

Entwicklung von hochwärmeleitfähigen Polymer-Compounds

M. Grundler¹, T.Reich², T. Derieth¹, A. Heinzel¹

¹Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) GmbH, D-47057 Duisburg,

²Hochschule Darmstadt, FB Maschinenbau und Kunststofftechnik D-64295 Darmstadt

Abstract

Der größte Teil der kommerziell eingesetzten Kunststoffe weist keine hohe thermische Leitfähigkeit auf. Für viele innovative Anwendungen ist jedoch eine gute Wärmeleitfähigkeit auf Basis eines Polymerwerkstoffs wünschenswert. Es werden daher z.T. große Mengen an verschiedensten Füllstoffen in ein Polymer eingebracht, um ein thermisch leitfähiges Compound zu erhalten. Die Wärmeleitfähigkeitswerte von kommerziell erhältlichen Compounds liegen laut den Herstellerangaben zwischen 1 W/mK und 20 W/mK und somit um den Faktor 10 bis 100 über dem von ungefüllten Polymeren. Diese Werte konnten im Rahmen dieser Untersuchungen auf bis zu 38 W/mK gesteigert werden. Zur Generierung solcher Leitfähigkeiten wurden bis zu 90 Gew% an Füllstoffen in verschiedene Polymere eingebracht. Betrachtet wurden dabei auch die Verarbeitbarkeit im Extrusions- und Spritzgießverfahren, sowie die strömungsinduzierte Ausrichtung der Füllstoffpartikel. Des Weiteren wurde der Einfluss des verwendeten Messverfahrens (Hot-Disk- bzw. Laser-Flash-Verfahren) auf die ermittelten thermischen Materialeigenschaften untersucht.

1 Einleitung

Nach dem aktuellen Stand der Technik werden wärmeleitfähige Compounds vermehrt für Bauteile mit Entwärmungsaufgaben eingesetzt und haben somit metallische Bauteile zum Teil verdrängt. Einsatzbereiche finden sich in der Elektronik, Mechatronik aber auch in technischen Teilen in der Automobilindustrie, da bspw. die Verarbeitbarkeit im Spritzgießverfahren mehr Freiheiten bei der Formgebung ermöglicht. Weiterhin besitzen wärmeleitfähige Kunststoff-Compounds gegenüber metallischen Materialien eine wesentlich geringere Dichte und sie erlauben eine gezielte Einstellung der Materialeigenschaften durch die Variation der Füllstoffe und des Füllgrads. Als Füllstoffe für wärmeleitfähige Kunststoffe haben sich organische Füllstoffe (z.B. Graphit), metallische Füllstoffe (z.B. Kupfer) und keramische Füllstoffe (z.B. Bornitrid) durchgesetzt.

Die Wärmeleitfähigkeitswerte von kommerziell erhältlichen Compounds liegen laut den Herstellerangaben zwischen 1 W/mK und 20 W/mK und somit um den Faktor 10 bis 100 über dem von ungefüllten Polymeren. Diese Werte konnten jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen auf bis zu 38 W/mK gesteigert werden. Zur Generierung solcher Leitfähigkeiten wurden bis zu 90 Gew% an Füllstoffen in verschiedene Polymere eingebracht.

Mittels einer Vielzahl an Versuchsreihen wurden Fragestellung zur Füllstoffauswahl bzw. Füllstoffkombinationen zum Erreichen einer hohen Wärmeleitfähigkeit untersucht und ergänzend dazu auch der Einfluss auf die mechanischen Kennwerte sowie die Verarbeitbarkeit der Materialien im Extrusions- und Spritzgießprozess betrachtet.

Durch den Spritzgießprozess kommt es bei gefüllten Compounds zur einer strömungsinduzierten Orientierung der Füllstoffpartikel im Bauteil. Mittels Raster-Elektronen- Mikroskop-Aufnahmen von verschiedenen Probekörpern konnte eine anisotrope Schichtstruktur nachgewiesen werden, die die Wärmeleitfähigkeit signifikant beeinflusst und eine Differenzierung der Wärmeleitfähigkeit in „through-plane“ und „in-plane“-Richtung erfordert.

Bei Beurteilung der Werte ist es jedoch entscheidend, das angewendete Messverfahren zu berücksichtigen, da sich bei verschiedenen Messverfahren (Laser-Flash bzw. Hot-Disk) deutliche Einflüsse auf die ermittelten Messwerte der Wärmeleitfähigkeit zeigen.

Nachfolgend werden nach einer kurzen Betrachtung der theoretischen Grundlagen der Wärmeübertragung Details zur Materialauswahl, der Verarbeitung im Extrusions- und Spritzgießverfahren, sowie zur umfangreichen Charakterisierung der innovativen Materialklasse „höchstgefüllte Kunststoff-Compounds“ aufgezeigt.

2 Grundlagen Wärmeübertragung

Die Wärmeübertragung wird in der Thermodynamik beschrieben als Wärme, welche bedingt durch einen Temperaturgradienten über Systemgrenzen hinweg transportiert wird. Beim Wärmedurchgang durch die Trennebene zwischen zwei Systemen gibt das System mit höherer Temperatur Wärme an das System mit niedrigerer Temperatur ab. Dies kann durch die drei Mechanismen Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung erfolgen [1]. Wärmeübertragungsvorgänge können zeitunabhängig (stationär) oder zeitabhängig (instationär) sein [2].

2.1 Wärmeleitung

Der Wärmetransport innerhalb von festen Körpern wird als Wärmeleitung bezeichnet. In Bereichen des Körpers mit höherer Temperatur besitzen die Moleküle mehr Energie und geben einen Teil dieser an Nachbarmoleküle geringerer Energie ab. Dadurch nimmt die Temperaturdifferenz im Körper ab, da sich die Leitung der Energie im Körper verringert. Dies trifft nur in dem Fall nicht zu, wenn die Temperaturdifferenz durch Wärmezufuhr an der wärmeren Stelle des Körpers und durch Wärmeabgabe an der kälteren Stelle des Körpers aufrechterhalten wird. Ist die Temperaturdifferenz ΔT zeitlich konstant wird die Wärmeleitung als stationär bezeichnet [3]. Nach dem Fourier'schen Ansatz ergibt sich die stationäre Wärmeleitung innerhalb eines isotropen Körpers für den eindimensionalen Fall zu [2]:

$$\dot{Q} = -\lambda * A * \frac{\partial \vartheta}{\partial s} \quad (1)$$

Dabei ist \dot{Q} der Wärmestrom, λ die spezifische Wärmeleitfähigkeit, mit A wird die Übertragungsfläche angegeben und $\frac{\partial \vartheta}{\partial s}$ bezeichnet einen lokalen Temperaturgradienten mit der Temperatur ϑ und der Flächennormalen s . Der Wärmestrom \dot{Q} beschreibt die strömende Wärme dQ in einem bestimmten Zeitintervall dt [2]:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

Das Verhältnis von Wärmestrom \dot{Q} zu der durchströmten Fläche A beschreibt die Wärmestromdichte q [2]:

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{Q}{A * \Delta T} \quad (3)$$

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ ist eine Materialkenngröße (Einheit W/mK) und beschreibt das Vermögen eines Feststoffes bzw. Flüssigkeit oder Gases, eine bestimmte Wärmemenge Q die bei einem Temperaturunterschied von 1 K in 1 s durch eine Schicht von 1 m Dicke über eine Fläche von 1 m² transportiert wird [4]. Je nach Werkstoff ist λ mehr oder weniger von der Temperatur abhängig [5] und ergibt sich zu:

$$\lambda = a * \rho * c_p \quad (4)$$

Dabei ist a die Temperaturleitfähigkeit, ρ die Dichte und c_p die spezifische Wärmekapazität.

