomposit-Folien Pi2_P1-2% („P1 2 %“), Pi2_P1-4% („P1 4 %“), Pi2_P2-2% („P2 2 %“) und Pi2_P2-4% („P2 4 %“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Folie mit gleichen Herstellungsparametern Pi2_PP-Comp („PP Comp“) und einer thermomechanisch nicht beanspruchten, ungefüllten PP-Folie Pi2_PP-Ref („PP Ref“). Die Compoundierung für alle Granulate exklusive des unbehandelten Basisgranulats für Pi2_PP-Ref wurde von der Firma Clariant durchgeführt. Ausgefüllte Symbole stehen in a) für die α -Werte, offene Symbole stehen für die zugehörigen β -Werte.

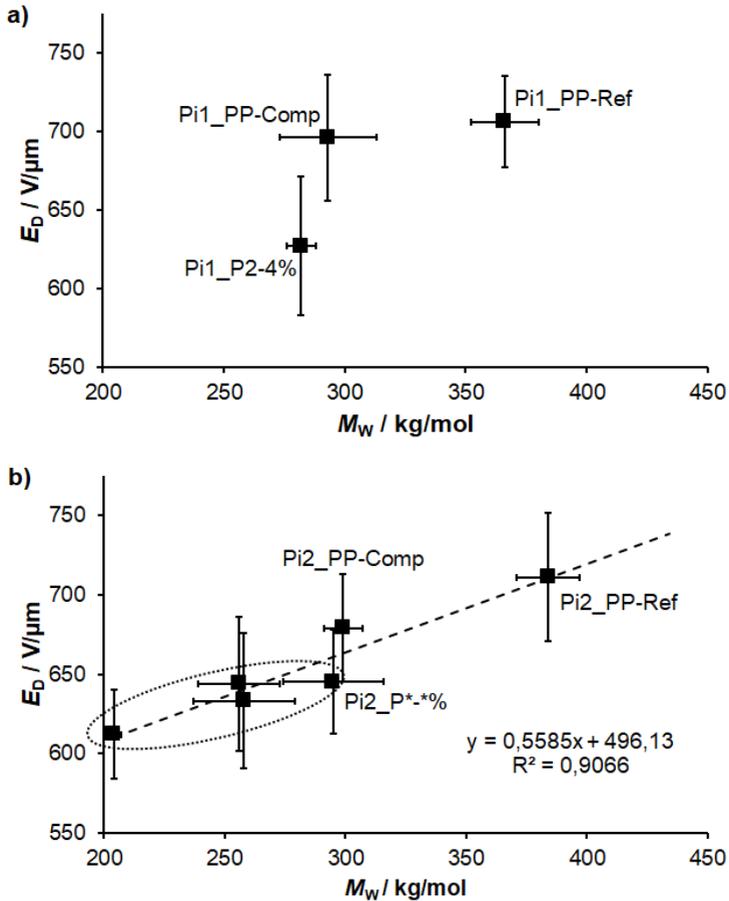


Abbildung 47: Mittelwert der Durchschlagsfestigkeit über das Molmassenmittel der Folien aus dem ersten Pilotanlagenlauf in a) und aus dem zweiten Pilotanlagenlauf in b). Die Compoundierung für alle Granulate exklusive der unbehandelten Basisgranulate für Pi1_PP-Ref und Pi2_PP-Ref wurde von der Firma Clariant durchgeführt. Die eingezeichneten Punkte sind die experimentell bestimmten Werte, die gestrichelte Linie ist eine Ausgleichsgerade deren Geradengleichung und Bestimmtheitsmaß im Diagramm angegeben sind.

Die Durchschlagsfestigkeiten der Folien aus dem ersten Pilotanlagenlauf in Abbildung 47 a) unterscheiden sich unter Beachtung der Streuung nicht signifikant, sodass keine sichere Aussage getroffen werden kann. Die in Abbildung 47 b) dargestellten Werte der Folien aus dem zweiten Pilotanlagenlauf spiegeln das im vorherigen Unterkapitel 5.2.4 beobachtete Verhalten wider: Die Durchschlagsfestigkeit nimmt mit

abnehmender Molmasse ab. Je stärker das Polymer degradiert ist, desto schlechter ist also die Durchschlagsfestigkeit. Die Änderung liegt mit etwa 28 V/ μm pro 50 kg/mol ähnlich hoch wie die Änderung, die bei den Degradationsversuchen in Abbildung 43 beobachtet wurde. Die thermomechanische Belastung während der Compoundierung und die daraus resultierende Degradation des Polypropylens ist hier deutlich zu hoch, als dass ein positiver Effekt der Nanopartikel auf die Durchschlagsfestigkeit zum Tragen kommen würde. Nanokomposit-Folien, die auf diese Weise hergestellt wurden, sind also für eine Anwendung als Dielektrikum in Folienkondensatoren schlechter geeignet als die PP-Referenzfolie.

Die Folien aus dem zweiten Pilotanlagenlauf wurden zusätzlich noch hinsichtlich der Durchschlagsfestigkeit bei erhöhten Temperaturen getestet. In Abbildung 48 a) und b) sind dazu die beiden Partikelsysteme für eine bessere Übersichtlichkeit separat, jeweils neben der thermomechanisch wie die Nanokomposite behandelten PP-Folie Pi2_PP-Comp sowie der thermomechanisch nicht weiter behandelten Referenzfolie Pi2_PP-Ref dargestellt⁵⁸.

Wie bereits oben diskutiert liegen die Durchschlagsfestigkeiten der Nanokompositfolien sowie der Folie Pi2_PP-Comp bei Raumtemperatur unterhalb der ungefüllten Referenzfolie Pi2_PP-Ref. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Durchschlagsfähigkeit der Referenz ab. Außerdem nähern sich die Durchschlagsfestigkeiten der Nanokomposite dem Wert der Referenz und unterscheiden sich ab dem Messpunkt bei 90 °C im Rahmen der Streuung nicht mehr voneinander. Da die Durchschlagsfestigkeiten bereits bei 60 °C schon sehr nahe beieinander liegen, ist davon auszugehen, dass die Durchschlagsfestigkeiten der untersuchten Folien im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 90 °C schon nicht mehr klar unterscheidbar sind. Das Molmassenmittel hat bei höheren Temperaturen also nur noch einen geringen Einfluss auf die Durchschlagsfestigkeit. Da die Nanokomposite wie oben beschrieben einen Grenzfall des Typs II darstellen, sind die Ladungsträgerfallen bei erhöhter Temperatur anscheinend zu flach, als dass die Ladungsträger kurzzeitig gestgehalten werden können [83]. Demnach wird der Versagensmechanismus sind dann anscheinend auch nicht mehr durch die Nanopartikel, bzw. die Matrix direkt um die Nanopartikel herum beeinflusst, sondern von der PP-Matrix bestimmt.

⁵⁸ Herzlichen Dank an Dr. T. Grieb und Dr. V. Geitner von Electronicon Kondensatoren GmbH für die Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit über die Temperatur.

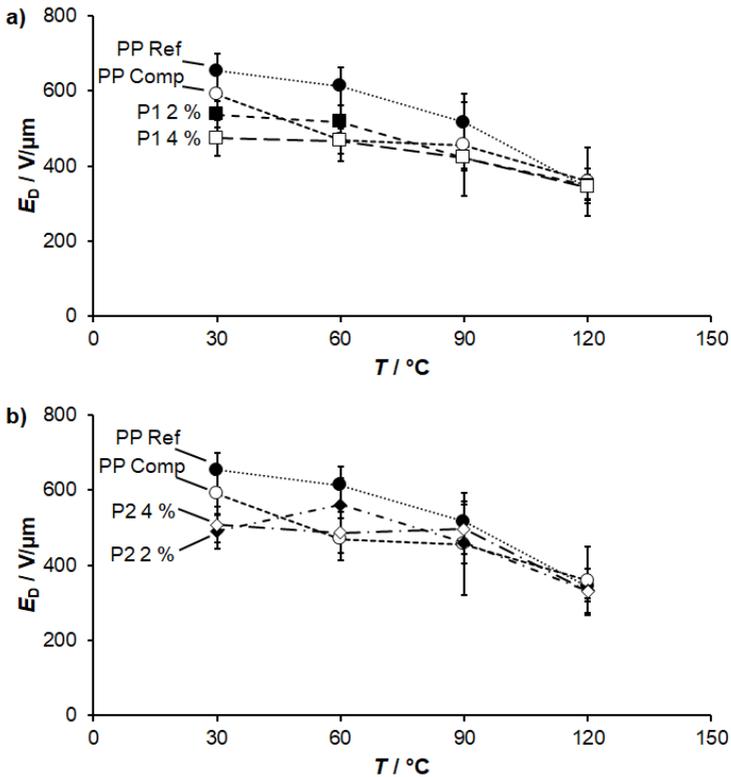


Abbildung 48: Durchschlagsfestigkeit über die Temperatur für die Nanokompositfolien Pi2_P1-2% („P1 2 %“), Pi2_P1-4% („P1 4 %“), Pi2_P2-2% („P2 2 %“) und Pi2_P2-4% („P2 4 %“) im Vergleich zu einer ungefüllten PP-Folie mit gleichen Herstellungsparametern Pi2_PP-Comp („PP Comp“) und einer thermomechanisch nicht beanspruchten, ungefüllten PP-Folie Pi2_PP-Ref („PP Ref“). Die Compoundierung für alle Granulate exklusive des unbehandelten Basisgranulats für Pi2_PP-Ref wurde von der Firma Clariant durchgeführt. In a) sind die Nanokomposite mit dem Partikelsystem P1 und in b) diejenigen mit P2 dargestellt. Die Compoundierung wurde von der Firma Clariant durchgeführt. Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

5.2.6 Zusammenfassung

Elf Nanofüllstoffe wurden ausgewählt, wovon einer in flüssiger Form vorlag. Die pulverförmigen Nanopartikelsysteme wurden hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche charakterisiert, welche mit den Herstellerangaben übereinstimmten. Durch die Bestimmung des Zetapotentials konnte eine Abschätzung getroffen werden, wie gut sich die Partikel in das Polypropylen einarbeiten lassen. Je stärker negativ das Zetapotential, desto weniger neigten die Partikelsysteme zur Agglomeration.

Es wurden alle elf verschiedenen Nanopartikelsysteme im Labormaßstab mit 5 % Massenanteil und acht davon mit 0,25 % in Polypropylen eingebracht. Diese Nanokomposite wurden dann hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften charakterisiert, um eine Auswahl von zwei Systemen zu treffen, mit denen dann weitere Versuche durchgeführt wurden. Bei diesen Laborversuchen wurde gefunden, dass sich für 0,25 % Massenanteil der Füllstoffe keine signifikanten Änderungen der betrachteten Eigenschaften ergeben, außer, dass die Rauheit bei gleichen Verarbeitungsbedingungen teils stark ansteigt. Für 5 % Massenanteil des Füllstoffs wurde gefunden, dass die Beschaffenheit der Basispartikel bei gleicher Oberflächenfunktionalisierung einen Einfluss auf den Verlustfaktor hat. Zugaben von SiO_2 führen zu niedrigeren Verlusten, als Zugaben von Al_2O_3 oder TiO_2 . Die Oberflächenfunktionalisierung hat Einfluss auf die Dispergierung der Nanopartikel in der PP-Matrix und beeinflusst dann auch den Verlustfaktor sowie die Durchschlagsfestigkeit. Ungeeignete oder fehlende Funktionalisierungen führen zu Agglomeratbildung und dann zu erhöhten Verlusten, niedrigerer Durchschlagsfestigkeit oder im Fall des unfunktionalisierten P3 zur Verschlechterung der Verstreckbarkeit. Auch wurde gefunden, dass die Nanopartikel eine Nukleierungswirkung auf das PP während der Kristallisation aus der Schmelze haben.

Zunächst wurde im Labormaßstab die Füllstoffkonzentration für P1 und P2 variiert und herausgefunden, dass der Massenanteil der Füllstoffe unter 5 % liegen sollte, da bei höheren Konzentrationen keine signifikante Steigerung der dielektrischen Eigenschaften gefunden wurde. Für beide oberflächenfunktionalisierten Nanopartikelsysteme P1 und P2 wurde eine deutliche Erhöhung des Skalen- und Formparameters der Durchschlagsfestigkeit gegenüber ungefülltem PP gefunden. Auch unterscheiden sich die beiden Komposite hinsichtlich der Rauheit bei gleichen Verarbeitungsparametern. Während die Rauheit für die P1-Komposite vom Füllgrad unabhängig bleibt, steigt sie für die P2-Komposite erst und fällt dann wieder auf das Niveau der PP-Referenz. Dies lässt schließen, dass die Oberflächeneigenschaften der Folie durch die Nanopartikel beeinflusst werden können und damit vermutlich auch die Morphologie des Polypropylens.

Danach wurde auf einem Doppelschneckenextruder im Labormaßstab die Extruderschneckenengeometrie variiert, um den Einfluss der Compoundierungsbedingungen zu untersuchen. Hier ergab sich, dass der Einfluss der Füllstoffe auf die dielektrischen Eigenschaften der Folie größer ist als der der Scherbeanspruchung während der Extrusion.

Als deutlicher Einflussfaktor auf die Durchschlagsfestigkeit wurde die thermomechanische Degradation während der Compoundierung festgestellt. Wenn die thermomechanische Belastung hoch ist, nimmt das Molmassenmittel teils stark ab,

wodurch die Durchschlagsfestigkeit deutlich abnimmt. Dieser Effekt übertrifft den im Labormaßstab beobachteten Effekt der Nanopartikel so deutlich, sodass es insgesamt zu einer Abnahme der Durchschlagsfestigkeit für Nanokomposite kommt. Auf der Pilotanlage konnte dieser Effekt auch nicht behoben werden, wenngleich die Abnahme der Durchschlagsfestigkeit mit sinkendem Molmassenmittel weniger stark ausfiel als bei der kleineren Kompositmenge. Die gewählten Compoundierungsbedingungen belasteten den Komposit also thermomechanisch zu stark, als dass die hergestellten Folien eine Verbesserung dielektrischen Eigenschaften gegenüber der PP-Referenzfolie zur Folge gehabt hätten.

5.3 Lebensdauertests

Wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben wurden aus den in den Pilotanlagenläufen hergestellten Folien (siehe Anhang D, Tabelle D6) Kondensatoreinzelwickel gefertigt, welche dann für Lebensdauertests verwendet wurden. Je Folientyp wurden fünf Wickel gleichzeitig einer Prüfung unterzogen und hinsichtlich Kapazitätsänderung, Änderung des Verlustfaktors und Ausfällen der Einzelwickel charakterisiert⁵⁹.

5.3.1 Erster Pilotanlagenlauf

Zunächst sollen die Folientypen aus dem ersten Pilotanlagenlauf betrachtet werden. In Abbildung 49 sind dazu die Kapazitätsänderung und der Verlustfaktor über die Prüfdauer für die Wickel aus der Folie Pi1_P2-4% sowie eine ungefüllte PP-Variante, die mit gleichen Einstellungen wie der Nanokomposit durch den gleichen Extruder der Firma Clariant verarbeitet wurde (Pi1_PP-Comp) und die nicht weiter behandelte Referenz aus dem ungefüllten PP-Granulat hergestellte Folie (Pi1_PP-Ref) dargestellt. Wie schon oben beschrieben, wurden die Prüfspannungen (Gleichspannungsprüfung) während des Lebensdauertests zwei Mal erhöht: einmal nach 1025 h Prüfdauer von $1,3 \times U_{\text{Nenn}}$ auf $1,37 \times U_{\text{Nenn}}$ und nach 1793 h von $1,37 \times U_{\text{Nenn}}$ auf $1,45 \times U_{\text{Nenn}}$. Alle Wickel wurden der Prüfspannung bei 80 °C ausgesetzt. Die Bestimmung der Kapazität und des Verlustfaktors erfolgte bei Raumtemperatur, da deren Messung im Prüfschrank nicht möglich war.

Es stellten sich über die Prüfdauer für die beiden ungefüllten PP-Varianten ein leichter Kapazitätsabfall und ein leichter Anstieg des Verlustfaktors ein, welche für Pi1_PP-Ref schwächer ausfielen als für Pi1_PP Comp, wenngleich beide Varianten die Prüfnorm mit einem Kapazitätsverlust von weniger als 3 % nach 1000 h erfüllt haben. Das Verhalten der Wickel aus Pi1_PP-Comp spiegelt das in Abbildung 43 schon beobachtete schlechtere Durchschlagsfestigkeitsverhalten der degradierten Folienproben wider. Ein niedrigeres Molmassenmittel wirkt sich also auch negativ auf die Lebensdauer aus.

Die niedrigere Durchschlagsfestigkeit des Nanokomposits schlägt sich allerdings noch wesentlich deutlicher in der Lebensdauer nieder: Die Kapazitätsänderung liegt mit einer Abnahme um 7 % nach 1000 h deutlich über 3 %, sodass dieser Materialtyp die Prüfnorm nicht erfüllt. Die in diesem Fall eingearbeiteten Nanopartikel verschlechtern also die Lebensdauer zusätzlich zu der Degradation des Polymers signifikant. Es ist möglich, dass die Nanopartikel bei dieser langen Belastung durch ein relativ hohes elektrisches Feld als Störstellen wirken, welche zu Durchschlägen mit Selbstheilung führen. Möglicherweise können die Ladungsträger in den im Multi-Core-Modell beschriebenen Schichten befindlichen Ladungsträgerfallen bei diesen erhöhten Temperaturen nicht mehr ausreichend gebunden werden. Die mittlere freie Weglänge wird dann nicht mehr effektiv begrenzt und es kommt zusätzlich durch die Degradation der Matrix früher zu Durchschlägen. Auch steigt die Streuung der Werte stark an, was auf bevorstehende Ausfälle der Einzelwickel hindeutet.

