

Nghia Trong Dinh

Direkter Drucksensor unter Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren-Nanokompositen

Nghia Trong Dinh

Direkter Drucksensor unter Verwendung von
Kohlenstoffnanoröhren-Nanokompositen



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Universitätsverlag Chemnitz
2016

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Titel-Grafik: Nghia Trong Dinh
Satz/Layout: Nghia Trong Dinh

Technische Universität Chemnitz/Universitätsbibliothek
Universitätsverlag Chemnitz
09107 Chemnitz
<http://www.tu-chemnitz.de/ub/univerlag>

Herstellung und Auslieferung
Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG
Am Hawerkamp 31
48155 Münster
<http://www.mv-verlag.de>

ISBN 978-3-944640-93-8

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-203785>

Direkter Drucksensor unter Verwendung von
Kohlenstoffnanoröhren-Nanokompositen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor–Ingenieur

(Dr.–Ing.)

vorgelegt

der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

der Technischen Universität Chemnitz

von Dipl.–Ing. Nghia Trong, Dinh

geboren am 25.11.1982 in Hai Phong, Vietnam

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Olfa Kanoun (TU Chemnitz)

Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Fröhlich (TU Ilmenau)

Tag der mündlichen Prüfung: 28. April 2016

Bibliographische Beschreibung

Nghia Trong, Dinh

Direkter Drucksensor unter Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen

Technische Universität Chemnitz

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Dissertation, 2016, 196 Seiten, 67 Abbildungen und 16 Tabellen, 201 Literaturstellen, 2 Anlagen

Schlagwörter:

Drucksensor; Kraftsensor; Carbon nanotube; Multi-walled carbon nanotube; Kohlenstoffnanoröhren; Nanokomposite; CNT-Komposite; Epoxidharz; Temperaturkompensation.

Referat

Im Gegensatz zu herkömmlichen Dehnungsmessstreifen können Carbon nanotube (CNT)-basierte Komposite zusätzlich eine ausgeprägte Druckabhängigkeit des Widerstandes aufweisen. Deshalb können Drucksensoren aus CNT-Nanokomposite ohne den Einsatz von Verformungskörpern wie z. B. Biegebalken aufgebaut werden. Die möglichen Anwendungsgebiete für diese direkt messenden Sensoren wurden in der vorliegenden Arbeit bei drei industriellen Anwendungen wie z. B. bei Robotergreifarmen gezeigt. Die Zielstellung dieser Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung eines neuartigen Sensors aus CNT-Nanokomposite. Unter Verwendung von Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-Epoxidharz und interdigitalen Elektroden soll der Sensor auf wenigen Quadratzentimetern Drücke im Megapascal-

Bereich und somit Kräfte im Kilonewton-Bereich messen können. Durch die Auswahl geeigneter Werkstoffe und die Modellierung mit der Finite Element Methode wurde der Sensorentwurf durchgeführt sowie der Messbereich abgeschätzt. Die Herstellung der MWCNT-Epoxidharz-Dispersion erfolgte durch mechanische Mischverfahren. Anschließend wurden aus der Dispersion druckempfindliche Schichten mit der Schablonendrucktechnik hergestellt. Dabei wurden die Herstellungsparameter und besonders der Füllstoffgehalt der MWCNTs variiert, um deren Einflüsse auf das mechanische, thermische und elektrische Verhalten zu untersuchen.

Die Charakterisierung der mechanischen Kenngrößen erfolgte mit Zugversuchen und dynamisch-mechanischer Analyse. In den Untersuchungen zeigen die MWCNT-Komposite eine signifikante Steigerung der Zugfestigkeit und eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur gegenüber reinem Epoxidharz. Die Abhängigkeiten der Druckempfindlichkeit und der Temperaturempfindlichkeit vom Füllstoffgehalt wurden untersucht. Eine besonders hohe Druckempfindlichkeit, aber auch Temperaturempfindlichkeit wurde bei Proben mit geringem Füllstoffgehalt (1 wt% und 1,25 wt%) festgestellt. Es ist also wichtig, die richtige Materialkombination für diese Art Sensor zu finden. Die realisierten Sensoren liefern zuverlässige Antwortsignale bei wiederholten Belastungen bis zu einer Belastung von 20 MPa (entspricht 2 kN). Zusätzlich wurde der Temperatureinfluss in einem Bereich von -20 °C bis 50 °C durch eine Wheatstonesche Brückenschaltung kompensiert. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass eine zuverlässige Druckmessung mit einer Temperaturmessabweichung von $0,214\text{ MPa}/10\text{ K}$ gewährleistet werden kann.

Chemnitz, den 10. Dezember 2015

Inhaltsverzeichnis

Bibliographische Beschreibung	7
Inhaltsverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis	13
Formelzeichen	14
Vorwort	17
1 Einleitung	19
1.1 Motivation	20
1.2 Fragestellungen und Aufbau der Arbeit	22
1.3 Beispiele für mögliche Anwendungen	25
1.3.1 Druckmessung zwischen Druckrollen	26
1.3.2 Druckmessung für Spannfutter	28
1.3.3 Druckmessung an Robotergreifarmen	29
2 Grundlagen und Stand der Technik zur Druckmessung	33
2.1 Grundlagen zur Druckmessung	33
2.2 Stand der Technik der Druckmessung.....	35
2.2.1 Piezoresistive Druckmessung.....	38
2.2.2 Piezoelektrische Druckmessung.....	40
2.2.3 Kapazitive Druckmessung	41
2.2.4 Weitere Messprinzipien	43
2.3 Zusammenfassung Stand der Technik.....	44
3 Einführung zu Nanomaterialien	47
3.1 Risiken und Potentiale von Nanomaterialien	47
3.2 Physikalische Eigenschaften von Nanomaterialien.....	49

3.2.1	Einteilung von Nanomaterialien hinsichtlich elektrischer Eigenschaften	51
3.3	Nanokomposite	54
3.3.1	Herstellung von Polymernanokomposite	54
3.3.2	Mechanische Eigenschaften von Polymernanokomposite	56
3.3.3	Elektrische Eigenschaften von Polymernanokomposite	59
3.3.4	Temperaturabhängigkeit von Polymernanokomposite.....	64
3.4	Nanokomposite für piezoresistive Kraft-/Druckmessung	66
3.5	Kohlenstoffnanokomposite für Kraft-/Druckmessung	68
3.5.1	Carbon Black für Kraft- und Druckmessung.....	71
3.5.2	Kohlenstofffasern für Kraft- und Druckmessung.....	73
3.5.3	Graphen für Kraft- und Druckmessung	74
3.5.4	Einwandige Kohlenstoffnanoröhren für Kraft- und Druckmessung	76
3.5.5	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren für Kraft- und Druckmessung	77
3.5.6	Kohlenstoffnanokomposite im Vergleich.....	79
4	Zielstellungen und Lösungsansätze	83
4.1	Teilziele und Untersuchungsgegenstände.....	85
4.2	Lösungsansätze	88
4.2.1	Materialauswahl für das Nanokomposit	88
4.2.2	Konzept der Druckmessung ohne Verformungskörper.....	91
4.2.3	Temperaturkompensation	93
5	Sensormodellierung und -entwurf	97

5.1	FEM-Modellierungen zur Sensoroptimierung	97
5.1.1	Simulation geeigneter Elektrodenstruktur	98
5.1.2	Einfluss der Schichtdicke	99
5.1.3	Abschätzung des Nennwiderstandes	101
5.1.4	Bestimmung der Messbereichsgrenzen.....	104
5.2	Sensorentwurf.....	106
6	Herstellung der Drucksensoren auf Basis von MWCNTs	109
6.1	Herstellung der Dispersion	109
6.2	Viskosität der Dispersion und Einflussparameter	114
6.3	Herstellung von Schulterstäben	119
6.4	Schichtherstellung mit Schablonendruck	120
7	Charakterisierungen der mechanischen Eigenschaften.....	125
7.1	Zugeigenschaften des MWCNT-Komposits	125
7.2	Hystereseverhalten des MWCNT-Komposits	129
7.3	Viskoseelastisches Verhalten des MWCNT-Komposits.....	135
8	Elektrische und sensorische Charakterisierung.....	141
8.1	Reproduzierbarkeit der Nennwiderstände	141
8.2	Strom-Spannung-Charakteristik.....	143
8.3	Kraft-/Druck-Charakteristik	151
8.3.1	Kraft-/Druckverhalten einzelner Widerstände	152
8.3.2	Kraft-/Druckverhalten in der Halbbrückenschaltung.....	154
8.4	Thermisch-Elektrische Untersuchungen	157
8.4.1	Temperaturabhängigkeit des MWCNT-Komposits	157
8.4.2	Temperaturkompensation.....	161

9 Zusammenfassung und Ausblick.....	165
Anhang.....	171
Literaturverzeichnis	175
Abbildungsverzeichnis	189
Tabellenverzeichnis	193
Veröffentlichungsliste	195

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (engl. carbon nanotube)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMS	Dehnungsmessstreifen
E-Modul	Elastizitätsmodul
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (engl. multiwalled carbon nanotube)
NTC	Negativer Temperaturkoeffizient (engl. negative temperature coefficient)
PTC	Positiver Temperaturkoeffizient (engl. positive temperature coefficient)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SWCNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhre (engl. single-walled carbon nanotube)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
FEM	Finite-Element-Methode

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	P_0	Druck auf der Höhe des Meeresspiegels
C	Kapazität	P_{dyn}	Dynamischer Druck
C_{CNT}	Kapazität von CNT	P_{ges}	Gesamter Druck
C_{mess}	Messkapazität	P_{max}	Druckfestigkeit (Maximale Druck)
C_{ref}	Referenzkapazität	P_s	Hydrostatischer Druck
d	Abstand	$P_{s,\text{Fl}}$	Hydrostatischer Druck für Flüssigkeiten
E	Energie	$P_{s,\text{Gas}}$	Hydrostatischer Druck für Gase
e	Elementarladung	P_{stat}	Statischer Druck
E'	Speichermodul	P_{zul}	Zulässiger Druck
E''	Verlustmodul	R	Widerstand
F	Kraft	R_0	Nennwiderstand
f	Materialkonstante	R_{CNT}	Widerstand von CNT
g	Erdbeschleunigung	R_m	Magnetischer Widerstand
h	Höhe	R_T	Tunnelwiderstand
I	Stromstärke	S	Sicherheitsfaktor
J	Stromdichte	s	Weg
k_B	Boltzmann-Konstante	T	Temperatur
l	Länge	t	Zeit
L	Induktivität	U	Spannung
L_{CNT}	Induktivität von CNT	$u(t)$	Induzierte Spannung
m	Masse	U_0	Betriebsspannung
N	Natürliche Zahl	U_d	Brückenspannung

V	Elektrische Potentialdifferenz	ΔA	Flächenänderung
v	Geschwindigkeit	Δb	Bandbreite
$X_{\text{vol}\%}$	Volumenprozent	Δl	Längenänderung
$X_{\text{wt}\%}$	Gewichtprozent	ΔR	Widerstandsänderung
$\dot{\gamma}$	Scherrate		

Griechische Buchstaben

\hbar	Planck-Konstante	θ_0	Elektrische Feldkonstante
μ_0	Magnetische Feldkonstante	θ_r	Relative Permittivität
μ_r	Permeabilitätszahl	A	Barrierehöhe
$\tan \delta$	Verlustfaktor	P	Dichte
Γ	Elektrische Leitfähigkeit	ρ_0	Dichte des Gases auf der Höhe des Meeresspiegels
Δ	Phasenverschiebung	ρ_{sw}	Spezifischer Widerstand
$\Delta\rho_{\text{sw}}$	Spezifische Widerstandsänderung	Σ	Mechanische Zugspannung
E	Dehnung	σ_0	Maximale Spannung
ε_0	Maximale Dehnung	σ_b	Bruchspannung
ε_b	Bruchdehnung	σ_m	Zugfestigkeit
ε_m	Dehnung bei Zugfestigkeit	Ω	Kreisfrequenz

Vorwort

Die letzten Jahre waren für meine fachliche und persönliche Weiterentwicklung eine prägende Zeit. Die vorliegende Dissertation entstand an der Professur Mess- und Sensortechnik, wo ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter von 2009 bis 2014 beschäftigt war. Mein großer Dank gilt Frau Professor Olfa Kanoun, die mich während der gesamten Promotionszeit mit großem Engagement betreut hat.

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften, welche in zahlreichen Literaturquellen beschrieben wurden, stand im Jahr 2009 die Nutzung vereinzelter Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) für sensorische Anwendungen im Fokus. Zu dieser Zeit war die Herstellung von CNTs mit großen Schwankungen verbunden, das bedeutet, sie haben unterschiedliche Durchmesser, Längen und Chiralität. Deshalb ist die Entscheidung zu Gunsten von CNT-Komposite gefallen, in welchen sich Herstellungsschwankungen nicht dominierend auf die sensorischen Eigenschaften auswirken.

Ein großer Dank geht an Jasmin Rainer, die in mir das Interesse für die Kohlenstoffnanoröhren geweckt und mich zu Beginn meiner Arbeit tatkräftig unterstützt hat. Ohne Einschränkungen hat sie ihr Know-how mit mir geteilt. Für diese Starthilfe bin ich wirklich sehr dankbar.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei meinen Kollegen, die mir stets mit Anregungen, aber auch mit wertvoller Kritik zur Seite standen. Dabei ist mir bewusst geworden, dass eine Dissertation nicht das Werk eines Einzelnen ist. Hervorzuheben sind Paul Büschel, Frank Wendler, Thomas Günther und Dr. habil. Uwe Tröltzsch, die mir wertvolle Ratschläge und Hinweise hinsichtlich der Messungen und Datenauswertungen gegeben haben.

Für die gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Diskussionen möchte ich mich bei den Projektpartnern bedanken. Daher richte ich meinen besonderen

Dank an Enrico Sowade, Dr. Thomas Blaudeck, Dr. Raul D. Rodriguez und Susanne Hartmann.

Besonders dankbar bin ich für die Unterstützung bei der Probenpräparation und Charakterisierung, die bei anderen Professuren durchgeführt wurden. Daher möchte ich mich namentlich bei Patrick Matthes, Roland Liebold, Tino Grunert, Ulrike Schneevoigt, Rocco Sickel, Dr. Frank Siegel und Dr. Nora Wetzold bedanken. Ohne deren Hilfe hätten die Experimente niemals diesen Stand erreichen können.

Nicht zu vergessen sind die zahlreichen studentischen Arbeiten. Für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bedanke ich mich bei Andrea Areba, Zhuo Zhuo, Guan Da Yang und Ronja Schott.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für deren Toleranz und unerschöpfliche Geduld mir gegenüber. An manchen schlechten Tagen haben sie immer die passenden Worte gefunden, um mich wieder aufzurichten, sodass ich die Arbeit wieder mit neuem Mut und Ideen anpacken konnte. Außerdem will ich mich besonders bei Katja Schuld, Aline Schnabel, Mathias Lipowski und Sascha Herrmann für die Korrektur meiner miserablen Grammatik und meines Ausdrucks herzlich bedanken.

Und zuletzt gebührt meinen Eltern und meiner Schwester ein riesen Dankeschön. Sie sind immer für mich da und motivierten mich mit kontinuierlicher Nachfrage nach dem Stand der Dissertation zur fleißigen und zügigen Arbeit daran.

Für die finanzielle Förderung bedanke ich mich ganz besonders beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Förderkennzeichen: KF 2837603WO2).

1 Einleitung

Kraft, Druck und Dehnung gehörten zu den ältesten Messgrößen der Physik. Jahrhundertlang wurden die Mengen von Waren z. B. über die Gewichtskraft vordefinierter Gegenstände bestimmt. Seit der Bekanntgabe des zweiten newtonschen Gesetzes im Jahr 1687 [1] kann die Gewichtskraft durch ein physikalisches Gesetz beschrieben werden. Durch Newton wurde deutlich, dass diese drei Messgrößen nicht voneinander zu trennen sind. In einem festen Körper besteht ununterbrochen ein Zusammenhang zwischen Kraft, Druck und Dehnung.

Nachdem mehr als zwei Jahrhunderte Messungen der Dehnung und anderer Messgrößen ohne elektrische Hilfsmittel durchgeführt wurden, legte William Thomson, auch als Lord Kelvin bekannt, im Jahr 1856 den Grundstein für das piezoresistive Prinzip [2]. Er stellte fest, dass eine Widerstandsänderung in Metalldrähten bei Änderungen von Dehnung und Temperatur auftritt. Die Dehnungsmessung gestaltet sich schwieriger, da der Temperatureinfluss nicht völlig vermieden werden kann. Deshalb fand zuerst der Drahttemperatursensor seine Anwendung.

Das änderte sich im Jahr 1936, als Edward E. Simmons Jr., Donald S. Clark und Gottfried Deatwyler [3-5] einen gering-temperaturempfindlichen Metalldraht aus Konstantan zur Messung dynamischer Kräfte während eines Aufpralls verwendeten. Dieser wurde um einen Stab gewickelt und mit Glyptalharz fixiert. Jedoch erkannten Simmons und seine Wegbegleiter am California Institute of Technology die Bedeutung dieser einfachen, aber effektiven Lösung zuerst nicht.

Zur gleichen Zeit arbeiteten Arthur Claude Ruge, Alfred V. de Forest und Hans Meier am Massachusetts Institute of Technology an der Messung mechanischer Spannung an einem hochgestellten Wassertank während eines

Erdbebens. Sie verwendeten ebenfalls einen Metalldraht zu Detektion der mechanischen Spannungen. Es waren Ruge und de Forest, die den ersten Dehnungsmessstreifen (DMS) aus Wolfram im Jahr 1940 auf den Markt brachten. Das Produkt trägt den Name SR-4 Strain Gages. Diese Bezeichnung steht für die Namen der Erfinder „S“ Simmons und „R“ Ruge und die „4“ für die gesamte Anzahl der Personen, die an dieser Erfindung beteiligt waren. Clark und de Forest gehörten zu diesen vier Personen. Die Dehnungsmessstreifen können in einer Wheatstoneschen Brücke, die seit 1843 bekannt ist, zur Temperaturkompensation verschaltet werden. Durch diese, im Nachhinein gesehen, einfache Erfindung, können Dehnung, Kraft, Druck und weitere physikalische Größen durch Widerstandsänderung gemessen werden.

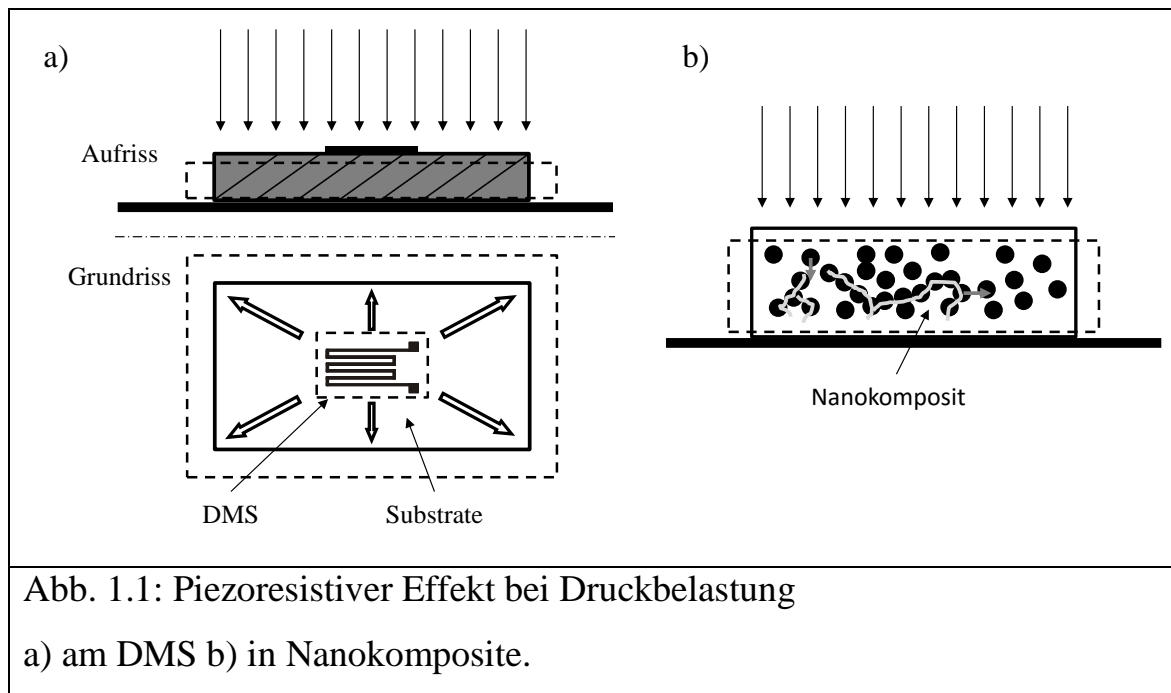
Neben dem piezoresistiven Messprinzip können Druck, Kraft und Dehnung in der heutigen Zeit mit weiteren Prinzipien wie zum Beispiel kapazitiven, piezoelektrischen, induktiven oder optischen Verfahren gemessen werden. Je nach Messbereich, Betriebstemperatur oder umgebenden Medien, kann der Anwender zwischen einer Vielzahl von Sensoren auswählen. Dennoch wird das piezoresistive Prinzip aufgrund seiner Robustheit und einfacher Auswertungsmöglichkeiten am häufigsten angewendet.

1.1 Motivation

In der industriellen Anwendung wird der Druck nach der Temperatur am zweithäufigsten gemessen [6]. Druckmessung ist immens wichtig zur Steuerung von Prozessen in Anlagen wie z.B. bei der Chemie- und Lebensmittelindustrie. Dabei gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen der Messung von Drücken an Fluiden und dem Auflagedruck an Festkörpern. Bei Fluiden werden die Drücke durch die Auslenkung einer Membran gemessen. Im Festkörper dagegen können Drücke mit DMS gemessen werden. In vielen

Anwendungen wie z. B. am Spannfutter oder an Roboterarmen, wird der Auflagedruck nicht direkt an den Druckstellen gemessen, sondern durch die Messung der Leistung am elektrischen Antrieb eingestellt. In weiteren Anwendungen wie z. B. dem Offsetdruck oder Siebdruck ist der richtige Druck zwischen Druckwerkzeug und den zu druckenden Materialien in gleichem Maße wichtig für ein hochwertiges Ergebnis. Ebenfalls wird der Druck fern von den Druckstellen durch den Antrieb eingestellt.

Die vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass der Druck ohne Ausnahme indirekt gemessen wird. Bei DMS zum Beispiel erzeugt der Druck oder die Kraft zuerst eine Verformung der Membran oder eines Verformungskörpers, welche eine bekannte Beziehung zwischen Kraft und Dehnung voraussetzt. Die DMS sind jedoch nur dehnungsempfindlich und können daher nicht direkt für die Messung von Druck eingesetzt werden. Es sind keine etablierten Lösungen bekannt, bei denen ausschließlich das Sensorelement verformt wird. Neuere Entwicklungen zeigen, dass leitfähige Nanokomposite eine Dehnungs-, Kraft- und Drucksensitivität aufweisen. Das Wort Komposit stammt aus dem lateinischen Wort „compositum“ und bedeutet „Zusammengesetztes“. Die Abbildung (Abb.) 1.1 verdeutlicht den wesentlichen Unterschied zwischen DMS und Nanokomposite, welche bei Druckbelastung verformt werden. In Abb. 1.1a nehmen Länge und Breite des DMS und des Substrats bei Flächenbelastung gleichzeitig zu. Dadurch gibt es keine Widerstandsänderung im DMS bei Druckbelastung. Im Gegensatz zum DMS ist ein Nanokomposit kein homogenes Material. Der piezoresistive Effekt basiert auf der Bildung und Unterbrechung von elektrischen Pfaden zwischen den einzelnen leitfähigen Nanopartikeln. Daher gibt es bei jeder Art von Deformation auch bei Druckbelastung eine Widerstandsänderung. Bei der Verwendung von Nanokomposite kann der Druck deshalb direkt und ohne Verformungskörper gemessen werden.



Dies erlaubt kompaktere Bauformen, welche eine Druckmessung bei Anwendungen erlaubt, die bisher aus technischen Gründen nicht möglich war. Darüber hinaus sind Polymere deutlich kostengünstiger, dadurch könnte ein alternatives und günstigeres Sensorelement realisiert werden.

1.2 Fragestellungen und Aufbau der Arbeit

Um die Drücke ohne Verformungskörper messen zu können, erscheint die Verwendung von Nanokomposite vielversprechend. Eine Untersuchung über den allgemeinen Aufbau und die Eigenschaften soll die Besonderheiten von Nanomaterialien im Vergleich zu Material mit makroskopischen Abmessungen darstellen. Weiterhin sollen die Mechanismen für den elektrischen Transport in einem Nanokomposit studiert werden. Basierend auf diesen theoretischen Hintergründen kann im weiteren Verlauf der Arbeit über die Materialzusammensetzung entschieden werden. Das Ziel ist es zu überprüfen, ob es Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften bei unterschiedlicher Zusammensetzung von Nanomaterial und Polymer gibt. Diese Gesetzmäßigkeit kann im weiteren Verlauf der Arbeit zur Erforschung von Drucksensoren mit möglichst hoher Emp-

findlichkeit und geringer Querempfindlichkeit angewendet werden. Der gesamte Aufbau der Arbeit ist in Abb. 1.2 dargestellt.

Durch die Recherche zum Stand der Technik soll der Bedarf an Druckmessungen in industriellen Anwendungen festgestellt werden. Gleichzeitig sollen die typisch auftretenden Drücke, Arbeitstemperaturen und Integrationsmöglichkeiten in solchen Anwendungen erfasst werden.

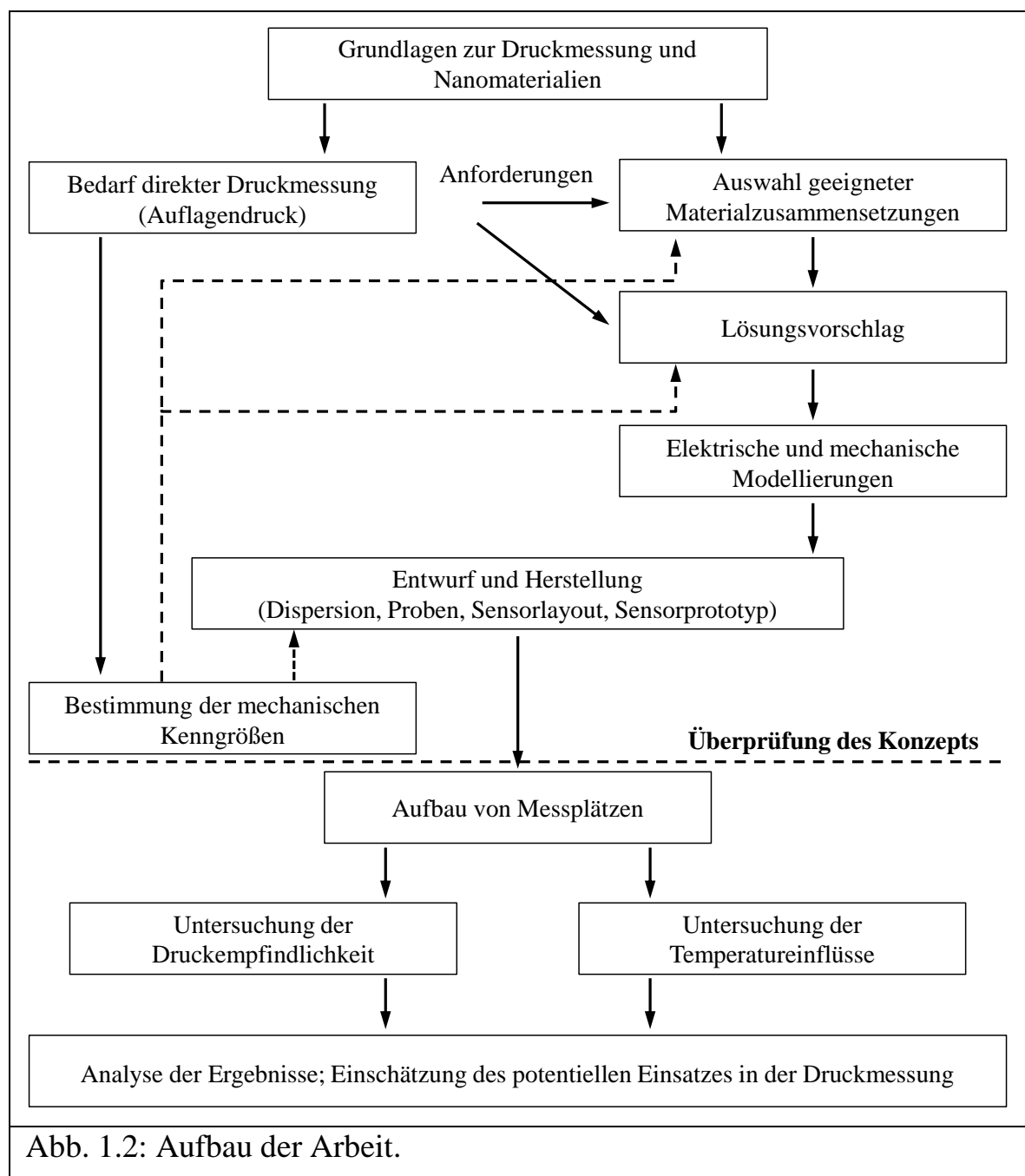


Abb. 1.2: Aufbau der Arbeit.

Diese Daten dienen zur Definition der Zielsetzungen für den Drucksensor. Zuerst soll der Einsatz von etablierten Druckmessmethoden in solchen Anwendungen in Betracht gezogen werden. Dabei stellt sich die Frage, ob eine Integration von kommerziell erhältlichen Drucksensoren in Druckmaschinen, Spannfüter und Roboterarmen technisch möglich ist. Des Weiteren soll analysiert werden, welche Vor- und Nachteile Nanokomposite gegenüber kommerziellen Drucksensoren haben.

Weitere Recherchen sollen die Wahl des geeigneten Nanomaterials und Polymers sowie deren Herstellungsverfahren unterstützen. Damit wird ein Lösungsvorschlag entwickelt. Dabei muss das Nanokomposit in erster Linie den auftretenden mechanischen Belastungen standhalten können. Daher sollen theoretische Untersuchungen mit Hilfe geeigneter Modellierungen vor der experimentellen Arbeit durchgeführt werden. Zusätzlich soll untersucht werden, welche Aspekte simuliert werden können, um mögliche Sachverhalte beim Design, Entwurf des Sensors, bei der Herstellung oder sogar über das sensorische Verhalten vorab erlangen zu können. Im Weiteren kann durch Simulationen das Sensorlayout ohne aufwendige Experimente optimiert werden. Mögliche Fehler können dadurch aufgedeckt werden.

Da in dieser Arbeit ein speziell neu entwickeltes Nanokomposit verwendet werden wird, sind die mechanischen Materialparameter noch unbekannt. Wenn die Komponente für das Nanokomposit ausgewählt wurde, sollen zuerst die Dispersionen hergestellt werden. Anschließend werden spezielle Proben zu Analysezwecken erzeugt. Dabei steht die Bestimmung der mechanischen Kenngrößen des Nanokomposits im Fokus. An dieser Stelle wird das gesamte Konzept anhand der ermittelten Kenngrößen überprüft. Weichen diese stark von den erwarteten Werten ab, muss gegebenenfalls das Sensorlayout verändert werden. Die Auswahl einer neuen Materialzusammensetzung muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Zusätzlich dienen diese

Ergebnisse zur Validierung der Modelle. Befinden sich die mechanischen Kenngrößen im Rahmen der Vorkalkulation, können weitere Untersuchungen erfolgen. Dabei soll untersucht werden, inwiefern sich die Variationen des Füllstoffgehalts auf das Sensorverhalten auswirken. Mit einem dafür entwickelten Messplatz kann dieser Untersuchungsgegenstand durch hergestellte Sensorprototypen charakterisiert werden.

Sensoren unterliegen im Allgemeinen verschiedenen Einflussfaktoren, wie z. B. der Temperatur. So zeigen Polymere häufig einen relativ großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass Nanokomposite eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Eine Veränderung der Temperatur führt zu einer Widerstandsänderung des Sensors, die wiederum ein verfälschtes Messsignal verursacht. Daher werden in dieser Arbeit mögliche Kompensationsmethoden diskutiert, was der Wahl einer geeigneten Methode dient. Die Wirkung der Temperaturkompensation soll mit einem speziell dafür konzipierten Messplatz quantitativ belegt werden.

Um die Arbeit abzurunden, erfolgt im Anschluss die Analyse der experimentellen Ergebnisse. Anhand der Daten soll eine Einschätzung über den potentiellen Einsatz von Drucksensoren aus Nanokomposite in industriellen Anwendungen erfolgen. Dabei stehen nicht nur die Empfindlichkeit des Sensors im Fokus, sondern auch andere anwendungsrelevante Sensorkenngrößen wie zum Beispiel Temperatureinfluss, Wiederholgenauigkeit sowie Signal-Rausch-Verhältnis.

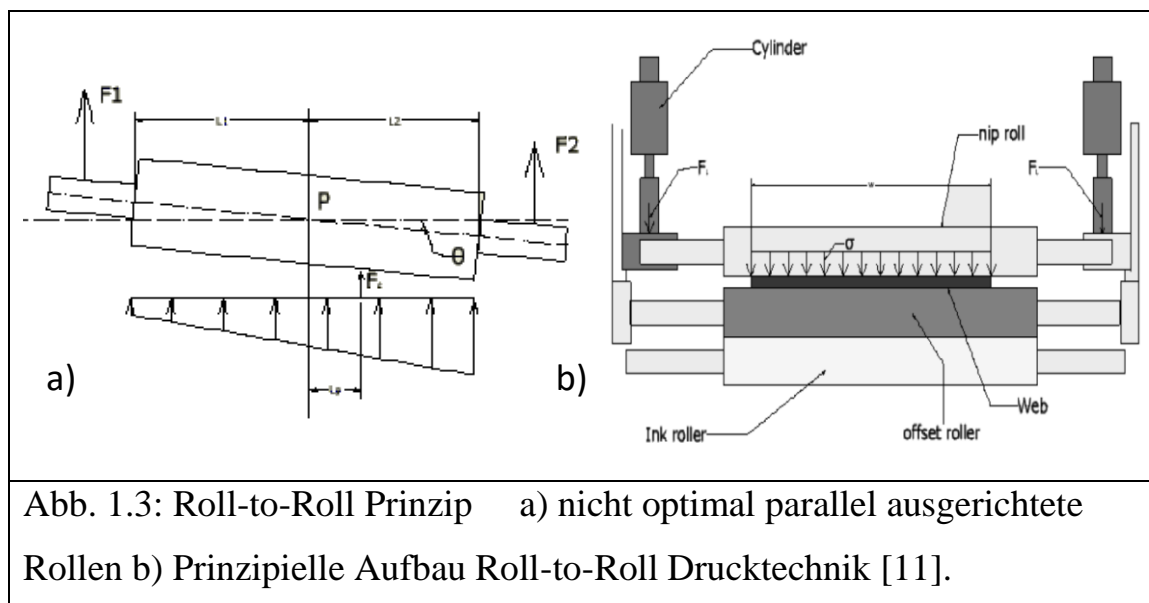
1.3 Beispiele für mögliche Anwendungen

Aus baulichen Gründen in den vorhandenen Systemen und durch das fehlende Angebot von direkten Drucksensoren, können in vielen Anwendungen Drücke lokal an den Entstehungsstellen nicht gemessen werden. Bei Roll-to-

Roll Drucktechnologien zum Beispiel ist der Druck zwischen Druckwalze und Substrat ein entscheidender Faktor für die Druckqualität. Wenn der Druck zwischen Spannbacken und Werkstück gemessen werden könnte, wäre eine minimale Spannkraft zum Spannen von Werkstücken möglich. Ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet ist die Messung von Drücken zwischen Greifarmen und dem zu greifenden Objekt bei industriellen Robotern. In den folgenden Unterkapiteln werden zuerst Beispiele dazu vorgestellt. Danach wird der Stand der Technik untersucht, mit der Frage, ob direkte Druckmesssysteme in solche Anwendungen existieren. Sollte es keine solchen Systeme geben, werden die Recherchen nach technischen Ansätzen, um den Druck zu messen, fortgesetzt.

1.3.1 Druckmessung zwischen Druckrollen

Drucktechnologien sind heutzutage nicht nur dem Drucken von Zeitungen oder Werbeplakaten vorbehalten, sie können auch zur Herstellung von flexibler Elektronik [7] wie z.B. Solarzellen verwendet werden [8, 9]. In sogenannten „Roll-to-Roll“ Drucktechnologien können Drücke bis zu 8 MPa wie zum Beispiel bei Drucken von Polymer entstehen [10]. Nur eine gleichmäßige Druckverteilung zwischen Druckrolle und Substrat kann eine hohe Druckqualität gewährleisten. Durch Abnutzung oder falsche Justierung können die Achsen, und damit die Flächen der Rollen nicht parallel zueinander ausgerichtet sein. Somit entstehen beim Drucken lokal unterschiedliche Drücke [11]. Abb. 1.3a verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Rollen können durch elektrische oder hydraulische Antriebe zu der gewünschten Positionen oder bis zu einem vorgegebenen Schwellenwert angefahren werden. Im hydraulischen System können die Kräfte beidseitig durch Druckmessung an der Welle gemessen werden.



In elektrischen Antrieben können diese Kräfte durch den momentanen Energieverbrauch ermittelt werden. Jedoch können in solchen Systemen lediglich an zwei Positionen Kräfte oder Drücke gemessen werden. Shupin *et al.* stellt mit einem druckempfindlichen Papier [12] fest, dass der Druck in der Mitte der Rolle geringer ist als am Rand.

Es existiert ein kommerzielles Produkt der Firma Tekscan mit der Bezeichnung NPMS, welches die Druckverteilung zwischen zwei Rollen kapazitiv misst [13, 14]. Mit diesem System kann lediglich die Druckverteilung und nicht der absolute Druck während der Verarbeitung gemessen werden. Das Messsystem wird jedoch mit großer mechanischer Beanspruchung belastet, was sich negativ auf die Lebensdauer auswirkt. Für hochwertigere Produkte beim funktionalen Drucken ist es enorm wichtig, die Drücke an der Rolle in Echtzeit lokal überwachen zu können, um eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten. Die Recherche zeigt, dass es ein Forschungsbedarf auf diesem Gebiet gibt.

1.3.2 Druckmessung für Spannfutter

Bei der rotierenden Bearbeitung dienen Spannfutter zur Fixierung des Werkstücks. Um das Risiko von dünnwandigen Werkstücken während der Verarbeitung zu verringern, werden Vakuumspannfutter oder Magnetspannfutter bevorzugt. Es ist jedoch schwierig, Werkstücke in solchen Systemen zu positionieren oder zu zentrieren [15, 16]. In neueren Entwicklungen bieten mehrere Unternehmen (Schunk GmbH, Röhm GmbH, SAV Spann- Automations-Normteiletechnik GmbH) eine kombinierte Spannmethode an, welche aus Kraftspannfutter und Magnetspannfutter besteht. Abhängig vom Hersteller werden diese Spannfutter als Hybridspannfutter oder als Mechatronikfutter bezeichnet (Abb. 1.4a). Dabei können mehrere Spannbacken unabhängig voneinander bewegt werden, um das Werkstück in die richtige Position zu schieben. Erreicht das Werkstück die vorgesehene Position, wird der Elektromagnet eingeschaltet, um das Bauteil zu spannen. Bei Verwendung von mehr als zwei Spannbacken sind die Kräfte in den meisten Fällen ungleichmäßig verteilt. Dünnwandige Werkstücke könnten dadurch bei der Zentrierung verformt werden.


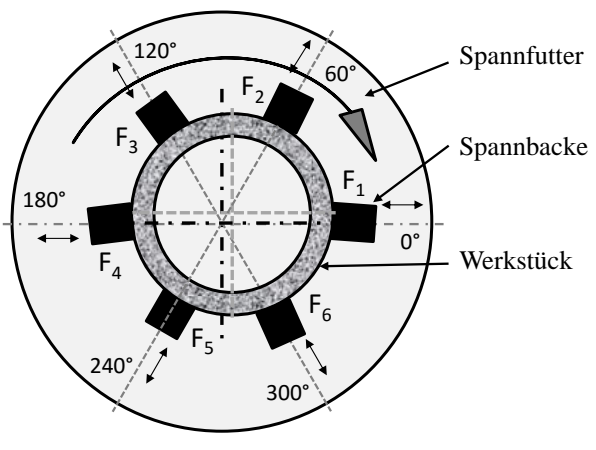
	
<p>Abb. 1.4a: Hybridspannfutter oder Mechatronikfutter. (Quelle: SAV Mittweida)</p>	<p>Abb. 1.4b: Rotierendes Spannfutter mit sechs Spannbacken.</p>

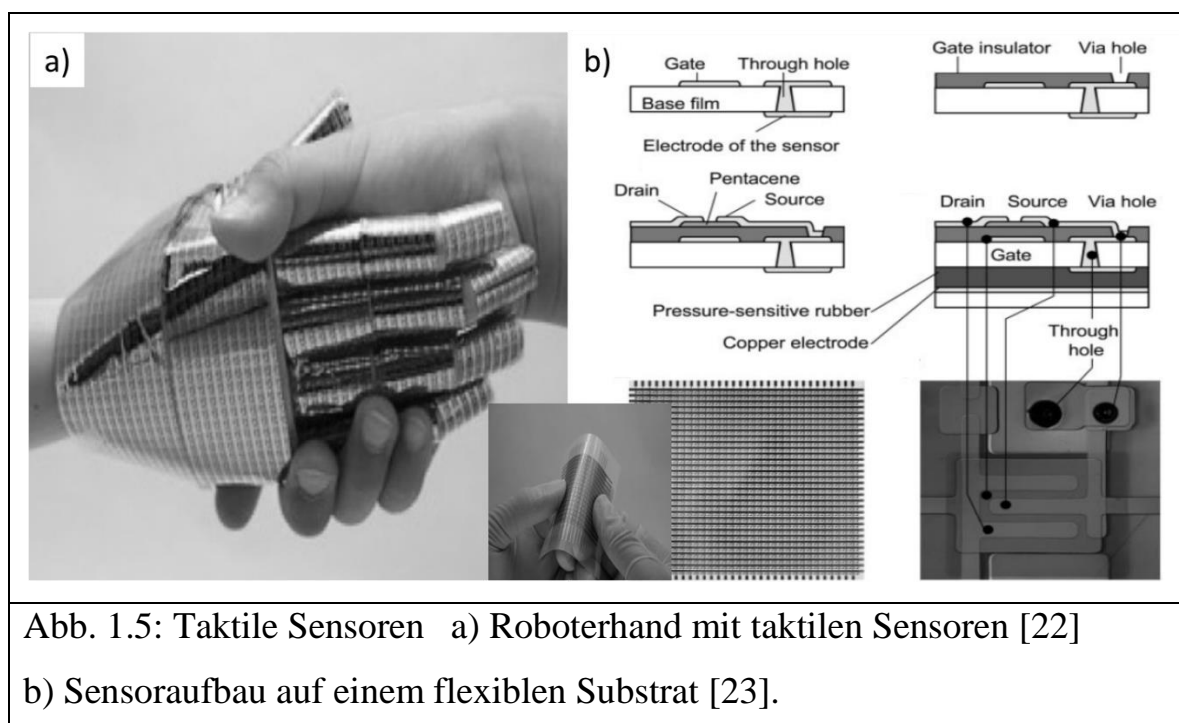
Abb. 1.4b illustriert den eben beschriebenen Sachverhalt. Die auftretenden Kräfte bzw. Drücke an den Spannbacken sollen deshalb gemessen werden. Durch die Messung kann ein Werkstück mit dem minimalen und mit dem gleichen Druck gehalten werden. Der momentane Stand der Technik ist eine indirekte Messung der Kraft am Antrieb. Die Spannbacken werden angehalten, wenn der Energieverbrauch oder der Druck am Antrieb ein bestimmtes Niveau erreicht hat.

Nach langer Laufzeit können Schmutz oder Späne den Führungen des Justierspannfutters zusetzen. Die Kraft an den Spannbacken kann durch Führungsverluste sehr stark von der Kraft des Antriebs abweichen. Die Recherche zu dieser Arbeit hat ergeben, dass es derzeit keine erwerbbaaren Spannsysteme gibt, welche die Kraft oder den Druck unmittelbar an den Spannbacken misst. Ist die Genauigkeit der Kraft- und Druckmessung am Antrieb unzureichend, werden die Werkstücke durch einen geschulten Arbeiter manuell mit Hilfe mehrerer Kraft-/ Druckmessdosen positioniert.

1.3.3 Druckmessung an Robotergreifarmen

Greifarme gehören zum wichtigsten Werkzeug eines Roboters um Arbeiten verrichten zu können. Abhängig von den Aufgabenbereichen werden die Roboter in dieser Recherche in zwei Kategorien eingeteilt. Auf der einen Seite gibt es Serviceroboter [17], die Alltagsaktivitäten von Menschen verrichten können. Sie sollen eingesetzt werden, wenn schwererkrankte oder behinderte Menschen ihren Alltag ohne Hilfe nicht mehr bewältigen können. Diese Roboter befinden sich noch im Entwicklungsstadium, einmal im Einsatz, könnten Serviceroboter künftig große Dienste leisten. Auf der anderen Seite gibt es Industrieroboter [18], die bereits Jahrzehnte in der Fertigung eingesetzt werden. Industrieroboter wie z. B. das Model KR 1.000 1.300 Titan PA von der Firma KUKA, können Objekte bis zu 1.300 Kilogramm heben [19]. Serviceroboter dagegen sind für deutlich kleinere Gewichte dimensioniert. Laut

technischem Datenblatt hat das Model Care-O-bot 3 vom Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, eine Nutzlast von maximal 7 kg [20]. Diese Roboter können mit einem Greifer ausgestattet sein, die taktile (lateinisch *tactilis* = berührbar) Sensoren besitzen [21]. Damit kann der Roboter die Kräfte oder Drücke orts aufgelöst detektieren. Ein Beispiel von einer Roboterhand mit taktilen Sensoren ist in Abb. 1.5 dargestellt [22]. Der einzelne Sensor ist wie ein Feldeffekttransistor aufgebaut und die gesamte Sensormatrix ist auf einem flexiblen Substrat aufgebracht (siehe Abb. 1.5b). Der Transistor zeigt ein p-Type Verhalten und bei angelegter Gate-Spannung nimmt der Strom zwischen Drain und Source mit steigendem Druck zu. In der Veröffentlichung von Someya *et al.* wurde mit einem Druck von bis zu 0,3 MPa gemessen. Eine weitere Roboterhand, wie zum Beispiel das Model SDH-2 von der Firma Schunk, besitzt taktile Sensoren, die auf dem kapazitiven Prinzip basieren. Mit dieser Roboterhand können Objekte bis zu fünf Kilogramm [20] transportiert und eine Greifkraft bis zu 13,5 N realisiert werden [24]. Hinsichtlich der Materialien werden im Allgemeinen weiche Materialien wie z. B. Silikon bei taktilen Sensoren bevorzugt.



Diese Materialien können aber den in dieser Arbeit geforderten Druck von bis zu 20 MPa nicht ermöglichen.

Im Gegensatz zu Servicerobotern werden die Kraft oder der Druck an den Greifern bei industriellen Robotern ausschließlich indirekt gemessen. Je nach Antriebsart (pneumatisch oder elektrisch) können unterschiedliche Sensoren eingesetzt werden (siehe Abb. 1.6). Im pneumatischen Antrieb kann der Druck mit kommerziellen Drucksensoren am Antrieb gemessen werden. In elektrischen Antrieben hingegen können Kraftsensoren auf DMS-Basis an den Greifern eingebaut werden [25]. Weitere Sensoren wie Positionssensoren oder optische Sensoren können in den Greifer integriert werden.

Eine weitere Möglichkeit den Druck indirekt zu messen, erfolgt über die Messung der elektrischen Verlustleistung am Antrieb wie beim Model GEH 8000 von der Firma Zimmer Group GmbH. Dabei kann durch die Regelung am Antrieb in einem Kraftbereich von 100 N bis 3.200 N geregelt werden. Die Informationen über die Position und die Geschwindigkeit des Greifers können ebenfalls durch den Antrieb gewonnen werden. Nachteil einer indirekten Druckmessung ist, dass die Drücke nicht an dem Ort der Entstehung gemessen werden können.

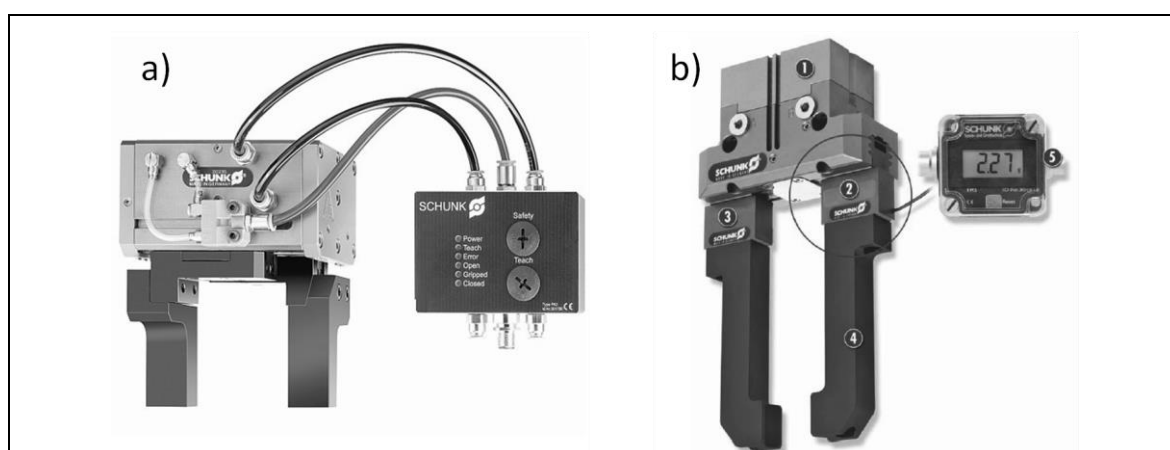


Abb. 1.6: Robotergreifer a) mit pneumatischem Antrieb
b) mit elektrischem Antrieb (Quelle: Schunk GmbH) [25].

Einleitung

So können Druckspitzen, welche die zu haltenden Objekte verformen, nicht detektiert werden. Zusätzlich kann Schmutz die Verlustleistung am Antrieb erhöhen und somit die Messung stark verfälschen.

2 Grundlagen und Stand der Technik zur Druckmessung

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Druckmessung behandelt. Dabei werden Definitionen, Grundformeln und Begriffe für die Druckmessung eingeführt. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Funktionsweise des Aufbaus von käuflichen Drucksensoren behandelt. Der Fokus liegt besonders stark auf dem piezoresistiven Messprinzip. Um die Prinzipien für den Stand der Technik zu beschreiben, werden vor allem Fachbücher hinzugezogen. Zusätzlich werden Datenblätter und Informationen vom Hersteller verwendet, um die Kenndaten und die Anwendungsbereiche in diesem Kapitel aktuell zu halten.

2.1 Grundlagen zur Druckmessung

Bei industriellen Prozessen wird der Druck nach der Temperatur am zweithäufigsten gemessen [6]. Drücke können statisch oder dynamisch gemessen werden. Die Messung des Drucks erfolgt ausschließlich indirekt durch Verformung, thermischen Transport oder durch Schwingungseigenschaften.

Nach der Bernoullischen Druckgleichung setzt sich der gesamte Druck (P_{ges}) aus drei Teilen zusammen: dem statischen Druck (P_{stat}), dem dynamischen (Stau-) Druck (P_{dyn}) und dem Schweredruck oder hydrostatischen Druck (P_s). Die Zusammensetzung der einzelnen Druckkomponente ist in Formel (2.1) beschrieben [26].

$$P_{\text{ges}} = P_{\text{stat}} + P_{\text{dyn}} + P_s \quad (2.1)$$

- **Statischer Druck in Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern**

Der statische Druck in Fluid und Festkörpern ist der Quotient aus Kraft (F) und Fläche (A) (siehe Formel (2.2)).

$$p_{\text{stat}} = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

Wird der statische Druck mit dem atmosphärischen Druck ($p_{\text{atm}} = 101.325 \text{ Pa}$) in Relation gesetzt, werden die Drücke als Überdruck oder Unterdruck bezeichnet. Wird der Druck mit dem Nullpunkt (Vakuum) verglichen, wird dieser Druck als absoluter Druck bezeichnet. Wenn ein Vergleich zwischen zwei beliebigen Drücken durchgeführt wird, ist es ein Differenzdruck (p_{diff}) (siehe Abb. 2.1). Eine Sonderform des statischen Drucks ist der Auflagedruck, das ist der Fall wenn eine gerichtete Kraft nicht auf die gesamte Mantelfläche eines Festkörpers wirkt, sondern nur auf eine bestimmte Teilfläche.

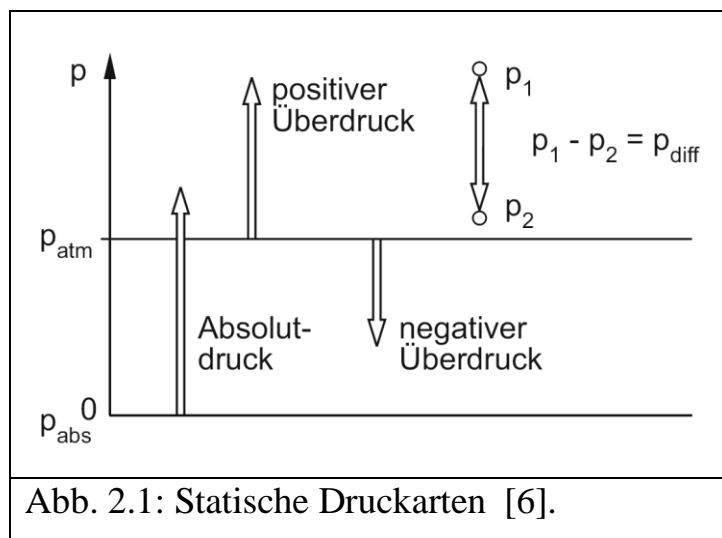


Abb. 2.1: Statische Druckarten [6].

Dadurch kann sich bei Änderung des Kraftvektors oder der Wirkfläche der Druck verändern. Das ist der wesentliche Unterschied zwischen dem Druck am Festkörper und dem Druck in Fluiden, wo die Kraft stets senkrecht auf eine Fläche wirkt und der Druck an allen Orten gleich ist.

- **Dynamischer Druck**

Der dynamische Druck wird häufig in der Strömungsmechanik gemessen [27], wenn der Druck an beweglichen Körpern und/oder Fluiden von Interesse ist (ρ : Dichte des Mediums, v : Geschwindigkeit). Aus dem dynamischen

Druck können z.B. die Strömungs-Geschwindigkeiten von Luft und Wasser oder die Geschwindigkeit eines Flugzeugs bestimmt werden.

$$P_{\text{dyn}} = \frac{\rho}{2} v^2 \quad (2.3)$$

- **Schwere-/Hydrostatischer Druck in Flüssigkeiten und Gasen**

Der hydrostatische Druck wird häufig zur Bestimmung der Tiefe bei einem Tauchgang oder zur Bestimmung der Höhe im Flugzeug verwendet. Da Gase kompressibel sind, gelten für die Berechnung des hydrostatischen Drucks für Flüssigkeiten ($P_{\text{s,Fl}}$) und Gase ($P_{\text{s,Gas}}$) unterschiedliche Berechnungsformeln (siehe Formel (2.4) und (2.5)). Wobei g die Erdbeschleunigung, h die Höhe, ρ_0 die Dichte des Gases am Boden und P_0 der Druck des Gases am Boden ist.

$$P_{\text{s,Fl}} = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.4)$$

$$P_{\text{s,Gas}} = P_0 \cdot e^{\left(\frac{-\rho_0 \cdot g \cdot h}{P_0}\right)} \quad (2.5)$$

Der hydrostatische Druck von Luftsäulen auf der Höhe des Meeresspiegels ist gleich dem atmosphärischen Druck ($P_0 = P_{\text{atm}}$). Da die Dichte und der Druck von Luft am Boden bekannt sind, kann eine vereinfachte Formel für die Berechnung des Luftdruckes ($P_{\text{s,Luft}}$) abgeleitet werden (siehe Formel (2.6)) [6].

$$P_{\text{s,Luft}} = P_0 \cdot e^{\left(\frac{-h}{8\text{km}}\right)} \quad (2.6)$$

2.2 Stand der Technik der Druckmessung

Die Druckmessung ist sehr ausgereift, je nach Anforderung hinsichtlich der Genauigkeit, Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz, kann der Anwender zwischen unterschiedlichen Materialien und Messmethoden ent-

scheiden. Die Messmethoden können nach Nitsche [27] in rein mechanische und elektromechanische Methoden getrennt werden. Des Weiteren können Drucksensoren hinsichtlich ihrer Funktion und ihrem Messbereich (Absolut-, Differenz-, Überdruck) und Wandlungsprinzip (Mechanisch, Piezoresistiv usw.) aufgeteilt werden. Dabei variiert der Messbereich von wenigen Pascal bis zu mehreren Giga-Pascal [28]. Da die mechanische Druckmessung für eine automatisierte Steuerung und Regelung nicht geeignet ist, liegt der Fokus in diesem Teilkapitel auf den elektromechanischen Messmethoden.

