Teil II

Compounds mit thermoplastischen Elastomeren

Die Polyamid-Graphit-Compounds in Teil I empfehlen sich wegen ihrer hohen Zugfestigkeit zweifellos für leitfähige Spritzgusskörper, zum Beispiel für Rippenkühler nach Abb. 1.1. Begrenzend ist aber ihre geringe Deformierbarkeit: Sie sind starr und spröd (Abb. 10.6). Die in Abb. 1.2 gezeigten Kühlelemente beweisen aber, dass auch deformierbare Kühler in Rohr- oder Schlauchform von Interesse sind, die gebogen oder gewickelt werden können. Die Graphitfolie selbst ist immerhin recht biegsam. Man kann aus ihre jedoch keine Extrusions- oder Spritzgusskörper fertigen.

Für solche Formkörper, die 3D-biegsam sind, boten sich die in Kap. 3.2.4 angesprochenen TPEs an. Diese TPEs wurden aus einem kurzkettigen Oligoamid 12 (PA12) als thermoplastischer und aus einem Polyacrylat als elastomerer Komponente aufgebaut. Erst wurde Polybutyl- (PBA), dann auch Polyethylacrylat (PEA) verwendet. Beide wurden für die Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid (MSA) modifiziert, das mit den Aminendgruppen des PA12 nach Abb. 3.20 zum Imid koppelte.

Von diesen TPEs wurde Verschiedenes erwartet: Das Polyacrylat sollte für Duktilität sorgen und das PA12 für Formstabilität. Zudem sollte PA12 wegen seines niedrigeren Schmelzpunkts von 180 °C das Verarbeitungsfenster der Extrusion und des Spritzgusses erweitern, das beim PA6 wegen seines hohen Schmelzpunkts bei 225 °C eingeschränkt ist. Beide Komponenten sollten die Schmelzeviskosität senken, das Polyacrylat wegen seiner tiefen Glastemperatur und das PA12 wegen seiner geringen Kettenlänge.

13 Synthese von Polymeren

Die Molmasse des PBA oder PEA wurde stets ungefähr konstant gehalten, variiert wurde aber der MSA-Gehalt. Ebenfalls variiert wurden die Molmasse des PA12 und das Massenverhältnis der beiden Polymere. Folgende Abkürzungen für die Polymeren werden im Weiteren verwendet:

PBA_x, PEA_x Polybutyl- oder -ethylacrylat mit x Molprozent MSA

$PA12_M$ Polyamid 12 mit der Molmasse M in kDa

13.1 Polyacrylate

Die maleinierten Polyacrylate wurden durch radikalische Copolymerisation synthetisiert[85]. Die Copolymerisation dieser Monomeren verläuft nicht ideal. Die Copolymerisationsparameter des Paars BA-MSA, r_{BA} = 7.67 und r_{MSA} = 0.032, zeigen dies an (beim EA-MSA: r_{EA} = 3.53 und r_{MSA} = 0.001)[96]. MSA bevorzugt daher in der radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines zweiten Monomers (BA oder EA) stets das andere Monomer als Reaktionspartner und niemals sich selbst.

Die Acrylate nehmen das MSA aber nicht gut an (r_{BA},r_{EA} > 1). Wie das Copolymerisationsdiagramm in Abb. 13.1 zeigt, ist der Anteil des MSA (X_{MSA}) im Copolymer stets zu gering. Im relevanten Bereich von nur wenigen Molprozent MSA wird fast nichts in die Ketten aufgenommen.

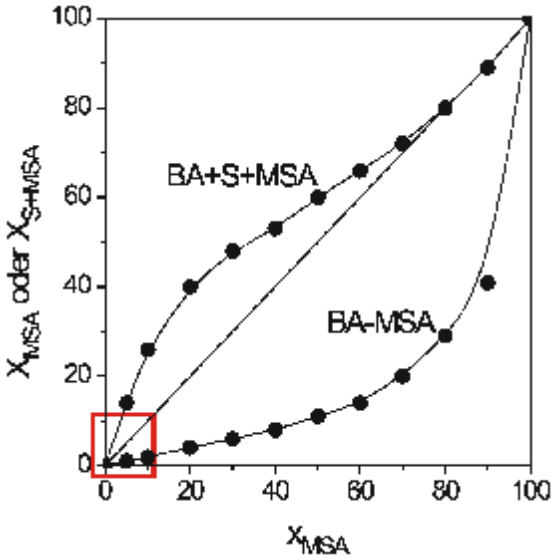


Abb. 13.1. Copolymerisationsdiagramm der Systeme BA-MSA und BA+S-MSA, rot: geringer MSA-Gehalt

In der Industrie wird dieser Effekt durch kontinuierliche Nachdosierung des MSA neutralisiert. Der Prozess ist aber verfahrenstechnisch anspruchsvoll, weil ständig viel MSA zugegeben werden muss. Es gibt aber eine einfachere Alternative: Das MSA kann mit dem Styrol (S) in die Acrylatketten eingeschleppt werden. Styrol copolymerisiert mit den Acrylaten mit einer Tendenz zum Alternieren (BA-S: r_{BA} = 0.75, r_S = 0.17, EA-S: r_{EA} = 0.8, r_S = 0.2)[97]. Mit MSA copolymerisiert es aber strikt alternierend (r_S = 0,01; $r_{MSA} \cong 0$). Die Terpolymerisation ist in Abb. 13.2 formuliert[98]. Die Monomeren S und MSA werden äquimolar eingesetzt, wobei S stets MSA nachzieht.

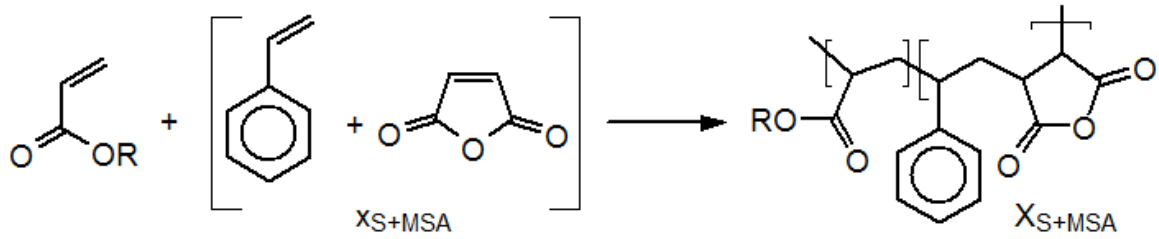


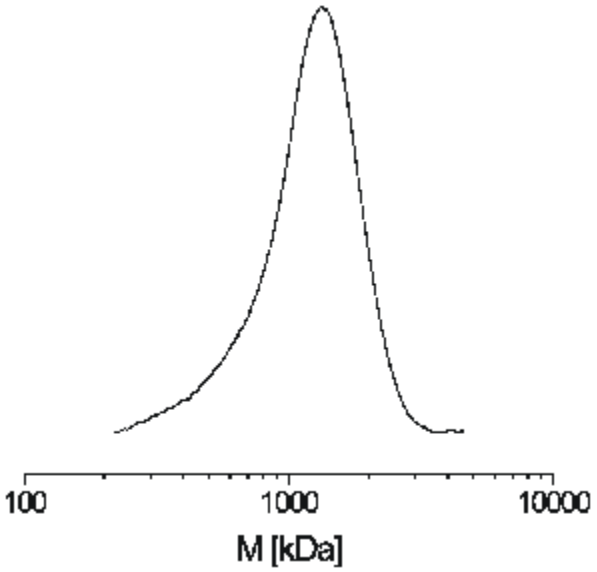
Abb. 13.2. Terpolymer aus einem Acrylat, Maleinsäureanhydrid (MSA) und Styrol (S)

Wie Abb. 13.1 zeigt, wird das Paar S+MSA gut in die Ketten eingebaut, bei geringen Anteilen anfangs sogar zu gut, nämlich ca. dreimal schneller als dem Angebot entsprechend. MSA ist somit zu Beginn in den Copolymerketten etwas zu stark vertreten. Dieser Effekt nivelliert sich aber mit fortschreitender Polymerisation.

13.1.1 Polymerisation in Masse

Am Anfang wurde versucht, PBA in Masse herzustellen. Als Initator wurde Azobisisonitril (AIBN) in 0.08-0.8 mol% Konzentration verwendet. Die Ölbadtemperatur wurde auf 65-80 °C eingestellt. Wegen des bei Acrylaten sehr starken Trommsdorff-Effekts heizte sich das System aber unkontrolliert auf. Zuweilen wurde sogar der hohe PBA-Siedepunkt von 148 °C erreicht. Eben wegen dieses Effekts stiegen die Molmassen auch bei sehr geringen AIBN-Konzentrationen übermäßig an (Abb. 13.3). Die Produkte waren deshalb hochzäh. Die Massepolymerisationen wurden daraufhin aufgegeben.

Abb. 13.3.
GPC-Kurve eines PBA
aus der Massepolymerisation



13.1.2 Polymerisation in Toluol

Deshalb wurden das PBA oder PEA und ihre Gemische mit MSA und Styrol mit Toluol verdünnt. Konzentrierte Lösungen mit 30-45 Gew% Monomergehalt wurden eingestellt. Die Polymerisation wurde wieder bei 65-80 °C mit AIBN als Starter durchgeführt. Optimale Molmassen wurden mit 0.1 mol% AIBN erzielt. Das Gemisch wurde mit Stickstoff geschützt. Ein Aufheizen des Gemischs während der Reaktion wurde beobachtet, aber allenfalls um 10-20 K. Nach Vorversuchen wurde 1 mol% AIBN, in etwas Toluol gelöst, eingesetzt. Nach 15 h wurde abgebrochen. Das Rohprodukt wurde in THF gelöst, in Methanol ausgefällt und in einem Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Die Ansätze werden in Tab. 13.1 spezifiziert. Vor allem wurde der MSA-Molanteil X_{MSA} in den Copolymeren variiert (für PBA formuliert):

$$x_{MSA} = \frac{m_{MSA}}{2m_{MSA} + \frac{M_{MSA}}{M_{BA}} m_{BA}} \tag{13.1}$$

Tab. 13.1. Ansätze für die Copolymere PBA_x und PEA_x

Versuch	m_{BA} oder m_{EA} [g]	m_{MSA} [g]	m_S [g]	$x_{MSA,calc}$ [mol%]
$PBA_{0,5}$	160	0.61	0.65	0.49
PBA_1	160	1.22	1.30	0.98
PBA_2	160	2.45	2.60	1.92
PBA_3	160	3.67	3.90	2.83
PBA_{10}	100	9.56	10.10	9.47
PEA_1	160	1.59	1.65	1.02
PEA_{10}	100	11.62	12.36	9.60

13.1.3 Analytik von Polyacrylaten

Die Molmasse und der MSA-Gehalt der Copolymerketten wurden bestimmt. Die Ergebnisse werden vorgreifend in Tab. 13.2 präsentiert. Angegeben sind der molare MSA-Anteil, die Molmasse M_n sowie die Polydispersität der Molmassen sowie die Zahl n_{MSA} der MSA-Gruppen in den Ketten. Details der Analysen folgen in den nächsten Abschnitten.

Tab 13.2. Daten der Copolymere PBA_X und PEA_X

Versuch	$x_{MSA, calc}$ [mol%]	$X_{MSA, exp}$ [mol%]	M_n [kDa]	M_w / M_n	n_{MSA} pro Kette
$PBA_{0,5}$	0.49	0.4	130	2,5	8
PBA_1	0.98	0.9	145	2,7	13
PBA_2	1.92	1.8	165	2,2	17
PBA_3	2.83	2.7	172	2,5	18
PBA_{10}	9.47	6.5	75	2,9	48
PEA_1	1.02	0.9	155	1,9	15
PEA_{10}	9.60	8.3	81	1,6	67

13.1.3.1 Molmasse

Die Molmasse wurde mit Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen PBA-Eichung (PSS) bestimmt. Die GPC-Kurven werden in Abb. 13.4 gezeigt. Die Molmassen lagen fast durchweg um 150 kDa.

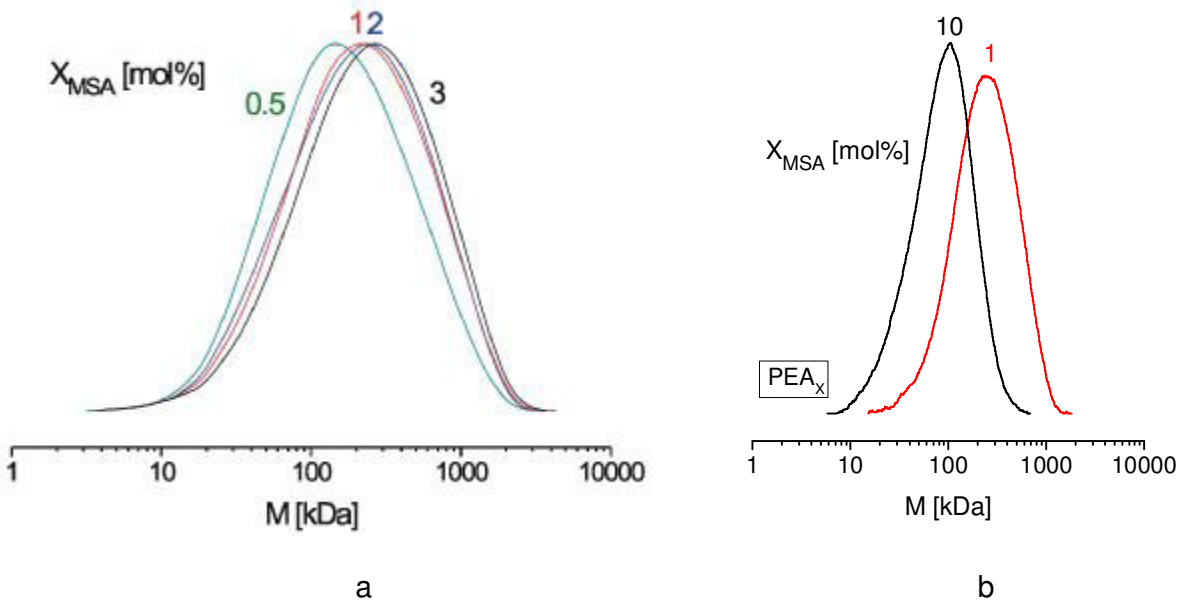


Abb. 13.4. GPC-Kurven: (a) PBA_x, (b) PEA_x mit verschiedenen MSA-Gehalt

13.1.3.2 MSA-Gehalt

Der MSA-Gehalt wurde durch Titration ermittelt. Dazu wurde jeweils 1 g des Copolymers in 50 ml THF mit 2 ml Wasser 1 h lang unter Rückfluß erhitzt, um die Anhydridfunktionen zu hydrolysieren. Nach Zugabe von 5 Tropfen einer 1 mol% DMF-Lösung von Thymolblau wurde die Carbonsäure mit 0.1 N ethanolischer Kalilauge bis zum Farbumschlag gelb-blau titriert (Abb. 13.5). Die molare MSA-Konzentration ergab sich aus (mit dem Äquivalenzfaktor f = 2000):

$$c_{MSA} = \frac{V_{KOH} \cdot c_{KOH}}{f \cdot m_{poly}} \tag{13.2}$$

Abb. 13.5.
Titration des MSA mit KOH

Die Ergebnisse sind in Tab 13.3 angegeben. Die Daten X_{MSA} im Polymer decken sich ungefähr mit den Daten x_{MSA} im Ansatz (Tab. 13.2).

Tab. 13.3. Titration des MSA-Gehalts

Proben	Einwage [g]	V_{KOH} [ml]	c_{MSA} [mol/g]	$X_{MSA, exp}$ [mol%]
PBA_1	0,991	1,85	9.33×10^{-5}	0.93
PBA_{10}	1,003	12,95	6.45×10^{-4}	6.46
PEA_1	1,000	1,95	9.75×10^{-5}	0.98
PEA_{10}	1,009	16,75	8.30×10^{-4}	8.30

Aus der zahlenmittleren Molmasse M_n des Polymeren und dem MSA-Gehalt X_{MSA} ergibt sich die Zahl der MSA-Gruppen pro Kette:

$$n_{MSA/Kette} = c_{MSA} \cdot M_n \tag{13.3}$$

13.1.3.3 NMR-Spektren

Die ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektren der PBA_{10}- und PEA_{10}-Polymere, gelöst in $CDCl_3$ (PBA) und in d-THF (PEA), werden in Abb. 13.6 gezeigt. Die Hauptpeaks entsprechen den Acrylateinheiten. Auch bei dem recht hohen MSA-Gehalt von 10 Gew% sind die MSA-Peaks nicht eindeutig identifizierbar. Die Styrolpeaks bestätigen aber indirekt die Zusammensetzung.

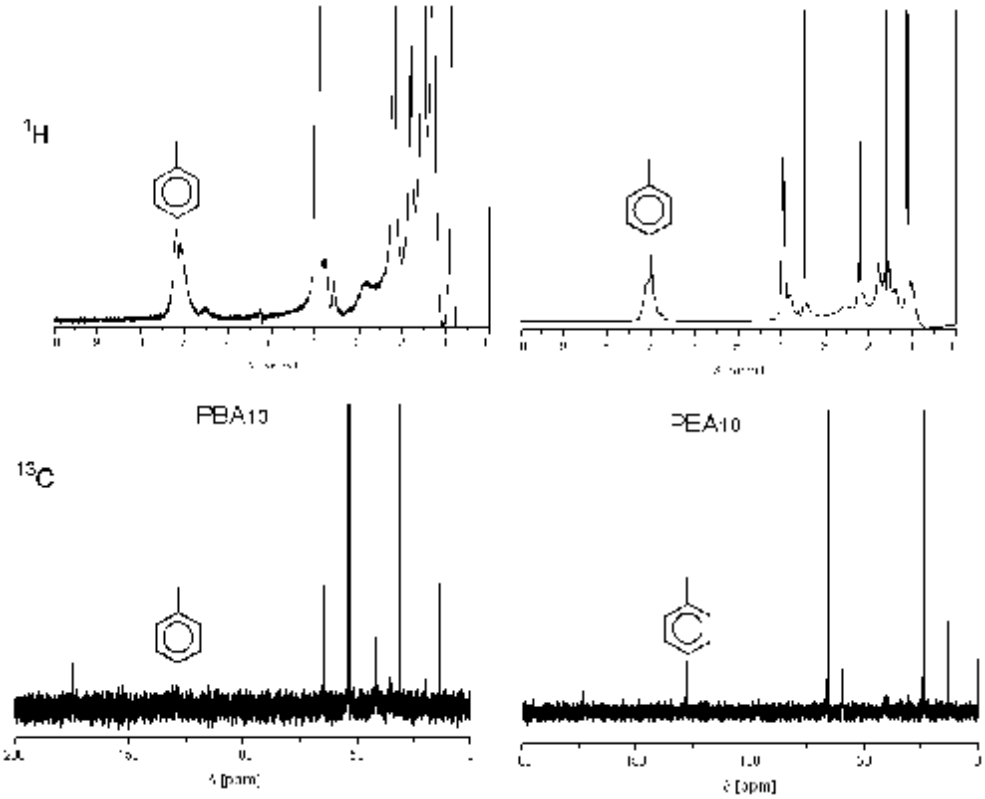


Abb. 13.6. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des PBA_{10} und PEA_{10}

13.2 Synthese von Polyamid 12

PA12 wurde durch Schmelzepolykondensation aus 12-Aminododecansäure synthetisiert. Die Molmasse wurde mit Stearylamin gesteuert, das die Carbonsäureendgruppe deaktiviert (Abb. 13.7). In einen 500 ml-Kolben mit Metallrührer und Stickstoffeinleitung wurden 12-Aminododecansäure (Fluka) und Stearylamin (Merck) unter Rühren auf 210 °C erhitzt, wobei die Komponenten aufschmolzen und Wasserdampf entstand. Am Ende der Reaktionszeit von 3 h wurde auf 240 °C erhitzt. Die heiße, viskose Schmelze wurde auf Aluminiumfolie gegossen und abgekühlt. Das entstandene Polyamid wurde mit Trockeneis gemahlen und bei 60 °C über Nacht im Vakuum getrocknet.

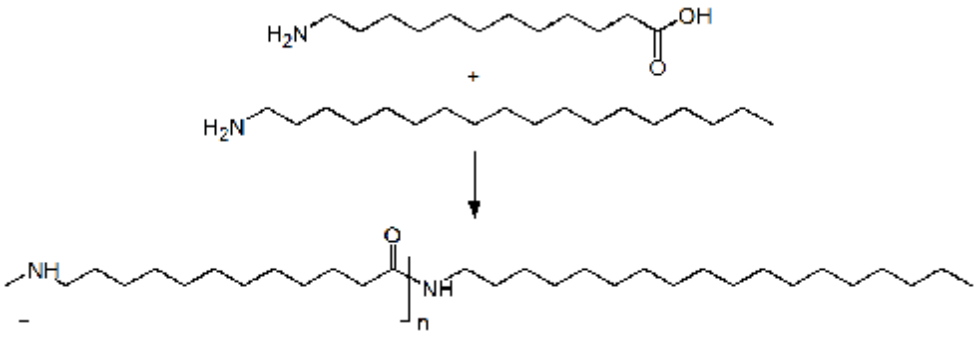


Abb. 13.7. Polykondensation von 12-Aminododecansäure mit Stearylamin als Kettenbegrenzer

Dem Vorbild der in Kap. 3.2.4 vorgestellten Studie[85] folgend wurden sehr kurzkettige PA12-Typen synthetisiert, mit Molmassen von 3 kDa (PA_3) und 8 kDa (PA_8) (Tab. 13.4).

Tab. 13.4. Ansätze für $PA12_M$ aus 12-Aminododecylsäure (AS) und Stearylamin (SA)

Versuch	n_{AS} [mmol]	n_{SA} [mmol]
PA_3	230	15
PA_8	230	6

13.2.1 Analytik von Polyamid 12

Die Molmassen und die Endgruppen wurden ermittelt.

13.2.1.1 Molmasse

Die Molmasse wurde durch konduktometrische Titration mit 0.1N Salzssäure über die Konzentration der terminalen Aminofunktion ermittelt (Abb. 13.8). Da die Molmasse des PA12 mit Stearylamin geregelt wurde, war davon auszugehen, dass keine freien Carbonsäureendgruppen vorhanden sind, die die Leitfähigkeitsmessungen beeinflussen könnten. Aus dem Verbrauch an Salzsäure (V_{HCl}) lässt sich die Konzentration an Aminoendgruppen (C_{Am}) berechnen:

$$C_{AM} = \frac{V_{HCl}}{m_{PA}} \cdot 10^{-4} \qquad (13.4)$$

m_{PA} = Einwage PA

V_{HCl} = Verbrauch an HCl (c = 0,1 mol/L)

Der Kehrwert der Konzentration an Aminoendgruppen liefert das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n[99].

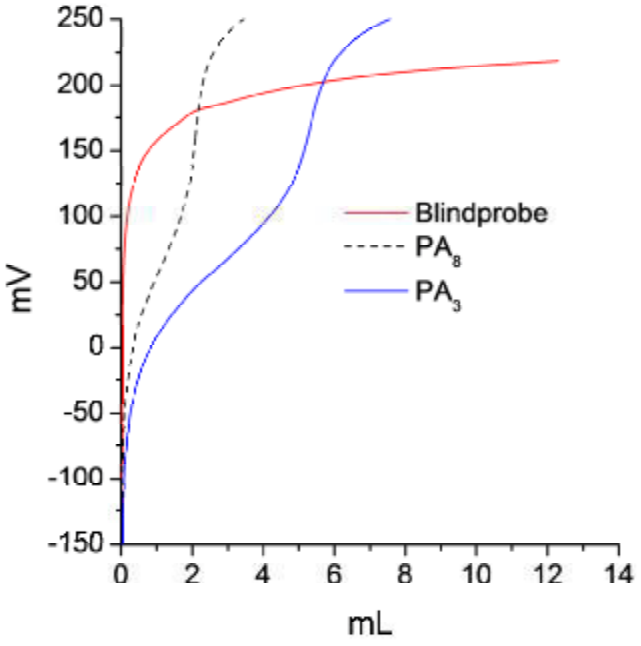


Abb. 13.8. Konduktometrische Titration von Polyamid 12

Das Verhältnis der Monomeren (Tab. 13.4) liefert die zahlenmittlere Molmasse M_n:

$$M_{calc} = \frac{n_{AS}}{n_{SA}} M_{AS} \tag{13.5}$$

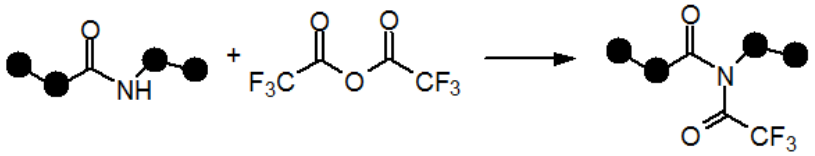
Die gemessenen und berechneten Daten sind in Tab. 13.5 angegeben.