⁵⁹ Herzlichen Dank an Dr. T. Grieb und Dr. V. Geitner von Electronicon Kondensatoren GmbH für die Herstellung der Kondensatoreinzelwickel und die Durchführung der Lebensdauertests.

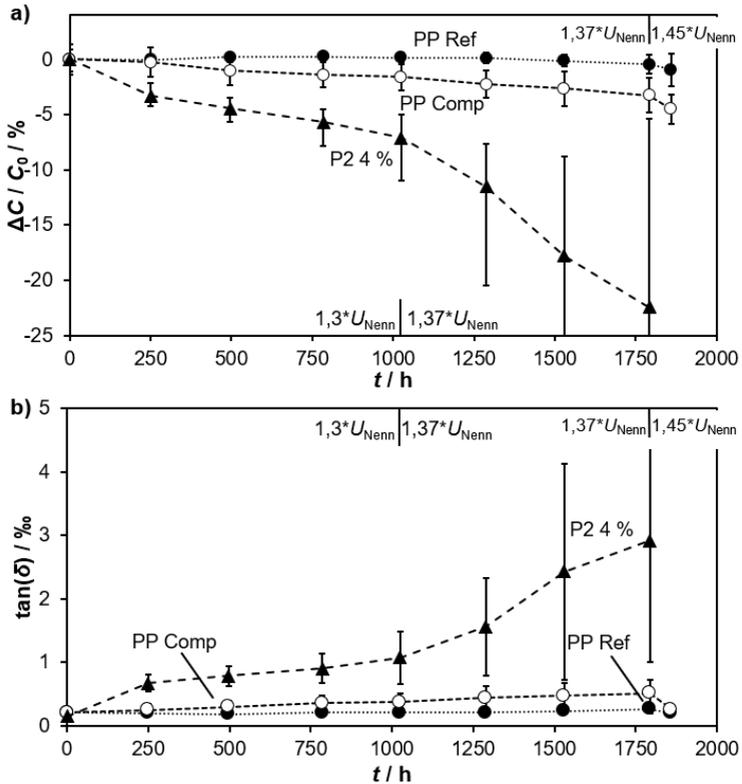


Abbildung 49: Mittelwerte von a) Kapazitätsänderung und b) Verlustfaktor über die Prüfzeit in DC-Lebensdauerests an den Nanokomposit-Kondensatorwickeln aus der Folie Pi1_P2-4% („P2 4 %“, $C_0 = 32,043 \mu\text{F}$) und den Wickeln aus den ungefüllten PP-Folien Pi1_PP-Comp („PP Comp“, $C_0 = 31,652 \mu\text{F}$) und Pi1_PP-Ref („PP Ref“, $C_0 = 31,180 \mu\text{F}$). Die Folien entstanden aus erstem Pilotanlagenlauf. Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

In Tabelle 10 sind die Ausfälle der Einzelwickel aus den Folien des ersten Pilotanlagenlaufes vor und nach der letzten Erhöhung der Prüfspannung dargestellt.

Tabelle 10: Ausfälle der Einzelwickel aus dem ersten Pilotanlangenlauf im DC-Lebensdauertest nach 1793 h und 1859 h. Prüfspannungen: 0 h – 1025 h: $1,3 \times U_{\text{Nenn}}$; 1025 h – 1793 h: $1,37 \times U_{\text{Nenn}}$; 1793 h – 1859 h: $1,45 \times U_{\text{Nenn}}$. Die Abkürzungen für die Varianten sind analog zu denen in Abbildung 49 und Abbildung 50.

Variante	PP Ref	PP Comp	P2 4 %	COC 10%	COC 20%
Ausfälle nach 1793 h	0/5	1/5	1/5	0/5	1/5
Ausfälle nach 1859 h	1/5	4/5	4/5	1/5	3/5

Hinsichtlich der Ausfälle verhalten sich Pi1_P2-4% und Pi1_PP-Comp nahezu gleich. Der erste Ausfall des Nanokomposits ereignet sich zwischen 785 h und 1025 h, während Pi1_PP-Comp zwischen 497 h und 785 h ausfällt. Die Änderung der Kapazität und der Verluste fällt also für den P2-Komposit zwar stärker aus, führt aber zur gleichen Anzahl an Ausfällen. Die beiden COC-Blends sollen weiter unten diskutiert werden.

In Abbildung 50 sind die Kapazitätsänderung und der Verlustfaktor über die Prüfdauer für die PP-COC-Blends Pi1_COC-10% und Pi1_COC-20% sowie die PP-Referenz Pi1_PP-Ref über die Prüfdauer dargestellt. Auch hier wurden die Prüfspannungen während des DC-Lebensdauertests zwei Mal erhöht.

Zunächst kann man feststellen, dass beide PP-COC-Blends die Prüfnorm mit einer Abnahme der Kapazität von weniger als 0,4 % ähnlich gut erfüllen wie die PP-Referenz. Die großen Fehlerbalken für die Kapazitätsänderung der Wickel aus Pi1_COC-20% schon zu Beginn des Lebensdauertests begründet sich durch eine relativ breite Kapazitätsverteilung der fünf Einzelwickel nach der Herstellung. Die Kapazitäten der Einzelwickel wichen nach der Herstellung mehr voneinander ab, als die der beiden anderen Wickel-Varianten.

Der Verlustfaktor der Kondensatorwickel unterscheidet sich zwischen den drei Varianten für alle Messpunkte nicht wesentlich. Die Metallisierung der Folien scheint also einen größeren Einfluss auf den Verlustfaktor zu haben als die COC-Phase. Dennoch kann man einen Trend erkennen, dass die Mittelwerte und Streuungen für die COC-Varianten nach der Erhöhung der Prüfspannung stärker ansteigen als das für die PP-Referenz der Fall ist. Hier kündigen sich Ausfälle an, welche für die Wickel mit 20 % COC mit 3 von 5 ausgefallenen Wickeln für den letzten Messpunkt am höchsten sind. Dass die Verlustfaktoren für den letzten Messpunkt bei 1859 h wieder sehr nahe beieinander liegen, ist in den Ausfällen begründet: Die noch verbleibenden intakten Wickel zeigen noch keine drastische Erhöhung des Verlustfaktors und lassen demnach auch noch keine weiteren Ausfälle erwarten.

In Abbildung 24 wurde gezeigt, dass der Formparameter β für Pi1_COC-20% niedriger liegt als für Pi1_PP-Ref und für Pi1_COC-10%. Dies schlägt sich in dem hier gezeigten Lebensdauertest nieder, sodass die Wickel mit 20 % COC-Massenanteil ein schlechteres Lebensdauerverhalten zeigen, als die Wickel der anderen beiden Materialien.

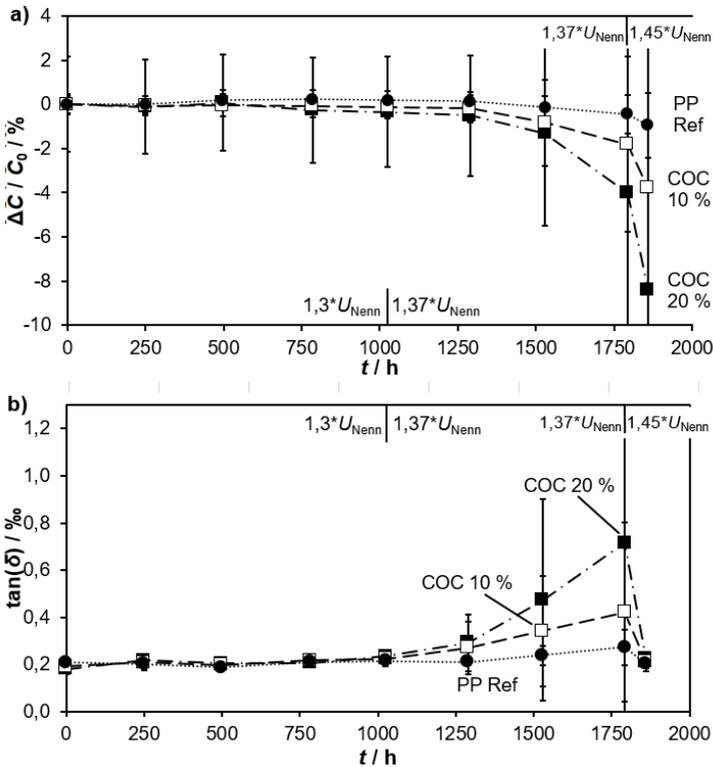


Abbildung 50: Mittelwerte von a) Kapazitätsänderung und b) Verlustfaktor über die Prüfzeit in DC-Lebensdauerests an den PP/COC-Blend-Kondensatorwickeln aus den Folien Pi1_COC-10% („COC 10 %“, $C_0 = 31,786 \mu\text{F}$) und Pi1_COC-20% („COC 20 %“, $C_0 = 31,386 \mu\text{F}$) und Pi1_PP-Ref („PP-Ref“, $C_0 = 31,180 \mu\text{F}$). Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

5.3.2 Zweiter Pilotanlagenlauf

Die aus den Folien des zweiten Pilotanlagenlaufs gefertigten Einzelwickel wurden ebenfalls einer Lebensdauerprüfung unterzogen. In diesem Fall wurde allerdings eine Wechselstromprüfung durchgeführt, welche das Dielektrikum und die Metallisierung in der Regel stärker belastet. Die PP-COC-Wickel wurden der Prüfspannung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, alle anderen Wickel bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden gewählt, um eine eventuelle höhere Temperaturstabilität der PP/COC-Blends, wie sie in Abbildung 25 vermutet wurde, zu überprüfen. Die Bestimmung der Kapazität und des Verlustfaktors erfolgte wieder bei Raumtemperatur, da eine Messung im Prüfschrank nicht möglich war.

In Tabelle 11 sind die Ausfälle der geprüften Einzelwickel zum Ende der Prüfdauer (nach 1997 h) dargestellt.

Tabelle 11: Ausfälle der Einzelwickel aus dem zweiten Pilotanlangenlauf im AC-Lebensdauertest nach 1997 h. Die Prüfspannung betrug $1,25 \times U_{\text{Nenn}}$, die Prüftemperatur für den PP-COC-Blends mit 20 % Massenanteil COC betrug 100 °C, für alle anderen Varianten betrug sie 80 °C. Die Abkürzungen für die Varianten sind folgenden in Klammern stehenden Probenbezeichnungen zuzuordnen: „PP Ref“ (Pi2_PP-Ref), „PP Comp“ (Pi2_PP-Comp), „P1 2 %“ (Pi2_P1-2%), „P1 4 %“ (Pi2-P1-4%), „P2 2 %“ (Pi2_P2-2%), „P2 4 %“ (Pi2_P2-4%), „COC 20 % m. Relax“ (Pi2_COC-20%) und „COC 20 % o. Relax“ (Pi2_COC-20%-oR).

Variante	PP Ref	PP Comp	P1 2 %	P1 4 %	P2 2 %	P2 4 %	COC 20 % m. Relax	COC 20 % o. Relax
Ausfälle	2/5	0/5	5/5	5/5	2/5	1/5	5/5	5/5

Zunächst fällt auf, dass die Nanokomposite mit dem P1-System alle ausfallen. Interessanterweise finden diese Ausfälle bis auf einen direkt im ersten Prüfzeitraum von 0 h bis 250 h statt. Lediglich ein Wickel des P1-Komposits mit 2 % Massenanteil des Füllstoffs fällt im letzten Prüfzeitraum aus. Die P1-Komposite fallen also fast alle direkt aus, während die P2-Komposite das genau andere Bild geben: nur ein Wickel des mit 4 % und zwei des mit 2 % Massenanteil P2 gefüllten Systems fallen aus und dies erst im letzten Prüfzeitraum zwischen 1783 h und 1997 h. Betrachtet man die zueinander sehr ähnlichen α - und β -Werte der Durchschlagsfestigkeiten in Abbildung 46, so ist festzuhalten, dass von der Durchschlagsfestigkeit nicht direkt auf die Lebensdauereigenschaften geschlossen werden darf.

In Abbildung 51 sind dazu die Kapazitätsänderung und der Verlustfaktor über die Prüfdauer für die Nanokomposit-Wickel sowie eine ungefüllte PP-Variante, die mit gleichen Einstellungen wie der Nanokomposit durch den gleichen Extruder der Firma Clariant verarbeitet wurde („PP Comp“) und die nicht weiter behandelte Referenz aus dem ungefüllten PP-Granulat hergestellte Folie („PP Ref“) dargestellt. Die Werte für den Nanokomposit mit 4 % Massenanteil P1 („P1 4 %“) sind nicht dargestellt, da sich alle Ausfälle im ersten Prüfzeitraum von 0 h bis 250 h ereigneten. Die Werte für den Nanokomposit mit 2 % Massenanteil P1 („P1 2 %“) sind auf einem Einzelwickel basierend und daher wenig repräsentativ.

Bis auf die P1- Komposite erfüllen die gezeigten Varianten die Prüfnorm IEC 61071. Im Gegensatz zu den Gleichspannungsprüfungen des ersten Pilotanlagenlaufs zeigen die P2-Komposite hier ein der PP-Referenz sehr ähnliches Verhalten der Kapazitätsänderung. Als problematisch für einen Betrieb im Kondensator muss allerdings die Erhöhung des Verlustfaktors angesehen werden, die bereits nach dem ersten Prüfzeitraum bis 250 h auftritt. Es scheinen für die Nanokomposite also Selbstheilungen stattzufinden (da die Kapazität abnimmt), welche den Verlustfaktor anschließend erhöhen. Die Nanopartikel dafür als Ursache zu vermuten liegt nahe, da für den Komposit mit 4 % P2-Massenanteil eine stärkere Kapazitätsabnahme und gleichzeitig eine höhere Zunahme des Verlustfaktors stattfindet. Das Ausfallereignis für die Wickel mit der Bezeichnung „P2 4 %“ findet im letzten Prüfzeitraum zwischen 1783 h und 1997 h statt, was den Anstieg des Verlustfaktors für die beiden vorgehenden Prüfungen zur Folge hat. Danach sinkt der Mittelwert des Verlustfaktors, da die verbleibenden vier Wickel niedrigere Verlustfaktoren aufzeigen.

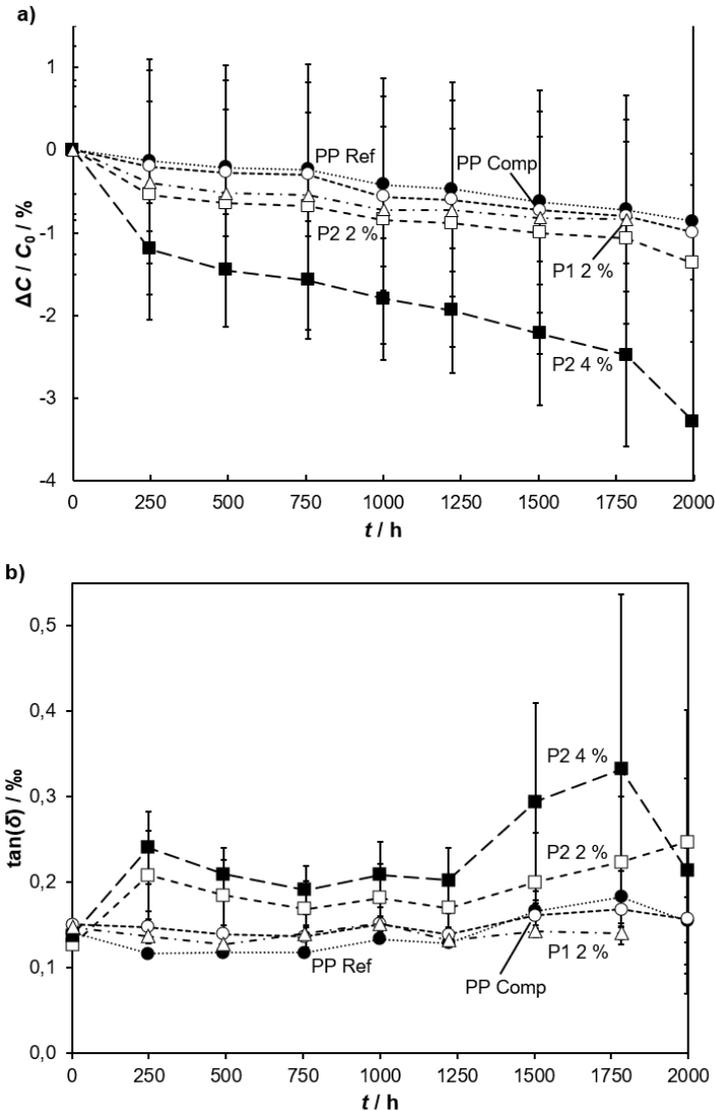


Abbildung 51: Mittelwerte von a) Kapazitätsänderung und b) Verlustfaktor über die Prüfzeit in Lebensdauerests an den Nanokomposit-Kondensatorwickeln und der ungefüllten PP-Referenz Pi2_PP-Ref (Prüftemperatur: 80 °C). Die Folien entstanden aus zweiten Pilotanlagenlauf. Die Abkürzungen sind analog zu denen in Tabelle 11. Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen. $C_0(\text{PP Ref}) = 19,916 \mu\text{F}$, $C_0(\text{PP Comp}) = 20,015 \mu\text{F}$, $C_0(\text{P1 2 \%}) = 20,510 \mu\text{F}$, $C_0(\text{P1 4 \%}) = 20,525 \mu\text{F}$, $C_0(\text{P2 2 \%}) = 20,402 \mu\text{F}$, $C_0(\text{P2 4 \%}) = 20,434 \mu\text{F}$.