Zum besseren Verständnis der Begrifflichkeiten ist ein hierarchischer Aufbau der einzelnen Komponente eines elektrischen Druckmessgeräts im Blockschaltbild hilfreich (siehe Abb. 2.2). Die Komponenten sind modular aufgebaut, ein Austausch ist einfach zu realisieren, um sich an die Messaufgabe anzupassen. Dabei wandelt das Drucksensorelement den Druck in elektrische Signale um, welches zum Schutz in den Druckaufnehmer eingebaut ist.

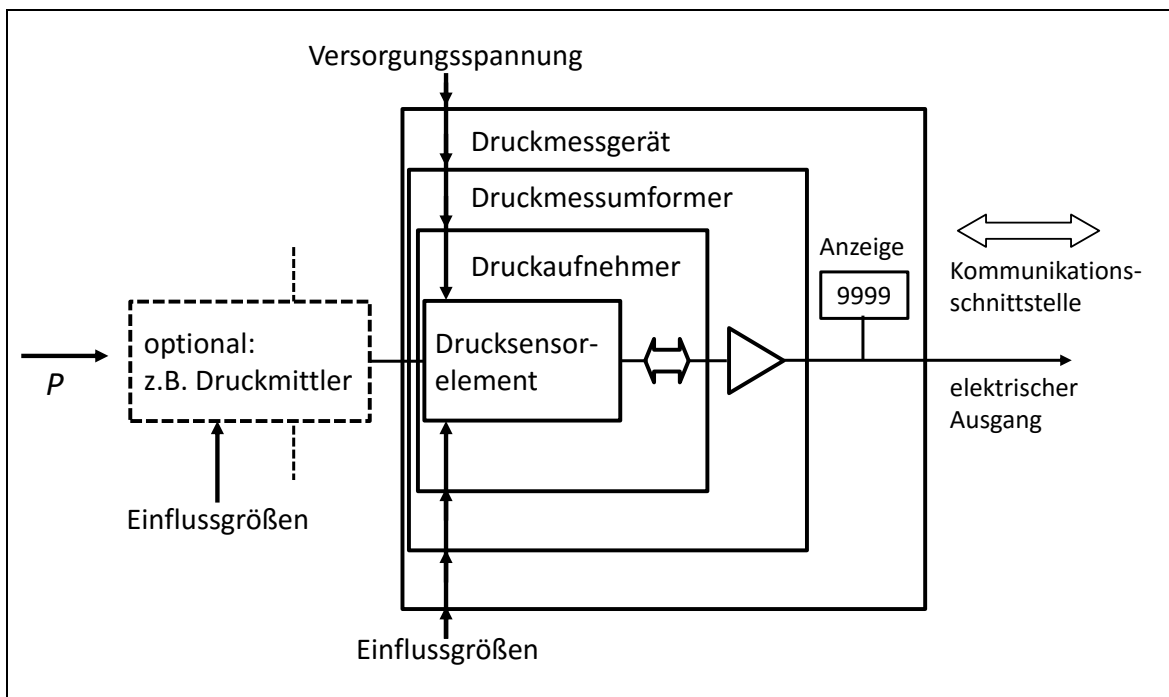


Abb. 2.2: Allgemeiner Aufbau von Druckmessgeräten nach Rubner und DIN 16086 überarbeitet [28].

Eine weitere optionale Schutzmaßnahme ist der Einsatz von Druckmittlern, welche den Druck meistens durch synthetische Öle an das Drucksensorelement weiterleiten.

Druckaufnehmer werden als Druckmessumformer bezeichnet die eine integrierte Elektronik besitzen. Ein Druckmessgerät muss den Druck messen und die Werte sichtbar und unabhängig anzeigen können. Meistens kann der Endkunde das Drucksensorelement nicht erwerben. Die Hersteller bieten von dem hierarchischen Aufbau aus gesehen erst Druckaufnehmer an, die mit normgerechten mechanischen und elektrischen Anschlüssen versehen sind. Elektromechanische Druckelemente, die den Druck durch die Auslenkung einer Membran messen, haben häufig den gleichen Aufbau (siehe Abb. 2.3). Der Aufbau für Differenzdruck- (P_{diff}) und Überdruckmessungen ($P_{ü}$) ist jeweils sehr ähnlich, weil die Drücke beidseitig auf die Membran einwirken. Bei der Absolutdruckmessung (P_{abs}) schließt die Membran eine luftleere Kammer ab und der Druck wirkt nur einseitig auf die Membran. Die Auslenkung ist dabei von der mechanischen Steifigkeit, dem Druck und dem Gegendruck abhängig. Anschließend wird die Membranauslenkung durch einen Wandler als elektrisches Signal ausgegeben.

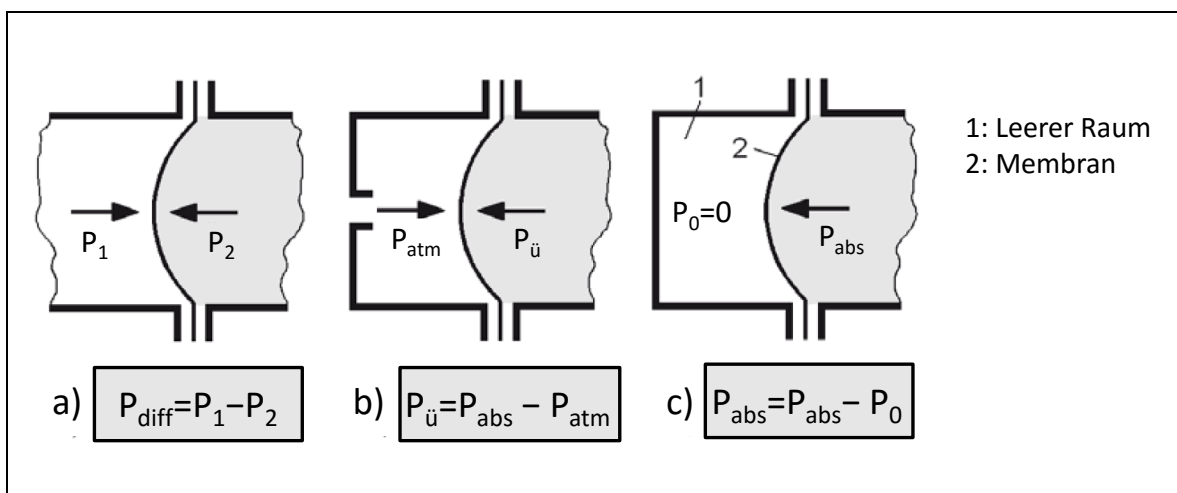


Abb. 2.3: Allgemeiner Aufbau eines Drucksensorelements

a) Differenzdruck; b) Überdruck; c) Absolutdruck [29].

In den folgenden Teilkapiteln werden die elektrischen Drucksensorelemente nach ihrem Wandlerprinzip unterteilt.

2.2.1 Piezoresistive Druckmessung

Als piezoresistive Sensorelemente werden häufig metallische Dehnungsmessstreifen (DMS), Halbleiter oder leitfähige Druckpasten eingesetzt. Die Membran besteht vor allem aus Edelstahl, Silizium oder Keramik. Die Widerstandsänderung (ΔR) bei metallischen Dehnungsmessstreifen wird durch die Geometrieänderung hervorgerufen und kann durch folgende Formel berechnet werden.

$$\Delta R = \frac{\rho_{sw} \cdot \Delta l}{\Delta A} \quad (2.7)$$

Wobei ρ_{sw} der spezifische Widerstand, Δl die Längenänderung und ΔA die Querschnittsänderung des Leiters sind. Im Gegensatz zum metallischen Material verändert dotiertes Silizium bei Deformation den spezifischen Widerstand. Die spezifische Widerstandsänderung ($\Delta\rho_{sw}$) ist dominierend, deshalb trägt die Geometrieänderung kaum zur Widerstandsänderung bei [6].

$$\Delta R = \frac{\Delta\rho_{sw} \cdot l}{A} \quad (2.8)$$

Diese Änderung ist außerdem anisotrop und somit von der Kristallorientierung abhängig [30]. Im Allgemeinen sind mit Dickschichttechnik hergestellte Dehnungssensoren viel empfindlicher als metallische DMS. Der K-Faktor liegt etwa bei 12 und ist somit sechsmal empfindlicher als metallische DMS [31]. In Verbindung mit der Dickschichttechnologie kommen Keramikmembranen am Häufigsten zum Einsatz. In Abb. 2.4 ist der Aufbau eines relativen Druckaufnehmers mit Siliziummesszelle dargestellt. Der Druckaufnehmer wird durch ein Gewinde an das zu messende Medium geschraubt. Dabei wirkt der Messdruck zuerst auf die chemisch beständigere Stahlmembran, das

Silikonöl leitet den Druck weiter an die Siliziummembran. Solche Vorrichtungen werden als Druckmittler bezeichnet und schützen die Messzelle z. B. vor aggressiven Medien. Auf der Siliziummembran der Messzelle befinden sich vier Halbleiter-DMS, die zu einer Vollbrücke verschaltet sind. Aufgrund der geometrischen Anordnung der DMS auf die Membran haben die Widerstandsänderungen von den DMS immer den gleichen Betrag, das Vorzeichen ist jedoch gegensinnig. Mit den Kompensationswiderständen können der Temperaturgang der Brücke kompensiert oder der Nullpunkt, z. B. aufgrund von Fertigungstoleranzen, ausgeglichen werden. Für weitere Details zu Kompensationsmethoden wird auf die Fachbücher von Rubner und Hesse hingewiesen [28, 29].

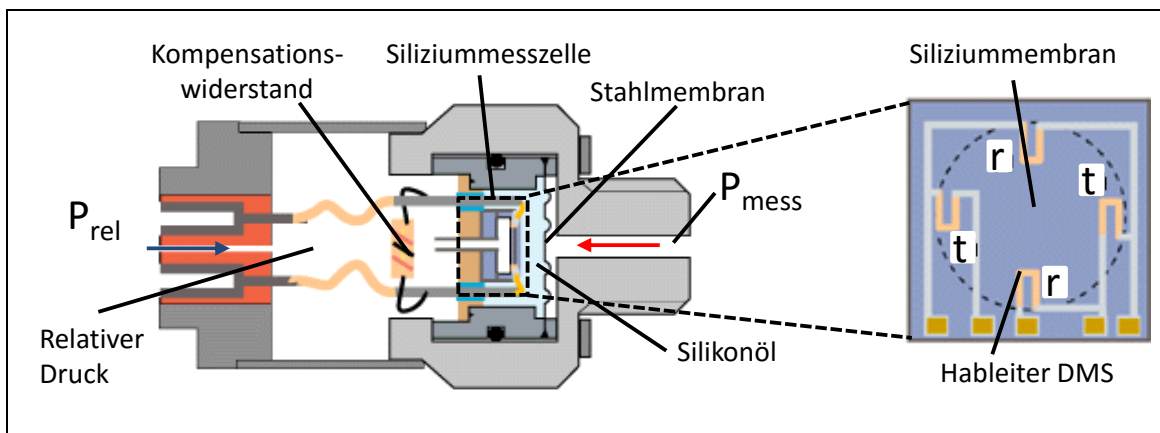


Abb. 2.4: Aufbau eines piezoresistiven Druckaufnehmers
(Quelle: Keller AG für Druckmesstechnik, überarbeitet).

Ein häufiges Problem ist eine plötzliche Druckänderung, die zum Beispiel beim Eröffnen oder Abschließen eines Ventils auftreten kann. Dadurch können Drücke deutlich über dem zugelassenen Arbeitsbereich entstehen. Silizium ist jedoch sehr spröde, die meisten Siliziumsensoren lassen nur einen Überdruck bis zum 1,5- bis 2,5-fachen des Arbeitsdrucks zu. Keramik, z. B. aus Aluminiumoxid [32], ist dagegen robuster, zudem können Strukturen zum Schutz vor Überdruck eingebaut werden [6]. Eine gängige Methode ist der passende Abstand zwischen der Membran und dem Grundkörper. Bei zu

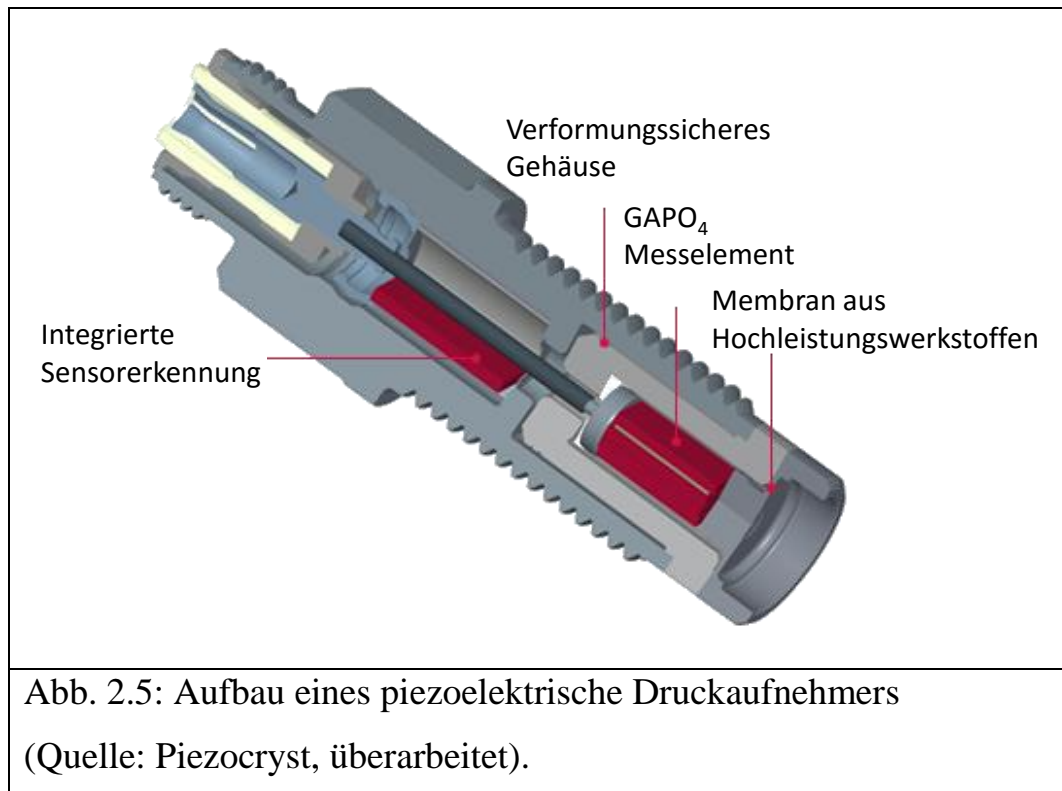
hohem Druck wird die Membran gegen den Grundkörper gepresst und kann somit nicht weiter ausgelenkt werden. Damit lassen sich Keramiksensoren bis zum 250-fachen über dem Arbeitsdruck schützen. Jedoch kann der Sensor damit nicht vor zu hohem Unterdruck geschützt werden. Keramikmembranen können aus technologischen Gründen nicht annähernd so dünn wie Siliziummembranen hergestellt werden. Demzufolge stoßen Keramikmembranen bei der Messung von kleinen Drücken an ihre Grenze.

Eine weitere Entwicklung sind die Druckmessumformer. Damit können die Messsignale bearbeitet, korrigiert, kompensiert und in Normsignalen ausgegeben werden. Normsignale sind definiert durch Spannungs- und Strombereiche (z. B. 0...100 mV, 0...10 V, 0,5...4,5 V, 4...20 mA). Der Nachteil eines Drucktransmitters ist Temperaturbeständigkeit der Elektronik. Aus diesem Grund können Druckmessumformer in der Regel nur bis zu einer Temperatur von 80 °C eingesetzt werden, dagegen kann der eingebaute piezoresistive Druckaufnehmer aus Siliziumbasis bis zu 200 °C [28] eingesetzt werden. Deshalb ist es vorteilhaft, bei höherer Temperatur die Elektronik nicht in den Druckaufnehmer zu integrieren. Bei Temperaturen über 200 °C sind die dotierten Stellen in Silizium aufgrund der Diffusion nicht mehr definiert. Piezoresistive Druckaufnehmer aus Keramik können bei Temperaturen weit über 200 °C noch eingesetzt werden.

2.2.2 Piezoelektrische Druckmessung

Piezoelektrische Sensoren werden den passiven Sensoren zugeordnet, weil sie aus der Messgröße ohne Treiberspannung ein elektrisches Signal generieren. Als piezoelektrisches Element werden vor allem Materialien wie einkristalliner Quarz, Blei-Zirkonat/Blei-Titanat (PZT), Lithiumniobat (LiNbO_3), Turmalin und Galliumorthophosphat (GaPO_4) verwendet. Aufgrund der Strukturinstabilität kann PZT nur bis zur einer Temperatur von 150 °C und

Quarz bis 300 °C [33] eingesetzt werden. Für Anwendungen über 300 °C sind deshalb LiNbO_3 und GaPO_4 diesen vorzuziehen. Mit temperaturbeständigen Komponenten kann zum Beispiel ein Druckaufnehmer mit GaPO_4 bis 700 °C eingesetzt werden. Deshalb werden sie häufig in Verbrennungsmotoren [33] und Gasturbinen verbaut [34]. In Abb. 2.5 ist der Aufbau eines hochtemperaturbeständigen Druckaufnehmers abgebildet. Der entscheidende Vorteil von piezoelektrischen Druckaufnehmern ist die hohe Temperaturbeständigkeit. So lange es eine Druckänderung gibt, werden Ladungen verschoben. Daher sind piezoelektrische Drucksensoren für die statische Druckmessung ungeeignet [35].



2.2.3 Kapazitive Druckmessung

Kapazitive und piezoresistive Druckaufnehmer sind die am meisten verwendeten Messprinzipien. Im Wesentlichen bestehen kapazitive Sensorelemente aus federelastischen Membranen, die mit einer leitenden Fläche (metallisiert oder eindiffundiert) versehen sind. Der Abstand zwischen zwei Elektroden

befindet sich im wenigen zehn Mikrometerbereich. Aufgrund von parasitärer Kapazität durch die Zuleitung und die Temperatureinflüsse wird häufig das Differentialprinzip verwendet [29].

In Abb. 2.6 ist ein differentieler Druckaufnehmer dargestellt, dabei definiert die Dicke des Aktivlotrings den Abstand zwischen den Elektroden. Die beiden Elektroden auf dem Grundkörper haben die gleiche Fläche und besitzen bei unausgelenkter Membran die gleiche Kapazität.

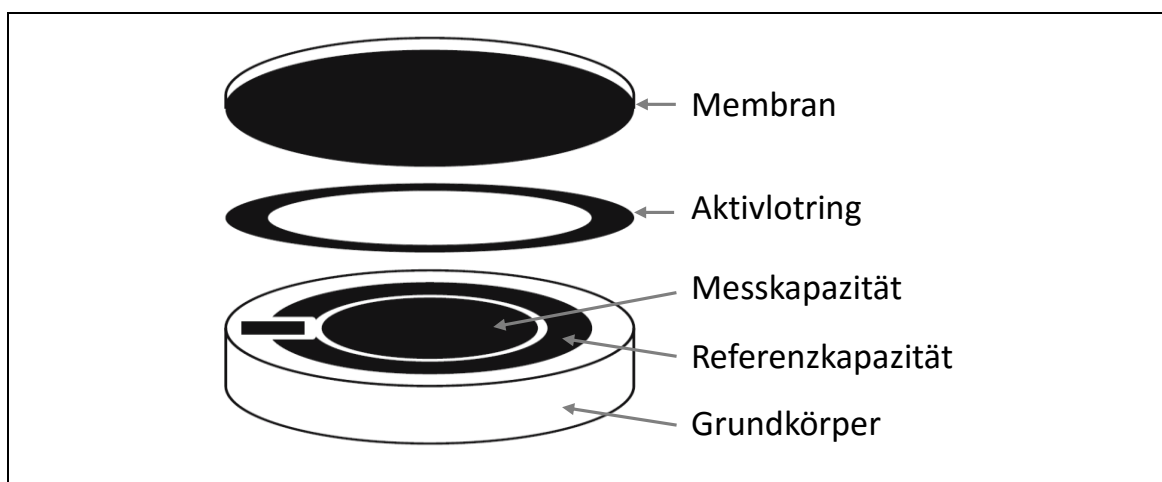


Abb. 2.6: Aufbau eines kapazitiven Drucksensors mit Differentialprinzip [6].

Wenn die Membran nach unten gelenkt wird, nimmt die Messkapazität (C_{mess}) stärker zu als die Referenzkapazität (C_{ref}) (siehe Formel (2.9)). Wobei C die Kapazität, θ_0 die elektrische Feldkonstante, θ_r die relative Permittivität, A die Fläche der Elektroden und d der Abstand zwischen den Elektroden ist.

$$C = \theta_0 \cdot \theta_r \frac{A}{d} \quad (2.9)$$

Der Druck (P) ist eine proportionale Größe aus dem Quotient der beiden Kapazitäten C_{mess} und C_{ref} (siehe Formel (2.10)).

$$P \sim \frac{(C_{\text{mess}} - C_{\text{ref}})}{C_{\text{mess}}} \quad (2.10)$$

Neben den Drucksensoren mit einer Messkammer können kapazitive Drucksensoren aus zwei Messkammern mit zwei auslenkbaren Membranen bestehen. Solche Sensoren können für die Differenzdruckmessung eingesetzt werden. Zusätzlich kann mit einem Zweikammersystem eine Mittelmembran zwischen den beiden Kammern für den Überlastschutz eingesetzt werden [28]. Mit der Voraussetzung, dass die beiden Kapazitäten den gleichen Wert aufweisen und von der Temperatur gleichermaßen beeinflusst werden, kann der Temperatureinfluss kompensiert werden. Aus Fertigungsgründen ist dies meistens nicht Fall, deshalb muss der Temperaturgang von kapazitiven Sensoren wie bei piezoresistiven Aufnehmern nachträglich korrigiert werden. Kapazitive Aufnehmer sowie piezoresistive Aufnehmer sind vergleichbar einfach aufgebaut. Der wesentliche Unterschied ist ein deutlich höherer Aufwand bei der Signalerfassung und -verarbeitung von kapazitiven Signalen.

2.2.4 Weitere Messprinzipien

Neben den bereits genannten Prinzipien existieren weitere weniger verbreitete Messmethoden wie drucksensitive Farben [27] und schwingende Druckaufnehmer [28]. Die Auflösung und die Druckmessbereiche von induktiven Druckaufnehmern sind mit piezoresistive und kapazitive Druckaufnehmern vergleichbar. Jedoch wurden bei der Recherche lediglich induktive Aufnehmer mit einer maximalen Arbeitstemperatur von 120 °C gefunden [28] (Quelle: Rubner und ABB GmbH, Modell 264HS). Induktive Sensoren verlieren weiterhin an Bedeutung, nur wenige Firmen bieten diese noch an.

Ein Beispiel für schwingende Druckaufnehmer sind der Resonanzdrahtsensor und der Schwingsensor aus Silizium oder Quarz. Die Schwingkörper werden auf Saiten gespannt, welche mit der Druckmembran verbunden sind. Abhängig von der Membranauslenkung verändert sich die Saitenspannung und damit verbunden die Resonanzfrequenz wie bei der Gitarrensaite. Diese Druck-

aufnehmer sind kostenintensiv und werden nur in wenigen Anwendungen eingesetzt, deshalb werden sie nicht näher erläutert.

2.3 Zusammenfassung Stand der Technik

Piezoresistive und kapazitive Messprinzipien dominieren in der Druckmessung, nur in Hochtemperaturanwendungen bei 600 °C können die beiden genannten Prinzipien piezoelektrische Aufnehmer nicht verdrängen. Ein wichtiger Aspekt bei der Anwendung ist die Materialwahl. Die Materialien müssen chemie- und temperaturbeständig sein, dürfen nicht mit den Messmedien interagieren und müssen in der Lebensmittelindustrie einsetzbar sein. Dabei hat sich gezeigt, dass die Sensoren aus Keramik einen entscheidenden Vorteil gegenüber Stahl haben. Um gegen aggressive Medien zu schützen, müssen Edelstahlmembranen mit Kunststoffen, keramischen Stoffen oder mit Edelmetallen beschichtet werden. Bei der Hochdruckmessung sind metallische Membranen eindeutig im Vorteil, weil der Druckaufnehmer ohne Dichtungen hergestellt werden kann [32]. Die Komponenten können durch Schweißen miteinander verbunden werden und erlauben somit die Messung von höheren Drücken. Dagegen sind Metallmembranen für die Messung des absoluten Drucks und niedriger Drücke aus technologischen Gründen zum jetzigen Zeitpunkt schwer realisierbar.

Alle Sensoren werden indirekt durch die Auslenkung von Membranen in elektrische Signale umgeformt. Zusätzlich sind die Drücke bei Fluiden senkrecht gerichtet und an allen Orten konstant. Drücke an Werkstücken sind durch die Spannkraft gerichtet, dadurch können bei unterschiedlichen Flächen und Unebenheiten verschiedene Druckspitzen am Bauteil auftreten. Eine Integration der vorhandenen Druckaufnehmer an Druckrollen, Spannbacken und Robotergreifern ist aufgrund des Sensoraufbaus nicht sinnvoll. Nanokomposite mit leitfähigen Nanopartikeln können diese spezielle Heraus-

forderung lösen, da sie Drücke durch die Deformation des Nanomaterials direkt in elektrische Signale umwandeln können. Durch den Verzicht auf Verformungskörper wie die Membranen können flachere Sensoren realisiert und z. B in die Spannbacken integriert werden.

Im nächsten Teilkapitel wird der Stand der Forschung von Nanokomposite untersucht. Ziel der Untersuchung ist es, eine Einschätzung über die Eignung der verschiedenen kohlenstoffbasierten Nanomaterialien und die passende Polymermatrix für die Druckmessung abgeben zu können. Zusätzlich sollen Herstellungsmethoden zusammengefasst und verglichen werden.

3 Einführung zu Nanomaterialien

Dieses Kapitel führt den Leser in die Thematik der Nanomaterialien. Es werden Tendenzen hinsichtlich der Materialeigenschaften aufgezeigt, welche durch die abnehmenden Dimensionen entstehen. Manche physikalische Effekte der „Makrowelt“, wie z. B. die Schwerkraft, spielen in der „Nanowelt“ kaum noch eine Rolle. Dagegen dominieren interatomare Kräfte und Oberflächeneffekte. Zusätzlich können durch geringfügige Änderungen in der Gitterstruktur oder Partikelgröße völlig andere Materialeigenschaften wie z. B. die Änderung von Leiter zu Halbleiter entstehen.

3.1 Risiken und Potentiale von Nanomaterialien

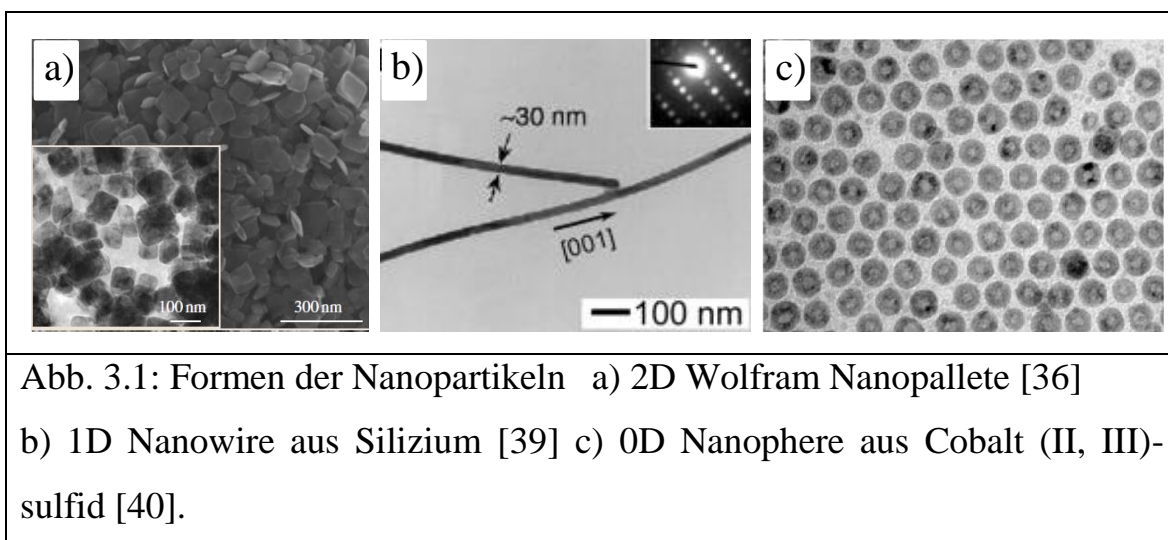
Die Nanotechnologie ist eine relativ junge Wissenschaft. Neben vielen vielversprechenden Forschungsergebnissen sind die Langzeitwirkungen auf den Menschen und die Umwelt nur sporadisch untersucht worden. Das prominenteste Beispiel für den unsorgsamen Umgang mit Nanomaterial ist der Asbest. Nanomaterialien existieren schon immer in der Natur, lange bevor der Mensch davon wusste. Zusätzlich wurde z. B. der Nanokohlenstoff, der durch Verbrennen von organischem Material entsteht, bereits in der Steinzeit bei der Höhlenmalerei als Tinte verwendet [36]. Mit Hilfe von Rußpartikeln (Carbon Black) konnte Johannes Gutenberg den Buchdruck erfinden. Dies wird als die größte deutsche Erfindung bezeichnet [37] und gehört zu den wichtigsten Bauteilen der Wissensvermittlung. Tatsache ist, Nanomaterialien haben immer existiert und können sich vorteilhaft und nachteilig auf die Gesundheit auswirken. Durch die Fähigkeit Nanopartikel künstlich herzustellen, sind die Chancen sowie die Risiken gleichermaßen gestiegen.

Viele in der Natur vorkommenden Nanomaterialien existieren jedoch in nicht nutzbarer Struktur, Reinheit oder nicht in ausreichender Konzentration, so dass sie für die Forschung und Industrie interessant sind. Ein Beispiel dafür

ist Graphen, das in einzelnen Lagen in Graphit vorhanden ist. Im einfachsten Fall lassen sich die einzelnen Graphenschichten durch einfache handwerkliche Mittel von Graphit trennen [38]. Diese Methode ist jedoch industriell untauglich, deshalb wird Graphen mittlerweile ebenfalls synthetisch hergestellt. In der Neuzeit sind zusätzlich synthetisch hergestellte Nanomaterialien entstanden, die in der Natur nicht existieren oder nicht konzentriert vorkommen wie zum Beispiel Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotube, CNT), Nanowire und Quantum Dots.

Nanopartikel können in unterschiedlichen Formen vorkommen. Aufgrund des atomaren Aufbaus werden sie in 2D-Strukturen, 1D- und 0D-Strukturen eingeteilt. In Abb. 3.1 sind beispielhafte Nanomaterialien aus diesen Gruppen abgebildet.

In vielen Bereichen wurden Nanomaterialien bereits erfolgreich eingesetzt, zur Verbesserung von Sportgeräten [41], zum Einsatz in Batterien als poröse Elektroden [42], in der Medizin oder sogar in Sonnencremes [36]. Das Potential von Nanopartikeln, wie z. B. für extrem schnelle Transistoren [43], ist enorm groß und momentan nicht abschätzbar.



3.2 Physikalische Eigenschaften von Nanomaterialien

Als Nanomaterial werden Partikel bezeichnet, die eine Größe von 1 bis 100 nm haben. Dadurch ist eine neue Disziplin entstanden, weil die dominierenden physikalischen Effekte vom makroskopischen Volumenmaterial abweichen. Ein Grund dafür ist das größere Verhältnis zwischen Flächenatomen zu der gesamten Atomanzahl in einem Nanopartikel. Deshalb ist nicht die Schwerkraft, sondern die atomaren Kräfte sind die dominierenden Kräfte. Nanopartikel würden sich gegenseitig anziehen und zu größeren Haufen ansammeln. Ein weiterer Effekt ist der zunehmende Bandabstand bei abnehmender Partikelgröße. Das ist zum Beispiel bei einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. single-walled carbon nanotube: SWCNT) (siehe Abb. 3.2c) und bei Quantum Dots der Fall. Der nächste Punkt ist die tendenziell abnehmende Schmelztemperatur bei kleiner werdender Partikelgröße sowie bei Goldpartikeln (siehe Abb. 3.2a) [36]. Zusätzlich müssen die Orientierungen der Nanopartikel und deren Gitterstrukturen betrachtet werden.

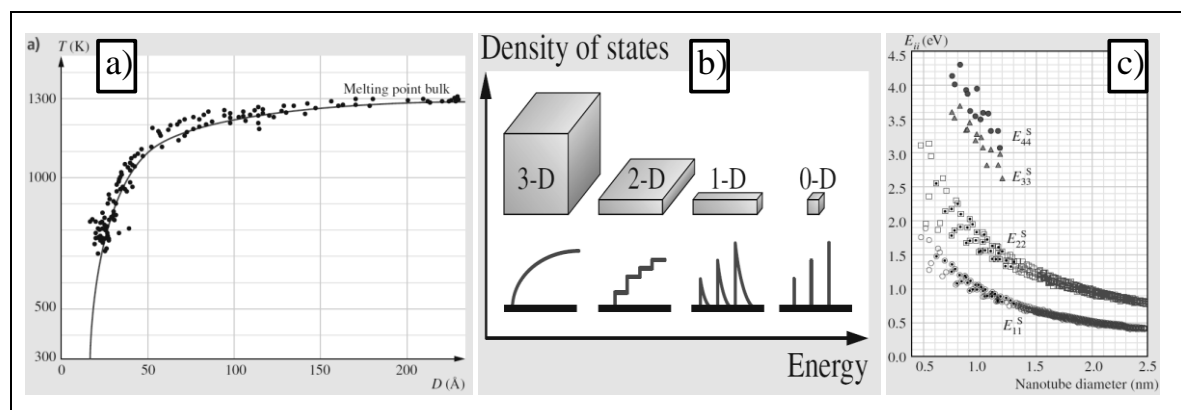


Abb. 3.2: Besondere physikalische Effekte bei Nanopartikeln [36]

a) Abhängigkeit zwischen Schmelztemperatur und Größe der Goldpartikeln
 b) Dimensionsabhängigkeit der Zustandsdichten c) Größenabhängigkeit der Bandabstände bei SWCNTs.

Bei Kohlenstoffnanoröhren zum Beispiel, können Elektronen und Wärme viel besser entlang der Röhren transportieren als parallel zur Röhre [44, 45]. Dazu werden die Zustandsdichten mit abnehmender Dimension immer diskreter (siehe Abb. 3.2b). Die Zustandsdichte gibt die Anzahl der Elektronenzustände pro Energieintervall und pro Volumeneinheit an. In einem 3D-Körper verlaufen die Zustände kontinuierlich. In einen 1D- und 0D-Körper gibt es zwischen den Zuständen Lücken, die ein Elektron nicht einnehmen kann. Um zwischen den Zuständen wechseln zu können, muss ein bestimmter Energiebetrag zugeführt oder abgegeben werden (*springen*). Dadurch existiert eine Besonderheit bei den 1D- und 0D-Nanopartikeln. Ein Nanopartikel aus einem chemischen Element kann dadurch mehrere Bandabstände haben. Die Elektronen können nur mit einem bestimmten Energiebetrag vom Valenzband zum Leitungsband angeregt werden. Dadurch können z. B. optische Sensoren aus 1D- und 0D-Nanopartikeln theoretisch schmalbandiger sein als optische Sensoren aus 3D-Körpern [46].

Eine wichtige Kraft unter den Nanopartikeln ist die Van-der-Waals-Kraft, welche die Partikel dazu bringt, Partikelhaufen zu bilden, um einen energetisch stabileren (*ärmeren*) Zustand einzunehmen „Energie-Kriterium“ [47]. Die elektrische Eigenschaft eines Partikelhaufens kann sich beträchtlich von den einzelnen Partikeln unterscheiden [48], weil die Atome an der Oberfläche im Verhältnis zur gesamten Atomanzahl abnehmen. Das ist einer der Gründe, warum kristallines Graphit nur eine Leitfähigkeit von 0,1 S/m [49] oder $40 \mu\Omega \text{ cm}$ [50] besitzt, wohingegen in Graphen ein ballistischer Transport besteht, sodass Elektronen mit 300stel ($1 \cdot 10^6 \text{ m/s}$) der Lichtgeschwindigkeit transportiert werden können [51]. Durch die Haufenbildung werden die Eigenschaften von Nanomaterialien denen der Volumenmaterialien immer ähnlicher. Das natürliche Bestreben zur Haufenbildung kann für die praktische Anwendung sehr hinderlich sein, weil die Eigenschaften des Mate-

rials sich zeitlich verändern. Zusätzlich können die vorteilhaften Eigenschaften eines Nanomaterials nicht vollständig genutzt werden.

Im Gegensatz zur Mikrotechnologie, bei der das Silizium im Mittelpunkt steht, ist das Gebiet der Nanotechnologie mit unzählbaren Nanomaterialien besetzt. Jedes Nanomaterial hat Vorteile und Nachteile, für eine Anwendung können daher prinzipiell mehrere Nanomaterialien in Frage kommen. Natürlich gibt es einige Nanomaterialnamen wie z. B. Graphen, das aufgrund des Nobelpreises im Jahr 2010 [52] häufiger als andere Nanomaterial genannt und untersucht wurde. Aktuell ist nicht abschätzbar, welches Nanomaterial in Zukunft eine vergleichbare Bedeutung für die Nanotechnologie wird, wie es das Silizium für die Mikrotechnologie, heute hat. Jedoch kann aus der Anzahl der Veröffentlichungen eine deutlich intensivere Erforschung von kohlenstoffbasierten Nanopartikeln verzeichnet werden.

3.2.1 Einteilung von Nanomaterialien hinsichtlich elektrischer Eigenschaften

Nanomaterialien haben ihren Ursprung in der Chemie und werden deshalb nach der chemischen Struktur wie z. B. nach Kohlenstoff, Metallen, Keramik und organischem Nanomaterial usw. eingeteilt. Aus Sicht eines Elektrotechnikers sind die elektrischen Eigenschaften vordergründig von Interesse. Deshalb werden die Nanomaterialien in dieser Arbeit in nichtleitende, halbleitende und leitende Nanomaterialien in Tabelle 3.1 eingeteilt. Neben den elektrischen Eigenschaften sind die magnetischen Eigenschaften für einen Elektrotechniker, z. B. für die Datenspeicherung, gleichermaßen interessant.

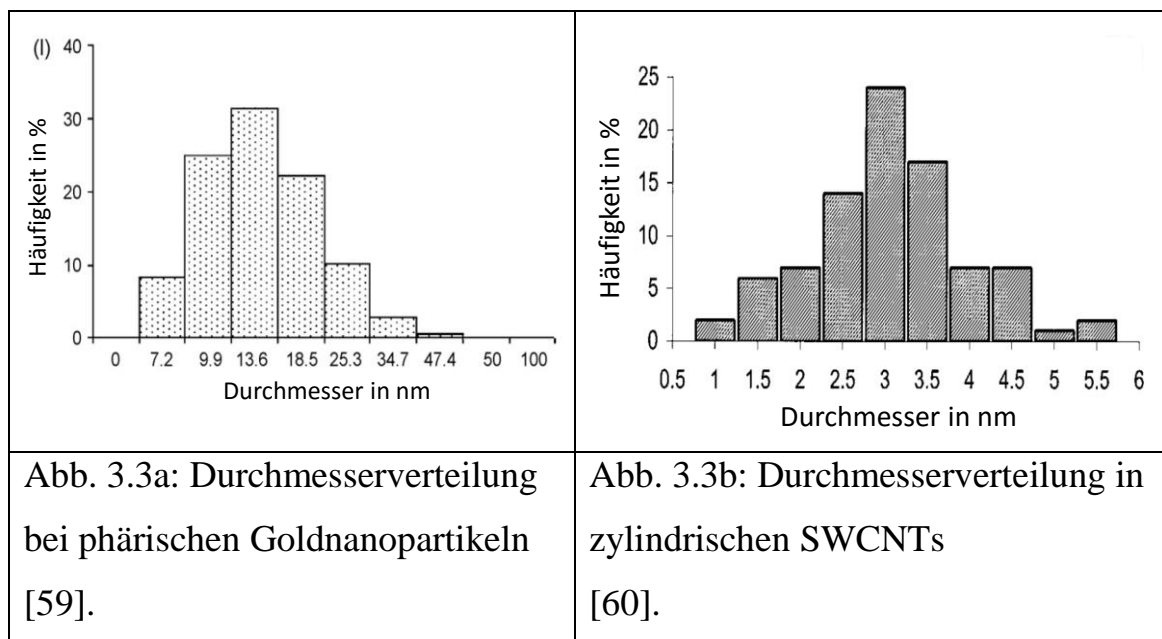
Tabelle 3.1: Elektrische Eigenschaften einiger ausgewählte Nanomaterialien
 X: Zutreffend; (X): bedingt zutreffend; 0: nicht zutreffend [53].

Einord- nung	Nanomaterial	Lei- tend	Halblei- tend	Nichtlei- tend
Kohlenstoff	Graphen	X	(X)	0
	Fullerene	(X)	X	0
	Nanodiamond	0	0	X
	Kohlenstoffnanoröhren	X	X	(X)
	Kohlenstofffasern	X	0	0
Nanowire	Pt, Au, Ni	X	0	0
	Si, GaN	0	X	0
	SiO ₂ , TiO ₂	0	0	X
Metalle	Gold	X	0	0
	Silber	X	0	0
	Indium	X	(X)	0
Keramik	In ₂ O ₃	0	X	0
	Yttria doped thoria	0	0	X
	BSPT ((1-X)BiScO ₃ - xPbTiO ₃ (Piezo)			
	Glasfaser	0	0	X
	Quantum dots	0	X	0

Die magnetischen Eigenschaften liegen jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit. Aufgrund der hohen Anzahl an Nanomaterialien und der Möglichkeit die atomare Struktur zu modifizieren, hat diese Einteilung kein Anspruch auf Vollständigkeit. Für die Einteilung der Nanomaterialien dienen hauptsächlich Fachbücher als Quellen.

Der Fokus dieser Arbeit ist die Verwendung von Nanomaterial für piezoresistive Anwendung, daher können ausschließlich leitende und halbleitende Nanomaterialien in Frage kommen. Der Einsatz von einzelnen Nanomaterialien zeigt eine deutlich höhere Empfindlichkeit in der Sensoranwendung [54-56]. Jedoch können die Nanomaterialien momentan nicht reproduzierbar hergestellt werden. Das bedeutet, dass jedes Nanopartikel etwas von der Länge, dem Durchmesser und von der Form der anderen Partikeln abweicht, die im Idealfall eine Gauss-Verteilung besitzen (siehe Abb. 3.3). Diese Abweichungen verursachen unterschiedliche Leitfähigkeiten und Empfindlichkeiten zwischen den einzelnen Sensorprototypen. Im Fall von SWCNTs zum Beispiel kann bereits eine kleine Durchmesservariation das elektrische Verhalten zwischen metallisch und halbleitend markant verändern [57, 58]. Deshalb sind Sensoren aus einzelnen Nanopartikeln für die industrielle Anwendung noch sehr unzuverlässig.

Über viele Methoden wie Ultrazentrifugation [61], Gel-Chromatographie [62], Dielektrophorese [63] wurde bis jetzt zur Sortierung der Größenunterschiede berichtet. Eine effektive Lösung wurde jedoch noch nicht gefunden.



Die Verwendung von Nanomaterialien als Komposite dagegen ist zuverlässiger. Die Einflüsse von den Abweichungen zwischen den einzelnen Partikeln werden durch die hohe Menge zu einem Mittelwert konvergiert. Die Eigenschaften einer größeren Menge an Nanopartikeln sind deutlich einfacher zu kontrollieren und herzustellen. Zusätzlich sind die meisten Nanomaterialien (außer Piezokeramik) einzeln nicht druckempfindlich, sondern dehnungsempfindlich. Deshalb ist es sinnvoll, sie in einer Polymermatrix einzubetten (Polymerkomposit) um eine Druckempfindlichkeit zu erreichen.

3.3 Nanokomposite

Nanokomposite bestehen aus mindestens zwei Komponenten von Makromolekülen. Die erste Komponente ist das Nanomaterial, die zweite Komponente ist ein organisches Material, wie zum Beispiel ein Polymer. Die ersten Anwendungen von Nanokomposite nutzen die chemischen Eigenschaften zur Verbesserung von Materialeigenschaften. Beispiele dafür sind die mit Glasfasern verstärkten Verbundwerkstoffe, schmutz- und wasserabweisende Oberflächen oder Rußpartikel in Reifen, um die Abnutzung zu verringern. Die elektrischen Eigenschaften finden bis jetzt in wenigeren Produkten Einsatz. Bisher konnten Nanokomposite in antistatischen Schichten, in Schaltern in der Tastatur und in druckempfindlichen Schichten für die Messung von Fussdrücken realisiert werden.

3.3.1 Herstellung von Polymernanokomposite

Bei gleichbleibendem Füllstoffgehalt und Material nimmt generell die Empfindlichkeit bei den Sensoren zu, wenn das Verhältnis zwischen Oberflächeatomen und den gesamten Atomen zunimmt [64]. Deshalb müssen die Nanopartikel vereinzelt werden, damit das optimale Potential der Nanopartikel genutzt werden können. Eine verbesserte Vereinzelnung führt bei leitfähigen Nanopartikeln zu höherer Leitfähigkeit, weil mehr Nanopartikel an der

Stromleitung beteiligt sind. Jedoch gibt es Berichte, dass eine leichte Agglomeration die Leitfähigkeit des Komposits sogar mehr vergrößert als eine gute Entbündelung [65, 66]. Die Entbündelung und die Einbettung in das Polymer können nach mehreren Verfahren erfolgen, die im Folgenden beschrieben werden.

Lösungsmittelbasierter Ansatz:

Zuerst werden die Nanopartikel in einem Lösungsmittel (unter anderem Wasser mit Tensiden, organischen Lösungsmitteln) gebracht. In diesem Zustand können die Partikel durch mechanische Prozesse wie Rühren oder durch Ultraschall dispergiert werden. Danach wird die Dispersion mit dem Polymer vermischt und die Lösungsmittel verdampfen [53]. Besonders leichtlösliches Polymer, wie z. B. Polyvinylalkohol, kann mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielen [67].

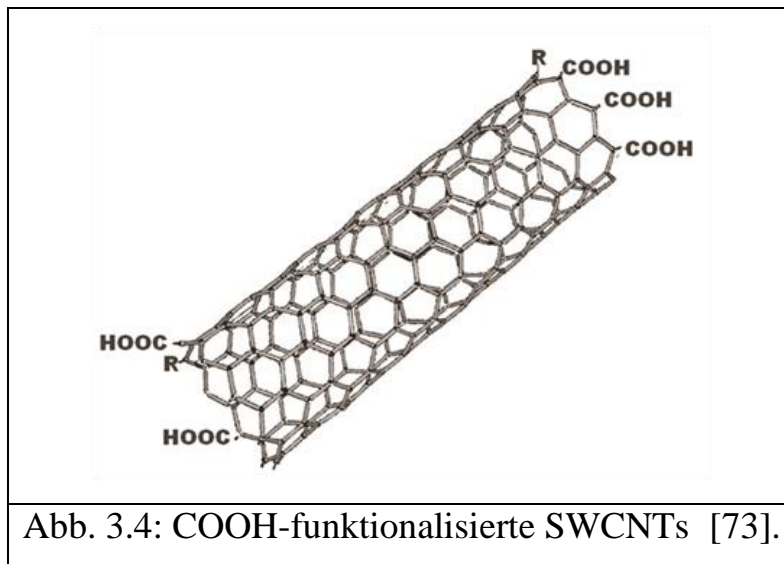
Schmelzansatz:

Dieser Ansatz eignet sich besonders gut für Thermoplaste, die nach dem Schmelzprozess ihre ursprüngliche chemische Struktur wieder einnehmen. Die Verarbeitung erfolgt in drei Schritten. Zuerst werden die Thermoplaste geschmolzen, danach werden die Nanopartikel dazu gegeben [68]. Ein hochviskose Masse entsteht und kann z. B. durch kalandrieren entbündelt werden. Im letzten Schritt kann die Schmelze durch Gießen oder Extrudieren in die gewünschte Form gebracht und anschließend abgekühlt werden [69].

In-situ-polymerisation:

Bezeichnend für die In-situ-Polymerisation ist, dass keine Reaktanz nötig ist, da alle im Material befindlichen Komponenten (Nanomaterial und Polymer) selbst an den chemischen Reaktionen beteiligt sind. Das bedeutet im Gegenzug, die Nanopartikel gehen eine chemische Bindung mit dem Polymer ein.

Die Bildung einer chemischen Bindung zwischen Nanomaterial und dem Polymer ist nicht trivial. In vielen Fällen müssen Adaptermoleküle für die Bindung geschaffen werden [70, 71]. Dadurch können sich die Eigenschaften der Nanopartikel verändern. Im Fall von CNTs, zum Beispiel, können Carboxy-Moleküle als Adapter fungieren (siehe Abb. 3.4). Durch das Anbringen der Carboxy-Gruppe an die CNTs, was als Funktionalisierung bezeichnet wird, werden die Gitterstrukturen zerstört. Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit deutlich reduziert [72]. Ein besonders hohes Elastizitätsmodul konnte aufgrund der kovalenten Bindung [71] damit erreicht werden.

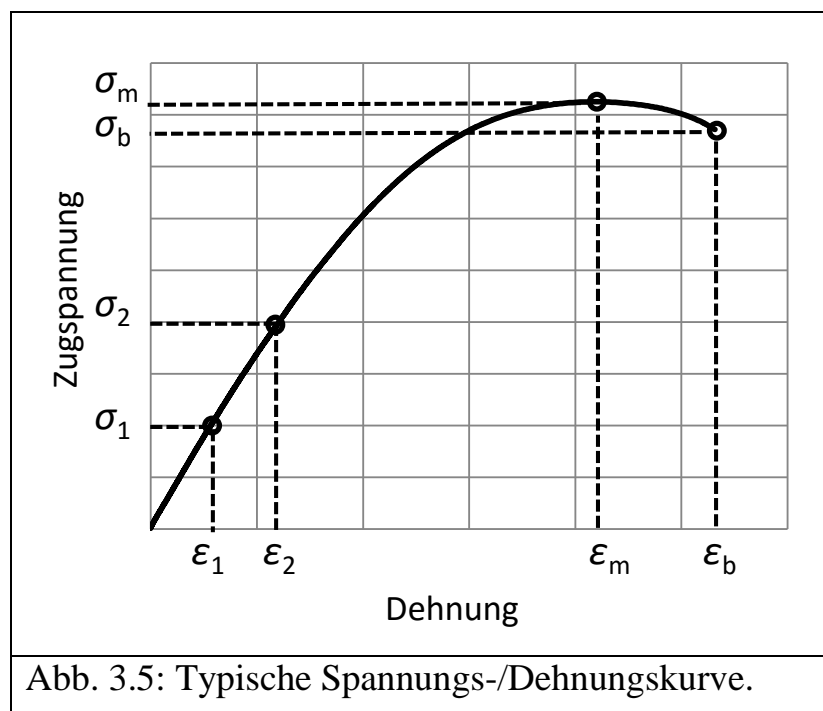


3.3.2 Mechanische Eigenschaften von Polymernanokomposite

Die mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul (E-Modul) und Zugfestigkeit von Kunststoffen können durch Partikel wie zum Beispiel Kohlenstofffasern, Glasfasern, Rußpartikeln oder Kohlenstoffnanoröhren entscheidend verbessert werden [74, 75]. Selbst wenn das E-Modul von perfekten CNTs [75] eine Größenordnung größer ist als bei Kohlenstofffasern und Glasfasern [76], kann dieser Vorteil in Komposite mit zufällig verteilten CNTs momentan nicht voll umgesetzt werden. Die mechanischen Eigenschaften eines CNT-Komposits sind vergleichbar oder sogar schlechter als Komposite mit Kohlenstofffasern und Glasfasern [76, 77].

Für die Steigerung der mechanischen Eigenschaften sind gerichtete CNTs vorzuziehen. Zufällig verteilte CNTs in Polymer zum Beispiel, erreichen ein E-Modul von 6 GP und eine Zugfestigkeit von 100 MPa. Dagegen erreichen gerichtete CNTs in Polymer ein E-Modul von 80 GPa und eine Zugfestigkeit von 3.600 MPa, was eine Größenordnung höher ist [77].

Die mechanischen Eigenschaften können durch statische und dynamische Versuche festgestellt werden. Dabei wurden zwei etablierte Prüfverfahren (Zugprüfverfahren und Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)) häufig angewendet. Bei den Zugprüfverfahren wird die Probe beispielsweise durch eine Universalprüfmaschine gezogen. Aus dem Anstieg der Spannungs-/Dehnungskurve wird das E-Modul (Zugmodul) bestimmt (siehe Abb. 3.5). Für Kunststoffe (DIN 527-1) und faserverstärkte Kunststoffe (DIN 527-5) ist das Zugmodul aus den Zugspannungen (σ_1 ; σ_2) und den Dehnungen von $\varepsilon_1=0,05\%$ und $\varepsilon_2 = 0,25\%$ zu bestimmen. Die Zugfestigkeit (σ_m) ist die Spannung des ersten Spannungsmaximums während des Zugversuches. Die Bruchspannung ist die Spannung, bei der die Probe gebrochen wird. Dementsprechend wird die Dehnung der Zugfestigkeit (ε_m) und die Bruchdehnung (ε_b) definiert.



Im Vergleich zum Zugprüfverfahren können durch die DMA-Methode weitere Eigenschaften wie z. B. die Viskoelastizität in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz und der Temperatur analysiert werden. Für nicht-linear-elastische Materialien (besonders Materialien ohne kristalline Struktur z. B. Kunststoffe) setzt sich die mechanische Spannung aus einem linearen Anteil und einem viskosen Anteil (Formel (3.1)) zusammen. Dabei ist $\sigma(t)$ die momentane mechanische Spannung, ε_0 die maximale Dehnung, E' das Speichermodul, E'' das Verlustmodul, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit.

$$\sigma(t) = \underbrace{\varepsilon_0 E' \sin(\omega t)}_{\text{linearer Anteil}} + \underbrace{\varepsilon_0 E'' \cos(\omega t)}_{\text{viskoser Anteil}} \quad (3.1)$$

Abhängig von der Probe wird aus der angelegten Kraft und der Auslenkung die mechanische Spannung und die Dehnung berechnet. Für ein rein elastisches Material sind die mechanische Spannung und die Dehnung gleichphasig. Für ein rein viskoses Material eilt die Spannung um 90° voraus. In Versuchsablauf werden die maximale Spannung (σ_0), die maximale Dehnung sowie die Phasenverschiebung (δ) bestimmt (siehe Abb. 3.6).

