7 Morphologien

Die PA6-Graphit-Produkte aus der Extrusion und dem Spritzguss wurden mikroskopisch analysiert, um die Konformationen der Graphitlamellen und ihren Zusammenhalt in der PA6-Matrix zu ermitteln. In wenig gefüllten Compounds ließen sich die einzelnen Lamellen abbilden. In hochgefüllten Compounds zeigten sich nur noch Lamellenagglomerate.

7.1 Compounds mit 5 Gew% Graphit

Erst wurden extrudierte Stränge von PA6-Graphit-Compounds mit nur 5 Gew% Graphit quer und längs durchschnitten (Abb. 7.1). Dann wurde die Schnittfläche in Epoxidharzeinbettungen mehrstufig poliert, bis sie spiegelglatt war. Von diesen Oberflächen wurden auflichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt, in denen sich die Graphitlamellen deutlich abhoben. Erwartet wurde, dass die Schnittflächen quer zur und längs der Extrusionsrichtung verschiedene Lamellenkonformationen zeigen würden. Deshalb wurden stets Quer- und Längsschnitte inspiziert. Diese Vorsichtsmaßnahme erwies sich aber als unnötig. Die Bilder ließen die Extrusionsrichtung nie erkennen. Auch glichen entsprechende Bilder von Schnittflächen aus Extrusionsbändern vollständig denen aus den Strängen.

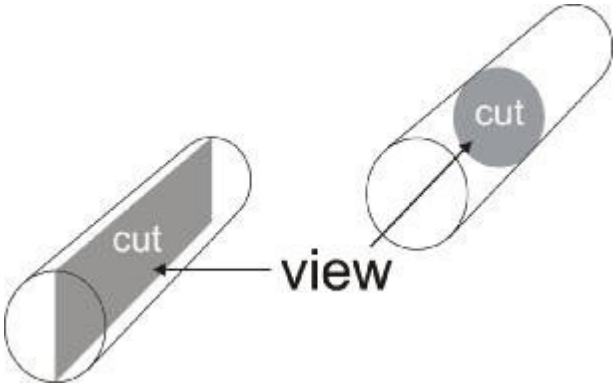


Abb. 7.1. Extrusionsstrang: Blickrichtungen auf Quer- und Längsschnitte

Die Auflichtmikroskopie zeigte stets nur die direkte Oberfläche des Schliffpräparats. In Abb. 7.2 und Abb. 7.3 sind die Graphitlamellen deshalb stets im Querschnitt sichtbar, der sich viel besser ausmessen ließ als in den Bildern der Pulver in Kap. 3.1.4.

Zweierlei wird in Abb. 7.2 deutlich: Erstens liegen die kleineren Partikel gestreckter vor als die größeren, die eher zum Wellen neigen (Kap. 3.1.4). Zweitens sind die größeren Partikel auch dicker, das Aspektverhältnis Dicke:Größe blieb ungefähr konstant bei 0.025 (Abb. 7.4). Dies ist eine Konsequenz des Zermahlens: Dünnere Partikel werden auch leichter weiter zerrissen und fallen in die feineren Siebfraktionen.

In den Vergrößerungen von Lamellen des G500-Graphits in Abb. 7.3 ist das Wellen sehr offensichtlich. Zudem ist erkennbar, dass die Exfolierung bei den großen Partikeln unvollständig geblieben ist: Die Partikel fasern auf, sie befinden sich also noch mitten im Prozess der Exfolierung.