Liegt eine Temperaturdifferenz ΔT vor, die zeitlich nicht konstant ist, so spricht man von instationärer Wärmeleitung [1];[3]. Für die Wärme Q_{12} , die in der Zeit t_1 bis t_2 bedingt durch Wärmeleitung durch eine Fläche A tritt, gilt nach [3]:

$$Q_{12} = A \int_{t_1}^{t_2} \lambda * \left(\frac{-\partial \vartheta}{\partial s} \right) dt \quad (5)$$

2.2 Konvektion

Bei der Konvektion (Wärmeströmung) findet der Wärmeübergang durch die relative Bewegung zweier thermodynamischer Systeme (z.B. Fluid & Festkörper) zueinander statt. Somit ist die Strömung eines Mediums ausschlaggebend. Bei der freien Konvektion findet diese Strömung aufgrund von Auftriebskräften bedingt durch einen temperaturabhängigen Dichteunterschied des flüssigen oder gasförmigen Körpers statt [1];[3]. Im Allgemeinen sinkt die Dichte bei zunehmender Temperatur, beispielsweise steigt warme Luft, die von kälterer Luft umgeben ist, nach oben. Damit können Gase bei geringem Druck aufgrund ihrer geringen Dichte nur bedingt Wärme durch Konvektion übertragen. Daher wird bei sogenannten DEWAR-Gefäßen (z.B. "Thermosflaschen") der Raum zwischen den Wandungen evakuiert, um eine Isolation zu erreichen. Wird eine Zwangsströmung durch äußere Kräfte herbeigeführt (z.B. Pumpen, Gebläse), liegt die erzwungene Konvektion vor. Der betragsmäßige Wärmestrom am Festkörper kann wie folgt beschrieben werden [3].

$$\dot{Q} = \beta * A * (T_W - T_M) \quad (6)$$

Dabei ist β der Wärmeübergangskoeffizient, A die Übertragerfläche, T_W die Fluidtemperatur in hinreichend großem Abstand vom Festkörper und T_M die Festkörpertemperatur. Der Wärmeübergangskoeffizient (Einheit W/m^2K) hängt von der Wärmeleitfähigkeit des Fluides und den Strömungsbedingungen ab.

2.3 Wärmestrahlung

Die Übertragung der Wärmeenergie erfolgt bei der Wärmestrahlung durch Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung zwischen zwei Körpern [3]. Der Wellenlängenbereich liegt dabei von $0,1 \mu m < \lambda < 1000 \mu m$ [6]. In Bezug auf die Eigenschaften eines Körpers kann die auftretende Wärmestrahlung absorbiert, reflektiert bzw. durchgelassen werden [3]. Es besteht eine Abhängigkeit zwischen der Abgabe von Wärmestrahlung und der Temperatur sowie der Größe und Struktur der Oberfläche eines Körpers [1]. Der durch einen allgemeinen grauen Körper abgegebene Wärmestrom wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\dot{Q} = A * \epsilon * \sigma * T^4 \quad (7)$$

Dabei ist ϵ der Emissionskoeffizient, σ die Strahlungskonstante und T die Oberflächentemperatur der abstrahlenden Oberfläche A .

3 Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gefüllter Polymere

Grundsätzlich lassen sich die Verfahren zur Bestimmung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen in stationäre und instationäre bzw. transiente Verfahren unterteilen [7]; [8]. Stationäre Verfahren besitzen einen zeitlich konstanten Wärmefluss durch den Probekörper, hingegen ist bei instationären Verfahren der resultierende Wärmefluss von der Zeit abhängig [7]. Eine Auswahl von Messprinzipien nach [5] ist in Abbildung 1 dargestellt:

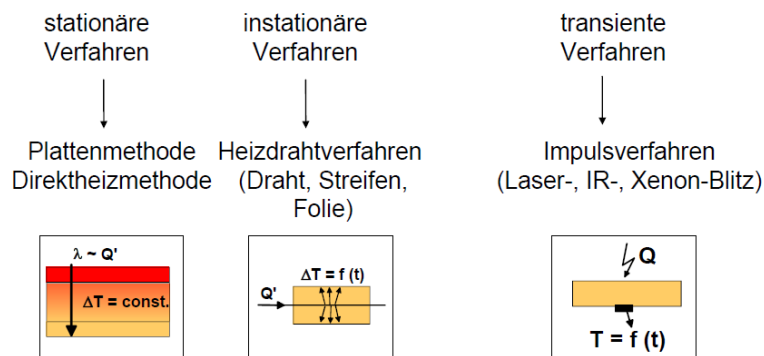


Abbildung 1: Messverfahren zur Bestimmung von Temperatur- bzw. Wärmeleitfähigkeit [5]

Der aus der Thermodynamik stammende Begriff der Instationarität entspricht aus technischer Sicht dem Begriff Transienz welcher definiert, dass die Eigenschaft eines Parameters sich über einen bestimmten Zeitraum nicht konstant verhält. Daher werden die in der Literatur als instationär und transient bezeichneten Verfahren im Folgenden zusammengefasst.

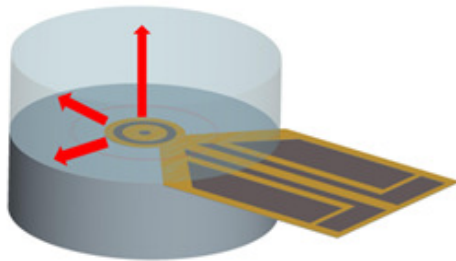
Bei stationären Verfahren ist der Temperaturgradient über einen bestimmten Zeitraum konstant. Dabei besteht an einem bestimmten Ort im isotropen Körper zu jedem Zeitpunkt eine Proportionalität zwischen dem Wärmestrom und dem Temperaturgradienten, wobei die Wärmeleitfähigkeit der konstante Proportionalitätsfaktor des Körpers zum bestimmten Zeitpunkt ist (Formel 1). Daher ist es aufgrund der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten mit stationären Verfahren nur möglich die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Wesentlicher Nachteil der Messmethode sind die sehr langen Messzeiten von Stunden bis hin zu Tagen [7]. Die Plattenmethode ist das bekannteste stationäre Verfahren. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt, indem auf einen großen flachen Körper ein konstanter, einseitig gerichteter Wärmestrom aufgebracht wird. Der Versuchsaufbau ist sowohl mit zwei identischen Plattenprobekörpern symmetrisch zur Heizplatte der Hauptheizvorrichtung als auch mit nur einem Probekörper an einer Seite der Heizplatte der Hauptheizvorrichtung realisierbar. Die Hauptheizvorrichtung dient zur Erzeugung eines konstanten Temperaturgradienten welcher an der wärmesenkenden Seite durch ein Heiz- oder Kühlelement geregelt wird. Mit Hilfe von Temperatur-Messfühlern wird die Differenz der Temperatur gemessen [8].

Die instationären (transienten) Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, welche Messgrößen bei dem jeweiligen Verfahren gemessenen bzw. abgeleitet werden. Bei den Verfahren werden die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit simultan bestimmt oder nur die Temperaturleitfähigkeit ermittelt. Weitere Unterschiede sind die Geometrie der Wärmequelle, die Art der Wärmeerzeugung sowie die Kombination oder Trennung der Wärmequelle und des Temperaturmessfühlers. Des Weiteren arbeiten die Verfahren mit direktem Kontakt zum Probekörper (z.B. Hot-Disk-Verfahren) oder berührungslos (z.B. Laser-Flash-Verfahren)[8].

Beim Heizdraht- und Hot-Disk-Verfahren (Transientes Flächenquellenverfahren) ist eine simultane Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit möglich. Unter Anwendung dieser instationären Verfahren ist es möglich die zugeführte Wärmemenge genau zu bestimmen und somit den Wert der Wärmeleitfähigkeit exakt zu ermitteln. Mit Hilfe der aufgenommenen Messwerte des Temperaturgradienten durch abschnittsweise Geradenanpassung wird aus der Steigung die Wärmeleitfähigkeit und aus dem Achsenabschnitt die Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit besitzt bei diesen Verfahren gegenüber der Temperaturleitfähigkeit eine höhere Messgenauigkeit, daher werden die Messverfahren oft nur zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendet. Um die Genauigkeit des Messverfahrens zu optimieren, werden Korrekturen aufgrund der temperaturabhängigen thermophysikalischen und elektrischen Stoffeigenschaften, der endlichen Wärmekapazität des Drahtes sowie der Strahlungsanteile vorgenommen. Der entscheidende Faktor ist die hierbei auftretende Wärmestromdichte (Formel 3) an der Drahtoberfläche, d.h. die Übertragung der Wärmemenge in Bezug auf die Übertragungsfläche und die Zeit. Im Laufe der Weiterentwicklung der Verfahren wurden die Heizelemente so angepasst, dass die Oberfläche der Heizquelle jeweils vergrößert wurde, um eine bessere Wärmeübertragung zu erreichen. Dazu wurde das Heizdrahtverfahren zunächst weiterentwickelt zum Verfahren mit einem Heizstreifen und anschließend ein Verfahren mit einer Heizfolie umgesetzt, welches heute unter anderem als Hot-Disk-Verfahren Anwendung findet. Die grundsätzlichen Problematiken in Bezug auf die Beschreibung der Versuchsbedingungen, wie die Vermeidung des Wärmewiderstands der Heizfolie mit einer idealerweise unendlich dünnen Foliendicke, sowie die theoretische Annahme adiabatischer Randbedingungen sind weiterhin gültig. Bei Verfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wird diese anhand des in eindimensionaler Richtung ausgeprägten Temperaturanstiegs über der Zeit bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit kann anschließend unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmekapazität und der Dichte des Probekörpermaterials berechnet werden [7].