Dadurch können aus den folgenden Beziehungen das Speichermodul und das Verlustmodul berechnet werden.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3.2)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (3.3)$$

Der Verlustfaktor ($\tan \delta$) ist ein Maß für die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials und ist wie folgt definiert [78].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.4)$$

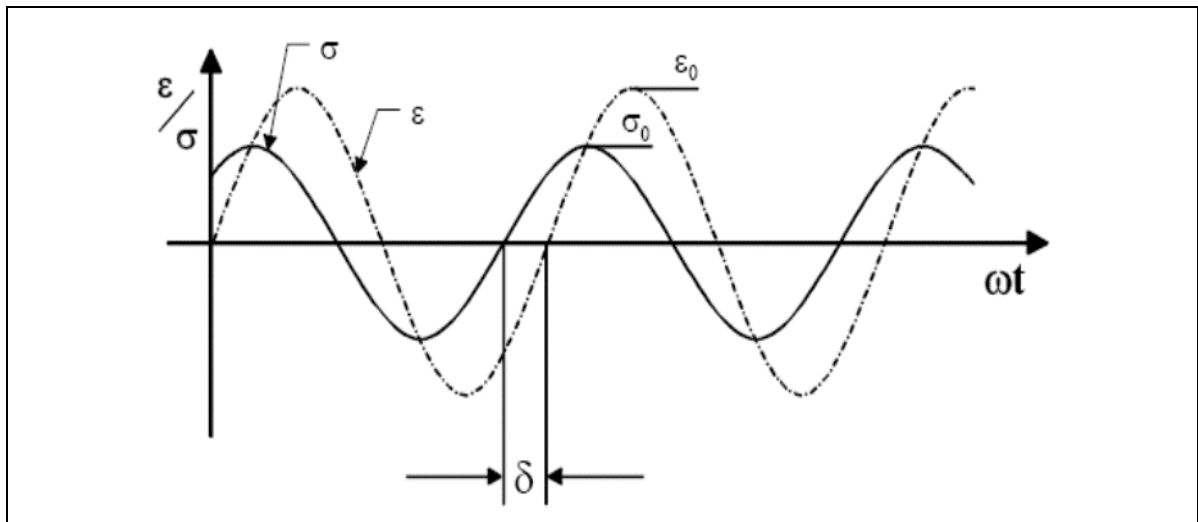


Abb. 3.6: Phasenverschiebung zwischen mechanischer Spannung u. Dehnung [78].

Je größer der Verlustfaktor desto mehr Energie wurde bei der Verformung des Materials in Wärme umgewandelt. Ein Sensor aus Nanokomposit, der das elektrische Signal durch die Verformung verändert, sollte einen möglichst kleinen Verlustfaktor aufweisen.

3.3.3 Elektrische Eigenschaften von Polymernanokomposite

Die elektrischen Eigenschaften eines Komposits hängen von den Materialeigenschaften der einzelnen Komponenten ab. In diesem Abschnitt werden die elektrischen Eigenschaften von leitenden Nanokomposite erläutert, welche aus leitendem Nanomaterial und isolierendem Polymer bestehen.

Leitungsmechanismen:

Der Unterschied zum Leitungsmechanismus von Elektronen in Metallen, bei denen der Widerstand pro Volumeneinheit örtlich unabhängig konstant bleibt, liegt darin, dass es bei Nanokomposite unterschiedliche Widerstände gibt. Am Beispiel von CNTs werden Widerstände, Kapazität und Induktivität gezeigt. Die Abb. 3.7 wurde durch Kombination mehrerer Literaturquellen erstellt. Da die CNTs eine viel höhere Steifigkeit besitzen als das Matrixma-

terial, wird angenommen, dass sich die Kapazität C_{CNT} und die Induktivität L_{CNT} unter Dehnung und Druck nicht ändert. Daher sind R_{T} und C_{K} bei Dehnung und Stauchung die auszuwertenden Variablen. Cohen *et al.* demonstriert, dass piezoresistive und piezokapazitive Messungen mit demselben Material möglich sind [79]. Wenn ein Gleichstrom angelegt wird, können die kapazitiven und induktiven Komponenten vernachlässigt werden.

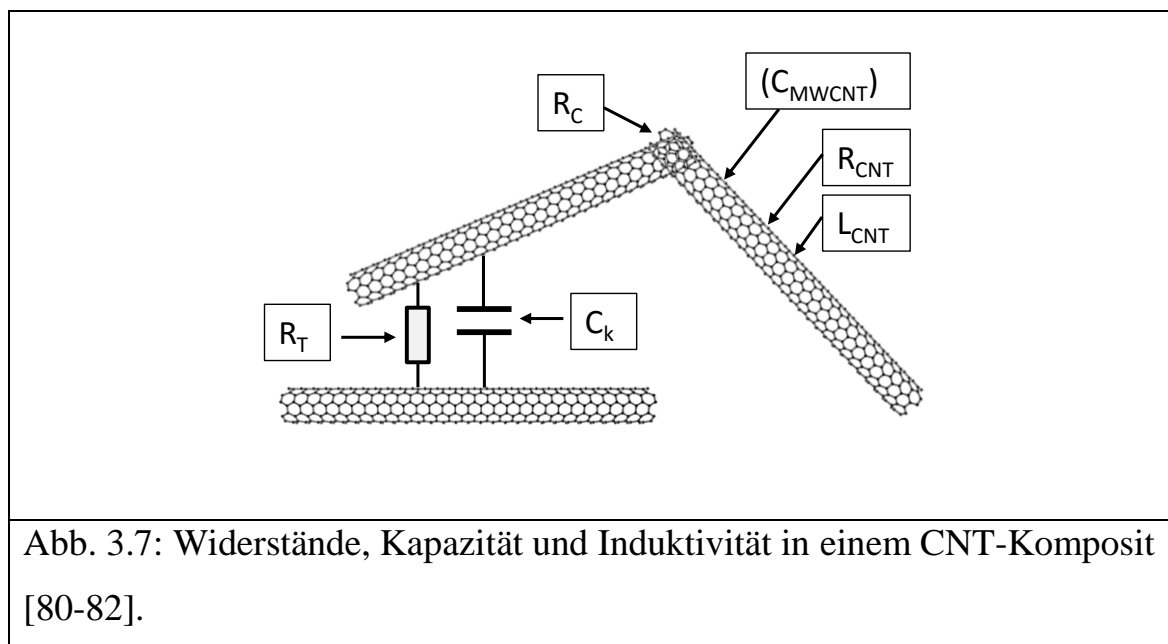


Abb. 3.7: Widerstände, Kapazität und Induktivität in einem CNT-Komposit [80-82].

In diesem Fall setzt sich der gesamte Widerstand aus drei Teilwiderständen zusammen, wobei R_{CNT} der Widerstand der CNTs, R_{C} der Kontaktwiderstand und R_{T} der Tunnelwiderstand ist. Die Elektronen in metallischen CNTs können sich in einem gewissen Abstand frei bewegen (mittlere freie Weglänge), ohne mit einem Atom zu kollidieren [83]. Dieser besondere Transportmechanismus wird als ballistischer Transport bezeichnet. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in CNTs beträgt je nach CNT-Art 30 nm bis zu einigen Zehnmikrometern [80, 83]. Ein Elektron, das sich in Kupfer bewegt, stößt dagegen bereits nach 0,38 nm auf ein Kupferatom [84]. Für den ballistischen Transport besitzen ideale metallische CNTs den sogenannten Quantenwiderstand, welche für einwandige CNTs (SWCNTs) mit zwei leitenden Kanäle 6,45 k Ω beträgt [80]. Der Quantenwiderstand kann mit folgender Formel be-

rechnet werden. Wobei \hbar die Planck-Konstante, N Anzahl der leitende Kanäle und e die Elementarladung ist.

$$R_{\text{CNT}} = \frac{\hbar}{2 \cdot N \cdot e^2} \quad (3.5)$$

(nur der ohmsche Anteil, das akustische Phonon und optische Phonon wurden hier nicht betrachtet)

Aufgrund der π -Orbitale besitzt eine metallische Schale bei CNTs zwei leitende Kanäle [85]. Ist der zu transportierende Weg etwas länger als die freie Weglänge, dann ist der gesamte Widerstand nicht wie vermutet etwas größer, sondern doppelt so groß [86], weil ein Elektronen zwei Mal angestoßen werden muss.

Der Widerstandswert von realen CNTs dagegen weicht stark vom theoretischen Werten ab und ist von der Länge, dem Durchmesser [87], der leitenden Schalenanzahl [88] und von Schalendefekten abhängig [89]. Mehrwandige CNTs (engl. multi-walled carbon nanotube: MWCNT) können einen kleineren Widerstand als SWCNTs besitzen, weil mehrere Schalen den Strom parallel transportieren können. Der bis jetzt kleinste gemessene Widerstand für 10-schalige MWCNTs ist 0,7 k Ω [90].

Der Kontaktwiderstand sollte sich im Bereich dessen von Graphitschichten mit einem spezifischen Widerstand von $1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$ [91] befinden. Aufgrund von Schalendefekten kann der Abstand zwischen zwei CNTs vom theoretischen Abstand mit 0,34 nm auf 0,138 nm reduziert werden [92]. Dadurch könnte der Kontaktwiderstand zwischen zwei CNTs viel kleiner sein als der Widerstand zwischen zwei Graphiteschichten. Zusätzlich hängt der Kontaktwiderstand von der Kontaktfläche sowie der Lage der CNTs ab [93, 94].

Bei angelegtem Wechselstrom können die kapazitiven und induktiven Anteile nicht mehr vernachlässigt werden. Dabei ist C_k die Kopplungskapazität

zwischen zwei CNTs, L_{CNT} die Induktivität einzelner CNTs und gegebenenfalls C_{MWCNT} die Kapazität zwischen den Schalen von MWCNTs. Alle genannten Parameter sind von sehr vielen Faktoren abhängig und sind aktuell Gegenstand der Forschung.

Der Tunnelwiderstand (R_{T}) kann wie folgt berechnet werden [95, 96]. Wobei J die Stromdichte, V die elektrische Potentialdifferenz, A die Querschnittsfläche für den Tunnelbereich, e die Elementarladung, m die Elektronenmasse, \hbar die Planck-Konstante, d der Abstand zwischen zwei CNTs und λ die Barrierehöhe ist.

$$R_{\text{T}} = \frac{V}{A \cdot J} = \frac{\hbar^2 \cdot d}{A \cdot e^2 \sqrt{2 \cdot m \cdot \lambda}} \exp\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\hbar} \cdot \sqrt{2 \cdot m \cdot \lambda}\right) \quad (3.6)$$

Ein leitfähiges Nanokomposit besteht somit aus einer Vielzahl von Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten, die entweder parallel oder in Reihe miteinander verbunden sind. Dadurch ist es kaum möglich, aus den einzelnen Teilgrößen eines Partikels das gesamte Verhalten des Nanokomposits quantitativ zu bestimmen.

Dafür werden andere Methoden wie die Perkolationstheorie verwendet um das gesamte System zu beschreiben. Dabei können die einzelnen Teilgrößen nicht mehr berücksichtigt werden. Für die Anwendungen der Nanokomposite ist eine detaillierte Beschreibung in atomarer Ebene nicht zweckmäßig, daher werden Beschreibungen der Eigenschaften auf Systemebene angewendet.

Perkolation:

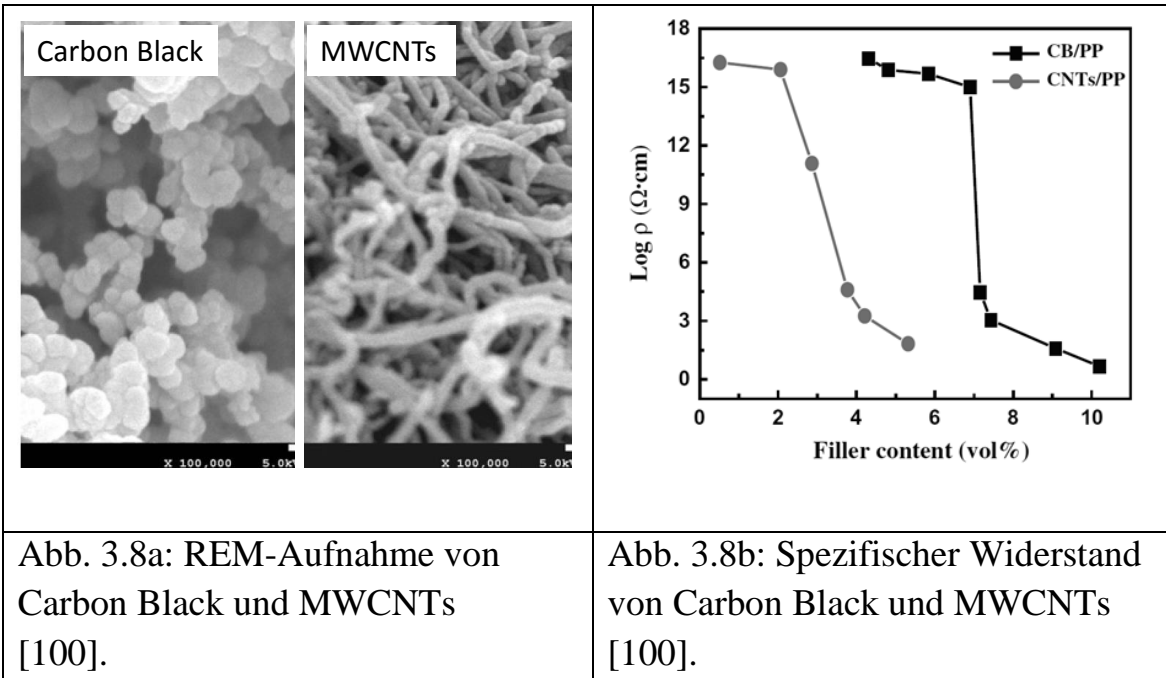
Die Perkolationstheorie stammt aus der statistischen Mathematik um das gesamte Verhalten von unstrukturierten Materialien zu studieren, die durch Verbinden von mehreren diskreten Objekten aufgebaut werden [97, 98]. Die Perkolationstheorie kann nicht nur für den elektrischen Transport, sondern auch für die thermische und optische Durchlässigkeit angewendet werden.

Nach dieser Theorie hängen die gesamten Materialeigenschaften mit dem Anteil der einzelnen Materialkomponenten (f und f_c) zusammen, die eine e-Funktion-Charakteristik besitzen [97].

$$\text{Eigenschaft} \propto |f - f_c|^{\pm e} \quad (3.7)$$

Der elektrische Widerstand nach der Perkolationstheorie wird am Beispiel nanopartikelbefüllter Polymer erklärt. Ohne Nanopartikel ist das Polymer nicht leitfähig. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt reduziert sich der gesamte Widerstand allmählich. Wenn der Füllstoffgehalt eine kritische Konzentration erreicht hat, nimmt der Widerstand stark ab. Diese Konzentration wird als Perkulationsgrenze bezeichnet. Eine weitere Zunahme des Füllstoffgehalts führt zu einem weniger abnehmenden Widerstand bis Sättigung eintritt. Nicht nur der Füllstoffgehalt, sondern auch das Matrixmaterial sowie die Form [87] des Nanomaterials, spielen bei der Perkolation eine entscheidende Rolle. Theoretisch können 2D-Partikel (z. B. Graphen) mit vergleichbarem Füllstoffgehalt früher leitfähige Pfade bilden als 1D-Partikel (z. B. CNT). Wiederrum ist ein kleinerer Füllstoffgehalt bei 1D-Partikeln als bei 0D-Partikeln (z. B. Carbon Black) für die Bildung von elektrischen Pfaden notwendig (siehe Abb. 3.8) [99, 100].

Abb. 3.8b zeigt den spezifischen Widerstand von Carbon Black und MWCNTs bei veränderter Volumenkonzentration, bei der weniger MWCNTs notwendig sind, um die Perkulationsgrenze zu erreichen. Nicht nur der Füllstoffgehalt der leitfähigen Partikel, sondern auch die Parameter beim Dispergieren können Einflüsse auf die Perkolation ausüben. Kovacs *et al.* zeigen, dass geringere Scherkräfte bei der Dispersion zu einer höheren Leitfähigkeit bei MWCNT-Komposite führt [101]. Zusätzlich können durch Variation der Scherrate unterschiedliche Verläufe in der Füllstoffgehalt-Leitfähigkeit-Kurve erreicht werden.



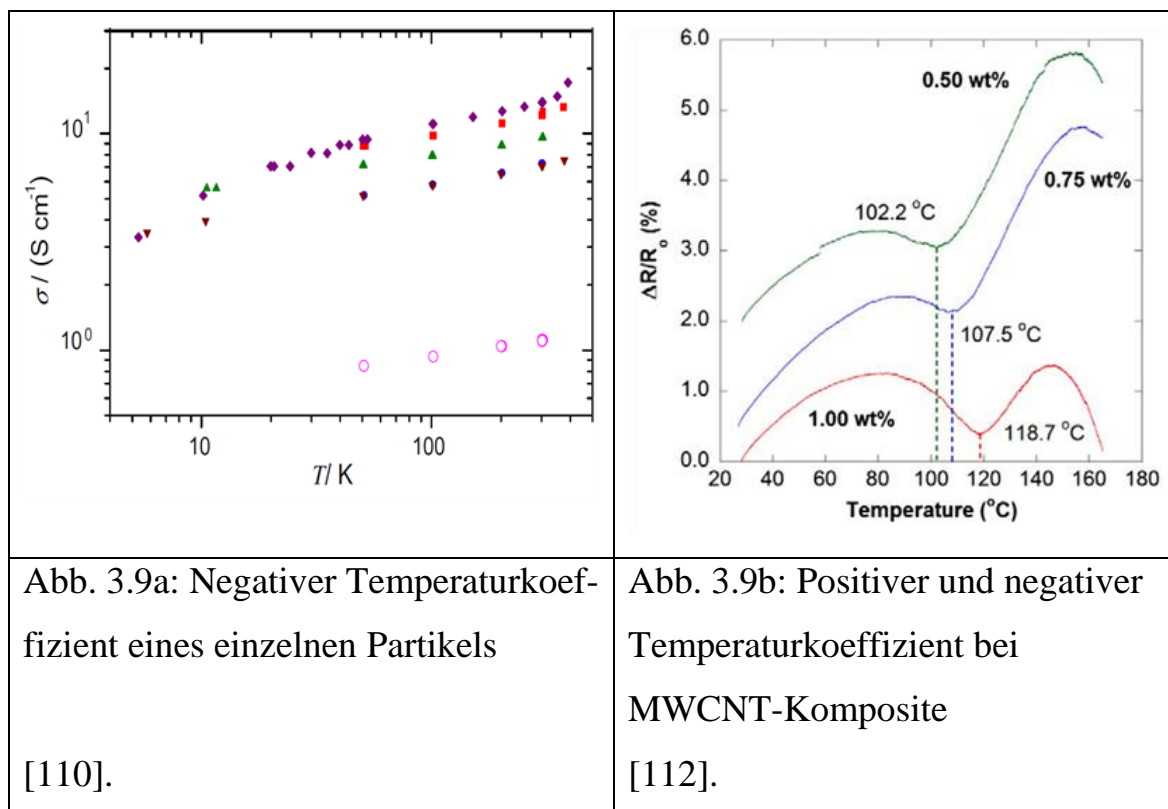
3.3.4 Temperaturabhängigkeit von Polymernanokomposite

Ein großer Unterschied existiert zwischen dem Temperaturverhalten von einzelnen Partikeln und deren Komposite. Bei einzelnen Partikeln dominiert die quantenmechanische Struktur. In einem Komposit hingegen wird das elektrische Verhalten durch alle Komponenten bestimmt. Die Mechanismen für die elektrische Leitung ändern sich, wenn mehrere Partikel an der elektrischen Leitung beteiligt sind. Dadurch entstehen zwischen den Partikeln Potentialbarrieren, welche durch den Tunneleffekt überbrückt werden können. Deshalb ist die Temperaturabhängigkeit in der Nähe der Perkolationsgrenze am stärksten ausgeprägt [102], da eine kleine Volumenänderung eine große Widerstandsänderung hervorrufen kann.

Am Beispiel von MWCNT wird dieser Sachverhalt gezeigt. MWCNTs sind theoretisch bei 0 K leitfähig, sodass sie oft als metallisch gelten [103]. Aufgrund der statistischen Verteilung besitzen viele MWCNTs einen kleinen Bandabstand oder können sogar Halbleiter sein. Kaneto *et al.* haben bei einzelnen MWCNT sowohl positive als auch negative Temperaturkoeffizienten beobachtet [104]. MWCNTs zeigen bei Temperaturen von 4 K bis 20 K noch

einen halbleitenden Charakter, das heißt, die Leitfähigkeit ist von der angelegten Spannung abhängig [105]. Durch den kleinen Bandabstand wird diese bei steigender Temperatur >30 K überbrückt, sodass einzelne MWCNTs einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) besitzen. Das NTC-Verhalten wird bei Kaiser und Skákalová mit einer Begünstigung des Austauschs von Elektronen zwischen den Schalen bei höheren Temperaturen begründet [103, 106]. Die inneren Schalen von MWCNTs werden leitfähig, dadurch können pro MWCNTs mehr als zwei leitfähige Kanäle entstehen [107]. Es existieren mehrere Modelle, die die Temperaturabhängigkeit beschreiben. Die Forscher sind sich jedoch nicht einig, welches Modell am besten dafür geeignet ist [105, 108, 109]. Fakt ist, in den meisten experimentellen Versuchen wurde ein NTC-Verhalten bei einzelnen MWCNT beobachtet [103, 108-110]. Bei Raumtemperatur zeigen MWCNTs eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie, was auf ein metallisches Verhalten schließen lässt [103, 105, 111].

Werden MWCNTs z. B. mit einem Polymer vermischt, kann der Widerstand-Temperatur-Verlauf vom MWCNT-Gehalt (siehe Abb. 3.9) und dem Polymer abhängig sein [112]. Dabei können negative Temperaturkoeffizient (NTC)-Verhalten, welche von MWCNTs hervorgerufen werden, und positive Temperaturkoeffizient (PTC)-Verhalten [103], welche durch Polymerausdehnung entstehen, abwechselnd dominieren. Wird ein hoher Füllstoffgehalt (8 wt%) von MWCNTs verwendet, existieren kaum noch Tunnelübergänge, dadurch dominiert wieder das NTC-Verhalten der MWCNTs [113]. Dabei können die Dicken der Schichten eine Rolle spielen, je dicker die Schichten desto wahrscheinlicher kann die Volumenausdehnung zum gesamten Widerstandsverhalten (PTC) beitragen [103].



3.4 Nanokomposite für piezoresistive Kraft-/Druckmessung

In diesem Kapitel werden die Vor- und Nachteile verschiedener Nanopartikel diskutiert, die für eine piezoresistive Anwendung in Frage kommen. Das Ziel ist die Auswahl eines geeigneten Nanokomposits für die Druckmessung. Besonders interessant ist die direkte Druckempfindlichkeit bei Komposite. Dabei wird kein Verformungskörper benötigt um den Druck zu messen, weil der Druck das Komposit direkt verformt. Um möglichst viele Aspekte hinsichtlich der Sensorherstellung und Sensorcharakteristik miteinander vergleichen zu können, wurde zusätzlich nach der Kraft- und Dehnungsmessung mit Nanokomposite recherchiert. In einem kleinen Messbereich um den Nullpunkt können ähnliche Verhalten bei Dehnung und Stauchung erwartet werden.

Prinzipiell sind alle leitenden und halbleitenden Nanomaterialien für die Verwendung in Komposite geeignet. Aufgrund der Dehnungen sollen die Komposite zwei grundsätzliche Anforderungen erfüllen. Die beiden Anforderungen lauten: gute Haftung zwischen Nanomaterial und Matrix sowie eine

hohe Flexibilität des Nanomaterials. Für die gute Haftung zwischen Nanomaterial und Matrixmaterial soll eine atomare, molekulare oder eine kovalente Bindung geschaffen werden. Deshalb werden zum Beispiel bei mit Glasfaser verstärkten Kunststoffen die sogenannten Haftvermittler [114] eingesetzt, um kovalente Bindungen zwischen der Silizium-atomen und der Polymermatrix zu schaffen.

Komposite mit Nanowire sind meistens porös, deshalb werden sie unter anderem als poröse Elektroden für Batterien eingesetzt [42]. Bei Kraft und Druck können diese Komposite sogar einfacher als das reine Matrixmaterial zerbrochen werden [115]. Aus dieser Überlegung heraus sind anorganische Nanomaterialien wie die meisten Nanowire aufgrund schlechter Haftung und mangelnder Flexibilität für eine piezoresistive Anwendung weniger geeignet. Zusätzlich ist es schwierig, Nanowire in einer Polymermatrix zu dispergieren, deshalb wird zuerst eine reine Nanowireschicht hergestellt, welche anschließend mit Polymer übergossen wird [116, 117]. Streng genommen ist es kein Komposit, sondern ein Zwei-Schichten-Material. Die Empfindlichkeit ist zwar sehr hoch, jedoch steigt die Widerstandsänderung bei zunehmenden Dehnzyklen kontinuierlich, was auf eine dauerhafte Schädigung des Materials hindeutet (siehe Abb. 3.10). Ein möglicher Grund dafür ist die schlechte Haftung zwischen Nanopartikeln und Kompositmatrix, sodass bei Dehnung mechanische Spannungen entstehen und die Verbindungsstellen aufbrechen.

Dünne leitfähige Schichten sind dehnungsempfindlich, jedoch nicht druckempfindlich. Für die Druckanwendung scheiden somit Nanowire aus mehreren Gründen aus.

In einem Komposit mit metallischen sphärischen Nanopartikeln, treten unter Dehnung weniger unterschiedliche mechanische Spannungen auf. Aufgrund der Geometrie können Kräfte gleichmäßiger verteilt werden.

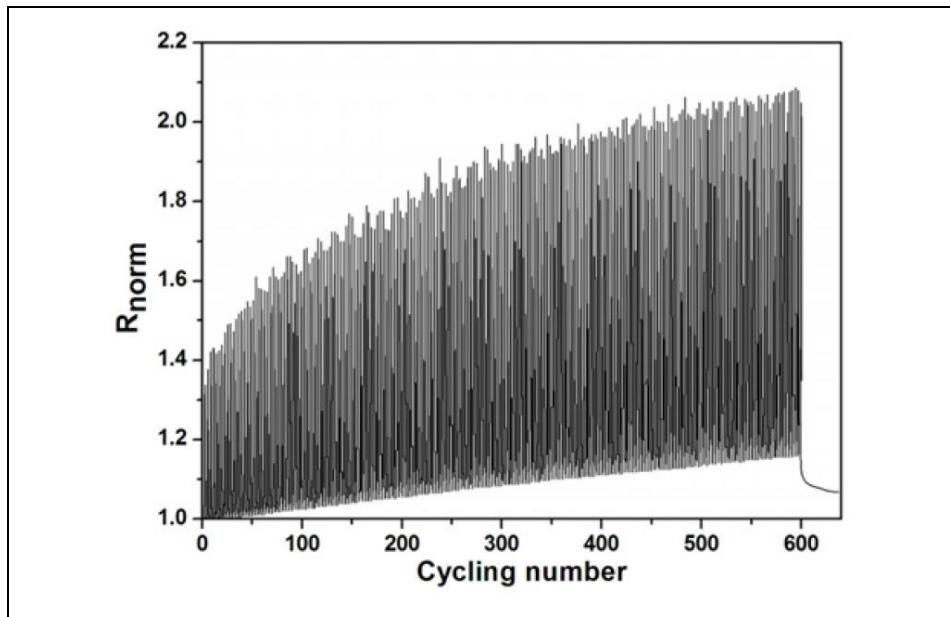


Abb. 3.10: Widerstandsänderung eines Nanowire-Komposits bei mehrere Messzyklen [116].

Jedoch würde sich die Nanosphäre aufgrund des Dichteunterschieds in einem Polymer absetzen. Eine Dispersion ist dadurch nicht langfristig stabil.

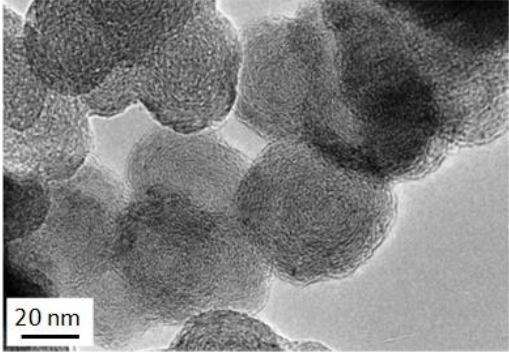
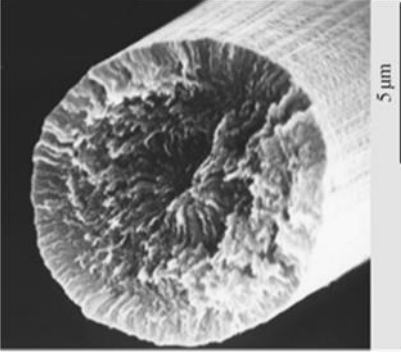
Zusätzlich sollen aus Oxidationsgründen nur Edelmetalle eingesetzt werden, welche aus wirtschaftlichen Gründen einen Nachteil darstellen. Aufgrund der chemischen Kompatibilität können kohlenstoffbasierte Nanomaterialien kovalente Bindungen mit dem Polymer eingehen, was eine hohe Haftung verspricht. Zusätzlich liegen die Dichten dieser Nanomaterialien näher an denen von Polymeren, wodurch das Absetzen der Partikel minimiert wird. Eine detaillierte Analyse der genannten Nanopartikel wird in den folgenden Kapiteln behandelt.

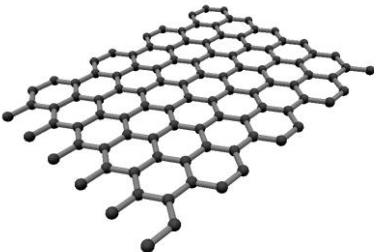
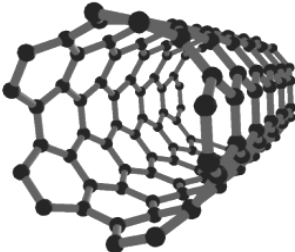
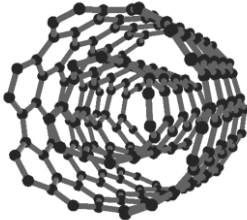
3.5 Kohlenstoffnanokomposite für Kraft-/Druckmessung

Alle kohlenstoffbasierten Komposite zeigen dehnungsabhängige Widerstandsänderungen (Graphite [118], Kohlenstofffasern [119, 120]). Viele weitere Faktoren, die für einen Sensor wichtig sind, wie z. B. die Temperaturabhängigkeit, Wiederholgenauigkeit, Drift usw., wurden bisher nur lückenhaft un-

tersucht. Aus dem jetzigen Kenntnisstand kann keine zuverlässige Aussage getroffen werden, welches Nanomaterial das geeignetere ist. Aus der Kohlenstofffamilie können fünf in Frage kommende Vertreter aufgezählt werden: Carbon Black, Kohlenstofffasern, Graphen, SWCNTs, MWCNTs. Die Strukturen der genannten Nanopartikel werden in Abb. 3.11 und Abb. 3.12 gezeigt.

Im Vergleich zu den anderen drei Nanopartikeln besitzen die Strukturen von Carbon Black und Kohlenstofffasern keine durchgängige kristalline Struktur.

	
<p>Abb. 3.11a: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme von Carbon Black [121]</p>	<p>Abb. 3.11b: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Kohlenstofffasern [122]</p>

		
<p>Abb. 3.12a: Atomare Struktur von Graphen</p>	<p>Abb. 3.12b: Atomare Struktur von SWCNTs</p>	<p>Abb. 3.12c: Atomare Struktur von MWCNTs</p>

Die Gitterstrukturen sind häufig unterbrochen, viele Stellen sind mit amorphem Kohlenstoff oder mit anderen Elementen wie z. B. Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besetzt. Kommerziell zu erwerbendes Graphen, SWCNTs und MWCNTs sind mit weniger Fremdatomen kontaminiert, sie besitzen eine regelmäßige kristalline Struktur. Deshalb wurden besonders hohe Festigkeit [123] und hohe Leitfähigkeiten [106] bei diesen Materialien festgestellt.

Für einen Vergleich ist es wichtig, für die Kenndaten gleiche Einheiten zu haben. Aufgrund der unterschiedlichen Angaben zwischen Volumenprozent und Gewichtsprozent in den Veröffentlichungen ist eine Umrechnung für den Vergleich notwendig. Für diesen Zweck wurden die Volumenprozent in Gewichtsprozent mit folgender Beziehung umgerechnet.

$$X_{wt\%} = \frac{X_{vol\%} \cdot \rho_{part}}{X_{vol\%} \cdot \rho_{part} + \left(1 - \frac{X_{vol\%}}{100}\right) \cdot 100 \cdot \rho_{polymer}} \quad (3.8)$$

Dabei ist $X_{wt\%}$ das Gewichtsprozent, $X_{vol\%}$ das Volumenprozent, $\rho_{polymer}$ die Dichte des Polymers und ρ_{part} die Dichte des Nanomaterials. In den meisten Veröffentlichungen sind jedoch die Dichten der verwendeten Materialien nicht angegeben. Daher wurde nach bestem Gewissen beim Hersteller recherchiert, um möglichst die exakten Dichten der Polymere und der Nanomaterialien zu erhalten. Um eine bessere Nachvollziehbarkeit zu erreichen, sind die ursprünglichen Werte in Kursivschrift in den folgenden Tabellen dargestellt. Im Folgenden wird auf die einzelnen Nanopartikel detaillierter eingegangen, dabei stehen die Herstellung der Nanokomposite, die Sensorcharakteristik in Kraft- und Druckmessung, die Leitfähigkeit sowie die Empfindlichkeit im Fokus.

3.5.1 Carbon Black für Kraft- und Druckmessung

Carbon Black wird auf Deutsch im Allgemeinen als Ruß bezeichnet, es entsteht durch Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Materialien. Hochwertiger Industrieruß mit einem hohen Kohlenstoffanteil um die 90 % und definierter Partikelgröße muss unter kontrollierten Bedingungen hergestellt werden [124]. Hochwertiges Carbon Black besitzt eine teilweise kristalline Struktur, die jedoch nicht durchgehend ist (vergleiche Abb. 3.11a). Das hergestellte Carbon Black wird meistens bei der Reifenherstellung verwendet. Jedoch gibt es bereits marktreife sensorische Anwendungen, welche leitfähiges Carbon Black verwenden, zum Beispiel die Messung von Druck an Fingern [125] und in Schuhen [126, 127].

Knite *et al.* berichten über Carbon Black in synthetischem Kautschuk (Polyisopren), welches druck- und dehnungsempfindlich ist [128]. Bei einer Dehnung (ϵ) bis 10 % hat das Komposit eine Empfindlichkeit von 150, ab einer Dehnung von 10 % bis 40 % steigt die Empfindlichkeit exponentiell bis zu einer Empfindlichkeit über 10.000. In einem Temperaturbereich von 20 °C bis 70 °C ändert sich der Nennwiderstand um einige Zehnprozent. Der Nachteil dieses Sensors ist, er kann nicht gleichzeitig Dehnung und Kompression messen, da in beide Richtungen eine positive Widerstandsänderung herrscht. Zusätzlich hat das Signal bei Kompression eine breitere Hysterese. Weitere Veröffentlichungen bestätigen die hohen Empfindlichkeiten von Carbon Black in Elastomeren. Zusätzlich kann durch die Zugabe von Aluminiumoxid eine höhere Langzeitstabilität und eine kleinere Hysterese bei der Druckmessung erreicht werden [133].

In Tabelle 3.2 werden die berichteten Kennwerte von Carbon Black zusammengefasst. Dabei wurden die Volumenprozent nach Formel (3.8) mit entsprechender Materialdichte in Gewichtsprozent umgerechnet.

Tabelle 3.2: Kennwerte von Carbon Black-Komposite

Verwendete Abkürzungen: Polyisopren (PIP); Polypropylen (PP); Polymethylmethacrylat (PMMA); Dichte von Carbon Black 1,8-1,9 g/cm³ [129, 130].

Polymer (Dichte)	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
PIP			150 ($\epsilon = 0,1 \%$) 1.000-10.000 ($\epsilon=0,1 \%$ – $0,4 \%$); (10 wt%)	[128]
PP (0,9 g/cm ³) [131]	13,8 (7,0 vol%)	$1 \cdot 10^{-4}$ (14 wt%; 7,16 vol%) $3 \cdot 10^{-4}$ (19 wt%; 10 vol%)	200 (14 wt%; 7,16 vol%)	[100]
PMMA (1,18 g/cm ³) [132]	0,4 (0,26 vol%) 4,1 (2,7 vol%)	$1 \cdot 10^{-10}$ (0,38 wt%; 0,25 vol%) $1 \cdot 10^{-7}$ (0,76 wt%; 0,5 vol%) $1 \cdot 10^{-4}$ (4,5 wt%; 3 vol%)		[66]

Carbon Black ist sehr günstig und kann in einer Vielzahl von Materialien dispergiert werden, in Elastomeren [100], Thermoplaste [66], Monomeren (PVP) [134] usw. Durch den Entwicklungsvorsprung kann Carbon Black in definierter Größe und Qualität hergestellt werden. Trotz hoher Empfindlichkeit sind die Leitfähigkeiten sehr klein und der Temperatureinfluss kann nicht vernachlässigt werden.

3.5.2 Kohlenstofffasern für Kraft- und Druckmessung

Kohlenstofffasern sind zylindrische Fasern die durch Funkenentladung oder aus der Gasphase hergestellt werden [122]. Als Kohlenstofffasern werden Strukturen bezeichnet, die einen Durchmesser von 1 μm bis zu einigen Zehnmikrometern besitzen. Diese Fasern sind massiv aufgebaut und werden häufig zur Steigerung der mechanischen Festigkeit und/oder Steifigkeit verwendet. Im Allgemeinen sind Kohlenstofffasern sehr spröde und besitzen bereits als reines Material eine sehr geringe Leitfähigkeit (3,3 S/m) [120]. Eine Weiterentwicklung sind die Kohlenstoffnanofasern, die einen Durchmesser im Bereich von einigen 10 bis 100 nm besitzen. Durch bessere Kontrolle der Herstellungsparameter (Wachstumskeime und Wachstumsbedingungen) ist eine kleinere Struktur mit einer teilweise durchgängigen kristallinen Struktur herstellbar. Dadurch kann eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Kennwerte von Kohlenstofffaser-Komposite

Verwendete Abkürzung: Polycarbonat (PC).

Polymer	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
Epoxid		0,1 (Carbon Matten, kein Komposit)	0,025	[120]
PC	0,5-1	$2,2 \cdot 10^{-13}$ (0,5 wt%) $1,09 \cdot 10^{-11}$ (1 wt%) 0,025 (3 wt%) 0,043 (5 wt%) 0,08 (7 wt%)		[119]

Die Leitfähigkeiten sind etwa einige Größenordnungen höher als mit rundem Carbon Black. Jedoch sind die Messsignale sehr verrauscht [120, 135]. Daher

könnten die Kohlenstofffasern möglicherweise zur Detektion von Strukturzerstörungen eingesetzt werden [136]. Für den Einsatz bei wiederkehrenden Messungen sind die Signale zu unpräzise.

3.5.3 Graphen für Kraft- und Druckmessung

Als Graphen werden einlagige Graphitschichten bezeichnet. Synthetisiertes Graphen (Bottom-up Methode) werden durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) oder durch Funkenentladung [137] hergestellt und sind momentan nicht in ausreichender Menge kommerziell erhältlich. Graphen kann außerdem aus natürlichen hochgeordneten (pyrolytischen) Graphiten hergestellt werden (Top-down Methode). In Pulverform kann Graphenoxid oder reduziertes Graphenoxid erworben werden. Graphenoxid dagegen neigt nicht zur Verklumpung und kann leicht in Wasser dispergiert werden. Die Leitfähigkeit von Graphenoxid ist jedoch gering, zur Verbesserung wird daher häufig eine Reduzierung mit Säuren oder mit einer Temperaturbehandlung vorgenommen. Reduziertes Graphenoxid oder Graphenschichten neigen jedoch dazu zu verklumpen und sind daher schwieriger zu dispergieren. Gute Ergebnisse bei Dehnungsmessungen liefert synthetisiertes Graphen in Schichtsystemen (kein Komposit) [138-140]. Dehnungen bis zu 20 % konnten mit diesen Strukturen gemessen werden. Die Kennlinien sind linear und eine Empfindlichkeit von rund 2 wurde erreicht. Synthetisiertes Graphen ist schwierig in Komposite zu dispergieren, daher können die Vorteile von Graphen nicht ausgeschöpft werden [137].

Das durch die Top-down Methode hergestellte Graphen in einem Komposit kann dagegen Empfindlichkeiten bis zu 230 erreichen [141]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sich die gespaltenen Graphenschichten in einer Disper-sion befinden. Dadurch kann das Graphen direkt im Polymer dispergiert werden. Die Leitfähigkeiten sind im Vergleich zu anderen Nanomaterialien sehr

hoch (487 S/m) [142] (siehe Tabelle 3.4). Wang *et al.* haben die Langzeitstabilität und die Hysterese untersucht. Bei nur einer Dehnung von 0,03 % zeigen die Signale bereits eine markante Hysterese. Die Langzeitstabilität lässt viel Raum für eine verbesserte Entwicklung zu.

Tabelle 3.4: Kennwerte von Graphen-Komposite

Verwendete Abkürzungen: Polydimethylsiloxan (PDMS); Polystyrene (PS); Polyethylene hohe Dichte (PE-HD); Dichte von pyrolytischem Graphit: 2,2 g/cm³ [143].

Polymer (Dichte)	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
PDMS (1,1 g/cm ³) [144]	15,1 (8,15 vol%)	1 (20,5 wt%; 11,4 vol%) 10 (30,65 wt%; 18,1 vol%)	233,5 (15,4 wt%; 8,33 vol%) 162 (17,9 wt%; 9,85 vol%) 70,2 (19,6 wt%; 11,41 vol%) 21,1 (25,6 wt%; 14,65 vol%) 3,9 (30,6 wt%; 18,08 vol%)	[141]
Epoxid		487,3 (3 wt%)	11,4 (3 wt%)	[142]
PE-HD (0,957 g/cm ³) [145]	1,2 (1 vol%)	1·10 ⁻⁶ (2,46 wt%; 2 vol%) 5·10 ⁻⁵ (4,17 wt%; 3,4 vol%)		[137]
PE-HD (0,94 g/cm ³)	0,156 (0,07 vol%)	0,1 (1,3 wt%; 0,6 vol%)		[146]

3.5.4 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren für Kraft- und Druckmessung

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren werden auf Englisch als single-walled carbon nanotubes bezeichnet (SWCNTs). Auch wenn SWCNTs in Ruß durch zufällige Umstände entstehen können, werden sie künstlich durch Funkenentladung, CVD [147] hergestellt. SWCNTs können als metallisch oder halbleitend vorkommen [57, 58], das ist eine große Besonderheit bei diesen Nanopartikeln. Die Durchmesser von SWCNTs liegen typischerweise bei 1 bis 5 nm [106] und können theoretisch sehr lang sein (praktisch einige Zehn μm). Kang *et al.* untersuchten die elektrischen Dehnungseigenschaften von SWCNT in Polymethylmethacrylat und stellten eine Empfindlichkeit von 5,3 bei 0,5 wt% fest (siehe Tabelle 3.5).

Eine weitere Zunahme des Füllstoffgehalts zeigte ebenfalls eine Abnahme der Empfindlichkeit. Obwohl der Bandabstand einzelner halbleitender SWCNT unter Dehnung sich verändert [148] und damit eine hohe Empfindlichkeit [149] verspricht, können diese Vorteile in einem Komposit nicht umgesetzt werden. Trotz des höheren Grads an kristalliner Struktur liegen die Leitfähigkeiten nur im Bereich von Carbon Black. Die niedrige Leitfähigkeit kann mit der Zusammensetzung von halbleitenden und metallischen SWCNTs in Komposite begründet werden.

Zum jetzigen Zeitpunkt bestehen zwei Drittel der SWCNTs aus halbleitenden Röhren nach der Synthese. Nachbehandlungen durch Gel-Chromatographie, Zentrifugation oder Dielektrophorese [61-63] können die metallischen von den halbleitenden SWCNTs trennen. Diese Methoden sind momentan noch sehr aufwendig und für die industrielle Anwendung ineffektiv. Eine effektivere Trennung der SWCNTs würde die Attraktivität für industrielle Anwendungen deutlich steigern.

Tabelle 3.5: Kennwerte von SWCNT-Komposite

Verwendete Abkürzungen: Polymethylmethacrylat (PMMA); Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS); Polyimide (PI); Polystyrene (PS).

Polymer	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
PMMA		$3,3 \cdot 10^{-6}$ (1 wt%) $3,3 \cdot 10^{-3}$ (10 wt%)	5,3 (0,5 wt%) 1 (10 wt%)	[150]
PSS			0,208	[151]
PI	0,035-0,05		4,21 (0,05 wt%) 0,7 (10 wt%)	[152]
PS	0,2	$5 \cdot 10^{-9}$ (0,2 wt%) $5 \cdot 10^{-2}$ (0,4 wt%) 1 (1,5 wt%)		[153]
PMMA	0,3	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,3 wt%) $5 \cdot 10^{-6}$ (0,6 wt%) $5 \cdot 10^{-2}$ (1,6 wt%)		

3.5.5 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren für Kraft- und Druckmessung

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren werden auch als multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) bezeichnet. MWCNTs bestehen aus mehreren ineinander gesteckten Röhren und können durch die gleichen Verfahren wie SWCNTs hergestellt werden. Aufgrund des größeren Durchmessers und dem damit verbundenen sehr kleinen Bandabstand, sind sie bei Raumtemperatur leitfähig [111]. Sowohl einzelne MWCNTs [54] als auch Netzwerke in Komposite zeigen Dehnungsempfindlichkeiten. Je nach Qualität der verwendeten MWCNTs und Polymere können die Leitfähigkeiten in den begutachteten Veröffentlichungen von $7 \cdot 10^{-4}$ S/m bis zu 125 S/m betragen [154] (siehe Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Kennwerte von MWCNT-Komposite.

Material	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
Epoxid	0,5 – 1	0,02 (1 wt%) 1 (2 wt%) 10 (5 wt%)	22,4 (1 wt%) 12 (2 wt%) 6 (5 wt%)	[155]
Epoxid 10 nm MWCNTs- gekrümmt		$7,07 \cdot 10^{-4}$ (5 wt%) $1,92 \cdot 10^{-3}$ (7 wt%) $5,33 \cdot 10^{-3}$ (10 wt%) $4,49 \cdot 10^{-2}$ (15 wt%)	3,8 (5 wt%) 4,1 (7 wt%) 4,3 (10 wt%) 3,2 (15 wt%)	[154]
Epoxid 40 – 90 nm MWCNTs-gerade		10,4 (5 wt%) 65,8 (7 wt%) 95,2 (10 wt%) 125,1 (15 wt%)	22,4 (1 wt%) 7,6 (4 wt%) 6,2 (5 wt%) 4,8 (7 wt%)	[154]

Alle Autoren berichten über eine höhere Empfindlichkeit bei geringerem Füllstoffgehalt. Hu *et al.* untersuchten die Widerstandsänderung bei Dehnung und Kompression [155] auf einem Biegebalken. Dabei zeigte sich, dass die Empfindlichkeit bei steigender Dehnung zunimmt und bei steigender Kompression abnimmt. Das gleiche Verhalten wurde von Kang *et al.* bei Dehnung berichtet [156]. Zusätzlich ist die Empfindlichkeit bei Kompression kleiner als bei Dehnung. Es wurde ebenfalls über die Druckempfindlichkeiten von MWCNTs in Elastomeren berichtet [157]. Mohiuddin *et al.* zeigen, dass Polymere mit einem hohen E-Modul für die Druckmessung geeignet sind. Sie dispergierten MWCNTs in Polyetheretherketon (ein Thermoplast), dadurch

konnte ein Druck bis zu 40 MPa gemessen werden. Die Widerstände kehren jedoch nicht zu ihren ursprünglichen Werten zurück [158].

3.5.6 Kohlenstoffnanokomposite im Vergleich

Die Leitfähigkeiten der genannten Komposite verlaufen alle nach der Perkolations-theorie. Das bedeutet, es gibt einen kritischen Füllstoffgehalt, bei dem alle Partikel miteinander verbunden sind und elektrische Pfade entstehen (Perkolationsgrenze). Über der Perkolationsgrenze steigt die Leitfähigkeit exponentiell an. Hinsichtlich der Empfindlichkeit haben alle Komposite eines gemein: bei geringerem Füllstoffgehalt besitzen sie eine größere Empfindlichkeit (siehe Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Vergleich der Kennwerte von Nanokomposite.

Nanomaterial	Perkolationsgrenze in wt%	Leitfähigkeit in S/m	Empfindlichkeit	Quelle
Carbon Black	0,4 4,1 13,8	$1 \cdot 10^{-10}$ (0,38 wt%) $1 \cdot 10^{-4}$ (4,5 wt%)	150 (10 wt%) 200 (14 wt%)	[66, 100, 128]
Kohlenstofffasern	0,5 – 1	$2,2 \cdot 10^{-13}$ (0,5 wt%) 0,08 (7 wt%)	24 (7,7 wt%)	[119, 120]
Graphen	0,156 1,2 14,4	1 (19,6 wt%) 487,3 (3 wt%)	11,4 (3 wt%) 233,5 (15,5 wt%)	[141, 142, 146]
SWCNTs	0,035 – 0,05 0,2	$3,3 \cdot 10^{-6}$ (1 wt%) $3,3 \cdot 10^{-3}$ (10 wt%)	1 (10 wt%) 5,3 (0,5 wt%)	[150, 152]
MWCNTs	0,5 – 1	$7,07 \cdot 10^{-4}$ (5 wt%) 125,1 (15 wt%)	3,2 (10 wt%) 22,4 (1 wt%)	[154, 155]

Dennoch ist ein reiner Zahlenvergleich zu einseitig und nicht zuverlässig, da die Herstellungsmethoden, die verwendeten Polymere und die Qualität der Nanopartikel von Studie zu Studie unterschiedlich sind. Deshalb wurden Vergleichsstudien hinzugezogen, in denen zwei oder mehrere Nanopartikel miteinander verglichen werden. Die in diesen Studien gemessenen Werte entsprechen keineswegs den maximal erreichbaren Werten. Häufig wurde von einer geringeren Perkulationsgrenze und höheren Leitfähigkeiten von anderen Autoren berichtet. Aber die Herstellungsverfahren und das verwendete Polymer sind vergleichbar. Ziel des Vergleichs ist die Wahl eines Nanomaterials für den Einsatz im Drucksensor.

Vergleich der Perkulationsgrenze und Leitfähigkeit

Zhao *et al.* verglichen die Leitfähigkeit von Carbon Black und MWCNTs in Polypropylen, einer Perkulationsgrenze von 7 vol% bei Carbon Black und 2 vol% bei MWCNTs wurden bei diese Studie berichtet. Aufgrund des größeren Aspektverhältnisses von MWCNTs kann bei einem kleineren Füllstoffgehalt eine größere Leitfähigkeit erreicht werden. Wenn die maximalen und minimalen Werte nicht betrachtet werden, besitzen die Komposite mit MWCNTs im Durchschnitt eine um zwei bis drei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit als Carbon Black (vergleiche Tabelle 3.7). Graphen sollte aufgrund der 2D-Struktur theoretisch eine kleinere Perkulationsgrenze besitzen als CNTs [99]. Da Graphen aufgrund des höheren Flächen-Gewichtsverhältnisses (Graphen: 2.600 m²/g [159]; SWCNTs: 1.315 m²/g; MWCNTs: 295-430 m²/g [64] noch stärker aneinander anhaftet, liegt die Perkulationsgrenze im Bereich derer von CNTs [153, 159]. Im Vergleich zu anderen Nanomaterialien weisen Graphen-Komposite durchschnittlich die höchsten Leitfähigkeiten bei ähnlichen Gewichtsprozenten auf. Carbon Black und SWCNTs besitzen die kleinsten Leitfähigkeiten. Aufgrund der geringe-

ren kristallinen Struktur besitzen Kohlenstofffasern trotz des hohen Aspektverhältnisses eine niedrigere Leitfähigkeit als MWCNTs.

Vergleich der Empfindlichkeit

Außer bei Graphen nimmt die Empfindlichkeit bei allen Komposite mit steigender Dehnung zu. Die Widerstandsänderung in Graphen-Komposite steht in einem lineareren Zusammenhang zur Dehnung [141, 142]. Für andere Nanokomposite wurde häufig über einen exponentiellen Verlauf oder über zwei unterschiedliche Verläufe, bei kleinen Dehnungen (lineare Verlauf) [155] und bei großen Dehnungen (exponentieller Verlauf), berichtet [100, 135, 156]. Der erste lineare Verlauf kann mit dem Aufbrechen der Kontaktwiderstände erklärt werden, für den zweiten Bereich sind die zunehmenden Tunnelwiderstände verantwortlich. Die gesammelten Werte weisen darauf hin, dass Komposite mit Carbon Black und mit Graphen die höchsten Empfindlichkeiten aufweisen. Die hohe Empfindlichkeit bei Carbon Black kann mit der höheren Anzahl der Kontakt- und Tunnelwiderstände erklärt werden. Für Graphen gibt es momentan nur Erklärungsversuche oder Vermutungen, was der Grund für diese hohe Empfindlichkeit sein kann. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Änderung der Kontaktfläche, weil Graphen eine 2D-Struktur ist [142]. Dagegen ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt bei 1D- und 0D-Nanopartikel.

Abwägung:

In den beiden Kategorien Leitfähigkeit und Empfindlichkeit besitzen Graphen-Komposite die höchsten Werte. Jedoch wurde das verwendete Graphen aus natürlichem hochgeordneten pyrolytischen Graphit gewonnen, das nach der Hummers- und Offeman-Methode gespalten wird [160]. Hoch pyrolytisches Graphit ist sehr teuer, weil es ein Naturprodukt ist und da die Nachfrage ständig steigt, sind keine sinkenden Preise zu erwarten. Du *et al.* [137]

vergleichen die Leitfähigkeit von synthetisiertem Graphen (Funkenentladung) mit MWCNTs in PE-HD. Die Perkulationsgrenzen liegen in ihren Studien bei 1 vol% für Graphen und 0,1 vol% für MWCNTs, die Leitfähigkeiten von 2 vol% liegen bei $1 \cdot 10^{-4}$ S/m für MWCNTs und bei $1 \cdot 10^{-8}$ S/m für Graphen. Im Vergleich zu anderen Studien ist diese Perkulationsgrenze für Graphen sehr hoch, die durch große Agglomerate begründet wird. Synthetisches Graphen ist ebenfalls sehr kostenintensiv. Die größte Herausforderung ist momentan jedoch, eine große Menge herzustellen und diese möglichst entbündelt in einer Kompositmatrix einzubetten.

Nach Graphen stehen MWCNTs an zweiter Stelle in den beiden Kategorien Leitfähigkeit und Empfindlichkeit. Im Gegensatz zu Graphen werden MWCNTs nur synthetisch hergestellt. Die anfänglichen Schwierigkeiten bei der Herstellung sind teilweise überwunden, sodass eine große Menge mit erschwinglichen Preisen erworben werden kann. Dazu gibt es in den letzten Jahren eine sinkende Preisentwicklung, eine Fortsetzung dieses Trends ist zu erwarten. Aufgrund des geringeren Fläche-Gewichtverhältnisses können MWCNTs mit geringerer Energie entbündelt und somit effektiver eingesetzt werden. MWCNTs haben zwar kleinere Empfindlichkeiten als Carbon Black, die Leitfähigkeiten sind jedoch höher. Da die Auswertung von hohen Widerständen gleichzeitig mit hohem Rauschen aufgrund des geringen Stroms schwierig ist, wurde in dieser Arbeit zu Gunsten von MWCNTs entschieden.

4 Zielstellungen und Lösungsansätze

Ausgehend vom Stand der Technik sind metallische und halbleitende DMS etablierte piezoresistive Sensorelemente mit einem breiten Anwendungsgebiet. Der Dehnungsbereich ist jedoch auf 0,25 % begrenzt und für die Messung von Kraft und Druck sind Verformungskörper notwendig. Aufgrund der geringen maximalen Dehnung können elastische Werkstoffe, wie zum Beispiel Polymere, ohne mechanische Modifikationen nicht mit herkömmlichen DMS gemessen werden. Zusätzlich können DMS nur für indirekte Druckmessungen eingesetzt werden. Die tatsächlichen Drücke an den Werkstücken oder zu transportierenden Objekten können nicht gemessen werden. Die Gefahr, diese Objekte durch zu hohe Druckbelastungen zu beschädigen, ist somit sehr groß.

Demzufolge ist ein Ziel dieser Arbeit, eine direkte Druckmessung anzuwenden, um die Drücke an den Druckstellen lokal messen zu können. Wie in Kapitel 1.3.3 (vergleiche Abb. 1.5) diskutiert, gehören direkte Drucksensoren aus Elastomeren zum Stand der Technik. Diese Sensoren sind jedoch nur für kleinere Drücke bis zu 0,3 MPa ausgelegt [22]. Die Verwendung von Polymeren mit hohem E-Modul, wie Thermoplaste und Duroplaste, wurde bislang bei der Druckmessung in wenigen Veröffentlichungen beschrieben [152, 158]. Die fehlenden Informationen über die Herstellung und von Vergleichswerten hinsichtlich des Nennwiderstands und der Empfindlichkeit sind eine große Herausforderung. Ungeachtet der Herausforderungen ist das Potential von Nanokomposite bei der Druckmessung enorm groß. Die Verwendung von Nanomaterialien in Thermoplaste oder Duroplaste bei der Druckmessung kann den Messbereich entscheidend ausweiten, was derzeit mit Elastomeren aufgrund des geringen E-Moduls nicht realisiert werden kann.