In Abbildung 52 sind die Kapazitätsänderung und der Verlustfaktor über die Prüfdauer für die PP-COC-Blends mit 20 % COC-Massenanteil sowie die PP-Referenz über die Prüfdauer dargestellt. Die PP-COC-Blends wurden bei 100 °C unter Spannung geprüft, die PP Referenz bei 80 °C, um zu prüfen, ob die PP-COC-Blends bei erhöhter Temperatur ein ähnliches Lebensdauerverhalten wie die PP-Referenz bei Standardbedingungen zeigen.

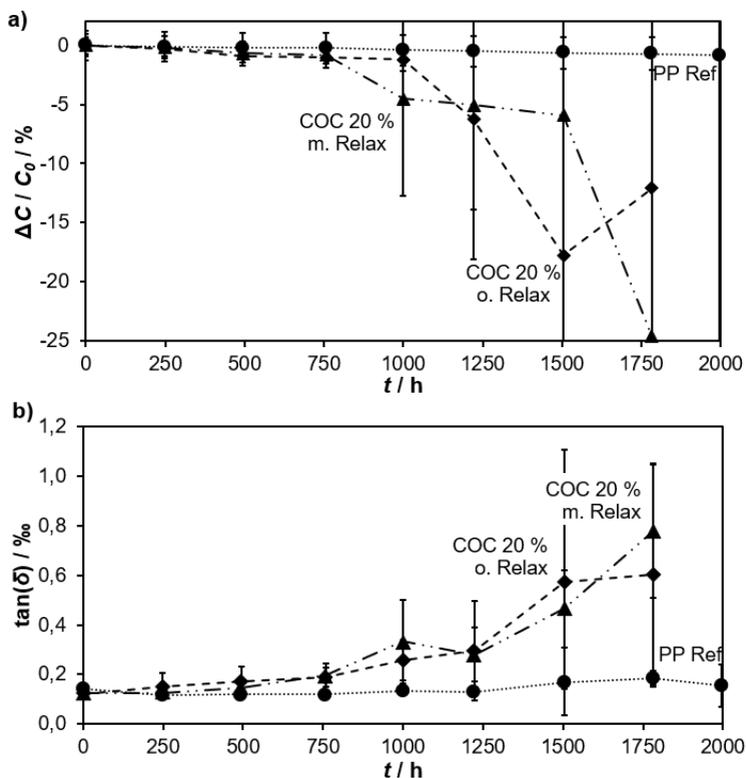


Abbildung 52: Mittelwerte von a) Kapazitätsänderung und b) Verlustfaktor über die Prüfdauer in AC-Lebensdauerests an den PP/COC-Blend-Kondensatorwickeln und der PP-Referenz. Prüftemperatur für den PP/COC-Blend: 100 °C; Prüftemperatur für die PP-Referenz: 80 °C. Die Folien entstanden aus zweiten Pilotanlagenlauf. Die Abkürzungen sind analog zu denen in Tabelle 11. Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte, die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen. $C_0(\text{COC } 20 \% \text{ m. Relax}) = 20,910 \mu\text{F}$, und $C_0(\text{COC } 20 \% \text{ o. Relax}) = 20,132 \mu\text{F}$.

Da bei 1997 h Prüfzeit alle PP/COC-Blend-Einzelwickel ausgefallen waren, muss geschlussfolgert werden, dass diese Temperatur zu hoch gewählt war. Allerdings ereigneten sich die Ausfälle für den Wickel mit der relaxierten Folie („BRU_COC-20%_16“ in Anhang D, Tabelle D6) in den Prüfzeiträumen nach den Messungen bei 1000 h, 1222 h, 1505 h und 1793 h (zwei Ausfälle). Für den Wickel aus der nicht relaxierten Folie („BRU_COC-20%_17“ in Anhang D, Tabelle D6) ereignen sich die Ausfälle in den Prüfzeiträumen nach den Messungen bei 1222 h, 1505 h (je ein Ausfall) und 1783 h (drei Ausfälle). Diese Wickel zeigen also bei erhöhter Temperatur eine wesentlich bessere Lebensdauer als die Nanokomposit-Wickel bei niedrigerer Prüftemperatur. Dass die PP-Referenz bei dieser Prüftemperatur auch viele Ausfälle hätte liegt nahe, wurde aber nicht geprüft. Stattdessen wurde der Lebensdauerersuch mit je zwei Einzelwickeln der PP-Referenz und der unrelaxierten PP/COC-Folie bei 80 °C und $1,25 \times U_{\text{Nenn}}$ Wechselfspannung wiederholt. Auf eine Wiederholung der Messung mit der relaxierten Folie musste verzichtet werden, da keine Einzelwickel mehr zur Verfügung standen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.

Die beiden Varianten erfüllen die Prüfnorm, allerdings zeigt sich für die PP Referenz ein Ausfall beider Wickel im Prüfzeitraum zwischen 1250 h und 1495 h, während keiner der COC-Wickel ausfällt. Den in diesem Pilotanlagenlauf hergestellten PP/COC-Blend-Wickeln kann also in gewissem Umfang eine erhöhte Temperaturstabilität zugeschrieben werden.

5.3.3 Zusammenfassung Lebensdauerersuche

In Gleichspannungs- und Wechselfspannungs-Lebensdauerersuchen zeigten die Nanokomposite im Vergleich zur PP-Referenz eine stärkere Kapazitätsabnahme und Verlustfaktorzunahme über die Zeit. Auch stellten sich mehr Ausfälle der Wickel ein als für die PP-Referenz und die compoundierte, ungefüllte PP-Referenz. Nanopartikel verschlechtern also das Lebensdauerverhalten von Kondensatorwickeln.

Die PP/COC-Blends bieten unter Umständen eine erhöhte Temperaturstabilität und damit ein verbessertes Lebensdauerverhalten. In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, dass bei ähnlicher Durchschlagsfestigkeit die dielektrischen Verluste gegenüber einer PP-Referenz verringert werden konnten. Es wird deshalb geschlossen, dass ein Blend mit 20 % COC-Massenanteil in PP als Dielektrikum für Leistungskondensatoren am besten geeignet ist. Da aber COC nach derzeitigem Stand in der Herstellung noch wesentlich teurer als PP ist, muss auch die betriebswirtschaftliche Seite berücksichtigt werden.

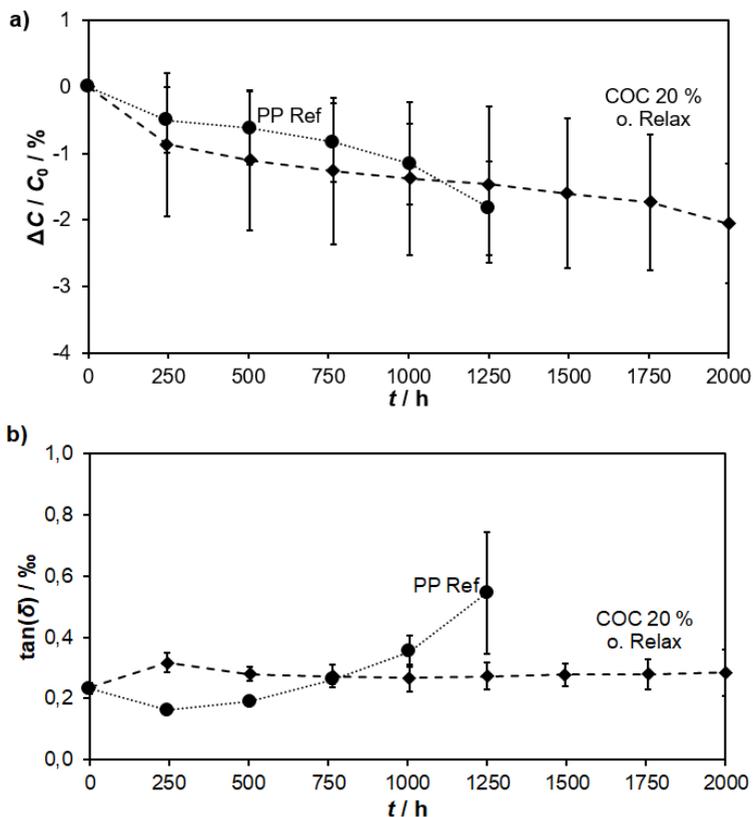


Abbildung 53: Mittelwerte von a) Kapazitätsänderung und b) Verlustfaktor über die Prüfzeit in AC-Lebensdauertests an zwei PP/COC-Blend-Kondensatorwickeln aus den Folien Pi2_COC-20%-oR („COC 20 % o. Relax“, $C_0 = 20,163 \mu\text{F}$) und Wickeln aus der Folie Pi2_PP-Ref („PP Ref“, $C_0 = 19,963 \mu\text{F}$). Die Prüftemperatur betrug 80°C . Die Folien entstanden aus zweiten Pilotanlagenlauf. Die eingezeichneten Punkte sind die ermittelten Werte die gestrichelten Verbindungen sollen dem Führen des Auges dienen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zuerst zehn pulverförmige Nanopartikelsysteme hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche, Morphologie und des Zetapotentials charakterisiert. Ein elfter Füllstoff lag in flüssiger Form vor und konnte entsprechend dieser Methoden nicht charakterisiert werden. Morphologisch unterscheiden sich die Partikel, die auf gleichen Basispartikeln aufbauen und sich nur in der Oberflächenfunktionalisierung unterscheiden (SiO_2), kaum. Sind die Basispartikel unterschiedlich und die Oberflächenfunktionalisierung bleibt gleich, so unterscheidet sich die Form der Partikel aufgrund des gleichen Herstellungsprozesses für Al_2O_3 und TiO_2 ebenso kaum von der SiO_2 -Variante. Über das Zetapotential kann eine schnelle Abschätzung getroffen werden, ob die Partikel tendenziell bei einer Einarbeitung in Polypropylen zur Agglomeratbildung neigen. Je negativer das Zetapotential, desto weniger neigen die Partikelsysteme zur Agglomeratbildung.

Im Labormaßstab wurden die elf Partikelsysteme mit einem Massenanteil von 5 % und acht davon mit 0,25 % in Polypropylen eingearbeitet und daraus Folien hergestellt. Das unfunktionalisierte System ließ sich dabei aufgrund von Agglomeratbildung kaum verstrecken, da die Agglomerate als Fehlstellen für Risse beim Reckprozess fungierten. Alle anderen Nanokomposite waren zu Folien verstretchbar und es wurde gefunden, dass die Permittivität unverändert bleibt, während sich Änderungen im Verlustfaktor und der Durchschlagsfestigkeit ergeben. Zum einen beeinflusst die Funktionalisierung den Verlustfaktor, wenn die Basispartikel gleichbleiben. Doppelbindungen und Estergruppen bewirken eine Erhöhung des Verlustfaktors, mutmaßlich durch eine schlechte Matrixanbindung aufgrund schwächerer van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den PP-Ketten. Vorteilhaft für eine starke Matrixanbindung und damit niedrigere Verluste sind kurze alkalische Reste wie Methylgruppen. Durch die gute Matrixanbindung wird die Kettenbeweglichkeit der PP-Moleküle herabgesetzt, wodurch weniger Polarisation im Wechselfeld möglich ist, was die dielektrischen Verluste verringert. Auch die Durchschlagsfestigkeit ist bei einer guten Matrixanbindung erhöht, da dann an den Grenzflächen der im Multi-Core-Modell beschriebenen Schichten um die Partikel Ladungsträgerfallen sitzen, die Ladungsträger kurzzeitig aufnehmen und wieder abgeben, was die mittlere freie Weglänge reduziert und damit ein Durchschlagsereignis zu höheren Feldstärken verschiebt. Auch die Basispartikel selbst nehmen Einfluss auf die Verluste und die Durchschlagsfestigkeit, wenn die gleiche Funktionalisierung auf der Oberfläche ist. Während man mit SiO_2 niedrige Verluste und hohe Durchschlagsfestigkeiten erreicht, findet man bei Al_2O_3 und TiO_2 höhere Verluste. Das TiO_2 -System zeigt dabei die höchsten Verluste. Es liegt also nahe, dass der Unterschied im Verlustfaktor an der Art der Basispartikel liegt. Die Durchschlagsfestigkeit ist für das TiO_2 -System ebenfalls die niedrigste der drei Systeme gleicher Funktionalisierung. Dies liegt auch im Basispartikel begründet, da sich hier vermutlich aufgrund der deutlich höheren Permittivität gegenüber der Matrix das angelegte elektrische Feld auf die Partikel konzentriert und hier die Ladungsträger stärker beschleunigt. Die Nanopartikel beeinflussen auch die Rauheit der hergestellten Folien bei gleichen Herstellungsparametern, sodass diese immer für eine Auswertung der Durchschlagsfestigkeit betrachtet werden muss. In der Literatur ist beschrieben, dass eine erhöhte Rauheit der verstretchten Folien zu verringerter Durchschlagsfestigkeit

führt, was auch in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. In den Laborversuchen wurden zwei SiO₂-Partikelsysteme für weitere Charakterisierungen ausgewählt. Die Unterschiede liegen in der Oberflächenfunktionalisierung und in der Morphologie der Partikel. Darüber hinaus haben die Nanopartikel eine Nukleierungswirkung für die Kristallisation des PP aus der Schmelze.

Bei der Variation des Massenanteils der Partikel wurde gefunden, dass sich ein Minimum des Verlustfaktors unterhalb 5 % Füllstoff-Massenanteil einstellt und dass oberhalb von 5 % keine Steigerung der Durchschlagsfestigkeiten erfolgt, da zwar der Skalenparameter α der Weibull-Auswertung noch leicht zunahm, der Formparameter β aber abnahm. Das Partikelsystem P1 (hydrophobisiertes, mittels Fällungsprozess hergestelltes SiO₂) führte zu keiner Veränderung der Rauheit bei allen Füllstoffgehalten, während das System P2 (mit Dimethyldichlorsilan hydrophobisiertes, mittels Flamm synthese hergestelltes SiO₂) zu einem Rauheitsmaximum bei einem Massenanteil von 1,1 % führte.

Bei der Skalierung der Kompositverarbeitung auf einen Laborextruder wurde gefunden, dass die Scherbeanspruchung durch die Schnecken geometrie während der Compoundierung im Vergleich zum Einfluss des Füllstoffs keinen signifikanten Einfluss auf Verluste oder Durchschlagsfestigkeiten hatte, solange keine Degradation des Polymers stattfand. Es wurde aber festgestellt, dass eine höhere Scherbeanspruchung zu einer besseren Dispersion der Nanopartikel im Polymer führte.

Es wurde weiter herausgefunden, dass die thermomechanische Degradation des Polymers bei zu starker Beanspruchung durch die Compoundierung eine deutliche Abnahme des Molmassenmittels zur Folge haben kann. Wenn eine solche Degradation stattfindet, dann nimmt die Durchschlagsfestigkeit der Polymermatrix deutlich ab. Dieser Effekt übertrifft dann in der Regel die Steigerung der Durchschlagsfestigkeit, die durch Nanopartikel im Labormaßstab erreicht wird, sodass die resultierende Durchschlagsfestigkeit der Nanokomposite unter der der ungefüllten PP-Referenz liegt.

Für die Hochskalierung der beiden Nanokomposite auf die Pilotanlage war die Degradation durch die Compoundierung bei einer externen Firma zu hoch, um eine Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit zu erreichen. Die Durchschlagsfestigkeiten aller auf der Pilotanlage hergestellten Nanokomposite lagen unter der der ungefüllten PP-Referenz. Es wurde an den auf der Pilotanlage hergestellten Folien gefunden, dass die Durchschlagsfestigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die bei Raumtemperatur gegenüber der PP-Referenz niedriger liegenden Werte der Nanokomposite näherten sich mit steigender Temperatur den Werten der PP-Referenz an, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ab spätestens 90 °C der Durchschlagsmechanismus von der Matrix dominiert wird und nicht von den Nanopartikeln.

Auch in den Lebensdauertests an Kondensatorwickeln zeigten die Nanokomposite schlechtere Eigenschaften als die PP-Referenz. So fielen die Wickel aus den Nanokompositen mit P1 mit Ausnahme eines Wickels alle aus. Die Komposite mit P2 bestanden zwar die Prüfnorm nach IEC 61071, zeigten aber mehr Ausfälle und höhere Verlustfaktoren als die PP-Referenz.

PP/COC-Blends wurden zuerst auf einem Laborextruder verarbeitet. Hier wurde gefunden, dass der Verlustfaktor zunächst rasch mit zunehmendem COC-Massenanteil abnimmt und zwischen 10 % und 30 % nur noch geringfügig abnimmt. Bei 35 % COC-Massenanteil nimmt der Verlustfaktor dann wieder sprunghaft zu, da hier die Verarbeitbarkeit des Blends schlechter wird und sich eine schlechtere Einbindung der COC-Phase in die PP-Matrix ergibt. Es wurde weiterhin gefunden, dass die amorphe COC-Phase die Kristallisation der PP-Matrix behindert und auch der Kristallisationsgrad des PP linear mit zunehmendem COC-Massenanteil abnimmt.