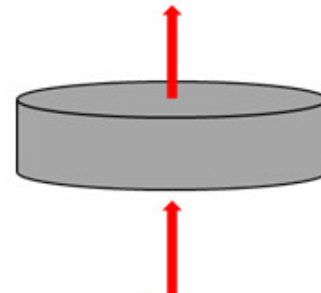
3.1 Hot-Disk-Verfahren

Zur Durchführung der Untersuchungen steht am ZBT ein Hot-Disk-Messgerät TPS 2500 S der Firma Hot Disk AB mit Sitz in Schweden zur Verfügung. Beim Hot-Disk-Verfahren (DIN EN ISO 22007-2) wird ein Sensor eingesetzt, der gleichzeitig als Messfühler und Heizelement arbeitet, um die thermischen Eigenschaften des Probekörpermaterials zu bestimmen. Dieser kreisförmige Heizfoliensensor (Abbildung 2) wird zum Aufheizen der Proben und zur Messung des Temperaturanstiegs eingesetzt. Mit diesem Verfahren ist es möglich die Ermittlung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit in einer Messung durchzuführen. Zur Messung wird ein konstanter Strom am Sensor angelegt und der Widerstandsanstieg als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die aufgebrachte Wärmewelle wird bei der Messung in drei Raumrichtungen durch den Probekörper geleitet. Daher spricht man von einem integralen Messwert, welcher in zwei Wärmeleitfähigkeitswerte „through-plane“ und „in-plane“ (in der Probenebene) umgerechnet werden kann. Die Auswertung und Ermittlung der Eigenschaften beginnt mit einem Iterationsverfahren mit der Temperaturleitfähigkeit und der Zeitkorrektur als Optimierungsvariable. Weiterhin wird eine lineare Beziehung zwischen dem Temperaturanstieg in der Probekörperoberfläche und der spezifischen Zeitfunktion durch ein Verfahren der kleinsten Quadrate ermittelt. Im Endschritt der Iteration wird die Temperaturleitfähigkeit bestimmt, und entsprechend dem Anstieg der linearen Beziehung kann anhand der vorhandenen mathematischen Zusammenhänge in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeitsgleichung die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.



$$\lambda_{integral} = \sqrt{\lambda_{axial} * \lambda_{radial}}$$

Abbildung 2: Hot-Disk- Messverfahren & Wärmefluss



$$\lambda_{axial}$$

Abbildung 3: Laser-Flash-Verfahren & Wärmefluss

3.2 Laser-Flash-Verfahren

Die Durchführung der Laser-Flash-Messungen erfolgte im Rahmen dieser Untersuchungen an einem LFA Microflash 457 der Firma Netzsch an der Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Nanostrukturtechnik. Das Laser-Flash-Verfahren (DIN EN ISO 22007-4) ist ein instationäres (transientes) eindimensionales Messverfahren mit dem die Temperaturleitfähigkeit eines Probekörpermaterials bestimmt werden kann. Der Probekörper wird an der Unterseite durch einen kurzzeitigen Laserimpuls gleichförmig erwärmt. Die Temperaturerhöhung auf der Probenoberseite wird mit Hilfe eines Infrarot-Detektors gemessen und das Temperatursignal über der Zeit aufgetragen. Bei diesem Messverfahren spricht man in Bezug auf die Richtungsabhängigkeit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit von einer „through-plane“ Messung. Der Wärmefluss durchdringt den Probekörper orthogonal zur kreisförmigen Oberfläche (Abbildung 3). Die Wärmeleitfähigkeit durch den Probekörper („through-plane“) kann dann automatisiert über verschiedene Temperaturstufen gemessen werden.

4 Probenherstellung

Die Herstellung der hochgefüllten Compounds erfolgte zum einen auf einem Labormessknetter (Fa. Thermo, Rheomix 3000p) und zum anderen auf einem Doppelschneckenextruder (Fa. Thermo, PTW25). Aus diesen Compounds wurden verschiedene unstrukturierte Probekörper im Spritzgießverfahren an einer Kolbenspritzgießmaschine (Thermo Haake MiniJet II) hergestellt. Diese Maschine ermöglicht, auch aus kleinen Materialmengen (< 50 g), schnell eine größere Anzahl an Probekörpern unter reproduzierbaren Bedingungen herzustellen. Zur Bestimmung der Wärmeleit-

fähigkeit der entwickelten Compoundmaterialien wurden zwei verschiedenen Messverfahren (Hot-Disk-Verfahren & Laser-Flash-Verfahren) eingesetzt. Die Bestimmung der mechanischen Materialkennwerte erfolgte im 3-Punkt-Biegeversuch. Um die Homogenität und/oder Ausrichtungen & Orientierungen der Füllstoffe sichtbar zu machen wurden Aufnahmen an einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) durchgeführt.

5 Experimente

5.1 Eigenschaften hochgefüllter Compounds

Ein Materialgemisch aus einem Kunststoff und einem oder mehreren Füllstoffen wird als Compound bezeichnet. Dabei ist der Kunststoff das sogenannte Matrixmaterial und wird mit dem Füllstoff vermischt. Die mechanischen, thermischen oder auch rheologischen Eigenschaften von Compounds setzen sich somit aus den jeweiligen Eigenschaften des Kunststoffs und des Füllstoffs zusammen, wobei diese aufgrund des hohen Füllgrads vor allem durch den Füllstoff bestimmt werden. Die hier untersuchten Compounds betrachten das Einbringen großer Mengen an Graphit in verschiedene Thermoplaste und die dadurch bedingte Änderung der Materialeigenschaften. Nach Kapfer [16] steht der Begriff „hochgefüllt“ dabei in Korrelation zur Dichte der Füllstoffe und wird ab 35 Vol% an Füllstoffen im Compound verwendet. Die in diesen Untersuchungen hergestellten Compounds weisen Füllstoffanteile von mehr als 70 Gew% bzw. 50 Vol% auf und dürfen somit als hochgefüllte Compounds bezeichnet werden.

In einer ersten Untersuchungsreihe wurde dazu an einem Doppelschneckenextruder bis zu 89 Gew% Graphit in Polypropylen eingearbeitet. Anschließend wurden verschiedene Probekörper aus diesen Compounds spritzgegossen und die materialspezifischen Eigenschaften bestimmt. Die mittels Laser-Flash-Verfahren ermittelte Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmendem Füllgrad überproportional an. Es konnten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 20 W/mK erzielt werden (Abbildung 4). Das ungefüllte Polypropylen weist dabei eine WLF von 0,2 W/mK auf. Durch das Einbringen großer Mengen von Graphit konnte dieser Wert somit um den Faktor 100 verbessert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Füllstoff Graphit eine deutlich höhere thermische Leitfähigkeit gegenüber der reinen Polymermatrix besitzt.