Zusätzlich wird eine flache Bauweise in diesem Vorhaben angestrebt, um die Sensoren in den im Kapitel 1.3 diskutierten Anwendungen, integrieren zu können. In industriellen Anwendungen treten Drücke auf, die ein bis drei Größenordnungen über den zulässigen Werten von Elastomeren liegen. Daher ist das Hauptziel dieser Arbeit, einen direkten Drucksensor zu entwickeln, der für industrielle Anwendungen geeignet ist.

Die temperaturabhängigen Widerstandsänderungen (siehe Kapitel 3.3.4) von Nanokomposite sind sehr ausgeprägt und können nicht vernachlässigt werden. Deshalb soll zunächst der Temperatureinfluss auf MWCNT-Komposite untersucht werden. Im zweiten Schritt werden Maßnahmen eingeleitet, um diese Querempfindlichkeit zu kompensieren.

Für den Anwender spielen die Kenndaten der Sensoren die wichtigste Rolle bei der Wahl eines Sensors. Die zu erreichenden Kenndaten sollen über denen im Stand der Technik besprochenen liegen, damit eine deutliche Bewertung erfolgen kann. Im Folgenden werden die Kenndaten anhand der möglichen Anwendungen (siehe Kapitel 1.3) als Ziele dieser Arbeit definiert.

Besonders in den Spannbacken und an den Robotergreifern beträgt die Druckfläche nur wenige Quadratzentimeter. Damit bei einer möglichen Applikation nur geringfügige Anpassungen vorgenommen werden müssen, soll die gesamte Sensorabmessung $2,5 \times 2,5$ cm betragen. Dabei soll die druck-sensitive Messfläche einen Quadratzentimeter nicht überschreiten (siehe Tabelle 4.1). Direkte Drucksensoren aus Elastomeren können einen Druck bis zu 0,3 MPa messen [22]. Für den Einsatz in der industriellen Anwendung soll der Sensorprototyp Drücke bis zu 20 MPa messen können. Dieser Druck entspricht einer Kraft von 2 kN bei einer Messfläche von einem Quadratmeter.

Das Model GEH 8000 der Firma Zimmer Group GmbH kann die Kraft bis auf 100 N genau (Messbereich 3,2 kN) durch die Verlustleistung am Antrieb messen. Ein Fortschritt kann nur erfolgen, wenn der Sensorprototyp eine Auflösung weniger als 50 N erreichen kann. Die Betriebstemperatur von elektrischen Betriebsmitteln ist nach DIN EN 50281-2-1 (VDE 0170/0171-15-2-1) festgelegt. Die meisten Elektroniken sind für eine Betriebstemperatur von -20 °C bis 50 °C zugelassen. Daher soll der Sensorprototyp ebenfalls in diesem Temperaturbereich funktionstüchtig sein.

Tabelle 4.1: Kenndaten des Sensors als Hauptziele dieser Arbeit.

Parameter	Wert
Sensorabmessung	$2,5 \times 2,5\text{ cm}$
Messfläche	1 cm^2
Messbereich	$0 - 20\text{ MPa}$ ($0 - 2\text{ kN}$)
Auflösung	$\leq 50\text{ N}$
Betriebstemperatur	-20 °C bis 50 °C
Temperaturkompensation	Ja

4.1 Teilziele und Untersuchungsgegenstände

Basierend auf den Hauptzielen werden in diesem Kapitel mehrere Teilziele und Untersuchungen definiert. Um einen hohen Druck messen zu können, soll ein robustes Polymer mit hohem E-Modul ausgewählt werden. Zusätzlich soll das Polymer eine gewisse Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen aufweisen. Ein Sensorkonzept soll deshalb entwickelt werden, um die hohen Kräfte messen zu können. Gleichzeitig soll die Temperaturkompensation in das Sensorkonzept eingearbeitet werden. Dabei sollen alle ausgewählten Materialien höhere E-Module als das Nanokomposit besitzen, um eine Zerstö-

rung der nicht piezoresistiven Bauteile bei den Versuchen mit hohen Drücken vermeiden zu können.

Im nächsten Schritt wird das Sensorlayout entworfen. Durch elektrische Feld-Simulationen, basierend auf der Finite-Element-Methode (FEM), können die Dimensionen und das Design der Elektroden, welche eine elektrische Verbindung zu dem Nanokomposit bilden, optimiert werden. Zusätzlich können Abmessungen parametrisiert simuliert werden. Das kann dazu genutzt werden, um mögliche Effekte durch Fertigungstoleranzen, wie zum Beispiel bei der Schichtherstellung, zu untersuchen. Weiterhin können durch mechanische Simulationen die auftretenden mechanischen Spannungen und Dehnungen in dem Komposit bei angelegtem Druck analysiert werden. Dadurch lässt sich z. B. der maximal zulässige Druck feststellen.

Der nächste Untersuchungsgegenstand ist die Definition geeigneter Dispersionsmethoden für diese Arbeit. Nachdem die Methoden festgelegt wurden, sollen die Herstellungsparameter optimiert werden, um möglichst homogene und stabile Dispersionen zu erhalten. Gleichzeitig soll die Rheologie der Dispersion in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern untersucht werden. Die Rheologie einer Dispersion ist sehr wichtig für eine homogene Schichtabscheidung. In vielen Dickschichtverfahren kann nur eine homogene Schicht hergestellt werden, wenn sich die Viskosität in einem bestimmten Bereich befindet. Gegebenenfalls können die Herstellungsparameter oder der MWCNT-Gehalt verändert werden, um die geforderte Viskosität für die Schichtabscheidung anzupassen.

Zunächst sind die mechanischen Kenngrößen der entwickelten Nanokomposite zu ermitteln. Dazu gehört die Untersuchung der thermischen Einflüsse auf die mechanischen Kenngrößen. Dabei soll beispielweise festgestellt werden, inwieweit der Füllstoffgehalt die E-Module der Nanokomposite beeinflusst. Für diese Untersuchungen sind speziell hergestellte Proben nach DIN-

Norm erforderlich. Die Kenngrößen werden durch Zugversuche und durch Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bei Variation der Temperatur ermittelt. Die Bedeutung dieser Untersuchung ist enorm groß, da die Daten zur Validierung der FEM-Simulation dienen werden. Am wichtigsten ist allerdings die Überprüfung des gesamten Konzepts durch diese Untersuchungsergebnisse. Sie entscheiden darüber, ob das entwickelte MWCNT-Komposit für die Messung von Drücken bis 20 MPa geeignet ist.

Nachdem die Dispersion optimiert und charakterisiert wurde, können die drucksensitiven Schichten und somit die Sensorprototypen mit der Schablonendrucktechnik hergestellt werden. Siebdrucktechnik wäre eine alternative Methode, aufgrund der geringeren Anforderung an die Rheologie ist die Entscheidung zu Gunsten des Schablonendrucks gefallen.

Als erstes sollen die Nennwiderstände der Schichten mit unterschiedlichem MWCNT-Gehalt charakterisiert werden. Laut Formel (3.6) ist der Tunnelwiderstand unter anderem eine Funktion der Potentialdifferenz. Durch die Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien könnte dieser Zusammenhang experimentell verdeutlicht werden.

Die Druck- und Temperaturcharakterisierung erfordert zunächst geeignete Messaufbauten. Das Ziel ist dabei die Synchronisation und automatische Erfassung der Signale von mehreren Messgeräten. Für die Datenerfassung und Steuerung der Messgeräte wurde sich bei dieser Arbeit, aufgrund der Kompatibilität, für das Programm LabView von der Firma National Instruments entschieden. Die Temperaturmessung ist ein langwieriger Prozess, mit der entsprechenden Messroutine können allerdings mehrere Messzyklen automatisch durchgeführt werden.

In den zuvor berichteten Literaturen (siehe Kapitel 3.5) wurden in allen Fällen höhere Empfindlichkeiten bei kleinerem Füllstoffgehalt festgestellt. Es

gilt deshalb zu überprüfen, ob das entwickelte MWCNT-Komposit dieser Regel folgt. Zusätzlich hat diese Arbeit den Anspruch, neue Kenntnisse gegenüber der Literatur zu generieren. Daher werden zusätzlich das Signal-Rausch-Verhältnis, die Reproduzierbarkeit sowie die Drift der Sensorprototypen untersucht.

Eine Temperaturkompensation für MWCNT-Komposite wurde bisher in der Literatur kaum untersucht. Ohne eine Temperaturkompensation oder Kennlinienkorrektur des Temperatureinflusses, ist eine präzise Messung bei schwankenden Umweltbedingungen nicht möglich. Damit der Drucksensorprototyp einen Einsatz in industriellen Anwendungen finden kann, ist diese Maßnahme zwingend notwendig.

4.2 Lösungsansätze

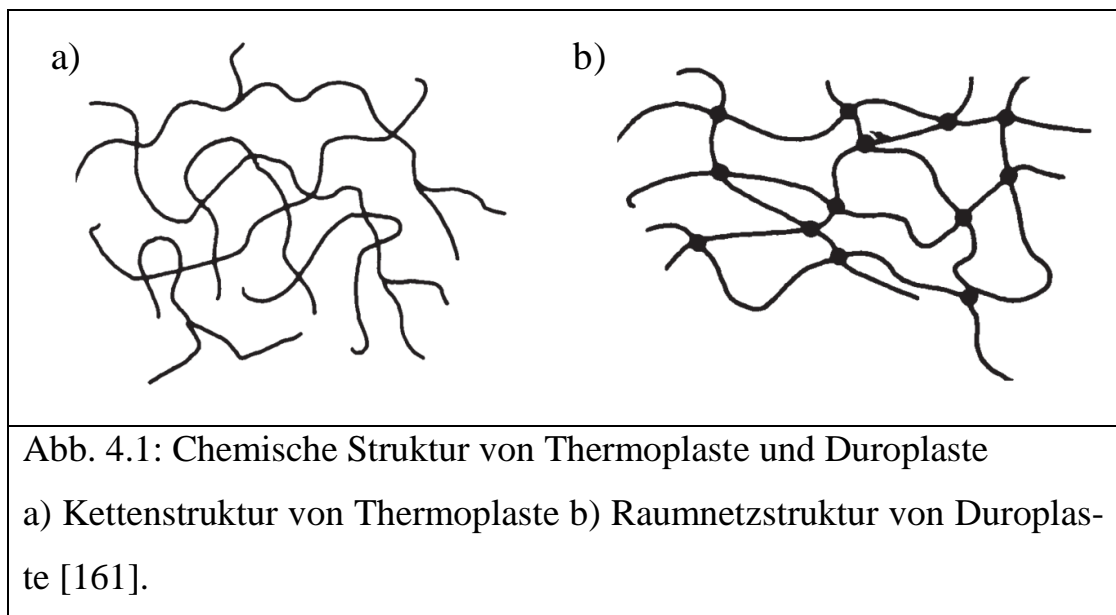
Die Messung von Drücken bis zu 20 MPa stellt eine große Anforderung an die Nanokomposite. Bei sehr hohen Belastungen und zunehmenden Beanspruchungszyklen können sich Risse bilden und bis zur vollständigen Zerstörung der Nanokomposite führen. Deshalb ist es erforderlich, ein robustes Sensorkonzept und ein belastbares Nanokomposit zu entwickeln. In folgendem Teilkapitel werden die Materialien basierend auf den Literaturkenntnissen ausgewählt. Anschließend werden die Lösungsansätze mit entsprechender Begründung vorgestellt, um die bereits genannten Ziele zu erreichen.

4.2.1 Materialauswahl für das Nanokomposit

Ausgehend von der mechanischen Steifigkeit sind Thermoplaste und Duroplaste für diese Vorhaben geeignet. Bei näherer Betrachtung sind die E-Module der Duroplaste durchschnittlich höher als die der Thermoplaste [161]. Die chemischen Strukturen der Thermoplaste weisen schwache Bindungen zwischen den Molekülketten auf (Abb. 4.1a). In Duroplaste dagegen

existieren starke kovalente Bindungen, die engmaschig sind (Abb. 4.1b). Aufgrund dieser starken Bindungen wird davon ausgegangen, dass die Duroplaste eine schmalere Hysterese in der Kraft-Weg-Kennlinie besitzen wird. Eine schmale Hysterese ist die Voraussetzung für eine hohe Reproduzierbarkeit des elektrischen Signals, ohne dass eine anschließende Korrektur der Hysterese durchgeführt werden muss.

MWCNTs können nur effektiv in Thermoplaste dispergiert werden, wenn sich die Thermoplaste in flüssigem Aggregatzustand befindet. Dieser Zustand kann nur aufrecht erhalten werden, wenn sich die Temperatur über der Schmelztemperatur befindet [162]. Dadurch wird die Freiheit bei der Wahl der Dispersionsmethoden stark eingeschränkt.



Aus diesen Gründen ist die Wahl auf das Epoxidharz, ein Duroplast, gefallen. Epoxidharz kann aus zwei Komponenten bestehen (Harz und Härter). Durch das Zusammenmischen der Komponenten werden die Vernetzungen in Gang gesetzt. Daher können die MWCNTs zuerst ohne zeitliche Begrenzung und Temperaturvorgabe in das Harz dispergiert werden.

Eine große Anzahl an Epoxidharzen von unterschiedlichen Herstellern kann für diese Arbeit in Frage kommen. Bei der Auswahl der Epoxidharze wurden

folgende Hintergründe betrachtet. In erster Linie soll die mechanische Stabilität dem Druck standhalten können. Durch die Zugabe von MWCNTs ist eine Steigerung der Viskosität [163] zu erwarten. Daher ist eine niedrige Viskosität vorzuziehen, um das Komposit danach weiter verarbeiten zu können. Nicht zu unterschätzen ist die Topfzeit, welche die Verarbeitbarkeitsdauer nach der Zugabe des Härters angibt. Da das Nanokomposit nach der Zugabe des Härters mit dem Schablonendruck strukturiert wird, ist eine lange Topfzeit erforderlich. Nicht zuletzt hat die Wasseraufnahme ebenfalls eine große Bedeutung. Die Wasseraufnahme verursacht eine Volumenvergrößerung des Epoxidharzes. Die Abstände zwischen den MWCNTs würden deshalb zunehmen, was eine Widerstandssteigerung zur Folge hat. Abhängig von der Luftfeuchtigkeit der Umgebung, welche großen Schwankungen unterliegt, kann das Epoxidharz Wasser aufnehmen oder abgeben. Aus diesem Grund soll möglichst eine kleine Wasseraufnahmekapazität ausgewählt werden, damit die Widerstandsänderung aufgrund der Feuchtigkeit minimiert wird.

Unter Beachtung der genannten Aspekte wurde das Epoxidharz L 20 (Rüta-pox[®] L 20 – SL) mit dem Härter EPH 161, welches von der Firma Momentive Specialty Chemicals GmbH (früher Bakelite AG) hergestellt und von der Firma R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH vertrieben wird, ausgewählt. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Kenndaten zusammengefasst, weitere Angaben sind in Datenblatt [164] enthalten.

Tabelle 4.2: Kenndaten Epoxidharz L 20 und Härter EPH 161.

E-Modul (Zugversuch)	Druck- festigkeit	Zugfestig- keit	Viskosität	Topf- zeit	Wasserauf- nahme
3.400 MPa	125 MPa	54 – 70,2 MPa	900 mPa·s	90 min	0,03 %

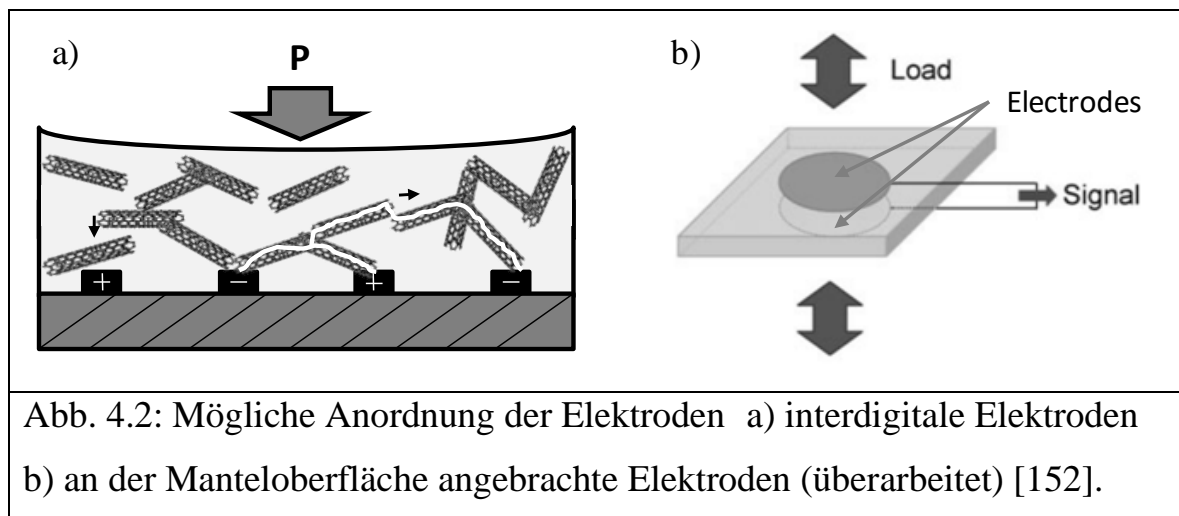
Funktionalisierte SWCNTs können kovalente Bindungen mit Epoxidharz eingehen und damit die Materialsteifigkeit entscheidend steigern [71]. Funktionalisierte MWCNTs zeigen jedoch keine signifikante Steigerung gegenüber nicht-funktionalisierten MWCNTs [77]. Der Nachteil einer Funktionalisierung ist die Entstehung von Defektstellen in der Gitterstruktur der CNTs. Die elektrische Leitfähigkeit wird deshalb drastisch reduziert [72]. In dieser Arbeit wurden deshalb nicht-funktionalisierte MWCNTs bevorzugt.

4.2.2 Konzept der Druckmessung ohne Verformungskörper

Bei angelegter Kraft wird eine Verformung der Nanokomposite verursacht, dies führt zu einer Unterbrechung oder dem Aufbau von elektrischen Pfaden zwischen den MWCNTs. Aus der Literatur ist bekannt, dass leitfähige Komposite mehrere Größenordnungen niedrigerer Leitfähigkeit im Vergleich zu Metallen aufweisen (vergleiche Kapitel 3.5). Um ein rauscharmes elektrisches Signal zu erhalten, muss bei hohen Widerständen eine große Spannung angelegt werden. Um dem entgegenzuwirken, werden mehrere Elektrodenpaare parallel in einer sogenannten „Interdigitalen Struktur“ miteinander verschaltet (siehe Abb. 4.2a). Die Elektroden könnten ebenfalls an die Manteloberfläche der Komposite, wie bei den Veröffentlichungen von Kang *et al.* und Mohuiddin *et al.* angewendet [113, 152] (siehe Abb. 4.2b), angebracht werden. Aufgrund des starken Steifigkeitsunterschieds zwischen Metallen und Nanokomposite würden mechanische Spannungen an den Verbindungsstellen entstehen und die Verbindungen aufreißen. Dies hat einen negativen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit und die Drift. Bei interdigitalen Elektroden dagegen befinden sich die Elektroden auf einem Leiterplattenmaterial (FR-4) mit höherer Festigkeit als die der Nanokomposite. Die Dehnung an den Verbindungsstellen wird somit reduziert, da der Druck im Material sich verteilen kann. Das Material FR-4 von herkömmlichen Leiterplatten hat ein

E-Modul von 25 GPa, was ungefähr eine Größenordnung über den Wert von Epoxidharz (3,4 GPa) liegt.

In der Vergangenheit stellt der geringe Widerstand eine hohe Anforderung an die Spannungsmessung mit metallischen Dehnungsmessstreifen. Für einen auf Nanokomposite basierenden Sensor ist der hohe Widerstand eine große Herausforderung für die Signalauswertung.



An der Perkulationsgrenze hat der Widerstand seinen größten Wert [101, 165]. Besonders die thermisch effektive Rauschspannung (U_R) steigt mit zunehmendem Widerstandswert (siehe Formel (4.1)). Wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, Δb die betrachtete Bandbreite und R der Nennwiderstand ist.

$$U_R = \sqrt{4k_B \cdot T \cdot \Delta b \cdot R} \quad (4.1)$$

Die Rauschspannung, die Temperaturabhängigkeit und die Sensorempfindlichkeit sind an der Perkulationsgrenze am höchsten. Im Hinblick auf die gesamte Performance eines Drucksensors muss deshalb eine Abwägung zwischen Sensorempfindlichkeit, Temperaturabhängigkeit und Rauschspannung getroffen werden.

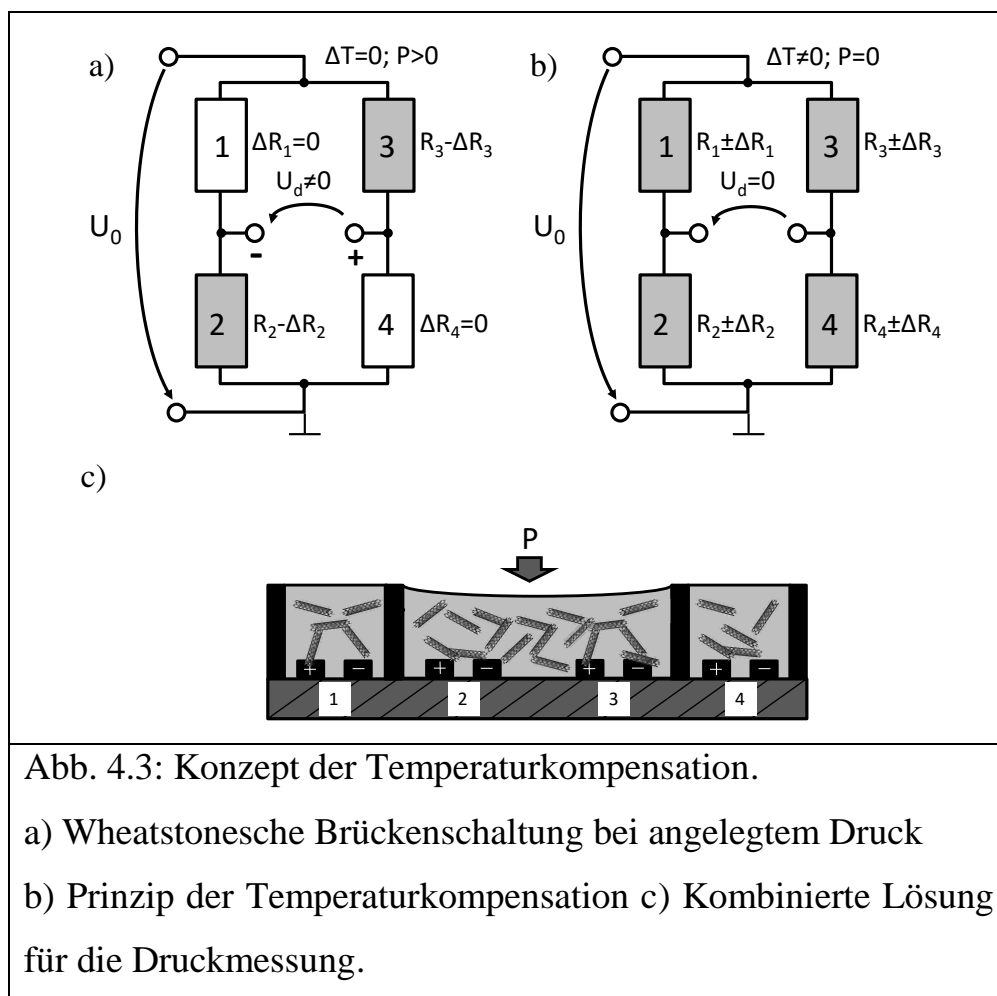
4.2.3 Temperaturkompensation

Der Einfluss von Temperatur kann durch Korrektur- und Kompensationsmethoden minimiert werden. Bei der Korrektur wird ein Temperatursensor verwendet. Aus der bekannten Widerstandstemperaturkennlinie kann der Einfluss der Temperatur durch auswertende Algorithmen korrigiert werden. Für die Temperaturkompensation wird häufig eine „Wheatstonesche Brückenschaltung“ verwendet. Dieses Prinzip findet seine Anwendung, wenn nur die Veränderungen der Widerstände detektiert werden sollen. Dabei erzeugen vier Widerstände zwei gleiche Potentiale. Bei Verwendung von mindestens zwei Widerständen aus dem gleichen Material und somit gleichem Temperaturkoeffizient, kann die Temperatur kompensiert werden.

Um die Korrekturmethode zu realisieren, sind umfangreiche elektrische Schaltkreise erforderlich. Darüber hinaus setzt dieses Verfahren eine bekannte Kennlinie voraus. Damit kann jeder beliebige Sensor mit komplexer Kennlinie über einen großen Temperaturbereich kompensiert werden. Dazu werden hier nur ein Sensor und ein Temperatursensor benötigt. Dieses Verfahren wird angewendet, wenn hochpräzise Messungen über einen großen Temperaturbereich hinweg erforderlich sind, oder wenn physikalische Größen von der Temperatur abhängig sind. Ein Beispiel dafür ist die Messung von relativer Luftfeuchtigkeit, bei der die Temperatur mitgemessen werden muss, weil die Wasseraufnahme von Luft bei steigender Temperatur zunimmt.

Die Wheatstonesche Brückenschaltung wird häufig bei der Messung von Dehnungen eingesetzt. Voraussetzung für die Messbrücke sind mindestens zwei baugleiche Sensoren, welche nur eine geringe Abweichung beim Nennwiderstand und beim Temperaturkoeffizienten besitzen. Die größten Vorteile sind ein einfacher Aufbau und der Wegfall der Aufnahme der Temperaturkennlinie.

Aufgrund des unbekanntem Verhaltens des MWCNT-Komposits, durch das der Temperaturkoeffizient ebenfalls unbekannt ist, wird die Wheatstonesche Brückenschaltung bevorzugt. Für die Temperaturkompensation kann eine Halbbrücke oder eine Vollbrücke eingesetzt werden. Hinsichtlich der Empfindlichkeit ist die Vollbrücke zweimal empfindlicher als die Halbbrücke. Ohne den Einsatz eines Verformungskörpers können eine gleichzeitige Dehnung und Stauchung für die Vollbrücke nicht realisiert werden. In dieser Arbeit wird deshalb eine kombinierte Lösung eingesetzt (siehe Abb. 4.3). Für die Messung von Druck ist folglich die Halbbrücke geeignet (siehe Abb. 4.3a). Die Temperaturkompensation erfolgt mit einer Vollbrücke (siehe Abb. 4.3b).



Bei konstanter Temperatur ($\Delta T = 0$) und wenn der zu messende Druck ($P > 0$) angelegt wird, ist die Brückenspannung (U_d) ungleich Null. Dabei

werden die Strukturen Nummer zwei und drei durch die zu messende Kraft/Druck komprimiert (siehe Abb. 4.3c). Die Sensoren Nummer eins und vier dienen als Referenzwiderstände in der Brückenschaltung.

Die Widerstandsänderung ΔR in einer Halbbrücke kann mit folgender Formel mit guter Annäherung berechnet werden. Für diesen Fall wird angenommen, dass die Widerstandsänderungen ΔR_2 und ΔR_3 den gleichen Betrag sowie die gleichen Vorzeichen besitzen ($\Delta R_2 = \Delta R_3 = \Delta R$).

$$\Delta R = \frac{U_d \cdot 2 \cdot R_0}{U_0} \quad (4.2)$$

Dabei ist U_0 die Betriebsspannung und R_0 der Nennwiderstand im unbelasteten Zustand.

Wenn eine Temperaturänderung auftritt und keine Kraft/Druck anliegt, werden die Strukturen Nummer eins und vier in gleichem Maße von der Temperatur beeinflusst wie die Strukturen Nummer zwei und drei (siehe Abb. 4.3b). Da sie aus dem gleichen Material bestehen und gleiche Nennwiderstände besitzen, wird angenommen, dass alle Widerstandsänderungen aufgrund der Temperatur gleich sind ($\Delta R_1 = \Delta R_2 = \Delta R_3 = \Delta R_4 = \Delta R$). Deshalb bleibt die Brückenspannung konstant bei einer Temperaturänderung ($U_d = 0$) und der Temperatureinfluss wird somit kompensiert.

5 Sensormodellierung und -entwurf

Die FEM-Methoden werden häufig zur Simulation verwendet. Da die Kenngrößen des MWCNT-Komposits unbekannt sind, können lediglich qualitative Untersuchungen erfolgen. Aus diesem Grund ist das Wort Modellierung der angemessenste Begriff. Die Modellierung wurde mit dem Programm Comsol Version 12 von der Firma Comsol Multiphysics GmbH durchgeführt. Das MWCNT-Komposit besteht aus einem leitfähigen Material und einem nicht leitfähigen Epoxidharz. Daher wurde eine Idealisierung vorgenommen. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die MWCNTs gut dispergieren und zufällig zwischen den Epoxidharzmolekülketten verteilt sind. Die MWCNTs sind maximal 10 μm lang und damit eine Größenordnung kleiner als der Elektrodenabstand. Es wird daher angenommen, dass das MWCNT-Komposit isotrope Eigenschaften besitzt. Der Sensorentwurf im letzten Kapitelteil, in dem die Vorüberlegungen und die modellierten Ergebnisse umgesetzt werden, rundet dieses Kapitel ab.

5.1 FEM-Modellierungen zur Sensoroptimierung

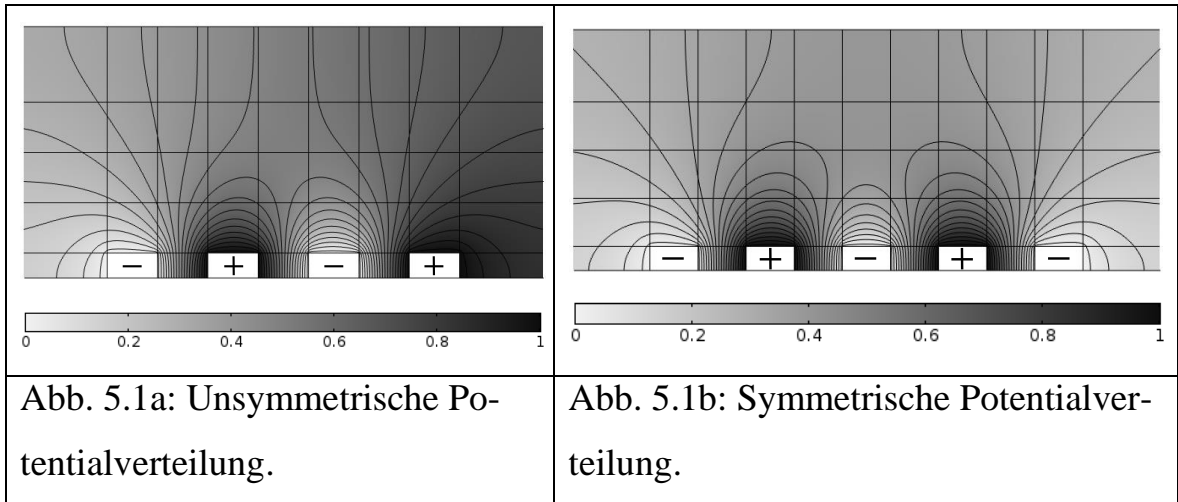
In diesem Kapitel sollen mit der FEM-Modellierung das optimale Design und die Dimensionen für die interdigitalen Elektroden und Schichtdicken ausgewählt werden. Dabei spielen die Fertigungstoleranzen und die Fertigungsgrenzen eine entscheidende Rolle für das Sensorconcept. Dadurch sollen die optimale Abmessung und das Design innerhalb des vorgegebenen Fertigungsrahmens erarbeitet werden. Des Weiteren beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Frage, bis zu welchem Druck die mechanische Stabilität gegeben ist. Dadurch kann der maximale Druck definiert werden. Die elektrische Modellierung erfolgt dabei stationär mit dem „AC/DC Modul“ und der „Electric Currents Interface“, mit welchem die Stromdichte basierend auf dem ohmschen Gesetz modelliert wird. Bei der mechanischen Modellierung wird da-

von ausgegangen, dass das MWCNT-Komposit ein linear elastisches Verhalten aufweisen wird. Deshalb wurde die Modellierung mit dem Modul „Solid Mechanics Interface“, welches das hookesche Gesetz beinhaltet, durchgeführt.

5.1.1 Simulation geeigneter Elektrodenstruktur

In diesem Abschnitt sollen die Anordnung sowie die optimale Länge und Breite der interdigitalen Elektroden bestimmt werden. Dabei dienen technologische Grenzen bei der Herstellung von Leiterplatten hinsichtlich Formen, minimalen Abmessungen sowie Toleranzen als Rahmenbedingungen für die Simulation. Aufgrund des unbekanntes Parameters des Nanomaterials wurde für diese Simulation das bekannte Metall Kupfer für die Simulation ausgewählt. Die Verwendung von Kupfer ist zulässig, weil ein qualitativer Feldlinienverlauf modelliert wird. Frequenzabhängige Parameter sind nicht notwendig, da eine statische Feldsimulation durchgeführt wird.

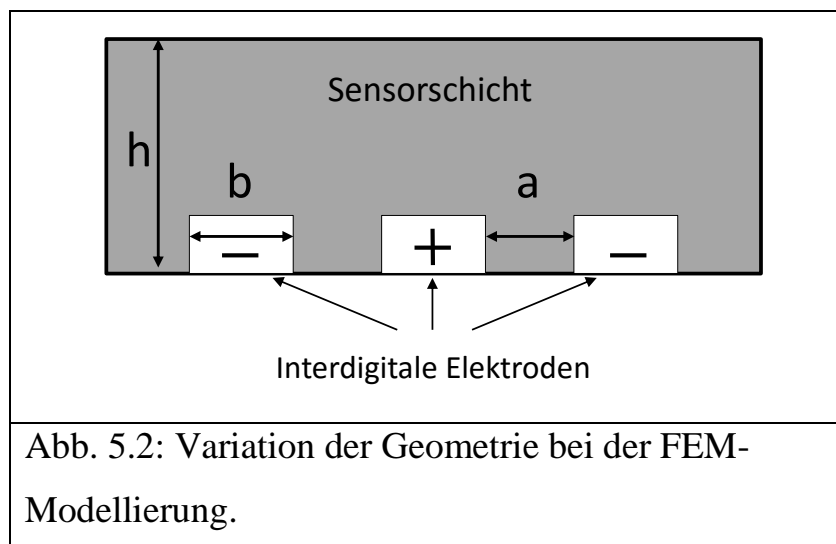
Zuerst wurden die elektrischen Felder bei verschiedener Elektrodenanordnung in 2D-Modelle modelliert. Dabei können deutliche Unterschiede in der Verteilung der Potentiale erkannt werden (siehe Abb. 5.1). Bei gleicher Anzahl der Finger zwischen positivem und negativem Potential gibt es eine un-symmetrische Potentialverteilung (siehe Abb. 5.1a). Das kann dazu führen, dass der elektrische Strom in die benachbarte Struktur fließen kann. Die Anordnung mit ungleicher Anzahl der Finger, bei der positives Potential durch das Nullpotential umschlossen wird (siehe Abb. 5.1b), ergibt ein symmetrisches Potential. Dadurch sind die Ströme innerhalb der zwei negativen Elektroden eingegrenzt und somit können mögliche Interaktionen zwischen den positiven Elektroden und Fremdpotentialen abgeschirmt werden.



5.1.2 Einfluss der Schichtdicke

Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde, wird der Temperatureinfluss mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung kompensiert. Um den Temperatureinfluss ausgleichen zu können, sind mindesten zwei identische Widerstände bezüglich ihres Temperaturkoeffizienten und Nennwiderstands erforderlich. Die Nennwiderstände können durch Fertigungstoleranzen voneinander abweichen, sodass der Temperatureinfluss nicht optimal kompensiert wird und ein sogenannter Temperaturgang in der Brückenspannung auftritt.

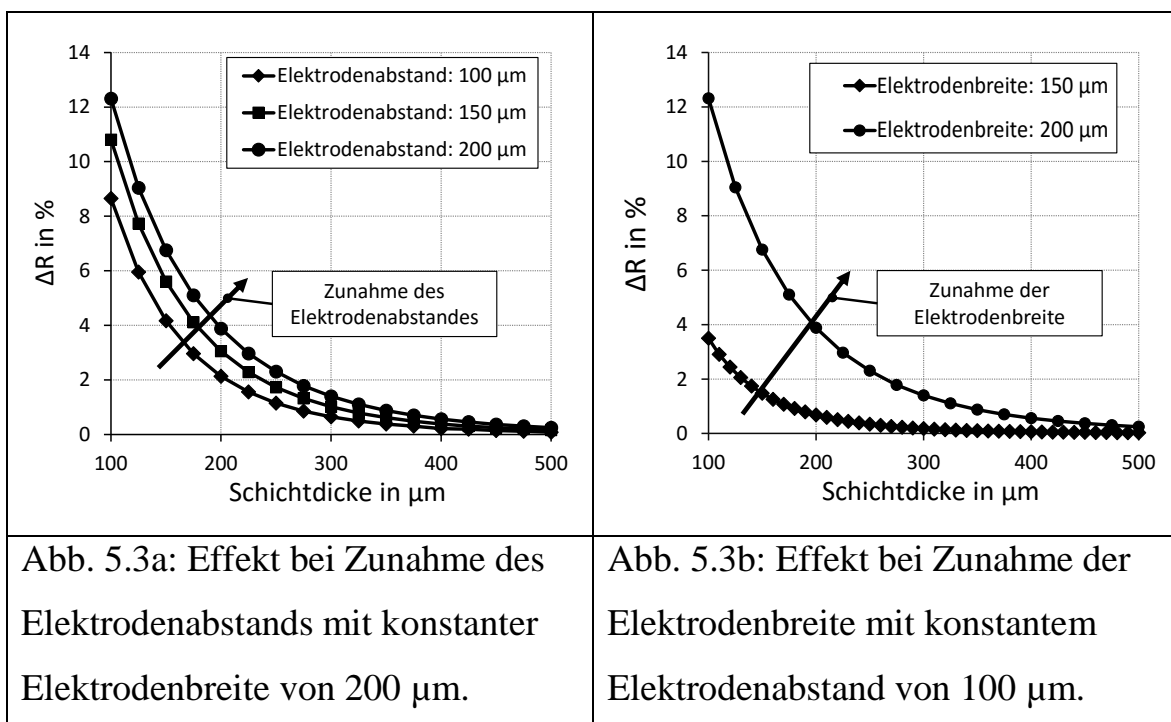
In dieser Modellierung werden die Abhängigkeiten des Widerstands vom Elektrodenabstand (a), der Elektrodenbreite (b) und der Sensorschichtdicke (h) parametrisiert modelliert (siehe Abb. 5.2).



Dadurch können die Einflüsse der Fertigungstoleranzen abgeschätzt werden. Die Modellierungsergebnisse dienen zur Optimierung der Dimensionen von einzelnen Elementen.

Bei der Betrachtung der relativen Werte mit einem statischen elektrischen Feld, kann das Modell mit jedem beliebigen leitfähigen Material modelliert werden, weil die relative Betrachtung von der absoluten Leitfähigkeit unabhängig ist. Es wurde mit mehreren Leitwerten von verschiedenen Materialien modelliert, die Ergebnisse bestätigen das eben beschriebene Vorwissen.

Aus technologischer Sicht kann eine Schichtdickenschwankung von 10 μm bis 30 μm bei der Herstellung in der Praxis auftreten. Deshalb wird der Widerstand in 10 μm -Schritten modelliert. Die Widerstände an den einzelnen Schichtdicken werden anschließend durch den Widerstandswert bei 500 μm dividiert um eine relative Widerstandsänderung zu erhalten (siehe Abb. 5.3).



Mit zunehmendem Elektrodenabstand und -breite nimmt die Abweichung der Widerstände zu. Bei gleicher Schichtdicke würde die gleiche Schichtdickenschwankung größere Widerstandsabweichungen bei größeren Elektroden-

strukturen verursachen. Um gleiche Nennwiderstände zu erreichen, sollen Elektrodenabstand und -breite klein gewählt werden. Alle Verläufe haben dennoch eines gemeinsam: sie erreichen einen stabilen Wert im Bereich ab 400 μm Schichtdicke. Das bedeutet, dass in diesem Bereich der Nennwiderstand kaum noch von der Schichtdicke abhängt. Die Widerstandsschwankung ist in diesem Bereich kleiner als 1 % bei einer Schichtdickenschwankung um 10 μm . Somit soll eine Schichtdicke um die 400 μm hergestellt werden, damit die Sensoren gleiche Nennwiderstände aufweisen.

5.1.3 Abschätzung des Nennwiderstandes

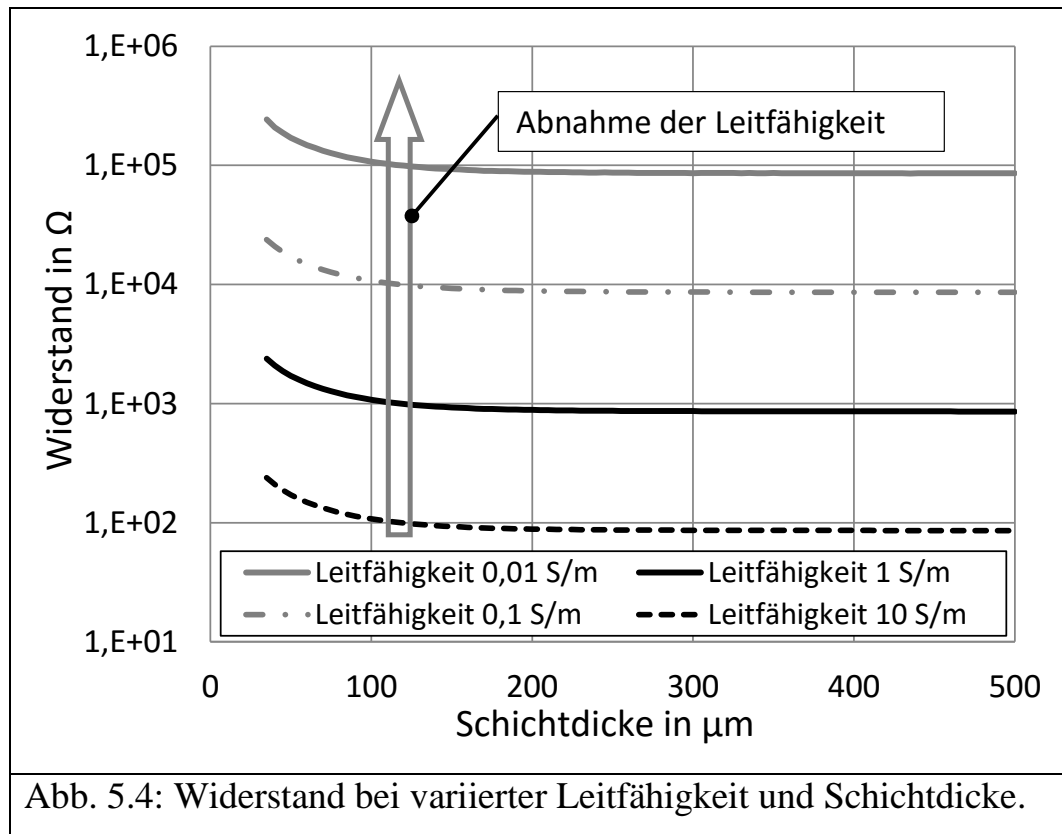
Besonders wichtig sind die Nennwiderstände des Sensors. Für eine realistische Abschätzung des Nennwiderstands ist die Angabe der Leitfähigkeit notwendig. Bei vorgegebener Geometrie und Abmessung kann dadurch der Nennwiderstand berechnet werden. Der Übergangswiderstand zwischen MWCNTs und Metall ist nicht Teil dieses Modells. Zusätzlich sind die Leitfähigkeiten eines Komposits von Qualität und Füllstoffgehalte der MWCNTs, den Herstellungsmethoden sowie dem Trägerpolymer abhängig. Aus der Literatur wurde von Werten in einem großen Bereich vom $2,02 \cdot 10^{-4}$ S/m bis 125 S/m für MWCNTs in Epoxidharz berichtet. In Tabelle 5.1 werden die Leitfähigkeiten einschließlich der Herstellungsmethode, Dimensionen sowie dem Füllstoffgehalt zusammengefasst.

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die Leitfähigkeit stark mit zunehmendem Füllstoffgehalt zunimmt. Dennoch haben die Qualität der MWCNTs und die Dispersionsmethoden entscheidende Einflüsse. Aufgrund der unbekanntenen Leitfähigkeit wurden deshalb 6 verschiedene Leitfähigkeiten (0,001; 0,01 S/m; 0,1 S/m; 1 S/m; 10 S/m; 100 S/m) für die Simulation ausgewählt. Für die Elektroden wurde das Material Kupfer mit einer repräsentativen Leitfähigkeit von $5,99 \cdot 10^7$ S/m verwendet. Als Randbedingungen

wurden die positiven Elektroden mit einem gleichen Strom von 1 mA angelegt, dementsprechend wurden die negativen Elektroden als Masse definiert. Dabei wurden die optimale Elektrodenbreite von 150 μm und ein Elektrodenabstand von 100 μm aus der vorhergehenden Simulation ausgewählt. Die Elektrodenanzahl beträgt 13 und Tiefe ist auf 0,1 mm reduziert um die Simulationsdauer zu verringern. In Abhängigkeit der Schichtdicke sind die Widerstände bei unterschiedlicher Leitfähigkeit berechnet worden (siehe Abb. 5.4)

Tabelle 5.1: Leitfähigkeiten von MWCNT-Epoxid Komposite aus der Literatur.

MWCNTs: Durchmesser; Länge; Qualität	Herstellungsmethoden	Leitfähigkeit in S/m	Füllstoffgehalt in wt%	Quelle
10 – 20 nm; einige μm	Dreiwalzwerk; Gießen	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	[166]
10 – 20 nm; einige μm	Dreiwalzwerk; Gießen	$2 \cdot 10^{-4}$	0,1	[167]
		$1,32 \cdot 10^{-2}$	0,3	
30 – 70 nm; 4 – 6 μm	Planetenmischer (2000 rpm)	$1 \cdot 10^{-2}$	2	[168]
	Planetenmischer (800 rpm)	0,8	2	
10 nm; 5 – 15 μm Krumme Form (defektreich)	Planetenmischer	$7,07 \cdot 10^{-4}$	5	[154]
		$1,92 \cdot 10^{-3}$	7	
		$5,33 \cdot 10^{-3}$	10	
		$4,49 \cdot 10^{-3}$	15	
40 – 90 nm; 5 – 10 μm Gerade Form (defektarm)	Planetenmischer	10,4	5	[154]
		65,8	7	
		95,2	10	
		125,1	15	
40 nm; 4 – 6 μm	Planetenmischer	0,02	1	[155]
		1	2	
		10	5	



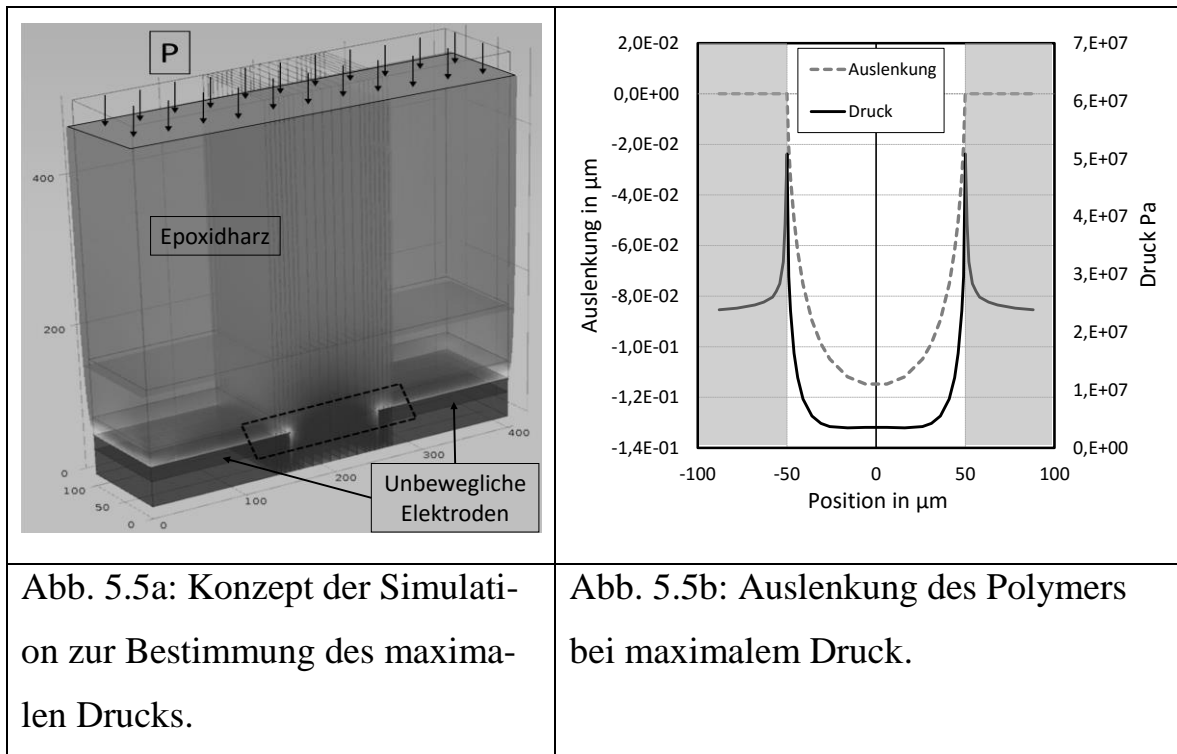
Mit den stark schwankenden Leitfähigkeiten kann sich der Nennwiderstand von 10Ω bis zu Megaohm variieren. Aufgrund der ungenauen Angaben können diese Ergebnisse für die Dimensionierung der Elektroden nicht verwendet werden. Deshalb wird anhand der Häufigkeit, Herstellungsverfahren und der Qualität der MWCNTs versucht, die zu erwartende Leitfähigkeit neu einzuschätzen. Es muss gesagt werden, dass Leitfähigkeiten über 10 S/m nur mit defektarmen MWCNTs zu erreichen sind. Leitfähigkeiten unter $0,1 \text{ S/m}$ mit kommerziellen MWCNTs wurden am häufigsten berichtet (vergleiche Tabelle 5.1). In dieser Arbeit werden kommerzielle MWCNTs verwendet, deshalb ist eine Leitfähigkeit unter $0,1 \text{ S/m}$ als realistisch einzuschätzen. Bei der modellierten Struktur kann der Nennwiderstand von Kiloohm bis zu Megaohm variieren. Eine präzisere Einschätzung kann in dieser Phase der Arbeit nicht erfolgen. Dennoch kann dieses Model dazu genutzt werden, die Leitfähigkeiten des Materials zu berechnen, nachdem die Widerstände durch Experimente ermittelt worden sind.

5.1.4 Bestimmung der Messbereichsgrenzen

Bekanntlich ist der Druck durch Kraft pro Fläche definiert. Nun besteht die Frage, bei welchem Druck die mechanische Stabilität noch gewährleistet werden kann. In diesem Modell dient das reine Epoxidharz mit einem E-Modul von 3.400 Mpa (Angabe aus dem Datenblatt [164]) und eine Poissonzahl von 0,43 [169] als Eingangsvariable. Hierbei handelt es sich um ein reduziertes Modell (siehe Abb. 5.5a), bei dem nur ein Teil des Druckes und der Fläche modelliert werden, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Das Modell besteht aus zwei unbeweglichen Elektroden (Elektrodenbreite = 150 μm ; Elektrodenabstand = 100 μm ; Höhe = 35 μm) und dem Epoxidharz (Schichtdicke 500 μm) über den Elektroden. Mit einer Tiefe von 100 μm ist die gesamte Fläche auf 40.000 μm^2 definiert.

Bei angelegtem Druck wird das Polymer komprimiert und ausgelenkt (siehe Abb. 5.5a). Die Auslenkung ist an der vom Druck beeinflussten Seite größer als im Gebiet über den Elektroden. Jedoch tritt an den Kanten der Elektroden die größte mechanische Spannung und somit die höchste Dehnung auf. Bei einem angelegten Druck von 20 MPa treten an den Kanten Druckspitzen bis zu 50,9 MPa auf (siehe Abb. 5.5b).

Aufgrund dieser Druckspitzen, welche das Zweieinhalbfache des angelegten Drucks betragen, kann der Sensor nicht mit der maximalen Druckfestigkeit von 125 MPa angelegt werden. Zusätzlich wurde die maximale Druckfestigkeit bis zum Bruch des Epoxids getestet. Mikrorisse könnten bereits bei einem kleineren Druck entstehen, die in diesem Modell nicht nachgebildet werden können.



Diese Risse können die Kontakte zwischen Nanokomposit und Elektroden zerstören, welche das Sensorsignal in Form von Drift negativ beeinflussen werden. Daher ist es wichtig, einen Sicherheitsfaktor (S) einzuführen (siehe Formel (5.1)), welcher von der Art der Belastung und vom Anwendungsgebiet in technischen Vorschriften und Regelwerken vorgegeben ist [170]. Wobei P_{\max} die maximale Druckfestigkeit und P_{zul} der zulässige Druck ist.

$$S = \frac{P_{\max}}{P_{\text{zul}}} \quad (5.1)$$

Bei einer maximalen Druckfestigkeit von 125 MPa und Druckspitzen von 50,9 MPa beträgt der Sicherheitsfaktor somit 2,46.

Die zulässige Kraft kann mit Formel (2.2) entsprechend der Flächen skaliert werden. Auf einer Sensorfläche von 1 cm² kann somit eine maximale Kraft von 2 kN appliziert werden, ohne dass der Sensor einen dauerhaften mechanischen Schaden erfährt.

5.2 Sensorentwurf

Basierend auf den vorhergehenden Modellierungsergebnissen und den Fertigungsgrenzen wurden ein Leiterbahnenabstand von 100 μm , eine Leiterbahnenbreite von 150 μm und eine Sensorfläche von 1 cm^2 ausgewählt. Die überlappende Länge von zwei Elektroden unterschiedlicher Potentiale beträgt dabei 3 mm. Durch Ergebnisse der Simulation kann nun eine Abschätzung der Nennwiderstände für verschiedene Leitfähigkeiten und einer Schichtdicke von 0,5 mm vorgenommen werden. Dabei werden die Simulationsergebnisse aus Kapitel 5.1.3 für die sich 0,1 mm überlappenden Elektroden durch 30 dividiert, um die Nennwiderstände für überlappende Längen von 3 mm zu erhalten. Die zu erwartenden Nennwiderstände bei entsprechenden Leitfähigkeiten sind in Tabelle 5.2 eingetragen.

Die interdigitalen Elektroden für die vier Sensoren wurden in einem Layout-Programm von der Firma CadSoft (Eagle) erstellt. Vorgesehen ist, dass die Elektroden aus konventionellem Leiterplattenmaterial (FR-4, verstärktes Epoxidharz) angefertigt werden.

Tabelle 5.2: Kalkulierte Nennwiderstände

bei 100 μm Leiterbahnabstand, 150 μm Leiterbahnbreite und 3 mm überlappender Länge bei unterschiedlichen Leitfähigkeiten.

Leitfähigkeit in S/m	0,001	0,01	0,1	1	10	100
Nennwiderstand in Ω	28.000	2.800	280	28	2,8	0,28

Bei dem Leiterplattenentwurf wurde darauf geachtet, dass die Charakterisierung möglichst viele Freiheitsgrade erlaubt. Deshalb wurden die vier Strukturen mit jeweils zwei elektrischen Kontakten versehen und noch nicht zu einer Brückenschaltung verbunden (siehe Abb. 5.6). Damit können die Effekte von

einzelnen Strukturen, Halbbrücken und Vollbrücken klar voneinander abgegrenzt werden. Weiterhin erlauben die Kontakte eine elektrische Charakterisierung mit der Zweileiter- oder der Vierleitertechnik. Alle elektrischen Kontakte werden nach unten hin weggeführt um auf der kraftwirkenden Seite Platz freizuhalten.

Die Elektroden bestehen aus drei Metallschichten (Kupfer, Nickel und Gold), zuerst wird die Kupferschicht geätzt. Danach werden die beiden anderen Schichten durch chemische Prozesse galvanisiert.