Tab. 13.5. Konduktometrische Titration der Polyamide: Gemessene und berechnete Werte im Vergleich

Probe	m_{PA} [g]	V_{HCl} [ml]	C_{NH2} [mol/g]	M_n [kDa] exp	calc
PA_3	1,5	5,1	$3.4\ 10^{-4}$	2.9	3.0
PA_8	1,5	1,9	$1.3\ 10^{-4}$	7.7	7.6

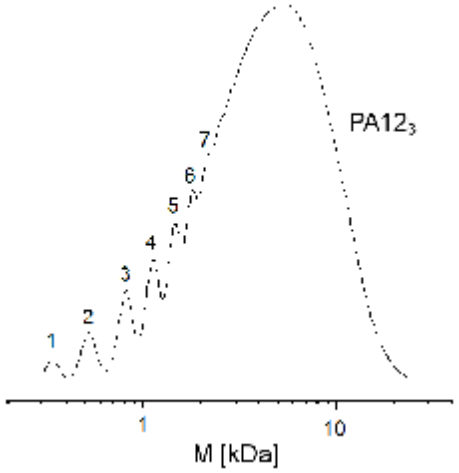
Beim PA_3 konnte auch die GPC-Kurve aufgenommen werden. Die Oligoamide sind zwar in keinem Lösemittel einschließlich Hexafluoropropanol (HFIP) löslich, PA_3 konnte aber nach Abb. 13.9 mit Trifluoressigsäureanhydrid THF-löslich gemacht werden.

Abb. 13.9. Trifluoracetylierung der Amidfunktionen



Die GPC-Kurve wird in Abb. 13.10 gezeigt, mit einer PMMA-Kalibrierabzisse. Die kürzeren Oligomere sind voneinander getrennt. Aus ihrer Lage kann eine spezielle Skaleneichung für PA12-Oligomere abgeleitet werden.

Abb. 13.10. GPC-Kurve des trifluoracetylierten PA_3 in THF, Abszisse auf PMMA geeicht



Das längerkettige PA_8 konnte nicht mehr in dieser Weise löslich gemacht werden. Deshalb wurden die Daten aus der Titration als Maß der Molmassen genommen.

13.2.1.2 Endgruppen

Die Endgruppen der PA12-Ketten wurden mit MALDI-Massenspektroskopie (Axima Tof, Shimadzu Biotech) ermittelt[100-101]. Die gelösten Proben wurden mit LiCl als Matrixsubstanz vermischt. In Abb. 13.11 bilden sich mehrere homologe Peakreihen ab, stets mit dem Peakabstand 197 Da, der Molmasse der PA12-Einheit, aber wegen der Endgruppen gegeneinander versetzt.

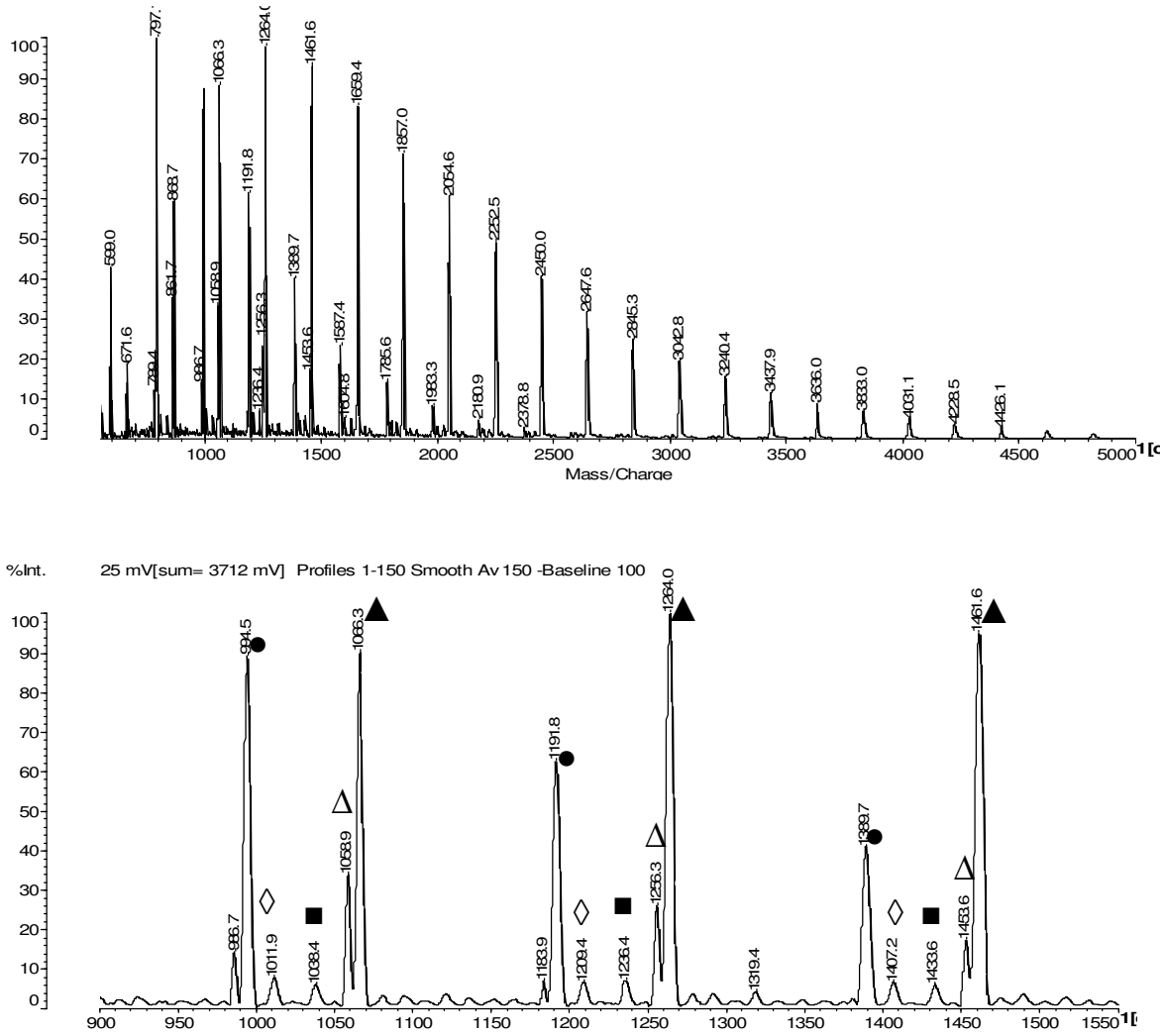


Abb. 13.11. MALDI-Massenspektrum des Polyamids PA_3 mit LiCl, Endgruppen: p ,r Octadecylamin mit und ohne Li^+, ¢ Hexadecylamin, ohne (Zyklen) fl ohne (COOH)

Die wichtigste Reihe gibt die Ketten mit Octadecylamin an. Daneben ist eine zweite Reihe für Hexadecylamin zu erkennen, das im kommerziellen Stearylamin zu 20 Gew% enthalten war. Weiterhin tritt eine Reihe für zyklische Ketten auf. Zyklen sind bei Oligoamiden bekannt. Sie erscheinen aber in den Spektren überproportional, weil sie leichter in den Gasraum übertreten[102]. Eine schwach ausgeprägte Reihe beschreibt zudem auch noch lineare Ketten einer Säureendgruppe.

Alle Ketten sind für die Pfropfung geeignet, die Zyklen aber nur nach Ringöffnung. Die geöffneten Zyklen und die säureterminierten Ketten könnten beim Pfropfprozess noch zu längeren PA12-Ketten nachkondensieren.

13.2.1.3 Schmelzpunkt

Die DSC-Kurven der Oligoamide (Abb. 13.12) zeigten ausgeprägte Schmelzpeaks (T_m), die erwartungsgemäß etwas unter dem des langkettigen technischen PA 12 lagen. Die Ergebnisse sind in Tab. 13.6 zusammengefasst. In Abb. 13.12 ist die für Polyamide typische Dopplung der Schmelzpunkte zu sehen. Die beiden Peaks zeigen verschiedene Anordnungen der Wasserstoffbrücken im Kristall an.

Tab. 13.6. DSC-Daten der Polyamide

	M_n [kDa]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PA_3	2.9	175	60
PA_8	7.7	178	53
PA12 Vestamid 9030, Evonik	21	181	57

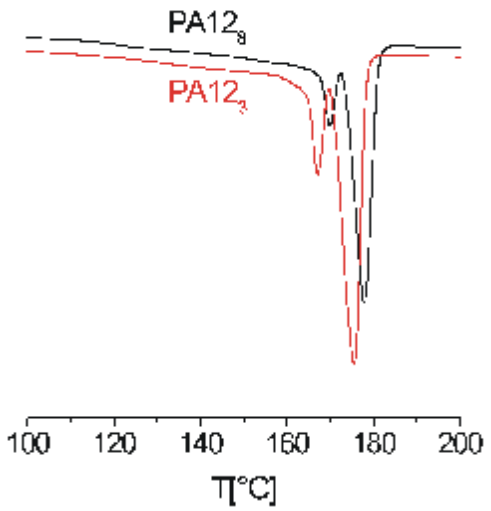


Abb. 13.12. DSC-Kurven der PA12-Oligomere

13.3 Schmelzeviskosität

Die Viskosität der Polymere in der Schmelze wurde anders als in Kap. 5 auf einem Kegel-Platte-Rheometer (ARES, Rheometer Physica MCR 301) vermessen. Als Messzelle wird eine Kegel-Platte-Geometrie verwendet, die die rheologischen Größen als Funktion der Scherrate, der Deformation und der Oszillationsfrequenz misst.

Die frequenzabhängigen Viskositäten bei 250 °C werden in Abb. 13.13 gezeigt. Der Wechsel der Messmethode brachte leider den Nachteil mit sich, dass PA6 in einem höheren Bereich der Scherraten gemessen wurde als die anderen Polymeren. Es wird aber sehr deutlich, dass PA6 in der Schmelze viel zähflüssiger ist als die Polyacrylate und vor allem als das oligomere PA12.

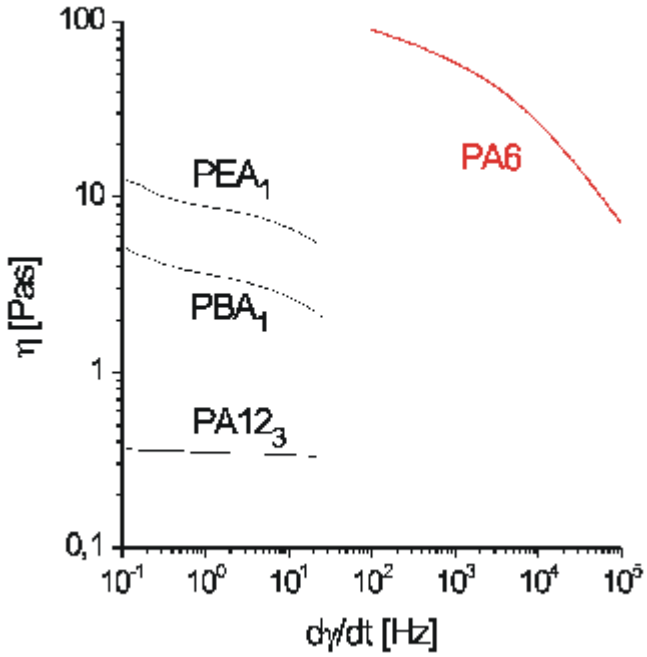
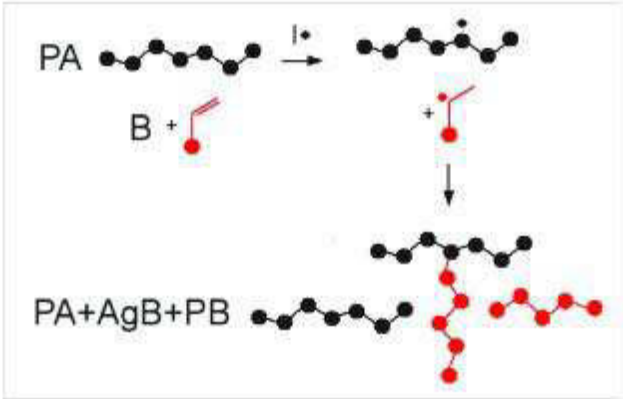


Abb. 13.13. Schmelzeviskosität der Polymerkomponenten bei 250 °C und Vergleich mit PA6 (Abb. 5.4)

14 Pfropfcopolymere

Pfropfcopolymere werden meistens auf den beiden in Abb. 14.1 dargestellten Wegen erzeugt, entweder durch Grafting-From oder durch Grafting-Onto[103]. Beim Grafting from wird ein Polymer PA in einem B Monomer gelöst. Dann werden die PA-Ketten aktiviert, meistens mit einem Radikalstarter, und das Monomer B, meistens ein Vinylmonomer, polymerisiert von der Kette weg, wodurch das Pfropfcopolymer AgB entsteht. Beim Grafting-Onto werden zwei geeignet funktionalisierte Polymere PA und PB miteinander gemischt. Die Funktion X befindet sich in der PA-Kette und die Funktion Y am Ende der PB-Kette. Die Pfropfverbindung kommt zustande, indem sich die Funktionen X und Y verbinden. In beiden Fällen entsteht fast immer nicht nur das Pfropfcopolymer AgB, sondern ein Gemisch aus ihm und den beiden Homopolymeren PA und PB.

a



b

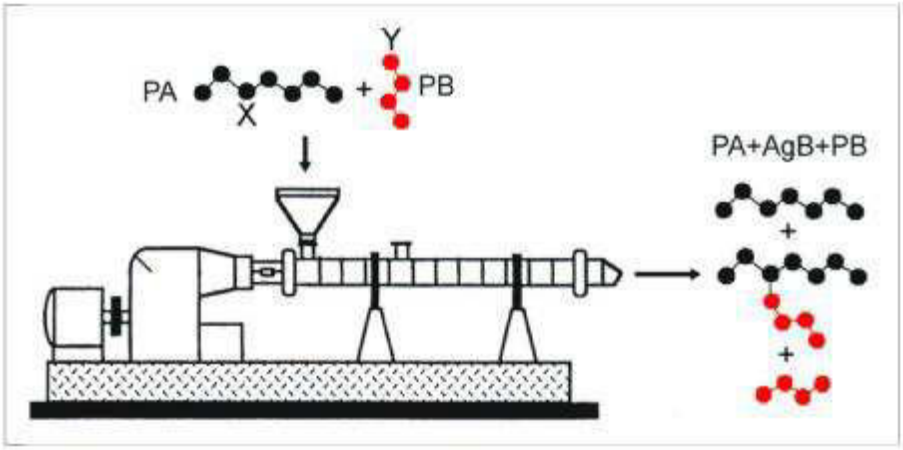


Abb. 14.1. Pfropfprozesse: (a) Grafting-From im Monomer-Polymer-Gemisch PA-B, (b) Graftig-Onto eines Polymergemischs PA-PB im Extruder

Das Grafting-From geht von einer Polymerlösung aus, das Grafting-Onto dagegen von einer Schmelze des Blends PA-PB. Deshalb wurde das Grafting-Onto für diese Dissertation gewählt: Die Pfropfung von PA12 auf PBA oder PEA konnte im Extruder als Prozess der reaktiven Extrusion (REX) durchgeführt werden.

14.1 Reaktive Extrusion

In Abb. 3.20 wurde die Kopplung der MSA-Funktionen des PBA_x mit der Aminoendgruppe des PA12 formuliert. Wie Abb. 14.2 zeigt, verläuft die Reaktion über eine Säure-Amid-Zwischenstufe zum Imid. Dieser Prozess wurde in dem in Kap. 4.1 vorgestellten Mikroextruder durchgeführt.

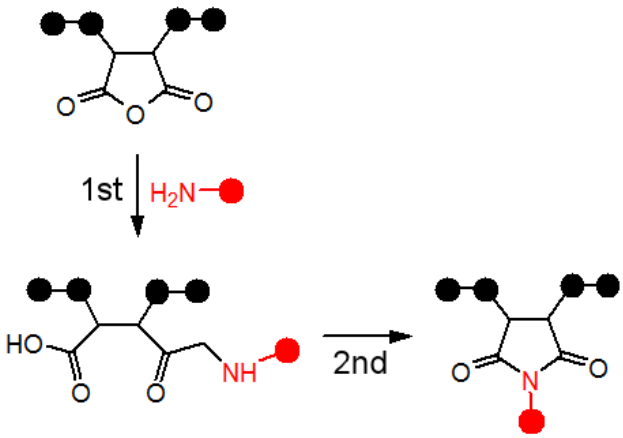


Abb. 14.2. Kopplung der Anhydrid- mit der Aminofunktion zum Imid.

Die Pfropfprodukte werden wie folgt abgekürzt:

$[PBA_xPA12_M]_{w:1-w}$

Angegeben werden drei Systemparameter, der MSA-Gehalt x im PBA (oder PEA), die Molmasse M des PA12 (Kap. 13) sowie das Gewichtsverhältnis w:1-w der beiden. Bei den Versuchen wurden x, M und w variiert. Meistens wurde später mit folgendem System gearbeitet

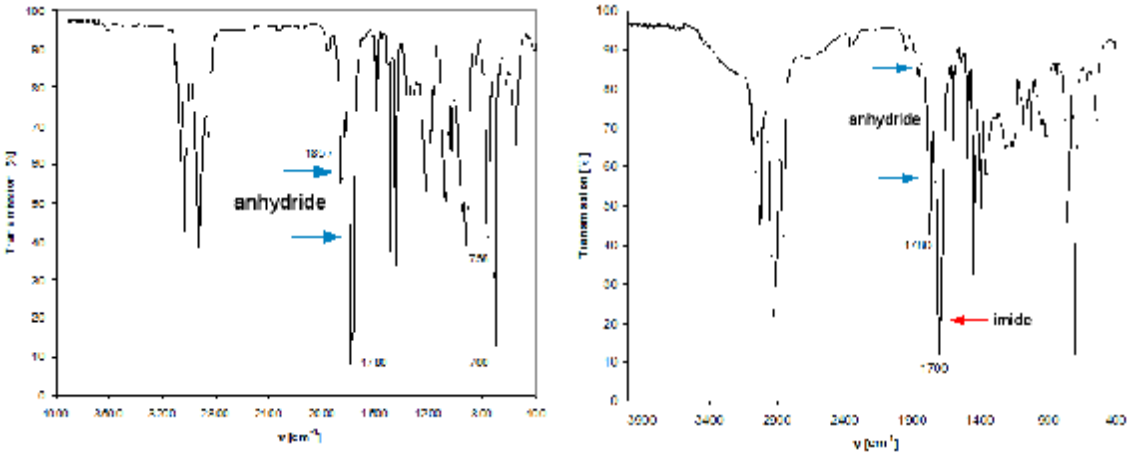
$[PBA_1PA12_3]_{w:1-w}$

wobei der PBA-Anteil (oder PEA-) auf 20, 50 und 80 Gew% eingestellt wurde.

Der Mikroextruder wurde bei 300 °C mit einer Drehzahl von 120 U/min und einer Mischzeit von 10 min gefahren. Die Produkte waren opak und angebräunt. Die Opazität deutete auf eine zweiphasige Struktur hin.

14.2 Zusammensetzung

Die intrinsisch ausgeprägten, scharfen Absorptionsbanden von Anhydriden bei 1856 und 1778 cm^{-1} und die ebenso starke Bande von Imiden bei 1700 cm^{-1} im mittleren IR-Spektrum bieten sich für eine direkte Messung des Reaktionsablaufs an. In einer früheren Studie mit hochgradig maleiniertem Polystyrol (SMA), das 15 Gew% MSA enthielt, und PA12, konnten diese Banden tatsächlich ausgewertet werden (Abb. 14.3).



a b

Abb. 14.3. Anhydrid- und Imidbande im IR-Spektrum: (a) SMA, (b) Pfropfprodukt aus SMA mit PA12

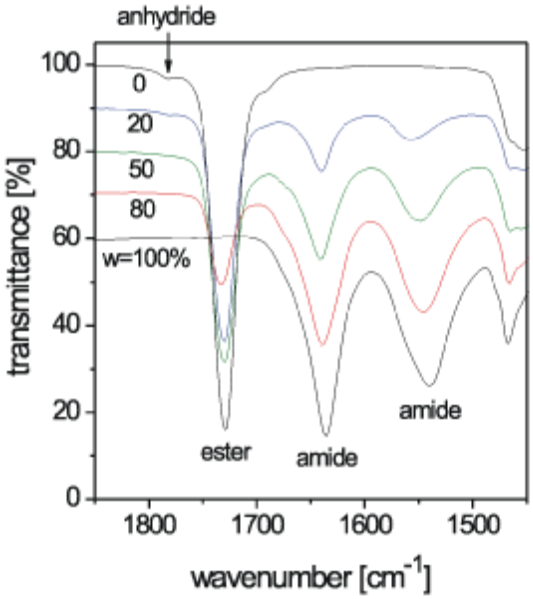


Abb. 14.4. IR-Spektren von SMA-PA12-Pfropfprodukten mit MSA-Anteilen w[104]

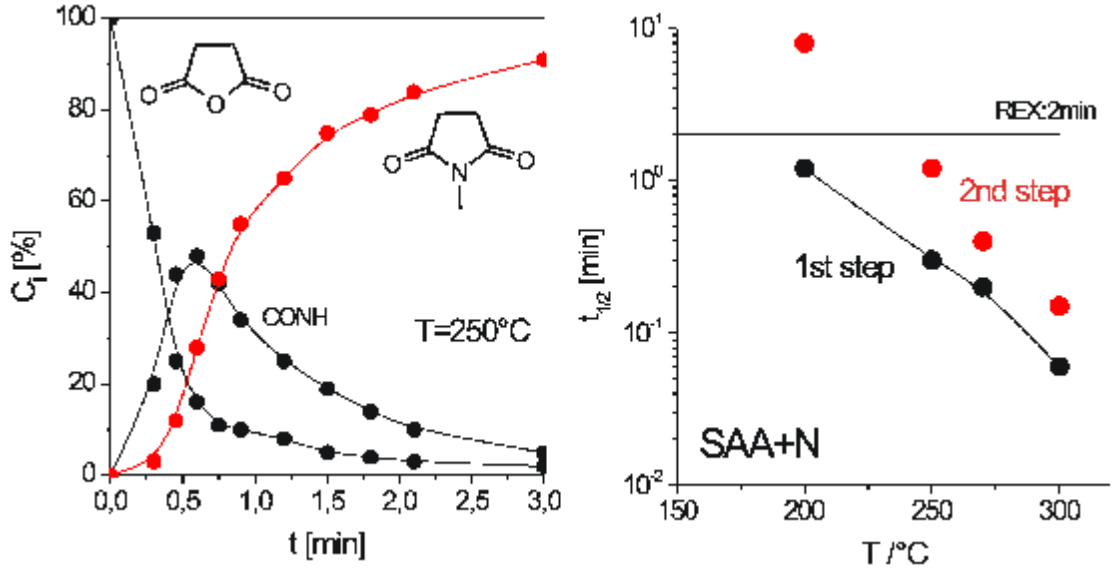
Die Pfropfprodukte dieser Arbeit enthielten aber zu wenig MSA- und Aminofunktionen. Die IR-Spektren in Abb. 14.4 zeigen die Carbonylbanden des PBA bei 1740 cm^{-1} und des PA12 bei 1636 und 1540 cm^{-1} entsprechend der vorgegebenen Zusammensetzung, aber kaum die Anhydrid- und Imidbanden.