Bei der Verarbeitung auf der Pilotanlage wurde gefunden, dass die Verluste einem ähnlichen Trend folgten wie auf dem Laborextruder, die Absolutwerte allerdings höher lagen. Dies liegt vermutlich in der inhomogenen Kraffeinleitung der Pilotanlage im Vergleich zum Laborreckrahmen begründet, was Restspannungen in der Endfolie zur Folge hat, die die Verluste erhöhen können. Im ersten Pilotanlagenlauf zeigte sich bei einem ungleichen Reckverhältnis von $5,5 \times 8,0$, dass aufgrund der gewählten Verarbeitungsparameter bereits bei 20 % COC-Massenanteil Probleme bei der Verarbeitbarkeit und damit erhöhte Verlustfaktoren eintraten. Bei einem ausgeglichenen Reckverhältnis von $6,5 \times 6,7$ im zweiten Pilotanlagenlauf, bzw. durch Anpassung der Maschinenparameter im dritten Pilotanlagenlauf und einem Reckverhältnis von $5,5 \times 8,0$ konnte die Verarbeitbarkeit gewährleistet werden und damit auch der Verlustfaktor niedrig gehalten werden.

Die Durchschlagsfestigkeiten dieser Folien liegen auf einem ähnlichen Niveau wie die der PP-Referenz. Bei Erhöhung der Temperatur zeigt der PP/COC-Blend mit 20 % COC-Massenanteil ab etwa 90 °C eine geringere Abnahme der Durchschlagsfestigkeit als die PP-Referenz, woraus sich eventuell ein Vorteil im Kondensatorbetrieb hinsichtlich der Lebensdauer ergeben könnte.

In den Lebensdauerversuchen erfüllten alle PP/COC-Blends die Prüfnorm IEC 61071. Allerdings wurde festgestellt, dass nach der Wickelherstellung die Streuung des Verlustfaktors größer war als die Unterschiede zwischen den PP/COC-Blends und der PP-Referenz. Es wurde dann geschlussfolgert, dass der Metallisierungsprozess und das Wickeln des Kondensators einen größeren Einfluss auf die dielektrischen Verluste haben, als die Beeinflussung durch COC auf das Dielektrikumsmaterial.

Der Blend aus dem zweiten Pilotanlagenlauf mit 20 % COC-Massenanteil wurde mit 100 °C geprüft, was sich als eine zu hohe Temperatur für das Material erwies, da alle Wickel ausfielen. Die Wiederholung des Lebensdauertests bei 80 °C zeigte eine sehr gute Stabilität der PP/COC-Wickel. Der Verlustfaktor stieg zuerst gegenüber der PP-Referenz an, lag dann aber ab 1000 h Prüfdauer unter dem der PP-Referenz. Auch fielen dann PP-Referenz-Wickel aus, wogegen die PP/COC-Wickel nicht ausfielen. Dem PP/COC-Blend mit 20 % COC-Massenanteil wird demnach eine verbesserte Temperaturstabilität und verbesserte Lebensdauer zugeschrieben, weshalb dieses Material für den dritten Pilotanlagenlauf ausgewählt wurde, um die Verarbeitungsparameter zu optimieren.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen wird klar, dass der Blend-Ansatz eine Verbesserung des Dielektrikums erbringen kann. In künftigen Anstrengungen sollte versucht werden die Morphologie der COC-Phase im Polypropylen gezielt zu verändern und einzustellen. Durch verschiedene Morphologien der COC-Phase

könnte es gelingen, die Durchschlagsfestigkeit zu erhöhen, den Verlustfaktor weiter zu verringern oder die Temperaturstabilität und damit die Lebensdauer weiter zu steigern. Weiter interessant könnte die Beimengung einer dritten Polymerkomponente sein, welche die Permittivität erhöht. Beispielhaft zu nennen wäre hier PVDF. Der Nachteil, dass PVDF die dielektrischen Verluste erhöht, könnte durch die COC-Phase abgemildert werden, sodass anwendungsbezogen ein tatsächlich positiver Effekt durch Permittivitätserhöhung eintreten könnte.

Hinsichtlich des Nanopartikel-Ansatzes ist festzuhalten, dass der schwierige Schritt in der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf größere Anlagen besteht. Die Extrusionsbedingungen im Compoundierungsschritt sollten sorgfältiger untersucht werden können, um die thermomechanische Degradation des Polymers zu kontrollieren.

Um ein möglichst hohes Molmassenmittel zu erreichen, wäre ein Masterbatch-Ansatz vermutlich zielführend. Hier sollte versucht werden den Massenanteil der Nanopartikel in einem PP-Nanokomposit so hoch wie möglich zu wählen. Dieser Masterbatch könnte dann bei der Folienextrusion mit thermomechanisch nicht beanspruchtem PP-Granulat auf den gewünschten Füllgrad verdünnt werden. Das durch die Compoundierung verringerte Molmassenmittel würde so durch thermomechanisch nicht beanspruchtes Material wieder angehoben.

Ein weiterer Ansatz könnte sein, die Nanopartikel direkt in das PP-Pulver vor der Granulierung und der Zugabe des Stabilisatorpaketes einzuarbeiten. Der zusätzliche Compoundierungsschritt könnte so gänzlich entfallen und das Molmassenmittel ähnlich hoch bleiben wie das des ungefüllten PP-Granulates.

7. Literaturverzeichnis

- [1] T.R. Jow, F.W. MacDougall, J.B. Ennis, X.H. Yang, M.A. Schneider, C.J. Scozzie, J.D. White, J.R. MacDonald, M.C. Schalnat, R.A. Cooper; *et al.*: Pulsed power capacitor development and outlook, *2015 IEEE Pulsed Power Conference (PPC)*, 882–888, 31.05.2015 - 04.06.2015, Austin, TX, USA, doi: 10.1109/PPC.2015.7297027
- [2] M. Rabuffi, G. Picci: Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **30**, 1939–1942 (2002), doi: 10.1109/TPS.2002.805318
- [3] D. Tan, L. Zhang, Q. Chen, P. Irwin: High-Temperature Capacitor Polymer Films, *Journal of Electronic Materials*, **43**, 4569–4575 (2014), doi: 10.1007/s11664-014-3440-7
- [4] EPCOS AG, A TDK Group Company: Product Catalogue 2017, Munich, Germany (2017)
- [5] M. Streibl, R. Karmazin, R. Moos: Materials and applications of polymer films for power capacitors with special respect to nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **25**, 2429–2442 (2018), doi: 10.1109/TDEI.2018.007392
- [6] 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
- [7] A. Thabet, Y. Mobarak: Thermal experimental analysis for dielectric characterization of high density polyethylene nanocomposites, *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, **14**, 295–303 (2016), doi: 10.15598/aeee.v14i3.1664
- [8] R. Ma, A.F. Baldwin, C. Wang, I. Offenbach, M. Cakmak, R. Ramprasad, G.A. Sotzing: Rationally designed polyimides for high-energy density capacitor applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 10445–10451 (2014), doi: 10.1021/am502002v
- [9] X. Peng, W. Xu, L. Chen, Y. Ding, T. Xiong, S. Chen, H. Hou: Development of high dielectric polyimides containing bipyridine units for polymer film capacitor, *Reactive and Functional Polymers*, **106**, 93–98 (2016), doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.017
- [10] S.A. Paniagua, Y. Kim, K. Henry, R. Kumar, J.W. Perry, S.R. Marder: Surface-initiated polymerization from barium titanate nanoparticles for hybrid dielectric capacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 3477–3482 (2014), doi: 10.1021/am4056276
- [11] T. Heid, M. Frechette, E. David: Enhanced electrical and thermal performances of nanostructured epoxy/POSS composites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **23**, 1732–1742 (2016), doi: 10.1109/TDEI.2016.005531

- [12] R. Kochetov, I.A. Tsekmes, L.A. Chmura, P.H.F. Morshuis, T. Iizuka, K. Tatsumi, T. Tanaka: The effect of nanosilica on the DC breakdown strength of epoxy based nanocomposites, *2014 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 715–718, 19.10.2014 - 22.10.2014, Des Moines, IA, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2014.6995842
- [13] 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 (2016), doi: 10.1155/2016/2935202
- [14] J. Ho, T.R. Jow: Effect of crystallinity and morphology on dielectric properties of PEEK at elevated temperature, *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, 385–388, 30.06.2013 - 04.07.2013, Bologna, Italy, doi: 10.1109/ICSD.2013.6619864
- [15] C.M. Kerwien, D.L. Malandro, J.R. Broomall: Large area DC dielectric breakdown voltage measurement of BOPP and PTFE thin films, *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 486–489, 16.10.2016 - 19.10.2016, Toronto, ON, Canada, doi: 10.1109/CEIDP.2016.7785688
- [16] P. Bettacchi, D. Montanari, D. Zanarini, D. Orioli, G. Rondelli, A. Sanua: Power film capacitors for industrial applications, *Proceedings CARTS Europe 2010 Symposium for Passive Components*, 53–67, 10.11.2010-11.11.2010, Munich, Germany
- [17] C. Maier, T. Calafut: Polypropylene: The definitive user's guide and databook, *Plastics Design Library*, Norwich, NY (1998), 1. Auflage
- [18] K. Urbanyk: Vorrichtung zum Querrecken von Folienbahnen WO 2009/132632 A1, Prioritätsdatum 30.04.2008
- [19] Electronicon Kondensatoren GmbH: Kondensatoren für die Leistungselektronik, Electronicon Kondensatoren GmbH, Gera, Germany; 2018 [Zugriff am 04.07.2019] Verfügbar unter www.electronicon.com/fileadmin/inhalte/pdfs/downloadbereich/Katalog/neue_Kataloge_2011/200.003-020021_App-notes.pdf
- [20] Geitner, V.; Lemm, S.; Hänßler, R.; Cabo Lucia; Iriondo, N.; Kartal, A.; Fischer, G.P.; Tesi, A.; Zeidler, D.; Weber, R.: Technologie-Roadmap Leistungselektronik-Kondensatoren, ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V. - Fachverband Starkstromkondensatoren, Frankfurt am Main, Germany; 2018 [Zugriff am 02.07.2019] Verfügbar unter www.zvei.org/fileadmin/user_upload/Presse_und_Medien/Publikationen/2018/Juni/Technologie-Roadmap_Leistungselektronik-Kondensatoren/TR-Leistungselektronik-Kondensatoren_01.pdf
- [21] I. Rytöluoto, A. Gitsas, S. Pasanen, K. Lahti: Effect of film structure and morphology on the dielectric breakdown characteristics of cast and biaxially oriented polypropylene films, *European Polymer Journal*, **95**, 606–624 (2017), doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.051

- [22] J. Karger-Kocsis: Polypropylene: Structure, blends and composites, Structure and Morphology, Chapman & Hall, London (1995), 1. Auflage
- [23] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt: Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen, Springer Spektrum, Berlin (2014), 1. Auflage
- [24] F. Chu, T. Yamaoka, Y. Kimura: Crystal transformation and micropore formation during uniaxial drawing of β -form polypropylene film, *Polymer*, **36**, 2523–2530 (1995), doi: 10.1016/0032-3861(95)91197-F
- [25] G.T. Offord, S.R. Armstrong, B.D. Freeman, E. Baer, A. Hiltner, D.R. Paul: Influence of processing strategies on porosity and permeability of β nucleated isotactic polypropylene stretched films, *Polymer*, **54**, 2796–2807 (2013), doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.050
- [26] K.M. Slenes, P. Winsor, T. Scholz, M. Hudis: Pulse power capability of high energy density capacitors based on a new dielectric material, *IEEE Transactions on Magnetics*, **37**, 324–327 (2001), doi: 10.1109/20.911847
- [27] N. Zhang, J. Ho, J. Runt, S. Zhang: Light weight high temperature polymer film capacitors with dielectric loss lower than polypropylene, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 9396–9401 (2015), doi: 10.1007/s10854-015-3152-7
- [28] L.C. Lopez, G.L. Wilkes, P.M. Stricklen, S.A. White: Synthesis, Structure, and Properties of Poly(4-Methyl-1-Pentene), *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, **32**, 301–406 (1992), doi: 10.1080/15321799208021429
- [29] Z.-H. Dai, J.-R. Han, Y. Gao, J. Xu, J. He, B.-H. Guo: Increased dielectric permittivity of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) nanocomposites by coating BaTiO₃ with functional groups owning high bond dipole moment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **529**, 560–570 (2017), doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.05.065
- [30] M. Zaccaria, C. Gualandi, D. Fabiani, M.L. Focarete, F. Croce: Effect of oxide nanoparticles on thermal and mechanical properties of electrospun separators for lithium-ion batteries, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, Aufsatznr. 216012 (2012), doi: 10.1155/2012/216012
- [31] L. Zheng, Z. Wu, Y. Wei, Y. Zhang, Y. Yuan, J. Wang: Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membranes for MD application, Effect of LiCl-based mixed additives, *Journal of Membrane Science*, **506**, 71–85 (2016), doi: 10.1016/j.memsci.2016.01.044
- [32] R.K. Goyal, K.A. Rokade, A.S. Kapadia: Study on novel high performance polymer nanocomposites for electronics packaging paper, *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)*, 376–380, 28.11.2011 - 30.11.2011, Chennai, doi: 10.1109/ICONSET.2011.6167985
- [33] G.M. Treich, M. Tefferi, S. Nasreen, A. Mannodi-Kanakkithodi, Z. Li, R. Ramprasad, G.A. Sotzing, Y. Cao: A rational co-design approach to the creation of

- new dielectric polymers with high energy density, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **24**, 732–743 (2017), doi: 10.1109/TDEI.2017.006329
- [34] Deutsches Institut für Normung e.V.: Aerospace; polyetherimide (PEI) semi-finished products and moulded parts; technical specification. DIN 65498 (1991)
- [35] D20 Committee: Classification system and basis for specification for polyetherimide (PEI) materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2016), doi: 10.1520/D5205-16
- [36] D20 Committee: Specification for extruded and compression-molded shapes made from polyetherimide (PEI), ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2012), doi: 10.1520/D7293-12
- [37] N. Pfeiffenberger, F. Milandou, M. Niemeyer, T. Sugawara, M. Sanner, J. Mahood: High temperature dielectric polyetherimide film development, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **25**, 120–126 (2018), doi: 10.1109/TDEI.2018.006806
- [38] B.-K. Chen, C.-T. Su, M.-C. Tseng, S.-Y. Tsay: Preparation of polyetherimide nanocomposites with improved thermal, mechanical and dielectric properties, *Polymer Bulletin*, **57**, 671–681 (2006), doi: 10.1007/s00289-006-0630-3
- [39] W. Li, L. Jiang, X. Zhang, Y. Shen, C.W. Nan: High-energy-density dielectric films based on polyvinylidene fluoride and aromatic polythiourea for capacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 15803–15807 (2014), doi: 10.1039/c4ta03374d
- [40] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Q.M. Zhang: A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed, *Science*, **313**, 334–336 (2006), doi: 10.1126/science.1127798
- [41] Z.-M. Dang, W.-T. Yan, H.-P. Xu: Novel high-dielectric-permittivity poly(vinylidene fluoride)/polypropylene blend composites, The influence of the poly(vinylidene fluoride) concentration and compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 3649–3655 (2007), doi: 10.1002/app.26447
- [42] D. Kuang, R. Li, J. Pei: Polyamide 11/Poly(vinylidene fluoride)/vinyl acetate-maleic anhydride copolymer as novel blends flexible materials for capacitors, *Polymers*, **6**, 2146–2156 (2014), doi: 10.3390/polym6082146
- [43] S. Wu, M. Lin, S.G. Lu, L. Zhu, Q.M. Zhang: Polar-fluoropolymer blends with tailored nanostructures for high energy density low loss capacitor applications, *Applied Physics Letters*, **99**, Aufsatznr. 132901 (2011), doi: 10.1063/1.3645009
- [44] K. Yao, S. Chen, M. Rahimabady, M.S. Mirshekarloo, S. Yu, F.E.H. Tay, T. Sritharan, L. Lu: Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, **58**, 1968–1974 (2011), doi: 10.1109/TUFFC.2011.2039
- [45] X. Zhou, B. Chu, B. Neese, M. Lin, Q. Zhang: Electrical Energy Density and Discharge Characteristics of a Poly(vinylidene fluoride-