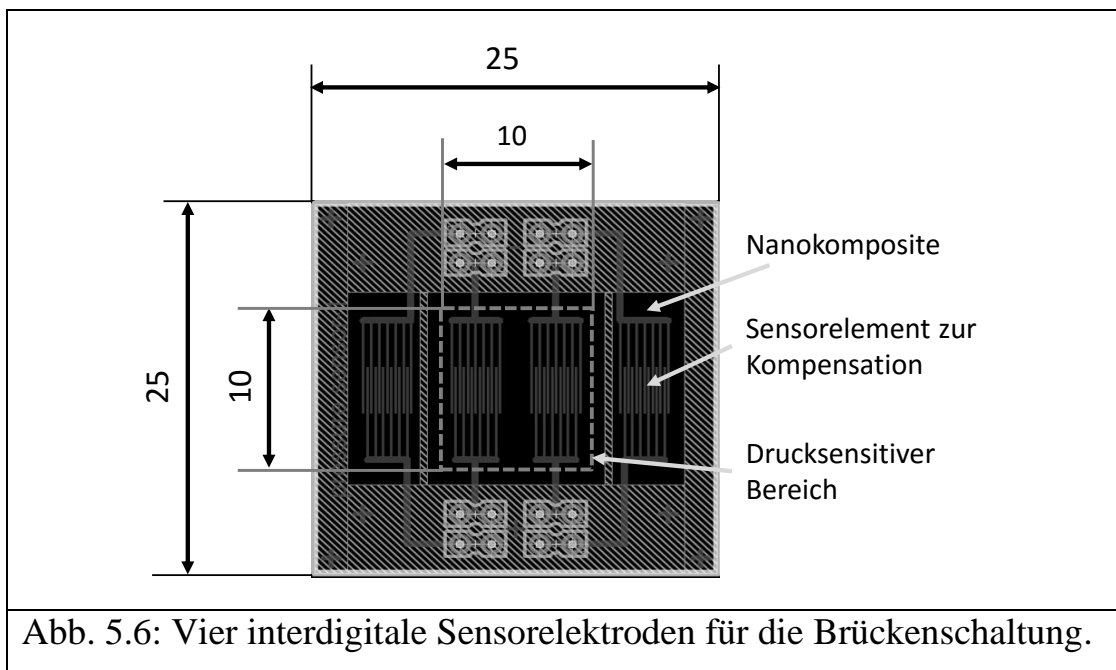


Abb. 5.6: Vier interdigitale Sensorelektroden für die Brückenschaltung.

Die Nickelschicht dient dabei als Barriere und verhindert das Diffundieren der Kupfer- zur Goldschicht. Mit der Goldschicht wird vermieden, dass der Kontaktwiderstand durch Oxidation mit der Zeit zunimmt. Nach der Fertigung werden die Elektroden eine gesamte Höhe von 35 μm besitzen, die Höhe der Kupferschicht beträgt dabei 18 μm .

Zusätzlich wird eine zweite strukturierte FR-4-Lage (weiße Schraffur in Abb. 5.6) über die Leiterbahnenlage aufgeklebt. Die Lage dient zur elektrischen Trennung der kraftangelegten und nicht von kraftangelegten äußeren Strukturen. Diese Trennung der drucksensitiven Schichten verhindert zusätzlich eine

Deformation in den äußeren Strukturen, wenn eine Kraft auf die mittleren Strukturen einwirkt. Gleichzeitig hat diese Schicht eine sehr wichtige Funktion in der Schichtabscheidung, welche in dem folgenden Hauptkapitel näher erläutert wird.

6 Herstellung der Drucksensoren auf Basis von MWCNTs

Im vorhergehenden Kapitel ist die Wahl auf MWCNTs und Epoxidharz gefallen. Aufgrund der geringer zu erwartenden Leitfähigkeit sollen interdigitale Elektroden angewendet werden. Zusätzlich soll eine 400 µm dicke Schicht hergestellt werden, damit der Einfluss von Fertigungstoleranzen auf den Nennwiderstand minimal ist. In diesem Kapitel wird zuerst der gesamte technologische Ablauf vorgestellt (siehe Abb. 6.1). Nach jedem Herstellungsschritt erfolgt eine Charakterisierung der Materialien, sodass eine Optimierung vorgenommen werden kann.

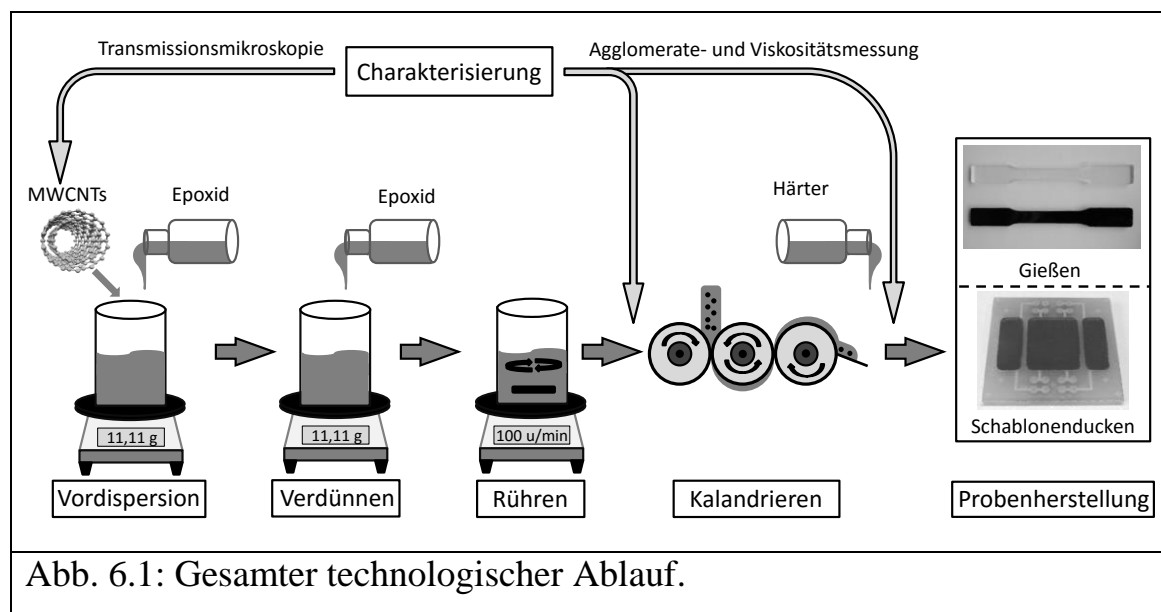


Abb. 6.1: Gesamter technologischer Ablauf.

6.1 Herstellung der Dispersion

Für die Sensoreigenschaft spielen die Schritte bei der Herstellung der Dispersion eine entscheidende Rolle. Nicht nur die Viskosität [163], sondern auch die Leitfähigkeit [65, 101] der Composite können durch die Herstellungsparameter wesentlich modifiziert werden. Ein wichtiger Faktor für die Leitfähigkeit ist das Ausgangsmaterial von MWCNTs. Deshalb wird die Qualität der MWCNTs voruntersucht, um eine Abschätzung über die Leitfähigkeit

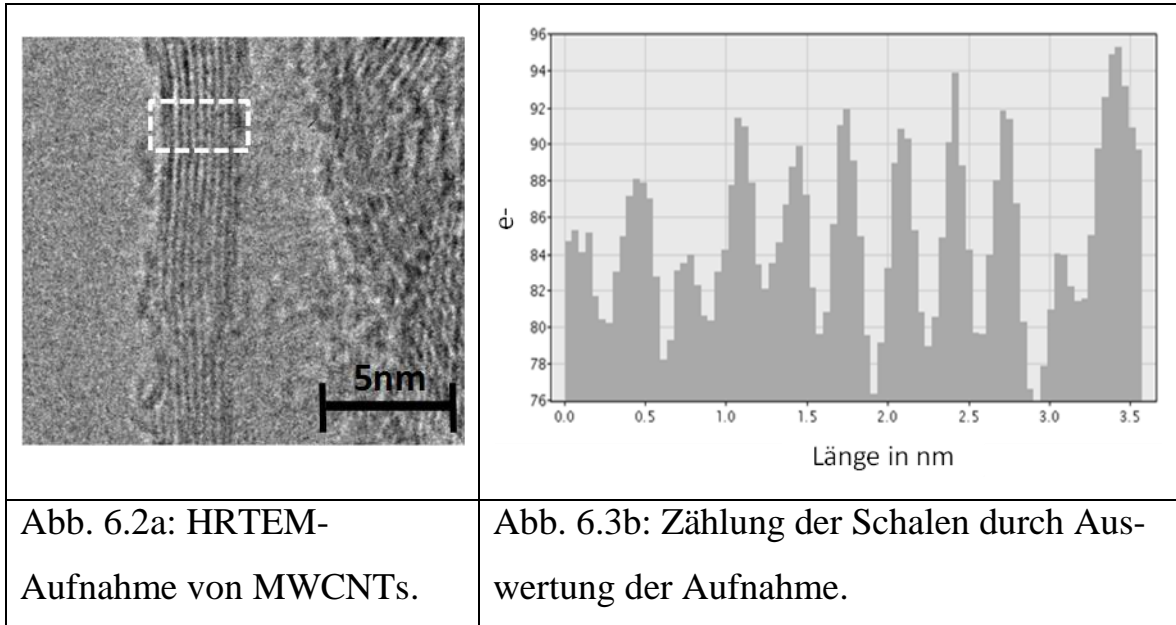
geben zu können. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Schritte zur Verbesserung der Dispersionsqualität entwickelt, zusätzlich werden Aspekte bei der Dispersionsherstellung diskutiert.

Voruntersuchung der Qualität von MWCNTs

Entscheidend für die Leitfähigkeit ist die äußere Schale bei MWCNTs. Ein Wechsel der Elektronen zwischen zwei defektfreien Schalen ist unwahrscheinlich, weil der Widerstand zwischen den Schalen tausendmal größer als in einer Schale [171] ist. Jedoch können kontrollierte Schalendefekte das Wechseln begünstigen und die Leitfähigkeit erhöhen [89]. Zusätzlich nimmt die Leitfähigkeit bei MWCNTs mit zunehmendem Durchmesser und Schalenanzahl zu [80], weil der Bandabstand sich reduziert und die Anzahl der leitenden Schalen zunimmt [80]. Aus diesem Grund wurden die kommerziell erhältlichen MWCNTs von der Firma Future carbon mit hochauflösender Transmission Elektronenmikroskopie (HRTEM) untersucht (siehe Abb. 6.2). Aus der statistischen Auswertung mehrerer aufgenommener Bilder ergibt sich ein durchschnittlicher Durchmesser von rund 11 nm. Unter idealen Bedingungen, das heißt keine Defekte, alle Schalen sind metallisch und am Stromtransport beteiligt, kann ein maximaler Widerstand von 1,5 k Ω bis zu 3 k Ω pro MWCNTs erwartet werden [80]. Mit Ausnahmen von einigen Defekten in den Schalen sind diese sehr kontinuierlich, was eine gute Leitfähigkeit ermöglicht. Zusätzlich wurde die Anzahl der Schalen über die Auswertung der Elektronen in einem vorgegebenen Bereich (gestrichelte Linien in Abb. 6.2a) ausgezählt (siehe Abb. 6.2b).

Die Anzahl der Schalen variiert mit dem Durchmesser der MWCNTs. Ein MWCNT mit einem Durchmesser von 11 nm hat zum Beispiel 12 Schalen. Die Durchmesser der MWCNTs sind etwas kleiner im Vergleich zu anderen Untersuchungen mit hoher Leitfähigkeit im Bereich von 1 S/m–10 S/m (vergleiche Tabelle 5.1). Bei kleineren Durchmessern ist der Einfluss durch die

Chiralität noch ausgeprägt. Ein Teil der MWCNTs sind dadurch bei Raumtemperatur noch nicht leitfähig. Deshalb wird eine kleinere Leitfähigkeit unter 1 S/m erwartet, was immer noch im Bereich der berichteten Werte liegt.



Entwicklung der MWCNT-Dispersion

Die MWCNTs wurden in das Epoxidharz L20 auf 4 wt% zuerst von der Firma Future Carbon vordispersiert. Im Anschluss wurde die Dispersion mit Hilfe einer Mikrowaage (Radwag Waage PS 200/2000/C/2) auf den benötigten Füllstoffgehalt reduziert. Mit Zunahme der Füllstoffmenge steigt die Viskosität, ein starker Anstieg wurde nach der Perkolationsgrenze von Schaffer *et al.* festgestellt [172].

Die hohe Viskosität erschwert den Rührvorgang, ab einem Füllstoffgehalt von 0,7 wt% ist ein Mischvorgang mit einem magnetischen Rührer bei Raumtemperatur unmöglich. Um die Viskosität zu verringern, wurde die Dispersion in Silikonöl bei 80 °C gemischt [173]. Im Allgemeinen hat der Mischvorgang großen Einfluss auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von CNT-Komposite [65, 174]. Der zu lange und mit zu hoher Ge-

schwindigkeit vorgenommene Rührvorgang kann die MWCNTs verkürzen und den Widerstand erhöhen [65]. In dieser Arbeit wurde eine optimale Mischtemperatur von 80 °C und eine Mischdauer von 24 Std. bei 100 rpm festgestellt. Ein Hinweis auf die Verkürzung zeigt sich durch die sinkende Viskosität nach dem Rühren. Die Verkürzung der MWCNTs hat weniger Auswirkung auf die mechanische Eigenschaft, sondern vielmehr Einfluss auf die elektrische Eigenschaft [65].

Um eine Erhöhung der Homogenität zu erreichen, wurde die Dispersion in einem weiteren Dispersionsschritt mit einem Dreiwalzwerk (EXAKT 80E) vermischt. Dabei kann die Scherrate mit dem Spaltabstand und der Geschwindigkeit eingestellt werden. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit führt zu einer größeren Scherrate. Ein Zusammenhang zwischen Scherrate ($\dot{\gamma}$), Geschwindigkeit (v) und Spaltabstand (h) ist in Formel (6.1) dargestellt.

$$\dot{\gamma} = v / h \quad (6.1)$$

In einem Dreiwalzwerk sind die Walzen mit einem Getriebe miteinander verbunden, welche ein Übersetzungsverhältnis von 3:1 hat. Dadurch ergeben sich folgende Zusammenhänge der Drehgeschwindigkeiten (ω) in den drei Walzen.

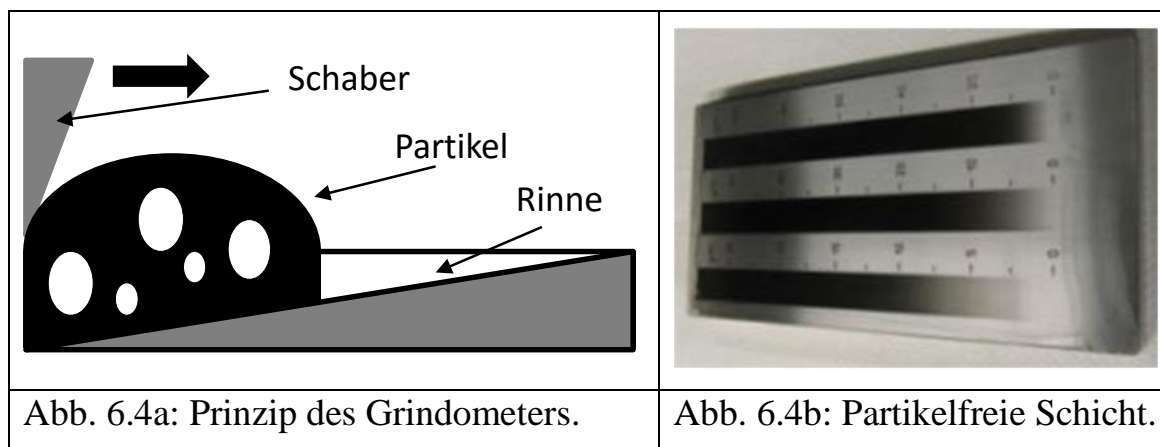
$$\omega_1 = 3 \cdot \omega_2 = 9 \cdot \omega_3 \quad (6.2)$$

In dieser Arbeit wurde eine extrem hohe Viskositätssteigerung bei hohen Scherraten nach dem Kalandrieren festgestellt. Die hohe Viskosität erschwert das Weiterverarbeiten der Dispersion. Um möglichst eine gute Entbündelung mit geringster Viskositätssteigerung zu erreichen, wurde ein Dispergieren in drei Schritten mit abnehmendem Spaltabstand durchgeführt. Im ersten Schritt beträgt der Spaltabstand zwischen der ersten und zweiten Walze 50 μm und der Spaltabstand zwischen der zweiten und dritten Walze 20 μm . Danach werden das bereits dispergierte Nanokomposit in einem zweiten Schritt mit

verkleinerten Spaltabständen (20 μm und 10 μm) behandelt. Der dritte Dispersionsvorgang wird zweimal mit Spaltabständen von 10 μm und 5 μm durchgeführt. In jedem Mischvorgang ist die Drehgeschwindigkeit gleich geblieben ($\omega_1 = 50 \text{ rpm}$). Somit beträgt die Scherrate bei einen Walzendurchmesser von 80 mm zwischen der ersten und zweiten Walze 279,25 1/s und zwischen der zweiten und dritten Walze 186,18 1/s im letzten Durchgang.

Abschließend wurde die Effektivität der Mischvorgänge durch die Bestimmung der MWCNT-Agglomeration mit einem Grindometer untersucht. Das Komposit wird dabei über eine abnehmende Rinne des Grindometers (siehe Abb. 6.4) mit einem Schaber geschoben, Agglomerate die größer als die Rinneentiefe sind, werden dadurch weggeschoben und bilden sichtbare Linien an der Schicht. Der Anfang der Linien bestimmt die Größe der Agglomerate. Nach dem magnetischen Rührvorgang wurde eine durchschnittliche Agglomeratengröße von 7,5 μm festgestellt.

Die Agglomerate verkleinern sich nach dem Mischvorgang mit dem Dreiwalzwerk auf 5 μm . Die kleineren Agglomerate deuten auf die bessere Entbündelung hin. Gleichzeitig nimmt die Viskosität zu. Das kann verschiedene Gründe haben. Zum einem können die MWCNTs weiter entbündelt werden, wodurch sie sich verhaken und lokale Netzwerke bilden [175]. Dieses Phänomen wurde bereits bei Carbon Black [176] und sehr ausgeprägt bei Graphen-Komposite [177] berichtet. Zum anderen werden die MWCNTs durch den 5 μm großen Spalt, welche in der Größenordnung der MWCNTs-Länge (3 – 7 μm) liegt, zwangsläufig ausgerichtet um durch den Spalt zu passen. In der Arbeit von Thostenson wurde einem Walze benutzt, um MWCNTs in Polystyrol auszurichten [178].



Camponeschi *et al.* haben eine Ausrichtung von SWCNTs parallel zur Scherkraftrichtung festgestellt, welche in Natrium dodecyl benzene sulfonate, ein anionische Tensid, gelöst ist [179]. Eine klare Quantifizierung für Beteiligung der einzelnen Ursachen ist schwierig, da die mikroskopische Struktur in Dispersion nach dem Kalandrieren zu Analysezwecken nicht erhalten werden kann.

6.2 Viskosität der Dispersion und Einflussparameter

Besonders nach der Zugabe von MWCNTs steigt die Viskosität rapide an. Die Menge der MWCNTs bestimmt maßgeblich die Viskosität der Dispersion. Bauhofer *et al.* haben festgestellt, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen steigender Viskosität und zunehmender Leitfähigkeit gibt [163]. Diese Erkenntnis erlaubt eine qualitative Vorhersage über die Leitfähigkeit des Komposits zu treffen, indem lediglich die Viskosität gemessen wird. Bei dieser Messung werden zuerst die zwei Komponenten (Epoxid und Härter) des Epoxidharzes charakterisiert. Anschließend werden diese Komponenten in einem Verhältnis von 4:1 miteinander vermischt. Die Viskositäten und die Schubspannungen bei verschiedener Scherrate sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die Messung wurde mit einem Rheometer mit der Bezeichnung Physica MCR 301 von der Firma Anton Paar GmbH durchgeführt. Der Spaltabstand betrug in allen Messungen 100 μm .

Wie aus dem Diagramm ablesbar, hat das Epoxid ein Verhalten eines idealen newtonschen Fluids, bei dem die Viskosität kaum von der Scherrate abhängt. Dagegen zeigt der Härter eine scherverdünnende Viskosität, die sich im Bereich von 100–10.000 1/s kaum verändert.

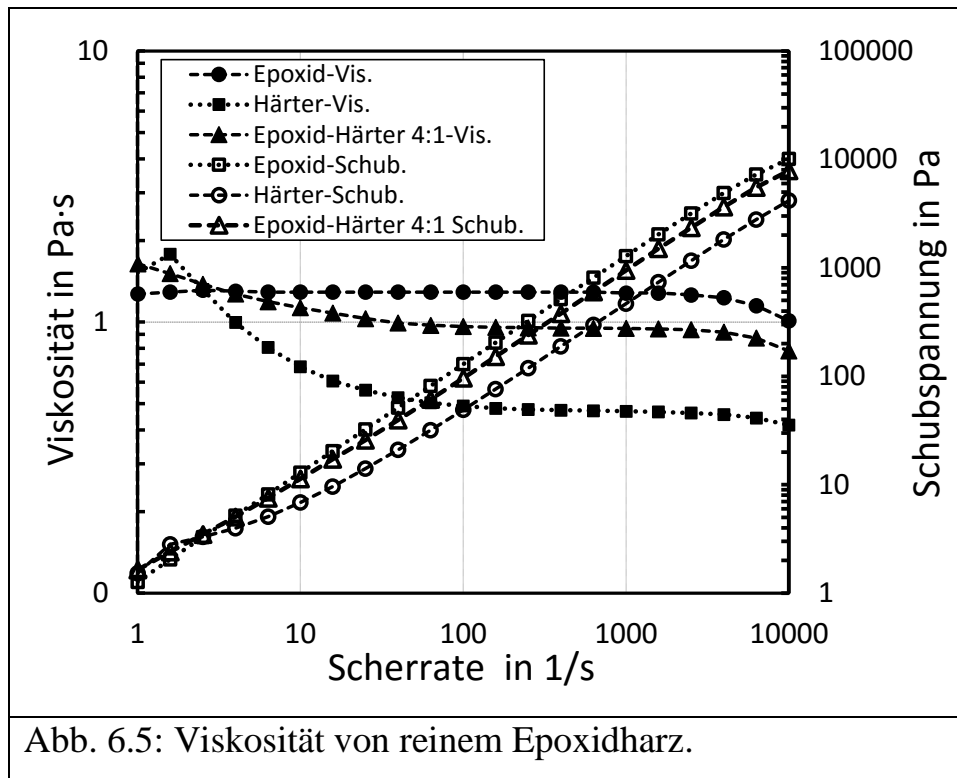


Abb. 6.5: Viskosität von reinem Epoxidharz.

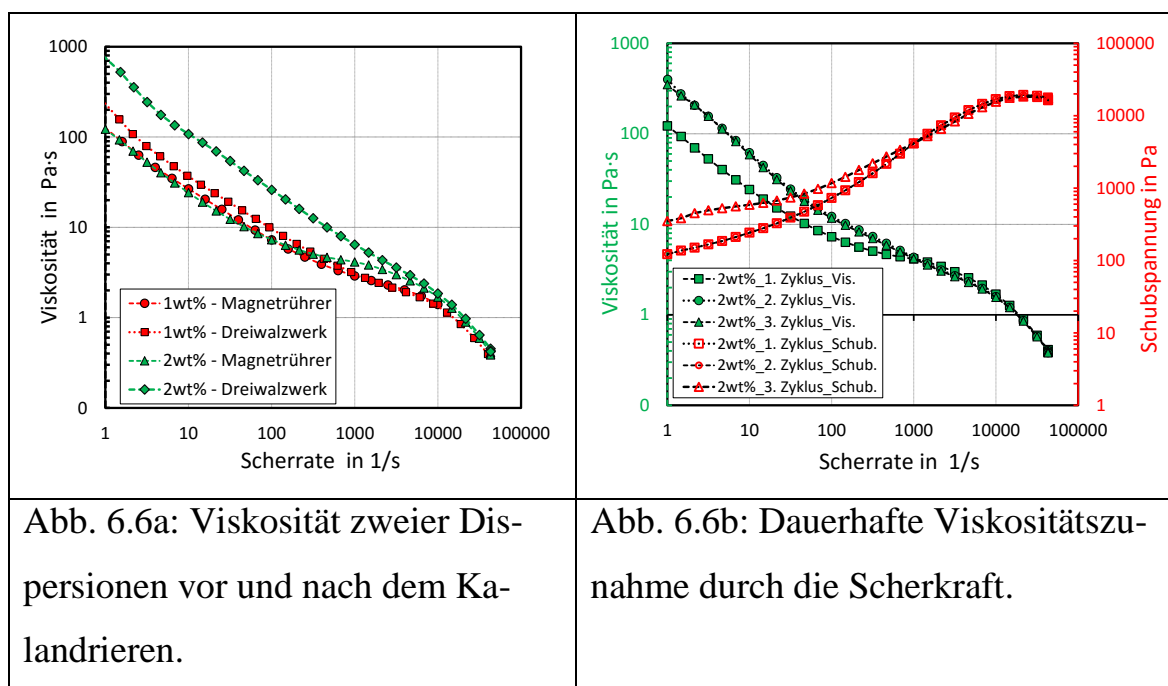
Die Schubspannung der Härter zeigt außerdem im Bereich um 10 1/s ein nicht-lineares Verhalten, bei höherer Scherrate verläuft sie linear. Die Viskosität von Epoxid und Härter spiegelt ein gemischtes Verhalten der Teilkomponenten wider. Bei kleinerer Scherrate nimmt die Viskosität allmählich ab, was auf das Verhalten der Härter hindeutet. Bei höherer Scherrate ab 100 1/s bleibt die Viskosität um den Wert 1 Pa·s konstant.

Bei der nächsten Untersuchung werden die Einflüsse durch die Zugabe von MWCNTs auf die Viskosität ermittelt. Durch die Zugabe von MWCNTs ist die Viskosität von 1,3 Pa·s auf mehr als 100 Pa·s bei einer Scherrate von 1 1/s beträchtlich gestiegen. Nach dem Rühren zeigen die Dispersionen mit 1 wt% und 2 wt% kaum Unterschiede in der Viskosität (siehe Abb. 6.6a).

Nach dem Kalandrieren mit dem Dreiwalzwerk sind die Viskositäten gestiegen, wobei ein deutlicher Anstieg bei der Dispersion mit 2 wt% zu verzeichnen ist. Zusätzlich verändert sich durch die Zugabe von MWCNTs das Fließverhalten des Epoxids. Aus einem newtonschen Fluid ist jetzt eine scherverdünnende Flüssigkeit geworden. Pötschke *et al.* haben bereits ein scherverdünnendes Verhalten von MWCNTs mit Polycarbonat festgestellt [177]. Das scherverdünnende Verhalten ist bei Siebdruck und Schablonendruck [180] erwünscht, da die zu druckende Paste erst bei Scherung fließen soll.

In den Mischvorgängen durch Rühren und Dreiwalzwerk wurde in den verschiedenen Stadien des Mischvorgangs eine Viskositätsänderung beobachtet. Mit zunehmender Dauer der Rührzeit sinkt die Viskosität und mit steigender Scherrate beim Dreiwalzwerk nimmt die Viskosität zu. Dieses Verhalten wurde bis jetzt in der Literatur noch nicht berichtet.

Um die Vorgänge nachzubilden, wurde die Dispersion mit definierter Scherkraft durch das Rheometer behandelt. Zuerst soll die steigende Viskosität durch das Dreiwalzwerk emuliert werden.



Dafür wurde eine zuvor gerührte 2 wt%-Dispersion verwendet. Die Dispersion wird mehrmals bis zu einer Scherrate von 40.000 1/s behandelt. Wie im Diagramm in Abb. 6.6b zu erkennen ist, steigt die Viskosität von 120 Pa·s auf 350 Pa·s. Bei einer zweiten Behandlung im dritten Zyklus hat sich die Viskosität auf 335 Pa·s etwas minimiert. Damit wurde eindeutig nachgewiesen, dass die Viskosität der Dispersion durch Scherkräfte dauerhaft gesteigert wurde.

Durch diesen Versuch entsteht eine weitere wissenschaftliche Fragestellung. Wie verändert sich die Viskosität, wenn eine Dispersion mit höheren Scherraten als 40.000 1/s dispergiert wird. Um das zu untersuchen, wurde eine Dispersion mit 2 wt% MWCNTs verwendet, die bereits durch das Dreiwalzwerk behandelt wurde. Um eine höhere Scherrate mit dem Gerät zu erreichen, wurde der Spaltabstand von 100 μ auf 50 μ reduziert. Nach dem ersten Zyklus reduziert sich die Viskosität von 790 Pa·s auf 410 Pa·s bei einer Scherrate von bis zu 40.000 1/s (siehe Abb. 6.7). Durch eine höhere Scherrate von 85.600 1/s im dritten Zyklus reduziert sich die Viskosität weiter auf 290 Pa·s im vierten Zyklus.

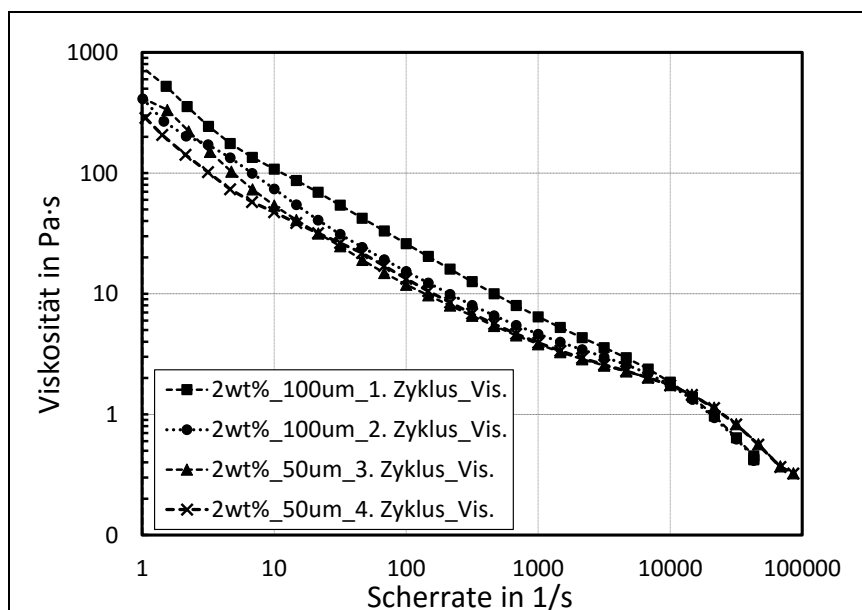


Abb. 6.7: Viskositätsmessung in mehreren Zyklen.

Durch die Viskositätsmessung können die Viskositätsänderungen durch die Mischvorgänge definiert emuliert werden. Dabei wurde festgestellt, dass eine Scherkraft unter 40.000 1/s die Viskosität steigern kann. Eine weitere Behandlung bei gleichen und höheren Scherkräften führt dazu, dass die Viskosität dauerhaft reduziert wird.

Die Veränderung der Viskosität könnte in Zusammenhang mit der Entbündelung und dem Verkürzen der MWCNTs stehen. Bei einer mittleren Scherrate werden die MWCNTs entbündelt, was zu einer höheren Viskosität führt. Wenn die Dispersion mit einer höheren Scherrate dispergiert wird, könnten die hohen Kräfte die MWCNTs verkürzen. Dadurch werden die Verbindungen zwischen den MWCNTs getrennt, was sich in der Verringerung der Viskosität zeigt. Ähnliche Untersuchungen wurden in der Literatur berichtet. Kovacs *et al.* berichten über eine höhere Leitfähigkeit bei geringen Füllstoffgehalten unter 0,1 wt%, wenn die Dispersion mit einer kleinen und mittleren Drehzahl gerührt wird [101]. Rahatekar zeigt eine deutliche Verkleinerung der Agglomerate bei steigender Scherrate [181]. Seine Untersuchungen zeigen die gleiche Viskositätssteigerung bei kleiner Scherrate, obwohl große Agglomerate beobachtet wurden. Ab einer mittleren bis höheren Scherrate sinkt die Viskosität, was durch kleinere Agglomerate und abgebrochene Interaktionen der MWCNTs begründet wird. Zusätzlich wurde bei dieser Veröffentlichung eine Ausrichtung der MWCNTs parallel zur Scherkraftrichtung beobachtet.

Zusammenfassend kann die Viskosität durch unterschiedliche Intensitäten der Scherkräfte gesteigert oder reduziert werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem MWCNT-Netzwerk wurde festgestellt. Große zusammenhängende Netzwerkbildungen steigern die Viskosität, wobei eine bessere Entbündelung und kleinere Agglomerate die Viskosität verkleinern. Bei gleichem Füllstoffgehalt hat Mc Clory festgestellt, dass eine

moderate Agglomeratgröße eine bessere Leitfähigkeit haben kann [65]. Aus diesen Erkenntnissen wird deshalb geschlussfolgert, dass beim gleichen Füllstoffgehalt die Dispersion mit der höheren Viskosität eine höhere Leitfähigkeit besitzt.

6.3 Herstellung von Schulterstäben

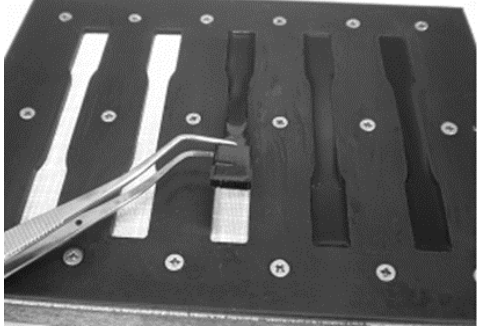
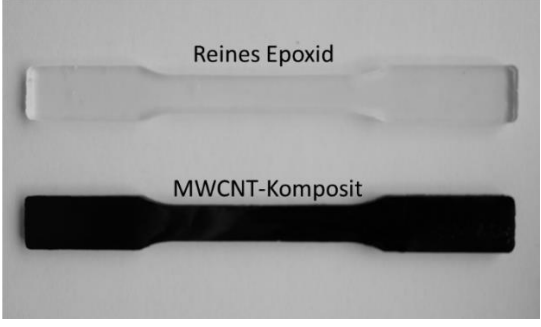
Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wie z. B. E-Modul, maximale Dehnung und Hysterese, sind spezielle Proben notwendig. In diesem Abschnitt werden die Herstellung von Schulterstäben nach DIN EN ISO 527-2 beschrieben.

Es wurden Dispersionen mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt ausgewählt, um die Einflüsse des MWCNT-Gehalts auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. In Tabelle 6.1 sind die ausgewählten Füllstoffgehalte aufgelistet.

Tabelle 6.1: Ausgewählter MWCNT-Gehalt für die Herstellung von Schulterstäben

Füllstoffgehalt in wt%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	------	---	------	-----	------	---

Die Schulterstäbe wurden durch ein Gießverfahren hergestellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass möglichst wenige Luftblasen nach dem Aushärten eingeschlossen sind. Das könnte zu einer Verfälschung der Ergebnisse bei Zugversuchen führen. Deshalb wurden sie vor dem Gießvorgang durch Vakuum entfernt. Nach dem Gießvorgang werden die Schulterstäbe bei Raumtemperatur für 24 Std. ausgehärtet, danach werden sie für weitere 24 Std. bei 60 °C nachgehärtet um die Endstabilität zu erreichen (siehe Datenblatt [182]). In Abb. 6.8 sind die Gießform und die ausgehärteten Schulterstäbe abgebildet.

	
<p>Abb. 6.8a: Gießform zur Herstellung von Schulterstäben.</p>	<p>Abb. 6.8b: Schulterstäbe nach DIN EN ISO 527-2.</p>

6.4 Schichtherstellung mit Schablonendruck

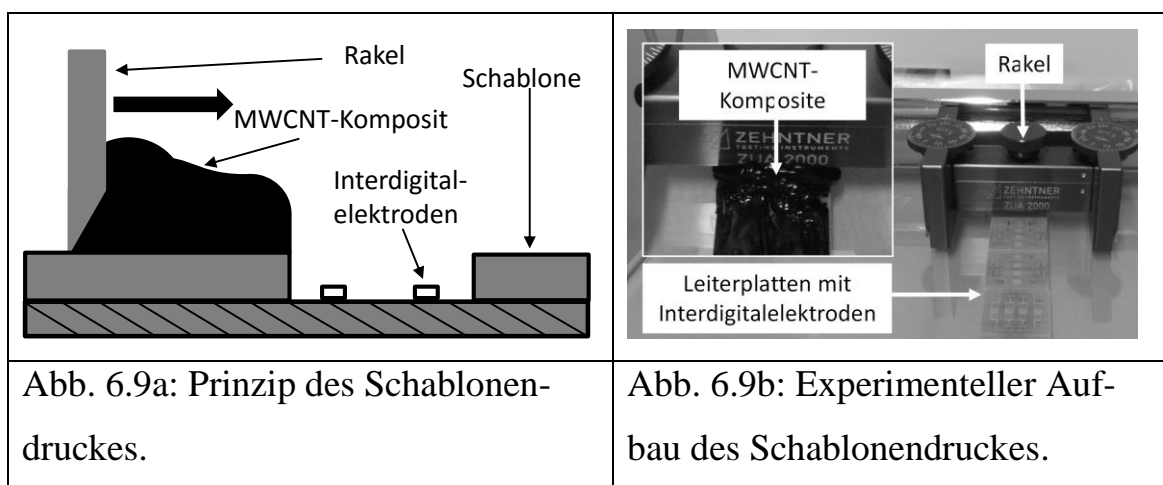
Nachdem die Dispersion hergestellt wurde, kann die drucksensitive Schicht abgeschieden werden. Durch die Zugabe des Härters vor der Abscheidung und die relativ hohe Viskosität bis zu 790 Pa·s sind gewisse Einschränkungen bei der Auswahl der Abscheidemethode zu beachten. Dünnschichttechniken wie z. B. Aufschleudern, Sprühverfahren und Tintenstrahlverfahren können die Schichtdicke von 400 µm nur bei mehrmaliger Wiederholung der Prozessschritte erreichen. Das ist es sehr zeitaufwendig und es würde sich bei der Aushärtung schwerkalkulierbare Grenzflächen bilden. Dadurch würde ein inhomogenes Material entstehen, welches aus mehreren Schichten besteht.

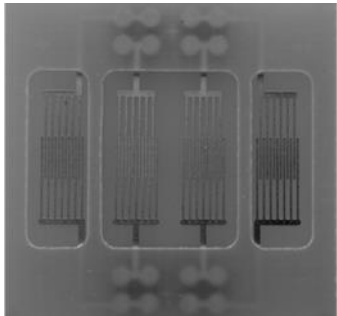
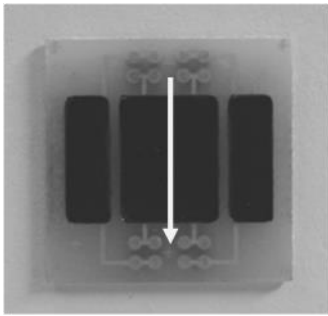
Strukturierte Dicktschicht-Druckverfahren wie z. B. Tiefdruck, Siebdruck und Schablonendruck sind dagegen vielversprechende Technologien für diese Anwendung. Bei Tiefdruck- und Siebdrucktechniken werden optimierte Tinten mit einer sehr eng bearbeitbaren Rheologie verwendet. Eine zu hohe Viskosität und Haftung könnte dazu führen, dass die Tinte beim Tiefdruck nicht auf das Substrat übertragen werden kann. Zugleich kann eine unpassende Rheologie beim Siebdruck dazu führen, dass die gewünschte Struktur nicht beibehalten werden kann (zu geringe Viskosität) oder das Sieb verstopft wird (zu hohe Viskosität). Beim Schablonendruck können dagegen breitere Variationen in der Rheologie bearbeitet werden. Der Nachteil des Schab-

lonendruckes ist die gröbere Strukturauflösung. In dieser Arbeit werden keine kleinen Strukturen benötigt. Folglich wurde die Schichtenabscheidung mit dem Schablonendruck durchgeführt. In Abb. 6.9 ist das Prinzip des Schablonendruckes und den entsprechende experimentelle Aufbau dargestellt.

Üblicherweise werden Schablonen, welche aus Papier, Kunststofffolien oder aus Metallblech bestehen, vor dem Druckvorgang strukturiert. Danach werden die Schablonen an den vorgesehenen Ort über die zu druckenden Substrate positioniert. Bei einem sich wiederholenden Schichtaufbau müssen die Schablonen zu der vorhergehenden Schicht justiert werden. Bei einer besonders kleinen Struktur kann die Position und die Ausrichtung der Schablone nicht mit der geforderten Genauigkeit reproduziert werden. Um das umgehen, wurde deshalb die zweite Leiterplattelage aus FR-4 (vergleiche Kapitel 5.2) gleichzeitig als Schablone konstruiert (siehe Abb. 6.10). Dadurch ist der Justiervorgang vor dem Drucken nicht mehr notwendig.

Im ersten Arbeitsschritt wird das MWCNT-Komposit über der Schablone verteilt, anschließend wird es über die Schablone geschoben, wodurch die tieferen Stellen über den interdigitalen Elektroden gefüllt werden. Um eine möglichst homogene Schicht herzustellen, werden die Rakelgeschwindigkeiten variiert und optimiert.



	
<p>Abb. 6.10a: Photographie einer FR-4-Leiterplatte mit integrierter Schablone.</p>	<p>Abb. 6.10b: Photographie des bedruckten MWCNT-Komposits.</p>

Nach der Strukturierung wird die Schicht nach den Bedingungen in Kapitel 6.3 ausgehärtet.

Um die Schichtebenheit zu quantifizieren, wurde die Schichtdicke mit einem Tastschnittgerät entlang der Abscheidungsrichtung gemessen (siehe Abb. 6.11). Das wurde an sieben Positionen durchgeführt. Dadurch konnte der Schichtdickenverlauf, welcher durch die Interaktionen zwischen dem Komposit und der Schablone entsteht, detaillierter untersucht werden (siehe Tabelle 6.2). Am Randbereich sind die Schichtdicken durchschnittlich 100 μm höher als im Bereich direkt über den Elektroden. Wobei die Schichtdickenhöhe im zweiten Randbereich (siehe Abb. 6.11, rechts) ausgeprägter ist als im linken Randbereich.

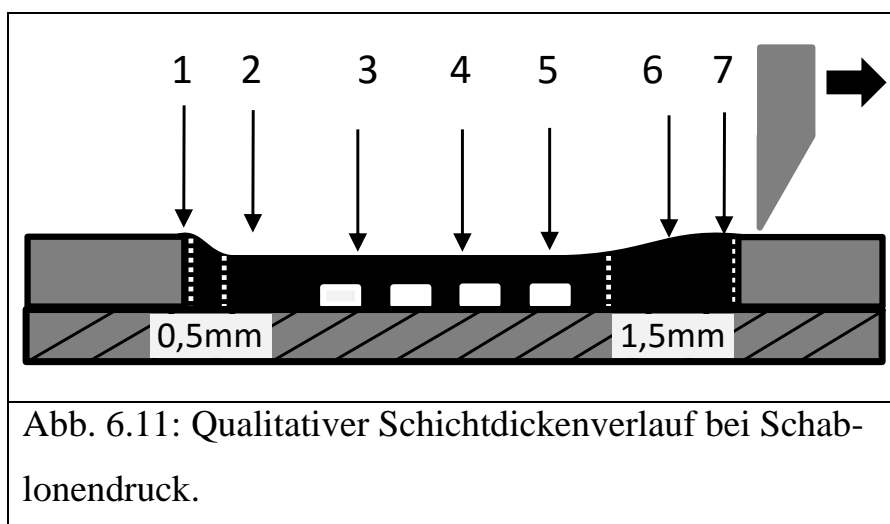


Tabelle 6.2: Schichtdicken-Variation entlang der Schichtabscheidung.

Position	1	2	3	4	5	6	7
Dicke in mm	0,482	0,33	0,35	0,35	0,36	0,38	0,43

Am linken Rand kommt es aufgrund der Kapillarkraft zu einer Ansammlung. Durch den beim Drucken aufkommenden Staudruck wird das Komposit auf der rechten Seite durch den sich davor befindlichen Rand aufgestaucht. Diese Form bleibt aufgrund der hohen Viskosität erhalten, obwohl der Staudruck nach dem Druckvorgang nicht mehr vorhanden ist. Die Schichtinhomogenität in den Randbereichen hat jedoch weniger Einfluss auf den Nennwiderstand, da die interdigitalen Elektroden bereits bei der Konstruktion fern von den Rändern platziert wurden. Es wurde eine Schwankung der Schichtdicke über den interdigitalen Elektroden von $\pm 30 \mu\text{m}$ charakterisiert, welche sich innerhalb der Vorkalkulation befindet.

7 Charakterisierungen der mechanischen Eigenschaften

Durch die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Elastizitätsmodul, maximale Dehnungsfestigkeit und Verlustenergie, können die Wirkungen der MWCNTs auf das Komposit untersucht werden. Das mechanische Verhalten gibt Vorabinformationen, Aufschlüsse und Zusammenhänge über das elektrische Verhalten der Sensoren. In diesem Kapitel werden die statischen Eigenschaften in Zugversuchen und dynamischen Eigenschaften in zyklischen Versuchen durchgeführt und deren Ergebnisse diskutiert.

7.1 Zugeigenschaften des MWCNT-Komposits

Für eine weitere Verwendung des Polymers als Sensor ist es wichtig, die Zugeigenschaften zu bestimmen. Obwohl die Polymere im Sensor gestaucht und nicht gedehnt werden, sind die Materialkenngrößen bei Kleinstdehnungen miteinander vergleichbar. Diese Annahme kann getroffen werden, weil bei der FEM-Modellierung eine maximale Stauchung von 0,0156 % bei einer Druckbelastung von 20 MPa kalkuliert wurde. Aus dem Elastizitätsmodul (E-Modul) kann eine Beziehung zwischen Kraft und Weg hergestellt werden. Außerdem können die Materialkenngrößen als Input der Simulationen dienen. Der Zusammenhang zwischen Kraft und Weg kann für spätere Untersuchungen, z. B. bei der Erstellung von Gesetzmäßigkeiten zwischen Weg und Widerstand, als Information dienen.

In den ersten Versuchen sollen die Einflüsse der MWCNTs auf die Zugeigenschaften der Werkstoffe untersucht werden. Durch das Füllen von Epoxidharz mit MWCNTs können die maximale Dehnung [183, 184] und die Biegesteifigkeit bis zu 45 % entscheidend gesteigert werden. Abhängig von der Qualität der MWCNTs (Schalendefekte) und der Herstellungsmethoden

wurden von keiner Steigerung [185] bis zu einer Steigerung von 13,51 % [184] oder 48,3 % [186] des E-Moduls berichtet. Jedoch nimmt ab einem Füllstoffgehalt von ungefähr 0,4 % bis 0,5 % das E-Modul aufgrund der steigenden Viskosität rapide ab [184, 186].

Die Zugeigenschaften werden nach DIN-ISO 527 bestimmt. Aufgrund der Materialmenge wurde für die Versuche der kleinere Schulterstab nach Typ 1BA (DIN EN ISO 527-2) für die Versuche hergestellt. Bei den Zugversuchen ist die Prüfgeschwindigkeit vorgegeben, der Weg und die Kraft werden mit einem Extensometer und zwei Kraftmessdosen während des Versuchs kontinuierlich aufgezeichnet. Für die meisten bekannten Materialien ist in DIN-ISO 527 die Prüfgeschwindigkeit vorgegeben. Eine höhere Prüfgeschwindigkeit kann zu einer Materialversteifung und infolgedessen zu einem höheren E-Modul führen. Für ein unbekanntes Material gibt es keine eindeutig vorgeschriebene Prüfgeschwindigkeit. Deshalb wurde die Prüfgeschwindigkeit in Anlehnung an das Epoxidharz ausgewählt. Die Versuche wurden mit einer Universalprüfmaschine von der Firma Zwick/Roell mit der Bezeichnung ZMART.PRO (Z1464) durchgeführt (siehe Abb. 7.1).

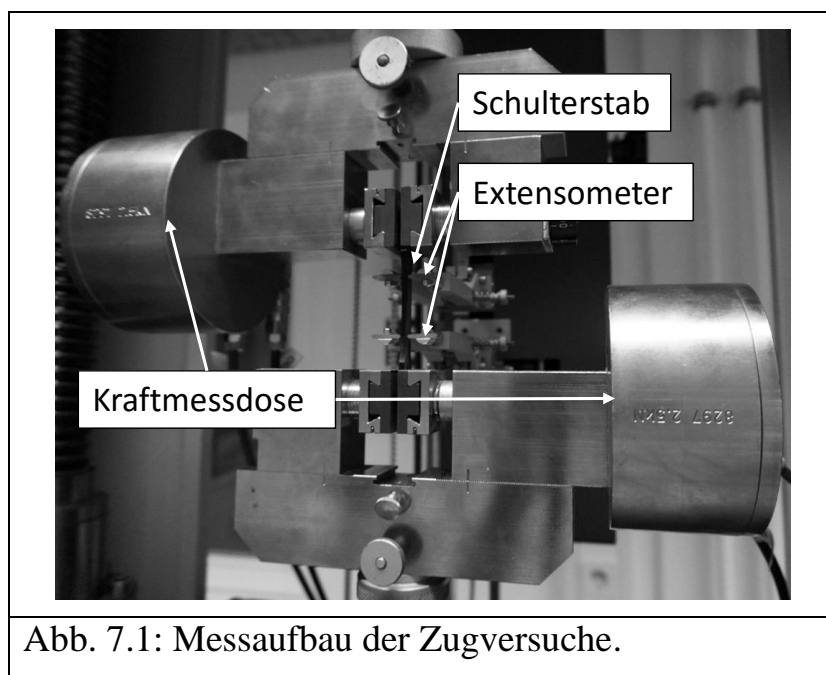


Abb. 7.1: Messaufbau der Zugversuche.

Das E-Modul wird dabei mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min bei einer Dehnung von 0,05 % bis 0,25 % bestimmt. Wenn eine Dehnung von 0,25 % erreicht wird, wird die Prüfgeschwindigkeit auf 10 mm/min erhöht, um weitere Kenngrößen zu bestimmen. Die Anfangsmesslänge beträgt dabei 25 mm.

Das Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm wird in Abb. 7.2 veranschaulicht. Reines Epoxidharz bricht bereits bei einer Dehnung von 1,2 %. Das Material ist sehr spröde, dies kann aus dem kaum sinkenden E-Modul vor dem Bruch erkannt werden (siehe DIN EN ISO 527-1). Aus Abb. 7.2 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Bruchdehnungen von 0,1 wt% gefülltem Epoxidharz mehrfach gestiegen sind. Die REM-Aufnahme in Abb. 7.4a zeigt einen Spalt im Nanometerbereich, wo sich die MWCNTs zwischen dem Spalt befinden. Die MWCNTs verlangsamen dadurch die Verbreiterung des Spaltes, deshalb besitzen gefüllte Epoxidharze eine höhere Bruchdehnung und Bruchspannung. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit anderen Veröffentlichungen [69, 70, 178]. Die Zugspannungs-Dehnungs-Diagramme mit höherem Füllstoffgehalt (2 wt%) zeigen ausnahmslos eine verbesserte Bruchspannung und -dehnung.

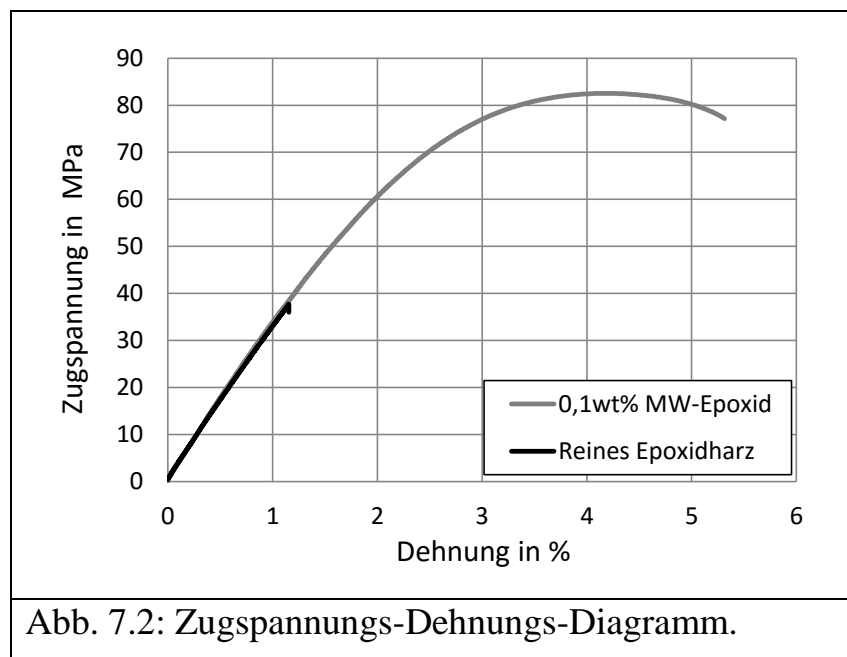
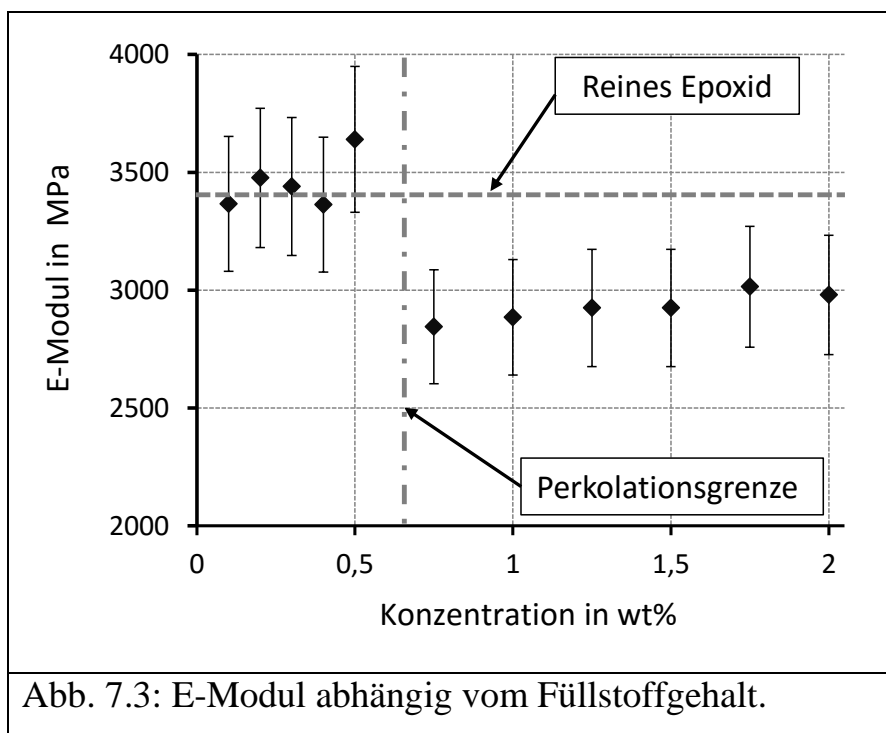
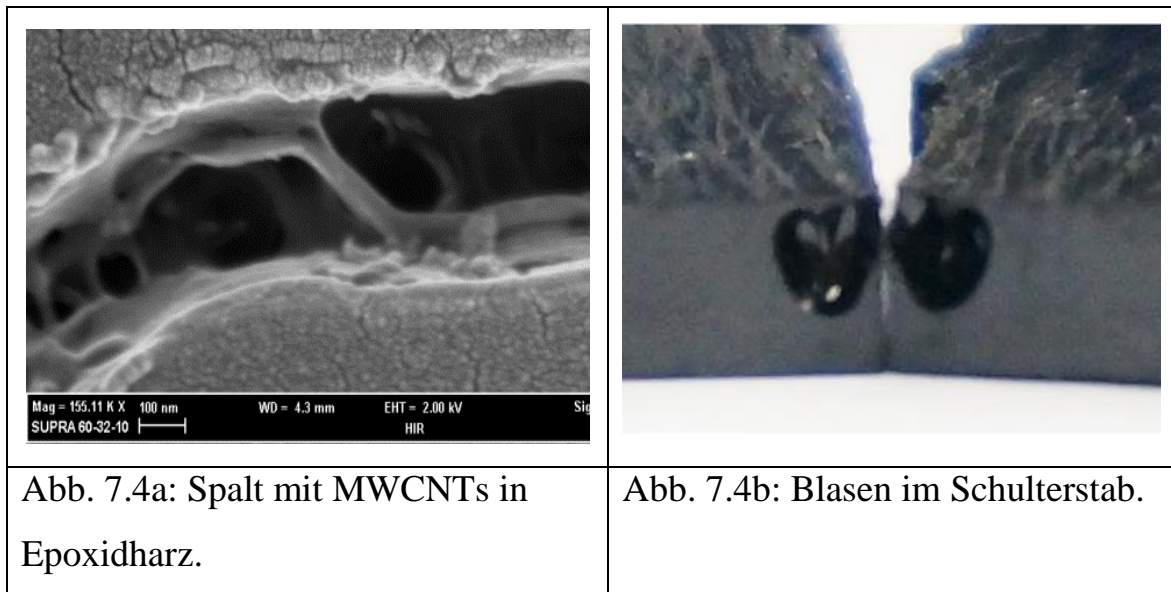


Abb. 7.2: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm.