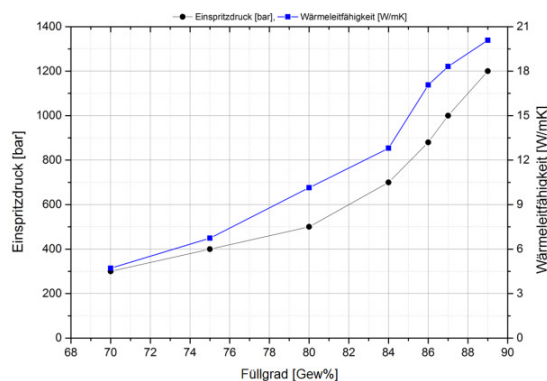


Abbildung 4: Füllgrad Compound - Einspritzdruck Wärmeleitfähigkeit

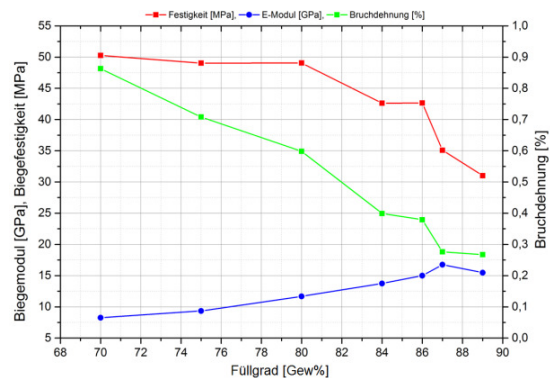


Abbildung 5: Füllgrad - Mechanische Kennwerte

Neben der Ermittlung von Scherviskositätskurven an Rheometern kann zur Einordnung der Fließfähigkeit verschiedener Compounds somit auch der für die Spritzgießverarbeitung notwendige Einspritzdruck als Richtwert herangezogen werden (Abbildung 4). Die Fließfähigkeit des Compounds nimmt mit steigendem Füllgrad stark ab. Dies ist auf den Füllstoff als Feststoff zurückzuführen, da dieser kein strukturviskoses Verhalten zeigt und auch bei hohen Temperaturen im festen Zustand bleibt. Die Polymerschmelze transportiert dann bei der Verarbeitung die festen Füllstoffpartikel. Dadurch steigen der Fließwiderstand und somit der aufzubringende Spritzdruck mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutlich an. Ein weiterer wesentlicher Faktor für die rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Compounds ist die Wärmekapazität. Durch den hohen Anteil an Graphit ist die Wärmekapazität gegenüber dem reinen Polymer wesentlich geringer. Somit kühlt das Material schneller ab und macht eine Verarbeitung schwieriger.

Der hohe Füllgrad von hochwärmeleitfähigen Compounds führt bezüglich der mechanischen Eigenschaften zu einer geringen Bruchdehnung, einer geringen Festigkeit sowie einem höheren E-Modul gegenüber niedriger gefüllten Systemen (Abbildung 5). Die Zunahme des E-Moduls und die Abnahme der Bruchdehnung lassen sich auf den steigenden Füllstoffgehalt zurückführen. Der Füllstoff besitzt gegenüber der Polymermatrix eine höhere Steifigkeit und geringere bis keine Elastizität bzw. Dehnung. Die Festigkeit eines Polymer-Füllstoff-Compounds ist neben den Eigenschaften des Polymers und des Füllstoffs vor allem abhängig von der Füllstoff-Matrix-Anbindung. Eine hohe Adhäsion zwischen Füllstoff und Matrix führt zu einer höheren Festigkeit. Durch den Anstieg des Füllgrads sinkt das Verhältnis der Polymeroberfläche zu der Füllstoffoberfläche. Dadurch geht das Potential der Benetzung der Füllstoffoberfläche durch die Polymermatrix zurück. Somit sinkt die Festigkeit bei sehr hohem Füllgrad deutlich.

Zusammenfassend stellt Abbildung 6 diese grundlegenden Eigenschaftsveränderungen schematisch dar. Mit steigendem Füllstoffgehalt an Graphit nehmen die Bruchdehnung und die Fließfähigkeit ab. Je nach Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix ergibt sich der Verlauf der Festigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit und das E-Modul steigen mit zunehmendem Füllstoffanteil.

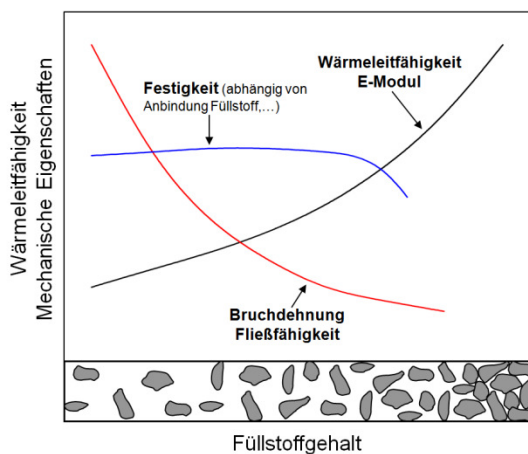


Abbildung 6: Allgemeine Eigenschaften Compound (reproduziert aus [5])

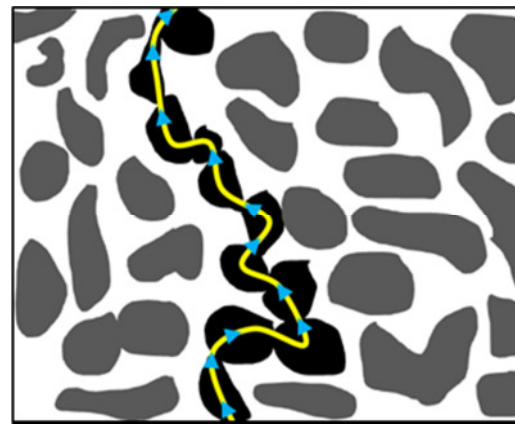


Abbildung 7: Leitpfad im Graphit-Compound

5.2 Einfluss des Füllstoffs auf die Wärmeleitfähigkeit

Wie beschrieben wird die Wärmeleitfähigkeit von hochgefüllten Compounds maßgeblich durch die Eigenschaften des Füllstoffs definiert. Neben dem Füllstoffgehalt weist auch die Füllstoffmorphologie einen großen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit der Compoundmaterialien auf. Ein Anstieg des Füllstoffgehalts bzw. des Volumenanteils des Füllstoffs im Polymer bewirkt eine überproportionale Zunahme der Wärmeleitfähigkeit, da die Ausbildung von Leitpfaden bzw. einer Netzwerkstruktur der Füllstoffpartikel durch die Polymermatrix zunimmt (Abbildung 7). Je höher der Füllstoffgehalt desto stärker ist die Ausbildung von Leitpfaden. Diese Ausbildung von Netzwerken wird bei Graphit-Compounds stark durch die Füllstoffmorphologie beeinflusst.

Im Folgenden sollen zunächst die Eigenschaften des Kunststoffes als Matrixmaterial und dann die des Graphits als Füllstoff im Hinblick auf die Wärmeleitfähigkeit betrachtet werden. Die Wärmeleitfähigkeit von ungefüllten Kunststoffen liegt im Bereich von 0,15 W/mK bis 0,5 W/mK [9]. Sie hängt im Wesentlichen von der jeweiligen Molekülstruktur und somit bedingt auch von der Temperatur ab. Grundsätzlich können Thermoplaste ungeordnete (amorphe) und geordnete (kristalline) Bereiche der Molekülorientierung aufweisen [10]. Der Transport der Energie findet bei Kunststoffen durch Schwingung der Kettenmoleküle statt (Modell von Debye). Aufgrund der unregelmäßigen Struktur wird die Wärme in amorphen Kunststoffen nach Debye sehr schlecht übertragen. Es liegt somit bei amorpher Struktur eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als bei teilkristalliner Struktur vor, da bei teilkristallinen Kunststoffen die Wärme über längere Wege in der Struktur über kovalente Bindungen entlang der Polymerketten übertragen werden [11]. Durch eine thermische Vorbehandlung des Kunststoffes kann eine Steigerung der Kristallisation

und somit der Wärmeleitfähigkeit erreichen werden [10]. Auch eine Verstreckung der Makromoleküle und die damit einhergehende Orientierung bewirkt eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in Verstreckungsrichtung. Damit gilt für die Wärmeleitfähigkeit eines isotropen Körpers [4]:

$$\frac{3}{\lambda_{\text{iso}}} = \frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}} \quad (8)$$

Graphit ist eine stabile Modifikation des Kohlenstoffs in sp^2 -Hybridisierung und weist eine hexagonale Schichtstruktur auf (Abbildung 8). Die einzelnen Ebenen sind dabei nur schwächer durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden, wohingegen die Kohlenstoffatome innerhalb einer Ebene starke kovalente Bindungen aufweisen [12]. Dieser Aufbau hat anisotrope Eigenschaften zur Folge. So ist die thermische Leitfähigkeit lateral zur Schicht wesentlich höher als orthogonal dazu. Die Wärmeleitfähigkeit von Naturgraphit liegt bei 190 W/mK (Wert für gepresstes Pulver auf eine Dichte von 2,2 g/cm³) [13].