- chlorotrifluoroethylene)Copolymer, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **14**, 1133–1138 (2007), doi: 10.1109/TDEI.2007.4339472
- [46] J. Claude, Y. Lu, K. Li, Q. Wang: Electrical storage in poly(vinylidene fluoride) based ferroelectric polymers, Correlating polymer structure to electrical breakdown strength, *Chemistry of Materials*, **20**, 2078–2080 (2008), doi: 10.1021/cm800160r
- [47] K. Kannus, P. Harju, K. Lahti, J. Pelto, M. Pajanen: Electrical properties of polypropylene and polyaniline compounds, *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, 67–70, 5.07.2004 - 9.07.2004, Toulouse, France, doi: 10.1109/ICSD.2004.1350291
- [48] M. Takala, T. Sallinen, Nevalainen, J. Pelto, K. Kannus: Surface degradation of nanostructured polypropylene compounds caused by partial discharges, *Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 205–209, 09.06.2008 - 12.06.2008, Vancouver, BC, doi: 10.1109/ELINSL.2008.4570311
- [49] M. Mackey, A. Hiltner, E. Baer, L. Flandin, M.A. Wolak, J.S. Shirk: Enhanced breakdown strength of multilayered films fabricated by forced assembly microlayer coextrusion, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**, 175304 (2009), doi: 10.1088/0022-3727/42/17/175304
- [50] R.R. Lamonte, D. McNally: Cyclic olefin copolymers, *Advanced Materials and Processes*, **159**, 33–36 (2001)
- [51] J.Y. Shin, J.Y. Park, C. Liu, J. He, S.C. Kim: Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **77**, 801–814 (2005), doi: 10.1351/pac200577050801
- [52] A. Gopanna, S.P. Thomas, K.P. Rajan, R. Rajan, E. Rainosalo, J. Zavašnik, M. Chavali: Investigation of mechanical, dynamic mechanical, rheological and morphological properties of blends based on polypropylene (PP) and cyclic olefin copolymer (COC), *European Polymer Journal*, **108**, 439–451 (2018), doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.09.030
- [53] W. Görlitz, TOPAS Advanced Polymers GmbH: Cyclic Olefin Copolymer Blends - A New Approach for High Temperature Polypropylene Film Capacitors, Research Disclosure, Questel Ireland Ltd, Killernan, Ireland (2018)
- [54] A. Pegoretti, J. Kolarík, L. Fambri, A. Penati: Polypropylene/cycloolefin copolymer blends: effects of fibrous phase structure on tensile mechanical properties, *Polymer*, **44**, 3381–3387 (2003), doi: 10.1016/S0032-3861(03)00248-9
- [55] J.H. Koo: *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, McGraw-Hill, New York (2006), 1. Auflage
- [56] H.Z. Harraz: *Nano clay and it's applications*, Tanta University, Al Gharbiyah Governorate, Egypt (2016), doi: 10.13140/RG.2.2.30761.60003

- [57] H.K. Lee, Y.S. Song: Anomalous dichroism of cellulose nanowhisker embedded composite film, *Composites Part B: Engineering*, **163**, 1–8 (2019), doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.088
- [58] 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
- [59] 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
- [60] M. Takala, H. Ranta, P. Nevalainen, P. Pakonen, J. Pelto, M. Karttunen, S. Virtanen, V. Koivu, M. Pettersson, B. Sonnerud; *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
- [61] 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
- [62] 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
- [63] 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
- [64] 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
- [65] 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 (2019), doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.141
- [66] 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
- [67] 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
- [68] 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
- [69] 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
- [70] 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
- [71] 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
- [72] 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
- [73] 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
- [74] 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
- [75] 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
- [76] T. Tanaka: Dielectric nanocomposites with insulating properties, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **12**, 914–928 (2005), doi: 10.1109/TDEI.2005.1522186
- [77] 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

- [78] 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
- [79] T. Tanaka: A novel concept for electronic transport in nanoscale spaces formed by islandic multi-cored nanoparticles, *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, 23–26, 03.07.2016 - 07.07.2016, Montpellier, France, doi: 10.1109/ICD.2016.7547533
- [80] T. Tanaka: A quantum dot model for permittivity of polymer nanocomposites, *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 40–43, 16.10.2016 - 19.10.2016, Toronto, ON, Canada, doi: 10.1109/CEIDP.2016.7785454
- [81] T. Tanaka: Roles of quantum dot like multi-functional traps in electrical conduction of polymer nanocomposites, *2017 1st International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE)*, 61–64, 14.05.2017 - 17.05.2017, Xi'an, China, doi: 10.1109/ICEMPE.2017.7982146
- [82] T. Tanaka: A quantum dot model for nanoparticles dispersed in polymers: How does it work?, *2017 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, 133–136, 11.09.2017 - 15.09.2017, Toyohashi, Japan, doi: 10.23919/ISEIM.2017.8088706
- [83] 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
- [84] N. Fuse, M. Kozako, T. Tanaka, S. Murase, Y. Ohki: Possible mechanism of superior partial-discharge resistance of polyamide nanocomposites, *The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society, 2004. LEOS 2004*, 322–325, 17.10.2004 - 20.10.2004, Boulder, CO, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2004.1364253
- [85] J.K. Nelson, J.C. Fothergill, L.A. Dissado, W. Peasgood: Towards an understanding of nanometric dielectrics, *2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 295–298, 20.10.2002 - 24.10.2002, Cancun, Mexico, doi: 10.1109/CEIDP.2002.1048793
- [86] T. Tanaka, A. Bulinski, J. Castellon, M. Frechette, S. Gubanski, J. Kindersberger, G. Montanari, M. Nagao, P. Morshuis, Y. Tanaka; *et al.*: Dielectric properties of XLPE/SiO₂ nanocomposites based on CIGRE WG D1.24 cooperative test results, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **18**, 1482–1517 (2011), doi: 10.1109/TDEI.2011.6032819
- [87] H. Xie, X. Wu, Z. Peng, H. Zhang: The energy criterion for breaking chemical bonds in electrical breakdown process of polymers, *1994 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 39–41, 03.07.1994–08.07.1994, Brisbane, Qld., Australia, doi: 10.1109/ICPADM.1994.413947

- [88] Y.-Y. Liu, J.-H. Yin, X.-X. Liu, D. Sun, M.-H. Chen, Z.-H. Wu, B. Su: Research of trap and electron density distributions in the interface of polyimide/Al₂O₃ nanocomposite films based on IDC and SAXS, *Chinese Physics Letters*, **34**, 48201 (2017), doi: 10.1088/0256-307X/34/4/048201
- [89] Q. Lei, F. Tian, C. Yang, L. He, Y. Wang: Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films, *Journal of Electrostatics*, **68**, 243–248 (2010), doi: 10.1016/j.elstat.2010.01.006
- [90] R. Smith, C. Liang, M. Landry, J. Nelson, L. Schadler: The mechanisms leading to the useful electrical properties of polymer nanodielectrics, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **15**, 187–196 (2008), doi: 10.1109/T-DEI.2008.4446750
- [91] H. Couderc, M. Frechette, E. David: Fabrication and dielectric properties of polypropylene / silica nano-composites, *2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, 329–332, 07.06.2015 - 10.06.2015, Seattle, WA, USA, doi: 10.1109/ICACACT.2014.7223615
- [92] M. Roy, J.K. Nelson, R.K. MacCrone, L.S. Schadler, C.W. Reed, R. Keefe, W. Zenger: Polymer nanocomposite dielectrics - the role of the interface, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **12**, 629–643 (2005), doi: 10.1109/TDEI.2005.1511089
- [93] F. Ciuprina, I. Plesa, P.V. Notingher, T. Tudorache, D. Panaitescu: Dielectric properties of nanodielectrics with inorganic fillers, *2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 682–685, 26.10.2008 - 29.10.2008, Quebec City, QC, Canada, doi: 10.1109/CEIDP.2008.4772905
- [94] A. Thabet: Experimental enhancement for dielectric strength of polyethylene insulation materials using cost-fewer nanoparticles, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, **64**, 469–475 (2015), doi: 10.1016/j.ijepes.2014.06.075
- [95] T. Tanaka, T. Iizuka: Generic PD resistance characteristics of polymer nanocomposites, *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 518–521, 17.10.2010 - 20.10.2010, West Lafayette, IN, doi: 10.1109/CEIDP.2010.5723950
- [96] J.K. Nelson, Y. Hu, J. Thiticharoenpong: Electrical properties of TiO₂ nanocomposites, *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 719–722, 19-22 Oct. 2003, Albuquerque, NM, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2003.1254955
- [97] J.K. Nelson, J.C. Fothergill: Internal charge behaviour of nanocomposites, *Nanotechnology*, **15**, 586–595 (2004), doi: 10.1088/0957-4484/15/5/032
- [98] Y. Thakur, M.H. Lean, Q.M. Zhang: Reducing conduction losses in high energy density polymer using nanocomposites, *Applied Physics Letters*, **110**, Aufsatznr. 122905 (2017), doi: 10.1063/1.4979040

- [99] D. Zhang, Z. Wu, X.-f. Zhou, A.-q. Wei, C. Chen, H. Luo: High energy density in P(VDF-HFP) nanocomposite with paraffin engineered BaTiO₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators A: Physical*, **260**, 228–235 (2017), doi: 10.1016/j.sna.2017.03.018
- [100] A. Bulinski, S.S. Bamji, M. Abou-Dakka, Y. Chen: Dielectric properties of polypropylene loaded with synthetic organoclay, *2009 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 666–671, 18.10.2009 - 21.10.2009, Virginia Beach, VA, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2009.5377780
- [101] T. Tanaka, T. Iizuka, C. Meichsner, P. Groppe, D. Heinl, J.R. Weidner: Dielectric properties and PD resistance of epoxy/fumed and precipitated silica and alumina nanocomposites, *2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 279–282, 14.10.2012 - 17.10.2012, Montreal, QC, Canada, doi: 10.1109/CEIDP.2012.6378775
- [102] G.C. Montanari, D. Fabiani, F. Palmieri, D. Kaempfer, R. Thomann, R. Mulhaupt: Modification of electrical properties and performance of EVA and PP insulation through nanostructure by organophilic silicates, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **11**, 754–762 (2004), doi: 10.1109/TDEI.2004.1349780
- [103] M. Takala, S. Kortet, P. Salovaara, M. Karttunen, K. Kannus: AC Breakdown Strength of Polypropylene-Calcium Carbonate Compounds, *Proceedings of Nordic Insulation Symposium (Nord-IS 07)*, 123–126, 11.06.2007 - 13.07.2007, Lyngby, Denmark
- [104] M. Takala, M. Karttunen, P. Salovaara, S. Kortet, K. Kannus, T. Kalliohaka: Dielectric properties of nanostructured polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxane compounds, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **15**, 40–51 (2008), doi: 10.1109/T-DEI.2008.4446735
- [105] H. Couderc, E. David, M. Frechette: Study of water diffusion in PE-SiO₂ nanocomposites by dielectric spectroscopy, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **15**, 291–296 (2014), doi: 10.4313/TEEM.2014.15.6.291
- [106] I. Rytoluoto, M. Ritamaki, K. Lahti, M. Karttunen: DC ramp rate effect on the breakdown response of SiO₂-BOPP nanocomposites, *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 496–499, 19.07.2015 - 22.07.2015, Sydney, Australia, doi: 10.1109/ICPADM.2015.7295317
- [107] T. Krentz, M.M. Khani, M. Bell, B.C. Benicewicz, J.K. Nelson, S. Zhao, H. Hillborg, L.S. Schadler: Morphologically dependent alternating-current and direct-current breakdown strength in silica-polypropylene nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 812–822 (2017), doi: 10.1002/APP.44347
- [108] M. Ritamaki, I. Rytoluoto, M. Niittymaki, K. Lahti, M. Karttunen: Differences in AC and DC large-area breakdown behavior of polymer thin films, *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, 1011–1014, 03.07.2016 - 07.07.2016, Montpellier, doi: 10.1109/ICD.2016.7547789

- [109] I. Rytoluoto, M. Ritamaki, K. Lahti, S. Pasanen, J. Pelto: Dielectric breakdown properties of mechanically recycled SiO₂-BOPP nanocomposites, *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, 288–292, 03.07.2016 - 07.07.2016, Montpellier, France, doi: 10.1109/ICD.2016.7547601
- [110] M. Ritamaki, I. Rytoluoto, K. Lahti, T. Vestberg, S. Pasanen, T. Flyktman: Large-area approach to evaluate DC electro-thermal ageing behavior of BOPP thin films for capacitor insulation systems, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **24**, 826–836 (2017), doi: 10.1109/TDEI.2017.006405
- [111] M. Takala, B. Sonnerud, H. Ranta, J. Pelto, S. Ahonen, M. Pettersson, K. Kannus: Effect of low amount of nanosilica on dielectric properties of polypropylene, *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Vortragsnr. B2-5, 04.07.2010 - 09.07.2010, Potsdam, Germany, doi: 10.1109/ICSD.2010.5568095
- [112] Q. Xue: Effective dielectric constant of composite with interfacial shells, *Physica B: Condensed Matter*, **344**, 129–132 (2004), doi: 10.1016/j.physb.2003.05.001
- [113] F. Kremer, A. Schönhals: *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin (2003), 1. Ausgabe
- [114] M. Ambid, D. Mary, G. Teysseire, C. Laurent, G.C. Montanari, D. Kaempfer, R. Mulhaupt: Effect of filler concentration on dielectric behaviour and on charge trapping in PP/clay nanocomposites, Published in: *The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, 389–392, doi: 10.1109/CEIDP.2004.1364269
- [115] E. Izci, N. Bowler: Dielectric properties of isotactic polypropylene and montmorillonite nanocomposites, *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 685–688, 17.10.2010 - 20.10.2010, West Lafayette, IN, doi: 10.1109/CEIDP.2010.5724084
- [116] T. Iizuka, T. Tanaka: Comparison of partial discharge resistance of several nanocomposites, *Electrical Engineering in Japan*, **182**, 414–420 (2013), doi: 10.1002/eej.21291
- [117] A. Krivda, T. Tanaka, M. Frechette, J. Castellon, D. Fabiani, G. Montanari, R. Gorur, P. Morshuis, S. Gubanski, J. Kindersberger; *et al.*: Characterization of epoxy microcomposite and nanocomposite materials for power engineering applications, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **28**, 38–51 (2012), doi: 10.1109/MEI.2012.6159180
- [118] W. Yang, X. Yang, M. Xu, P. Luo, X. Cao: The effect of nano SiO₂ additive on electrical tree characteristics in epoxy resin, *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 683–686, 20.10.2013 - 23.10.2013, Chenzhen, China, doi: 10.1109/CEIDP.2013.6748245
- [119] M. Roy, J.K. Nelson, L.S. Schadler, C. Zou, J.C. Fothergill: The influence of physical and chemical linkage on the properties of nanocomposites, *2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*,

- 183–186, 16.10.2005 -19.10.2005, Nashville, TN, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2005.1560651
- [120] F. Guastavino, A. Dardano, A. Ratto, E. Torello, P. Tiemblo, M. Hoyos, J.M. Gomez-Elvira: Electrical characterization of polymer-layered silicate nanocomposit, *2005 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 175–178, 16.10.2005 -19.10.2005, Nashville, TN, USA, doi: 10.1109/CEIDP.2005.1560649
- [121] I.L. Hosier, M. Praeger, A.F. Holt, A.S. Vaughan, S.G. Swingler: On the effect of functionalizer chain length and water content in polyethylene/silica nanocomposites, Part I — Dielectric properties and breakdown strength, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **24**, 1698–1707 (2017), doi: 10.1109/TDEI.2017.005788
- [122] W. Sun, H. Wu, X. Tan, M.R. Kessler, N. Bowler: Silanized-silicon/epoxy nanocomposites for structural capacitors with enhanced electrical energy storage capability, *Composites Science and Technology*, **121**, 34–40 (2015), doi: 10.1016/j.compscitech.2015.10.022
- [123] M. Gao, P. Zhang, F. Wang, L. Li, Z. Li: The relationship between dielectric properties and nanoparticle dispersion of nano-silica/epoxy composites, *2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 234–237, 20.10.2013 - 23.10.2013, Chenzhen, China, doi: 10.1109/CEIDP.2013.6748293
- [124] H. Li, C. Wang, Z. Guo, H. Wang, Y. Zhang, R. Hong, Z. Peng: Effects of silane coupling agents on the electrical properties of silica/epoxy nanocomposites, *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, 1036–1039, 03.07.2016 - 07.07.2016, Montpellier, France, doi: 10.1109/ICD.2016.7547795
- [125] S. Virtanen, T.M. Krentz, J.K. Nelson, L.S. Schadler, M. Bell, B. Benicewicz, H. Hillborg, S. Zhao: Dielectric breakdown strength of epoxy bimodal-polymer-brush-grafted core functionalized silica nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **21**, 563–570 (2014), doi: 10.1109/TDEI.2014.004415
- [126] Y. Hou, Y. Deng, Y. Wang, H. Gao: Uniform distribution of low content BaTiO₃ nanoparticles in poly(vinylidene fluoride) nanocomposite, Toward high dielectric breakdown strength and energy storage density, *RSC Advances*, **5**, 72090–72098 (2015), doi: 10.1039/c5ra10438f
- [127] X. Zhang, Y. Shen, Q. Zhang, L. Gu, Y. Hu, J. Du, Y. Lin, C.-W. Nan: Ultrahigh energy density of polymer nanocomposites containing BaTiO₃@TiO₂ nanofibers by atomic-scale interface engineering, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **27**, 819–824 (2015), doi: 10.1002/adma.201404101
- [128] F. Liu, Q. Li, J. Cui, Z. Li, G. Yang, Y. Liu, L. Dong, C. Xiong, H. Wang, Q. Wang: High-energy-density dielectric olymer nanocomposites with trilayered architecture, *Advanced Functional Materials*, **27**, 1606292 (2017), doi: 10.1002/adfm.201606292