In der nächsten Untersuchung werden die E-Module miteinander verglichen. Die E-Module wurden an fünf Proben für jeden Füllstoffgehalt untersucht, die durchschnittlichen Werte sind in Abb. 7.3 zusammengefasst. Die gestrichelte Linie stellt das E-Modul vom Epoxidharz mit 3.400 MPa laut Datenblatt [164] dar. Daran ist zu erkennen, dass die E-Module für Füllstoffgehalte von 0,1 wt% bis 0,5 wt% nur geringfügig über oder unter dem E-Modul des Epoxidharzes liegen. Bei 0,5 wt% wurde eine maximale Erhöhung des E-Moduls um 7 % beobachtet. Danach sinkt das E-Modul, das gleiche Verhalten wurde von Hosur *et al.* [184] beobachtet. Ein höherer Füllstoffgehalt als die Perkolationsgrenze führt zu einer rapiden Steigerung der Viskosität [163]. Die höhere Viskosität begünstigt die Einbettung von Blasen in die Dispersion und in die Schulterstäbe (siehe Abb. 7.4b). Dadurch kann das E-Modul ab einem Füllstoffgehalt von 0,75 wt% nicht mehr gesteigert werden. Die sprunghafte Abnahme des E-Moduls bei 0,75 wt% kann ebenfalls durch die Überschreitung der Perkolationsgrenze (siehe Abb. 8.2b in Kapitel 8.2) begründet werden.





Diese Tatsache stellt die Herstellung der Drucksensoren vor eine große Herausforderung. Es erfordert die Nutzung eines Füllstoffgehalts über der Perkolationsgrenze zu, damit der piezoresistive Effekt angewendet werden kann. Für den Bereich über der Perkolationsgrenze (1 wt% bis 2 wt%) erreicht das E-Modul bis zu 3.000 MPa. Damit reduziert sich das E-Modul um 12 % im Vergleich zum nicht gefüllten Epoxidharz.

7.2 Hystereseverhalten des MWCNT-Komposits

In diesem Abschnitt werden die Energieverluste, auch als Hystereseverluste bekannt, charakterisiert, welche z. B. durch Wärmeentwicklung oder Neuorientierung der Gitterstruktur im Material entstehen können. Dadurch kann die Materialhysterese von der elektrischen Hysterese abgegrenzt werden. Ein Zusammenhang zwischen der mechanischen Hysterese und der elektrischen Hysterese wurde in der Literatur nicht berichtet. Um eine deutliche Beziehung herstellen zu können, müssen die MWCNTs perfekt mit der Polymermatrix verbunden sein. Das bedeutet es dürfen keine Ausrichtung und kein Rutschen der MWCNTs innerhalb der Polymermatrix auftreten. Jedoch sind die MWCNTs geometrisch gekrümmt und neigen deshalb zum Ausrichten parallel zur Zugrichtung. Zusätzlich existiert ein sehr großer Unterschied in

den Steifigkeiten zwischen einzelnen MWCNTs mit 600 – 1.250 GPa [187] und Epoxidharz mit 3.400 MPa. Aufgrund der mangelnden Bindungsenergie kann dadurch die Verbindung zwischen MWCNTs und Polymer abbrechen [95].

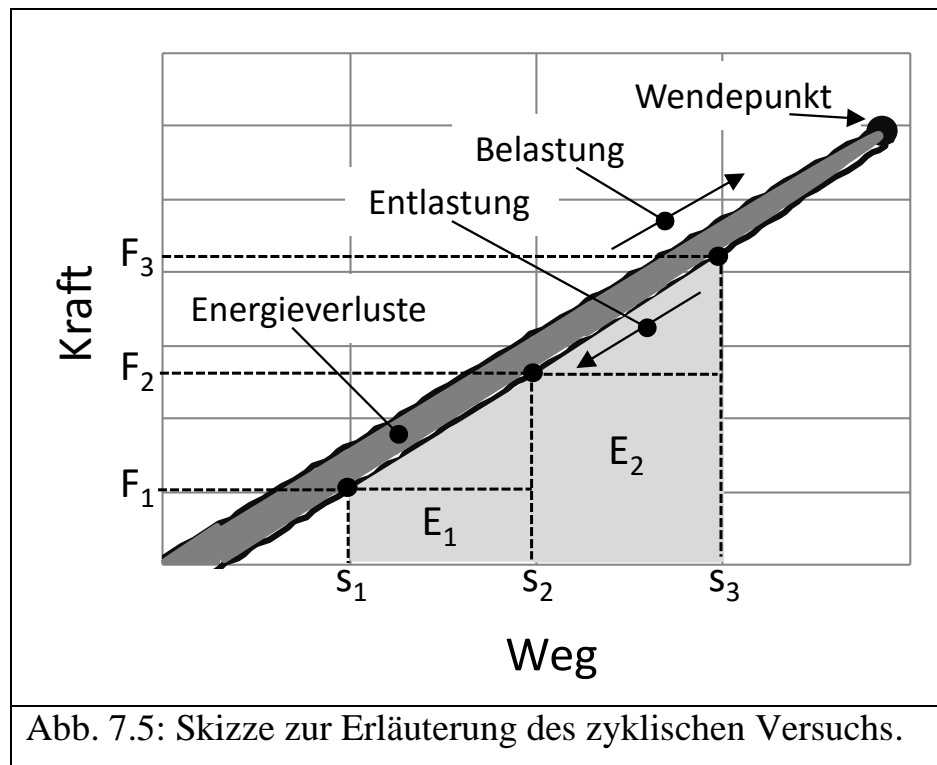
Aufgrund der höheren Kraftauflösung im Vergleich zur Wegauflösung im Messbereich, wurden die zyklischen Messungen kraftgeregelt. Dabei werden jeweils fünf Zyklen durchlaufen, wodurch zwei Kraftwerte, jeweils für den oberen und unteren Wendepunkt, definiert werden. Der Kraftwert für den unteren Wendepunkt hält die Probe zusätzlich unter Spannung, sodass Spannbackeneffekte minimiert werden. Der obere Wendepunkt sollte so gewählt werden, dass die Dehnung sich innerhalb des elastischen Bereichs von 0,5 % befindet (siehe Abb. 7.2). Die Zuggeschwindigkeit wird ebenfalls auf 1 mm/min festgelegt und der Weg mit einer Anfangslänge von 30 mm kontinuierlich gemessen. Die Proben haben dieselben Dimensionen wie in Kapitel 7.1. Die Messwerte können in einem Kraft-Weg-Diagramm dargestellt werden (siehe Abb. 7.5), dabei liegt die Belastungskurve über der Entlastungskurve. Die eingeschlossene Fläche entspricht dem Energieverlust.

Zunächst werden die Flächen zwischen zwei Messpunkten kalkuliert indem die Fläche E_1 in ein Rechteck und ein rechtwinkliges Dreieck aufgeteilt wird. Der erste Summand in Formel (7.1) berechnet die Fläche des Rechtecks und der zweite Summand berechnet die Fläche des Dreiecks. Dabei ist E die Energie, F die Kraft und s der Weg. Die folgenden Flächen werden nach derselben Vorschrift berechnet. Diese Berechnung der Flächen unterhalb einer Messkurve entspricht einer numerischen Integration.

$$E_1 = F_1 \cdot (s_2 - s_1) + \frac{(F_2 - F_1) \cdot (s_2 - s_1)}{2} \quad (7.1)$$

Die summierten Flächen (Energie E_i) von einem Wendepunkt zum anderen Wendepunkt sind die gesamte Energie (E_{ges}) beim Belasten oder Entlasten.

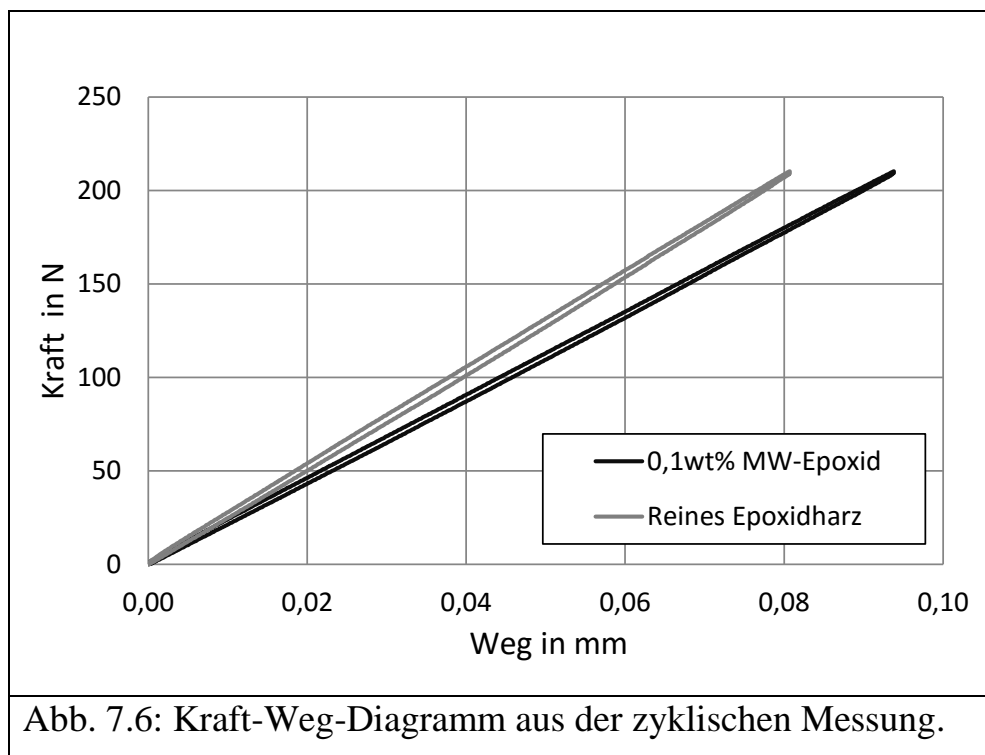
$$E_{\text{ges}} = \sum_1^i E_i \quad (7.2)$$



Wird die Differenz der Energien von Belastung (E_{Belast}) und Entlastung (E_{Entlast}) gebildet, so ergibt sich der Energieverlust (E_{Verlust}) eines Messzyklus.

$$E_{\text{Verlust}} = E_{\text{Belast}} - E_{\text{Entlast}} \quad (7.3)$$

Wie im vorhergehenden Kapitel werden zuerst die Energieverluste von gefülltem und ungefülltem Epoxidharz analysiert. Die Wendepunkte werden bei 15 N und 225 N festgelegt. Den Kraftbetrag von 15 N und dem entsprechenden Weg werden als Offsetwerte betrachtet und wurden demzufolge bei der Analyse abgezogen. In Abb. 7.6 ist die Hysterese von unterschiedlich gefüllten Proben in einem Kraft-Weg-Diagramm dargestellt.



Aus den Kurvenverläufen sind schmale Hysteresen zuerkennen. Die unterschiedlichen Neigungen werden durch geometrische Abweichungen verursacht.

Im Weiteren wurden die Energieverluste für folgende maximale Kräfte (150 N, 225 N, 300 N, 375 N) und damit verbunden für unterschiedliche Dehnungen berechnet. Aus den maximalen Kräften können die Energie am Wendepunkt und die maximale Dehnung aus dem Kraft-Weg-Diagramm berechnet werden (siehe Tabelle 7.1).

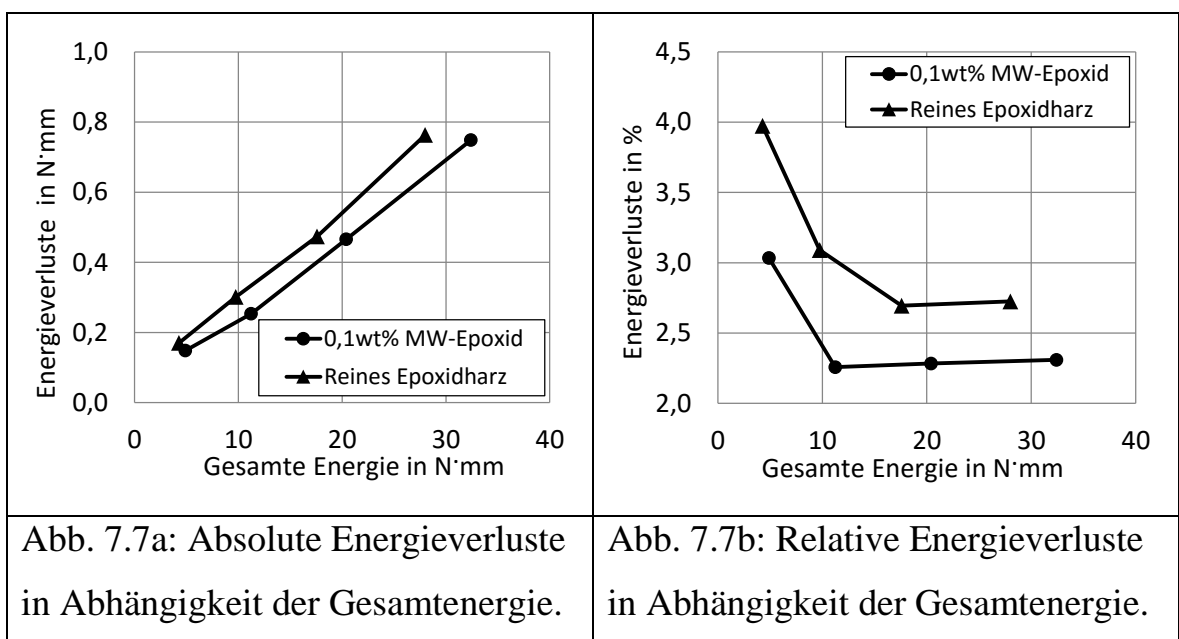
Tabelle 7.1: Beziehungen zwischen Kraft, Energie und Dehnung.

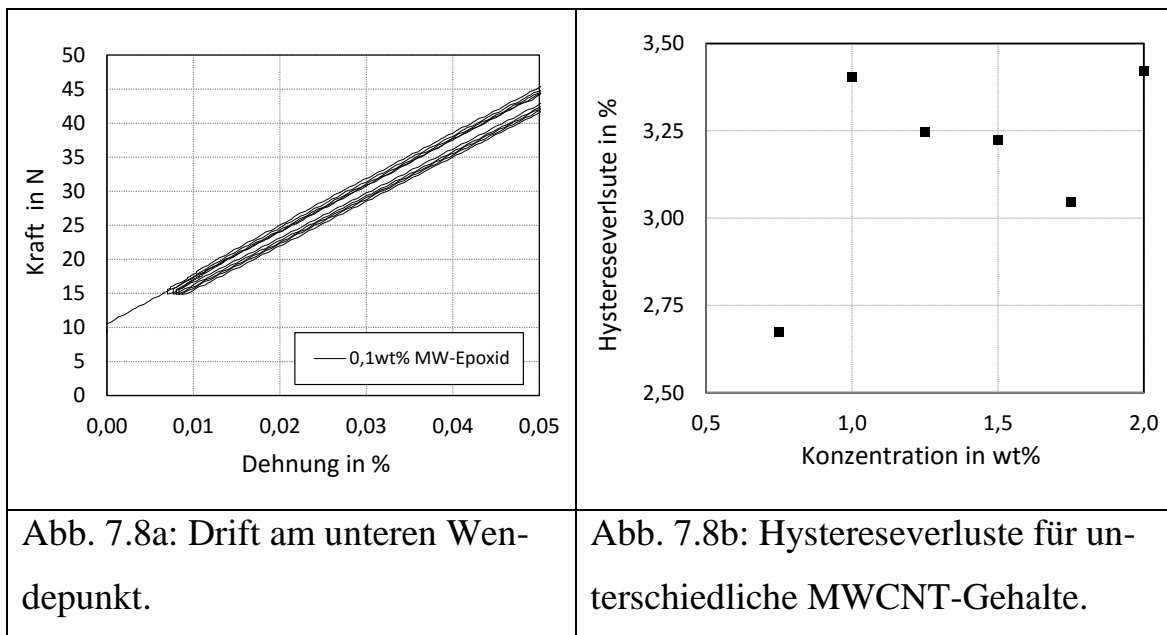
Kraft in N	150	225	300	375
Gesamte Energie in N·mm	4,4	10	20	30
Dehnung in %	0,2	0,3	0,4	0,5

Die Werte für die gesamte Energie wurden durch die Berechnung der Flächen unterhalb der Kurve im Belastungsfall ermittelt. In Abb. 7.7a zeigen alle

Kurvenverläufe annähernd lineare Zusammenhänge. Wenn dies Fall ist, müsste sich bei allen Messpunkten ein konstanter Faktor ergeben. Deshalb wurden die Energieverluste durch die gesamte Energie dividiert und in Abb. 7.7b dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die relativen Energieverluste für reines Epoxidharz und 0,1 wt% MW-Epoxid bei geringer Gesamtenergie größer ist als bei einer größeren Gesamtenergie. Bei geringer Energie werden die Proben mit geringerer Dehnung belastet. Im kleinen Dehnungsbereich wird ein Teil der Energie durch die Reorganisation der Gitterstruktur verbraucht. Zusätzlich können Komponenten im Aufbau (Spannbacken, Extensometer usw.) Energieverluste verursachen, die bei geringer mechanischer Spannung stärker ins Gewicht fallen.

Die relativen Energieverluste sind nach 10 N·mm konstant. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Bereich keine strukturellen Veränderungen wie Reorganisation der Gitterstruktur oder Mikrofraktur im Material stattfinden. Nach fünf Setzyklen zur Ermüdung des Materials zeigen die Messungen von mehreren nachfolgenden Zyklen nur noch eine geringfügige Drift der Wendepunkte. Abb. 7.8a zeigt die Drift am unteren Wendepunkt bei 15 N. Diese Drift pendelt sich allerdings in einem begrenzten Bereich ein.





Es kann deshalb angenommen werden, dass es sich bei dem MWCNT-Epoxyd mit einer maximalen Dehnung bis zu 0,5 % um ein idealelastisches Material handelt. In diesem Experiment wurde kein markanter Unterschied der Energieverluste zwischen befülltem und unbefülltem Epoxydharz bis zu einem Füllstoffgehalt von 0,5 wt% festgestellt.

In einem weiteren Experiment sollen die Hystereseverluste von MWCNT-Komposite mit höheren Füllstoffgehalten untersucht werden. Es wurden MWCNT-Füllstoffgehalte von 0,75 wt% bis 2 wt% ausgewählt. Aufgrund der Ergebnisse in der Literatur werden bei diesen Füllstoffgehalten andere mechanische Verhalten erwartet, weil die Füllstoffgehalte über der Perkolationsgrenze liegen. Die Hystereseverluste wurden bei einer maximalen Kraft von 375 N ermittelt, um die Klemmenverluste zu minimieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 7.8b dargestellt. Dabei sind die Hystereseverluste ab 1 wt% durchschnittlich über 3 %, welche um 0,5 % über den Hystereseverlusten der Füllstoffgehalte bis 0,75 wt% liegen. Eine qualitative Erkenntnis kann aus dieser Untersuchung gemacht werden. Die Zunahme der Hysterese nach der Perkolationsgrenze kann durch zunehmende Reibungsverluste zwischen den MWCNTs begründet werden.

7.3 Viskoseelastisches Verhalten des MWCNT-Komposits

In Kapitel 7.1 zeigen die Zugversuche eine kleine Steigerung der E-Module bei geringen Füllstoffgehalten. Besonders ab einem Füllstoffgehalt von 0,75 wt% verringert sich das E-Modul auf rund 3.000 MPa. Des Weiteren wurde kein verbessertes Hystereseverhalten durch die Zugabe von MWCNTs bei geringen Gewichtsprozenten festgestellt. Um die Ergebnisse zu validieren, wurden ausgewählte Proben mit der Dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) durchgeführt. Mit diesem Messverfahren kann zusätzlich das mechanische Verhalten des Komposits in Abhängigkeit eines breiten Temperaturbereichs untersucht werden (siehe Kapitel 3.3.2). Ein wesentlicher Unterschied zum vorhergehenden Zugversuch ist, dass es sich bei diesem Versuch um eine Biegebelastung handelt.

Ein dynamisches Verhalten von MWCNT-Nanokomposite wurde in der Literatur nur lückenhaft berichtet. Studien mit Carbon Black zeigen einen Zusammenhang zwischen Hysteresebreite und dem Füllstoffgehalt [188]. Zusätzlich kann die Hysterese bei verschiedener Dehnung unterschiedlich ausgeprägt sein. Jawaid *et al.* berichten über ein abnehmendes Speichermodul bei steigender Temperatur [189]. Durch die Zugabe von MWCNTs in gerichtetem Zustand reduziert sich der Verlustfaktor [178].

Für das verwendete Epoxidharz gibt es eine Besonderheit hinsichtlich der Angabe von E-Modulen. Aus Dehnungsversuchen wird ein E-Modul von 3.400 MPa und aus Biegeversuchen wird ein geringeres E-Modul von 2.500 MPa in den Datenblättern angegeben. Epoxidharze von anderen Herstellern wie z. B. das Produkt BLH Epoxy 200 / W 15 von der Firma Ebalta [190], B-Pox E700 von der Firma Bolleter Composites AG [191] oder Somos® Water Clear Ulta von der Firma Alphaform [192], haben die gleichen Unterschiede. Je nach Epoxidharz kann das Biegemodul höher oder geringer

als das Zugmodul ausfallen. Im Vergleich zu Metallen bestehen Epoxidharze aus Makromolekülen, die miteinander verbunden sind. Die Aushärtungsprozesse laufen in der Regel von außen nach innen ab. Zusätzlich gibt es Temperaturgradienten [193] aufgrund der exothermischen Reaktion bei der Polymerisation. Dadurch können richtungsabhängige Vernetzungsgrade entstehen, welche zu unterschiedlichen Steifigkeiten und Festigkeiten führen [194].

Folgende MWCNT-Gehalte (0,1; 0,3; 0,5; 1; 0,75; 1,5; 1,75; 2 wt%) wurden bei der Untersuchung ausgewählt. Es wurden Proben mit den Dimensionen von 3 mm Dicke, 6 mm Breite und 100 mm Länge für die Untersuchungen vorbereitet. In Abb. 7.9 sind Bilder vom Messaufbau dargestellt. Die Messung wurde mit dem Messgerät DMA 800 von der Firma TA Instrument durchgeführt. Die Probe wird dabei nur auf einer Seite eingespannt um möglichst wenig Klemmenverluste zu erreichen (siehe Abb. 7.9b).

Eine Frequenz von 1 Hz wurde ausgewählt um die Probe auszulenken. Die maximale Auslenkung wurde dabei auf $100\ \mu\text{m}$ ($\cong 0,28\%$ Dehnung) festgelegt um eine vergleichbare Bedingung wie im Zugversuch mit $0,25\%$ Dehnung zu gewährleisten.



Abb. 7.9a: Modul DMA Q800 von TA Instruments.

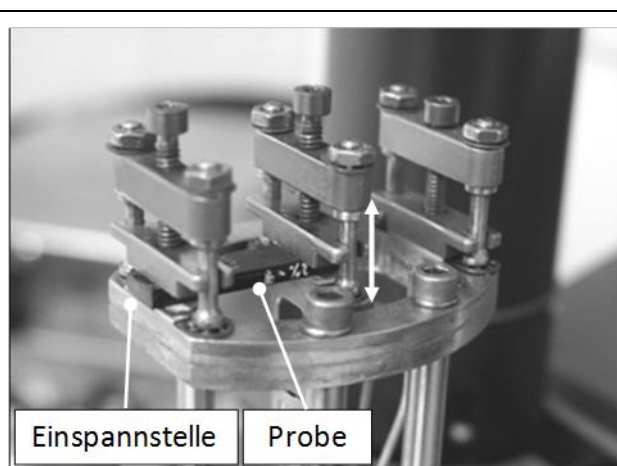
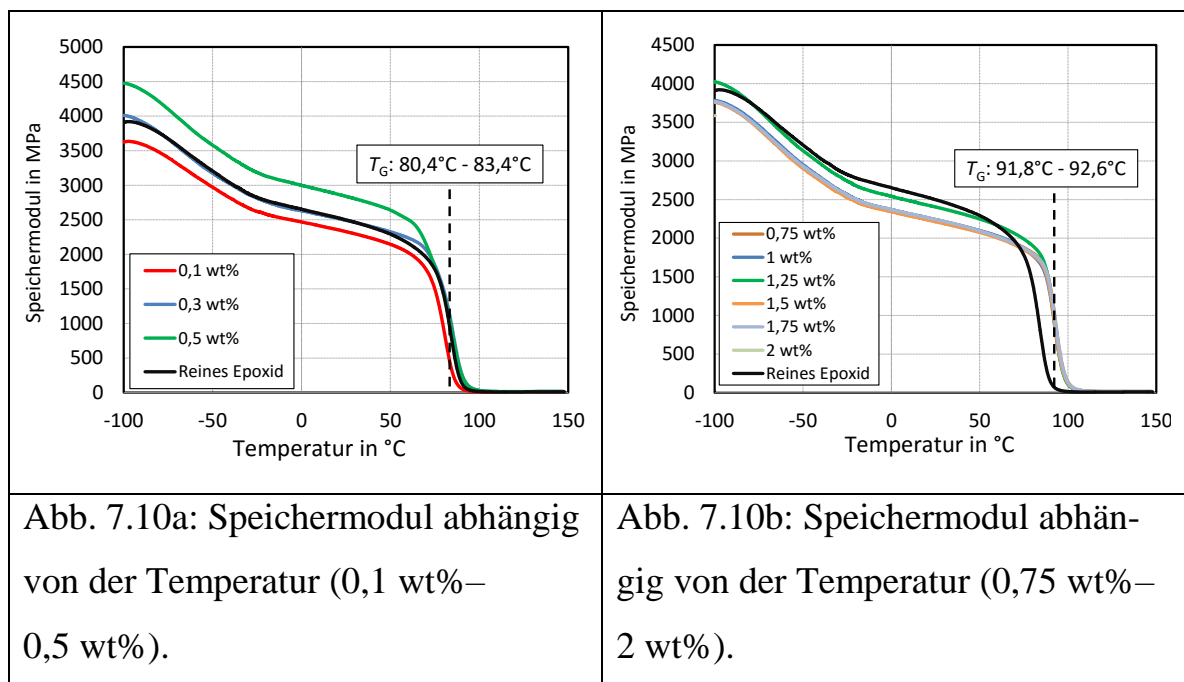


Abb. 7.9b: Kantilever mit einseitig gespannter MWCNT-Komposit-Probe.

Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 100 °C mit einem Temperaturanstieg von 5 °C pro Minute gemessen. Um sicherzustellen, dass die Probe auf -100 °C gekühlt ist, wurde zuerst die Probe für 20 Minuten auf -100 °C gekühlt bevor die Messung startete.

In Abb. 7.10 werden das Speichermodul und das Verlustmodul in Abhängigkeit der Temperatur vom Composite mit unterschiedlichen Gehalten dargestellt. Das Speichermodul in der DMA kann mit dem E-Modul im Biegeversuche gleichgesetzt werden. Lediglich bei einem Füllstoffgehalt von $0,5\text{ wt\%}$ ist eine Steigerung des Speichermoduls von 14% (2.853 MPa bei 23 °C) zu beobachten (siehe Abb. 7.10a). Für andere Füllstoffgehalte sind die Speichermodule gleich geblieben oder sie sind kleiner als das Speichermodul (2.500 MPa bei 23 °C) des reinen Epoxidharzes. Diese besondere Steigerung bei $0,5\text{ wt\%}$ des Füllstoffgehalts, wurde bereits in Zugversuchen festgestellt (vergleiche Abb. 7.3). Montazeri *et al.* haben ebenfalls über eine maximale Zunahme des Speichermoduls bei $0,5\text{ wt\%}$ in ihrem Experiment berichtet [186].



Nach 0,5 wt% nimmt die Viskosität stark zu, dadurch können Lufteinschlüsse (vergleiche Abb. 7.4b) entstehen und folglich eine Abnahme des Speichermoduls verursachen.

Das Speichermodul und somit auch das Biegemodul nehmen mit zunehmender Temperatur allmählich ab. Ab einer Temperatur von rund 80 °C wird das Komposit aufgeweicht und geht mit zunehmender Temperatur vollständig in einen gummiartigen Zustand über. Die Glasübergangstemperatur (T_G) kann durch den Wendepunkt bestimmt werden.

Bei der Analyse der Glasübergangstemperatur wurde festgestellt, dass es Unterschiede zwischen den Proben mit einem Füllstoffgehalt von 0 - 0,5 wt% und 0,75 - 2 wt% gibt. Die Proben mit kleinerem Füllstoffgehalt haben eine ähnliche Glasübergangstemperatur wie das reine Epoxidharz bei 80 °C. Ab einem Füllstoffgehalt von 0,75 wt% sind die Glasübergangstemperaturen um 10 °C gestiegen. Diese Zunahme von T_G wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen mit MWCNT-Komposite beobachtet [158, 184, 186, 195]. Nachdem die Perkulationsgrenze überschritten wird, sind die MWCNTs miteinander verbunden. Aufgrund der höheren thermischen Leitfähigkeit der MWCNTs [196] können die Temperaturunterschiede in den Komposite besser verteilt werden [197]. Zusätzlich ist das Netzwerk aus MWCNTs nun geschlossen, welche sich wie ein Gerüst im Komposit befindet. Die Epoxidmolekülketten werden mit MWCNTs Bindungen eingehen und damit die Beweglichkeit der Polymermatrix reduzieren [198]. Dadurch besitzt ein MWCNT-Komposit eine höhere thermische Stabilität [199] und eine höhere Glasübergangstemperatur [184] als das reine Polymer. Die Analyse des Verlustfaktors ($\tan \delta$) bei 23 °C zeigt keine oder nur eine geringfügige Zunahme. Die Daten befinden sich im Anhang A1 und bestätigen somit die Ergebnisse in Abb. 7.8b.

Diese Untersuchung zeigt eine Abnahme des Speichermoduls bei zunehmender Temperatur. Um eine präzise Druckmessung erreichen zu können, sollte dieser Aspekt betrachtet werden. Ein Betrieb über 80 °C ist nicht zu empfehlen, da in diesem Bereich das Speichermodul rapide abnimmt. Dadurch verursacht die gleiche Kraft eine viel größere Auslenkung, was zu einer dauerhaften Schädigung des Komposits führt. Jedoch kann der Betrieb in einem Temperaturbereich von -20 °C bis 50 °C wie gefordert gewährleistet werden.

8 Elektrische und sensorische Charakterisierung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Zugeigenschaften und die Biegeeigenschaften hinsichtlich der Steifigkeiten und Festigkeiten untersucht. Nicht zuletzt wurde das dynamische Verhalten studiert, um Vorkenntnisse über das Hystereseverhalten und Temperaturverhalten zu gewinnen. Der Fokus dieses Kapitels liegt in der Charakterisierung von elektrischen Größen. Dabei liegen die Herausforderungen im Nachweis und der Interpretation von Zusammenhängen zwischen mechanischen und elektrischen Größen. Im ersten Teil des Kapitels werden die Reproduzierbarkeit der Herstellungsschritte durch die Messung der Widerstände überprüft. Die Reproduzierbarkeit der Proben ist das wichtigste Kriterium, um die Temperaturkompensation mit der Wheatstoneschen Brückenschaltung anwenden zu können. Des Weiteren werden die Einflüsse des Füllstoffgehalts und des Tunneleffekts untersucht. Um das Kapitel abzuschließen, werden die Druckempfindlichkeiten und die Temperaturkompensationen der Sensorprototypen demonstriert.

8.1 Reproduzierbarkeit der Nennwiderstände

Für den Aufbau in einer Brückenschaltung ist es wichtig, dass die vier Widerstände eine geringe prozentuale Abweichung voneinander haben. Die Widerstände werden durch die Vierleitertechnik bei konstanter Stromeinspeisung von 0,5 mA mit dem Sourcemeter (KE2026) von der Firma Keithley gemessen. Dadurch sollte eine konstante Bedingung für jede Messung definiert werden, welche den Einfluss des Tunneleffekts auf die Widerstandsmessung vermindert.

Um die Effektivität der zwei Dispersionsmethoden zu vergleichen, wurden „Proben“ vor und nach Dispersion mit dem Walzenwerk hergestellt. Deren Widerstände wurden gemessen, ein Mittelwert wurde gebildet und die relativen Abweichungen berechnet (siehe Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1: Vergleich der Widerstände mit unterschiedlichen Dispersionsverfahren (2 wt%-MWCNTs).

Probennummer	Widerstand in $k\Omega$	Mittelwert in $k\Omega$	Rel. Abwei- chung in %
Mit Magnetrührer		3,64	
1	3,7		+1,6
2	3,56		-2,2
3	3,5		-3,8
4	3,8		+4,4
Mit Dreiwalzwerk		3,24	
1	3,28		+1,2
2	3,29		+1,5
3	3,28		+1,2
4	3,14		-3,1

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, sinkt der mittlere Widerstand um 11 % durch die weitere Verarbeitung mit dem Dreiwalzwerk. Die durchschnittliche relative Abweichung reduziert sich von 3 % auf 1,75 %. Damit ist der Nachweis für die Wirksamkeit des Dreiwalzwerks erbracht. Einen weiteren Vorteil bei der Dispersion mit einem Dreiwalzwerk ist die geringere maximale Scherkraft im Vergleich zu Dispersionsmethoden wie z. B. Rühren und Ultraschallbehandlung. Dadurch wird die Dispersion homogenisiert ohne die CNTs zu verkürzen [65]. Im Vergleich zu anderen Dispersionsverfahren wie z. B. Ultraschall, Rühren und Zentrifugemixer treten beim Dreiwalzwerk geringere Scherkräfte auf.

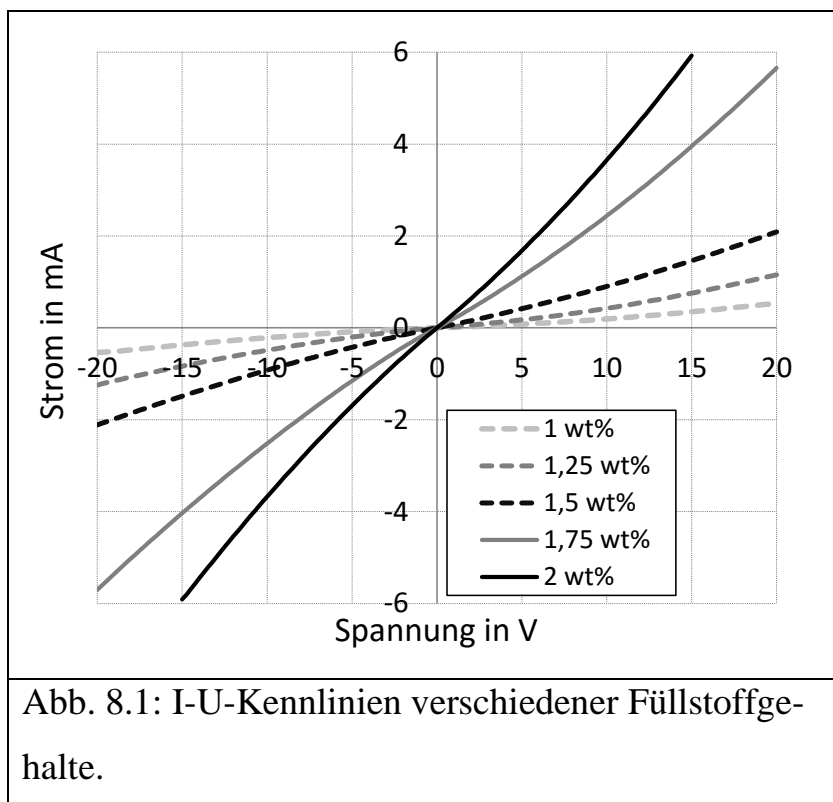
Mit einer thermischen Behandlung im Vakuumofen kann der Nennwiderstand weiter reduziert werden. Dafür wurde die Probe bei 60 °C und 5 mBar für 6 Std. erwärmt. Der durchschnittliche Widerstand von 3,24 $k\Omega$ wurde auf

3,21 k Ω reduziert, was einer Reduzierung um 1 % entspricht. Nach der thermischen Behandlung unter Vakuum werden die absorbierten Wassermoleküle entfernt, dadurch verringert sich der Widerstand. Wird dieser Wert mit der maximalen Wasseraufnahme von 0,03 % (siehe Datenblatt) verglichen, zeigt sich, dass durch eine geringe Volumenabnahme eine höhere Widerstandsabnahme entsteht (unproportionales Verhalten).

8.2 Strom-Spannung-Charakteristik

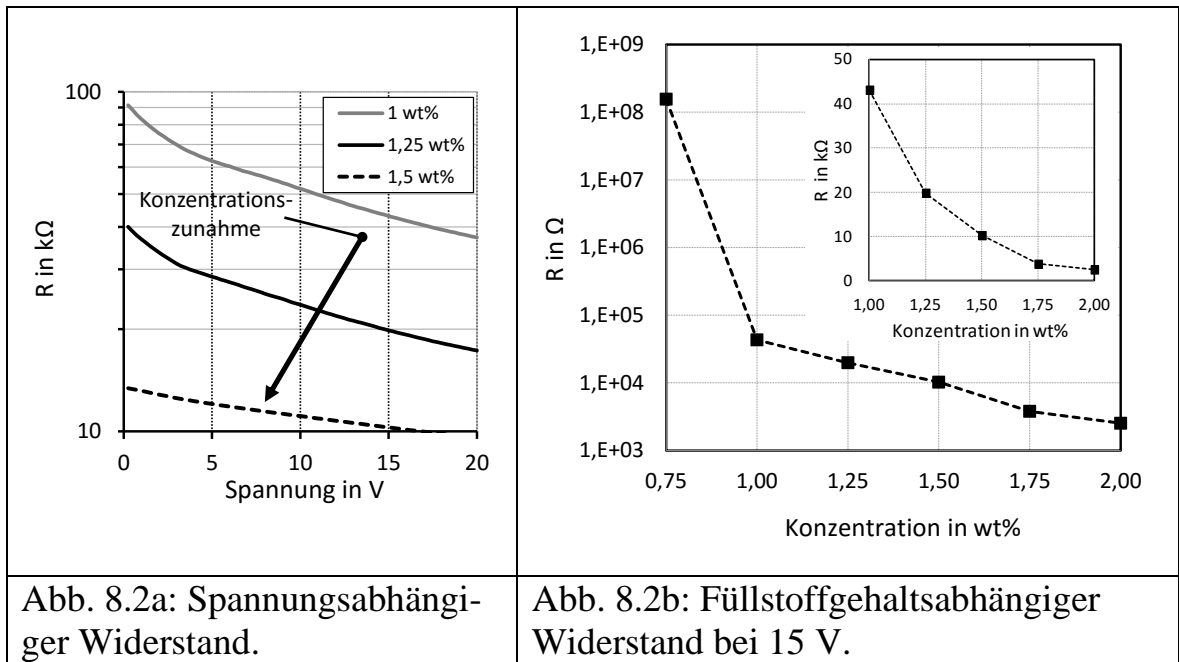
Aus Kapitel 3.3.3 laut Formel (3.6) ist der Tunnelwiderstand von dem Spannungspotential abhängig. Dieser Effekt wurde weitestgehend in der Literatur mit anderen Materialien untersucht. Für einen späteren Einsatz des Sensors ist es wichtig, eine quantitative Untersuchung für diese MWCNT-Nanokomposit durchzuführen. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung können bei der Wahl der richtigen Messspannung als Vorlage dienen. Um einen spannungsabhängigen Widerstand zu messen, auch bekannt als I-U-Kennlinie, wurde ein Messalgorithmus mit dem Programm LabView zur Steuerung des Sourcemeters geschrieben. Dadurch können Proben mit treppenförmigen Signalen und definierte Haltezeiten angeregt werden. In den Haltezeiten werden die Spannungen konstant gehalten und der Strom wird kontinuierlich gemessen, aus dem gemessenen Werten wird ein Mittelwert gebildet und als Textdatei ausgegeben. Die Messung startet bei -20 V bis 20 V in $0,25$ V-Schritten mit einer Haltezeit von 500 Millisekunden. Fünf Proben verschiedener Füllstoffgehalte wurden vermessen. Die I-U-Kennlinien sind in Abb. 8.1 dargestellt.

Auf den ersten Blick können zwei Charakteristika erkannt werden. Die Widerstände sind vom Füllstoffgehalt nicht linear abhängig.

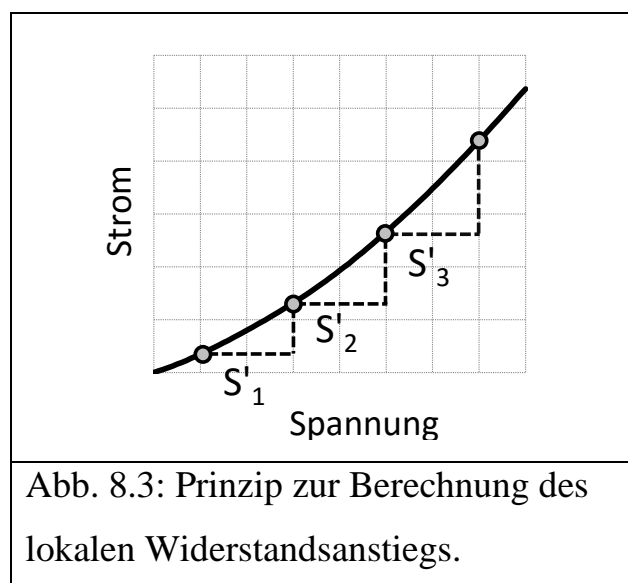


Zusätzlich sind spannungsabhängige Widerstände durch den leicht gekrümmten Kurvenverlauf zu erkennen. Durch eine detaillierte Auswertung der Messungen können systematische Zusammenhänge erstellt werden. Dafür wurden die Widerstände (nach Formeln $R=U/I$) für jede Spannung berechnet und in einem Diagramm dargestellt (siehe Abb. 8.2a). Über den gesamten Spannungsbereich reduziert sich der Widerstand von $91\text{ k}\Omega$ auf $37\text{ k}\Omega$ für z. B. $1\text{ wt}\%$.

Um die Widerstände unterschiedlicher Füllstoffgehalte miteinander vergleichen zu können, wurden alle Widerstände bei 15 V kalkuliert und in einem Diagramm (siehe Abb. 8.2b) dargestellt. Die Widerstandsabnahme ist nicht linear, zusätzlich verläuft die Kurve flacher bei einem Füllstoffgehalt von $1,5\text{ wt}\%$ bis $2\text{ wt}\%$. Dieser Verlauf deutet auf eine Sättigung hin, bei der Widerstand nur noch geringfügig bei zunehmendem MWCNT-Gehalt steigt. Bei einem Füllstoffgehalt von $0,75\text{ wt}\%$ ist der Widerstand mit $156\text{ M}\Omega$ sehr hoch.



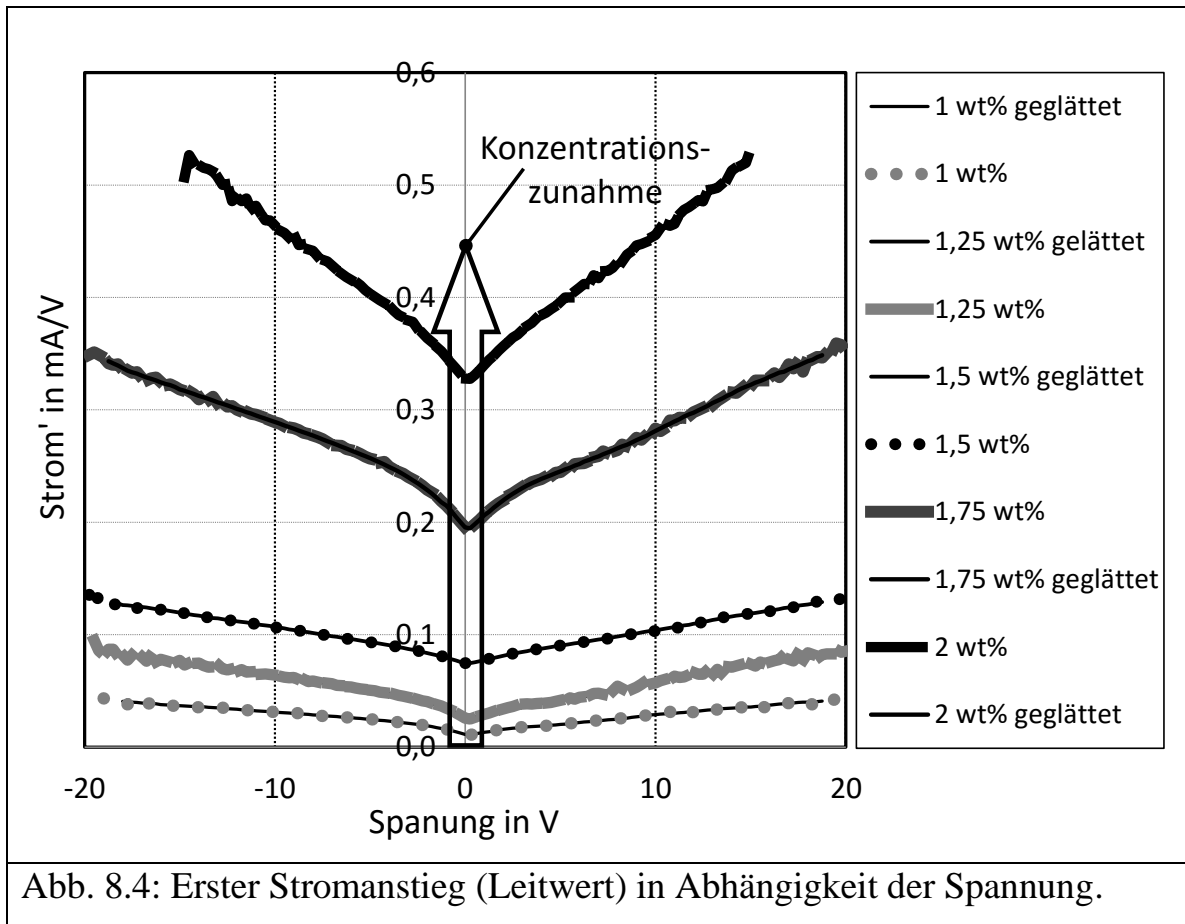
Unter der Betrachtung, dass bei 0,5 wt% keine Leitfähigkeit festgestellt wurde, ist die Perkolationsgrenze für dieses Komposit zwischen 0,5 wt% und 0,75 wt% einzuschätzen. Andere Autoren haben ebenfalls über ähnliche Werte mit CVD hergestellte MWCNTs in Epoxidharz berichtet [173, 200]. Weiterhin sind die Steigerungen nicht linear (siehe Abb. 8.2a). Um die Steigerungen analysieren zu können, wurde aus dem Dreieck zwischen zwei Messungen der lokale Anstieg berechnet (siehe Abb. 8.3). Dieses numerische Verfahren entspricht einer Ableitung aus der Differentialrechnung.



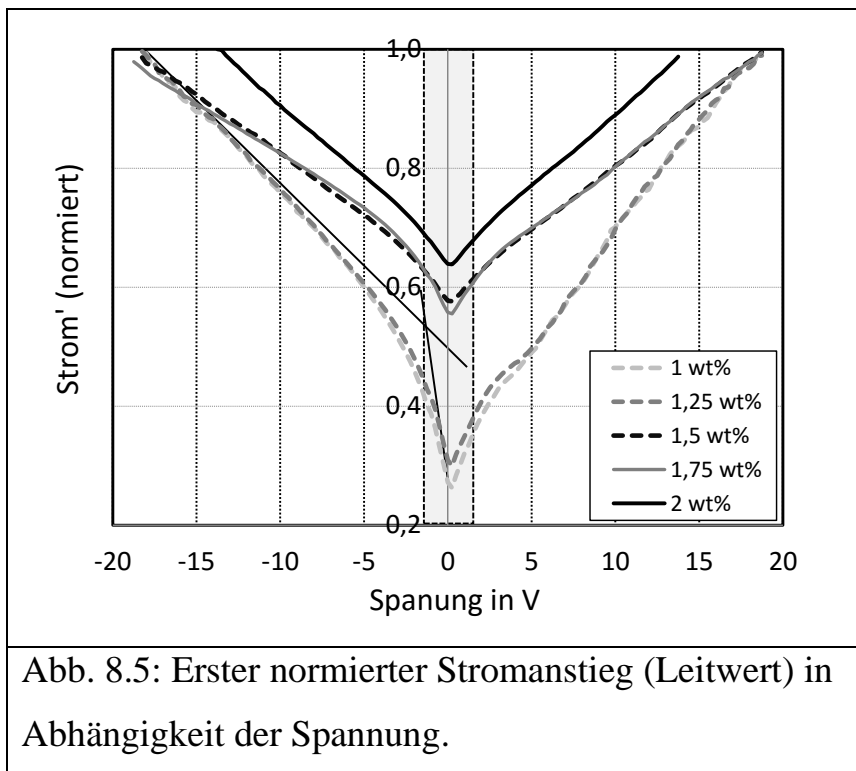
Nach der Berechnung der Steigerung verlaufen die Werte weniger kontinuierlich, was einer verrauschten Messung gleich kommt. Aus der Differentialrechnung ist auch bekannt, dass die Qualität der Verläufe durch eine Ableitung abnimmt. Um die Qualität für weitere Analysen anzuheben, wurde eine Glättung über die Mittelwerte vorgenommen. Diese Berechnung ist unter dem Namen „gleitender Mittelwert“ bekannt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist das Abrunden einer spitzverlaufenden Kurve. Dadurch können die Verläufe an diesen Stellen nicht exakt nachgebildet werden. Aus diesem Grund wurde diese Methode bei Spannungen um 0 V nicht angewendet, die Werte wurden ohne Glättung übernommen. Die Anstiege (entspricht den Leitwerten) und die geglätteten Kurven sind in Abb. 8.4 abgebildet.

In dieser Darstellung kann erkannt werden, dass die Steigerung nicht einer Linearfunktion gleichen. Aus dieser Darstellung ist jedoch nicht zu erkennen, welcher MWCNT-Gehalt einen höheren Linearitätsgrad besitzt. Der Linearitätsgrad ist entscheidend für die späteren Auswertungen, wenn z. B. die Kurvenverläufe durch eine lineare Funktion angenähert werden. Bei einem hohen Linearitätsgrad können die Kurvenverläufe durch eine lineare Funktion mit geringer Abweichung beschrieben werden. Diese Einschätzung kann durchgeführt werden, wenn die Steigerung an ihrem maximalen Anstieg bei -20 V und 20 V normiert wird. Dafür wurden die geglätteten Werte verwendet. Den Verläufen in Abb. 8.5 ist zu entnehmen, dass die Steigerung von Proben höherer Füllstoffgehalte weniger von der Spannung abhängen.

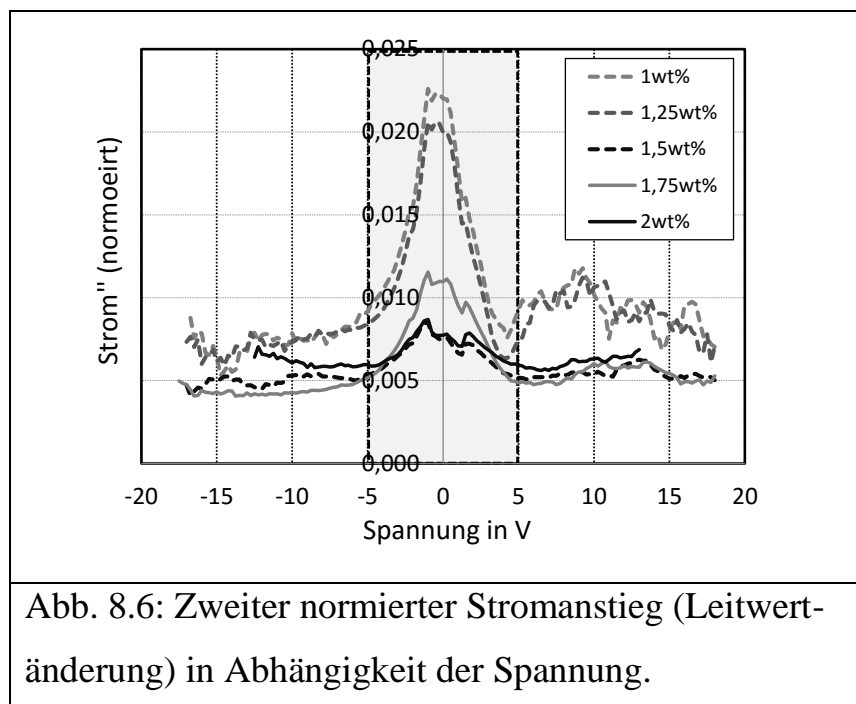
Bei einer realen Spannungsquelle mit nicht-konstanter Spannungsversorgung, ist die Verwendung von Sensoren mit hohem MWCNT-Gehalt vorzuziehen. Dadurch reduziert sich der Einfluss von Spannungsschwankungen auf den Wert des gemessenen Widerstands.



In einem weiteren Schritt wurden die geglätteten Werte nochmal differenziert und wieder durch Mittelwertbildung geglättet. Diesen Werten entspricht die zweite Ableitung der ursprünglich gemessenen Werte aus der I-U-Kennlinie. In der Differentialrechnung kann keine Ableitung gebildet werden, wenn die Verläufe eine Unstetigkeitsstelle besitzen sowie Abb. 8.5 bei 0 V. Durch dieses numerische Verfahren kann das Differential an einer Unstetigkeitsstelle dennoch unter Annäherung gebildet werden. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Qualität rapide abnimmt, deshalb wurden die Werte um 0 V ebenfalls geglättet. Dadurch werden die Verläufe um 0 V abgerundet, die maximalen Werte bei 0 V können deshalb nicht mit hoher Genauigkeit angenähert werden.



Das zweite Differential ist in Abb. 8.6 dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass die maximale Anstiegsänderung (Strom'') bei 0 V ist. Das bedeutet, in diesem Bereich erfordert eine Widerstandsmessung eine sehr präzise Spannungsanregung. Kleine Spannungsschwankungen können zu hohen Widerstandsabweichungen führen.



Nach einer Spannung von 5 V ist die Anstiegsänderung konstant. Eine Spannungsschwankung kann immer noch zu einer falschen Widerstandsmessung führen, dennoch ist der Widerstand in diesem Bereich viel weniger von der Messspannung abhängig.

Weiterhin ist anzumerken, dass die I-U-Kennlinien eine Punktsymmetrie besitzen. Es wurde eine systematische Widerstandszunahme weniger Prozente bei mehreren Messungen hintereinander beobachtet. Wird die Messung nach einer Stunde wiederholt, so werden die gleichen Werte und gleiches Verhalten gemessen. Mögliche Ursachen dafür können die Erwärmung der Probe sein, welche durch den Messstrom hervorgerufen wird. In einem weiteren Versuch wurde die I-U-Kennlinie mit einer geringeren Spannung aufgenommen (−0,5 bis 0,5 V). In diesem Spannungsbereich ist kein Unterschied bei mehreren Messungen zu erkennen.

Die gemessenen Widerstände bei unterschiedlichen Füllstoffgehalten können zum Validieren des Modells in Kapitel 5.1.3 dienen. Zusätzlich kann mit Hilfe des Modells eine Einschätzung über die Leitfähigkeit anhand der Widerstände gegeben werden. Für das Modell wurde die Leitfähigkeit parametrisch modelliert. Dadurch konnten die zu erwartenden Widerstände mit der gegebenen Struktur in einem sogenannten „lookup table“ generiert werden (siehe Anhang A2). Die gemessenen Widerstände (in Normalschrift in Tabelle 8.2) werden mit dieser Tabelle verglichen und die entsprechenden Leitwerte können abgelesen werden. Aus den gemessenen Widerständen wird ein entsprechender Widerstand (in Kursivschrift) für das reduzierte Modell berechnet, welcher 30-mal größer ist als das nicht reduzierte Modell. Mit den berechneten Widerständen kann die entsprechende Leitfähigkeit bei verschiedenem Füllstoffgehalt aus dem „look up table“ abgeglichen werden. Die abgeglichene Leitfähigkeit (in Fettschrift) bei unterschiedlichen Füllstoffgehalten und Messspannungen sind in Tabelle 8.2 zusammengetragen. Es muss gesagt

werden, dass die Leitfähigkeitswerte nur zur Einschätzung für weitere Untersuchungen dienen sollen, da das Modell in vielerlei Hinsicht eine sehr abstrakte Darstellung eines komplizierten MWCNT-Komposits ist. Zum Beispiel lassen sich Tunnelwiderstände und unzählige Übergangswiderstände in diesem Modell nicht betrachten. Zusätzlich wurden die Streufelder an den Rändern der Elektroden, welche Abweichungen bei der Modellierung verursachen, nicht betrachtet. Um das Modell mit hinreichender Genauigkeit validieren zu können ist es notwendig die Leitfähigkeit mit anderen Methoden wie zum Beispiel der „Vierspitzen Messung“ zu charakterisieren. Diese Werte sind jedoch als realistisch einzuschätzen, da in der Literatur über ähnliche Leitfähigkeiten für zufällig verteilte MWCNTs in Epoxidharz berichtet wurde [167, 200, 201].