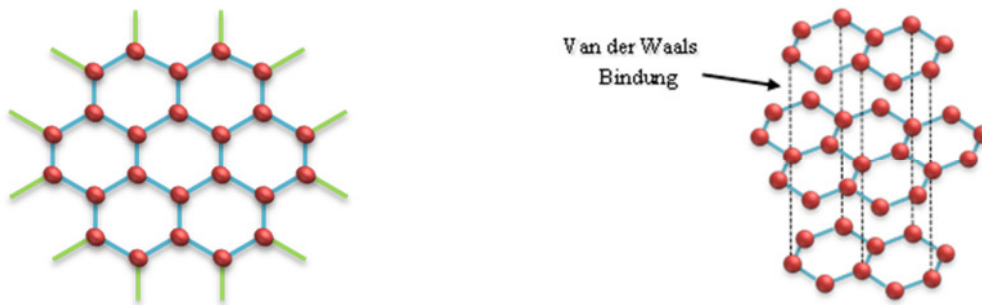


Abbildung 8: Ausschnitt einer Graphitschicht (links), Kristallstruktur von Graphit (rechts)

Graphite unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich der Partikelmorphologie und -größe, Oberfläche, Porosität, Kristallinität und Reinheit. Die Partikelmorphologie, -größe sowie die Größenverteilung haben sowohl einen erheblichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Compounds und somit auf die Verarbeitbarkeit des Produktes als auch starken Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des späteren Bauteils.

Die in diesen Untersuchungen verwendeten Graphite lassen sich grob in drei Graphittypen (sphärisch, hohes Aspektverhältnis & expandiert) unterteilen (Abbildung 9 & Abbildung 10), welche wiederum in unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung verwendet wurden. Sphärische Graphite weisen eine eher runde Form auf und besitzen ein geringes Aspektverhältnis, wohingegen Graphite mit hohem Aspektverhältnis eine schieferförmige Struktur zeigen. Bei expandierten Graphiten sind die Kohlenstoffschichten durch einen Veredelungsprozess auseinandergetrieben und weisen eine Flockenform auf [13].

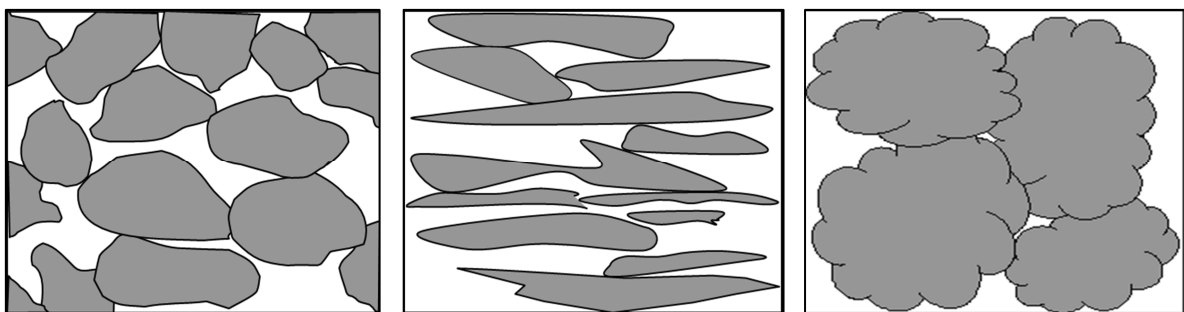
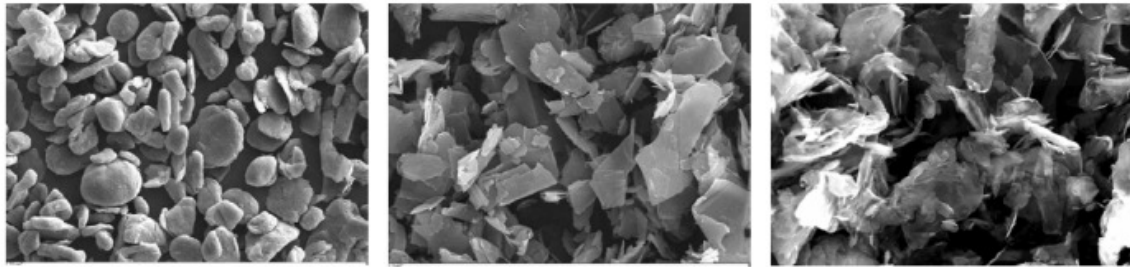


Abbildung 9: Schematische Darstellung verschiedener Graphitmorphologien (sphärisch, hohes Aspektverhältnis & expandiert)



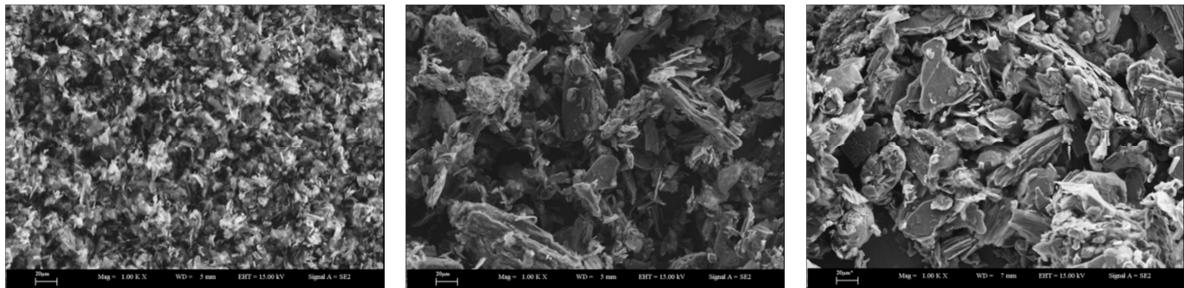
sphärischer Graphit
(REM: Graphit Kropfmühl AG)

Graphit mit hohem Aspektverh.
(REM: Graphit Kropfmühl AG)

expandierter Graphit
(REM: ZBT)

Abbildung 10: REM-Aufnahmen: Graphittypen mit verschiedenen Morphologien

Die im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Graphite sind in Tabelle 1 unter Angabe der Morphologie und der Partikelgröße (D90-Wert) dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung gibt dabei an, dass 90% der vorhandenen Partikel kleiner sind als die Größe des D90-Wertes [14]. Beispielhaft sind in Abbildung 11 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dreier Graphite in verschiedenen Partikelgrößenverteilungen dargestellt.



Graphit C1

Graphit B1

Graphit B2

Abbildung 11: Sphärische Graphite in verschiedenen Partikelgrößenverteilungen

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Graphittypen

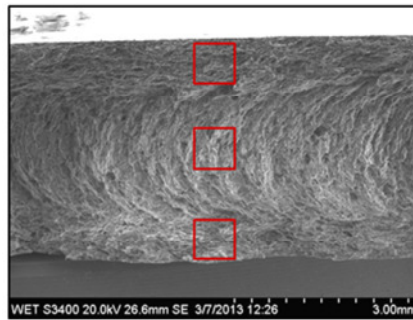
Bezeichnung	Morphologie	D90-Wert
B1	Sphärischer Graphit	48 - 65 μm^*
B2	Sphärischer Graphit	86% <150 μm^{**}
C1	Schieferförmiger Graphit	9 - 15,5 μm^*
C2	Schieferförmiger Graphit	53 - 67 μm^*
C3	Schieferförmiger Graphit	82 μm^*
A1	Expandierter Graphit	100 μm^*
A2	Expandierter Graphit	68 - 86 μm^*
D	Graphen-Nano-Platelets	25 μm

Anmerkungen: * Bestimmung mittels Laserbeugung

** Bestimmung mittels Sieben

5.3 Strömungsinduzierte Ausrichtung der Füllstoffe

Durch den Spritzgießprozess bei der Herstellung von Probekörpern aus hochgefüllten Compounds kommt es zu einer strömungsinduzierten Füllstofforientierung, die signifikanten Einfluss auf den erzielbaren Messwert der Wärmeleitfähigkeit ausübt. Um diese Füllstoffausrichtung darzustellen, wurden mit verschiedenen Probekörper-Geometrien Füllstudien durchgeführt und die Ausrichtung der Füllstoffe im Probekörper mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen beurteilt. Abbildung 12 zeigt die Bruchfläche eines 4 mm dicken Probekörpers. Deutlich zeigt sich, dass bei den Graphit-Compounds ähnlich wie bei glasfasergefüllten Kunststoffen eine Quellströmung, bedingt durch die Effekte der Dehn- und Scherströmung, auftritt. Dabei werden die Füllstoffe in den Randbereichen in Fließrichtung und in der Probenmitte senkrecht zur Fließrichtung ausgerichtet.