- [129] C. Behera, R.N.P. Choudhary, P.R. Das: Development of multiferroic polymer nanocomposite from PVDF and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.25})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 2586–2597 (2017), doi: 10.1007/s10854-016-5834-1
- [130] Y. Feng, W.L. Li, Y.F. Hou, Y. Yu, W.P. Cao, T.D. Zhang, W.D. Fei: Enhanced dielectric properties of PVDF-HFP/BaTiO₃-nanowire composites induced by interfacial polarization and wire-shape, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 1250–1260 (2015), doi: 10.1039/C4TC02183E
- [131] C. Yang, S.-J. Hao, S.-L. Dai, X.-Y. Zhang: Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) - Controllable hydroxylated/carboxylated graphene with enhanced dielectric performance for large energy density capacitor, *Carbon*, **117**, 301–312 (2017), doi: 10.1016/j.carbon.2017.03.004
- [132] X. Hao, J. Zhai, X. Yao: Improved energy storage performance and fatigue endurance of Sr-doped PbZrO₃ antiferroelectric thin films, *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 1133–1135 (2009), doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03015.x
- [133] K. Yang, X. Huang, L. Xie, C. Wu, P. Jiang, T. Tanaka: Core-shell structured polystyrene/BaTiO₃ hybrid nanodielectrics prepared by in situ RAFT polymerization, A route to high dielectric constant and low loss materials with weak frequency dependence, *Macromolecular rapid communications*, **33**, 1921–1926 (2012), doi: 10.1002/marc.201200361
- [134] C.A. Grabowski, H. Koerner, J.S. Meth, A. Dang, C.M. Hui, K. Matyjaszewski, M.R. Bockstaller, M.F. Durstock, R.A. Vaia: Performance of dielectric nanocomposites, Matrix-free, hairy nanoparticle assemblies and amorphous polymer-nanoparticle blends, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 21500–21509 (2014), doi: 10.1021/am506521r
- [135] Q. Li, L. Chen, M.R. Gadinski, S. Zhang, G. Zhang, H. Li, E. Iagodkine, A. Haque, L.-Q. Chen, T. Jackson; *et al.*: Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites, *Nature*, **523**, 576–579 (2015), doi: 10.1038/nature14647
- [136] C. Yang, Y. Lin, C.W. Nan: Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density, *Carbon*, **47**, 1096–1101 (2009), doi: 10.1016/j.carbon.2008.12.037
- [137] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J. (op. 2005), 2nd edition
- [138] Deutsches Institut für Normung e.V.: Gestaltabweichungen: Begriffe, Ordnungssystem. DIN 4760, Beuth Verlag GmbH (2000)
- [139] Deutsches Institut für Normung e.V.: Geometrische Produktspezifikationen (GPS)-Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren: Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit. DIN EN ISO 4287, Beuth Verlag GmbH (2000)

- [140] J.D. Menczel, R.B. Prime: Thermal analysis of polymers, Wiley, Oxford (2009), 1. Auflage
- [141] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319 (1938), doi: 10.1021/ja01269a023
- [142] 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
- [143] R.J. Hunter: Zeta potential in colloid science: Principles and applications, Academic Press, London, New York (1981), 1. Auflage
- [144] J.C. Moore: Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, **2**, 835–843 (1964), doi: 10.1002/pol.1964.100020220
- [145] B. Pukánszky, J. Móczó: Morphology and properties of particulate filled polymers, *Macromolecular Symposia*, **214**, 115–134 (2004), doi: 10.1002/masy.200451009
- [146] A. Boudenne: Handbook of multiphase polymer systems, Wiley, Chichester (2011)
- [147] 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-metalloxiide-de.pdf
- [148] P.A. Buining, L.M. Liz-Marzán, A.P. Philipse: A simple preparation of small, smooth silica spheres in a seed alcosol for Stöber synthesis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 318–321 (1996), doi: 10.1006/jcis.1996.0220
- [149] W. Li, H. Hillborg, U.W. Gedde: Influence of process conditions and particle dispersion on the ac breakdown strength of polyethylene-aluminium oxide nanocomposites, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, **22**, 3536–3542 (2015), doi: 10.1109/TDEI.2015.005366
- [150] J. Fothergill, S. Dodd, L. Dissado, T. Liu, U. Nilsson: The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE cables: a possible method to detect degradation due to thermal aging, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **18**, 1544–1553 (2011), doi: 10.1109/TDEI.2011.6032823

Anhang

Anhang A Berechnung des Verlustfaktors durch die Impedanz

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{A1}) \text{ aus [137, S. 188-189]}$$

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = (j\omega C)^{-1} \underline{Z}^{-1} \text{ mit } C = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (\text{A2}) \text{ aus [137, S. 7-8]}$$

$$\begin{aligned} \underline{\varepsilon} &= \frac{1}{j\omega C(Z' + jZ'')} = \frac{\omega C}{-Z'' + jZ'} = \frac{\omega C(-Z'' - jZ')}{(-Z'' + jZ')(-Z'' - jZ')} \\ &= -\frac{Z''\omega C}{(Z')^2 + (Z'')^2} - j\frac{Z'\omega C}{(Z')^2 + (Z'')^2} \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

$$\Rightarrow \varepsilon' = -\frac{Z''\omega C}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = \frac{Z'\omega C}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{A4})$$

$$\Rightarrow \tan(\delta) = -\frac{Z'}{Z''} \quad (\text{A5})$$

In (A2) sind j die imaginäre Einheit, ε_0 die Vakuumpermittivität ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m), A die Elektrodenfläche und d der Elektrodenabstand (bzw. die Foliendicke für metallisierte Folienproben).

Anhang B Berechnung des Volumenverhältnisses Grenzschicht zu Partikel

$$\frac{V_{GS}}{V_P} = \frac{V_{ges} - V_P}{V_P} = \frac{\frac{1}{6}\pi(d_P + 2t_{GS})^3 - \frac{1}{6}\pi d_P^3}{\frac{1}{6}\pi d_P^3} = \frac{(d_P + 2t_{GS})^3 - d_P^3}{d_P^3} \quad (B1)$$

$$\Rightarrow \frac{V_{GS}}{V_P} = \left(1 + 2\frac{t_{GS}}{d_P}\right)^3 - 1 \quad (B2)$$

In (B1) ist V_{GS} das Grenzschichtvolumen, V_P das Partikelvolumen mit dem Partikeldurchmesser d_P , V_{ges} das Gesamtvolumen des Partikels mit Grenzschicht, und t_{GS} die Dicke der Grenzschicht.

Anhang C Partikelsysteme

Tabelle C1: Zuordnung der Bezeichnung der Partikelsysteme zu den Herstellerbezeichnungen

Bezeichnung	Hersteller	Hersteller- bezeichnung	Basis- Partikel	Funktionalisierung
P1	Nissan Chemical	EXP-0054	SiO ₂	hydrophob
P2	Evonik	Aerosil R 974	SiO ₂	Dimethyldichlorsilan
P3	Evonik	Aerosil A 200	SiO ₂	Keine
P4	Evonik	Aerosil R 104	SiO ₂	Octamethylcyclotetrasiloxan
P5	Evonik	Aerosil R 711	SiO ₂	Methacrylsilan
P6	Evonik	Aerosil R 805	SiO ₂	Hexamethyldisiloxan/silazan
P7	IoLiTec	Silicon oxide+ double bond	SiO ₂	Hydrophob
P8	Evonik	Aeroxide AluC 805	Al ₂ O ₃	Hexamethyldisiloxan/silazan
P9	Evonik	Aeroxide TiO ₂ T 805	TiO ₂	Hexamethyldisiloxan/silazan
P10	Hybrid Plastics	MS0830	POSS	Methylgruppen
P11	Hybrid Plastics	MS0805	POSS	Isooctylgruppen

Anhang D Probenbezeichnungen

Tabelle D1: Probenbezeichnungen für PP/COC-Blends aus dem Labormaßstab. Die Castfilme wurden auf einem Doppelschneckenextruder „ZK 25 P“ der Firma Dr. Collin GmbH (Schnecken-durchmesser von 25 mm und L/D-Verhältnis von 48) hergestellt⁶⁰ und auf einem Laborreckrahmen mit gleichen Reckparametern (Reckverhältnis: 6×6 , $T_{\text{Reck}} = 150 \text{ °C}$, $v_{\text{Reck}} = 10 \text{ %/s}$, Reckprofil: konstante Rate) simultan verstreckt⁶¹.

Bezeichnung	Additiv	wAdditiv
Ex1_PP-Ref	0%	0%
Ex1_COC-5%	COC	5%
Ex1_COC-10%	COC	10%
Ex1_COC-15%	COC	15%
Ex1_COC-20%	COC	20%
Ex1_COC-25%	COC	25%
Ex1_COC-30%	COC	30%
Ex1_COC-35%	COC	35%

Tabelle D2: Probenamen für auf dem Laborrahmen simultan nachverstreckte PP/COC-Blends aus dem ersten Pilotanlagenlauf⁶². Die Folien unterscheiden sich hinsichtlich der Nachbehandlung (die Abkürzungen „Relax.“ stehen für „Relaxation“ und „Temp.“ für „Tempern“) nach dem Strecken, die übrigen Reckparameter sind für alle Folien weitgehend gleich ($v_{\text{Reck}} = 400 \text{ %/s}$, Reckprofil: konstante Geschwindigkeit), die Recktemperatur und das -verhältnis musste aufgrund der Verarbeitbarkeit für PP/COC-Blends angepasst werden. Relaxationsschritt: 10 % mit 5 %/s bei 150 °C für PP, bzw. bei 155 °C für PP/COC. Temperschritt: 15 s bei 160 °C für PP, bzw. 17 s bei 155 °C für PP/COC.

Probenbezeichnung	wCOC	Reckverhältnis	T_{Reck}	Relax.	Temp.
Pi1_PP-Ref_oRoT	0%	6×6	150°C	-	-
Pi1_PP-Ref_mRoT	0%	6×6	150°C	-	ja
Pi1_PP-Ref_mRmT	0%	6×6	150°C	ja	ja
Pi1_COC-10%_oRoT	10%	6×7	155°C	-	-
Pi1_COC-10%_mRoT	10%	6×7	155°C	-	ja
Pi1_COC-10%_mRmT	10%	6×7	155°C	ja	ja
Pi1_COC-20%_oRoT	20%	6×7	155°C	-	-
Pi1_COC-20%_mRoT	20%	6×7	155°C	-	ja
Pi1_COC-20%_mRmT	20%	6×7	155°C	ja	ja

⁶⁰ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die Herstellung.

⁶¹ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die Anleitung der Verstreckung.

⁶² Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Herstellung.

Tabelle D3: Probenamen für Nanokomposit-Folien im Labormaßstab. Alle Composite wurden im Knetter 5 min lange mit 50-100 U/min geknetet, die Massetemperatur ($T_{Knetter}$) wurde geändert. Es wurden Platten auf einer Spritzgussmaschine (ENGEL e-victory 80) hergestellt, welche anschließend in einer Heißpresse ausgelagert wurden. Diese Parameter waren für alle Proben gleich (Spritzguss: $T_{Masse} = 280\text{ °C}$, $T_{Werkzeug} = 100\text{ °C}$, $p_{Einspritz} = 180\text{ bar}$; Heißpresse: $t_{Press} = 10\text{ min}$, $T_{Press} = 200\text{ °C}$, $p_{Press} = 40\text{ bar}$). Anschließend wurden die Proben auf einem Laborrahmen simultan mit einem Reckverhältnis von 6×6 und einer Geschwindigkeit von $100\text{ \%}/s$ verreckt⁶³. Die Abkürzung „Rate“ bezeichnet ein Reckprofil mit konstanter Reckrate, die Abkürzung „Geschw.“ bezeichnet ein Reckprofil mit konstanter Geschwindigkeit.

Probenbezeichnung	Additiv	$w_{Additiv}$	$T_{Knetter} / \text{°C}$	T_{Reck}	Profil
Kn1_PP-Ref	-	0 %	210	150°C	Rate
Kn1_P1-5%	P1	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P2-5%	P2	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P3-5%	P3	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P4-5%	P4	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P5-5%	P5	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P6-5%	P6	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P7-5%	P7	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P8-5%	P8	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P9-5%	P9	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P10-5%	P10	5 %	210	150°C	Rate
Kn1_P11-5%	P11	5 %	210	150°C	Rate
Kn2_P1-0,25%	P1	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P2-0,25%	P2	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P6-0,25%	P6	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P7-0,25%	P7	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P8-0,25%	P8	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P9-0,25%	P9	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P10-0,25%	P10	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn2_P11-0,25%	P11	0,25 %	180-200	150°C	Geschw.
Kn3_P1-1,6%	P1	1,6 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P1-2,6%	P1	2,6 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P1-4,6%	P1	4,6 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P1-5,4%	P1	5,4 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P1-7,9%	P1	7,9 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P2-1,1%	P2	1,1 %	180-200	150°C	Rate
Kn3_P2-2,3%	P2	2,3 %	180-200	150°C	Rate
Kn3_P2-4,9%	P2	4,9 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P2-6,8%	P2	6,8 %	180-200	160°C	Rate
Kn3_P2-10%	P2	10,0 %	180-200	160°C	Rate

⁶³ Herzlichen Dank an Dr. H. Kapitza (Siemens AG), Dr. J. Kaschta und S. Werner (Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen) und C. Wagner (Brückner Maschinenbau GmbH) für das Verrecken.

Tabelle D4: Probenamen für Nanokomposit-Folien aus dem Labormaßstab mit unterschiedlichen Extruderschnecken für die Compoundierung (Variation der Scherrate). Die Schnecke „S1“ bezeichnet die Standardschnecke, die Schnecke „S2“ bezeichnet eine modifizierte Schnecke mit einem zusätzlichen Scherelement. Die Castfilme wurden auf einem Doppelschneckenextruder „ZK 25 P“ der Firma Dr. Collin GmbH (Schnecken Durchmesser von 25 mm und L/D-Verhältnis von 48) hergestellt und auf einem Laborreckrahmen mit gleichen Reckparametern ($T_{\text{Reck}} = 150 \text{ °C}$, $v_{\text{Reck}} = 10 \text{ %/s}$, Reckprofil: konstante Rate, ein abweichendes Reckverhältnis ist angegeben) simultan verreckt⁶⁴.

Probenbezeichnung	Additiv	w _{Additiv}	Schnecke	Reckverhältnis
Ex1-S1_PP-Ref	-	0%	S1	7 × 7
Ex1-S1_P1-2%	P1	2%	S1	6,9 × 6,9
Ex1-S1_P1-4%	P1	4%	S1	7 × 7
Ex1-S1_P2-2%	P2	2%	S1	7 × 7
Ex1-S1_P2-4%	P2	4%	S1	7 × 7
Ex1-S2_PP-Ref	-	0%	S2	7 × 7
Ex1-S2_P1-2%	P1	2%	S2	7 × 7
Ex1-S2_P1-4%	P1	4%	S2	7 × 7
Ex1-S2_P2-2%	P2	2%	S2	7 × 7
Ex1-S2_P2-4%	P2	4%	S2	7 × 7

Tabelle D5: Probenamen für Nanokomposit-Folien aus dem Labormaßstab mit unterschiedlichen Kühlwalzentemperaturen (T_{CR}). Der Compoundeur Clariant hat neben dem Nanokomposit auch eine ungefüllte PP-Referenz (**_PP-Comp) mit gleichen Einstellungen granuliert. Die Granulate wurden auf einem Doppelschneckenextruder „ZE25Ax42D-UTXi“ mit gleichen Maschinenparametern zum Castfilm extrudiert (mit Ausnahme von T_{CR}) und anschließend auf einem Laborreckrahmen mit gleichen Reckparametern simultan verreckt (Reckverhältnis: 6,5 × 6,5, $T_{\text{Reck}} = 150 \text{ °C}$, $v_{\text{Reck}} = 400 \text{ %/s}$, Reckprofil: konstante Geschwindigkeit)⁶⁵.

Probenbezeichnung	Additiv	w _{Additiv}	$T_{\text{CR}} / \text{°C}$
Ex2-60C_PP-Ref	-	0%	60
Ex2-60C_PP-Comp	-	0%	60
Ex2-60C_P2-5%	P2	5%	60
Ex2-70C_PP-Ref	-	0%	70
Ex2-70C_PP-Comp	-	0%	70
Ex2-70C_P2-5%	P2	5%	70

⁶⁴ Herzlichen Dank an A. Fischer vom Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen für die Compoundierung und Castfilm-Herstellung und an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für das Verrecken.

⁶⁵ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

Tabelle D6: Probenamen der auf der Pilotanlage im simultanen Reckverfahren hergestellten Folien. Der Compoundeur Clariant hat neben dem Nanokomposit auch eine ungefüllte PP-Referenz (**_PP-Comp) mit gleichen Einstellungen granuliert. Die PP/COC-Blends wurden nicht separat granuliert, sondern nach einer Mischung im festen Zustand im Extruder der Pilotanlage gemeinsam aufgeschmolzen und dort vermischt. „Pi2_COC-20%-oR“ wurde im Gegensatz zu „Pi2_COC-20%“ nach dem Verstrecken nicht relaxiert. Für „Pi2_P2-2%“ wurde die Extruderdrehzahl gegenüber „Pi2_P2-4%_16“ von 100 U/min auf 122 U/min verändert. Im dritten Pilotanlagenlauf wurden fünf Rollen mit gleichen Herstellungsparametern erzeugt, welche unter „Pi3_COC-20%“ zusammengefasst sind⁶⁶.