Tabelle 8.2: Kalkulierte elektrische Leitfähigkeit auf Basis der Modellierung.

Füllstoff- gehalt	0,75 wt%	1 wt%	1,25 wt%	1,5 wt%	1,75 wt%	2 wt%
Wider- stand bei 0,5 V in Ω	$1,69 \cdot 10^8$ <i>50,7 · 10⁸</i>	$8,91 \cdot 10^4$ <i>267,3 · 10⁴</i>	$3,88 \cdot 10^4$ <i>115,4 · 10⁴</i>	$1,33 \cdot 10^4$ <i>39,9 · 10⁴</i>	$5,09 \cdot 10^3$ <i>152,7 · 10³</i>	$3,04 \cdot 10^3$ <i>91,2 · 10³</i>
Leitfähig- keit bei 0,5 V in S/m	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
Wider- stand bei 15 V in Ω	$1,56 \cdot 10^8$ <i>46,8 · 10⁸</i>	$4,31 \cdot 10^4$ <i>129,3 · 10⁴</i>	$1,98 \cdot 10^4$ <i>59,4 · 10⁴</i>	$1,03 \cdot 10^4$ <i>30,9 · 10⁴</i>	$3,79 \cdot 10^3$ <i>113,7 · 10³</i>	$2,53 \cdot 10^3$ <i>75,9 · 10³</i>
Leitfähig- keit bei 15 V in S/m	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

8.3 Kraft-/Druck-Charakteristik

In diesem Kapitel wird die Druckempfindlichkeit des MWCNT-Komposits untersucht. Ein Hauptuntersuchungsgegenstand ist die Widerstandsänderung bei angelegter Kraft. Dabei soll überprüft werden, ob die Signale der Sensorprototypen mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt einer Gesetzmäßigkeit folgen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Überprüfen der gesetzten Ziele für die Sensorprototypen.

Für diesen Zweck wurde ein Messplatz mit automatischer Datenerfassung entwickelt (siehe Abb. 8.7). Mit diesem Messplatz können die Widerstandsänderungen der einzelnen Strukturen und die Brückenspannung der Halbbrücke in Abhängigkeit der Kraft gemessen werden. Bei der Widerstandsmessung wird die Probe mit einem konstanten Strom $15 \mu\text{A}$ von dem Sourceme-ter (Keithley 2026) gespeist. Die Spannungsabfälle über die Widerstände werden mit der Messkarte (NI-9219) ausgewertet. Im Fall der Brückenschaltung wird an die Brücke eine konstante Spannung von $0,1 \text{ V}$ angelegt. Diese geringen Spannungs- und Stromwerte wurden aus den Erkenntnissen des vorhergehenden Kapitels ausgewählt. Eine zu hohe Spannung würde dazu führen, dass die Elektronen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die Tunnelbarriere überwinden können. Trotz gleicher Abstandsänderung zwischen MWCNTs gibt es bei hoher Spannung geringere Widerstandsänderungen, was folglich zu einer kleineren Empfindlichkeit führt. Die Brückenspannung wird mit der Messkarte aufgezeichnet. Gleichzeitig werden die entsprechenden Signale der Kraft aufgezeichnet, welche in Form von Standardsignalen mit $0 - 10 \text{ V}$ von der Universalmaschine ausgegeben werden. Alle Geräte können zentral mit einem Computer gesteuert werden. Die Steuerung und die Datenaufzeichnung des Sourcemeters und der Messkarte erfolgen dabei über das Programm LabView.

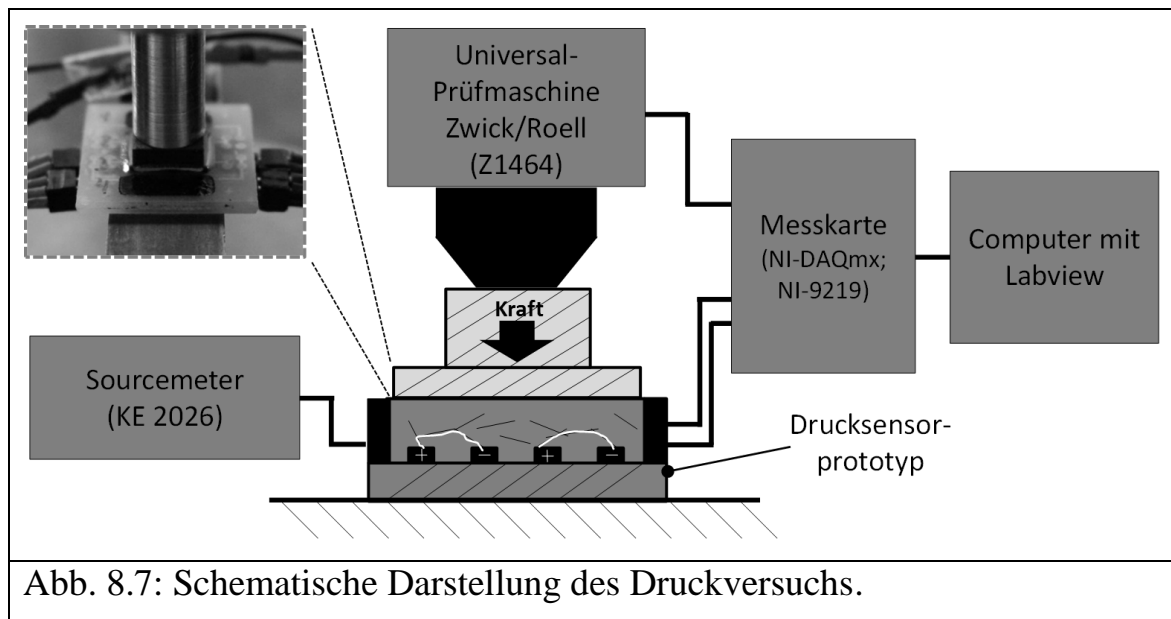


Abb. 8.7: Schematische Darstellung des Druckversuchs.

8.3.1 Kraft-/Druckverhalten einzelner Widerstände

In diesem Versuch werden die einzelnen Widerstände für sich allein (keine Brückenschaltung) charakterisiert. Dabei ist die Fragestellung, ob die mechanische Stabilität des Sensorprototyps bei einer Kraft von 2 kN (20 MPa) gegeben ist, sehr wichtig. Zusätzlich soll festgestellt werden, ob ein füllstoffgehaltsabhängiges Verhalten festzustellen ist.

Ein konstanter Strom von $15 \mu\text{A}$ wurde angelegt, aus der Messspannung wurden die Widerstände berechnet. Bei angelegter Kraft reduziert sich der Widerstand. Zur besseren Darstellung und Vergleichbarkeit der Kurven wurde die absolute Widerstandsänderung ($\text{Abs } \Delta R$) berechnet. Die kraftabhängigen Widerstandsänderungen bei MWCNT-Gehalte von 1 wt% bis 2 wt% sind in Abb. 8.8 dargestellt. Aufgrund des nicht spielfreien Aufbaus sind Vorkräfte notwendig, damit eine Widerstandsänderung erreicht wird. In diesem Versuch wurde eine Vorkraft von 150 N ausgewählt.

Wie zu erwarten, haben Proben mit kleineren MWCNT-Gehalten den steileren Anstieg und somit eine höhere Empfindlichkeit.

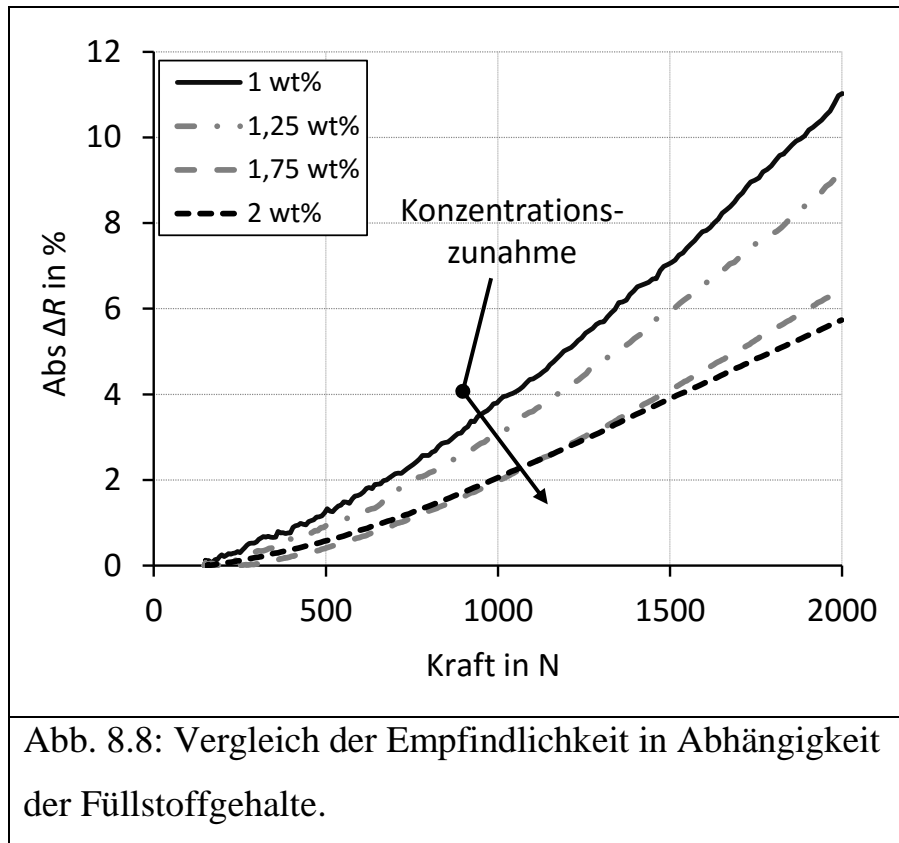


Abb. 8.8: Vergleich der Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Füllstoffgehalte.

Dieses Verhalten wurde mehrfach bei Dehnung und Stauchung beobachtet [154, 155] (vergleiche Kapitel 3.5.5). Bei geringerem Füllstoffgehalt ist der Anteil des Tunnelwiderstandes, welcher sich durch Abstandsänderung verändert, stärker ausgeprägt als die Kontaktwiderstände und die Widerstände der MWCNTs.

Im nächsten Versuch soll untersucht werden, inwiefern die Reproduzierbarkeit der Sensorsignale gegeben ist. Dazu wurden die Proben mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mm/min fünfmal bis zu 2 kN belastet und entlastet. Der Signalverlauf einer Probe mit 2 wt% MWCNTs bei fünf Zyklen ist in Abb. 8.9 abgebildet. Wie in Abb. 8.9 zu erkennen ist, kehren die Widerstände zu ihrem Ausgangswert zurück, nachdem der Sensor mit einer Kraft von 2 kN belastet wurde. Die I-U-Kennlinien vor und nach der Messung zeigen keine erkennbaren Veränderungen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische Stabilität des Sensorprototyps bei der geforderten maximalen Kraft von 2 kN gegeben ist.

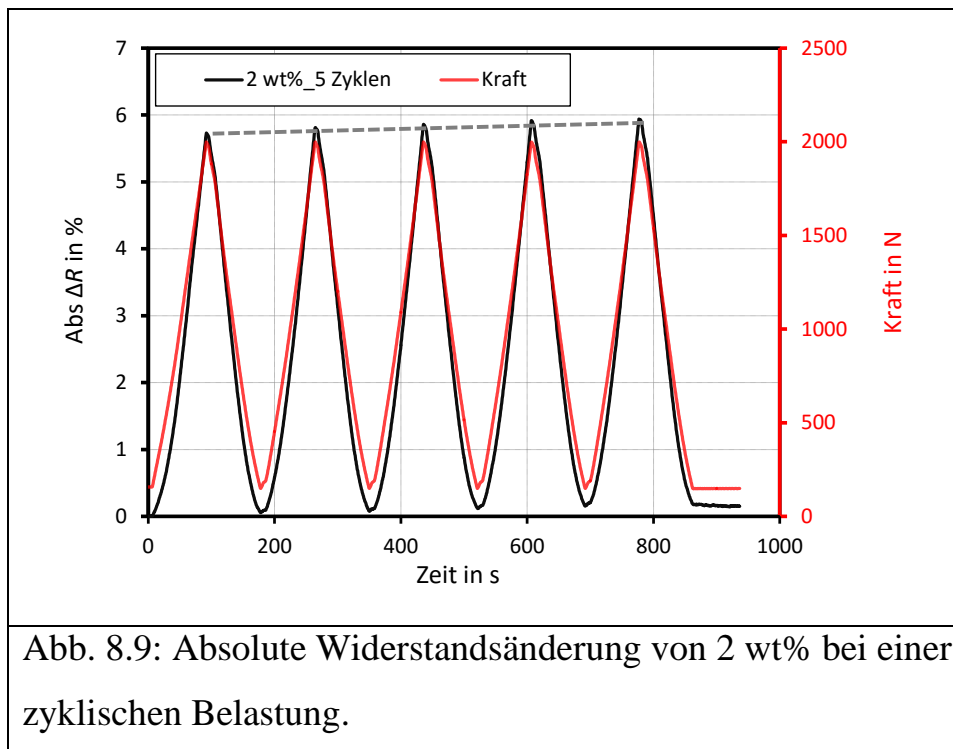


Abb. 8.9: Absolute Widerstandsänderung von 2 wt% bei einer zyklischen Belastung.

Die Widerstandsänderung kann der Kraftanregung zeitlich folgen, dennoch ist eine Drift der Sensorsignale zu erkennen (grau gestrichelte Linie). Eine Verzögerung des Sensorsignals gegenüber dem Kraftsignal ist nicht erkennbar. Da pro Sekunde zwei Messungen aufgenommen werden, wird die Antwortzeit unter 0,5 s kalkuliert.

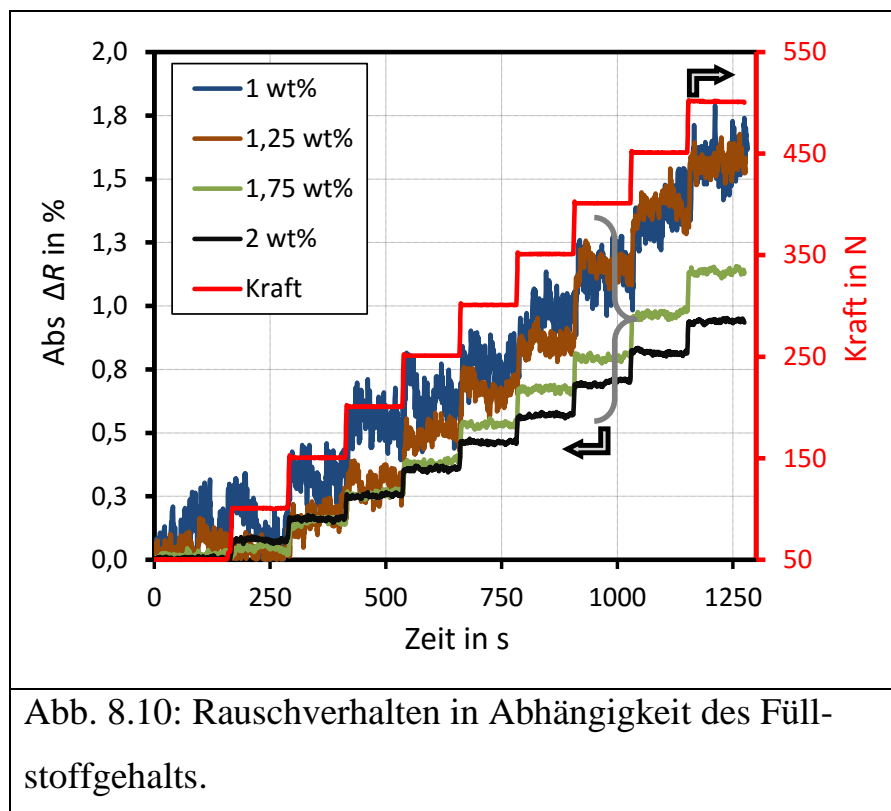
8.3.2 Kraft-/Druckverhalten in der Halbbrückenschaltung

Im Sensorprototyp befinden sich vier Strukturen. Lediglich zwei Strukturen, welche sich in der Mitte befinden, werden in dieser Messung belastet (vergleiche Kapitel 4.2.3, Abb. 4.3). Das resultierende Signal ergibt sich aus der Widerstandsabnahme von R_2 und R_3 . Dabei wird davon ausgegangen, dass die Änderungen bei beiden Widerständen gleich sind. Die Widerstandsänderung (ΔR) kann mit der Formel (4.2) (siehe Kapitel 4.2.3) für die Halbbrücke berechnet werden.

Zuerst sollen die Signale unterschiedlicher Füllstoffgehalte verglichen werden. Dabei soll vorrangig das Rauschverhalten miteinander verglichen wer-

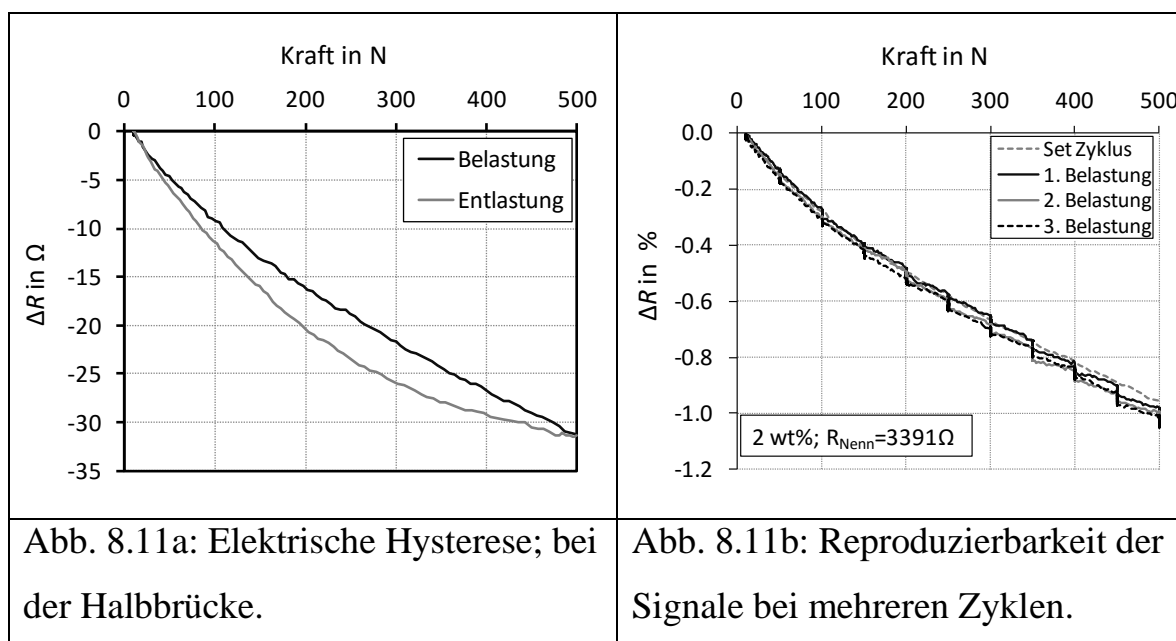
den. Die Vorkraft beträgt bei diesem Versuch 50 N. Nach einem Setzzyklus, bei dem die Probe vorbelastet wird, steigt die Kraft bei diesem Versuch stufenförmig in 50 N-Schritten bis 500 N an. Nachdem die vorgegebene Kraft erreicht wurde, wird die Kraft für zwei Minuten konstant geregelt. Um eine bessere Vergleichbarkeit graphisch deutlich zu machen, werden nur die Beträge der relativen Widerstandsänderung betrachtet. Die Signale der unterschiedlichen Füllstoffgehalte bei stufenförmiger Belastung sind in Abb. 8.10 dargestellt.

Ein deutlicher Unterschied wurde hierbei im Rauschverhalten festgestellt. Dabei zeigt sich, dass die höheren Füllstoffgehalte ein weniger verrauschtes Signal besitzen. Dieses Ergebnis ist im Einklang zu der theoretischen und experimentellen Arbeit von Hu *et al.* [95] mit MWCNTs und Epoxidharz bei Dehnversuchen. Bei geringen Füllstoffgehalten kann es dazu kommen, dass die Bildung und Zerstörung von elektrischen Pfaden im Ungleichgewicht ist. Das führt dazu, dass die beiden Effekte abwechselnd dominieren.



Dadurch können die Widerstände kurz steigen und wieder sinken, was zu einem rauschenden Signal führt. Dieses Ergebnis zeigt, dass ein Kompromiss zwischen der hohen Empfindlichkeit bei geringerem Füllstoffgehalt (vergleiche Abb. 8.8) und das bessere Rausch-Signal-Verhältnis bei hohem Füllstoffgehalt getroffen werden muss.

In einer zweiten Untersuchung werden die Sensoren in zyklischen Versuchen bis 500 N stufenförmig belastet und entlastet. Dadurch soll auf mögliche Drifts geachtet und die Reproduzierbarkeit der Sensorsignale überprüft werden. Die entsprechende Widerstandsänderung wurde berechnet und ist in Abb. 8.11 abgebildet. Wie zu erkennen ist, gibt es weiterhin in der Halbbrückenschaltung ein Hystereseverhalten (siehe Abb. 8.11a). Jedoch kehrt der Widerstand zu seinem ursprünglichen Wert zurück, was eine Verbesserung der Sensoreigenschaft gegenüber der Arbeit von Mohiuddin mit MWCNT-PEEK-Komposit zeigt [158]. Ebenfalls ist eine deutliche Verbesserung gegenüber anderen Komposite wie zum Beispiel Carbon Black in Polyisopren [128], Graphen in Polydimethylsiloxan [141] oder Nanowirer in Polyacrylate [116] zu erkennen.



In Abb. 8.11b sind die Widerstandsänderungen mehrerer Zyklen bei Belastung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass Signale im Setzzyklus etwas vom ersten und zweiten Zyklus abweichen. In weiteren Zyklen sind die Signale gut reproduzierbar. Dennoch sind Drifts in Abb. 8.11b zu erkennen, wenn die Kraft konstant geregelt wird. Diese Drifts entstehen, weil das Polymer bei konstanter Belastung nachgibt. Dadurch wird das Polymer weiter zusammengedrückt, obwohl die Kraft gleich geblieben ist.

8.4 Thermisch-Elektrische Untersuchungen

Nachdem die Kraft-Widerstand-Kennlinien aufgenommen wurden, werden die Querempfindlichkeiten, insbesondere der Temperatureinfluss auf den Widerstand, untersucht. Weiterhin soll die Wirksamkeit der Kompensation mittels Brückenschaltung in diesem Teilkapitel überprüft und quantifiziert werden.

8.4.1 Temperaturabhängigkeit des MWCNT-Komposits

Zunächst werden die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Sensoren unterschiedlicher Füllstoffgehalte untersucht. Im Normalbetrieb sind Betriebstemperaturen von -20 °C bis 50 °C zu erwarten. Bei der Bearbeitung der Bauteile wie zum Beispiel bei der spanabhebenden Fertigung (Fräsen und Bohren) können höhere Temperaturen entstehen, die durch die Luft und die Spannbacken bis zum Sensor übertragen werden. Durch lange Lagerungszeiten oder bei Transport kann Sensor mit anderen Temperaturen ausgesetzt werden. Aus diesen Gründen wird die Messung bei einem größeren Temperaturbereich von -20 °C bis 80 °C durchgeführt. Die Temperaturmessung ist relativ träge. Für eine präzise Messung muss sichergestellt werden, dass die Messproben die vorgegebene Temperatur erreicht haben. Wie in Kapitel 8.2 gezeigt, sind die Widerstände von der Betriebsspannung aufgrund des Tunneleffekts abhängig. Um vergleichbare Messbedingungen zu erreichen, soll-

ten alle Proben bei gleicher Spannung vermessen werden. Zusätzlich kann der Messstrom die Probe erwärmen. Um diesen Effekt minimal zu halten, werden die Messungen mit kurzzeitigen Pulsen durchgeführt. Ein weiterer Effekt ist das Kondensieren von Wasser an kälteren Oberflächen. Wenn die Probe kälter ist als die sie umgebende Luft, können sich insbesondere beim Überschreiten des Gefrierpunkts Wassertropfen an der Proben sammeln und der Widerstand des Komposits kann sich dadurch verändern. Basierend auf diesen Vorüberlegungen wurde ein Temperaturmessplatz für die Charakterisierung aufgebaut. Der Messplatz besteht aus einer Klimaprüfkammer (Vötsch GmbH; VT 4002), einem Sourcemeter (Tektronix GmbH; Keithley 2602) und einem Computer, der die beiden Geräte durch das Programm LabView steuert (siehe Abb. 8.12a). Dabei wird die Temperatur in der Klimaprüfkammer im ersten Schritt für sechs Stunden auf 80 °C konstant gehalten. Zwei Minuten vor Ablauf dieser Zeit wird der Widerstand mit zehn Messpulsen mit 0,5 V und für je 0,5 Sekunden gemessen. Danach wird die Temperatur um 5 °C verringert und für 30 Minuten konstant gehalten mit anschließenden Pulsmessungen. Nach Erreichen der Temperatur von -20 °C steigt die Temperatur mit den vorher genannten Temperaturschritten und Zeiten.

Die Temperaturabhängigkeiten des MWCNT-Komposits unterschiedlicher Füllstoffgehalte sind in Abb. 8.12b dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen, dass die geringeren Füllstoffgehalte eine höhere Temperaturempfindlichkeit aufweisen. Bei kleineren Füllstoffgehalten ist der Tunnelwiderstand stark ausgeprägt, weil weniger MWCNTs miteinander kontaktieren können. Dadurch nimmt der Widerstand stärker zu, da sich das Epoxidharz aufgrund der Temperatur ausdehnt und die Abstände zwischen den MWCNTs sich vergrößern. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der Literatur [112].

In einem zweiten Versuch sollen die Einflüsse der Feuchtigkeit untersucht werden. Da die Temperaturmessung bei Raumluft durchgeführt wurde, kann der Feuchtigkeitseinfluss entscheidend die Messergebnisse verfälschen. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurden zwei bereits untersuchten Proben für 1,25 wt% und 2 wt% verkapselt. Dafür wurden den Proben im Vakuumofen bei 5 mBar und 80 °C für 24 h die Feuchtigkeit entzogen. Anschließend wurden diese Proben in eine 2 mm dicke Schicht aus Polydimethylsiloxan eingegossen und wiederum im Vakuumofen ausgehärtet. Die Temperaturabhängigkeit von diesen Proben sind in Abb. 8.12b mit gestrichelten grauen Linien dargestellt.

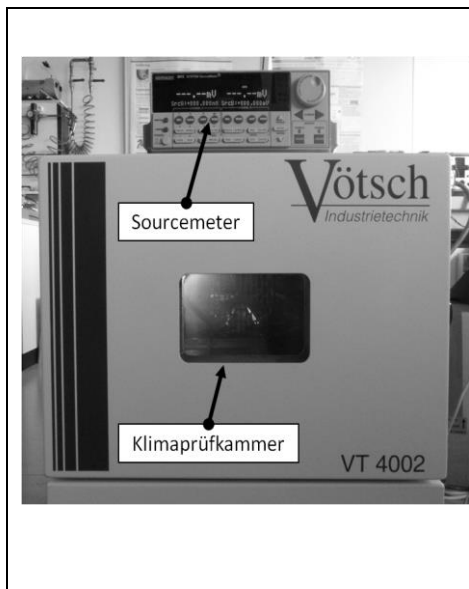


Abb. 8.12a: Messaufbau für die Temperatur-Charakterisierung.

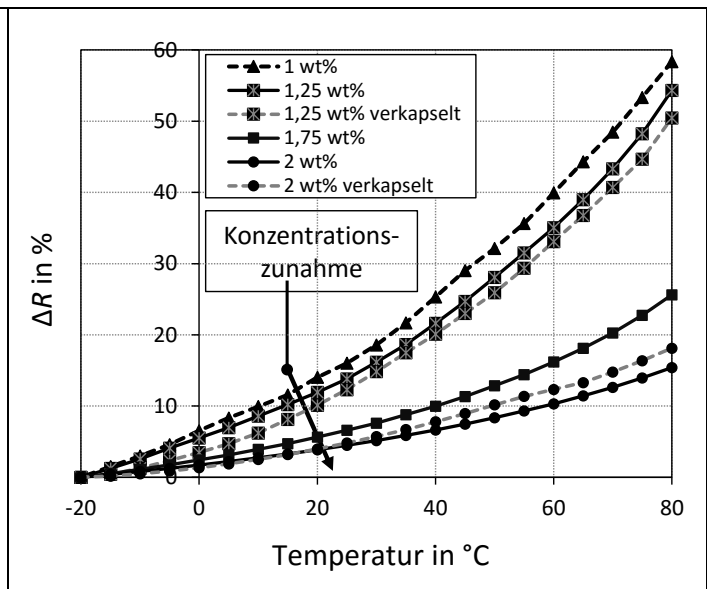
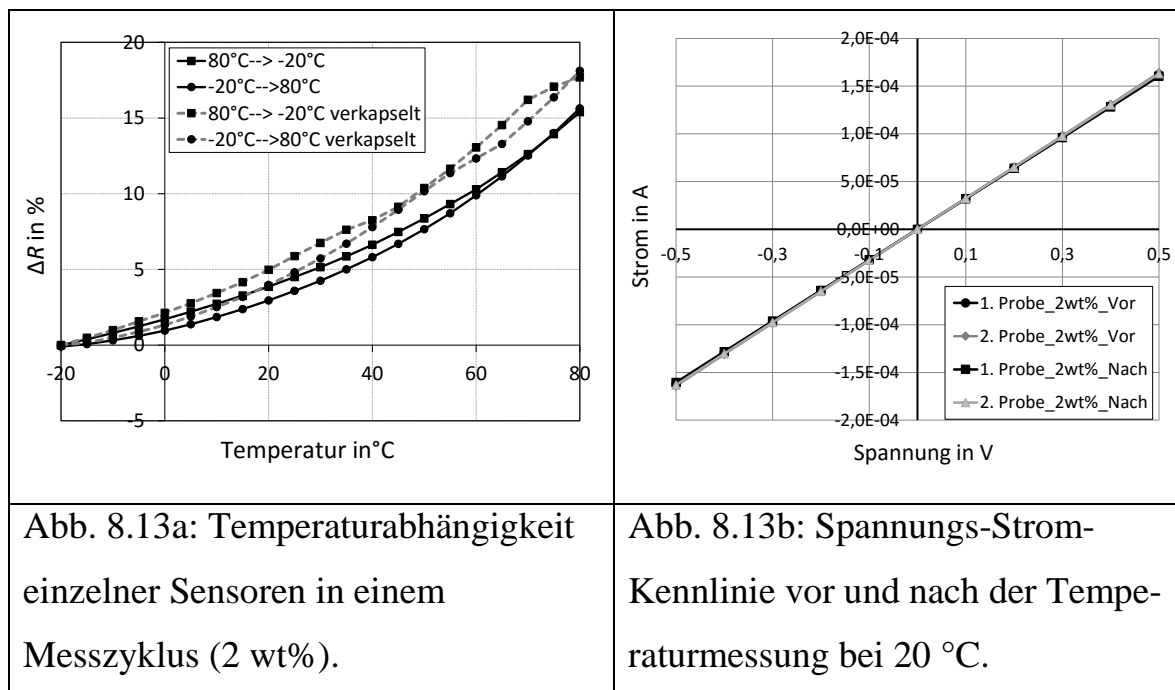


Abb. 8.12b: Temperaturabhängigkeiten bei variiertem Füllstoffgehalt.

Die Probe mit einem Füllstoffgehalt von 1,25 wt% zeigt im verkapselten Zustand mit 50 % Widerstandsänderung bei 80 °C, eine geringere Temperaturempfindlichkeit auf als im nicht-verkapselte Zustand mit 54 % Widerstandsänderung bei 80 °C. Dagegen weist die Probe mit einem Füllstoffgehalt von 2 wt% eine höhere Temperaturempfindlichkeit mit 18 % Widerstandsänderung bei 80 °C auf als im nicht-verkapselten Zustand mit 16 % Widerstands-

änderung bei 80 °C. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Tendenz des Feuchtigkeitseinflusses in diesem Versuch nicht erkennbar. Jedoch kann durch diesen Versuch gezeigt werden, dass der Temperatureinfluss deutlich dominiert.

Die Temperaturmessung eines vollständigen Zyklus von -20 °C bis 80 °C der Probe mit einem Füllstoffgehalt von 2 wt% im verkapselten und nicht-verkapselten Zustand zeigt ein Hystereseverhalten (siehe Abb. 8.13a). Der Grund für diese Hysterese könnte durch die langsame Ausdehnung/Schrumpfung entstanden sein. Um zu überprüfen, ob die Messungen eine dauerhafte Änderung verursachen, wurde die Spannungs-Strom-Kennlinie von $-0,5\text{ V}$ bis $0,5\text{ V}$ jeweils vor und nach der Messung bei 20 °C aufgenommen. Wie in Abb. 8.13b zu sehen ist, können keine wesentlichen Widerstandsänderungen erkannt werden. Somit kann festgestellt werden, dass die elektrischen Messungen und die Temperaturänderungen keine Widerstandsänderungen des Sensorprototyps verursachen.



Im Temperaturbereich von -20 °C bis 80 °C ändert sich der Widerstand der nicht verkapselten Probe um 16 %. Selbst im Betriebstemperaturbereich von -20 °C bis 50 °C beträgt die Änderung noch 7 %. Der Temperatureinfluss ist um eine Größenordnung stärker ausgeprägt als die Signale, die vom Druck erzeugt werden. Der Einsatz einzelner Sensoren für die Druckmessung ist somit sehr kritisch zu betrachten. Aus diesem Grund wird im nächsten Teilkapitel eine Temperaturkompensation vorgenommen und die Effektivität dieser Methode untersucht.

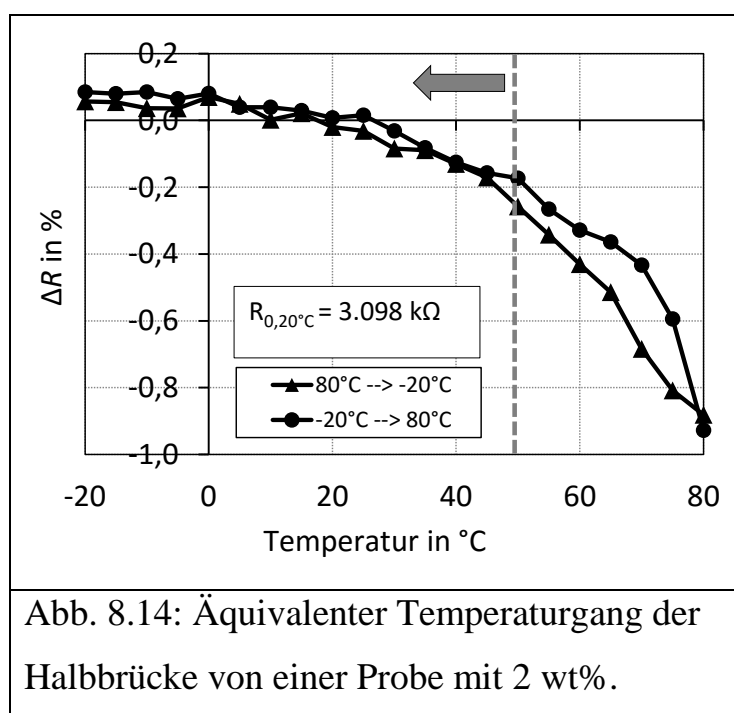
8.4.2 Temperaturkompensation

In diesem Teilkapitel erfolgt die Temperaturkompensation mittels der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Diese bewährte Methode ist seit fast 200 Jahren bekannt, kaum eine vergleichbare Temperaturkompensationsmethode hat sich bei hohen Wirksamkeiten als einfacher erwiesen. Für den Einsatz sind gleiche Temperaturkoeffizienten und gleiche Widerstände bei den Sensoren vorausgesetzt. Da die Sensoren aus dem gleichen Nanokomposit bestehen, besitzen sie den gleichen Temperaturkoeffizient. Die zweite Bedingung ist weitaus schwieriger zu erreichen. Die Nennwiderstände sind hauptsächlich von Fertigungstoleranzen abhängig. Bei industriellem Einsatz werden zum Beispiel Dehnungsmessstreifen mit Abweichungen von unter einem Prozent in eine Brückenschaltung eingesetzt. Je weniger die Nennwiderstände voneinander abweichen, desto besser kann die Temperatur kompensiert werden und der sogenannte Temperaturgang der Brücke ist weniger ausgeprägt. Aus Kapitel 8.1 (Tabelle 8.1) könnten Sensoren mit einer maximalen Abweichung von 3,1 % hergestellt werden. Vergleichbar mit dem industriellen Standard besteht für die Sensorprototypen weiterer Optimierungsbedarf hinsichtlich der Fertigungstoleranzen. Nichtsdestotrotz kann der Temperaturgang mit diesem Sensorprototypen untersucht werden. In dieser Untersuchung werden die vier Strukturen (vergleiche Abb. 4.3) zu einer Brückenschaltung verschaltet. Eine

Betriebsspannung von 1 V wird an die Brücke angelegt, sodass 0,5 V im vorhergehenden Kapitel über eine Sensorstruktur abfallen. Die Brückenspannung wird im entsprechenden Zeitrahmen durch Mittelwertbildung aus 10 Messungen bestimmt. Weitere Messroutinen wurden bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben.

Auch wenn die Temperatur mit einer Vollbrücke kompensiert wird, erfolgt die Druckmessung mit einer Halbbrücke. Damit die Voraussetzung für eine Vergleichbarkeit gegeben ist, wird die äquivalente Widerstandsänderung ebenfalls nach Formel (4.2) für die Halbbrücke berechnet. Dieser Widerstand wird anschließend durch den Gesamtwiderstand dividiert, um die relative Widerstandsänderung zu berechnen. Der Temperaturgang einer Probe mit 2 wt% ist in Abb. 8.14 dargestellt.

In dem gemessenen Temperaturbereich bis 80 °C beträgt die maximale Widerstandsänderung 1 %. Damit konnte mit der Brückenschaltung der Temperatureinfluss um ein sechzehnfaches reduziert werden (vergleiche Abb. 8.13).



Im angestrebten Betriebstemperaturbereich des Sensors von -20 °C bis 50 °C , beträgt die relative Widerstandsänderung nun sogar $0,3\%$, das entspricht einer Messabweichung von 150 N aufgrund des Temperatureinflusses. In Kapitel 8.3.2 wurde eine Widerstandsänderung von $0,1\%$ bei einer Kraftänderung von 50 N festgestellt (vergleiche Abb. 8.10). Die Messabweichung aufgrund der Temperatur beträgt somit $21,43\text{ N}/10\text{ K}$ ($0,21\text{ MPa}/10\text{ K}$). Angenommen, dass bei jeder Messung die Temperatur maximal um $\pm 5\text{ °C}$ schwankt, so ist die durch den Druck und Kraft herbeigeführte Signalstärke nun der dominierende Effekt beim Einsatz einer Temperaturkompensation. Demnach kann der Sensorprototyp bei kleinen Temperaturschwankungen eine Kraft von 50 N ($0,5\text{ MPa}$) auflösen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine Druckmessung ohne Verformungskörper können Sensoren mit minimaler Abmessung realisiert werden. Bisher werden die Drücke häufig indirekt durch DMS oder durch die Messung der Verlustleistung am Antrieb detektiert. Diese Methoden können nur eine geringe Genauigkeit erreichen. Im Gegensatz zu klassischen DMS zeigen leitfähige Nanokomposite eine höhere Druckempfindlichkeit. Bisherige Ergebnisse zeigen jedoch eine hohe Hysterese und Drift in der Sensorcharakteristik für Nanokomposite mit hoher Steifigkeit. Die meisten Nanokompositsensoren, die eine direkte Druckmessung ohne Verformungskörper realisieren können, sind auf der Basis von weichen Elastomeren aufgebaut. Für die Messung von hohem Drücken, die in industrielle Anwendungen typisch sind, können diese Sensoren nicht eingesetzt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es ein Nanokomposit für sensorische Anwendung zu entwickeln, herzustellen und anschließend zu charakterisieren. Dies bedeutet, dass nicht nur die Rheologie des Komposits im flüssigen Zustand wichtig ist, sondern auch die mechanischen und elektrischen Eigenschaften im ausgehärteten Zustand große Bedeutung haben. In der Literatur wurde über eine hohe Widerstandsänderung aufgrund von Temperaturänderungen berichtet, jedoch wurden in keiner bekannten Veröffentlichung Ansätze über eine Temperaturkompensation für Nanokomposite in Druckanwendungen festgestellt. Das zweite Hauptziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der Temperatureinflüsse und deren Kompensation. Mit einer effektiven Kompensationsmethode würde die Attraktivität eines Drucksensors aus Nanokomposit für industrielle Anwendungen entscheidend gesteigert werden können.

Anhand der bisher berichteten Ergebnisse aus der Literatur wurde eine Materialkombination von MWCNTs und Epoxidharz ausgewählt. Damit soll bei relativ kleiner und flacher Sensorabmessung eine Druckmessung bis zu 20 MPa möglich sein. Aufgrund der geringen zu erwartenden Leitfähigkeit soll die Widerstandsänderung durch eine interdigitale Elektrodenstruktur erfasst werden. Das Elektrodendesign und die Elektrodenabmessungen sowie die Dicke der drucksensitiven Schicht wurden mit Hilfe von FEM-Modellierung optimiert. Des Weiteren wurde durch die Modellierung die mechanische Stabilität für eine dauerhafte Anwendung analysiert. Obwohl an den Elektroden Druckspitzen bis zum zweieinhalb-fachen des angelegten Drucks entstehen, kann die mechanische Stabilität mit einem Sicherheitsfaktor von 2,46 gewährleistet werden.

Eine Dispersion aus MWCNTs und Epoxidharz wurde durch mechanische Mischverfahren hergestellt. Die Rheologie der Dispersion wurde charakterisiert und ein scherverdünnendes Verhalten, welches günstig für den Schablondruck ist, wurde festgestellt. Wie zu erwarten nimmt die Viskosität bei steigendem Füllstoffgehalt zu. Nachdem die Perkulationsgrenze überschritten wird, ist ein besonders starker Anstieg der Viskosität zu verzeichnen. Zusätzlich kann die Viskosität mit der Scherrate bei der Dispersion beeinflusst werden. Durch die Entbündelung der MWCNTs im Mischprozess erhöht sich die Viskosität. Eine zu hohe Scherrate kann die MWCNTs verkürzen und die Verbindungen zwischen den MWCNTs im Komposit zerstören, was anschließend zu einer Reduzierung des Widerstands führt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den bisherigen Veröffentlichungen [101, 181]. Bei gleicher Materialzusammensetzung des Nanokomposits kann aufgrund dieses Zusammenhangs eine qualitative Aussage über die Leitfähigkeit gemacht werden, wenn die Viskosität bekannt ist.

Für die mechanische Charakterisierung wurden Schulterstäbe nach DIN 527-2 mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten durch Gießen hergestellt. Unter der Perkulationsgrenze liegen die E-Module des Nanokomposits im Bereich des reinen Epoxidharzes. Eine maximale Steigerung um 7 % wurde bei einem Füllstoffgehalt von 0,5 wt% gemessen. Nach der Perkulationsgrenze nehmen die E-Module bis zu 15 % rapide ab. In der Literatur wurde des Öfteren über höhere E-Module mit CNTs berichtet. Eine Steigerung konnte jedoch nur erreicht werden, wenn die CNTs gerichtet sind oder kaum Schalendefekte besitzen. Industrielle, durch CVD hergestellte MWCNTs, die zufällig verteilt sind, konnten eine E-Modul-Steigerung bis zu einer Größenordnung, wie in [76, 77] berichtet, nicht erreichen. Durch die Zugabe von MWCNTs können die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung gegenüber reinem Epoxidharz gesteigert werden. Zusätzlich konnte die Glasübergangstemperatur um 10 °C gesteigert werden, folglich hat das Komposit eine höhere Temperaturfestigkeit.

Die Widerstände der durch Schablonendruck hergestellten Proben weisen auf eine Perkulationsgrenze zwischen 0,5 wt% und 0,75 wt% hin. Des Weiteren konnte eine Spannungsabhängigkeit der Widerstände aufgrund des Tunneleffekts festgestellt werden. Diese Erkenntnis bildet somit die Grundlage für die Auswahl einer passenden Messspannung. Es zeigte sich, dass eine zu hohe Messspannung den Tunnelwiderstand minimiert und somit die Empfindlichkeit des Sensors ebenfalls reduziert. Zusätzlich wurden die reellen Widerstandswerte zur Validierung der FEM-Modelle verwendet. Anhand der Widerstandswerte und des Modells konnten die Leitfähigkeiten rückwirkend kalkuliert werden.

Proben mit kleinerem Füllstoffgehalt von 1,25 wt% zeigen wie erwartet eine höhere Empfindlichkeit. Trotz Hysterese zeigen die Kennlinien in zyklischen Versuchen mit einem Druck bis zu 20 MPa eine hohe Reproduzierbarkeit.

Gegenüber den bereits berichteten Ergebnissen [116, 128, 141, 158] ist eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit zu erkennen. Zusätzlich konnte in diesen Versuchen eine Antwortzeit der Sensoren unter 0,5 s nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen in der Halbbrückenschaltung mit stufenförmiger Belastung belegen, dass die Sensoren Kräfte unter 50 N (0,5 MPa) auflösen können. Im Vergleich zur Messung der Verlustleistung am Antrieb, kann in dieser Arbeit eine höhere Genauigkeit erreicht werden. Darüber hinaus wurde das Signal-Rausch-Verhältnis bei Variation des Füllstoffgehalts untersucht. Die Verwendung von geringem Füllstoffgehalt nahe der Perkolationsgrenze ist nicht zu bevorzugen. Theoretische und praktische Ansätze für den Dehnungsfall zu diesem Phänomen existieren in der Literatur [95].

Aus der FEM-Modellierung, mit der die Abmessungen optimiert wurden, und aus den Optimierungsschritten bei der Dispersionsentwicklung sowie bei der Schichtabscheidung, konnten reproduzierbare Nennwiderstände mit einer relativen Abweichung von 3,1 % hergestellt werden. Damit ist die Basis für eine Temperaturkompensation mit der Wheatstoneschen Messbrücke geschaffen worden. Die Widerstandsänderung eines einzelnen Sensors (z. B. mit 2 wt%) in einem Temperaturbereich von -20 °C bis 50 °C beträgt 10 %. Im Gegensatz dazu entspricht die Änderung der Brückenspannung lediglich einer Widerstandsänderung von 0,3 %. Die Temperaturkompensation um zwei Größenordnungen konnte somit eindeutig demonstriert werden. Die Messabweichung aufgrund der Temperatur beträgt somit $21,4\text{ N}/10\text{ K}$ ($0,214\text{ MPa}/10\text{ K}$).

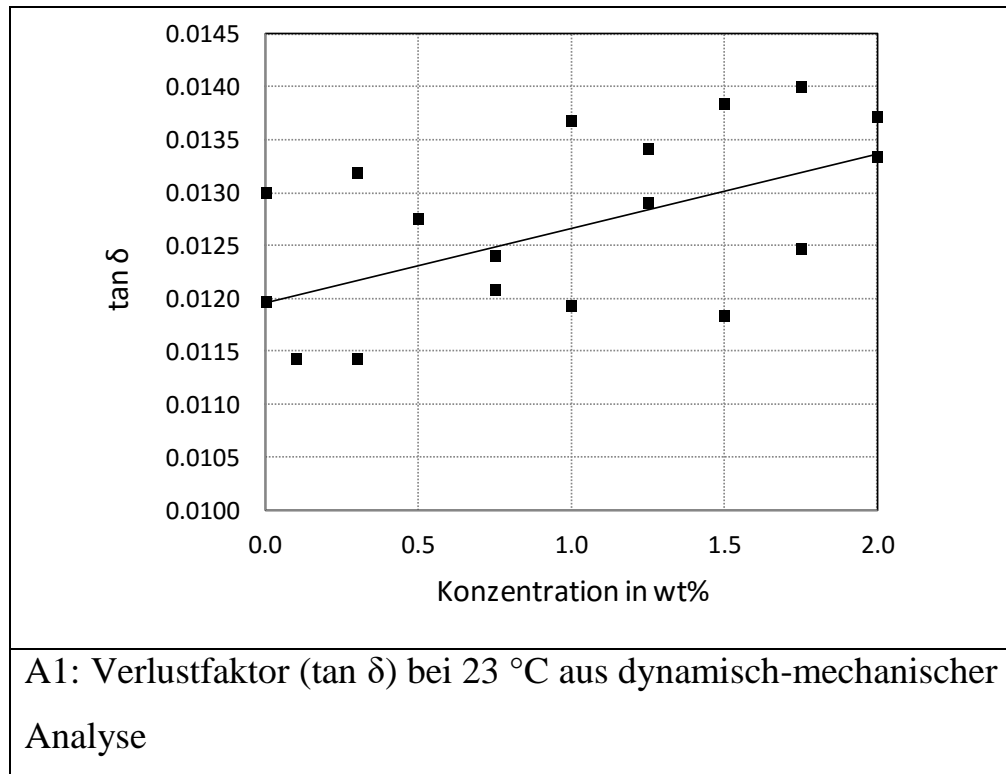
Zusammengefasst ist die hohe Empfindlichkeit nicht das Hauptkriterium bei der Entwicklung eines neuen Sensors. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen, dass eine hohe Empfindlichkeit bei geringem Füllstoffgehalt ebenfalls mit hoher Temperaturempfindlichkeit und starkem Rauschen behaftet sind. Daher müssen Kompromisse eingegangen werden. Für die in dieser Arbeit betrach-

teten Eigenschaften, wie z. B. Empfindlichkeit, Rauschverhalten, Hysterese und Temperaturempfindlichkeit, liefern die Proben ab einem Füllstoffgehalt von 1,75 wt% eine insgesamt bessere Performance des Sensors.

Weitere Arbeiten können in Richtung der Optimierung der Nennwiderstände erfolgen. Die Abweichungen um 3 % erfüllen noch nicht die Anforderungen von industriellen Normen. Erst eine Abweichung weit unter 1 % kann dem hohen Maßstab für sensorische Anwendungen gerecht werden. Mit einer kontinuierlichen Steigerung der Viskosität nach der Zugabe der Härter während dem Aushärtungsprozess, steht die Schichtabscheidung vor einer großen Herausforderung. Prinzipiell kann über UV-härtende Nanokomposite nachgedacht werden. Eine UV-härtende Dispersion würde die Kosten enorm steigern. Jedoch ist Verarbeitbarkeitsdauer nicht begrenzt, weil das Polymer erst nach der UV-Behandlung sich aushärtet. Angesichts des geringen Materialbedarfs für einen Drucksensor aus MWCNT-Komposit wäre eine UV-härtende Dispersion eine gute Alternative.

Zwar konnte durch diese Arbeit der Temperatureinfluss auf die Widerstände weitestgehend kompensiert werden. Allerdings nehmen die E-Module mit zunehmender Temperatur stetig ab. Bei gleicher Kraft wird dadurch eine größere Auslenkung und somit eine höhere Widerstandsänderung verursacht. In diesem Fall erhöht sich die Empfindlichkeit mit steigender Temperatur. Wie der Temperatureinfluss auf die E-Module kompensiert werden kann, liegt sicherlich im Fokus der zukünftigen Untersuchungen. Weiterhin können die Sensorprototypen bei Stoßbelastungen oder harmonischen Belastungen mit unterschiedlichen Frequenzen untersucht werden. Mit diesen Untersuchungen kann das dynamische Verhalten des Nanokomposits analysiert werden.