Mitte des Probekörpers



Abbildung 12: Füllstoffausrichtung im Probekörper

Um die Einflüsse des Spritzgießprozesses auf die Füllstofforientierung zu untersuchen, wurde an einer Kolbenspritzgießmaschine das Füllungsverhalten der Kavität betrachtet. Dazu wurde bei konstanter Schmelze- & Formteitemperatur und konstantem Einspritzdruck nur das Schussgewicht an Compound gesteigert. Der Einfluss des Fließwiderstands in Bezug auf den Unterschied von geringem Schussgewicht zu hohem Schussgewicht wird dabei vernachlässigt. Als hochgefülltes Compound wird ein Polypropylen mit 82 Gew% Füllstoff (Graphit & Ruß) verwendet. Der Einspritzdruck betrug 1100 bar, der Nachdruck 0 bar, die Zylindertemperatur 270 °C und die Formteitemperatur 80 °C. Abbildung 13 zeigt das in der Trennebene geöffnete Spritzgießwerkzeug bei den unterschiedlichen Stadien der Formfüllung.

Einfüllmasse Zylinder

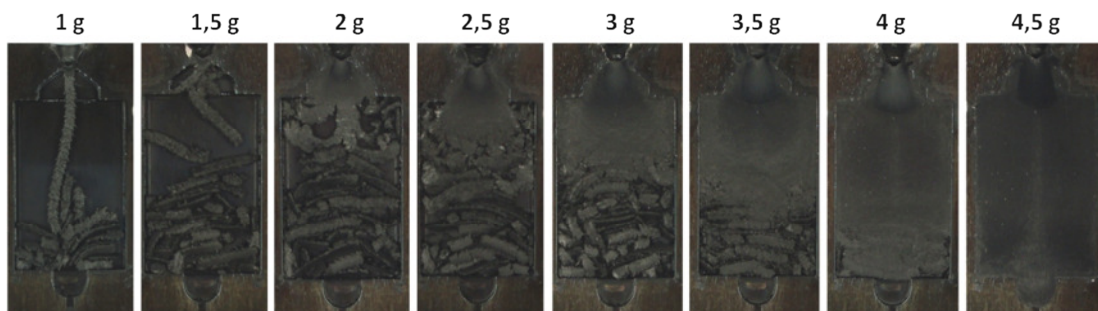


Abbildung 13: Füllstudie - Probekörper

Beim Füllvorgang bildet sich zunächst eine Art Freistrahler, der sich in einzelne Stränge aufteilt, welche sich vom Anspritzpunkt ablösen und nacheinander in der Kavität sammeln. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Kavität mit vielen Strängen gefüllt ist, scheint der Fließwiderstand so groß zu sein, dass sich eine Quellströmung ausbildet. Dadurch werden die Stränge ans Ende der Kavität verschoben und durch die ausgebildete Quellströmung verdichtet. Dieser Effekt spiegelt sich in den REM-Aufnahmen verschiedener Probekörper wider. Es wurde dazu ein rechteckiger Probekörper (L = 38 mm, B = 25 mm, H = 2 mm) längs der Einspritzrichtung gebrochen und die Bruchfläche untersucht (Abbildung 14). Am Ende des Probekörpers (angussfern) ist eine unregelmäßige Füllstofforientierung festzustellen. Hingegen ist vom Anspritzpunkt im Verlauf des Probekörpers eine strömungsinduzierte Orientierung zu erkennen. Als Grund für diesen Effekt ist eine Kombination aus der Anspritzgeometrie, dem hohen Füllgrad des Compounds und dem hohen Einspritzdruck zu vermuten. Die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit (Hot-Disk) erfolgt in der Mitte des Probekörpers, so dass im Messbereich eine reine strömungsinduzierte Füllstoffausrichtung vorliegt. Auch die für das Laser-Flash-Verfahren hergestellten Probekörper (rund, $\varnothing = 12,7$ mm) weisen im Messbereich der Laser-Flash-Messung eine strömungsinduzierte Ausrichtung auf.

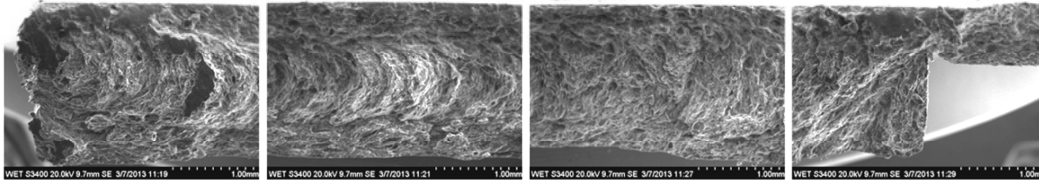
Abmessungen:

L = 38 mm

B = 25 mm

H = 2 mm

Fließrichtung



angussnah

mittig, l = 10 mm

angussfern, l = 30 mm

angussfern, l = 38 mm

Abbildung 14: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Probekörpers parallel zur Einspritzrichtung

5.4 WLF hochgefüllter Polypropylen-Compounds

Am Labormessknetzer wurden fünf Compounds mit einem Füllstoffanteil von 70 Gew% (49 Vol%) hergestellt, Probekörper spritzgegossen und die Wärmeleitfähigkeit im Laser-Flash-Verfahren ermittelt. Dabei kamen zwei expandierte und zwei sphärische Graphitsorten, sowie Graphen-Nano-Platelets zum Einsatz. Wie Abbildung 15 zeigt, werden je nach eingesetztem Füllstoff bei gleichem Füllstoffanteil deutliche Unterschiede in der erzielten Wärmeleitfähigkeit realisiert. Expandierte Graphite weisen dabei die höchsten Wärmeleitfähigkeitswerte von bis zu 22 W/mK auf. Die getesteten Graphen-Nano-Platelets erzielen in dieser Versuchsreihe die zweitbesten Ergebnisse. Es folgen eine weitere Sorte expandierter Graphit und anschließend die sphärischen Graphittypen. Tendenziell zeigt sich eine geringfügige Temperaturabhängigkeit der Werte der Wärmeleitfähigkeit aus den Laser-Flash-Messungen, d.h. eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

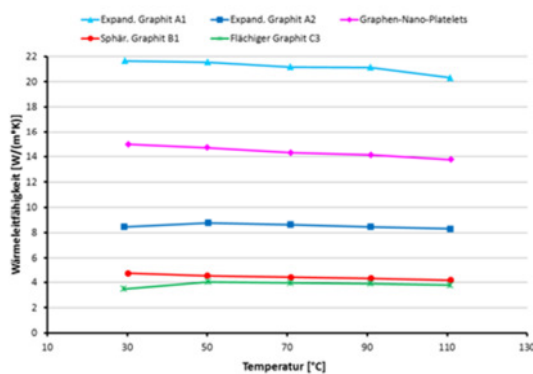


Abbildung 15: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Graphittypen in PP

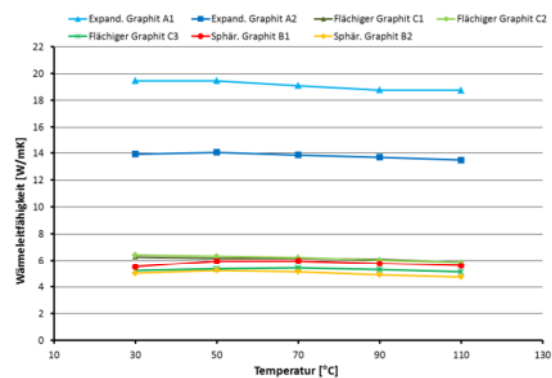


Abbildung 16: Wärmeleitfähigkeit verschiedener Graphittypen in PA6

5.5 WLF hochgefüllter Polyamide 6-Compounds

Auch beim Einsatz von PA6 als Matrixmaterial der hochgefüllten Compounds zeigen sich analoge Tendenzen zu den Untersuchungen in PP. Es wurden dazu sieben hochgefüllte Compounds mit einem Füllstoffanteil von 50 Vol% (66 Gew%) am Laborknetzer unter gleichen Verarbeitungsbedingungen hergestellt und Probekörper zur Bestimmung der thermischen und mechanischen Kennwerte spritzgegossen. Neben zwei expandierten Graphiten, kamen auch flächige sowie sphärische Graphittypen in unterschiedlichen Partikelgrößen zum Einsatz.

Hinsichtlich der Verarbeitbarkeit ist anhand der Spritzgießparameter zur Herstellung der Probekörper herauszustellen, dass alle Probekörper der Compounds aus flächigen und sphärischen

Graphittypen mit identischen Parametern (265°C Schmelzetemperatur, 90°C Formteilmperatur, 800 bar Einspritzdruck) hergestellt werden konnten. Zur Herstellung der Probekörper aus Compounds mit expandiertem Graphit mussten sowohl der Einspritzdruck (1200 bar) als auch die Zylinder und Formteilmperaturen (120°C) angepasst werden. Dabei musste beim Compound mit expandiertem Graphit A1 (290 °C) gegenüber dem exp. Graphit A2 (285°C) eine etwas höhere Zylindertemperatur gewählt werden. Grundsätzlich lässt sich somit feststellen, dass für die Verarbeitung von Compounds mit expandierten Graphittypen gegenüber Compounds mit sphärischen und flächigen Graphittypen bei gleichem Füllgrad deutlich höhere Einspritzdrücke und Temperaturen nötig sind.