14.3 Modellkinetik

Um die Kinetik der Imidisierung des Anhydrids dennoch zu charakterisieren, wurde eine Modellstudie durchgeführt. Bernsteinsäureanhydrid (SAA) und Dodecylamin (N) wurden stöchiometrisch über das Amid (A) zum Imid (I) umgesetzt. Die beiden Substanzen wurden gemischt, dann wurde das Gemisch in passgenauen Stahlampullen in einem Aluminiumtiegel verschiedene Zeiten isotherm getempert. Danach wurden die Konzentrationen der Produkte mit Gaschromatographie bestimmt. Die kinetischen Gleichungen für die beiden Stufen in Abb. 14.2 lauten (mit den Konzentrationen C_i und den Ratenkonstanten k_1 und k_2):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{SAA}}{d\tau} &= \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_{SAA} C_A \\ \frac{dC_A}{d\tau} &= -\frac{dC_{SAA}}{d\tau} - \frac{dC_I}{d\tau} \\ \frac{dC}{d\tau} &= k_2 C_A \end{aligned} \tag{14.1}$$

Dies beschreibt den gemessenen Ablauf in Abb. 14.5 zutreffend, in der die Daten für die Reaktion bei 250 °C vorgestellt werden. Wie Abb. 14.5a beweist, erscheint das Amid als Zwischenprodukt und verschwindet dann wieder, wobei das Imid als Hauptprodukt entsteht. Die Anpassung von Gl. 14.1 ergab die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ in Abb. 14.5b. Die erste Stufe zum Amid erwies sich als etwas schneller als die zweite. Die Reaktion ist bei den hohen Temperaturen sehr schnell. In Abb. 14.5b ist zur Orientierung eine Linie bei 2 min eingezeichnet, der Zeitgrenze für REX-Prozesse. Diese Grenze wird über 200 °C unterschritten.



a b

Abb. 14.5. Kinetik der Modellreaktion gemäß Abb. 14.2:
(a) Zeitkurven der Komponenten, (b) Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der beiden Stufen als Funktion der Temperatur, bestimmt mit Gl. 14.1

Abb. 14.5b muss aber mit Vorsicht interpretiert werden. Die Halbwertszeit darf nicht als Zeitmaß einer vollständigen Reaktion genommen werden. Bei ihr ist die Umsetzung durchaus noch nicht vollständig. Für guten Umsatz muss, wie in Abb. 14.5a erkennbar, eine Zeit von $5\tau_{1/2}$ zugelassen werden, für fast vollständigen Umsatz sogar $10\tau_{1/2}$. Bei Temperaturen über 250 °C bleiben diese Zeiten laut Abb. 14.5b aber immer noch unter 2 min.

Zudem ist aber noch zu bedenken, dass die Halbwertszeit invers proportional der Absolutkonzentration des Ansatzes ist:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{MSA}} \tag{14.2}$$

Daraus ergibt sich eine Korrektur: In der Modellreaktion, bei der unverdünnt gearbeitet wurde, enthielt das System ≅ 35 Gew% MSA. Im Produkt $[PBA_1PA12_3]_{50:50}$ sind aber zum Beispiel nur ≅ 0.5 Gew% MSA enthalten. Dies erhöht die für hohen Umsatz nötigen Zeiten um einen Faktor von ≅ 70.

Deshalb wurde die Pfropfung im Extruder 10 min lang bei 300 °C durchgeführt. Nach Abb. 14.5b ergibt sich für diesen Prozess mit Gl. 14.2 eine Halbwertszeit von ≅ 7 min. Somit war mit erheblichem, wenn auch nicht vollständigem Umsatz zu rechnen.

In der Industrie würde man bei 320-350 °C arbeiten, wo sich hinreichender Umsatz in 2 min, also in einem regulär laufenden Extruder einstellen kann.

14.4 Rheologie

Messungen der Viskosität bewiesen dann immerhin eindeutig, dass merkliche Pfropfung stattgefunden hatte. Die Rheologie der Pfropfprodukte wurde mit zwei Methoden charakterisiert.

Erstens wurde die Kraft gemessen, die benötigt wird, um die viskose Schmelze zu drehen. Diese Kraft ist ein Maß der Schmelzeviskosität. In Abb. 14.6 ist ein Maximum festzustellen: Das Produkt $[PBA_1PA12_3]_{50:50}$ ist viel zähflüssiger als die Produkte, in denen entweder das PBA oder das PA12 vorherrscht.

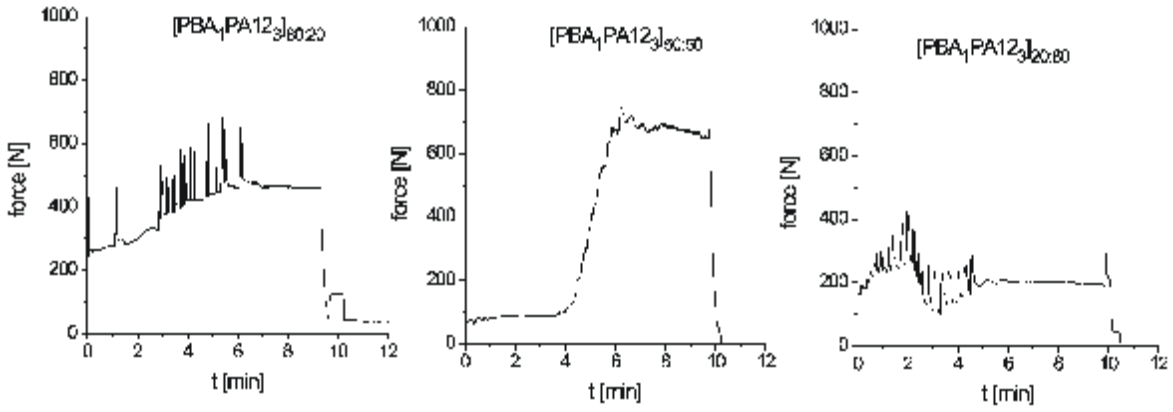


Abb. 14.6. Kraft auf dem Sensor in der Schmelze im Mikroextruder, PBA_1.Anteile w: (a) 80, (b) 50, (c) 20 Gew%

Dies bestätigte sich, als die Schmelzviskosität der Produkte wie in Kap. 13.3 vermessen wurde. In Abb. 14.7 werden die frequenzabhängigen Viskositäten präsentiert. Die niederviskosen Schmelzen sind newtonscher, die Art höherviskosen zeigen dagegen Scherverdünnung.

Die Pfropfcopolymere sind deutlich zäher als ihre beiden Komponenten. Der Vergleich in Abb. 14.8 lehrt, dass PA6 höherviskos ist als Pfropfprodukte, außer dem 50:50-Produkt.

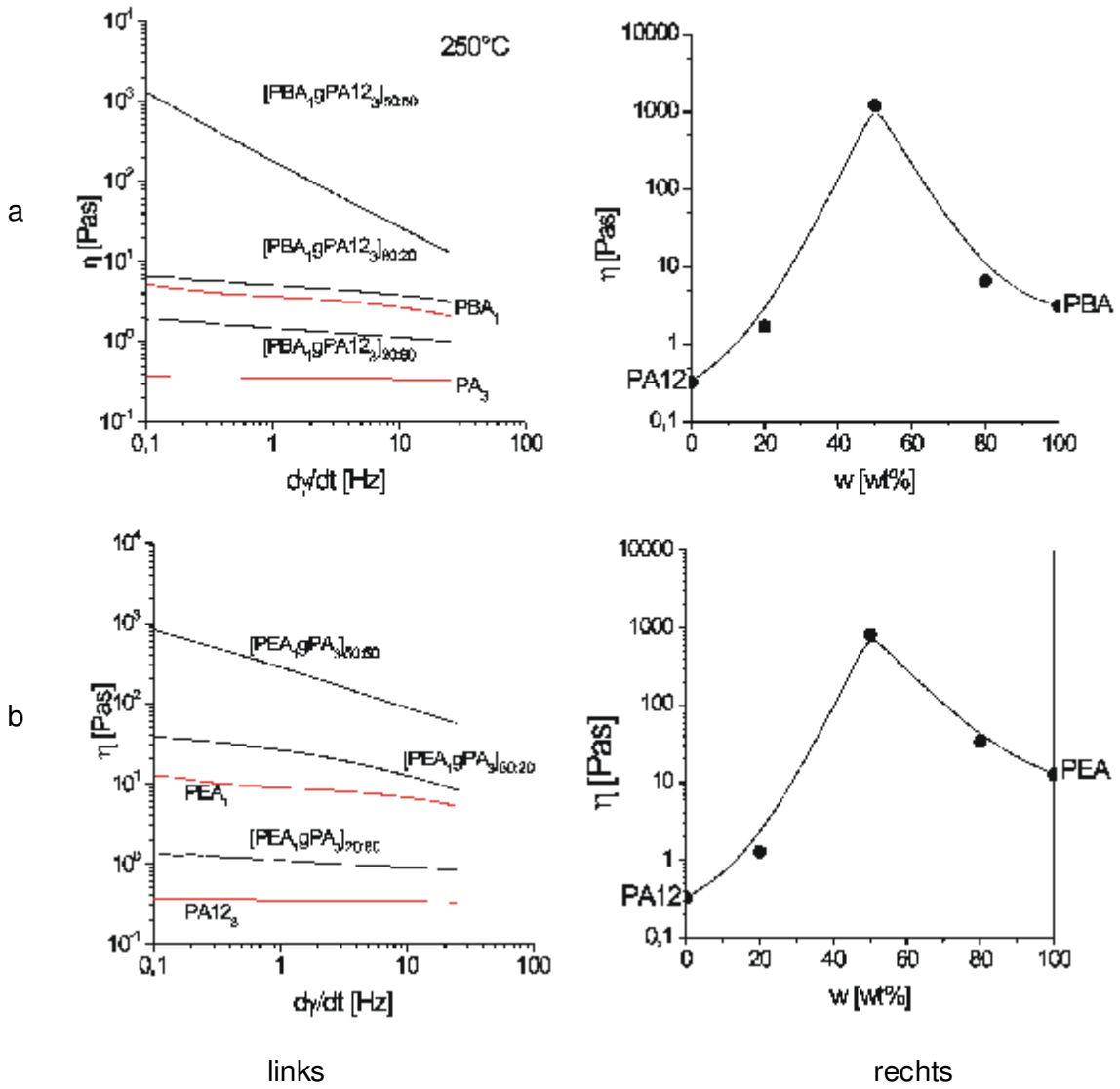


Abb. 14.7. Viskosität η der Pfropfprodukte mit (a) PAB_1, (b) PEA_1, (links) Frequenzkurven (dγ/dt) und (rechts) statische Viskosität als Funktion des Polyacrylatanteils w

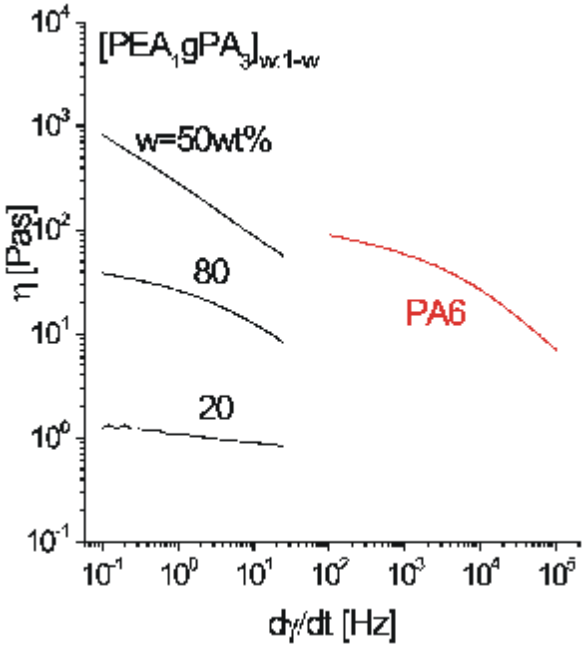


Abb. 14.8.
Viskosität der PEA-Pfropfprodukte aus Abb. 14.7 im Vergleich mit PA6 bei 250 °C (Abb. 13.13)

Dieses Pfropfprodukt mit der symmetrischen Zusammensetzung 50:50 stellt in Abb. 14.7 eine Anomalie dar. Die Viskositäten von einfachen Blends aus zwei Polymerkomponenten liegen meistens annähernd linear interpolierend zwischen denen der beiden Polymeren. Das 50:50-Produkt ist aber sehr viel zähflüssiger. Dies deutet darauf hin, dass es eine cokontinuierliche Nanostruktur nach Abb. 14.9 aufbaut, in der die Phasen wegen der Pfropfverbindungen stark aneinander gebunden sind. Beim Fließen der Schmelze werden immer wieder Pfropfketten aus den Nanophasen herausgezogen, worauf sie sich immer wieder neu organisieren. Dieser dauerhafte Prozess, der das Abgleiten der Ketten behindert, muss offenbar von starken Scherspannungen erzwungen werden.

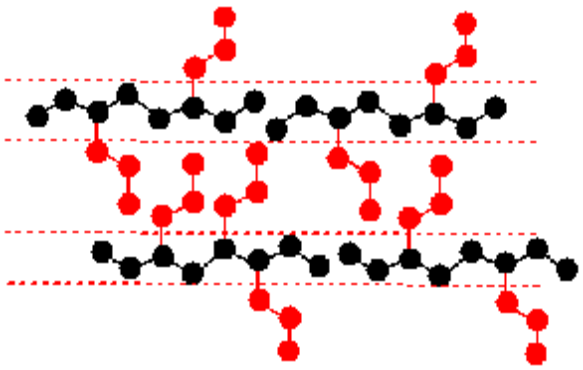


Abb. 14.9.
Lamellare Nanostruktur eines Pfropfcopolymers mit ähnlichen Anteilen der Rückgrat- und Astketten

14.5 Phasenmorphologien

Um die Phasenmorphologien zu charakterisieren, wurden Ultradünnschnitte unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) inspiziert. Wie schon an Abb. 3.23 demonstriert wurde, gelangen bei diesen duktilen, weichen Produkten leider keine perfekten Dünnschnitte. Die Qualität der TEM-Aufnahmen ließen deswegen zu wünschen übrig.

In Abb. 14.10 und Abb. 14.11 sind die Aufnahmen abgebildet. Die Bilder der PBA-sind lesbarer als die der PEA-Produkte. Man kann dennoch keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Die Produkte 80:20 und 20:80 weisen anscheinend eine Matrix der Hauptkomponente auf, in der die Minderkomponente dispergiert ist. Bei der Zusammensetzung 50:50 ist dies zumindest uneindeutig. Es kann eine cokontinuierliche Morphologie beider Polymere vorliegen. Der mikroskopische Beweis konnte aber nicht erbracht werden. Der rheologische Beweis dafür in Abb. 14.7 ist überzeugender.

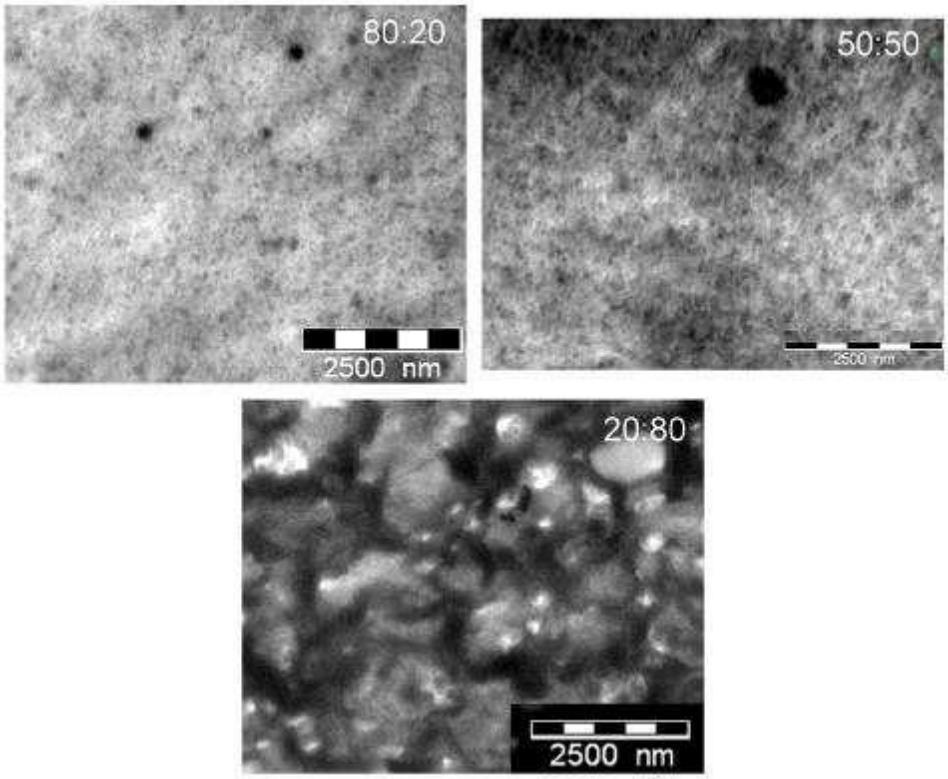


Abb. 14.10. PBA_1gPA12_3 mit verschiedenen PBA-PA-Verhältnissen, weiß: PBA, schwarz: PA12

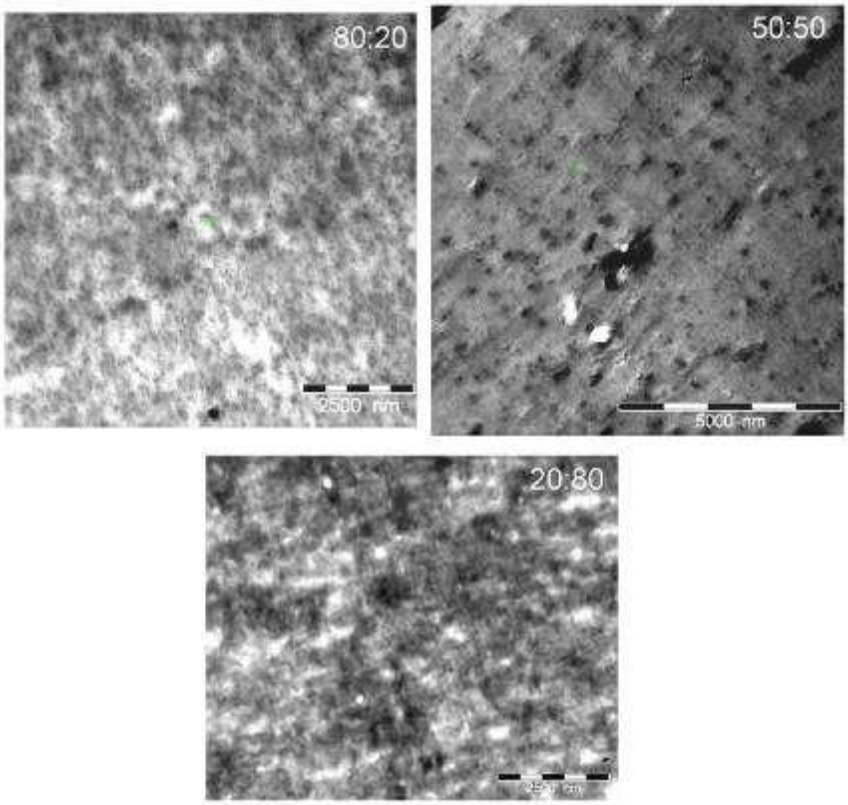


Abb. 14.11. PEA_1gPA12_3 mit verschiedenen PEA-PA-Verhältnissen, weiß: PEA, schwarz: PA12

Um zu demonstieren, dass die Morpholgien auf größerer Skala recht homogen sind, wird Abb. 14.12 gezeigt. Die Struktur weist kaum Störungen auf.

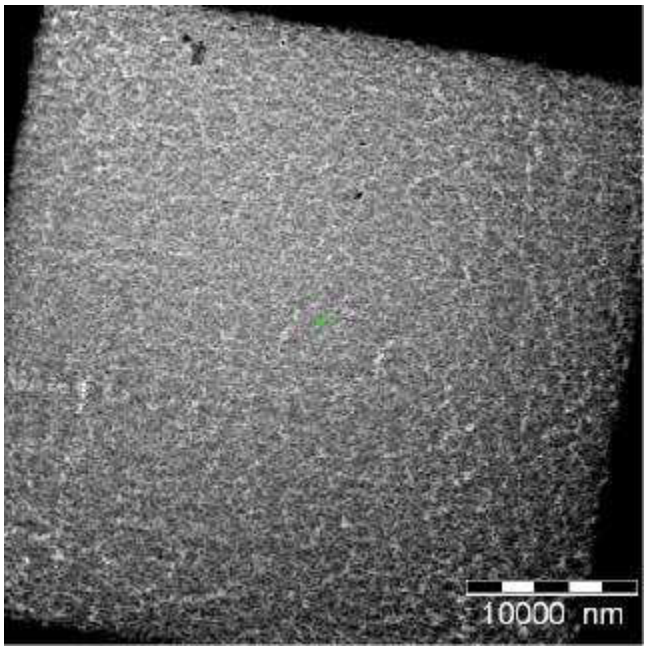


Abb. 14.12. Überblicksaufnahme des Produkts PEA_1gPA12_3, 80:20

14.6 Phasenübergänge

Die DSC-Kurven in Abb. 14.13 zeigen die Glastemperatur des Polyacrylats und den Schmelzpunkt des PA12. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass sich die beiden Komponenten in den Pfropfprodukten voneinander trennen.

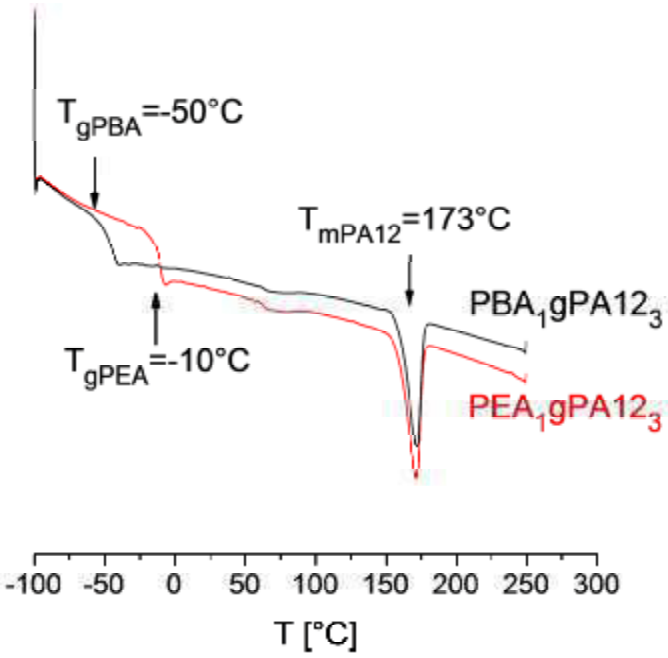


Abb. 14.13. DSC-Kurve der Pfropfprodukte [PBA_1gPA12_3] und [PEA_1gPA12_3] mit dem Massenverhältnis 50/50 Gew%

14.7 Produkte

Der Pfropfgrad der Polyacrylat-PA12-Kopplung konnte nicht genau ermittelt werden. Zur Zusammensetzung der Pfropfprodukte kann aber folgendes festgestellt werden:

Pfropfreaktionen sind sehr selten vollständig. Sie führen deshalb meistens zu einem Gemisch des Pfropfcopolymers selbst und den beiden zugehörigen Homopolymeren. Bei den Pfropfprodukten dieser Arbeit trifft dies jedoch nicht ganz zu. In Abb. 14.14 sind Copolymere aus einer PBA_1- oder PBA_3-Rückgratkette (oder PEA-) dargestellt, die vollständig mit PA12 besetzt sind. Beide tragen sehr viele Pfropfäste. Deshalb ist auch bei unvollständigem Umsatz auszuschließen, dass überhaupt nicht bepfropfte Polyacrylatketten übrig bleiben. Die Gemische bestehen somit immer nur aus dem Pfropfcopolymer und dem PA12-Homopolymer.

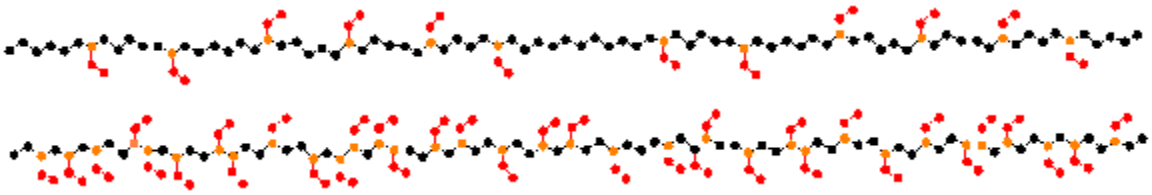


Abb. 14.14. Architektur der Pfropfketten mit PBA_1 und PBA_3 (oder PEA)

Allerdings war bei Ansatzgemischen mit viel PA12 mit einem zuweilen hohen PA12-Homopolymeranteil zu rechnen, weil bei diesen die Amino- die MSA-Funktionen überwogen: Bei gegebenem Gewichtsanteil w des Polyacrylats ergeben sich folgende molaren Konzentrationen der beiden Funktionen:

$$n_{MSA} = \frac{xw}{M_{MSA}} \cong 10^{-4} w \qquad (14.3)$$

$$n_{NH2} = \frac{1-w}{M_{PA12}} \cong 3.10^{-4}(1-w)$$

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung des stöchiometrischen Gemischs:

$$w_{1:1} = \frac{M_{MSA}}{M_{MSA} + xM_{PA12}} \qquad (14.4)$$

Gemische mit einem geringeren Polyacrylatanteil $w < w_{1:1}$ enthielten immer PA12-Homopolymer, selbst bei vollständigem Umsatz. Dies ist bei Produkten aus PBA_1 und PEA_1 bei w < 77 Gew% und bei PBA_3 und PEA_3 bei w < 50 Gew% der Fall. Der Anteil des PA12-Homopolyamids wurde aufgrund von unvollständigem Umsatz der Pfropfung noch weiter erhöht.