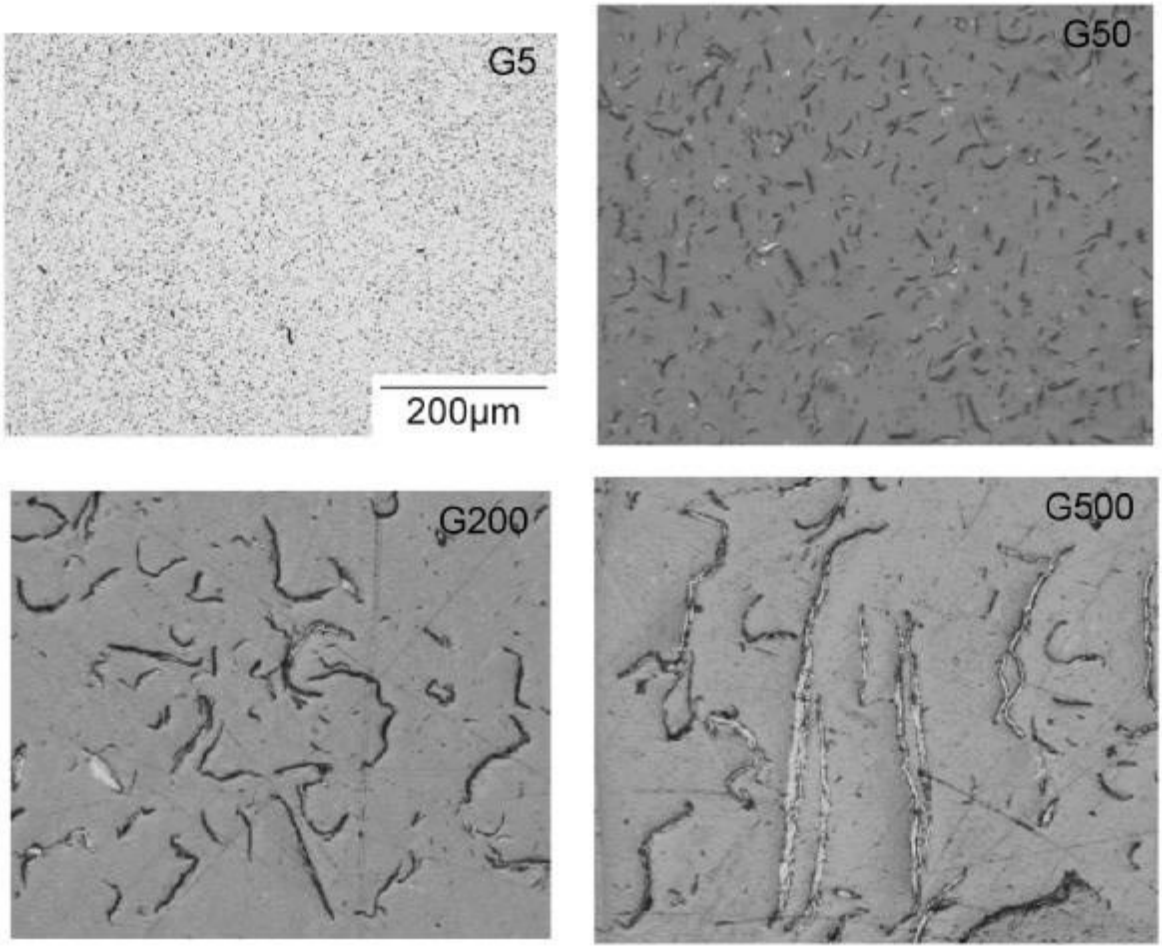


Abb. 7.2. LM-Aufnahmen von angeschliffenen PA-Compounds mit den verschiedenen Graphitlamellen

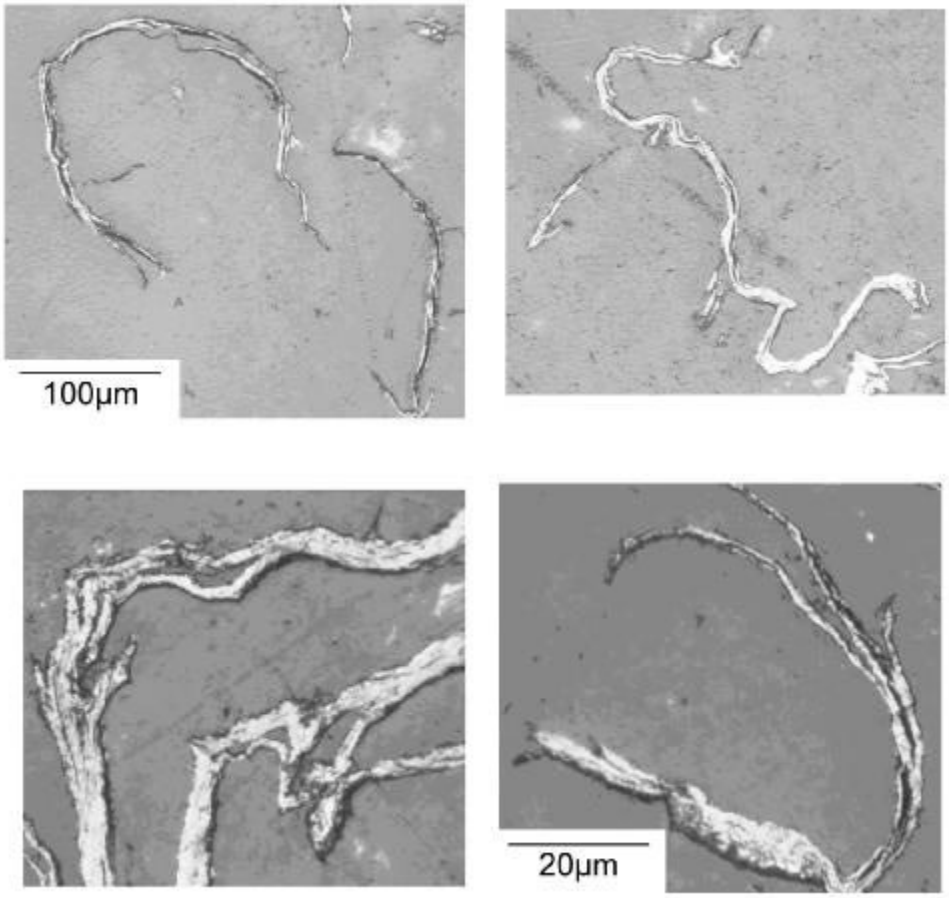
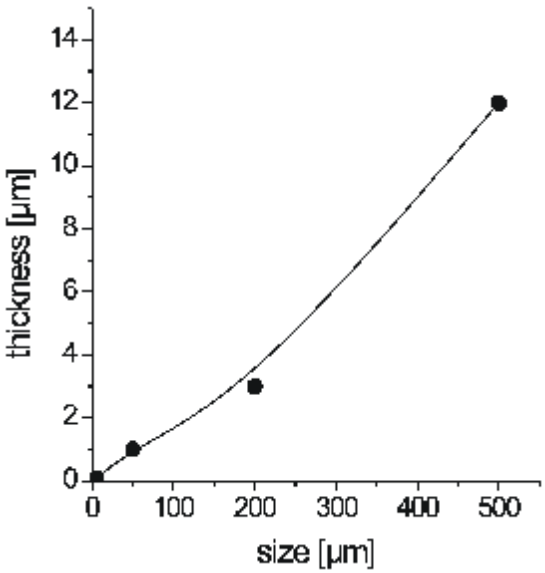