Die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit der sieben Compounds erfolgte mittels des Hot-Disk- und Laser-Flash-Verfahrens. Dabei wurden die Hot-Disk-Messungen bei Raumtemperatur (21°C) und die Laser-Flash-Messungen über einen Temperaturbereich von 30-110°C durchgeführt. Analog zu den Versuchen mit PP-Matrix zeigen auch in PA6 expandierte Graphite die höchsten Werte der Wärmeleitfähigkeit, es folgen die flächigen und anschließend die sphärischen Graphittypen (Abbildung 16). Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten keine einheitlichen Tendenzen durch die Graphitpartikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.

Zum Vergleich mit den Messwerten der Hot-Disk-Messungen werden in Abbildung 17 nur die Messwerte aus dem Laser-Flash bei 30 °C verwendet. Die Darstellung der Standardabweichungen der Hot-Disk-Werte dient lediglich der Beurteilung der Messgenauigkeit und soll nicht zum Vergleich zu den Laser-Flash-Werten genutzt werden. Auch die Messungen mit dem Hot-Disk-Verfahren zeigen, dass die Compounds mit den expandierten Graphittypen als Füllstoff die höchsten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 20 W/mK aufweisen. Es lassen sich jedoch nahezu keine Unterschiede zwischen den beiden expandierten Graphitsorten erkennen. Die Betrachtung der weiteren Compounds zeigt, dass die schieferförmigen Füllstoffe einen höheren integralen Wärmeleitfähigkeitswert besitzen als die anderen Füllstoffe bei gleicher Partikelgröße. Bis auf den Messwert des ersten expandierten Graphits liegen alle Hot-Disk-Messwerte deutlich oberhalb der Laser-Flash-Werte. Die Standardabweichung der Messwerte ist bei den Compounds mit den expandierten Graphittypen und somit höheren Wärmeleitfähigkeitswerten deutlich größer.

Es ist festzustellen, dass die gemessenen Hot-Disk-Werte nicht alle im gleichen Verhältnis zu den gemessenen Laser-Flash-Werten stehen. Dies trifft besonders für die Messwerte der Probekörper mit den expandierten Graphiten zu. Ein möglicher Grund hierfür könnte die Morphologie der Füllstoffe in Kombination mit einer anisotropen Ausrichtung sein. Ein anderer Grund könnte, wie im Folgenden beschrieben, im Messverfahren selbst liegen, da in Bezug auf die Probekörperdicke zu hohen Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitswerte ermittelt wurden.

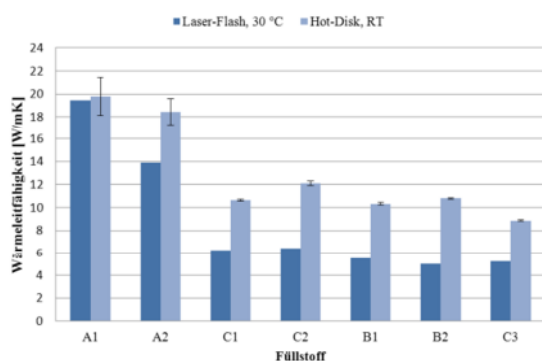


Abbildung 17: Wärmeleitfähigkeit (Laser-Flash gegenüber Hot-Disk)

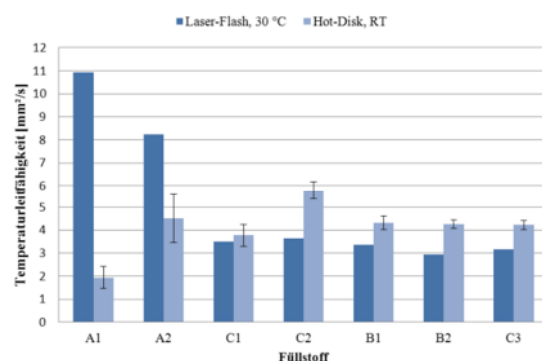


Abbildung 18: Temperaturleitfähigkeit (Laser-Flash gegenüber Hot-Disk)

Betrachtet man nicht die ermittelte Wärmeleitfähigkeit sondern die Werte der Temperaturleitfähigkeit (Abbildung 18), ist zu erkennen, dass bei allen Graphittypen, außer den expandierten Graphiten, die Werte der Hot-Disk-Messung oberhalb der Werte der Laser-Flash-Messung liegen. Die niedrigeren Messwerte bei der Hot-Disk-Methode bei den expandierten Graphiten deuten auf einen Messfehler hin, da aus den vorausgegangenen Untersuchungen am Laser-Flash-Messgerät

die hohen Temperaturleitfähigkeiten von Compounds mit expandierten Graphiten bestätigt wurden. Es scheint die Probekörperdicke oder die Messzeit für die Messung der expandierten Graphit-Compounds im Hot-Disk-Verfahren nicht optimal zu sein. Dies zeigt sich auch an der hohen Standardabweichung der beiden Compounds mit expandiertem Graphit.

Gleiches gilt für die im Hot-Disk-Verfahren ermittelte Wärmekapazität der Compounds. In Abbildung 19 werden diese der theoretisch berechneten Wärmekapazität gegenübergestellt. Mit Berücksichtigung der Massenanteile der jeweiligen Stoffe kann die Wärmekapazität des Stoffgemisches c_M wie folgt berechnet werden:

$$c_M = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} \quad (9)$$

Auch hier lässt sich vermuten, dass bei den expandierten Graphittypen durch die Ungenauigkeit der Temperaturleitfähigkeitswerte die Werte der Wärmekapazität stark vom theoretischen Sollwert abweichen und eine hohe Standardabweichung besitzen.

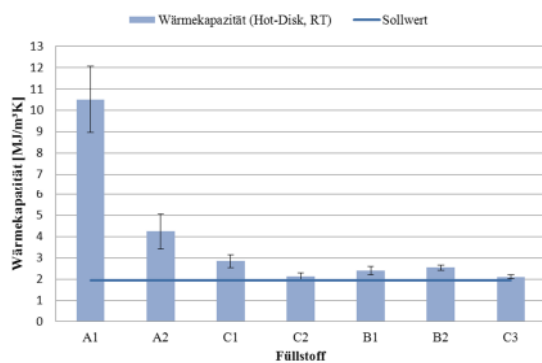


Abbildung 19: Ermittelte Wärmekapazität & theoretischer Sollwert

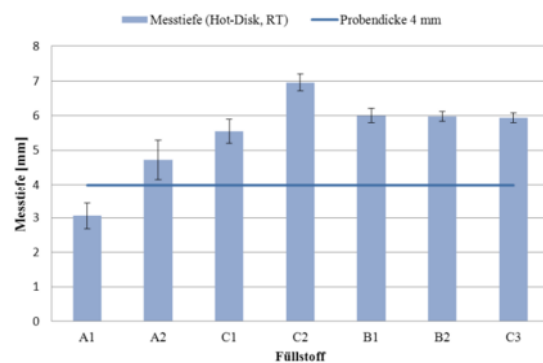


Abbildung 20: Ermittelte Messtiefe & Ist-Probendicke

Ausgehend von den Werten der Temperaturleitfähigkeit a , der eingestellten Messzeit t und eines konstanten Faktors κ berechnet das Hot-Disk-Messgerät eine Messtiefe Δp der Probekörper:

$$\Delta p = \kappa * \sqrt{a * t} \quad (10)$$

Die bestimmte Messtiefe (Probendicke) der Compoundproben aus sphärischem und schieferförmigem Graphit liegt mit 5,5 mm bis 7 mm oberhalb der tatsächlichen Probendicken von 4 mm (Abbildung 20). Dies kann auf nicht optimale Messbedingungen zurückzuführen sein. Eine weitere Möglichkeit könnte eine anisotrope Ausbreitung der Wärme, verstärkt in radialer Richtung im Probekörper, bedingt durch die Füllstofforientierung sein. Dies würde bestätigen, warum die Messtiefe des Probekörpers aus dem Compound mit schieferförmigem Graphit C2 oberhalb der Messtiefe der Probekörper aus den Compounds mit sphärischem B1- und B2-Graphit liegen. Die Überschreitung der Probendicke zeigt, dass die ermittelten Eigenschaften theoretisch Probekörpern mit einer höheren Dicke zuzuordnen sind. Eine Ausnahme ist das Compound mit expandiertem Graphit A1. Bei dieser Probe ist dies aber vermutlich auf die Messungenauigkeit der Temperaturleitfähigkeit zurückzuführen. Auch die Streuung der Messwerte der Messtiefe ist bei den Compounds mit expandiertem Graphit am höchsten.