Anhang

A1: Verlustfaktor ($\tan \delta$) bei 23 °C

A1: Verlustfaktor ($\tan \delta$) bei 23 °C aus dynamisch-mechanischer Analyse

Anhang

A2: „Lookup table“ für die elektrische Leitfähigkeit bei bekanntem Widerstand

Leitwerte von 0,01 bis 0,1 in 0,001 Schritt ; Leitfähigkeit (γ) in S/m; Widerstand (R) in Ω							
γ	R	γ	R	γ	R	γ	R
0,01	2.862,41	0,033	866,18	0,056	510,62	0,079	361,74
0,011	2.591,85 2 wt% (15V)	0,034	840,78	0,057	501,69	0,08	357,30
0,012	2.384,17	0,035	817,11	0,058	492,76	0,081	352,83
0,013	2.191,46	0,036	794,15	0,059	484,41	0,082	348,57
0,014	2.036,42	0,037	771,97	0,06	476,44	0,083	344,37
0,015	1.906,20	0,038	752,33	0,061	468,58	0,084	340,15
0,016	1.785,67	0,039	732,52	0,062	461,11	0,085	336,34
0,017	1.680,80	0,04	714,50	0,063	453,73	0,086	332,29
0,018	1.588,70	0,041	697,03	0,064	446,58	0,087	328,54
^^	1.508,64	0,042	680,18	0,065	439,62	0,088	324,77
0,02	1.429,03	0,043	664,80	0,066	433,30	0,089	321,17
0,021	1.360,16	0,044	649,33	0,067	426,51	0,09	317,58
0,022	1.298,63	0,045	634,92	0,068	420,33	0,091	314,10
0,023	1.242,40	0,046	621,19	0,069	414,07	0,092	310,70
0,024	1.192,71	0,047	608,39	0,07	408,07	0,093	307,24
0,025	1.143,99	0,048	595,33	0,071	402,66	0,094	304,14
0,026	1.099,57	0,049	583,50	0,072	396,84	0,095	300,88
0,027	1.057,68	0,05	571,84	0,073	391,55	0,096	297,74
0,028	1.020,24	0,051	560,37	0,074	386,11	0,097	294,70
0,029	985,75	0,052	549,74	0,075	381,03	0,098	291,59
0,03	952,70	0,053	539,24	0,076	376,12	0,099	288,71
0,031	921,53	0,054	529,55	0,077	371,18	0,1	285,80
0,032	893,69	0,055	519,72	0,078	366,62		

Leitwerte von 0,001 bis 0,01 in 0,0001 Schritt

Leitfähigkeit (γ) in S/m; Widerstand (R) in Ω

γ	R	γ	R	γ	R	γ	R
0,001	27.995,39	0,0033	8.667,2	0,0056	5.102,4 1,75 wt% (0,5V)	0,0079	3.604,0
0,0011	26.015,28	0,0034	8.415,1	0,0057	5.022,4	0,008	3.567,2
0,0012	24.229,96	0,0035	8.238,2	0,0058	4.929,7	0,0081	3.537,6
0,0013	22.388,97	0,0036	7.896,1	0,0059	4.835,1	0,0082	3.484,3
0,0014	20.546,29 1,25 wt% (15V)	0,0037	7.755,0	0,006	4.768,2	0,0083	3.440,6
0,0015	18.694,38	0,0038	7.636,9	0,0061	4.696,5	0,0084	3.417,8
0,0016	17.561,85	0,0039	7.287,9	0,0062	4.613,6	0,0085	3.366,9
0,0017	16.845,79	0,004	7.181,7	0,0063	4.531,8	0,0086	3.314,5
0,0018	15.687,65	0,0041	7.000,5	0,0064	4.476,6	0,0087	3.276,3
0,0019	15.137,52	0,0042	6.823,9	0,0065	4.415,4	0,0088	3.253,1
0,002	14.335,11	0,0043	6.645,2	0,0066	4.344,3	0,0089	3.222,2
0,0021	13.408,19 1,5 wt% (0,5V)	0,0044	6.463,1	0,0067	4.278,1	0,009	3.182,8
0,0022	13.244,77	0,0045	6.386,5	0,0068	4.204,3	0,0091	3.147,7
0,0023	12.308,42	0,0046	6.222,8	0,0069	4.160,3	0,0092	3.111,0
0,0024	12.040,70	0,0047	6.077,6	0,007	4.091,7	0,0093	3.073,9
0,0025	11.341,48	0,0048	5.975,4	0,0071	4.025,6	0,0094	3.043,3
0,0026	11.076,12	0,0049	5.892,8	0,0072	3.969,6	0,0095	3.019,6
0,0027	10.689,57	0,005	5.739,0	0,0073	3.931,9	0,0096	2.981,1
0,0028	10.194,39 1,5 wt% (15V)	0,0051	5.601,3	0,0074	3.869,6	0,0097	2.953,3
0,0029	9.848,02	0,0052	5.505,7	0,0075	3.800,9 1,75 wt% (15V)	0,0098	2.924,8
0,003	9.480,16	0,0053	5.395,7	0,0076	3.757,6	0,0099	2.888,6
0,0031	9.242,73	0,0054	5.279,0	0,0077	3.712,2	0,01	2.862,4
0,0032	8.979,21	0,0055	5.203,6	0,0078	3.673,5		

Literaturverzeichnis

- [1] I. Newton, *Philosophiae naturalis principia mathematica*. J. Societatis Regiae ac Typis J. Streater, 1687. [Online]. Available: <http://books.google.nl/books?id=-dVKAQAAIAAJ>
- [2] Dynisco, “The strain gage pressure transducer,” 25 2010, online; Stand 28. August 2014. [Online]. Available: <http://www.dynisco.com/stuff/contentmgr/files/1/2604e6ab8ea5dedf1e46af7a3d771c37/pdf/-straingage.pdf>
- [3] J. S. Dietrich, “Simmons and the strain gauge,” *Engineering and Science*, vol. 50, no. 1, pp. 19–23, 1986. [Online]. Available: <http://calteches.library.caltech.edu/600/2/Simmons.pdf>
- [4] J. Simmons, “Strain gauge and method for making same,” May 30 1944, uS Patent 2,350,073. [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/US2350073>
- [5] P. K. Stein, “Back to basics,” *Experimental Techniques*, vol. 24, no. 5, pp. 19–22, 2000. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-1567.2000.tb02351.x>
- [6] B. Gerdes, “Druck, differenzdruck,” in *Handbuch der Mess- und Automatisierungstechnik in der Produktion*, ser. VDI-Buch, H.-J. Gevatter and U. Grünhaupt, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 93–115. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-34823-9_6
- [7] D. Lupo, W. Clemens, S. Breitung, and K. Hecker, “EnglishOe-a roadmap for organic and printed electronics,” in *EnglishApplications of Organic and Printed Electronics*, ser. Integrated Circuits and Systems, E. Cantatore, Ed. Springer US, 2013, pp. 1–26. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3160-2_1
- [8] C. Hoth, P. Schilinsky, S. Choulis, S. Balasubramanian, and C. Brabec, “EnglishSolution-processed organic photovoltaics,” in *EnglishApplications of Organic and Printed Electronics*, ser. Integrated Circuits and Systems, E. Cantatore, Ed. Springer US, 2013, pp. 27–56. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3160-2_2
- [9] R. Söndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs, “Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells,” *Materials Today*, vol. 15, no. 1-2, pp. 36 – 49, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702112700196>
- [10] T. Mäkelä, “Roll-to-roll printed functional devices,” Juni 2010, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: <http://www.funmat.fi/ISABmeeting2010/Makela.pdf>
- [11] K.-H. Choi, T. Thanh, Y. Su, and D.-S. Kim, “EnglishPrinting pressure control algorithm of roll-to-roll web system for printed electronics,” in *EnglishFrontiers of Assembly and Manufacturing*, S. Lee, R. Suárez, and B.-W. Choi, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 187–209. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-14116-4_16
- [12] W. Shuqin, W. Yiming, C. Chengwen, and B. Jianjun, “Research on the methods of the measurement of printing pressure in offset press,” in *Measuring Technology and Mechatronics Automation, 2009. IC-MTMA '09. International Conference on*, vol. 1, April 2009, pp. 342–344.
- [13] M. Innala, T. Pitkänen, P. Lannes, T. Tynkkynen, P. Päivä, and M. Tiilikainen, “On-line measurement for a pressure profile,” Sep. 8 2009, uS Patent 7,584,674. [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/US7584674>
- [14] Tekscan-Inc., “Adjust alignment of a roller nip with precision,” August 2014, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: <http://www.tekscan.com/roller-nip-sensor>
- [15] M. Efune, “Selbstzentrierende planscheibe fuer feinmechanische bearbeitung und kontrolle,” Jan. 5 1989, dE Patent App. DE19,883,818,939. [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/DE3818939A1?cl=de>
- [16] R. Siebecke, “Selbstzentrierendes spannfutter self-centering chucks,” May 30 1930, dE Patent 499,099. [Online]. Available: <http://www.google.com.br/patents/DE499099C?cl=en>
- [17] T. Baier-Löwenstein, “Lernen der handhabung von alltagsgegenständen im kontext eines service-roboters,” Ph.D. dissertation, Univerität Hamburg, Fak Informatik, 2008. [Online]. Available: <http://ediss.sub.uni-hamburg.de/volltexte/2008/3759/>

Literaturverzeichnis

- [18] G. Köhler and K. Karlsruhe, *Industrie-Roboter mit Sensoren und Objekterkennungs-Systemen: ein Überblick*. National Technical Information Service, 1978. [Online]. Available: <http://books.google.de/books?id=i8olngEACAAJ>
- [19] Kuka-Roboter-GmbH, “Industrieroboter - kr 1000 1300 titan pa,” September 2014, online; Stand 25. September 2014. [Online]. Available: <http://www.kuka-robotics.com/germany/de/products/-industrial-robots/special/palletizer-robots/kr1000-1300-titan-pa/start.htm>
- [20] Fraunhofer-IPA, “Care-o-bot 3 - technische daten,” Juli 2014, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: <http://www.care-o-bot.de/de/care-o-bot-3/hardware/technical-data.html>
- [21] H. R. Nicholls and M. H. Lee, “A survey of robot tactile sensing technology,” *The International Journal of Robotics Research*, vol. 8, no. 3, pp. 3–30, 1989.
- [22] T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, “A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, no. 27, pp. 9966–9970, 2004, cited By (since 1996)567. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-3042831924&partnerID=40&md5=50b84b4cc946f2bdf61897d10674227a>
- [23] F. Rötzer, “Haut für die roboter,” Juli 2014, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: <http://www.heise.de/tp/artikel/17/17810/1.html>
- [24] Schunk-GmbH, “Mobile greifsysteme,” Februar 2013, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: http://www.schunk.com/schunk_files/attachments/Mobile_Greifsysteme_2013-02_DE.pdf
- [25] Schunk-GmbH, “Kraftmesssystem,” Juli 2011, online; Stand 11. August 2014. [Online]. Available: http://www.schunk.com/schunk_files/attachments/FMS_DE.pdf
- [26] W. Bohl and W. Elmendorf, *Technische Strömungslehre: Stoffeigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, Hydrostatik, Aerostatik, inkompressible Strömungen, kompressible Strömungen, Strömungsmesstechnik*, ser. Kamprath-Reihe. Vogel, 2005. [Online]. Available: <http://books.google.de/books?id=aV1MygAACAAJ>
- [27] A. Nitsche, Wolfgang und Brunn, “Druckmessung,” in *Strömungsmesstechnik*, ser. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 7–40. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-32487-9_2
- [28] F. Rubner, *Druckmesstechnik*, ser. Atp Praxiswissen kompakt / Atp Praxiswissen kompakt. Oldenbourg Industrieverl., 2005. [Online]. Available: <http://books.google.de/books?id=AfGAPwAACAAJ>
- [29] S. Hesse and G. Schnell, “Sensoren zur erfassung fluidischer größen,” in *Sensoren für die Prozess- und Fabrikautomation*. Vieweg+Teubner Verlag, 2012, pp. 194–242. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-8637-8_4
- [30] C. Smith, “Piezoresistance effect in germanium and silicon,” *Physical Review*, vol. 94, no. 1, pp. 42–49, 1954. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33846693940&partnerID=40&md5=bb91886b3f6400adca576758aeef97d5>
- [31] C. Canali, D. Malavasi, B. Morten, M. Prudenziati, and A. Taroni, “Piezoresistive effects in thick-film resistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 3282–3288, 1980. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/51/6/10.1063/1.328035>
- [32] E. Gassmann and A. Gries, *Elektronische Druckmesstechnik: Grundlagen, Anwendungen und Geräteauswahl*, ser. Die Bibliothek der Technik. Verlag Moderne Industrie, 2009. [Online]. Available: http://books.google.de/books/about/Elektronische_Druckmesstechnik.html?id=3E_xSAAACAAJ&redir_esc=y
- [33] G. Gürich, “Druckmeß-system für verbrennungsmotoren mit ungekühltem piezoelektrischem druckaufnehmer und neuartigem ladungsverstärker .” Ph.D. dissertation, Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 1984. [Online]. Available: <https://katalog.bibliothek.tu-chemnitz.de/Record/0000057615>
- [34] Piezocryst, “Sensoren und ladungsverstärker,” Mai 2013, online; Stand 26. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.piezocryst.com/produkte/sensoren-ladungsverstaerker/>
- [35] E. Hering and G. Schönfelder, “Mechanische messgrößen,” in *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, E. Hering and G. Schönfelder, Eds. Vieweg+Teubner Verlag, 2012, pp. 313–339. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-8635-4_4
- [36] R. Vajtai, “Science and engineering of nanomaterials,” in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 1–36. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8_1

- [37] ZDF, “Die 50 größten erfindungen oder was ist wirklich wichtig?” Juni 2005, online; Stand 26. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.klartextsatire.de/kultur/erfindungen.htm>
- [38] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, Jul. 2005. [Online]. Available: <http://www.pnas.org/content/102/30/10451>
- [39] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, “One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200390087>
- [40] Y. Yin, R. Rioux, C. Erdonmez, S. Hughes, G. Somorjal, and A. Alivisatos, “Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect,” *Science*, vol. 304, no. 5671, pp. 711–714, 2004. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2342433390&partnerID=40&md5=914693dcc804a97b2c10814e4069559e>
- [41] C. Yeh, “Fabrication method of a hollow racket made of carbon fiber,” Jun. 5 1990, uS Patent 4,931,247. [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/US4931247>
- [42] M. Sun, S. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, and J. Yu, “Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 12, pp. 1819–1822, 2008. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-56249097863&partnerID=40&md5=1d99c9fa66f5a5a3d5db2526d4b37501>
- [43] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, “100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene,” *Science*, vol. 327, no. 5966, p. 662, 2010. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-76249106631&partnerID=40&md5=71222397e6767a1633a0f22e10a2aa33>
- [44] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 4613–4616, May 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.4613>
- [45] J. Hone, M. Llaguno, N. Nemes, A. Johnson, J. Fischer, D. Walters, M. Casavant, J. Schmidt, and R. Smalley, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 5, pp. 666–668, 2000. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000636881&partnerID=40&md5=21a4750ddec5c3953abe74cc84a2c734>
- [46] J. Costa-Fernandez, “EnglishOptical sensors based on luminescent quantum dots,” *EnglishAnalytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, no. 1, pp. 37–40, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-005-0189-0>
- [47] G. Blumenthal, “Chemische bindung,” in *Chemie*. Teubner, 2006, pp. 53–74. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8351-9047-4_7
- [48] A. Naeemi and J. Meindl, “Carbon nanotube interconnects,” in *Proceedings of the International Symposium on Physical Design*, 2007, pp. 77–84. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-34547287228&partnerID=40>
- [49] A. Dutta, “Electrical conductivity of single crystals of graphite,” *Physical Review*, vol. 90, no. 2, pp. 187–192, 1953. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0012678967&partnerID=40&md5=cd2a625b04b69b128c361679469b046b>
- [50] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi, and B. Raj, “Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 075418, Aug 2005. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.075418>
- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
- [52] D. Lüdemann, “Geim und novoselov, die kohlenstoff-tüftler,” Oktober 2010, online; Stand 26. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.zeit.de/wissen/2010-10/physik-nobelpreistraeger-2010>
- [53] R. Young, L. Deng, L. Gong, and I. Kinloch, “Carbon in polymer,” in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 695–728. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8_19

- [54] H.-S. Jang, Y.-H. Lee, H.-J. Na, and S. Nahm, "Variation in electrical resistance versus strain of an individual multiwalled carbon nanotube," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 11, 2008. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-58149216155&partnerID=40&md5=080ecb00a5c00317eb7c8598dcb89bf7>
- [55] Z. C. A. L. K. J. D. H. L. L. J. C. T. M. W. S.-Y. Tomblor, T.W.a, "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation," *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 769–772, 2000. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034660575&partnerID=40&md5=7ae11f84a41c498c49161f8ac58fa4f8>
- [56] J. Zhang, N. Xi, H. Chen, K. W. C. Lai, G. Li, and U. Wejinya, "Design, manufacturing, and testing of single-carbon-nanotube-based infrared sensors," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 8, no. 2, pp. 245–251, March 2009.
- [57] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, "Optical properties of single-wall carbon nanotubes," *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1-3, pp. 2555–2558, 1999. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033138007&partnerID=40&md5=d48aab3eeb5c48dccc912872459ec84>
- [58] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubes," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 18, pp. 2204–2206, 1992. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33744603046&partnerID=40&md5=680abe4da82dab961eefd98c821d3c52>
- [59] G. Sonavane, K. Tomoda, A. Sano, H. Ohshima, H. Terada, and K. Makino, "In vitro permeation of gold nanoparticles through rat skin and rat intestine: Effect of particle size," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 65, no. 1, pp. 1 – 10, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776508000854>
- [60] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai, "Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 46, pp. 11424–11431, 2001. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp012085b>
- [61] J. A. Fagan, M. L. Becker, J. Chun, P. Nie, B. J. Bauer, J. R. Simpson, A. Hight-Walker, and E. K. Hobbie, "Centrifugal length separation of carbon nanotubes," *Langmuir*, vol. 24, no. 24, pp. 13880–13889, 2008. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la801388a>
- [62] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura, "Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography," *Nat Commun*, vol. 2, pp. 309–, May 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1313>
- [63] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. LÃ¶hneysen, and M. M. Kappes, "Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 301, no. 5631, pp. 344–347, Jul. 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/301/5631/344.short>
- [64] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsa, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 39, no. 4, pp. 507 – 514, 2001. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230000155X>
- [65] C. McClory, P. Pötschke, and T. McNally, "Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/mwcnt nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, no. 1, pp. 59–69, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201000220>
- [66] R. Ou, S. Gupta, C. A. Parker, and R. A. Gerhardt, "Fabrication and electrical conductivity of poly(methyl methacrylate) (pmma)/carbon black (cb) composites: Comparison between an ordered carbon black nanowire-like segregated structure and a randomly dispersed carbon black nanostructure," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 45, pp. 22365–22373, 2006. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp064498o>
- [67] K. P. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, D. Blond, M. Ruether, G. Armstrong, H. Swan, A. Fonseca, J. B. Nagy, W. K. Maser, W. J. Blau, and J. N. Coleman, "Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? a case study with poly(vinyl alcohol)," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 7-8, pp. 1640 – 1649, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353806002478>
- [68] G. T. Pham, Y.-B. Park, Z. Liang, C. Zhang, and B. Wang, "Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing," *Composites Part B: Engineering*, vol. 39, no. 1,

- pp. 209 – 216, 2008, marine Composites and Sandwich Structures. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836807000571>
- [69] J. Coleman, U. Khan, and Y. Gun'ko, "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 689–706, 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501851>
- [70] S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, and P. A. Willis, "Synthesis, structure, and properties of pbo/swnt composites&," *Macromolecules*, vol. 35, no. 24, pp. 9039–9043, 2002. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0205055>
- [71] J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, and E. V. Barrera, "Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, no. 7, pp. 643–648, 2004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200305162>
- [72] P. C. Ma, J.-K. Kim, and B. Z. Tang, "Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 14, pp. 2965 – 2972, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353807001959>
- [73] V. Choudhary and A. Gupta, "Polymer/carbon nanotube nanocomposites." Intech, 2011, pp. 65–90. [Online]. Available: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/16990.pdf>
- [74] F. H. Gojny, M. H. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - a comparative study," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 15-16, pp. 2300 – 2313, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353805001193>
- [75] A. M. Esawi and M. M. Farag, "Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges," *Materials & Design*, vol. 28, no. 9, pp. 2394 – 2401, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306906002676>
- [76] S.-Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C.-Y. Yue, and X. Hu, "Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no. 10, pp. 1117 – 1125, 2000. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X00000683>
- [77] J.-H. Du, J. Bai, and H.-M. Cheng, "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites," *Express Polymer Letters*, vol. 1, no. 5, pp. 253–273, 2007. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-81455140976&partnerID=40&md5=070a51a39367d30d5b88f2b323bccd8e>
- [78] K. Hying, "Analyse der viskoelastischen eigenschaften von polytetrafluorethylen im bereich des beta-Übergangs," Ph.D. dissertation, Ph. D. thesis (RWTH Aachen, 2003), 2003. [Online]. Available: http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2003/235/03_235.pdf?origin=publication_detail
- [79] D. Cohen, D. Mitra, K. Peterson, and M. Maharbiz, "A highly elastic, capacitive strain gauge based on percolating nanotube networks," *Nano Letters*, vol. 12, no. 4, pp. 1821–1825, 2012. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84859707215&partnerID=40&md5=2e0cf46d231183d2f5c9e99b4ed5dd02>
- [80] Z. Kordrostami, M. Sheikhi, and R. Mohammadzadegan, "Modeling electronic properties of multiwall carbon nanotubes," *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 16, no. 1, pp. 66–77, 2008. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-38149112577&partnerID=40&md5=d811b77f2ea072f2d4487ce57b1a15c7>
- [81] F. Leonard, *Physics of Carbon Nanotube Devices*, 2009, cited By (since 1996)30. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84882155388&partnerID=40&md5=6e2016dd5b8b090fa475d10208572771>
- [82] G. T. Pham, "Characterization and modeling of piezo-resistive properties of carbon nanotube-based conductive polymer composites," Ph.D. dissertation, Florida State University, 2008. [Online]. Available: <http://diginole.lib.fsu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4315&context=etd>
- [83] H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai, and C. Z. Gu, "Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 8, pp. 086601–, Aug. 2005. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.086601>

- [84] P. Tipler and R. Llewellyn, *Moderne Physik*. Oldenbourg, 2003. [Online]. Available: <http://books.google.de/books?id=QQ16FcLm2OMC>
- [85] S. M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck, and J.-C. Charlier, “EnglishElectronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures,” *EnglishThe European Physical Journal B*, vol. 72, no. 1, pp. 1–24, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2009-00327-8>
- [86] S. Frank, P. Poncharal, Z. Wang, and W. De Heer, “Carbon nanotube quantum resistors,” *Science*, vol. 280, no. 5370, pp. 1744–1746, 1998. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032511085&partnerID=40&md5=6e683e250793d85d286ff99df726b8df>
- [87] R. Mutiso, M. Sherrott, J. Li, and K. Winey, “Simulations and generalized model of the effect of filler size dispersity on electrical percolation in rod networks,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, no. 21, 2012, cited By (since 1996)6. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84871775830&partnerID=40&md5=a25ba070a98669d0634e21225d292088>
- [88] H. Li, W. Lu, J. Li, X. Bai, and C. Gu, “Multichannel ballistic transport in multiwall carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 8, 2005, cited By (since 1996)216. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-27144461665&partnerID=40&md5=dbb4d0b4d8dd95577efdf861bc65912f>
- [89] S. Agrawal, M. Raghuvver, H. Li, and G. Ramanath, “Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 19, 2007. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-34248389709&partnerID=40&md5=5bcb8b5ee3ba2cfe65f92a1d4b97f03d>
- [90] M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, S. Sato, H. Shioya, M. Sakaue, T. Iwai, M. Ohfuti, and Y. Awano, “Low-resistance multi-walled carbon nanotube vias with parallel channel conduction of inner shells,” in *Interconnect Technology Conference, 2005. Proceedings of the IEEE 2005 International*, 2005, pp. 234–236, cited By (since 1996)48. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-28244463477&partnerID=40&md5=37f9a15453eae2734f2a6378480c38a>
- [91] K. Matsubara, K. Sugihara, and T. Tsuzuku, “Electrical resistance in the c direction of graphite,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 2, pp. 969–974, 1990. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001652570&partnerID=40&md5=238e063cd4b240770ed477e96d3b42e6>
- [92] R. Telling, C. Ewels, A. El-Barbary, and M. Heggge, “Wigner defects bridge the graphite gap,” *Nature Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 333–337, 2003. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0041849966&partnerID=40&md5=47347185868ed74a2f27af143afde7ad>
- [93] C. Buia, A. Buldum, and J. Ping Lu, “Quantum interference effects in electronic transport through nanotube contacts,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 67, no. 11, pp. 1134091–1134094, 2003. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037880727&partnerID=40&md5=c3fcc10f7dd0b4d82d66ee03937edd73>
- [94] A. Buldum and J. P. Lu, “Contact resistance between carbon nanotubes,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, no. 16, pp. 1614031–1614034, 2001, cited By (since 1996)95. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034890390&partnerID=40&md5=f9853cb80eb0db85057cb0cc43746baa>
- [95] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, and H. Fukunaga, “Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor,” *Acta Materialia*, vol. 56, no. 13, pp. 2929–2936, 2008. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-45849098276&partnerID=40>
- [96] J. G. Simmons, “Incorporation of electric-field penetration of the electrodes in the theory of electron tunnelling through a dielectric layer,” *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 3, p. 269, 1967. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0508-3443/18/i=3/a=303>
- [97] C.-W. Nan, Y. Shen, and J. Ma, “Physical properties of composites near percolation,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 131–151, 2010. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77957008243&partnerID=40&md5=b1be1824eb3a7f7f5af90d657cdf2b9>
- [98] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. Taylor & Francis, 2003. [Online]. Available: <http://cds.cern.ch/record/275520>
- [99] S. H. Xie, Y. Y. Liu, and J. Y. Li, “Comparison of the effective conductivity between composites reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 24, pp. –, 2008. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/24/10.1063/1.2949074>

- [100] J. Zhao, K. Dai, C. Liu, G. Zheng, B. Wang, C. Liu, J. Chen, and C. Shen, "A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 48, no. 1, pp. 129–136, 2013. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84874610419&partnerID=40&md5=13362d306ddc380444998b1e15805792>
- [101] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, and W. Bauhofer, "Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 5, pp. 922 – 928, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353806003290>
- [102] T. Natsuki, Q.-Q. Ni, and S.-H. Wu, "Temperature dependence of electrical resistivity in carbon nanofiber/unsaturated polyester nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 48, no. 7, pp. 1345–1350, 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21108>
- [103] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, and S. Roth, "Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 085403, Aug 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.085403>
- [104] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Cho, and Y. Ando, "Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes," *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1-3, pp. 2543 – 2546, 1999, <ce:title>International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals</ce:title>. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677998002215>
- [105] E. Graugnard, P. De Pablo, B. Walsh, A. Ghosh, S. Datta, and R. Reifengerger, "Temperature dependence of the conductance of multiwalled carbon nanotubes," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 64, no. 12, pp. 1254071–1254077, 2001. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035883689&partnerID=40&md5=4d9f359648a981a3611de6d3678ff738>
- [106] A. Kaiser and V. Skákalová, "Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3786–3801, 2011. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79959483066&partnerID=40&md5=b309543474eb1d9879f70e9468f64218>
- [107] A. Naeemi and J. Meindl, "Carbon nanotube interconnects," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, pp. 255–275, 2009. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67650932656&partnerID=40&md5=8112696535929e1578244aad0289faf>
- [108] V. P. Arya, V. Prasad, and P. S. A. Kumar, "Effect of magnetic field on mott's variable-range hopping parameters in multiwall carbon nanotube mat," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 24, p. 245602, 2012. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=24/a=245602>
- [109] C. Schoenenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, and L. Forró, "Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 69, no. 3, pp. 283–295, 1999. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038090591&partnerID=40&md5=1553590e3df6093cd022899c7fd92063>
- [110] M. B. Jakubinek, M. A. White, G. Li, C. Jayasinghe, W. Cho, M. J. Schulz, and V. Shanov, "Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3947 – 3952, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310004690>
- [111] C. Berger, Y. Yi, Z. Wang, and W. de Heer, "EnglishMultiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature," *EnglishApplied Physics A*, vol. 74, no. 3, pp. 363–365, 2002. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s003390201279>
- [112] K. Lasater and E. Thostenson, "In situ thermoresistive characterization of multifunctional composites of carbon nanotubes," *Polymer (United Kingdom)*, vol. 53, no. 23, pp. 5367–5374, 2012. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84867666959&partnerID=40&md5=04d2bcd76561b830d7cc8813c6ee3cba>
- [113] M. Mohiuddin and S. Hoa, "Temperature dependent electrical conductivity of cnt-peek composites," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 1, pp. 21 – 27, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353811003083>
- [114] J. Pristavok, "Mikromechanische untersuchungen an epoxidharz-glasfaser-verbundwerkstoffen unter zyklischer wechselbelastung," Ph.D. dissertation, Dresden, Techn. Universität, Diss., 2005., 2005. [Online]. Available: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/1757/1166712196632-8774.pdf>

- [115] K. M. Razeed and E. Dalton, "Nanowire-polymer nanocomposites as thermal interface material," 2011. [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposites-synthesis-characterization-and-industrial-applications/nanowire-polymer-nanocomposites-as-thermal-interface-material>
- [116] W. Hu, X. Niu, L. Li, S. Yun, Z. Yu, and Q. Pei, "Intrinsically stretchable transparent electrodes based on silver-nanowire-crosslinked-polyacrylate composites," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 34, p. 344002, 2012. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=34/a=344002>
- [117] S. Yun, X. Niu, Z. Yu, W. Hu, P. Brochu, and Q. Pei, "Compliant silver nanowire-polymer composite electrodes for bistable large strain actuation," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 10, pp. 1321–1327, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104101>
- [118] R. Soltani and A. Katbab, "The role of interfacial compatibilizer in controlling the electrical conductivity and piezoresistive behavior of the nanocomposites based on rtv silicone rubber/graphite nanosheets," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 163, no. 1, pp. 213–219, 2010. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77957658937&partnerID=40&md5=b9c98216cc3aa9b5776cc07b132494ce>
- [119] S. Kumar, B. Lively, L. Sun, B. Li, and W. Zhong, "Highly dispersed and electrically conductive polycarbonate/oxidized carbon nanofiber composites for electrostatic dissipation applications," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3846–3857, 2010. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77955422784&partnerID=40&md5=8af0a1d665e6553ad6aa5a36b65b6669>
- [120] X. b. Wang and D. Chung, "Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor for cement mortar," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 71, no. 3, pp. 208–212, 1998. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032308369&partnerID=40&md5=ab9c8cfdda5b20362570ebbed9df539c>
- [121] M. Liu, "Coating technology of nuclear fuel kernels: A multiscale view," 2013, pp. 159–184. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.5772/55651>
- [122] Y. Kim, T. Hayashi, M. Endo, and M. Dresselhaus, "Carbon nanofibers," in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 233–262. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8_7
- [123] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 5552–5555, Jun 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5552>
- [124] X.-F. Guo and G.-J. Kim, "EnglishSynthesis of ultrafine carbon black by pyrolysis of polymers using a direct current thermal plasma process," *EnglishPlasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 30, no. 1, pp. 75–90, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-009-9198-7>
- [125] T. R. Jensen, R. G. Radwin, and J. G. Webster, "A conductive polymer sensor for measuring external finger forces," *Journal of Biomechanics*, vol. 24, no. 9, pp. 851 – 858, 1991. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002192909190310J>
- [126] N. Maalej, S. Bhat, H. Zhu, J. Webster, W. Tompkins, J. Wertsch, and P. Bach-y Rita, "A conductive polymer pressure sensor," in *Engineering in Medicine and Biology Society, 1988. Proceedings of the Annual International Conference of the IEEE*. IEEE, 1988, pp. 770–771. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=95022>
- [127] L. Shu, T. Hua, Y. Wang, Q. Li, D. Feng, and X. Tao, "In-shoe plantar pressure measurement and analysis system based on fabric pressure sensing array," *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, vol. 14, no. 3, pp. 767–775, 2010, cited By (since 1996)26. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953160299&partnerID=40&md5=4620a830dba9dce79f287ca85ff19e23>
- [128] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, and J. Kaupuzs, "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 110, no. 1-3, pp. 142 – 149, 2004, selected Papers from Eurosensors {XVI} Prague, Czech Republic. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424703004205>
- [129] Cabot-Corporation, "Vulcan xcmx specialty carbon blacks - product data sheet," November 2013, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/-VULCAN_XCmax%20Spec.%20Blacks%20-%20Product%20Data%20Sheet.pdf

- [130] G. of Canada, "Screening assessment for the challenge carbon black," Juni 2013, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=2cf34283-1>
- [131] SBT-Chemical, "Pp t30s product data sheet," Oktober 2013, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.sbtchemical.com/info/PP-T30S-202-1.htm>
- [132] Rehau-AG+Co, "Materialmerkblatt pmma av0350," September 2010, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.rehau.com/download/862592/materialmerkblatt-rau-pmma-av0350.pdf>
- [133] M. Hussain, Y.-H. Choa, and K. Niihara, "Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites," *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 12, pp. 1689–1696, 2001. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035546292&partnerID=40&md5=208174c55e2eed4cc812c27844bf9584>
- [134] Y. S. Kim, "Fabrication of carbon black-polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electrospray method," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, no. 1, pp. 137 – 144, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051000208X>
- [135] X. Wang and D. D. L. Chung, "Sensing delamination in a carbon fiber polymer-matrix composite during fatigue by electrical resistance measurement," *Polymer Composites*, vol. 18, no. 6, pp. 692–700, 1997. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10322>
- [136] S. Wang and D. Chung, "Self-sensing of flexural strain and damage in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement," *Carbon*, vol. 44, no. 13, pp. 2739 – 2751, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306001928>
- [137] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, and C. Liu, "Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure," *Carbon*, vol. 49, no. 4, pp. 1094 – 1100, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310008213>
- [138] S.-H. Bae, Y. Lee, B. K. Sharma, H.-J. Lee, J.-H. Kim, and J.-H. Ahn, "Graphene-based transparent strain sensor," *Carbon*, vol. 51, no. 0, pp. 236 – 242, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312007002>
- [139] H. Tian, Y. Shu, Y.-L. Cui, W.-T. Mi, Y. Yang, D. Xie, and T.-L. Ren, "Scalable fabrication of high-performance and flexible graphene strain sensors," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 699–705, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR04521H>
- [140] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang, "Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3645–3650, 2011. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn103523t>
- [141] B. Wang, B.-K. Lee, M.-J. Kwak, and D.-W. Lee, "Graphene/polydimethylsiloxane nanocomposite strain sensor," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 10, 2013. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/84/10/10.1063/1.4826496>
- [142] Y.-J. Kim, J. Y. Cha, H. Ham, H. Huh, D.-S. So, and I. Kang, "Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene," *Current Applied Physics*, vol. 11, no. 1, Supplement, pp. S350 – S352, 2011, international Conference on Electronic Materials Special Issue: IUMRS-ICEM 2010 International Conference on Electronic Materials. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156717391000372X>
- [143] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, and S. Valiyaveetil, "Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability," *Carbon*, vol. 49, no. 1, pp. 198 – 205, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231000638X>
- [144] Dow-Corning, "Dow corning corporation material safety data sheet," Juni 2013, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.dowcorning.com/DataFiles/0902770180655d5b.pdf>
- [145] Lyondellbasell, "Hostalen gf 7750 m2:polyethylene, high density - product data sheet," Februar 2014, online; Stand 27. Juni 2014. [Online]. Available: <https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/-com.vignette.vps.basell.productgrade.ProductGradeFileDisplay?id=0e17fb0fe9b32310VgnVCM1000004d41a8c0RCRD&type=iso>
- [146] H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, and Z.-M. Li, "An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold," *Materials Letters*, vol. 64, no. 20, pp. 2226 – 2229, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10005379>

- [147] H. Dai, "Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 12, pp. 1035–1044, 2002. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar0101640>
- [148] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, M. Brink, and P. L. McEuen, "Tuning carbon nanotube band gaps with strain," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 15, pp. 156401–, Apr. 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.156401>
- [149] J. Cao, Q. Wang, and H. Dai, "Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching," *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 15, pp. 157601/1–157601/4, 2003. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0038201845&partnerID=40&md5=76c6e761a9ba3833f0a53cdc04293415>
- [150] I. Kang, M. Schulz, J. Kim, V. Shanov, and D. Shi, "A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, no. 3, pp. 737–748, 2006. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-33646858130&partnerID=40>
- [151] K. J. Loh, J. Kim, J. P. Lynch, N. W. S. Kam, and N. A. Kotov, "Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing," *Smart Materials and Structures*, vol. 16, no. 2, p. 429, 2007. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0964-1726/16/i=2/a=022>
- [152] J. H. Kang, C. Park, J. A. Scholl, A. H. Brazin, N. M. Holloway, J. W. High, S. E. Lowther, and J. S. Harrison, "Piezoresistive characteristics of single wall carbon nanotube/polyimide nanocomposites," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 47, no. 10, pp. 994–1003, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/polb.21705>
- [153] N. Grossiord, J. Loos, and C. Koning, "Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 24, pp. 2349–2352, 2005, cited By (since 1996)83. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-21644476789&partnerID=40&md5=b1d57e6aeaf372075895cdf7c11879b>
- [154] G. Yin, N. Hu, Y. Karube, Y. Liu, Y. Li, and H. Fukunaga, "A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity," *Journal of Composite Materials*, vol. 9, 2011. [Online]. Available: <http://jcm.sagepub.com/content/early/2011/04/20/0021998310393296.abstract>
- [155] N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu, and H. Fukunaga, "Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor," *Carbon*, vol. 48, no. 3, pp. 680 – 687, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309006824>
- [156] M. Park, H. Kim, and J. Youngblood, "Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 5, pp. –, 2008. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-38349046804&partnerID=40>
- [157] J. Hwang, J. Jang, K. Hong, K. N. Kim, J. H. Han, K. Shin, and C. E. Park, "Poly(3-hexylthiophene) wrapped carbon nanotube/poly(dimethylsiloxane) composites for use in finger-sensing piezoresistive pressure sensors," *Carbon*, vol. 49, no. 1, pp. 106 – 110, 2011. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231000624X>
- [158] M. Mohiuddin, "Effect of pressure and temperature on electrical conductivity of cnt-peek composites," Ph.D. dissertation, Concordia University, 2012. [Online]. Available: <http://spectrum.library.concordia.ca/973978/>
- [159] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, Jul. 2006. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04969>
- [160] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>
- [161] W. Weißbach, "Kunststoffe (polymere)," in *Werkstoffkunde*. Vieweg+Teubner, 2010, pp. 239–276. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9343-7_9
- [162] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, "Polymere im festen Zustand," in *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 97–108. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34773-3_4
- [163] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 10, pp. 1486 – 1498, 2009, cNT-NET

- 07 Special Issue with regular papers. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380800239X>
- [164] R&G-Faserverbundwerkstoffe-GmbH, "Technische daten epoxydharz l20," Juni 2010, online; Stand 25. September 2014. [Online]. Available: http://www.ezentrumbilder.de/rg/pdf/-td_de_Epoxydharz%20L%2020.pdf
- [165] S. Maiti, S. Suin, N. K. Shrivastava, and B. Khatua, "Low percolation threshold and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate-multiwall carbon nanotube nanocomposites in the presence of poly(e-caprolactone)," *Polymer Engineering & Science*, vol. 54, no. 3, pp. 646–659, 2014. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23600>
- [166] M. H. G. Wichmann, S. T. Buschhorn, L. Böger, R. Adelung, and K. Schulte, "Direction sensitive bending sensors based on multi-wall carbon nanotube/epoxy nanocomposites," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 47, p. 475503, 2008. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=47/a=475503>
- [167] M. Wichmann, S. Buschhorn, J. Gehrman, and K. Schulte, "Piezoresistive response of epoxy composites with carbon nanoparticles under tensile load," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 24, 2009. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77954733557&partnerID=40&md5=459d367b1e062192b14efd15541618f1>
- [168] N. Hu, Z. Masuda, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, and J. Qiu, "Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 5, pp. 893 – 903, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X08000043>
- [169] H. Cease, P. Derwent, H. Diehl, J. Fast, and D. Finley, "Measurement of mechanical properties of three epoxy adhesives at cryogenic temperatures for ccd construction," 2006. [Online]. Available: <http://www.fnl.gov/archive/test-tm/2000/fermilab-tm-2366-a.pdf>
- [170] M. Richard, Hans Albert und Sander, "Grundprinzipien einer festigkeitsbetrachtung," in *Technische Mechanik. Festigkeitslehre*. Vieweg+Teubner, 2006, pp. 6–11. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9124-2_2
- [171] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D. C. Glatli, and A. Bachtold, "Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 176806, Oct 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.176806>
- [172] M. Shaffer, X. Fan, and A. Windle, "Dispersion and packing of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 36, no. 11, pp. 1603–1612, 1998. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032299298&partnerID=40&md5=0ebfc9d75cf8ec0e748d5e2bb9f8aeb3>
- [173] J. Sandler, M. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, 1999. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032800017&partnerID=40&md5=39bd13709482e4e658f35e9fd6a0205a>
- [174] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, no. 7, pp. 1378 – 1385, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000527>
- [175] I. D. Rosca and S. V. Hoa, "Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling," *Carbon*, vol. 47, no. 8, pp. 1958 – 1968, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309001663>
- [176] F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Brouers, and P. Teyssie, "Design of electrical composites: Determining the role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends," *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1559–1566, 1995. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00109a030>
- [177] P. Pötschke, T. Fornes, and D. Paul, "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites," *Polymer*, vol. 43, no. 11, pp. 3247 – 3255, 2002. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102001519>
- [178] E. Thostenson and T.-W. Chou, "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: Processing and mechanical characterization," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, no. 16, pp. L77–L80, 2002. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037151361&partnerID=40&md5=d60886b49cc24ea6e1e63f74f451a0c3>

- [179] E. Camponeschi, B. Florkowski, R. Vance, G. Garrett, H. Garmestani, and R. Tannenbaum, "Uniform directional alignment of single-walled carbon nanotubes in viscous polymer flow," *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1858–1862, 2006. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la052714z>
- [180] E. Tafelmeier, "Zur rheologie von siebdruckfarben," Dezember 2013, online; Stand 28. Juni 2014. [Online]. Available: http://www.coates.de/snd/rheologie_sd.pdf
- [181] S. S. Rahatekar, K. K. K. Koziol, S. A. Butler, J. A. Elliott, M. S. P. Shaffer, M. R. Mackley, and A. H. Windle, "Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multi-wall carbon nanotubes," *Journal of Rheology (1978-present)*, vol. 50, no. 5, pp. 599–610, 2006. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/50/5/10.1122/1.2221699>
- [182] Suter-Kunststoff-AG, "Technische information ep epoxidharze," März 2008, online; Stand 25. September 2014. [Online]. Available: <http://www.swiss-composite.ch/pdf/t-L20-und-Haerter.pdf>
- [183] M. Shokrieh, A. Daneshvar, and S. Akbari, "Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes," *Materials and Design*, vol. 53, pp. 209–216, 2014. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84881228256&partnerID=40&md5=2014151bcffdbb17011b94ebf9fa1ccb>
- [184] M. Hosur, R. Barua, S. Zainuddin, A. Kumar, J. Trovillion, and S. Jeelani, "Effect of processing techniques on the performance of epoxy/mwcnt nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 6, pp. 4211–4224, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/app.37990>
- [185] M. Shokrieh, A. Saeedi, and M. Chitsazzadeh, "Evaluating the effects of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical properties of chopped strand mat/polyester composites," *Materials & Design*, vol. 56, no. 0, pp. 274 – 279, 2014. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913010650>
- [186] A. Montazeri, "The effect of functionalization on the viscoelastic behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites," *Materials & Design*, vol. 45, pp. 510 – 517, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912006371>
- [187] W. Ding, L. Calabri, K. Kohlhaas, X. Chen, D. Dikin, and R. Ruoff, "Modulus, fracture strength, and brittle vs. plastic response of the outer shell of arc-grown multi-walled carbon nanotubes," *Experimental Mechanics*, vol. 47, no. 1, pp. 25–36, 2007. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33947402609&partnerID=40&md5=7ce68560c54212dab1e383d99a6ff2d8>
- [188] A. Kucherskii, "Hysteresis losses in carbon-black-filled rubbers under small and large elongations," *Polymer Testing*, vol. 24, no. 6, pp. 733 – 738, 2005. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941805000693>
- [189] M. Jawaid, H. Abdul Khalil, and O. Alattas, "Woven hybrid biocomposites: Dynamic mechanical and thermal properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 2, pp. 288–293, 2012. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-83955163649&partnerID=40&md5=8f7c87c827ca9e1029f32300f7b7cd6b>
- [190] Ebalta-Kunststoff-GmbH, "Technisches datenblatt blh epoxy 200/w15," Oktober 2013, online; Stand 25. September 2014. [Online]. Available: <http://www.ebalta.de/rs/datasheet/de/88.pdf>
- [191] Bolleter-Compisite-AG, "Technisches merkblatt epoxidharzsystem b-pox e700, laminierharzsystem," Juni 2009, online; Stand 30. Juni 2014. [Online]. Available: <http://www.bolleter-arbon.ch/tds.36.html>
- [192] Alphaform-AG, "Stereolithografie materialdaten," Januar 2012, online; Stand 25. September 2014. [Online]. Available: http://www.alphaform.de/uploads/media/STL_04.pdf
- [193] I. Alig, K. G. Häusler, W. Tänzer, and S. Unger, "Verfolgung der vernetzung und charakterisierung von modifizierten epoxidharzen mittels ultraschalluntersuchungen," *Acta Polymerica*, vol. 39, no. 6, pp. 269–275, 1988. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/actp.1988.010390601>
- [194] S. Geier and H. Schmitz, "Synthetische kunststoffe," in *Kunststoffe*, ser. VDI-Buch, P. Elsner, P. Eyerer, and T. Hirth, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 115–1201. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16173-5_2
- [195] A. Hernández-Pérez, F. Avilés, A. May-Pat, A. Valadez-González, P. Herrera-Franco, and P. Bartolo-Pérez, "Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 6, pp. 1422 – 1431, 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380700454X>

- [196] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. c. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multi-walled nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, pp. 2155021–2155024, 2001, cited By (since 1996)1477. [Online]. Available: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035914983&partnerID=40&md5=c22905dc4faf54358dce9232fc3cdfd9>
- [197] Y. Xu, G. Ray, and B. Abdel-Magid, "Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer-matrix composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 1, pp. 114 – 121, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X05001703>
- [198] A. Seyhan, F. Gojny, M. Tanoglu, and K. Schulte, "Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 7, pp. 2836 – 2847, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707002376>
- [199] G. Sun, G. Chen, Z. Liu, and M. Chen, "Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites," *Carbon*, vol. 48, no. 5, pp. 1434 – 1440, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309008495>
- [200] A. Allaoui, S. Bai, H. Cheng, and J. Bai, "Mechanical and electrical properties of a mwnt/epoxy composite," *Composites Science and Technology*, vol. 62, no. 15, pp. 1993 – 1998, 2002. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380200129X>
- [201] V. I. Irzhak, "Epoxide composite materials with carbon nanotubes," *Russian Chemical Reviews*, vol. 80, no. 8, p. 787, 2011. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0036-021X/80/i=8/a=R05>

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Piezoresistiver Effekt bei Druckbelastung.....	22
Abb. 1.2: Aufbau der Arbeit.	23
Abb. 1.3: Roll-to-Roll Prinzip.....	27
Abb. 1.4a: Hybridspannfutter oder Mechatronikfutter.	28
Abb. 1.4b: Rotierendes Spannfutter mit sechs Spannbacken.	28
Abb. 1.5: Taktile Sensoren.....	30
Abb. 1.6: Robotergreifer	31
Abb. 2.1: Statische Druckarten	34
Abb. 2.2: Allgemeiner Aufbau von Druckmessgeräten.....	36
Abb. 2.3: Allgemeiner Aufbau eines Drucksensorelements.....	37
Abb. 2.4: Aufbau eines piezoresistiven Druckaufnehmers.....	39
Abb. 2.5: Aufbau eines piezoelektrische Druckaufnehmers.....	41
Abb. 2.6: Aufbau eines kapazitiven Drucksensors mit Differentialprinzip.....	42
Abb. 3.1: Formen der Nanopartikeln	48
Abb. 3.2: Besondere physikalische Effekte bei Nanopartikeln	49
Abb. 3.3a: Durchmesservertelung bei phärischen Goldnanopartikeln	53
Abb. 3.3b: Durchmesservertelung in zylindrischen SWCNTs	53
Abb. 3.4: COOH-funktionalisierte SWCNTs	56
Abb. 3.5: Typische Spannungs-/Dehnungskurve.....	57
Abb. 3.6: Phasenverschiebung zwischen mechanischer Spannung u. Dehnung	59
Abb. 3.7: Widerstände, Kapazität und Induktivität in einem CNT-Komposit ...	60
Abb. 3.8a: REM-Aufnahme von Carbon Black und MWCNTs.....	64
Abb. 3.8b: Spezifischer Widerstand von Carbon Black und MWCNTs	64
Abb. 3.9a: Negativer Temperaturkoeffizient eines einzelnen Partikels	66
Abb. 3.9b: Positiver und negativer Temperaturkoeffizient bei MWCNT-Kompo- site	66

Abb. 3.10: Widerstandsänderung eines Nanowire-Komposits	68
Abb. 3.11a: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme von Carbon Black	69
Abb. 3.11b: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Kohlenstofffasern	69
Abb. 3.12a: Atomare Struktur von Graphen	69
Abb. 3.12b: Atomare Struktur von SWCNTs	69
Abb. 3.12c: Atomare Struktur von MWCNTs	69
Abb. 4.1: Chemische Struktur von Thermoplaste und Duroplaste	89
Abb. 4.2: Mögliche Anordnung der Elektroden.....	92
Abb. 4.3: Konzept der Temperaturkompensation.	94
Abb. 5.1a: Unsymmetrische Potentialverteilung.	99
Abb. 5.1b: Symmetrische Potentialverteilung.	99
Abb. 5.2: Variation der Geometrie bei der FEM-Modellierung.	99
Abb. 5.3a: Effekt bei Zunahme des Elektrodenabstands mit konstanter Elektrodenbreite von 200 μm	100
Abb. 5.3b: Effekt bei Zunahme der Elektrodenbreite mit konstantem Elektrodenabstand von 100 μm	100
Abb. 5.4: Widerstand bei variiertes Leitfähigkeit und Schichtdicke.	103
Abb. 5.5a: Konzept der Simulation zur Bestimmung des maximalen Drucks.	105
Abb. 5.5b: Auslenkung des Polymers bei maximalem Druck.	105
Abb. 5.6: Vier interdigitale Sensorelektroden für die Brückenschaltung.	107
Abb. 6.1: Gesamter technologischer Ablauf.	109
Abb. 6.2a: HRTEM-Aufnahme von MWCNTs.	111
Abb. 6.2b: Zählung der Schalen durch Auswertung der Aufnahme.	111
Abb. 6.3a: Prinzip des Grindometers.	114
Abb. 6.3b: Partikelfreie Schicht.	114
Abb. 6.4: Viskosität von reinem Epoxidharz.	115
Abb. 6.5a: Viskosität zweier Dispersionen vor und nach dem Kalandrieren. ..	116
Abb. 6.5b: Dauerhafte Viskositätszunahme durch die Scherkraft.	116

Abb. 6.6: Viskositätsmessung in mehreren Zyklen.	117
Abb. 6.7a: Gießform zur Herstellung von Schulterstäben.	120
Abb. 6.7b: Schulterstäbe nach DIN EN ISO 527-2.	120
Abb. 6.8a: Prinzip des Schablonendruckes.	121
Abb. 6.8b: Experimenteller Aufbau des Schablonendruckes.	121
Abb. 6.9a: Photographie einer FR-4-Leiterplatte mit integrierter Schablone...	122
Abb. 6.9b: Photographie des bedruckten MWCNT-Komposits.	122
Abb. 6.10: Qualitativer Schichtdickenverlauf bei Schablonendruck.	122
Abb. 7.1: Messaufbau der Zugversuche.	126
Abb. 7.2: Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm.	127
Abb. 7.3: E-Modul abhängig vom Füllstoffgehalt.	128
Abb. 7.4a: Spalt mit MWCNTs in Epoxidharz.	129
Abb. 7.4b: Blasen im Schulterstab.	129
Abb. 7.5: Skizze zur Erläuterung des zyklischen Versuchs.	131
Abb. 7.6: Kraft-Weg-Diagramm aus der zyklischen Messung.	132
Abb. 7.7a: Absolute Energieverluste in Abhängigkeit der Gesamtenergie.	133
Abb. 7.7b: Relative Energieverluste in Abhängigkeit der Gesamtenergie.	133
Abb. 7.8a: Drift am unteren Wendepunkt.	134
Abb. 7.8b: Hystereseverluste für unterschiedliche MWCNT-Gehalte.	134
Abb. 7.9a: Modul DMA Q800 von TA Instruments.	136
Abb. 7.9b: Kantilever mit einseitig bespannter MWCNT-Komposit-Probe. ...	136
Abb. 7.10a: Speichermodul abhängig von der Temperatur (0,1 wt%–0,5 wt%).	137
Abb. 7.10b: Speichermodul abhängig von der Temperatur (0,75 wt%–2 wt%).	137
Abb. 8.1: I-U-Kennlinien verschiedener Füllstoffgehalte.	144
Abb. 8.2a: Spannungsabhängiger Widerstand.	145
Abb. 8.2b: Füllstoffgehaltsabhängiger Widerstand bei 15 V.	145

Abb. 8.3: Prinzip zur Berechnung des lokalen Widerstandsanstiegs.....	145
Abb. 8.4: Erster Stromanstieg (Leitwert) in Abhängigkeit der Spannung.....	147
Abb. 8.5: Erster normierter Stromanstieg (Leitwert) in Abhängigkeit der Spannung.....	148
Abb. 8.6: Zweiter normierter Stromanstieg (Leitwertänderung) in Abhängigkeit der Spannung.....	148
Abb. 8.7: Schematische Darstellung des Druckversuchs.....	152
Abb. 8.8: Vergleich der Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Füllstoffgehalte.....	153
Abb. 8.9: Absolute Widerstandsänderung von 2 wt% bei einer zyklischen Belastung.....	154
Abb. 8.10: Rauschverhalten in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts.....	155
Abb. 8.11a: Elektrische Hysterese; bei der Halbbrücke.....	156
Abb. 8.11b: Reproduzierbarkeit der Signale bei mehreren Zyklen.....	156
Abb. 8.12a: Messaufbau für die Temperatur-Charakterisierung.....	159
Abb. 8.12b: Temperaturabhängigkeiten bei variiertem Füllstoffgehalt.....	159
Abb. 8.13a: Temperaturabhängigkeit einzelner Sensoren in einem Messzyklus (2 wt%).....	160
Abb. 8.13b: Spannungs-Strom-Kennlinie vor und nach der Temperaturmessung bei 20 °C.....	160
Abb. 8.14: Äquivalenter Temperaturgang der Halbbrücke von einer Probe mit 2 wt%.....	162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Elektrische Eigenschaften einiger ausgewählte Nanomaterialien ..	52
Tabelle 3.2: Kennwerte von Carbon Black-Komposite	72
Tabelle 3.3: Kennwerte von Kohlenstofffaser-Komposite	73
Tabelle 3.4: Kennwerte von Graphen-Komposite	75
Tabelle 3.5: Kennwerte von SWCNT-Komposite	77
Tabelle 3.6: Kennwerte von MWCNT-Komposite.....	78
Tabelle 3.7: Vergleich der Kennwerte von Nanokomposite.....	79
Tabelle 4.1: Kenndaten des Sensors als Hauptziele dieser Arbeit.....	85
Tabelle 4.2: Kenndaten Epoxidharz L 20 und Härter EPH 161.	90
Tabelle 5.1: Leitfähigkeiten von MWCNT-Epoxid Komposite aus der Literatur.	102
Tabelle 5.2: Kalkulierte Nennwiderstände.....	106
Tabelle 6.1: Ausgewählter MWCNT-Gehalt für die Herstellung von Schulterstä- ben	119
Tabelle 6.2: Schichtdicken-Variation entlang der Schichtabscheidung.	123
Tabelle 7.1: Beziehungen zwischen Kraft, Energie und Dehnung.	132
Tabelle 8.1: Vergleich der Widerstände mit unterschiedlichen Dispersionsver- fahren (2 wt%-MWCNTs).	142
Tabelle 8.2: Kalkulierte elektrische Leitfähigkeit auf Basis der Modellierung.	150

Veröffentlichungsliste

- N. T. Dinh, E. Sowade, T. Blaudeck, S. Hermann, R. D. Rodriguez, D. R. T. Zahn, S. E. Schulz, R. R. Baumann, O. Kanoun: High-resolution inkjet printing of conductive carbon nanotube twin lines utilizing evaporation-driven self-assembly. In: *Carbon*, Volume 96, 2016, S 382-393, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.072>.
- N. T. Dinh, O. Kanoun: Temperature-Compensated Force/Pressure Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites. In: *Sensors*, Volume 15, Issue 6, 12. Mai, 2015, S 11133-11150, doi:10.3390/s150511133.
- O. Kanoun, C. Müller, A. Benchirouf, A. Sanli, N. T. Dinh, A. Al-Hamry, L. Bu, C. Gerlach, A. Bouhamed: Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors. In: *Sensors*, Volume 14, Issue 6, 6. Juni, 2014, S 10042-10071.
- A. Al-Hamry, A. Benchirouf, N. Dinh, O. Kanoun: Modeling of the resistance between metal electrodes and metallic SWNT. In: *Transaction on System, Signal and Devices*, 8. April, 2014, S. 427-441. ISBN/ISSN: 1861-5252
- P. Iorwongtragool, E. Sowade, N. T. Dinh, O. Kanoun, T. Kerdcharoen, R. R. Baumann: Inkjet Printing of Chemiresistive Sensors based on Polymer and Carbon Nanotube Networks. In: *9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices*, 20-23. März, 2012, Chemnitz, Germany.
- N. T. Dinh, E. Sowade, T. Blaudeck, O. Kanoun, R. R. Baumann: Sheet resistance and strain dependent characteristics of inkjet-printed carbon nanotube thin films. In: *4th Printing Future Days*, 7-10. November, 2011, Chemnitz.-Berlin,,: VWB-Verlag für Wissenschaft und Bildung, 2011, S. 117 – 123.
- P. Lorwongtragool, E. Sowade, N. T. Dinh, O. Kanoun, T. Kerdcharoen, R. R. Baumann: All Injet-printed Chemical Sensor Based on CNT/Polymer layers. In: *4th Printing Future Days*, 7-10. November, 2011, Chemnitz.-Berlin,,: VWB-Verlag für Wissenschaft und Bildung, 2011, S. 365 – 372.
- N. T. Dinh, O. Kanoun, A. Arreba, T. Blaudeck, E. Sowade, R. Belau, R. Baumann: Performance of Liquid-Deposited Multiwalled Carbon Nano-

tube Films under Strain. *Proceedings of Smart Systems Integration*, 22-23. März, 2011. Dresden. - Berlin; Offenbach : VDE VERLAG GMBH, 2011.

- E. Sowade, N. T. Dinh, A. Arreba, T. Seifert, T. Blaudeck, O. Kanoun, R. Baumann: Deposition and Self-Assembly of Multiwalled Carbon Nanotube Thin Films by Piezo Inkjet Printing. In: *Proceedings of Smart Systems Integration*, 22-23. März, 2011. Dresden. - Berlin ; Offenbach : VDE VERLAG GMBH, 2011.
- U. Tröltzsch , A. Amor Benchirouf, O. Kanoun, N. T. Dinh: Investigations to the Stability of CNT-Dispersions using Impedance Spectroscopy. *8th international Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 6 – 11. Juni, 2010, Algarve, Portugal
- N. T. Dinh, J. Steitz, L. Bu, O. Kanoun: Influence of the composition of MWCNTs layers on the properties of strain gauges. In: *9th IEEE Conference on Nanotechnology*, 26-30. Juli, 2009, Genua, S. 576 – 579.
- L. Bu, J. Steitz, N. T. Dinh, O. Kanoun: Influence of processing parameters on electrical properties of carbon nanotube films. In: *9th IEEE Conference on Nanotechnology*, 26-30. Juli, 2009, Genua, Italy, 2009, S. 401 – 404.