Von den Ansatzgemischen mit Anteilen von 20, 50 und 80 Gew% Polyacrylat, die untersucht wurden, lieferten somit alle außer eventuell denen mit 80 Gew% Polyacrylat Produktgemische aus dem Pfropfcopolymer und PA12.

15 Compounds der TPE mit Graphit

Compounds der Pfropfprodukte mit Graphit wurden wie in Kap. 4 und Kap. 6 hergestellt. Aus den Extrudaten wurden Platten gespritzt.

15.1 Extrusion und Spritzguss

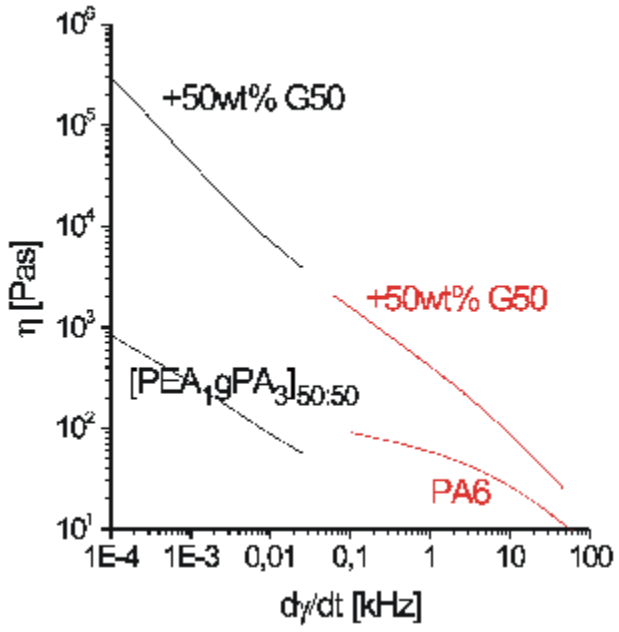
Die Polymeren wurden zusammen mit dem Graphit G50 bei 250 °C im Mikroextruder compoundiert. Wegen der erniedrigten Viskosität der Pfropfprodukte hätte sogar bei 200 °C gearbeitet werden können, knapp über dem PA12-Schmelzpunkt. Bei 250 °C gelang es aber, 70 Gew% Graphit einzuarbeiten, weit über der Grenze von 40 Gew% beim PA6 (Kap. 4.1). Mit diesen Extrudaten wurden Platten gespritzt.

15.2 Rheologie

In Abb. 15.1 werden die Schmelzeviskositäten der Pfropfprodukte ohne und mit 50 Gew% Graphit gezeigt. Mit dem Graphit wurden die Schmelzen erwartungsgemäß zähflüssiger. Der Effekt der anomal hohen Viskosität des Pfropfcopolymers 50:50 erschien aber nur noch in abgeschwächter Form. Wie Abb. 15.2 beweist, entspricht das Graphitcompound mit $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ rheologisch ungefähr dem entsprechenden Compound mit PA6.

Abb. 15.1. Schmelzeviskosität verschiedener Compounds aus Pfropfprodukten $[PBA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ und $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ ohne oder mit 50 Gew% Graphit G50

Abb. 15.2. Schmelzeviskosität des Pfropfprodukts $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ und PA6 (Abb. 5.4).



15.3 Morphologien

Die Verteilung des Graphits in den Pfropfprodukten entsprach der im PA6 (Kap. 7). In der Hellfeldlichtmikroskopie-Aufnahme in Abb. 15.3 und Abb. 15.4 sieht man die bei 10 Gew% Graphitanteil gut dispergierten G50-Lamellen in der Copolymermatrix.

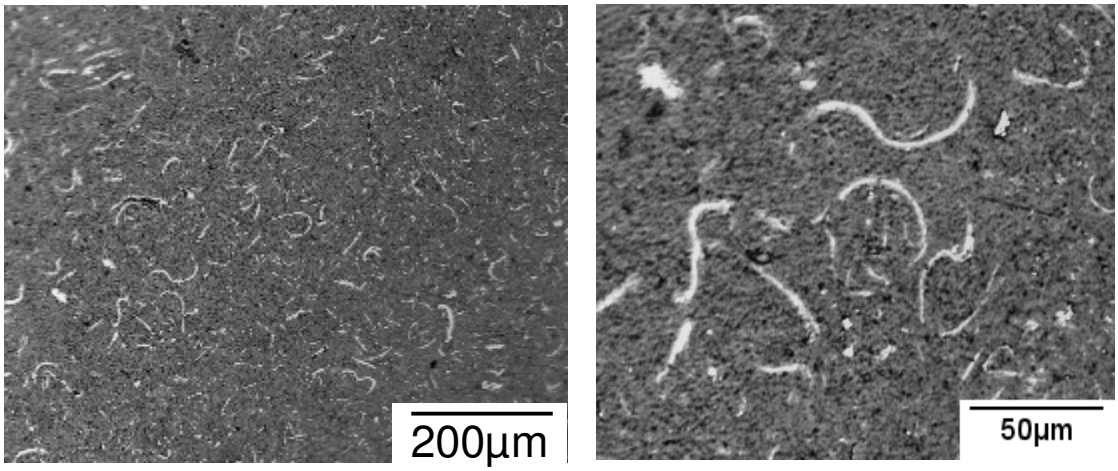


Abb. 15.3. $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ mit 10 Gew% G50

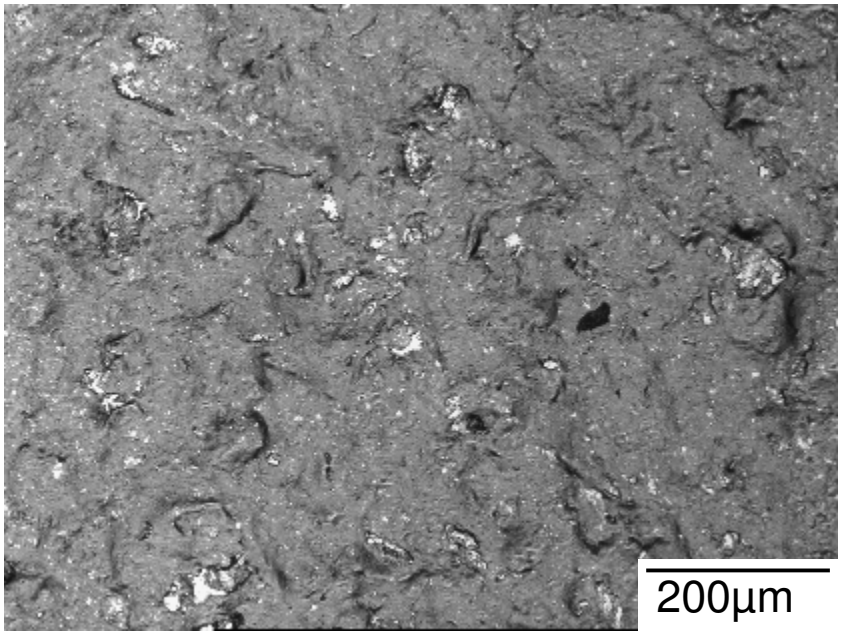
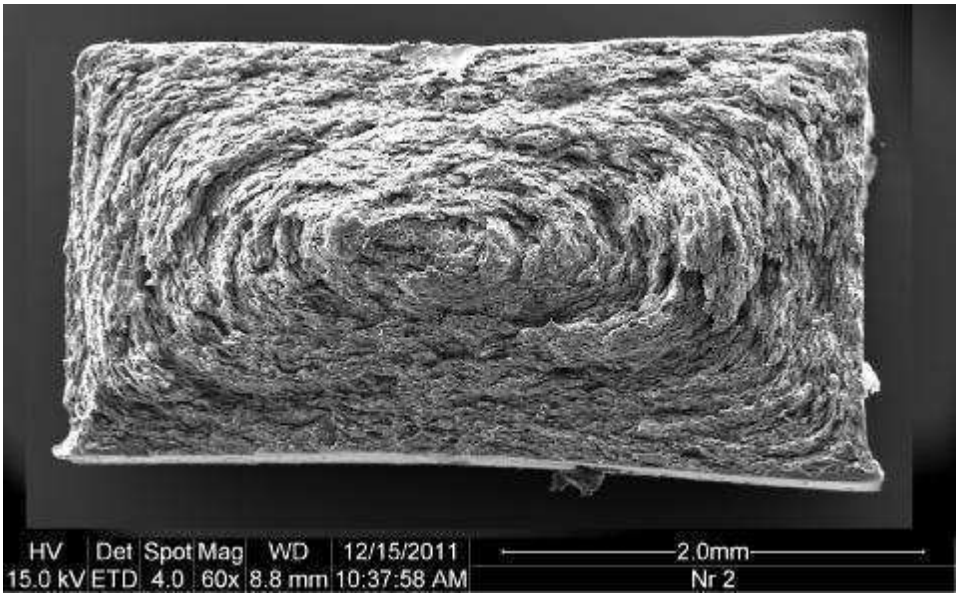


Abb. 15.4. Wie Abb. 15.3, aber im Dunkelfeldmodus

Bei den Spritzgussplatten erschienen die gleichen Effekte wie in Kap. 7. Der Querschnitt durch einen Prüfstab in Abb. 15.5 zeigt, dass sich die Graphitlamellen parallelisierten, wobei sie sich am Rand parallel anordneten und im Zentrum quer dazu, wie schon in Abb. 7.20.



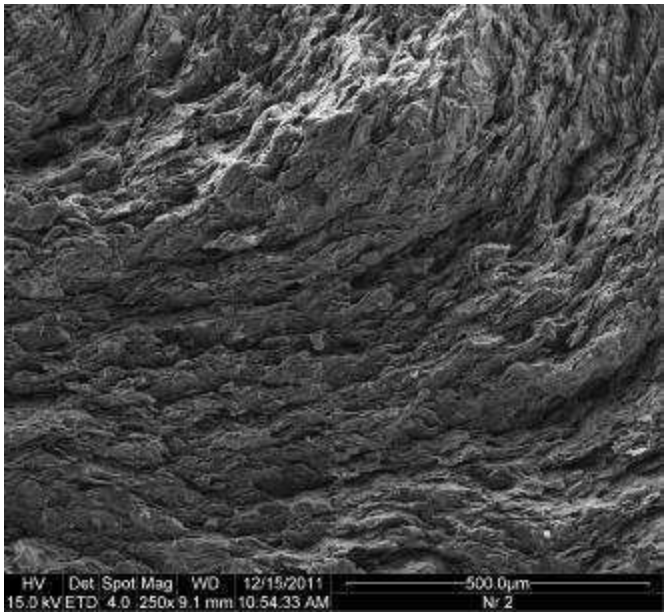
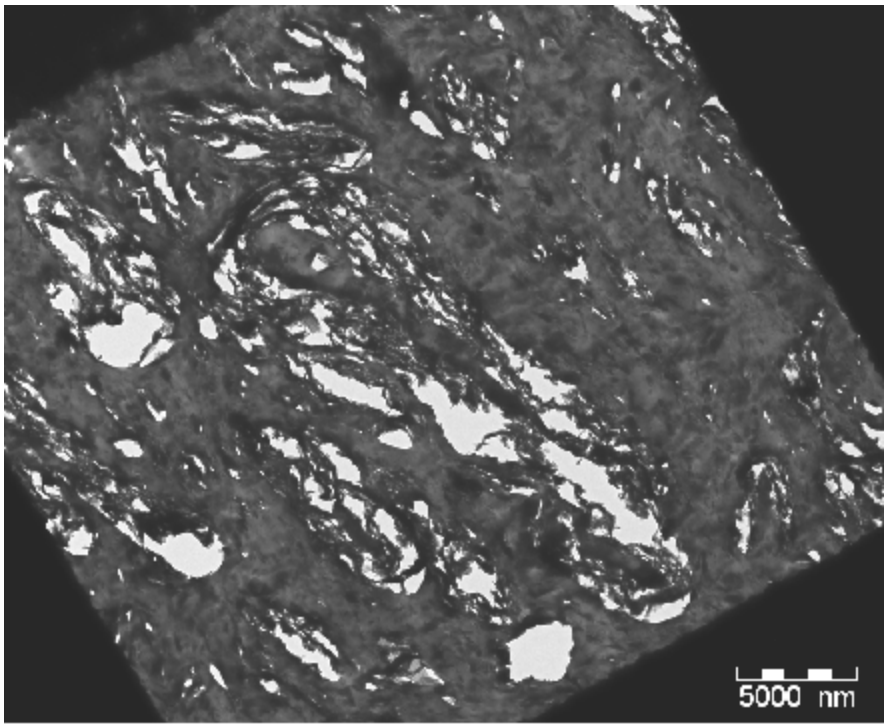


Abb. 15.5. Querschnitt durch einen Spritzgusskörper aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 50 Gew% G50

Mit TEM-Aufnahmen ließen sich aber keine Detailinformationen erhalten. Bei der Präparation der Ultradünnschnitte wurden die Proben immer zerrissen, wie Abb. 15.6a beweist, weil die weiche Polyacrylatkomponente die ohnehin bei Polyamiden bekannte Tendenz zum Zerreißen noch verstärkte.

a



b

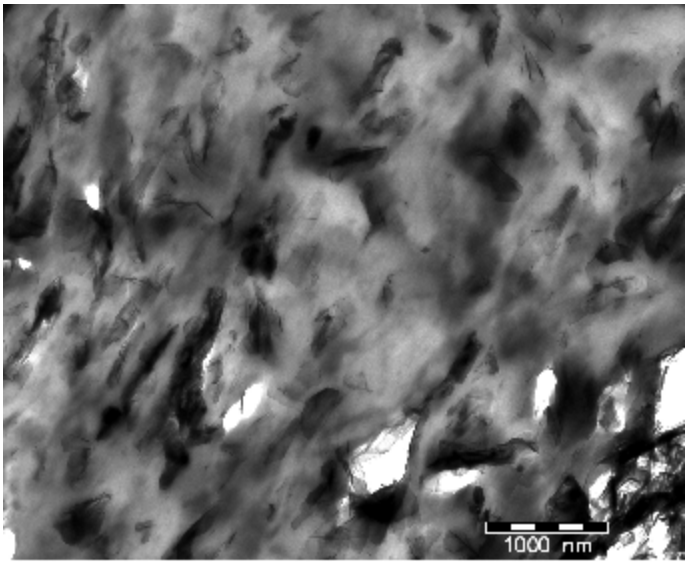


Abb. 15.6. TEM-Aufnahmen eines Compounds aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 10 Gew% G50

Nur lokale Felder konnten abgebildet werden, in denen aber nur untypisch kleine Graphitpartikel zu sehen waren, viel kleiner als die Lamellen in Abb. 15.3-15.5. In Abb. 15.7 wird noch ein ebenso zerstörter Schnitt durch eine Probe mit 50 Gew% Graphit gezeigt. Der Unterschied zu 10 Gew% ist nicht feststellbar. Die TEM-Analyse wurde daraufhin abgebrochen.

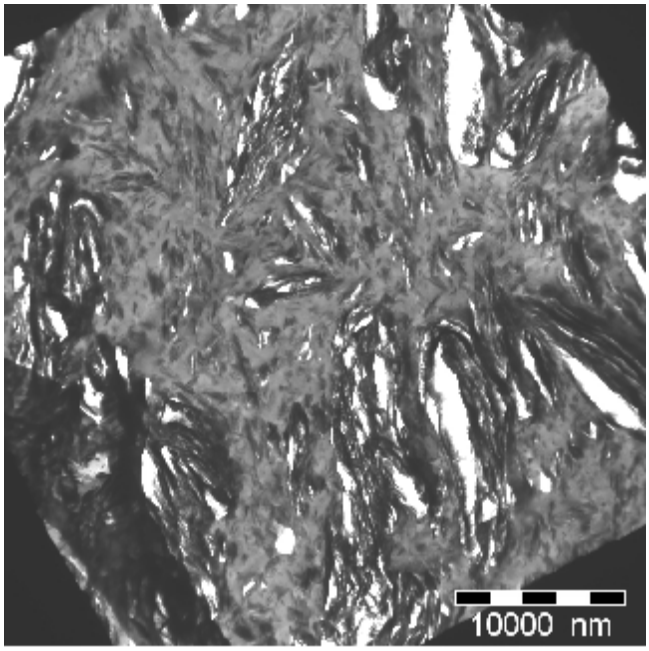


Abb. 15.7. TEM-Aufnahmen eines Compounds aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 50 Gew% G50

15.4 Gemeinsames Pfropfen und Compoundieren

Da die Prozesse der Herstellung der Pfropfprodukte und ihre nachfolgende Compoundierung mit Graphit beide unter ähnlichen Bedingungen im Extruder durchgeführt werden, stellte sich die Frage, ob beide kombiniert werden können. Die Pfropfreaktion erforderte 10 min bei 300 °C (Kap. 14.3). Sie wäre über 320 °C in 2 min abgeschlossen und somit für einen kontinuierlich laufenden Extruder geeignet. Unter diesen Bedingungen hätte auch gleich der Graphit eingearbeitet werden können. Dann wären die Compounds in einer einzigen Stufe entstanden.

Diese Kombination ist somit möglich. Sie wurde nur deshalb nicht verfolgt, weil für die Extrusion bei so hohen Temperaturen besondere Maßnahmen der Stabilisierung der Schmelze nötig gewesen wären.

16 Elektrische und Wärmeleitfähigkeit

Die elektrische und die Wärmeleitung wurde wie in Kap. 8 und Kap. 9 vermessen. Die beiden Leitfähigkeiten sind in Tab. 16.1 für die Komponenten angegeben.

Tab. 16.1. Elektrische- (σ_{DC}) und Wärmeleitfähigkeiten (λ)

	σ_{DC} [S/cm]	λ [W/Km]
Graphit	$2.0\ 10^{3}$	250
PEA	$1.7\ 10^{-16}$	0.18
PA12	$2.0\ 10^{-16}$	0.25

16.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit aller Pfropfprodukte wurde wie in Kap. 8 mit verschiedenen Graphitanteilen gemessen, allerdings nur quer zur Probenfläche, in z-Richtung. Im folgenden werden aber nur wenige Diagramme zeigt (Abb. 16.1 und Abb. 16.2), weil sich herausstellte, dass die Polymermatrix praktisch ohne Einfluss auf die Leitfähigkeit bleibt.

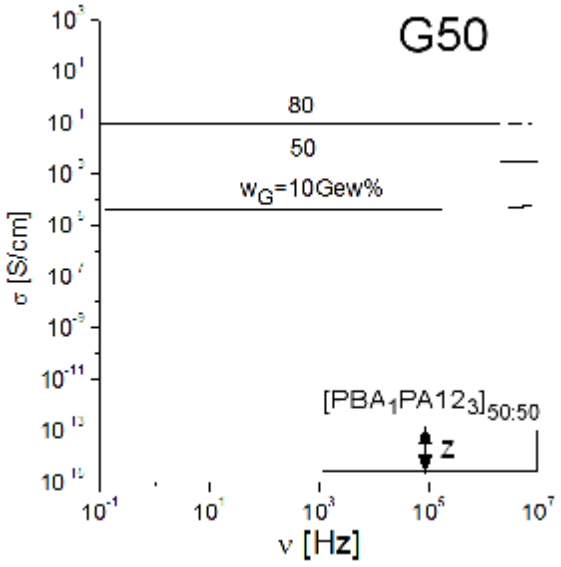


Abb. 16.1. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds von $[PBA_1gPA12_3]_{50:50}$ in z-Richtung

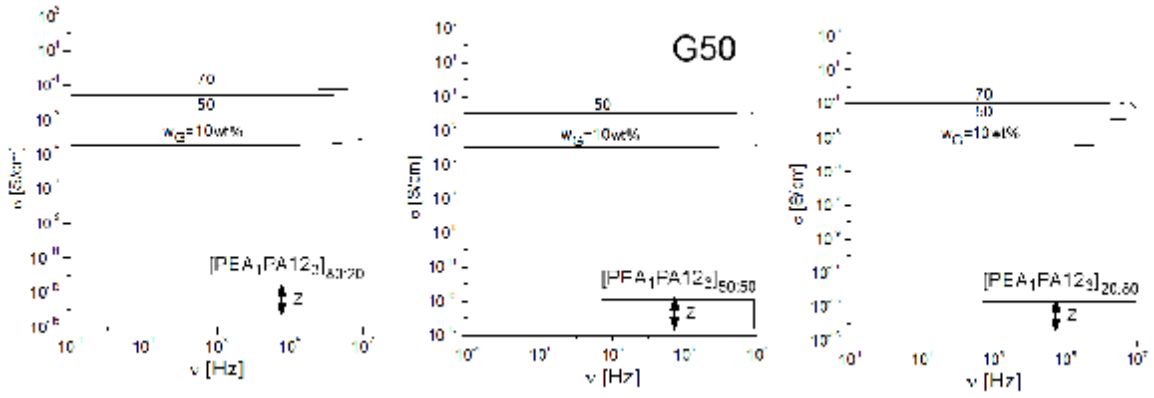


Abb. 16.2. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds von verschiedenen $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ in z-Richtung

Alle Daten der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} der Produkte $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ und des PA6 sind in Abb. 16.3 zusammengefasst. Die elektrische Leitfähigkeit wird fast nur vom Graphit getragen. Deshalb ist der Einfluss der Polymermatrix gering. Auf der linearen Ordinate in Abb. 16.4 ist er zwar erkennbar, angesichts der Größenordnungen, die in Abb. 16.3 logarithmisch gezeigt werden, ist der Effekt des Polymers aber geringfügig.

Abb. 16.3. Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} von Compounds der Pfropfprodukte $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ als Funktion des Graphtigehalts w_G

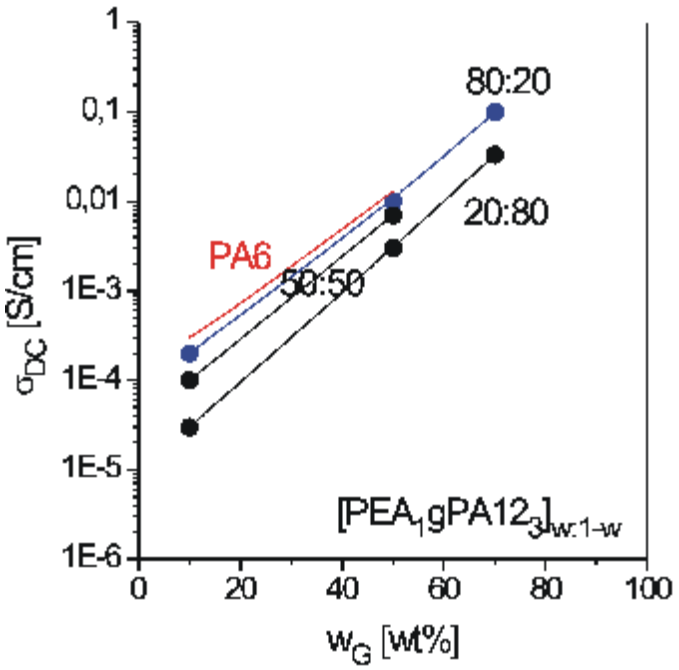
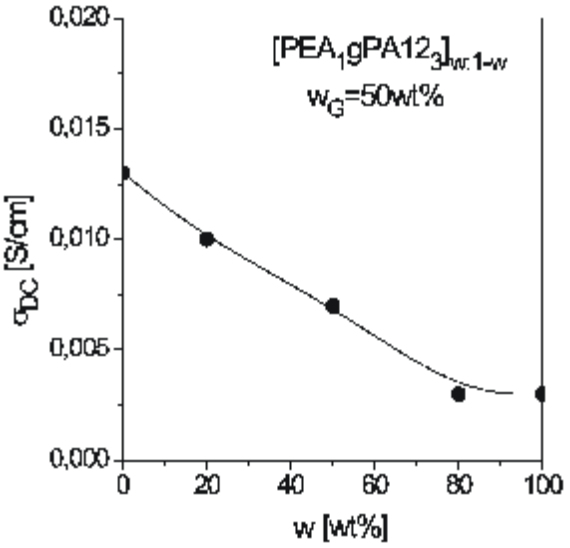


Abb. 16.4.
Leitfähigkeit von Compounds verschiedener Zusammensetzung des Pfropfprodukts mit 50 Gew% Graphit



16.2 Wärmeleitfähigkeit

Die anisotrope Wärmeleitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur mit dem Laserflash-Verfahren aus Kap. 9.2 in x- und z-Richtung vermessen. Nur Ergebnisse für Pfropfprodukte $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ werden gezeigt. In Abb. 16.5 sind die Wärmeleitzahlen α und in Abb. 16.6 die Dichten und spezifischen Wärmen angegeben, aus denen nach Gl. 9.3 die Wärmeleitfähigkeit ermittelt wurde.