Probenbezeichnung	Additiv	W _{Additiv}	Reckverhältnis	Relaxationsschritt	Pilotanlagenlauf
Pi1_PP-Ref	-		6×8	ja	1
Pi1_PP-Comp	-		6×8,5	ja	1
Pi1_COC-10%	COC	10%	5,5×8	ja	1
Pi1_COC-20%	COC	20%	5,5×8	ja	1
Pi1_P2-4%	P2	4%	6×8,5	ja	1
Pi2_PP-Ref	-		6×8	ja	2
Pi2_PP-Comp	-		6×8	ja	2
Pi2_COC-20%	COC	20%	6,5×6,7	ja	2
Pi2_COC-20%-oR	COC	20%	6,5×6,7	-	2
Pi2_P1-2%	P1	2%	6×8	ja	2
Pi2_P1-4%	P1	4%	6×8,5	ja	2
Pi2_P2-4%	P2	4%	6×8	ja	2
Pi2_P2-2%	P2	2%	6×8	ja	2
Pi3_COC-20%	COC	20%	5,5×8	ja	3

⁶⁶ Herzlichen Dank an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für die Folienherstellung.

Tabelle D7: Probenamen für Folien aus mehrfach extrudiertem PP-Granulat. Die mit gleichen Maschinenparametern hergestellten Castfilme wurden anschließend auf dem Laborrahmen mit gleichen Reckparametern simultan zu Folien verstreckt (Reckverhältnis: 6×6 , $T_{\text{Reck}} = 150 \text{ °C}$, $v_{\text{Reck}} = 400 \text{ %/s}$, Reckprofil: konstante Geschwindigkeit)⁶⁷.

Probenbezeichnung	Anzahl Rezyklierungen
PP-Deg-0	0
PP-Deg-1	1
PP-Deg-2	2
PP-Deg-3	3
PP-Deg-4	4
PP-Deg-5	5
PP-Deg-6	6

⁶⁷ Herzlichen Dank an Dr. J. Kaschta und S. Werner vom Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen für die mehrfache Extrusion und Castfilmherstellung und an C. Wagner von Brückner Maschinenbau GmbH für das Verstrecken.

Anhang E Weibull-Plots

Im Folgenden sind die Weibullverteilungen der Durchschlagsfestigkeitswerte aller in der Arbeit der charakterisierten Folien aufgeführt. Alle Abbildungen sind gleich gestaltet. Es ist eine Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie) mit 95 % Konfidenzintervallen (gestrichelte Linien) dargestellt. Die Gleichung der Ausgleichsgerade, das Bestimmtheitsmaß R^2 , sowie der Skalenparameter α , sowie der Formparameter β sind in den jeweiligen Diagrammen angegeben. Um die Leserlichkeit zu verbessern sind in den jeweiligen Abbildungsunterschriften lediglich die Probenamen aufgeführt. Für Kn1_P4-5% (in Abbildung E19) und Kn3_P2-10% (in Abbildung E45) wurden zwei Subpopulationen gefunden, sodass die obigen Parameter für beide Populationen bestimmt wurden. Der Index 1 bezeichnet dabei die Subpopulation mit niedrigeren Durchschlagsfestigkeitswerten, der Index 2 jene mit höheren Werten.

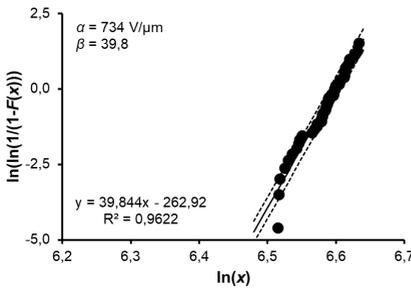


Abbildung E1: Pi1_PP-Ref.

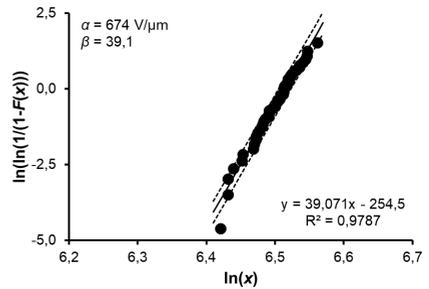


Abbildung E3: Pi1_COC-10%.

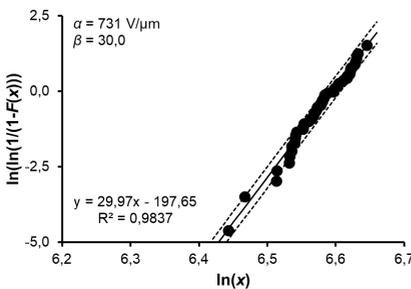


Abbildung E2: Pi1_PP-Comp.

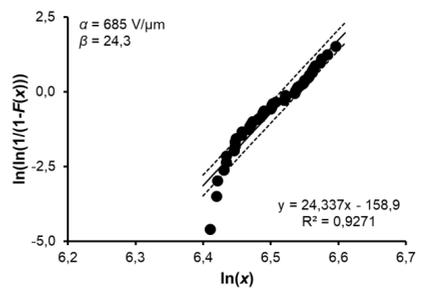


Abbildung E4: Pi1_COC-20%.

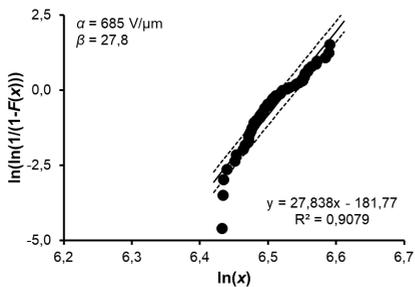


Abbildung E5: Pi1_P2-2%.

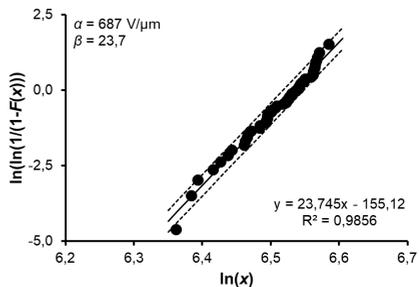


Abbildung E8: Pi2_PP-Comp.

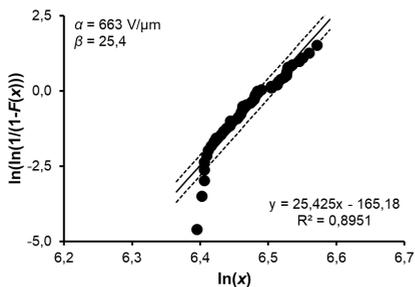


Abbildung E6: Pi1_P2-4%.

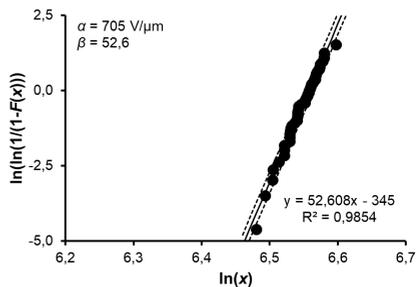


Abbildung E9: Pi2_COC-20%.

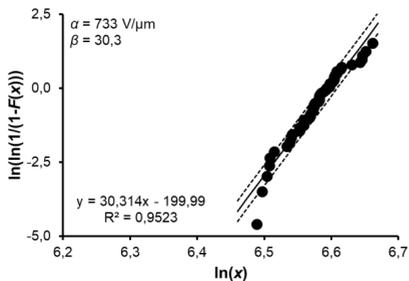


Abbildung E7: Pi2_PP-Ref.

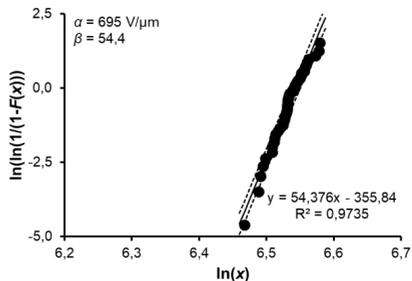


Abbildung E10: Pi2_COC-20%-oR.

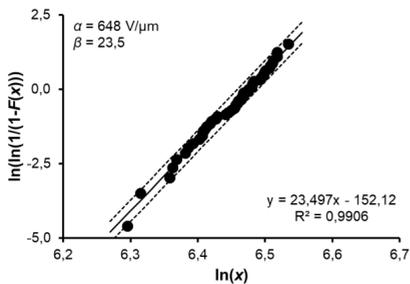


Abbildung E11: Pi2_P1-2%.

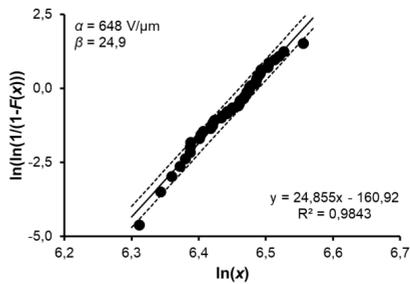


Abbildung E14: Pi2_P2-4%.

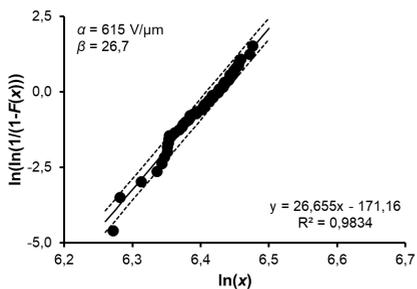


Abbildung E12: Pi2_P1-4%.

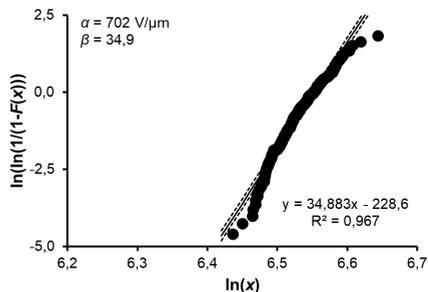


Abbildung E15: Pi3_COC-20%.

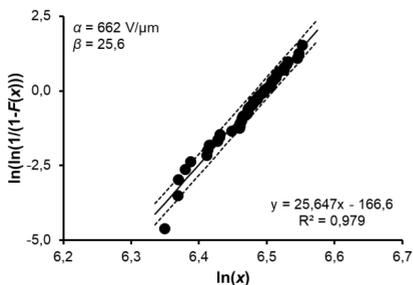


Abbildung E13: Pi2_P2-2%.

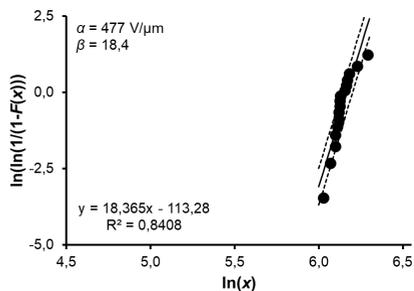


Abbildung E16: Kn1_PP-Ref.

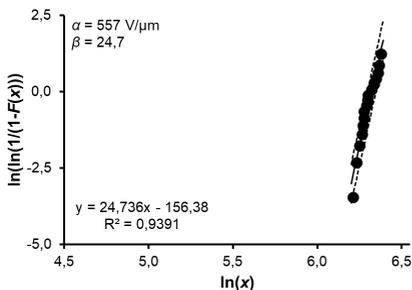


Abbildung E17: Kn1_P1-5%.

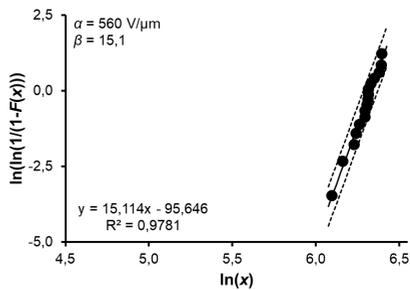


Abbildung E20: Kn1_P5-5%.

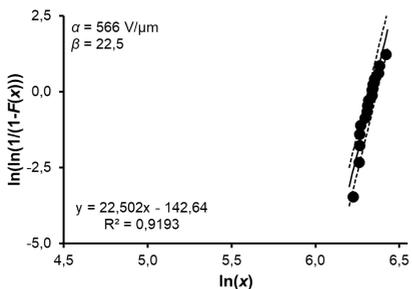


Abbildung E18: Kn1_P2-5%.

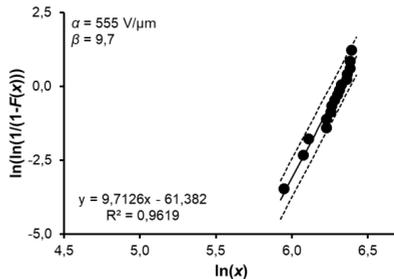


Abbildung E21: Kn1_P6-5%.

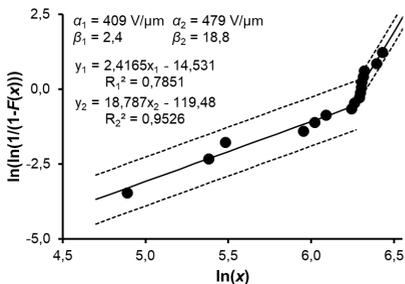


Abbildung E19: Kn1_P4-5%.

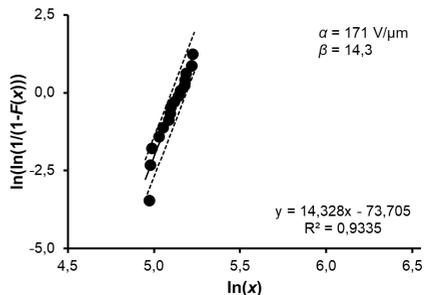


Abbildung E22: Kn1_P7-5%.

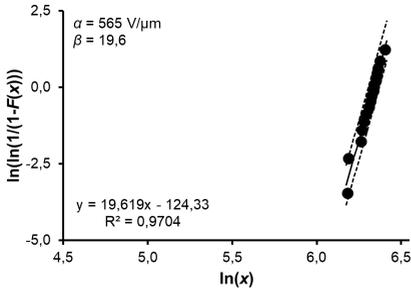


Abbildung E23: Kn1_P8-5%.

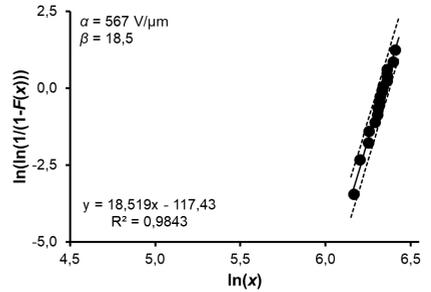


Abbildung E26: Kn1_P11-5%.

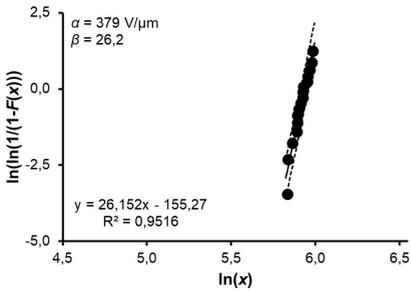


Abbildung E24: Kn1_P9-5%.

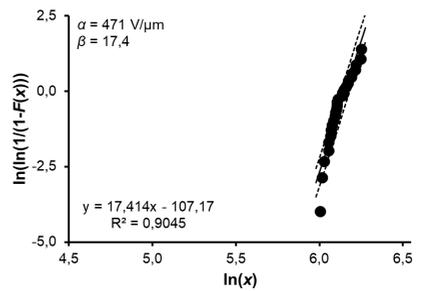


Abbildung E27: Kn2_P1-0,25%.

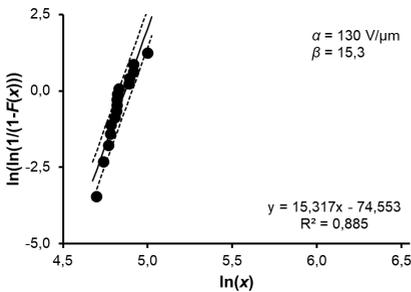


Abbildung E25: Kn1_P10-5%.

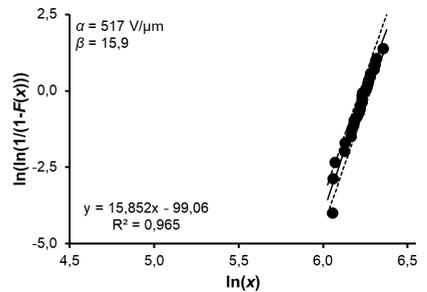


Abbildung E28: Kn2_P2-0,25%.

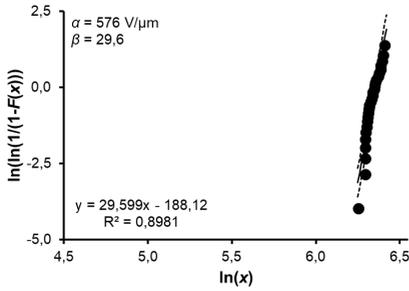


Abbildung E29: Kn2_P6-0,25%.

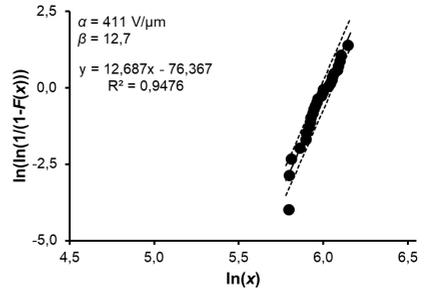


Abbildung E32: Kn2_P9-0,25%.