Abb. 7.3. Vergrößerte LM-Aufnahmen aus Compounds mit G500

Abb. 7.4.
Dicke der Graphitlamellen



Spät in dieser Thesis war auch ein LM-Gerät mit einer Dunkelfeldoptik verfügbar (Typ VHX-600DSO, Keyence), das weitere Details zur Konformation der Graphitlamellen

zutage förderte. Die Dunkelfeldoptik bildete nicht nur die direkte Oberfläche der Schliffe ab, sondern schaute ein Stück weit dreidimensional in den Körper hinein.

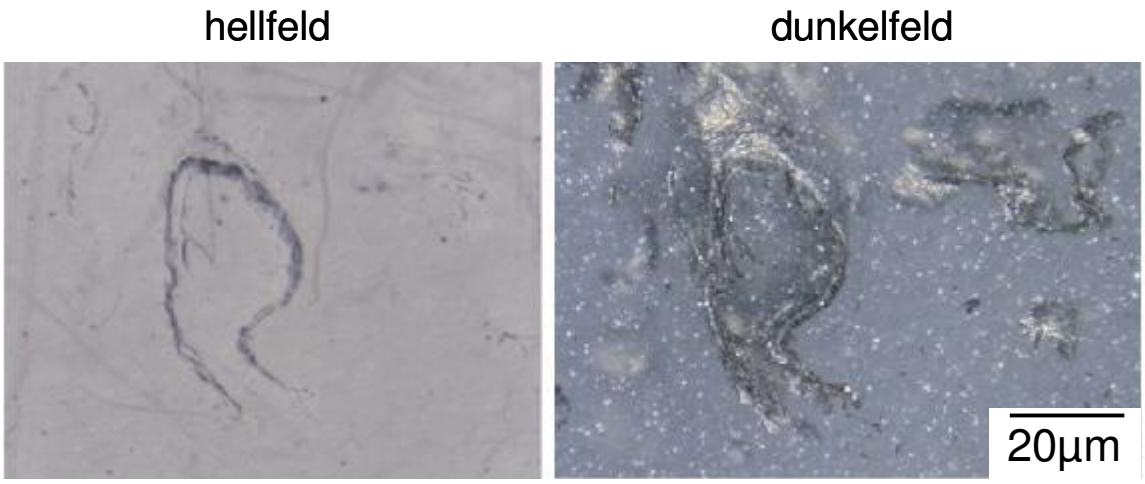


Abb. 7.5. Vergleich von LM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld im G50-Compound