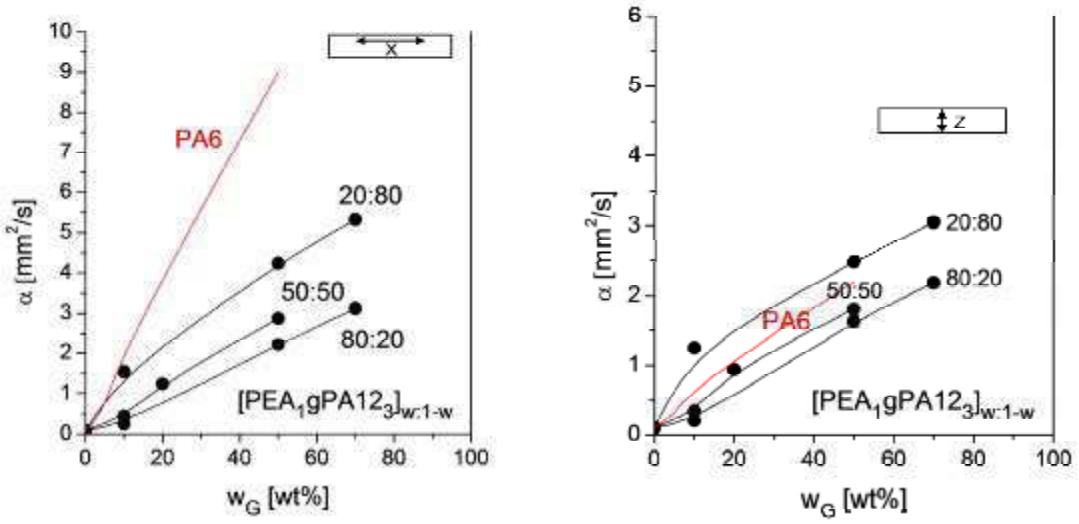
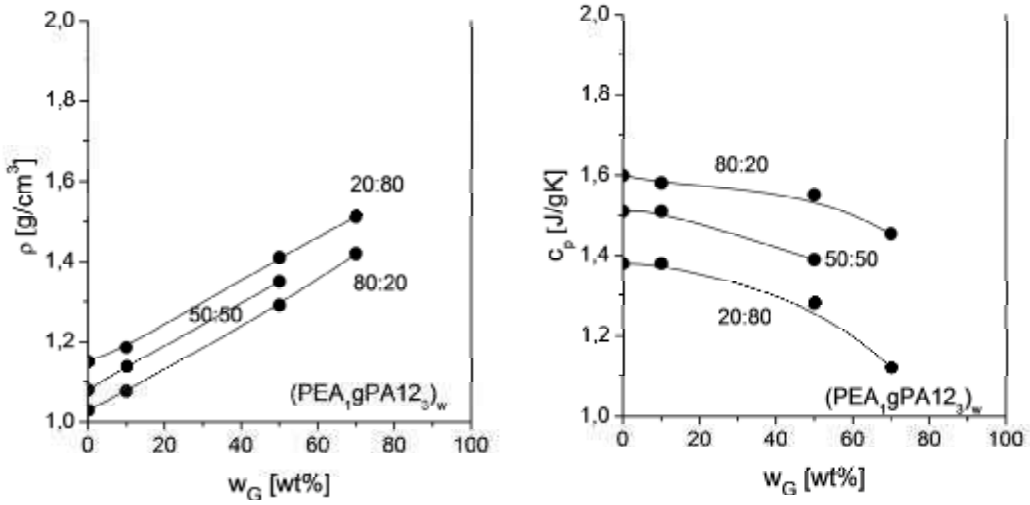


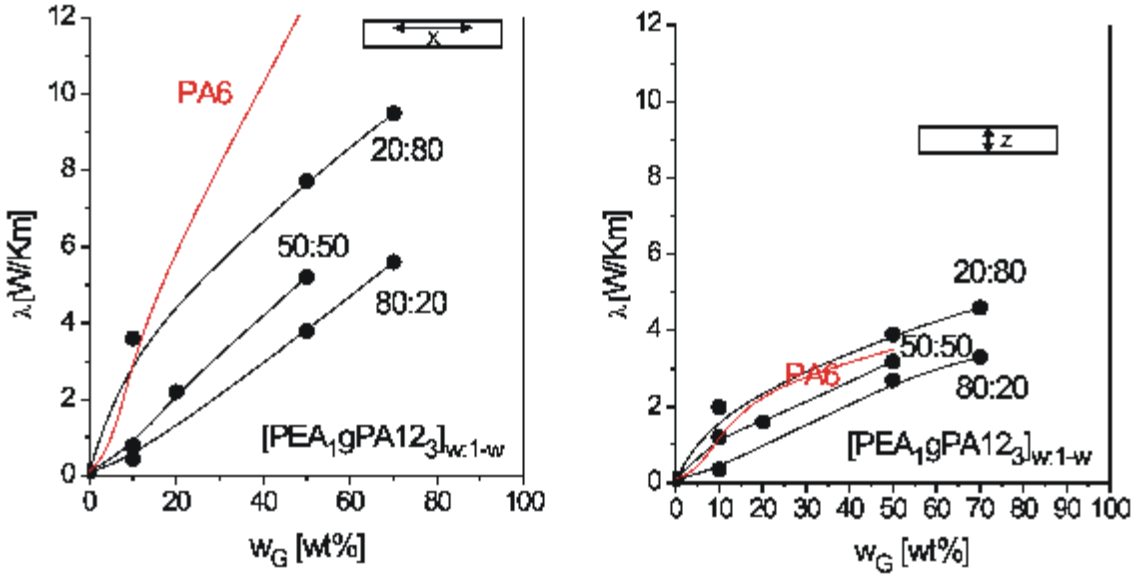
Abb. 16.5. Temperaturleitzahlen α in x- und z-Richtung



a b

Abb. 16.6. Hilfsgrößen für Gl. 9.3: (a) Dichte, (b) spezifische Wärme

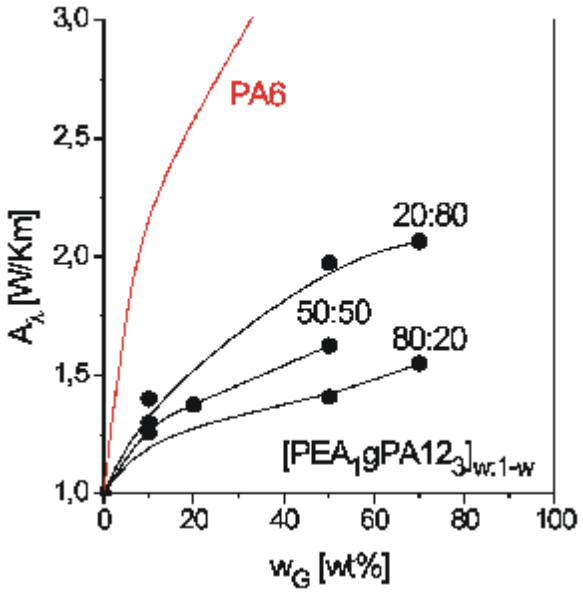
Die Daten für die Wärmeleitfähigkeiten λ in x- und z- Richtung werden die Abb. 16.7 präsentiert und die Anisotropie A_λ (Gl. 8.6) in Abb. 16.8.



a b

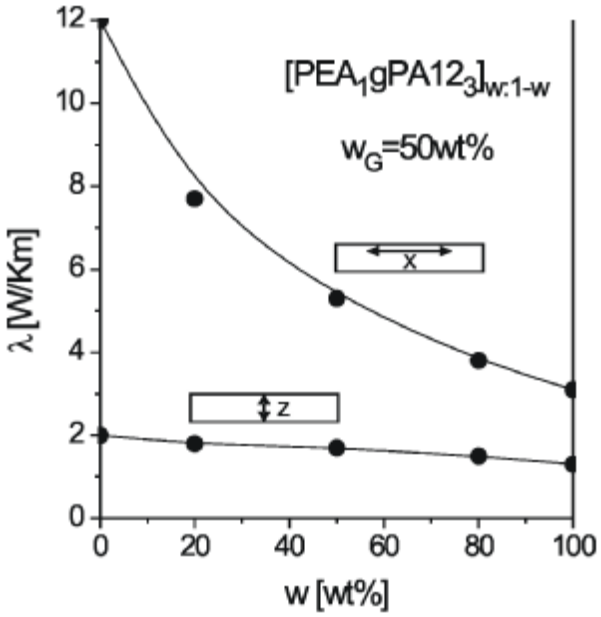
Abb. 16.7. Wärmeleitfähigkeit λ von Compounds aus Pfropfprodukten $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ als Funktion des Graphitgehalts w_G in (a) x-, (b) z-Richtung

Abb. 16.8.
Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit λ von Compounds aus verschiedenen Pfropfprodukten als Funktion des Graphitgehalts im Vergleich mit PA6



Wie Abb. 16.9 beweist, ist der Einfluss der Polymermatrix ebenso wie in Abb. 16.4 auf die Wärmeleitfähigkeit gering. Ebenso wie der elektrische Strom wird auch der Wärmestrom vorrangig durch das phonomische Gitter des Graphits geleitet. Die Polymermatirx hätte nur dann einen merklichen Einfluss auf die elektrische- und Wärmeleitfähigkeit ausüben können, wenn sie die Struktur des Netzwerks der Graphitlamellen in den Compounds verändert hätte. Offenbar war dieses Netzwerk aber in allen Compounds bei gegebenem Graphitgehalt immer gleich.

Abb. 16.9.
Wärmeleitfähigkeit von Compounds von Pfropfprodukten verschiedener Zusammensetzung mit 50 Gew% Graphit

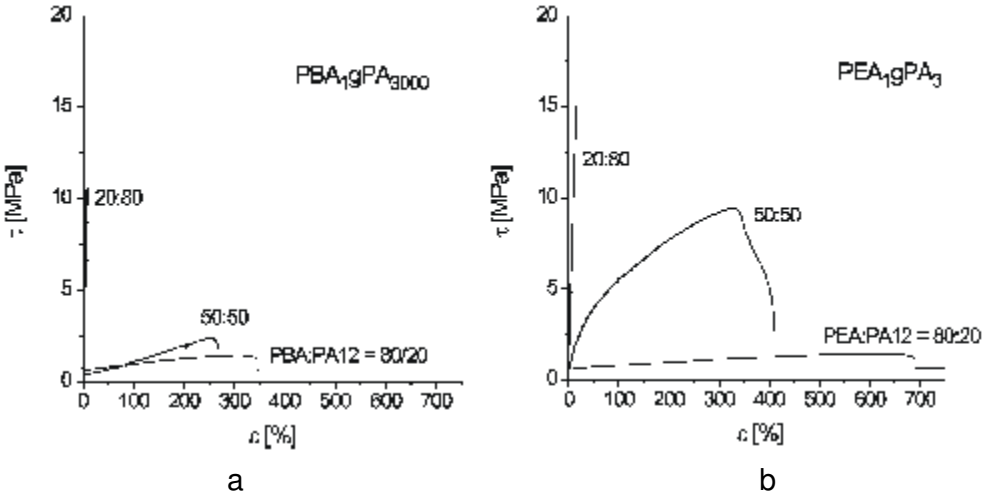


17 Mechanik

Die TPEs und ihre Graphitcompounds wurden mit Zugdehnungsmessungen geprüft. In diesem Kapitel werden die Pfropfprodukte PBA_1gPA12_3 und PEA_1gPA12_3 ohne und mit Graphit beschrieben, vor allem mit G50.

17.1 Pfropfprodukte ohne Graphit

Von den reinen Pfropfcopolymeren erwiesen sich die mit PEA als Elastomer denjenigen mit PBA als weit überlegen. Wie die Zugdehnungskurven in Abb. 17.1 zeigen, waren die letzteren durchweg weniger fest und weniger zäh. Offenbar waren die PBA-Produkte wegen der extrem niedrigen Glastemperatur von -50 °C zu weich. Die höhere Glastemperatur des PEA bei -10 °C erwies sich als günstiger für die Energieaufnahme der Pfropfcopolymere.

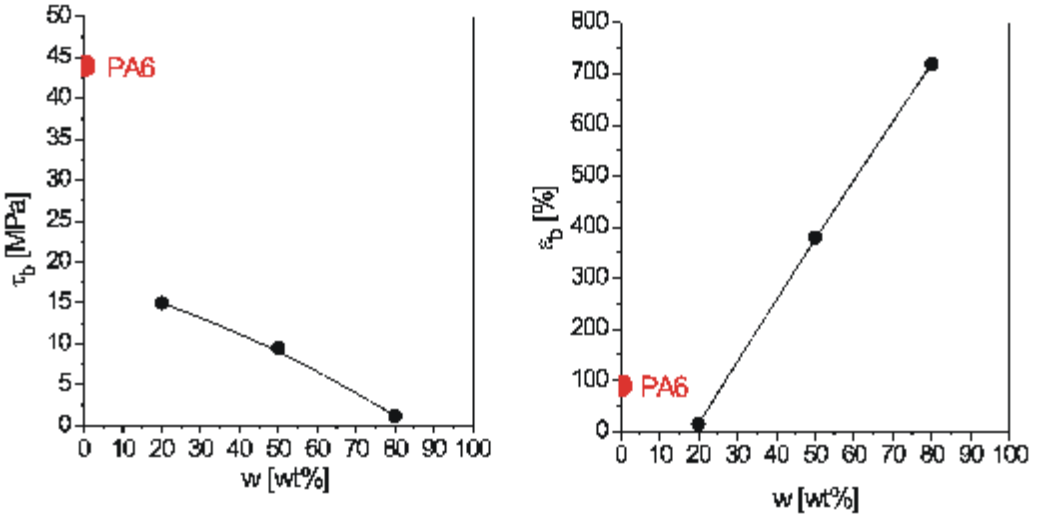


a b

Abb. 17.1 Zugdehnungskurven der Pfropfprodukte mit verschiedenen Zusammensetzungen: (a) PBA_1gPA12_3, (b) PEA_1gPA12_3

In Abb. 17.2 werden die Daten der Zugfestigkeit τ_b und der Bruchdehnung ε_b der Pfropfprodukte $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ vorgestellt. Erwartungsgemäß sinkt die Zugfestigkeit mit dem Gehalt des elastomeren PEA und die Bruchdehnung steigt. Das PA12-reiche Copolymer PEA_1gPA12_3 20:80 sollte dem reinen Polyamid ähneln, kommt aber an die Daten des PA6 (Abb. 10.1) nicht heran. Das Copolymer ist weniger fest

und spröder. Darin schlägt sich nieder, dass die PA12-Ketten extrem kurz gestaltet wurden.



a b

Abb. 17.2. Daten zum Bruch aus Abb. 17.1:
(a) Bruchspannung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b

17.2 Pfropfprodukte $[PEA_1PA12_3]_{w:1-w}$ mit Graphit

Die Aufgabe des Polyacrylatanteils in den Pfropfcopolymeren war, die Duktilität der Graphitcompounds zu stärken. Die vom Graphitgehalt abhängigen Zugdehnungskurven in Abb. 17.3 beweisen, dass dies eintrat. Die Spannungs- (τ_b) und Dehnungswerte (ε_b) beim Bruch sind in Abb. 17.4 aufgetragen.

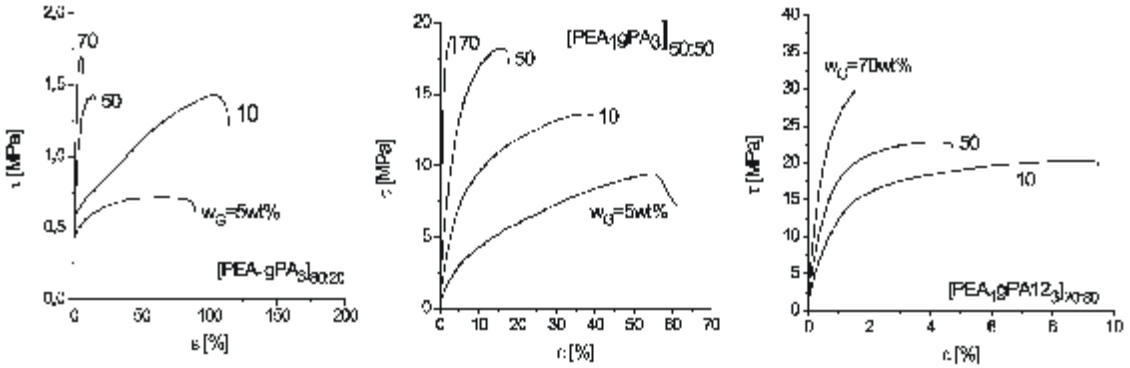
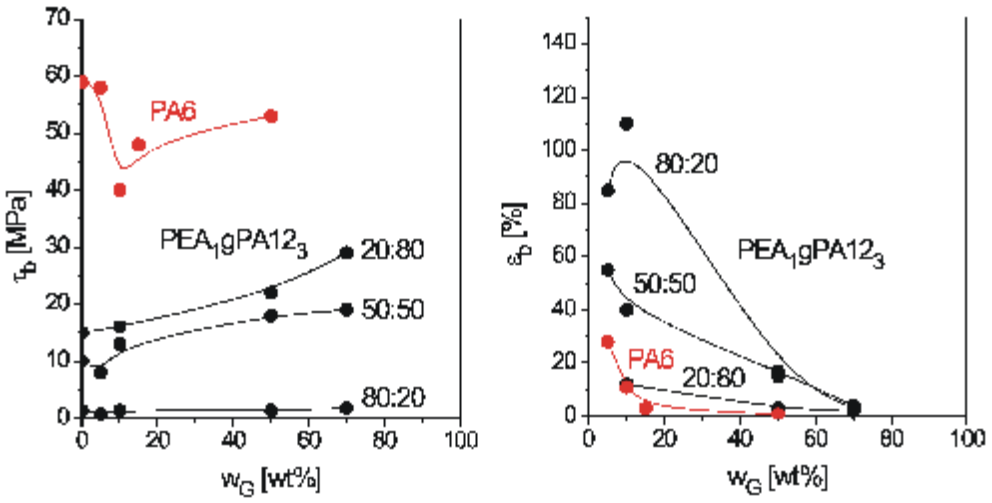


Abb. 17.3. Zugdehnungskurven von Copolymeren $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ mit verschiedenem Graphitgehalt w_G, w: (a) 20, (b) 50, (c) 80 Gew%



a b

Abb. 17.4. Daten zum Bruch aus Abb. 17.3: (a) Zugpannung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b

Erwartungsgemäß steigt die Bruchdehnung mit dem Anteil des Elastomeren PEA. Leider sinkt zugleich wie fast immer bei solchen Elastomermodifizierungen von Thermoplasten auch die Bruchspannung, also die Zugfestigkeit. Dabei wurden aber durchaus zufrieden stellende Kompromisse erreicht. Als solche erscheinen die Compounds aus $[PEA_1PA12_3]_{20:80}$ und $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$, jeweils mit 50 Gew% Graphit, die in Abb. 17.5 rot umkreist sind.

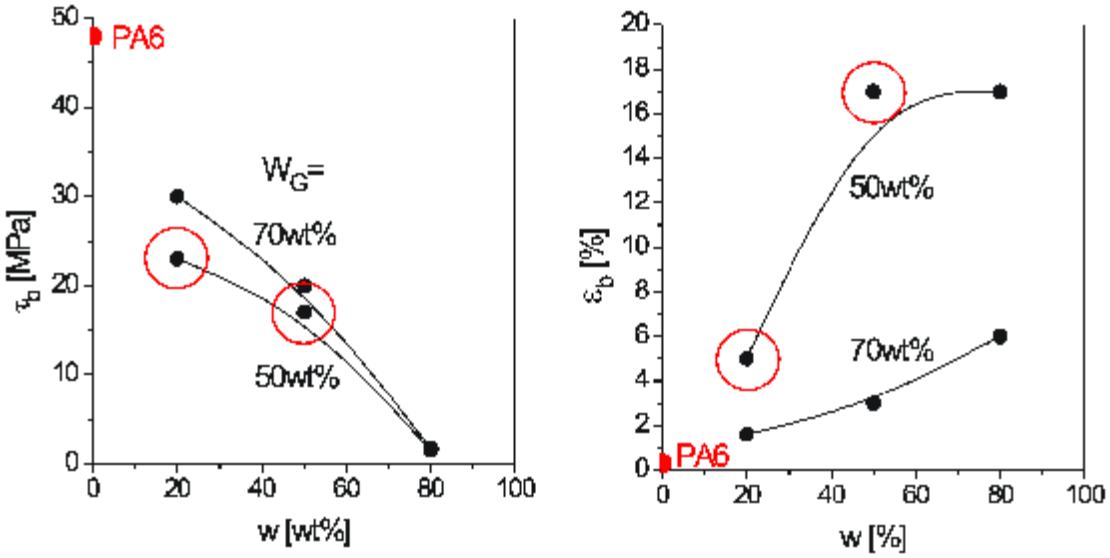


Abb. 17.5. Daten zum Bruch aus Abb. 17.4 bei hohen Graphitgehalten w_G: (a) Zugdehnung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b

17.3 Graphit mit anderen Pfropfprodukten

Um zu demonstrieren, dass mit den Pfropfprodukten $[PEA_1PA12_3]_{w:1-w}$ erreicht war, werden im folgenden die Zugdehnungskurven der Compounds aus anderen Produkten vorgestellt. Die Compounds in Abb. 17.6 stammen alle von 50:50-Copolymeren, in Abb. 17.6a,b entweder aus PEA oder PBA und in Abb. 17.6a,c entweder aus dem kurzkettigen $PA12_3$ oder dem längerkettigen $PA12_8$. In Abb. 17.7 wird PEA_1 mit dem PEA_3 verglichen, das mehr MSA-Einheiten enthält. Die Variationen sind sichtlich unterlegen.