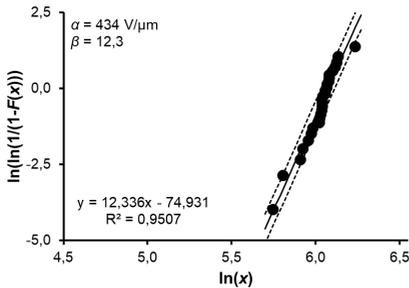


Abbildung E30: Kn2_P7-0,25%.

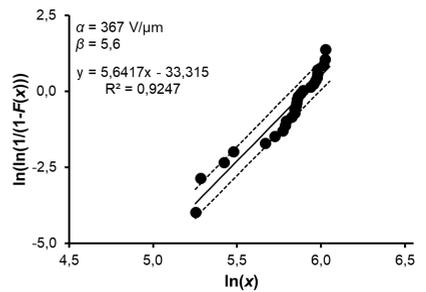


Abbildung E33: Kn2_P10-0,25%.

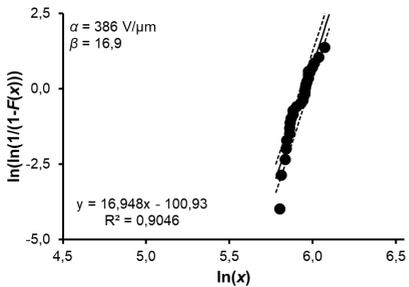


Abbildung E31: Kn2_P8-0,25%.

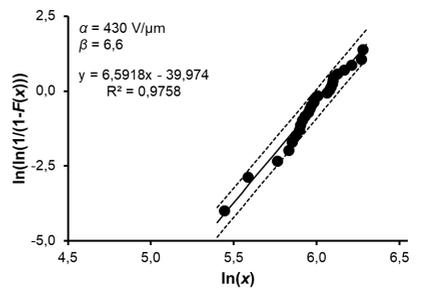


Abbildung E34: Kn2_P11-0,25%.

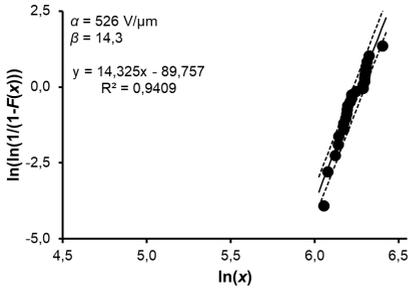


Abbildung E35: Kn2_P11-0,25%.

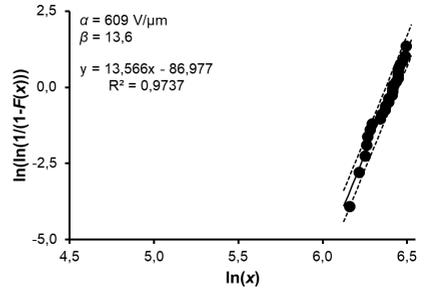


Abbildung E38: Kn3_P1-4,6%.

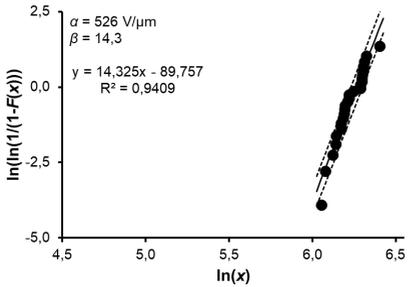


Abbildung E36: Kn3_P1-1,6%.

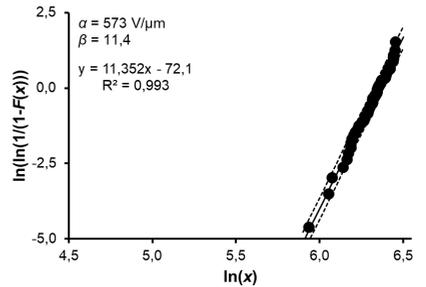


Abbildung E39: Kn3_P1-5,4%.

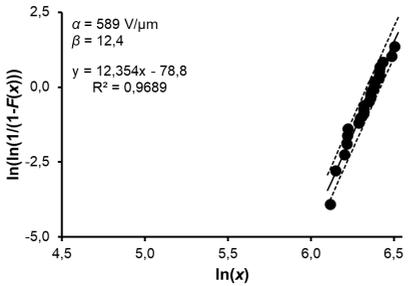


Abbildung E 37: Kn3_P1-2,6%.

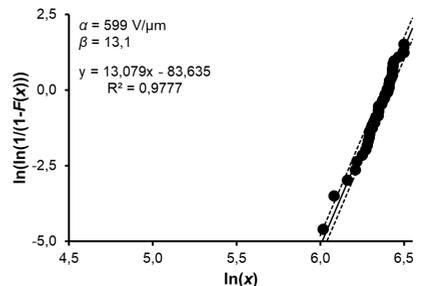


Abbildung E40: Kn3_P1-7,9%.

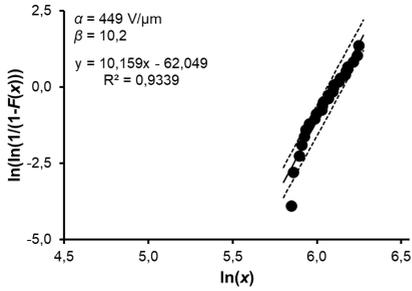


Abbildung E41: Kn3_P2-1,1%.

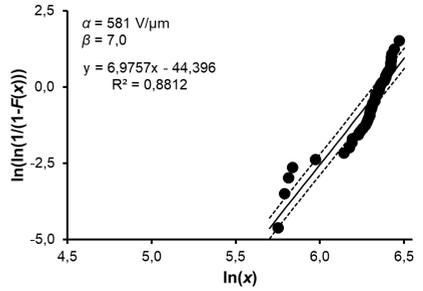


Abbildung E44: Kn3_P2-6,8%.

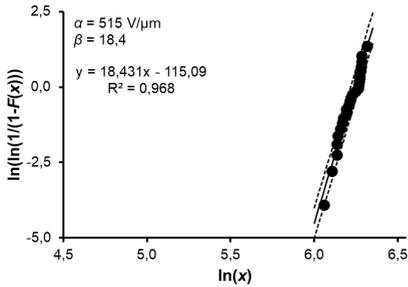


Abbildung E42: Kn3_P2-2,3%.

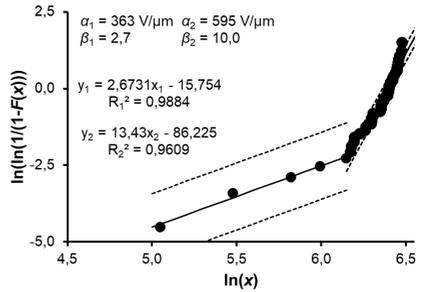


Abbildung E45: Kn3_P2-10%.

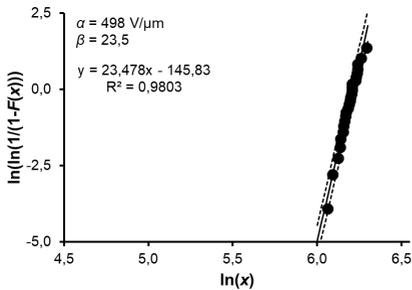


Abbildung E43: Kn3_P2-4,9%.

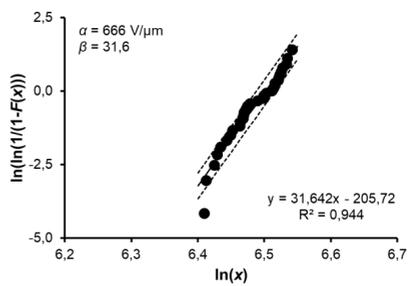


Abbildung E46: Ex1-S1_PP-Ref.

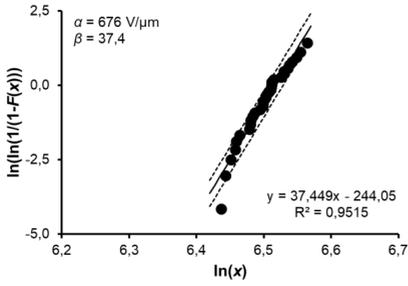


Abbildung E47: Ex1-S1_P1-2%.

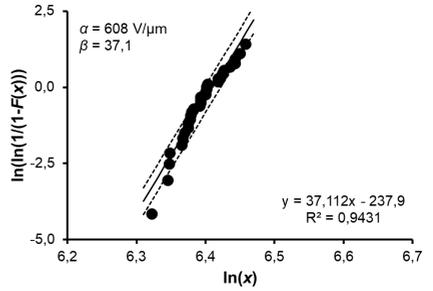


Abbildung E50: Ex1-S1_P2-4%.

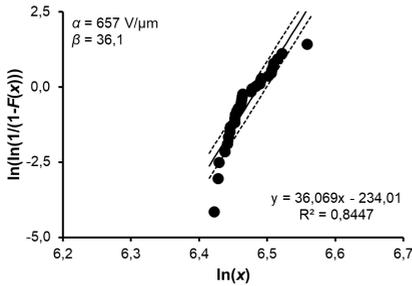


Abbildung E48: Ex1-S1_P1-4%.

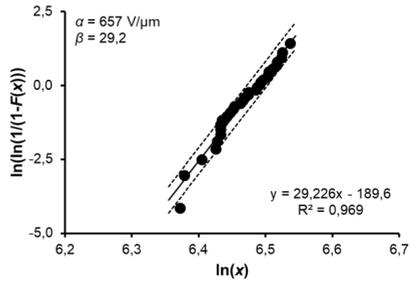


Abbildung E51: Ex1-S2_PP-Ref.

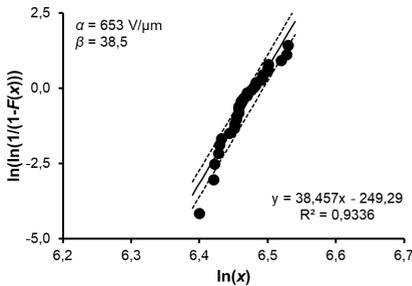


Abbildung E49: Ex1-S1_P2-2%.

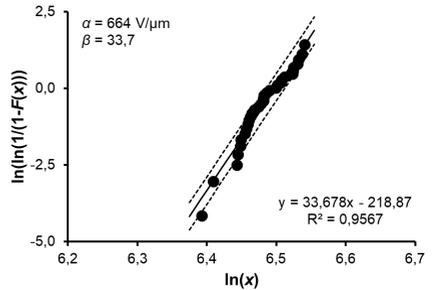


Abbildung E52: Ex1-S2_P1-2%.

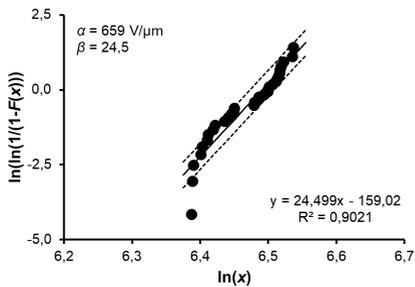


Abbildung E53: Ex1-S2_P1-4%.

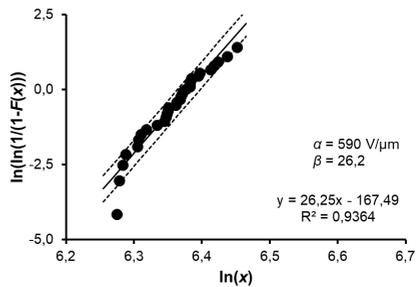


Abbildung E55: Ex1-S2_P2-4%.

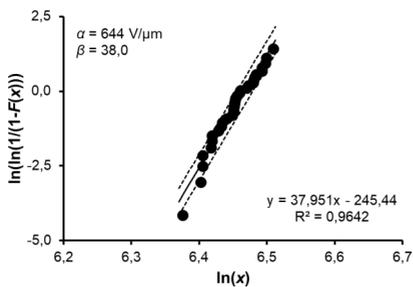


Abbildung E54: Ex1-S2_P2-2%.

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
A	Elektrodenfläche in mm ²
AC	Alternating Current (Wechselstrom)
A _{ges}	Gesamtoberfläche aller Partikel in m ²
A _K	Oberfläche eines kugelförmigen Partikels in m ²
ArPTU	aromatischer Polythioharnstoff
A _{Spez,m}	Massenbezogene spezifische Oberfläche in m ² /g
A _{Spez,V}	Volumenbezogene spezifische Oberfläche in 1/m ²
BCB	Divinyltetramethyldisiloxan-bis(benzocyclobuten)
BET-Methode	Brunauer-Emmet-Teller-Methode
BNNS	Bornitridnanoplättchen
BOPP	Biaxial orientiertes Polypropylen
BRU	Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG
cm-PEI	cyano-modifiziertes Polyetherimid
COC	Cycloolefin Copolymere
CTFE	Chlortrifluorethylen
<i>d</i>	Elektrodenabstand oder Foliendicke in µm
DC	Direct Current (Gleichstrom)
DFT	Density-Functional Theory
DQD	Dielectric Quantum Dot (Dielektrischer Quantenpunkt)
<i>d</i> _{Sauter}	Sauterdurchmesser in m
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differenzialkalorimetrie)
<i>E</i>	Elektrische Feldstärke in V/µm
<i>E</i> _B	Bandlückenenergie in eV
<i>E</i> _D	Gleichstromdurchschlagsfestigkeit in V/µm
Epoxy	Epoxidharz
<i>f</i>	Frequenz in Hz
FPE	Fluorenpolyester
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HFP	Hexafluorpropylen
HGÜ	Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung
<i>I</i>	Strom in A
IDC	Isothermal Decay Current (isothermer Abklingstrom)
iPP	Isotaktisches Polypropylen

Abkürzung	Bedeutung
j	Quadratwurzel aus -1
J_{loss}	Energieverlust
J_{re}	Rückgewinnbare Energie
LDPE	Low-Density Polyethylene
LKT	Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen
l_n	Messstrecke der Rauheitsmessung
l_r	Einzelmessstrecke bei Rauheitsmessungen
LSP	Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen
m	Masse in g
MD	Machine Direction (Maschinenrichtung)
m_{ges}	Gesamtmasse aller Partikel in g
M_n	Molzahlenmittel in kg/mol
M_w	Molmassenmittel in kg/mol
MWCNT	Multiwalled Carbon Nanotubes (mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen)
MWD	Molecular Weight Distribution (Molmassenverteilung)
MWS-Polarisation	Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation
p	Druck in bar
P(TFE-co-VDF)	Poly(tetrafluorethylen-co-vinylidenfluorid)
P(TFE-co-VDF)	Poly(tetrafluorethylen-co-vinylidenfluorid)
P(VDF-TrFE-CFE)	Poly(vinylidenfluorid-trifluorethylen-chlorfluorethylen)
PANI	Polyanilin
PC	Polycarbonat
PD	Partial Discharge (Teilentladung)
PE	Polyethylen
PECTFE	Poly(ethylen-chlortrifluorethylen)
PEEK	Polyetheretherketon
PEEK	Polyetheretheretherketon
$p_{\text{Einspritz}}$	Einspritzdruck beim Spritzguss in bar
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PhONDI	N-Phenyl-7-oxanorbomen-5,6-dicarboximid
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMMA	Poly(methylmethacrylat)

Abkürzung	Bedeutung
PNC	Polymer Nanocomposites
POSS	Polyhedrale Oligomere Silsesquioxane
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-CTFE	Polyvinylidenfluorid-chlorotrifluorethylen
R_a	Mittlere Rauheit (arithmetischer Mittelwert)
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_{max}	Maximale Rautiefe
RT	Raumtemperatur
R_z	Gemittelte Rautiefe (arithmetischer Mittelwert der Einzelrautiefen)
R_{zi}	Einzelrautiefe
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering (Kleinwinkel-Röntgenstreuung)
SC-PC	Polycarbonat aus Gießverfahren (Solvent Cast)
$\tan(\delta)$	Dielektrischer Verlustfaktor
T_c	Kristallisationstemperatur in °C
T_{CR}	Kühlwalzen-Temperatur (engl. Chill-Roll temperature) in °C
TD	Transverse Direction (Querrichtung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TE	Teilentladung
T_g	Glasübergangstemperatur in °C
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_{Masse}	Massentemperatur der Polymerschmelze in °C
T_{max}	Maximale Betriebstemperatur in °C
TrFE	Trifluorethylen
TSC	Thermally Stimulated Current (thermisch stimulierter Strom)
$T_{Werkzeug}$	Temperatur des Spritzgusswerkzeugs in °C
U	Elektrische Spannung in V
U_{Nenn}	Nennspannung des Kondensators in V
U_{RMS}	Anregungsspannung in V
V	Kondensatorvolumen in cm ³
V_{ges}	Gesamtvolumen aller Partikel in m ³

Abkürzung	Bedeutung
V_K	Volumen eines kugelförmigen Partikels in m^3
w_{COC}	Massenanteil der COC-Phase in %
w_{el}	Elektrische Energiedichte des Kondensators in J/cm^3
w_{NP}	Massenanteil der Nanopartikel in %
XLPE	Cross-linked Polyethylene
Z	Impedanz
α	Skalenparameter der Weibullverteilung in $V/\mu m$
β	Formparameter der Weibullverteilung
ΔH_c	Kristallisationsenthalpie in J/g
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante ($8,854188 \cdot 10^{-12} F/m$)
ϵ_r	Relative Permittivität
ζ	Zeta-Potential in mV
η	Wirkungsgrad
θ	Phasenwinkel in $^\circ$
ρ_P	Dichte der Partikel in g/m^3
ω	Kreisfrequenz in Hz