Die Untersuchungen weisen auf eine maximale integrale Wärmeleitfähigkeit von etwa 20 W/mK bei Füllgraden von 50 Vol% (66 Gew%) beim expandierten Graphit hin. Dieser Wert geht einher mit den Messergebnissen von Amesöder [15]. Hier wird allerdings ein Füllgradwert von 60 Vol% (ca. 75 Gew%) angegeben. Daher besteht die Frage, ob unter den gegebenen Bedingungen der geringen Probekörperdicken von 4 mm im Hot-Disk-Verfahren keine höheren Messwerte ermittelbar sein sollten? Nach Formel 10 liegt bei einer Probekörperdicke von 4 mm, der minimal einstellbaren Messzeit von 1 s und dem vom Hersteller festgelegten Faktor κ von 2 die maximale Temperaturleitfähigkeit eines Materials bei 4 mm²/s. Nach Abbildung 18 liegen jedoch die im Laser-Flash-Verfahren ermittelten Temperaturleitfähigkeiten der Compounds mit expandierten

Graphiten deutlich höher. Somit wäre es nur möglich die Messgenauigkeit zu erhöhen, wenn eine höhere Messtiefe und damit ein dickerer Probekörper vorliegen würde. Die Alternative eine geringere Messzeit einzustellen ist technisch nicht möglich. Grundsätzlich besteht daher das Risiko, dass die gemessenen Werte nicht den wahren Werten der Probekörpereigenschaften entsprechen, da die Anforderungen an die Messbedingungen und Messparameter bei den Probekörpern in Bezug auf die Grundtheorie der Messtiefe nicht erfüllt werden.

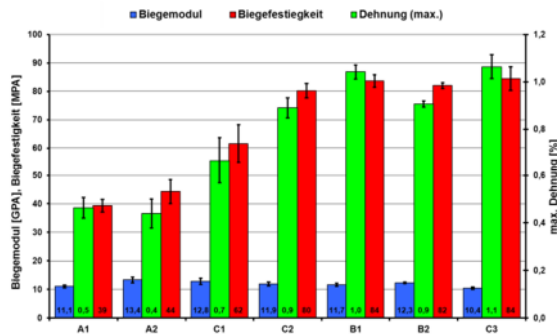


Abbildung 21: Mechanische Materialkennwerte

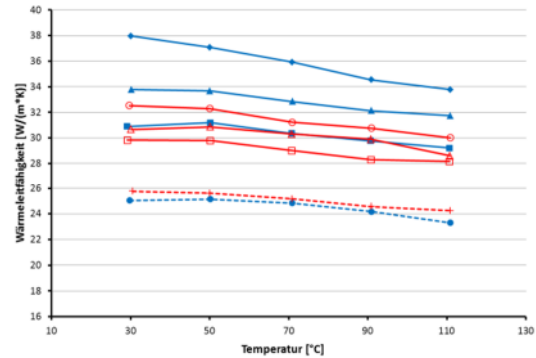


Abbildung 22: Wärmeleitfähigkeit hochgefüllter multimodaler Compounds, PP (blau) bzw. PA6 (rot)

Zur Bestimmung des Einflusses der Graphittypen auf die mechanischen Materialkennwerte der hochgefüllten Compounds wurden diese im 3-Punkt-Biegeversuch verglichen (Abbildung 21). Die ermittelten Biegemodule sind in etwa auf einem gleichen Niveau und weisen in Bezug auf die unterschiedlichen Graphittypen keine klare Tendenz auf. Die Bruchdehnungen der expandierten Graphittypen (A1 & A2) sind am geringsten, die der sphärischen Partikel am höchsten. Generell liegen die Werte der sphärischen und schieferförmigen Partikel auf einem ähnlichen Niveau, wobei das Compound C1 mit der sehr kleinen Partikelgrößenverteilung herausfällt. Die Tendenzen der Dehnung spiegeln sich in den Werten der Biegefestigkeit wieder.

5.6 Hochgefüllte multimodale Compounds

Aktuelle Untersuchungen an multimodalen Compounds, die neben der Hauptfüllstoffkomponente Graphit zusätzliche Füllstoffe, wie bspw. Alu- bzw. Kupferpartikel enthalten, zeigen eine deutliche Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit. Mit den am Laborknetter hergestellten hochgefüllten Graphit-Compounds mit Metallanteilen konnten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 38 W/mK erreicht werden. Abbildung 22 stellt die im Laser-Flash-Messverfahren ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der PP-Compounds (blau) und der PA6-Compounds (rot) gegenüber. Die gestrichelten Kurven zeigen als Referenz die Messwerte der rein binären Graphit-PP bzw. PA6-Compounds. Die Füllgrade der PP-Compounds liegen bei ca. 88 Gew%, die der PA6-Compounds bei ca. 71 Gew%.

6 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen das große Potential dieser neuen Materialklasse „höchstgefüllter wärmeleitfähiger Compounds“ auf. Zur Erzielung einer hohen thermischen Leitfähigkeit innerhalb eines Polymers, müssen dazu große Mengen an verschiedensten Füllstoffen in das Polymer eingebracht werden. Es lassen sich somit Wärmeleitfähigkeitswerte von bis zu 38 W/mK realisieren, was deutlich über den Werten aktuell kommerziell erhältlicher Compounds liegt. Bedingt durch die hohen Füllstoffanteile kommt es zu einer strömungsinduzierte Ausrichtung der Füllstoffpartikel durch die Verarbeitung im Extrusions- und Spritzgießverfahren. Die verwendeten Messverfahren (Hot-Disk- bzw. Laser-Flash-Verfahren) zeigen einen deutlichen Einfluss auf die ermittelten thermischen Materialeigenschaften und müssen bei der Charakterisierung von Bauteilen besonders beachtet werden.

7 Danksagung

Teile dieser Untersuchungen wurden gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM). Besonderer Dank gilt dem Fachgebiet Nanostrukturtechnik (NST) der Universität Duisburg-Essen für die enge Kooperation bei der Durchführung von Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

8 Quellenangaben

- [1] Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.; *Physik für Ingenieure*, Springer Verlag (2007)
- [2] DIN 1341 *Wärmeübertragung Begriffe, Kenngrößen*, Deutsche Norm (1986)
- [3] Kuchling, H.; *Taschenbuch der Physik*, Carl Hanser Verlag München (2007)
- [4] Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T., Schmachtenberg, E.; *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag München (2007)
- [5] Amesöder, S., Ehrenstein, G.W.; *Gerichteter Wärmetransport - eine besondere Bedeutung im Thermal Management*, Tagungsbandes zur Tagung „Wärmeleitende Kunststoffe“, LKT Erlangen (2007)
- [6] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen; *VDI-Wärmeatlas*, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- [7] Czarnetzki, W.T.; *Meßverfahren mit Temperaturschwingungen für Wärme- und Temperaturleitfähigkeit*, Dissertation, Universität der Bundeswehr Hamburg (1997)
- [8] DIN EN ISO 22007-1 *Kunststoffe – Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit*, Deutsche Norm (2012)
- [9] Michaeli, W., Greif, H., Wolters, L., Vossebürger, F.; *Technologie der Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München (2008)
- [10] Küster, W.; *Die Wärmeleitfähigkeit thermoplastischer Kunststoffe*, (1968)
- [11] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E.; *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München Wien (2002)
- [12] Atkins, P.W.; De Paula, J.; *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag (2006)
- [13] Timcal Ltd.; *Graphites and Cokes for friction materials*, Produktbrochure Timrex (2003)
- [14] Gysau, D.; *Füllstoffe*, 2. Auflage, Vincentz Network Hannover (2006)
- [15] Amesöder, S.; *Wärmeleitende Kunststoffe für das Spritzgießen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2009)
- [16] Kapfer, K., Schneider, W.; *Production of Compounds with high Filler or Fiber Loading on Screw Kneaders*, Antec 2003 49, S.246-251 (2003)