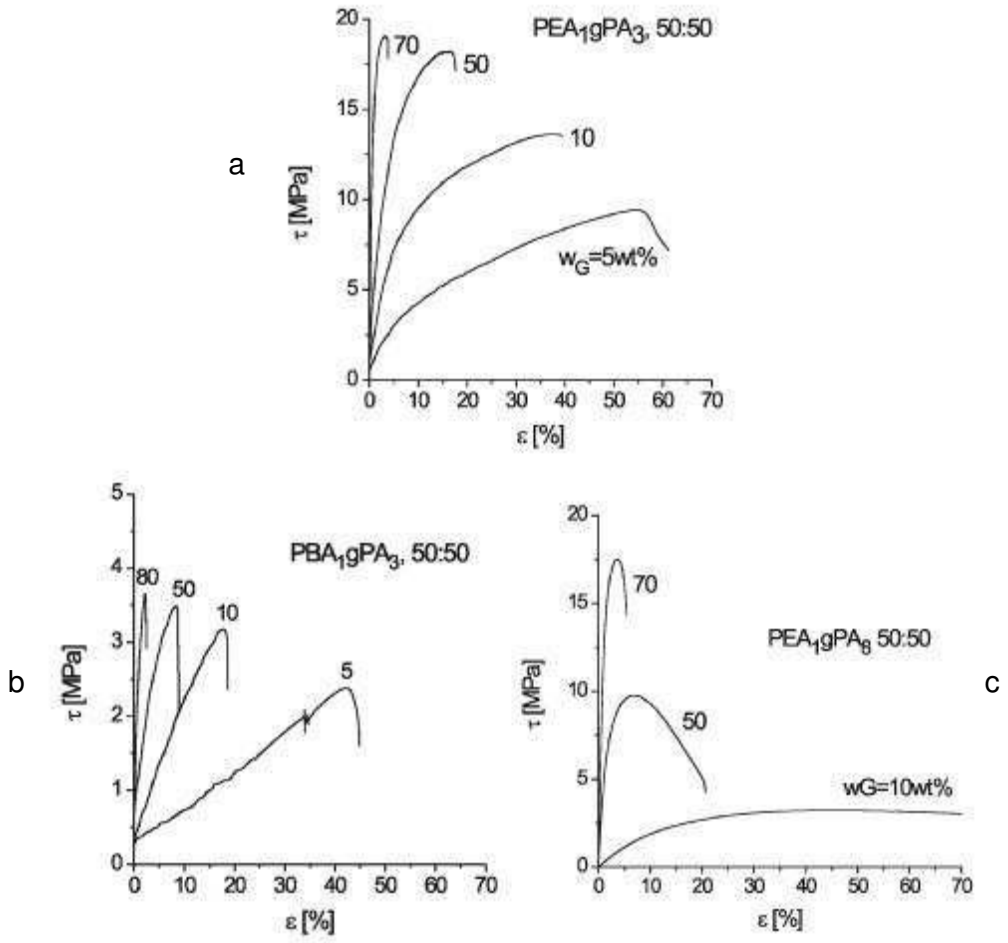


Abb. 17.6. Zugdehnungskurven von Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt w_G aus 50:50-Pfropfprodukten (a) $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (b) $[PBA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (c) $[PEA_1gPA12_8]_{w:1-w}$

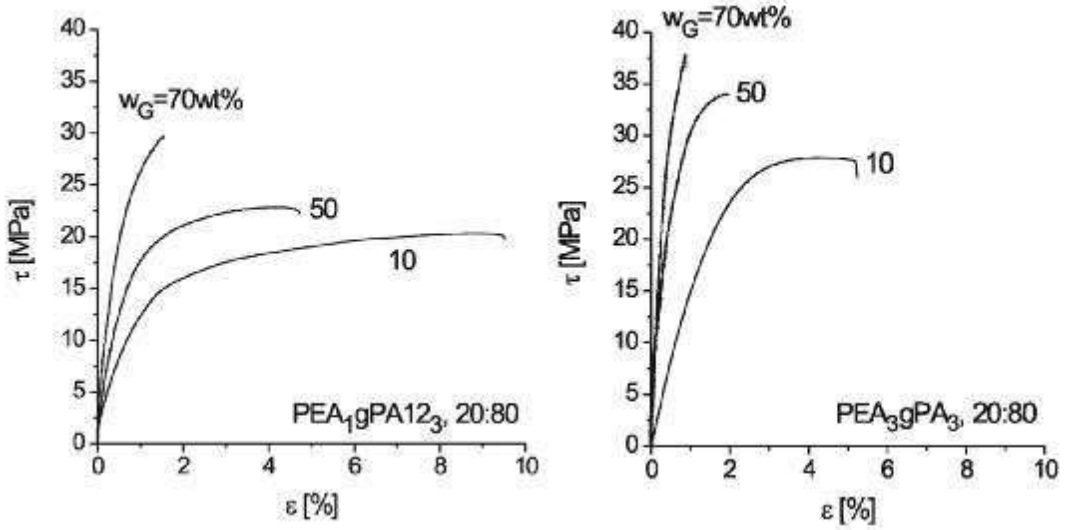
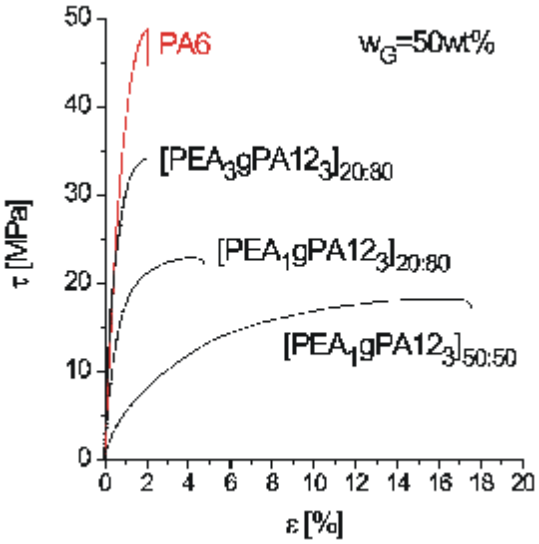


Abb. 17.7. Zugdehnungskurven von Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt w_G aus Pfropfprodukten (a) $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (b) $[PE_3gPA12_8]_{w:1-w}$

Aus Abb. 17.8 geht die Leistungsfähigkeit der Compounds mit viel Polyamidanteil hervor. Gezeigt werden Compounds mit 50 Gew% Graphit. Das PA6-Compound ist besonders fest, aber eben leider sehr spröd. Das Compound aus $[PEA_3PA12_3]_{20:80}$ bringt dem gegenüber keine Vorteile, ebenso wenig wie pfropfcopolymere mit längere $PA12_8$, welche sich ebenfalls zu spröde verhielten. Die Compounds aus den Pfropfprodukten $[PEA_1PA12_3]_{w:1-w}$ sind aber viel dehnbarer. Beim $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ ist die Dehnung sogar so ausgeprägt, dass das Compound gewickelt oder als Schlauch verwendet werden kann. Mit diesen Compounds war das Hauptziel der Elastomermodifizeirung der Polyamid-Graphit-Compounds erreicht.

Abb. 17.8. Zugdehnungskurven der besten Compounds



Die Duktilität der Pfropfprodukte $[PEA_1PA12_3]_{20:80}$ und $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ kam etwas überraschend. Ihre Polymerstrukturen sind in Abb. 17.9 skizziert. Beide bestehen nach Gl. 14.4 aus drei Komponenten, dem bepfropften PEA, dem angeschlossenen PA12 und freien PA12-Ketten, und zwar bei vollständigem Umsatz der Pfropfung in folgenden Anteilen:

$$w_{PEA} = w \quad w_{graftPA12} = \frac{1 - w_{1:1}}{w_{1:1}} w \quad w_{freePA12} = 1 - \frac{w}{w_{1:1}} \qquad 17.1$$

Dies besagt, dass in beiden Pfropfprodukten neben dem Pfropfcopolymer selbst freies PA12 in großen Anteilen vorhanden ist, im $[PEA_1PA12_3]_{20:80}$ sogar als Hauptkomponente.

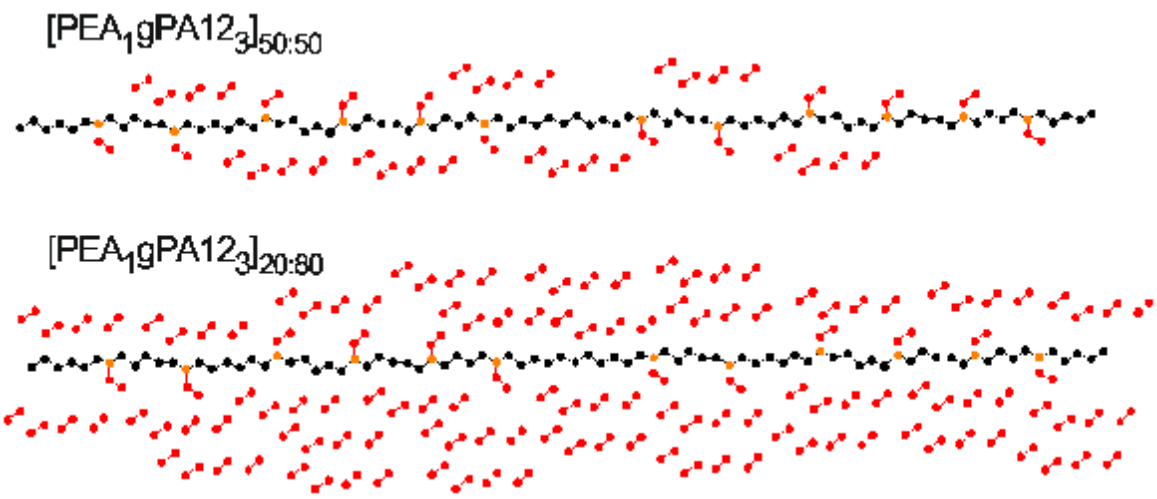


Abb. 17.9. Zusammensetzung der Pfropfprodukte $[PEA_1gPA12_3]$ mit den PEA-PA12-Verhältnissen 50:50 und 20:80 aus Pfropcopolymer- und PA12-Ketten (1 Punkt = 2 kDa)

Man hätte befürchten können, dass dieser Anteil eines intrinsisch spröden Oligoamids die Duktilität zerstört. Im Zusammenhalt mit dem Pfropfcopolymer tritt dies aber offenbar kaum ein. Wie Abb. 17.8 bewies, lieferte $[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ ausgeprochen duktile, zähe Compounds. Das Compound aus $[PEA_1PA12_3]_{20:80}$ erscheint in Abb. 17.8 allerdings als vergleichsweise spröd, eventuell wegen seines ganz besonders hohen Anteil an freiem PA12.

18 Zusammenschau von Teil II

Die Pfropfprodukte aus Polyacrylaten und PA12 sind bei hohem PA12-Anteil als elastomermodifizierte Derivate der thermoplastischen Polyamide zu sehen. Sie wurden mit einem einfachen REX-Verfahren nach Abb. 18.1 synthetisiert. Ihre Graphitcompounds schnitten im Vergleich mit den PA6-Compounds wie folgt ab:

- Weil die Schmelzen der Pfropfprodukte dünnflüssiger sind, erweiterte sich das Verfahrensfenster für die Extrusion und den Spritzguss dieser Compounds. Höhere Graphitanteil konnten bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden (Kap. 14 und Kap. 15).
- Die Elektrische- und Wärmeleitfähigkeit war gegenüber den PA6-Compounds fast unverändert (Kap. 16).
- Das mechanische Eigenschaftsprofil änderte sich aber erheblich. Die Sprödigkeit der PA6-Compounds konnte beseitigt werden. Die weichere Konsistenz der Pfropfcopolymere wurde auf die Compounds übertragen.

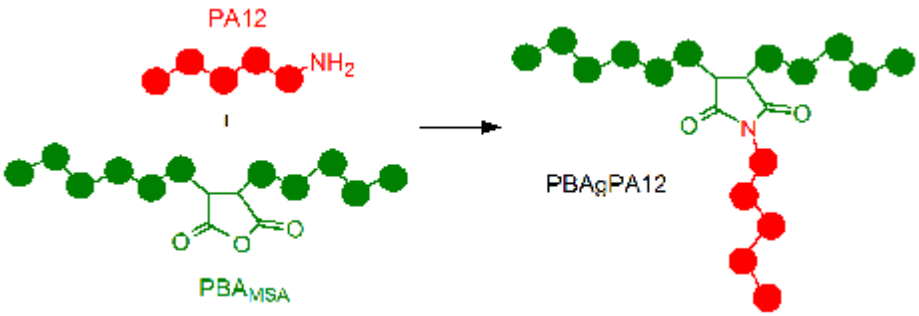


Abb. 18.1. Schema der Pfropfcopolymerisation

Die Compounds der Pfropfcopolymere wurden nicht als Ersatz für die PA6-Compounds konzipiert, sondern als Ergänzung. Wo es auf maximale Zugfestigkeit ankommt, sind die PA6-Compounds, wo es auf Duktilität oder Biegsamkeit ankommt, die Compounds der Pfropfprodukte die bessere Wahl.

19 Zusammenfassung

In diesem Jahrzehnt hat sich angesichts in Zukunft verknappter Kraftstoffreserven die Werkstoffentwicklung hin zum Leichtbau verschoben, zum Ersatz von schweren Keramiken und vor allem von Metallen durch Kunststoffe. Dabei werden hochgefüllte Kunststoffe benötigt, also Compounds (oder Composite). Vielfach sollen die Füller die Festigkeit der Kunststoffe erhöhen, damit sie mit den Metallen konkurrieren können. Zuweilen soll aber auch die exzellente Elektrische- und Wärmeleitung der Metalle nachgestellt werden. Dafür bieten sich hochgefüllte Compounds aus Graphit und Thermoplasten an. Wenn Lamellargraphite eingesetzt werden, die aus exfoliiertem Blähgraphit erzeugt werden, ist die Leitfähigkeit sogar anisotrop.

In dieser Dissertation wurden Compounds aus Pulvern verschiedener Lamellargraphite und aus Polyamiden oder Derivaten davon systematisch erforscht. In Teil I diente Polyamid 6 (PA6) als Matrix (oder Binder), in Teil II Pfropfprodukte aus Polyacrylaten und Polyamid 12 (PA12). Im ersten Teil standen die Verarbeitung, die Morphologien, die Leitfähigkeiten und die Festigkeit der Compounds im Vordergrund. Polyamide sind bestens mit Graphiten kompatibel und liefern deshalb feste Compounds. Diese sind aber leider wie viele Compounds aus Anorganika mit Thermoplasten sehr spröd. Im zweiten Teil wurde deshalb aufbauend auf dem ersten die Polymerkomponente verändert. PA12 wurde durch Kettenpfropfung (Grafting-Onto) mit Polybutyl- (PBA) oder -ethylacrylat (PEA) verbunden. Diese Elastomere sollten den Compounds Duktilität und eventuell sogar Biegsamkeit vermitteln.

In Teil I wurden erst Graphitlamellen mit lateralen Größen von 5-500 µm und Dicken von 0.1-10 µm mikroskopisch charakterisiert. Dann wurden die Verfahren der Extrusion und des Spritzgusses der Graphitcompounds mit PA6 optimiert. Dies gelang bis 50 Gew% gut, darüber aber nur mit praxisfernen Spezialmaßnahmen. Die Graphitlamellen lagen bei geringen Graphitgehalten gewellt vor, parallelisierten sich aber bei hohen Graphitgehalten. Dies wirkte sich auf die Elektrische- und Wärmeleitfähigkeit aus, die von starker Anisotropie geprägt war. Platten der Compounds leiteten in der Ebene viel besser als quer dazu. Sie eigneten sich somit vor allem als wäremspreizende Kühlelemente.

Zugdehnungsmessungen zeigten dann das Hauptproblem der PA6-Compounds auf. Compounds mit 50 Gew% Graphit brachen schon bei ≤ 2 % Dehnung.

In Teil II wurden daraufhin Pfropfcopolymere synthetisiert, die aus langen, mit Maleinsäureanhydrid versetzten Polyacrylatketten und kurzen PA12-Ketten aufgebaut wurden. In einer Vorläuferarbeit war festgestellt worden, dass diese Kombination bei geringem PA12-Gehalt zu exzellenten thermoplastischen Elastomeren (TPE) führte. Entsprechende Pfropfprodukte PBAgPA12 und PEAgPA12 wurden in der Schmelze in Prozessen der reaktiven Extrusion (REX) hergestellt, allerdings nicht mit geringem, sondern vorwiegend mit hohem PA12-Anteil. Die Compounds mit Graphiten ließen sich wie beim PA6 herstellen, allerdings wegen der Polyacrylatkomponente, die die Schmelzeviskosität senkte, in einem erweiterten Temperaturfenster. Die elektrische und Wärmeleitfähigkeit dieser Compounds unterschied sich kaum von den PA6-Compounds.

Der entscheidende Unterschied zeigte sich aber in den mechanischen Eigenschaften. Pfropfprodukte mit 50 Gew% und 80 Gew% PA12 erwiesen sich auch bei 50 Gew% Graphitgehalt noch als duktil, die Compounds mit 50 Gew% PA12 sogar als ausgesprochen biegsam. Die verbesserte Dehnbarkeit der Compounds wurde allerdings um den Preis erzielt, dass die Zugfestigkeit abnahm.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die Graphitcompounds dieser Dissertation als leichte, anisotrop leitende Ersatzwerkstoffe für Metalle bewährten. Mit PA6 und den Pfropfprodukten PBA-PA12 und PEA-PA12 entstanden Compounds für verschiedene Anwendungen: Die ersteren sind hochfest, die letzteren hochzäh.

20 Experimente

20.1 Chemikalien und Lösungsmittel

20.1.1 Monomere

Butylacrylat (Evonik)
Ethylacrylat (BASF)
Maleinsäureanhydrid (BASF)
Styrol phenolisch stabilisiert (BASF)
12-Aminododecansäure (Fluka)
Stearylamin (Merck)
Silikonöl AP200 (Wacker)
Für die radikalische Polymerisation im 1L-Maßstab wurden die Monomere entstabilisiert. Dafür wurde das Monomer mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und kühl gelagert. Das Fällungsmittel Methanol wurde wie bezogen in technischer Reinheit eingesetzt.

20.1.2 Polymere

PA 6 Ultramid B3K (BASF)

20.1.3 Initiatoren

AIBN (Merck) wurde aus Ethanol umkristallisiert und bei den vom Hersteller empfohlenen Temperaturen gelagert.

20.1.4 Maßlösungen und indikatoren

Kalilauge	0,1 N in Ethanol (Merck)
Salzsäure	0,1N Titrisol (Merck)
Thymolblau	1 % Lösung in DMF (Merck)

20.2 Herstellung der Polymeren

20.2.1 Copolymerisation von PEA/PBA mit Styrol und MSA

Das Butylacrylat bzw. Ethylacrylat wird in einem 500 ml Dreihalskolben mit MSA, Styrol und ggf. Dodecylthiol (Regler) in 150 bis 170 ml Toluol gelöst. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoff überflutet, auf 65°C geheizt (Temperatur mit Kontaktthermometer durch ein Septum im Kolben regeln!), der Initiator (AIBN) dazugegeben und über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wird in 5 l Methanol ausgefällt. Das Gel wird im Trockenschrank bei 50°C über mehrere Tage getrocknet.

20.2.2 Herstellung des Polyamids

In einen 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Stickstoffeinleitung wurden 12-Aminododecansäure und Stearylamin vorgelegt. Der Kolbeninhalt wurde unter Rühren auf 210°C erhitzt, wobei die Komponenten aufschmelzen und Wasserdampf entsteht. Die Reaktionstemperatur wurde über 3 h konstant gehalten und gegen Ende der Umsetzung auf 240°C erhöht. Die heiße, viskose Schmelze wurde auf Aluminiumfolie gegossen und abgekühlt. Das entstandene Polyamid wurde gemahlen und vor der Umsetzung bei 60°C unter Vakuum getrocknet.

20.3 Herstellung der Compounds

20.3.1 Mahlen der Polymeren

Die kommerziell erhältlichen Polymergranulate wurden wie auch das synthetisierte PA12 mit Hilfe einer Kugelmühle der Fa. Retsch (Modell S100) bei 300 rpm zu Pulvern vermahlen.

20.3.2 Mischen

Vor der Compoundierung mit dem Doppelschneckenextruder wurde das Polymerpulver zunächst in einem Ofen bei T = 90 °C acht Stunden lang getrocknet und

anschließend das Polymer mit dem Füllstoff in einem Taumelmischer t = 15 min gemischt.

20.3.3 Extrusion

Die Blends aus PA12 und PBA, mit und ohne Graphitzusatz, wurden in einem Mikroextruder (DSM) mit einem Füllvolumen von 5 cm^3 compoundiert. Das gemahlene PA12 wurde in zwei Ansätzen jeweils mit PBA und PEA gemischt und bei einer Drehzahl von 150 rpm in einem vorgeheizten Mikroextruder verarbeitet. Dabei wurden die Drehmomente registriert. Ein konstantes Drehmoment zeigt das Ende der Pfropfung an. Man erhält das Pfropfprodukt als Strangware. Für die Herstellung gefüllter Compounds kam der Miniextruder Rheomex PTW 16/25 (Haake) mit einer Schlitzdüse der Abmessungen 20x1 mm^2 zur Anwendung. Der Durchsatz (0.5-3 kg/h), die Drehzahl (100-150 U/min) und die Temperaturen in fünf Heizzonen (200-300 °C) wurden variiert.

20.3.4 Spritzguss

Die Compounds wurden überwiegend in einer 2K-SG-Maschine Klöckner-Ferromatik-Desma FX75 mit 750kN Schließdruck und einem Plattenwerkzeug der Abmessungen 100x100x2 mm^3 durchgeführt. Die Verfahrensparameter, die Masse- und Werkzeugtemperaturen, die Einspritzgeschwindigkeit, der Nachdruck, die Nachdruckzeit und die Kühlzeit wurden variiert. Ziel dieser Versuche ist, Platten mit hohen Graphitgehalten und maximaler Orientierung des Graphits herzustellen. Hierfür sind die wichtigsten Parameter: die Massetemperatur, die systematisch im Bereich von 250-300 °C variiert werden kann, und die Werkzeugtemperatur, die aus Kostengründen möglichst niedrig gehalten werden soll, dabei aber so hoch angesetzt werden muss, dass verfrühtes Einfrieren der Schmelze vermieden wird.

20.4 Charakterisierungsmethoden

Gelpermeationschromatographie

GPC in THF

Die Molekulargewichtsverteilungen der Acrylate wurden mit der modular aufgebauten Anlage Series 1100 (Firma Agilent) ermittelt. Es wurden Trennsäulen SDV (3x je 30cm, 8 mm $Ø_{innen}$, 10^6Å, 10^5Å, 10^3Å, teilvernetztes Polystyrol, PL1213-6520, PolymerLaboratories) und ein Brechungsindexdetektor (RI 410, Firma Waters) eingesetzt. Die Proben wurden in einer Konzentration von 1,5 mg/mL in THF, bei T=35°C, versetzt mit 0,1 Vol.% Toluol als interner Standard für die Kontrolle der Elutionszeiten, gelöst und durch einen Spritzenfilter mit 2 µm Porengröße filtriert. 100 µL der Lösung wurden zur Messung injiziert. Die Flussrate des Eluenten THF betrug dabei 1 mL/min (Kalibrationstandards: engverteiltes Polybutylacrylat von PSS, Mainz). Die Elugramme wurden mit dem Programm WinGPC (PolymerLaboratories) ausgewertet.

Titration

Für die Titrationen wurde der automatische Messstand 794 Basic Titrino der Firma Metrohm verwendet. Zur Bestimmung der Aminogruppen im Polyamid12 wurde Polyamid in Phenol:Methanol (1:1 Gew%) gelöst. Danach wurde 25 ml Wasser zugegeben und mit 0.1N HCl titriert. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte mit der zugehörigen Software der Firma Metrohm.
Zur Bestimmung des in den Polymerketten eingebauten MSA wurde das Polymer in THF gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde eine 1% Lösung von Thymolblau in DMF zugegeben und mit 0.1 N ethanolischer Kalilauge bis zum Indikatorumschlag von gelb nach blau titriert.

NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker (Modelle DRX300 ud DRX500 und Avance400) verwendet. Als Lösemittel wurden CD_2Cl_2 (PBA) und d-THF (PEA) eingesetzt. Tetramethylsilan (TMS) diente

als interner Standard. Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm ACD/LABS 11.0 ausgewertet.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Nexus, aufgenommen. Dazu wurden KBr-Preßlingen hergestellt. Die Proben wurden hierfür pulverisiert und mit einer Mikrometerschraube mit automatischer Anpreß-kraftregulierung auf das Meßfenster gedrückt. Die IR-Spektren wurden alle in einem Messbereich von 800-4000 cm^{-1} mit 16-32 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Zur Aufnahme und Auswertung der Daten wurde bei allen Messungen die Software Omnic des Spektrometerherstellers verwendet.

MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Axima TOF2 Spektrometer von Shimadzu Biotech aufgenommen. Als Matrixsubtanz wurde Na-Salz eingesetzt. Die Aufnahme sowie die Auswertung der erhaltenen Daten wurden mit der zugehörigen Software MALDI-MS der Firma Shimadzu Biotech durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA)

Für die thermogravimetrische Analyse wurde das Gerät TGA Q 500 (TA Instruments) verwendet. Etwa 10 mg Probe wurde eingewogen und in einem Luftstrom von 60 mL/min mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 700 °C aufgeheizt. Dabei wurden von jeder hergestellten Graphit-Compound drei verschiedene Proben genommen. Der gemessene Massenverlust in % sowie der mittlere Polymeranteil in dem hergestelltem Graphit-Compound wurde mit dem Programm Universal Analysis (TA Instruments) ausgewertet.

Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die Cp Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter der Firma Mettler Toledo des Typs DSC 822e aufgenommen. Die Erstellung der entsprechenden

Temperaturprogramme sowie die Aufnahme und Auswertung der Daten wurden mit dem Programm STARe durchgeführt.

Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung wurde nach dem Archimedischen Prinzip bestimmt. Die Messungen wurden mit der Analysewaage Sartorius YDK 01 durchgeführt. Bei der Bestimmung der Dichte von PA6-Graphit Compounds wurden compoundierte Stränge untersucht. Pro Compound wurden jeweils drei Proben zur Analyse entnommen.

Mikroskopie

Verwendet wurde die Licht- (LM), Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie die Mikro-Computertomographie (µ-CT). PA12-PBA-Blends verschiedener Zusammensetzungen wurden mit TEM untersucht, dabei wurden ihre Phasenverhalten studiert. Die Extrudate und insbesondere die Spritzgussplatten wurden mit LM und REM an Brüchen und Anschliffen untersucht, um das Netzwerk der Lamellarpartikel zu charakterisieren. Um die Struktur und Ausrichtung der Graphitpartikel dreidimensional erfassen zu können wurden Aufnahmen aus allen Raumrichtungen vorgenommen. Bei der REM-Analyse der Spritzgussplatten wurden die Platten über den gesamten Querschnitt untersucht, um die verschiedenen Orientierungen der Graphitpartikel oberflächennah und im Inneren der Platten zu charakterisieren.

Ultramikrotomie

Ultracut UCT von Leica und FC S von Reichert-Jung
Abschwimmflüssigkeit: Dimethylsulfoxid/Wasser 60/40 V/V
Arbeitstemperatur: -60°C, gekühlt mit flüssigem Stickstoff
Probeneinbettmasse: Epoxidharzkleber (2 Komponenten)
Diamantmesser: Diatome AG, Schweiz
Präpariert wurden stets 50 nm dicke Ultradünnschnitte

TEM

Zeiss EM 10
Beschleunigungsspannung: 60kV
Reale Punktauflösung: 0,5 nm
Kamerasystem: Slow-scan CCD-Camera, 2k, Szintillator: Phosphor; TRS (Tröndle)

Probenvorbereitung für LM

Die Proben wurden in einem zwei Komponenten Epofix (Struers) eingebettet. Nach einer ca. 12 Stündigen Aushärtung wurden die Proben entformt und auf einem Schleifteller der Struers Abramin Schleifmaschine angebracht. Folgende Tabelle erklärt den Schleif- und Poliervorgang.

Stufe	Oberfläche	Drehzahl [rpm]	Suspension	Kraft / Probe	Zeit [min]
1	SiC-Papier 320	300	Wasser	20	1
2	SiC-Papier 1200	300	Wasser	20	1
3	SiC-Papier 4000	300	Wasser	20	1
4	MD-Mol	150	Dia Pro Mol	30	3
5	MD-Nap	150	Dia Pro Nap R	20	2
6	MD-Chem	150	OP-S. 0.04 µm	10	1

Wichtig ist dabei, dass nach jedem Polierschritt die Probenoberfläche sowie der Rand des Tellers abgewischt und mit Druckluft gereinigt wird um den Kornverschleppungsgefahr zu vermeiden.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der in Abb. 8.6 dargestellten Proben wurde mit einem DKI-Eigenbau eines Messstands für die Leitfähigkeitsimpedanz-Spektroskopie gemessen. Erhalten wurden Kurven wie in Abb. 8.9, die die frequenzabhängige Leitfähigkeit und die Gleichstromleitfähigkeit zeigen.

Wärmeleitung

Die anisotrope Wärmeleitfähigkeit wurde mit dem Laserflash-Verfahren bestimmt (NanoFlash™ LFA 447, Netzsch), und zwar an den gleichen Proben, an denen die elektrische Leitfähigkeit gemessen wurde. Hierbei wurden zwei verschiedene Proben analysiert: die Originalprobe verfügt über eine polymerreiche und an Füller verarmte Oberflächenschicht, bei der zweiten Probe wurde diese Schicht mechanisch abgetragen. Das Messprogramm sah, wie in Abb. 9.11 und Abb. 9.12 illustriert, Messungen der Wärmeleitzahl, der spezifischen Wärme und der Dichte vor.

Als zweite Charakterisierungsmethode der Wärmeleitung wurde die Wärmeausbreitung einer Punktquelle (Abb. 9.1) mit einer Infrarotkamera (ThermaCAM™ 45, Flir Systems) verfolgt. Diese Methodik wurde insofern weiterentwickelt, dass die Punktquelle programmiert wurde, so dass sie verschiedene Protokolle, wie beispielsweise einen konstanten Wärmefluss, Einzelpulse oder Pulssequenzen abgeben konnte.

Es ist schwer im Infrarotbild herauszufinden, ob es sich um eine Reflexion handelt oder nicht. Damit Reflexionen in dem Bild garnicht erst erscheinen wurden die Oberflächen jeweiliger Proben mit 2 mm Kreidespray besprüht. Eine andere Möglichkeit um festzustellen ob es sich um eine Reflexion handelt oder nicht wäre ein Positionswechsel. Um reproduzierbare Ergebnisse aus den verschiedenen Proben zu gewährleisten wurde die Kamera stets senkrecht zu den Proben bei einem Abstand von 15 cm gehalten.

Rheologie

Die scherraten- und temperaturabhängige Viskosität der einzelnen Polymere, ihrer Blends und deren Graphit-Compounds wurde stationär und oszillierend mit einem dynamisch-mechanischen ARES-Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar) charakterisiert. Dafür wurde eine Platte-Platte Geometrie verwendet. Im oszillierenden Modus wurde eine Temperatur von 250 °C und ein Frequenzintervall von 10^{-1} – 160 $rads^{-1}$ eingestellt.
Bei besonders hochviskosen Compounds wird zusätzlich ein Kapillarviskosimeter Rosand RH7-2 (Malvern) eingesetzt. Im Fokus sind vor allem die Scherraten und

entsprechenden Frequenzen, die bei der Extrusion und beim Spritzguss vorherrschen.

Mechanische Prüfung

Das mechanische Verhalten der Compound-Produkte wurde mit einer Zugdehnungsprüfungsmaschine (Universalmaschine Zwick Z020 TH2A) durchgeführt. Die Zugstäbe wurden vor der Prüfung 8 h bei 80 °C temperiert. Die Prüfgeschwindigkeit bertug 25 mm/min.

21 Literatur

[1] G.W. Ehrenstein, D. Drummer
Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften
Springer VDI, Düsseldorf (2002)

[2] K. Breitwieser, Röhm AG
Patent DE19749234A1, (15.10.1998)

[3] 5. Würzburger Compoundiertage
Entwicklung und Verarbeitung hochgefüllter Kunststoffe
Würzburg (2009)

[4] A.V. Markov
Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe
Materialwissenschaft und Werkstoffkunde **39** (2008), 227

[5] A. Hofenauer
Keramik aus Papier
http://www.aif.de/publikationen_archiv_docs/119986564538.pdf

[6] E. Sykacek, H. Frech, N. Mundigler
Eigenschaften hochgefüllter Holz-Polypropylen-Composites mit unterschiedlichen Haftvermittlern
Österr. Kunststoff-Zeitschrift **38** (2007), 1

[7] D. Drummer
Verarbeitung und Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (2008)

[8] S. Egelkraut, C. Heinle, B. Eckardt, P. Krämer, M. März, H. Ryssel, Z. Brocka, G.W. Ehrenstein
Highly Filled Polymers for Power Passive Packaging,
Electronics-Systemintegration Technology Conference (ESTC), (2008)

[9] Sven Egelkraut, Stefan Zeltner, Martin März, Bernd Eckardt
Wärmeleitfähige Kunststoffe für Entwärmungsaufgaben
FhG Institut Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie (IISB), Erlangen
http://www.iisb.fraunhofer.de/de/arb_geb/pub_les/KKK_peak_2008_Mz_ges.pdf

[10] T. Keller
Recent all-composite and hybrid fiber reinforced polymer bridges and buildings,
Prog. Struct. Eng. Mater. **3** (2001), 132

[11] Kropfmühl AG (07.05.2012)
http://www.graphite.de/pdf/blaehgraphit.pdf

[12] Issam Mudawar
Assessment of High-Heat-Flux Thermal Management Schemes
IEE Transactions on Components and Packaging Technologies **24** (2) (2001)

[13] Chip Cooler Round-Up (07.05.2012)
http://www.dansdata.com/morecoolers.htm

[14] Twin-Byte: Silber und günstig (09.02.2012)
www.alltests.de/hardware/reviews_03/coolink_u2power/coolink_u2power_1.php

[15] Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR)
http://download.r-g.de/fvw-einfuehrung.pdf

[16] Knapp GmbH (09.02.2012)
http://www.knap.at/datenblaetter/pel/pel_dau_2-5.pdf

[17] *http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmerohr* (09.02.2012)

[18] Situs Technicals (20.05.2012)
http://situs-tec.de/app/download/4401834202/W%C3%A4rmerohr.pdf

[19] Robert-Bosch-Stiftung, Karlsruhe (20.05.2012)
www.nat.nwt-bw.de/module/energie/waermerohr/waermerohr_schuelerinfo.pdf

[20] IGF-Projekt DKI
Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement
IGF Nr: 14724, 16346

[21] L. G. Kaake, P. F. Barbara, and X.-Y. Zhu,
Intrinsic Charge Trapping in Organic and Polymeric Semiconductors: A Physical Chemistry Perspective
J. Phys. Chem. Lett. (2010), 1, 628–635

[22] M. Rehahn
Der Weg zu einer neuen Materialklasse Elektrisch leitfähige Kunststoffe
Chem. Unserer Zeit **37**.1 (2003)

[23] C. A. Rottmair
Einfluss der thermischen Prozessführung auf die Eigenschaften von Graphitformteilen,hergestellt durch Pulverspritzguss von Mesophasen-Kohlenstoff
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (2007)

[24] J.B. Donnet
Carbon **32** (1994), 1305

[25] X. Bourrat
Carbon **31** (1993), 287

[26] R. Gangopadhyay, A. De
Chem. Mater. **12** (2000), 608

[27] D.W. Olson (09.02.2012)
Graphite, USGS 2006 Mineral Yearbook
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/myb1-2006-graph.pdf
US Department of the Interior, (2007)

[28] M. Spahr, C. Cattaneo, K. Streb
Timcal AG
Patent US 2006/0286025, (21.12.2006)

[29] H. Fukushima, L.T. Drzal
Annu.Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (2003), 2230

[30] P Steurer, R. Wissert, R Thomann, R. Mülhaupt
Macromol. Rapid Commun. **30** (2009), 316

[31] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Ngyuen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, L. C. Brinson
Nature Nanotechnology **3** (2008), 327

[32] H. Chen, M.B. Müller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li
Adv. Mater. **20** (2008), 3557

[33] M. Dienwiebel, G.S. Verhoeven, N. Pradeep, J.W.M. Frenken, J.A. Heimberg, H.W. Zandbergen
Superlubricity of Graphite
Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 126101

[34] B. Metzger, H.J. Ziolowski, Krupp Bellaform Maschinenbau
Patent DE 4230792 A1, (15.9.1992)

[35] M. G. Manvelyan, A. F. M. Ankhazaryan, K. A. Kostanyan und S. O. Nalchadzhyan
Glass and Ceramics
Chem. Mater. **17** (1956), 297-303

[36] D.W. Olson, Graphite, USGS 2006 Mineral Yearbook,
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/myb1-2006-graph.pdf

[37] G.O. Mepsted, J.M. Moore
Handbook of Fuel Cells
Vol. **3**, (2003), Kap. 24

[38] C Kreuz
Dissertation, Univeristät Duisberg-Essen (2008)

[39] C.J. Braun, Teledyne Enmergy Systems
US DE 60017409 T2, (29.9.2005)

[40] *http://www.ontariographite.com/s/about_graphite.asp?ReportID=477205*

[41] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen
R.S. Ruoff Nature **442** (2006), 282

[42] B.T. Kelly
Physics of Graphite Applied Science London (1981)

[43] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan
Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 3842

[44] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov
Science **306** (2004), 666

[45] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim,
Nature London **438** (2005), 201

[46] J. Liu, C.H. Chen, J.S. Luo, D.P. Abraham, D.R. Vissers, K. Amine
www.arofe.army.mil/Conferences/Recent_Abstract/200th_Meeting/symposia/b1b/0226.pdf

[47] T. Tsumura, A. Katanosaka, I. Souma, T. Ono, Y. Aihara, J. Kuratomi M. Inagaki, Solid State Ionics **135** (2000), 209

[48] T. Tsuzuku
Carbon **17** (1979), 293

[49] *http://www.visualphotos.com/image/1x7053899/graphite_mining* (09.02.2012)

[50] *http://www.pencilpages.com/gallery/graphite.htm* (09.02.2012)

[51] *http://www.luh.de/uploads/media/naturgraphit2_01.jpg* (09.02.2012)

[52] Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie **101** Auflage S. 833

[53] *http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a05_095/full* (09.02.2012)

[54] J. Liu, C.H. Chen, J.S. Luo, D.P. Abraham, D.R. Vissers, K. Amine
www.arofe.army.mil/Conferences/Recent_Abstract/200th_Meeting/symposia/b1b/0226.pdf

[55] T. Tsumura, A. Katanosaka, I. Souma, T. Ono, Y. Aihara, J. Kuratomi
M. Inagaki, Solid State Ionics **135** (2000), 209

[56] G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, B. He, W.I. Yan
Polym. Int. **50** (2001), 980

[57] J. Norley
Nürnberg, Germany, May 14-16, (2002)
http://www.technicome.com/Specifications/graftech/Fiche-diss.pdf

[58] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo
Graphite Intercalation Compounds and Applications
Oxford University Press, Oxford (2003)

[59] B. Ruisinger, H.P. Böhm
Carbon **31** (1993), 1131

[60] H. Shioyama, K. Tatsumi
Tanso **159** (1993), 207

[61] A. Wenzel, A. Reinheimer, Hilti
Expandable graphite intercalation compounds, process for their preparation and their use EP20020406078, (12.9.2002)

[62] D.D.L. Chung
J. Mater. Sci. **22** (1987), 4190; **37** (2002), 1475

[63] M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda
Chem. Phys. Carbon **29** (2004), 1

[64] Y. Meng
Polym. Nanocomposites (2006), 510

[65] T. Nishimura
Makromol. Chem. Rapid Commun. **1** (1980), 573

[66] K. Hashimoto, H. Sumitomo, M. Kowasumi
Polym. Bull. **11** (1984), 121

[67] A. Herold, D. Petitjean, G. Furdin, M. Klatt
Materials Science Forum **152-153** (1994), 281

[68] B.J. Lee, Bull. Korean
Chem. Soc. **23** (2002), 1801

[69] L.M. Viculis, J.J. Mack, O.M. Mayer, H.T. Hahn, R.B. Kaner
J. Mater. Chem. **15** (2005), 974

[70] J.F. Zou, Z.Z. Yu, Y.X. Pan, X.P. Fang, Y.C. Ou,
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **40** (2002), 954

[71] M. Toyoda, M. Inagaki,
Carbon **38** (2000), 199

[72] BMBF-Verbundprojekt LWSNet, 03SF0307D
Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien

[73] R.A. Reynolds III, J. Norley, R.A. Greinke, (Advanced Energy Technology Inc.)
Patent US 6,673,289 B2, (6.1.2004)

[74] R.A. Mercuri, J.P. Capp, M.L. Warddrip, T.W. Weber (Advanced Energy Technology Inc., US) *Patent US 6,706,400 B2,* (16.3.2004)

[75] B.E. Reis, M.D. Smalc, J.P. Capp, R.A. Reynolds, G. Kramer (Advanced Technology Inc., US) *Patent DE102007020557A1*, (22.11.2007)

[76] A. Celzard, J.F. Mareche, G. Furdin, S. Puricelli
J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000), 3094

[77] Thomas J. Manning, Mike Mitchell, Joseph Stach, Thomas Vickers
Synthesis of exfoliated graphite from fluorinated graphite using an atmospheric-pressure argon plasma
Carbon **37** (1999), 1159 – 1164

[78] J.H. Shane, R.J. Russell, R.A. Bochman (Graftech Inc., US)
Patent US 3,404,061, (1.10.1968)

[79] SGL Group (09.02.2012)
http://www.sglgroup.com/export/sites/sglcarbon/_common/downloads/products/product-groups/eg/construction-materials-ecophit/ECOPHIT_Uebersicht_d.pdf

[80] *http://www.sglgroup.com/export/sites/sglcarbon/_common/downloads/products/product-groups/eg/sigraflex-graphite-foil/DB_SIGRAFLEX_Folie_dt.pdf*

[81] J. Norley
http://www.europeanthermodynamics.com/Graphite%20Heat%20sinks/Julian%20Norley%20Thermal%20paper%20PCIM%202002.pdf
Nürnberg, Germany, May 14-16, (2002)

[82] E. Roos,K. Maile
Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung
3. Auflage S. 213-215

[83] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*
Wiley-VCH Verlag GmbH Vol **6** S. 325

[84] AiF-Projekt
Leitfähige Thermoplastblends mit minimalem Rußgehalt
AiF-Nr. 14220

[85] O. Schacker
Thermoplastische Elastomere durch reaktive Verarbeitung in der Schmelze
Dissertation, Technische Universtät Darmstadt, (2001)

[86] S. Prollius
Herstellung und Vierarbeitung von Blends aus thermoplastischen Polymeren und niedrigschmelzenden Gläsern
IKV, RWTH Aachen, (2003)

[87] EN ISO 1133:2005-06
Kunststoffe - Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten
Deutsche Fassung EN ISO 1133:2005. Beuth Verlag, Berlin, (2005)

[88] P. Pötschke, S.M. Dudkin, I. Alig
Polymer **44** (2003), 5023

[89] S.M. Dudkin, I. Alig, D. Lellinger, P. Pötschke
DVM-Bericht 641, W. Grellmann (Hrsg), Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung eV, (2005), S. 19

[90] G. Wiedemann, R. Franz
Annalen der Physik und Chemie, **89** (1853), 497

[91] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbot
J. Appl. Phys. **32** (1961), 1679

[92] IGF-Projekt DKI
Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen IGF Nr: 304 ZN

[93] J. Blumm, J. Opfermann
High Temp.-High Press. **34** (2002), 551

[94] L.M. Clark, R.E. Taylor
J. Appl. Phys **46** (1975), 714

[95] D.E. Kline
J. Polym. Sci. **50** (1961), 441

[96] B. Vollmert
Grundriss der Makromolekularen Chemie
E. Vollmert-Verlag Karlsruhe **1** (1988), 120

[97] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke
Polymer-Handbook
John Wiley & Sons, Inc. New York, (1999), S. II/319

[98] J.C. Bevington, J.R. Ebdon
Makromol. Chem. **191** (1990), 1927

[99] P.W. Allen
Techniques of Polymer Characterization
Butterworths Scientific Publications, London (1959), 220

[100] M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp
Anal. Chem. **57** (1985), 2935

[101] M. Karas, U. Bahr, A. Deppe, B. Stahl, F. Hillenkamp, U. Giessmann
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **61** (1992), 397

[102] Z. Denchev, H.R. Kricheldorf, S. Fakirov
Macromol. Chem. Phys. **202** (2001), 574

[103] M. Xanthos, S.S. Dagli
Polym. Eng. Sci. **31** (1991), 929

[104] A. Steurer
Dissertation, TH Darmstadt (1996)

22 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Kühler für Prozessoren (CPU): (a) Konventioneller Rippenkühler aus Metall mit einem Ventilator, (b) anisotrop wärmeleitender Kühler aus einem Compound mit exfoliiertem Graphit	2
Abb. 1.2	Ableitersysteme (heat pipes) in Computern[16-19]	3
Abb. 1.3	Lamellarpartikel aus Graphit: (a) REM-Aufnahme, (b) anisotrope Einbettung in der Polymermatrix eines Compounds	4
Abb. 2.1	Stammbaum der Kohlenstoffprodukte	6
Abb. 2.2	Anisotropes Schichtgitter des Graphits: Formeln des Graphens und des Graphitgitters sowie STM- und AFM-Aufnahmen von Graphenen	7
Abb. 2.3	Produkte aus Graphit	8
Abb. 2.4	Marktsegmente des Graphits	9
Abb. 2.5	Schollen des Adergraphits	10
Abb. 2.6	Körner des Flockengraphit	11
Abb. 2.7	Naturgraphit und Folgeprodukte: (a) Naturgraphit, (b) Interkalationssalz, (c) Expandat, (d) geschnitzelte Graphitfolie und (e, f) daraus gemahlene Pulver verschiedener Korngröße	12
Abb. 2.8	Prozesse mit Naturgraphit: (a) thermische (T) Exfolierung, (b) Zerreißen unter mechanischer Spannung (σ) beim Mahlen	12
Abb. 2.9	Interkalation: Einschub von Schwefelsäure zwischen Graphenstapeln in Galerien G	13
Abb. 2.10	REM-Bilder eines Expandatpartikels, sogenannte Würmchen: (a) Gesamtpartikel, (b) geschlossenzellige Porenstruktur	14
Abb. 2.11	Graphitfolie Sigraflex® F02012Z (SGL Group)	15
Abb. 2.12	REM-Bilder: Lamellargraphit aus der Graphitfolie, mittlere Korngröße (a) 50 µm, (b) 5 µm	16
Abb. 2.13	Gusseisen (a) mit Lamellengraphit (GJL), (b) mit Kugelgraphit (GJS), (c) mit Vermiculargraphit (GJV)	17
Abb. 2.14	Kohlefasergewebe	18
Abb. 3.1	LM-Aufnahmen einer Naturgraphitflocke	19
Abb. 3.2	REM-Aufnahmen einer Naturgraphitflocke	20
Abb. 3.3	REM-Aufnahme der Kante einer Naturgraphitflocke	21
Abb. 3.4	REM-Aufnahmen: (a) Naturgraphitflocke, (b) Würmchen daraus	22
Abb. 3.5	REM-Aufnahmen eines Würmchens: (a) Oberfläche (b) Kante	22

Abb. 3.6	Würmchen: (a) geschlossenzellige Porenstruktur (b) Lamellen	22
Abb. 3.7	µ-CT-Bilder konsekutiver Querschnitte eines Würmchens, das Erscheinen und wieder verschwinden einer Pore ist gekennzeichnet	23
Abb. 3.8	REM-Aufnahmen einer Graphitfolie Sigraflex® F02012Z (SGL Group) (a) Oberfläche und Kante (b) Kante einer Bruchstelle	24
Abb. 3.9	Pulver des G5-Graphit	25
Abb. 3.10	Pulverfraktion von G5, nachgesiebt	26
Abb. 3.11	Pulver und Einzellamellen des G50-Graphits	26
Abb. 3.12	Pulver des G200-Graphits	27
Abb. 3.13	Einzelkörner des G500-Graphits mit Vergrößerungen	27
Abb. 3.14	Schmelzeviskosität von Thermoplasten: Polyphthalamid (PA3.6T), Polyamide PA6 und PA12, Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA)	30
Abb. 3.15	Zugdehnungsdiagramme von PA6 und dem SBS Blockcopolymeren Styrolux (BASF) τ : Zugspannung ε: Dehnung	31
Abb. 3.16	Schemabild: Elastizitätsmodul E bei Raumtemperatur als Funktion der Wärmestandfestigkeit (Glastemperatur T_g oder Schmelzpunkt T_m) von Thermoplasten und ihren gefüllten Compounds, für PA6: T_m = 225 °C	32
Abb. 3.17	Styrolux Nanodomänen abhängig vom Blocklängenverhältnis 1 Punkt = 10kDa	33
Abb. 3.18	Morphologie des TPEs als Funktion des Blocklängenverhältnisses	33
Abb. 3.19	Pfropfprodukt mit einem BR-Rückgrat und PS-Ästen, 1 Punkt = 10 kDa	34
Abb. 3.20	Pfropfprodukt PBAgPA12 aus maleiniertem Polybutylacrylat (PBA_{MSA}) und einer PA12-Astkette	34
Abb. 3.21	Pfropfcopolymer $PBA_1gPA12_{1.6}$ (1 Punkt = 2 kDa)	35
Abb. 3.22	Zugdehnungskurven von Pfropfprodukten verschiedenen Anteils w_{PA}	35
Abb. 3.23	TPE-Struktur mit Polyamidmizellen in einer Polyacrylatmatrix	36
Abb. 3.24	Dreiphasenstruktur: Perkolierendes Netzwerk der Graphitlamellen, die vom Polyamid umhüllt sind, in einer Polyacrylatmatrix	36
Abb. 4.1	Mikroextruder mit konischem Schneckenpaar, (a) freihängend in der offenen Kammer, (b) eingelegt in den Doppelzylinder	38
Abb. 4.2	Abb. 4.2. Mikroextrusion: (a) Doppelschnecke mit Bereichen nur aus Graphit und nur aus PA6, (b) Taumelmischer (Elite 650, J. Engelmann)	39

Abb. 4.3	Miniextruder: (a) Maschine, (b) Doppelschnecke	40
Abb. 4.4	Aufgeklappter Zylinder und Heizzonen des Miniextruders	40
Abb. 4.5	Dosiereinheit: (a) Gerät, (b) Pulveragglomeration, (c) Abwurfstern (d) Doppel-, (e) Spiralschnecke	41
Abb. 4.6	Schneckengeometrie von der Miniextruder Rheomex PTW 16/25 (Haake)	42
Abb. 4.7	Stränge aus dem Extruder, 50Gew%-Compounds mit (a) G5-, (b) G50-Graphit	43
Abb. 4.8	Biegsamkeit der Stränge mit dem G5-Graphit	43
Abb. 4.9	TGA-Kurven von Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt	44
Abb. 4.10	Dichte der Compounds als Funktion des Graphitgehalts w_G, Kurve nach Gl. 4.2	45
Abb. 4.11	µ-CT-Bilder: Querschnitte von 10 Gew%-Compounds des G50 Graphits, Bildbreite 2 mm	46
Abb. 4.12	µ-CT-Bild eines 10 Gew%-Compounds des G500-Graphits, Bildbreite 2 mm	46
Abb. 4.13	Extrudierte Bänder aus 50 Gew%-Compounds mit G50-Graphit, Verfahren nach Tab. 4.1	47
Abb. 4.14	Extrudierte Bänder nach Tab. 4.2	48
Abb. 4.15	Wärmebild eines Bands mit 50 Gew% G50-Graphit Hinter der Schlitzdüse	48
Abb. 4.16	Collin® Labor-Plattenpresse P 300	49
Abb. 4.17	Pressfolie eines Bands aus einem Compound mit dem G5-Graphit mit w_G = 50 Gew% Graphit, 70 µm dick	49
Abb. 5.1	Prinzip der Schmelzindexmessung	50
Abb. 5.2	Schmelzevolumenfließraten MVR bei 5 kg oder 21 kg, Düse L/D = 8/2.1 mm/mm,250 °C	51
Abb. 5.3	Prinzip des Doppel-Kapillarrheometers	52
Abb. 5.4	Viskosität als Funktion des Anteils von G5 und G50 in den PA6-Graphit Compounds	53
Abb. 5.5	Rheologie der G5-Compounds als Funktion des Graphitgehalts: (a) Viskosität bei der Scherrate 100/s aus Abb. 5.4, (b) Drehmoment im Extruder aus Tab. 4.1	53
Abb. 5.6	Einfluss der Graphitlamellen auf die Viskosität	54
Abb. 6.1	Aufbau einer Spritzgießmaschine	55
Abb. 6.2	Spritzguss: (a) Plastifizieren, (b) Schuss, (c) Öffnen, (d) Auswerfen	56
Abb. 6.3	Spritzgießmaschine 2K-SG Klöckner-Ferromatik-Desma FX75 mit Werkzeug	58
Abb. 6.4	Spritzgussplatten mit 20 Gew% G50-Graphit	58
Abb. 6.5	Verkürzter Düsenkopf	59

Abb. 6.6	Spritzgussplatte mit G5-Graphit mit 50 Gew% Graphitgehalt mit Verlaufsspuren	59
Abb. 7.1	Extrusionsstrang: Blickrichtungen auf Quer- und Längsschnitte	60
Abb. 7.2	LM-Aufnahmen von angeschliffenen PA-Compounds mit den verschiedenen Graphitlamellen	61
Abb. 7.3	Vergrößerte LM-Aufnahmen aus Compounds mit G500	62
Abb. 7.4	Dicke der Graphitlamellen	62
Abb. 7.5	Vergleich von LM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld im G50-Compound	63
Abb. 7.6	Tiefeneinblick unter die Oberfläche im Dunkelfeldmodus	63
Abb. 7.7	LM-Aufnahmen von angeschliffenen Spritzgussplatten mit G500	64
Abb. 7.8	LM-Aufnahmen von PA-Spritzgussplatten mit G200	65
Abb. 7.9	Hellfeld-LM-Aufnahme eines Extrudatsstrangs mit 10 Gew% G50	66
Abb. 7.10	Extrusionsstrang mit 15 Gew% G50: (a) Hellfeld-, (b)Dunkelfeld-LM-Aufnahme	66
Abb. 7.11	Vergrößerung aus Abb. 7.10	67
Abb. 7.12	Seitenansicht einer Spritzgussplatte aus einem Compound mit 10 Gew% G50-Graphit	67
Abb. 7.13	Aufsicht auf eine Platte, gelber Kasten: Abb. 7.14	68
Abb. 7.14	REM-Bilder: (a) Originallamellen des G50-Graphits, (b) Struktur der Spritzgussplatte im Ausschnitt aus Abb. 7.13	68
Abb. 7.15	Compound mit 50 Gew% G50	69
Abb. 7.16	REM-Aufnahme eines extrudierten Bändchens mit 50 Gew% G50	69
Abb. 7.17	REM-Analyse der Spritzgussplatte aus 50Gew% Compounds mit 50µm-Graphit in verschiedenen Vergrößerungen	70
Abb. 7.18	Oberfläche einer 50 Gew% G50-Platte	71
Abb. 7.19	Stufen auf einer Graphitlamellenfläche	71
Abb. 7.20	Bruchfläche des Prüfstabs aus einem 50Gew% Compound des G50	72
Abb. 7.21	Bruchfläche des Prüfstabs aus einem 50Gew% Compound des G50	72
Abb. 7.22	Schema der Kernmantelstrukturen spritzgegossene Bauteile und LM-Aufnahme	73
Abb. 7.23	Schema der Lamellarpartikel in der Polymermatrix eines Compound	73
Abb. 7.24	(a) REM (b) LM-Aufnahme eines getrockneten HFIP-Extrakts der Oberfläche eines Extrusionsbands mit 50 Gew% G50	74
Abb. 7.25	(a) REM- (b) LM-Aufnahme einer getrockneten HFIP-Dispersion PA6-G50	75

Abb. 8.1	Impedanzspektroskopie: (a) Messstand, (b) Schaltkreis mit Wechselspannungsgenerator und Spannungs- (U) und Strommessung (I)	76
Abb. 8.2	Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} des Polyphthalamid PA 6.3T als Funktion des Rußgehalts w_{CB}	78
Abb. 8.3	Rußgefülltes Polyamid PA6.3T: (a) frequenzabhängige Leitfähigkeit bei verschiedenen Rußanteilen w_{CB}, (b) Schema eines Perkolationsnetzwerks des Rußes mit lokalen Bereichen, in denen das hochfrequente Feld schwingt[89]	78
Abb. 8.4	Scheibchen für die Messung der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit in z-Richtung, der Spritzgussplatte an verschiedenen Stellen entnommen	79
Abb. 8.5	Laborpresse zur Probenherstellung für anisotrope Messungen	80
Abb. 8.6	Probenscheibchen: (a) Verschmolzener Stapel der Scheibchen in Abb. 8.4, (b) senkrecht ausgefrästes Scheibchen aus dem Stapel, (c) Probenscheibchen für die Messung in z- und x-Richtung	80
Abb. 8.7	Elektrische Leitfähigkeit der Graphitfolie Sigraflex in z-Richtung: Herstellerangabe (SGL) und Messkurven mit Gold- und der Leitpaste beschichtet	81
Abb. 8.8	Strukturmodell der Graphitcompounds	82
Abb. 8.9	Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G5-Compounds in (a) z-, (b) x-Richtung	82
Abb. 8.10	Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds in (a) z-, (b) x-Richtung	83
Abb. 8.11	Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} von Platten aus G50-Compounds als Funktion des Graphitgehalts w in x- und z-Richtung, zum Vergleich Kurve von Rußcompounds[84]	83
Abb. 8.12	Anisotropie der Leitfähigkeit als Funktion des Graphitgehalts w_G mit Wert der Graphitfolie Sigraflex	84
Abb. 8.13	Struktur der Lamellen bei verschiedenen Graphitgehalten	84
Abb. 8.14	Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} in z-Richtung von Platten aus w_G = 5 wt% Compounds als Funktion der Lamellengröße	85
Abb. 8.15	Leiterpfade durch eine Schicht mit Lamellarpartikeln verschiedener Länge: (a) Graphitfolie, (b,c) Graphitcompounds (blau: PA6)	86
Abb. 9.1	Testapparatur: Geheiztes Sandbad mit Aluminiumschutz, Aluminiumstift als Träger der Platte und Infrarotkamera	88
Abb. 9.2	Messapparatur: Bühne für die kreidelackierte Probenplatte, von unten von einem Stift mit Heizregelung als Punktquelle beheizt, quantitative Messung des Wärmeprofils mit IR-Kamera	89
Abb. 9.3	Heizstift im Zentrum und vier Temperaturfühler unter der Platte in Abb.9.2	89

Abb. 9.4	Bilder der Wärmekamera von Platten mit 5 Gew% und 50 Gew% G50-Graphit nach verschiedenen Zeiten	89
Abb. 9.5	Temperaturprofil der 20 min geheizten Platten (Abb. 9.3) aus Compounds mit dem G50-Graphit mit (a) 5, (b) 50 Gew%, längs orthogonaler Spuren: schwarz: senkrecht, rot: waagerecht	90
Abb. 9.6	Zeitkurven der Temperatur an den Fühlern in Abb. 9.3, Platten von Compounds aus G50-Graphit mit (a) 5 Gew%, (b) 50 Gew%	90
Abb. 9.7	Temperaturbilder und -profile von Platten mit (a) 5 Gew%, (b) 50 Gew% Graphit nach einem 5 min-Heizpuls und weiteren 20 min	91
Abb. 9.8	Gerät NanoFlash™ LFA 447 für die Messung der Temperaturleitfähigkeit α	93
Abb. 9.9	Prinzipien der Messung in z- und x-Richtung	93
Abb. 9.10	Temperaturleitfähigkeit α der Platten aus Compounds mit G5-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur	95
Abb. 9.11	Temperaturleitfähigkeit α der Platten aus Compounds mit G50-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur	95
Abb. 9.12	Temperaturleitfähigkeit α von Platten aus dem 50Gew%-G50-Compound nach Abb. 8.4 nahe (7,9) und fern (1,3) dem Anguss	96
Abb. 9.13	Spezifische Wärme c_p von Platten aus Compounds mit dem (a) G5-, (b) G50-Graphit als Funktion der Temperatur	96
Abb. 9.14	Wärmeleitfähigkeit λ der Platten aus Compounds mit G5-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur	97
Abb. 9.15	Wärmeleitfähigkeit λ der Platten aus Compounds mit G50-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur	97
Abb. 9.16	Wärmeleitfähigkeit λ in x- und z-Richtung der Platten aus Compounds mit (a) G5-, (b) G50-Graphit mit verschiedenem Graphitgehalt w_G	98
Abb. 9.17	Temperaturleitfähigkeit α in x-Richtung der Platten aus Compounds mit 5 Gew% Graphit als Funktion der Graphitlamellen.	98
Abb. 9.18	Anisotrope Wärmeleitfähigkeit λ (analog zu Abb. 8.11) mit Werten der Graphitfolie Sigraflex (Tab. 2.2)	99
Abb. 9.19	Anisotropie A_λ, (analog zu Abb. 8.12)	99
Abb. 9.20	Kurven aus Abb. 9.16b, angepasst mit Gl. 9.4	100
Abb. 10.1	Zugdehnungsdiagramm von PA6, ε:Dehnung,τ:Zugspannung	101
Abb. 10.2	Prüfkörper für die Zugdehnungsmessung	101
Abb. 10.3	Zugdehnungskurven (a) längs und (b) quer nach Abb.10.2. aus Compounds mit verschiedenen Graphitllamellen, bei w_G=5Gew%	102

Abb. 10.4	Zugdehnungskurven in Abhängigkeit der Graphitllamellen bei w_G=10 Gew%	102
Abb. 10.5	Zugdehnungskurven von Spritzgussplatten aus Compounds mit dem G5- und G50-Graphit bei verschiedenen Graphitgehalten	103
Abb. 10.6	Zugdehnungskurven von Compounds mit w_G=50 Gew% von G5 und G50 im Vergleich mit PA6 und der Graphitfolie	103
Abb. 10.7	Kenndaten des mechanischen Verhaltens als Funktion des Graphitgehalts w_G: (a) Elastizitätsmodul E, (b) Bruchdehnung ε_b, (c) Bruchspannung τ_b	104
Abb. 11.1	Extrudierte Stränge von Compounds mit 80 Gew% G5-Graphit nach kurzer und längerer Laufzeit des Extruders	105
Abb. 11.2	Extrudiertes Band aus einem 80Gew%-Compound mit G5-Graphit	106
Abb. 11.3	Wärmebild des Bands aus Abb. 11.2	106
Abb. 11.4	Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Dosieranlagen	107
Abb. 11.5	Schneckenkonfiguration von ZSK 30 für extreme Graphitgehalte	108
Abb. 11.6	Dosieranlagen und deren Schnecken (a) Gericke Dosierer GLD 85, (b) K-Tron T20	108
Abb. 11.7	Lochdüse (Ø = 4 mm) der ZSK 30 mit extrudierten Strängen (65 Gew%, G50, PA6)	109
Abb. 11.8	Schlitzdüse (40x4 mm^2) der ZSK 30 mit extrudiertem Band (80 Gew%, G50, PA6), welches ohne Fremdeinwirkung spröd bricht	110
Abb. 11.9	Selbstgranulierung auf ZSK 30 ohne düse (80 Gew%, G50, PA6)	110
Abb. 11.10	Collin® Labor-Plattenpresse P 300 und Tauchkanten-werkzeug (100x100 mm^2)	111
Abb. 11.11	Pressfolie aus den Splittern in Abb. 11.9.	111
Abb. 11.12	Spritzgussplatten mit G50-Graphit: (a) 50, (b) 80 Gew% Graphitgehalt	112
Abb. 11.13	Spritzgussscheiben mit G50-Graphit 80 Gew% Graphitgehalt aus dem 60x2mm^2-Werkzeug mit 120 °C Werkzeugtemperatur	113
Abb. 11.14	Wie in Abb. 11.13 mit 190 °C Werkzeugtemperatur	113
Abb. 11.15	Wie in Abb. 11.14 nach langsamem Abkühlen von 190 °C auf 100 °C	113
Abb. 12.1	Skizze orientierter Graphitlamellen in der Matrix eines Compounds	114
Abb. 13.1	Copolymerisationsdiagramm der Systeme BA-MSA und BA+S-MSA, rot: geringer MSA-Gehalt	116
Abb. 13.2	Terpolymer aus einem Acrylat, Maleinsäureanhydrid (MSA) und Styrol (S)	117

Abb. 13.3	GPC-Kurve eines PBA aus der Massepolymerisation	118
Abb. 13.4	GPC-Kurven: (a) PBA_x, (b) PEA_x mit verschiedenen MSA-Gehalt	120
Abb. 13.5	Titration des MSA mit KOH	121
Abb. 13.6	^1H- und ^{13}C-NMR-Spektren des PBA_{10} und PEA_{10}	122
Abb. 13.7	Polykondensation von 12-Aminododecansäure mit Stearylamin als Kettenbegrenzer	123
Abb. 13.8	Konduktometrische Titration von Polyamid 12	124
Abb. 13.9	Trifluoracetylierung der Amidfunktionen	125
Abb. 13.10	GPC-Kurve des trifluoracetylierten PA_3 in THF, Abszisse auf PMMA geeicht	125
Abb. 13.11	MALDI-Massenspektrum des Polyamids PA_3 mit LiCl, Endgruppen: p ,r Octadecylamin mit und ohne Li^+, ¢ Hexadecylamin, ohne (Zyklen) fl ohne (COOH)	126
Abb. 13.12	DSC-Kurven der PA12-Oligomere	127
Abb. 13.13	Schmelzeviskosität der Polymerkomponenten bei 250 °C und Vergleich mit PA6 (Abb. 5.4)	128
Abb. 14.1	Pfropfprozesse: (a) Grafting-From im Monomer-Polymer-Gemisch PA-B, (b) Graftig-Onto eines Polymergemischs PA-PB im Extruder	129
Abb. 14.2	Kopplung der Anhydrid- mit der Aminofunktion zum Imid.	130
Abb. 14.3	Anhydrid- und Imidbande im IR-Spektrum: (a) SMA, (b) Pfropfprodukt aus SMA mit PA12	131
Abb. 14.4	IR-Spektren von SMA-PA12-Pfropfprodukten mit MSA-Anteilen w[104]	131
Abb. 14.5	Kinetik der Modellreaktion gemäß Abb. 14.2: (a) Zeitkurven der Komponenten, (b) Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der beiden Stufen als Funktion der Temperatur, bestimmt mit Gl. 14.1	133
Abb. 14.6	Kraft auf dem Sensor in der Schmelze im Mikroextruder, PBA_1.Anteile w: (a) 80, (b) 50, (c) 20 Gew%	134
Abb. 14.7	Viskosität η der Pfropfprodukte mit (a) PAB_1, (b) PEA_1, (links) Frequenzkurven (d□/dt) und (rechts) statische Viskosität als Funktion des Polyacrylatanteils w	135
Abb. 14.8	Viskosität der PEA-Pfropfprodukte aus Abb. 14.7 im Vergleich mit PA6 bei 250 °C (Abb. 13.13)	136
Abb. 14.9	Lamellare Nanostruktur eines Pfropfcopolymers mit ähnlichen Anteilen der Rückgrat- und Astketten	136
Abb. 14.10	PBA_1gPA12_3 mit verschiedenen PBA-PA-Verhältnissen, weiß: PBA, schwarz: PA12	137
Abb. 14.11	PEA_1gPA12_3 mit verschiedenen PEA-PA-Verhältnissen, weiß: PEA, schwarz: PA12	138
Abb. 14.12	Überblicksaufnahme des Produkts PEA_1gPA12_3, 80:20	138
Abb. 14.13	DSC-Kurve der Pfropfprodukte [PBA_1gPA12_3] und [PEA_1gPA12_3] mit dem Massenverhältnis 50/50 Gew%	139

Abb. 14.14	Architektur der Pfropfketten mit PBA_1 und PBA_3 (oder PEA)	140
Abb. 15.1	Schmelzeviskosität verschiedener Compounds aus Pfropfprodukten $[PBA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ und $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ ohne oder mit 50 Gew% Graphit G50	142
Abb. 15.2	Schmelzeviskosität des Pfropfprodukts $[PEA1gPA123]_{50:50}$ und PA6 (Abb. 5.4)	142
Abb. 15.3	$[PEA_1PA12_3]_{50:50}$ mit 10 Gew% G50	143
Abb. 15.4	Wie Abb. 15.3, aber im Dunkelfeldmodus	143
Abb. 15.5	Querschnitt durch einen Spritzgusskörper aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 50 Gew% G50	144
Abb. 15.6	TEM-Aufnahmen eines Compounds aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 10 Gew% G50	145
Abb. 15.7	TEM-Aufnahmen eines Compounds aus $[PEA_1gPA12_3]_{50:50}$ mit 50 Gew% G50	146
Abb. 16.1	Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds von $[PBA_1gPA12_3]_{50:50}$ in z-Richtung	147
Abb. 16.2	Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds von verschiedenen $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ in z-Richtung	148
Abb. 16.3	Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} von Compounds der Pfropfprodukte $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ als Funktion des Graphtigehalts w_G	148
Abb. 16.4	Leitfähigkeit von Compounds verschiedener Zusammensetzung des Pfropfprodukts mit 50 Gew% Graphit	149
Abb. 16.5	Temperaturleitzahlen α in x- und z-Richtung	149
Abb. 16.6	Hilfsgrößen für Gl. 9.3: (a) Dichte, (b) spezifische Wärme	150
Abb. 16.7	Wärmeleitfähigkeit λ von Compounds aus Pfropfprodukten $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ als Funktion des Graphitgehalts w_G in (a) x-, (b) z-Richtung	150
Abb. 16.8	Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit λ von Compounds aus verschiedenen Pfropfprodukten als Funktion des Graphitgehalts im Vergleich mit PA6	151
Abb. 16.9	Wärmeleitfähigkeit von Compounds von Pfropfprodukten verschiedener Zusammensetzung mit 50 Gew% Graphit	151
Abb. 17.1	Zugdehnungskurven der Pfropfprodukte mit verschiedenen Zusammensetzungen: (a) PBA_1gPA12_3, (b) PEA_1gPA12_3	152
Abb. 17.2	Daten zum Bruch aus Abb. 17.1: (a) Zugspannung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b	153
Abb. 17.3	Zugdehnungskurven von Copolymeren $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$ mit verschiedenem Graphitgehalt w_G, w: (a) 20, (b) 50, (c) 80 Gew%	153
Abb. 17.4	Daten zum Bruch aus Abb. 17.3: (a) Bruchspannung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b	154

Abb. 17.5	Daten zum Bruch aus Abb. 17.4 bei hohen Graphitgehalten w_G: (a) Zugdehnung τ_b, (b) Bruchdehnung ε_b	154
Abb. 17.6	Zugdehnungskurven von Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt w_G aus 50:50-Pfropfprodukten (a) $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (b) $[PBA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (c) $[PEA_1gPA12_8]_{w:1-}$	155
Abb. 17.7	Zugdehnungskurven von Compounds mit verschiedenem Graphitgehalt w_G aus Pfropfprodukten (a) $[PEA_1gPA12_3]_{w:1-w}$, (b) $[PE_3gPA12_8]_{w:1-w}$	156
Abb. 17.8	Zugdehnungskurven der besten Compounds	156
Abb. 17.9	Zusammensetzung der Pfropfprodukte $[PEA1gPA12_3]$ mit den PEA-PA12-Verhältnissen 50:50 und 20:80 aus Pfropcopolymer- und PA12-Ketten (1 Punkt = 2 kDa)	157
Abb. 18.1	Schema der Pfropfcopolymerisation	158

23 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Kenndaten von reinem Graphit (Monokristall)	11
Tab. 2.2	Eigenschaften der Sigraflex-Folie (SGL Group)[80]	16
Tab. 3.1	Verbleib von Ruß in binären Polymerblends, angegeben ist die Phase, in der der Ruß gefunden wurde[84]	29
Tab. 4.1	Verfahrensparameter für die Extrusion der Compounds mit den G5- und G50-Graphiten	42
Tab. 4.2	Verschärfte Extrusionsbedingungen	48
Tab. 4.3	Pressen eines G50-Bands mit w_G = 50 Gew% Graphit	49
Tab. 5.1	Prüfparameter des Doppel-Kapillarrheometers	52
Tab. 6.1	Einstellbare Prozessparameter einer Spritzgießmaschine	57
Tab. 9.1	Thermische Leitfähigkeit der Graphitfolie Sigraflex	94
Tab. 11.1	Verfahrensparameter für ZSK 30	109
Tab. 11.2	Pressbedingungen von Folien	111
Tab. 13.1	Ansätze für die Copolymere PBA_x und PEA_x	119
Tab. 13.2	Daten der Copolymere PBA_X und PEA_X	119
Tab. 13.3	Titration des MSA-Gehalts	121
Tab. 13.4	Ansätze für $PA12_M$ aus 12-Aminododecylsäure (AS) und Stearylamin (SA)	123
Tab. 13.5	Konduktometrische Titration der Polyamide: Gemessene und berechnete Werte im Vergleich	125
Tab. 13.6	DSC-Daten der Polyamide	127
Tab. 16.1	Elektrische- (σ_{DC}) und Wärmeleitfähigkeiten (λ)	147

Gökhan Öztürk
Liebfrauenstraße 108
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 21.05.2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

M. Sc. Gökhan Öztürk

Gökhan Öztürk
Liebfrauenstraße 108
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 21.05.2012

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

M. Sc. Gökhan Öztürk

Lebenslauf

AUSBILDUNG

03. 2008 **Dissertation am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt**
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Makromolekulare Chemie
Mit dem Thema: "Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement"

02. 2008 **Master Thesis am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt**
Abteilung Technologie
Mit dem Thema: "Untersuchung des Compoundierprozesses zur Entwicklung optischer Bauteile aus Nanokompositen"

2006 – 2008 **Masterstudium an der Fachhochschule Reutlingen, Fakultät Angewandte Chemie, Technische Polymere**

1996 – 2000 **Studium der Chemie, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun / Türkei**
Fakultät Naturwissenschaft und Literatur

1991 – 1994 **allgemeine Hochschulreife, Ondokuz Mayis Lisesi (Gymnasium), Samsun / Türkei**

Darmstadt, den 21.05.2012

M. Sc. Gökhan Öztürk