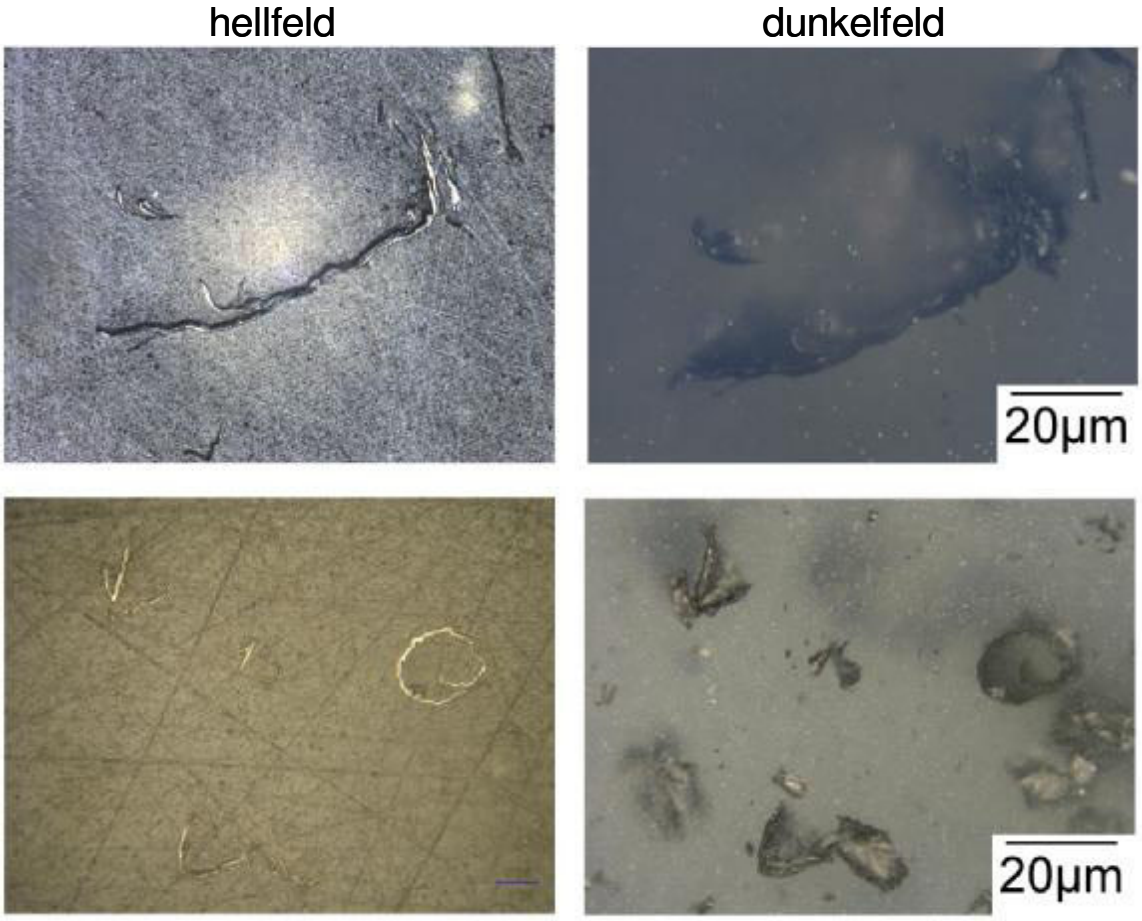


Abb. 7.6. Tiefeneinblick unter die Oberfläche im Dunkelfeldmodus

In Abb. 7.5 zeigen sich im Hellfeld-LM nur die Kontur einer Lamelle. Im Dunkelfeld-LM erscheinen dazu noch weitere Lamellen, die etwas vertieft liegen. In den Dunkelfeldbildern in Abb. 7.6 ist zudem deutlich zu erkennen, wie sich die Lamellen wölben. Zwei von ihnen biegen sich offenbar zu Schalen. Diese 3D-Information bestätigte endgültig, dass sich die Lamellen des Graphits bei der Extrusion im gerichteten Schmelzefluss durchaus nicht ausstrecken, sondern zum Krümmen und Aufrollen neigen.

Beim Spritzguss wird die Polymerschmelze schneller bewegt als bei der Extrusion. Sie wird sekundenschnell in die Werkzeugform geschossen. Spätestens unter diesen Bedingungen hätte eine Neigung der Graphitlamellen zur Parallelisierung in Schussrichtung hervortreten müssen. Davon war bei dem geringen Graphitgehalt aber nichts zu bemerken. In Abb. 7.7 und Abb. 7.8 herrschen vielmehr beliebig geknäuelte Lamellen vor. Es entsteht sogar der Eindruck, dass starke Scherung der Schmelze das Aufrollen begünstigt.

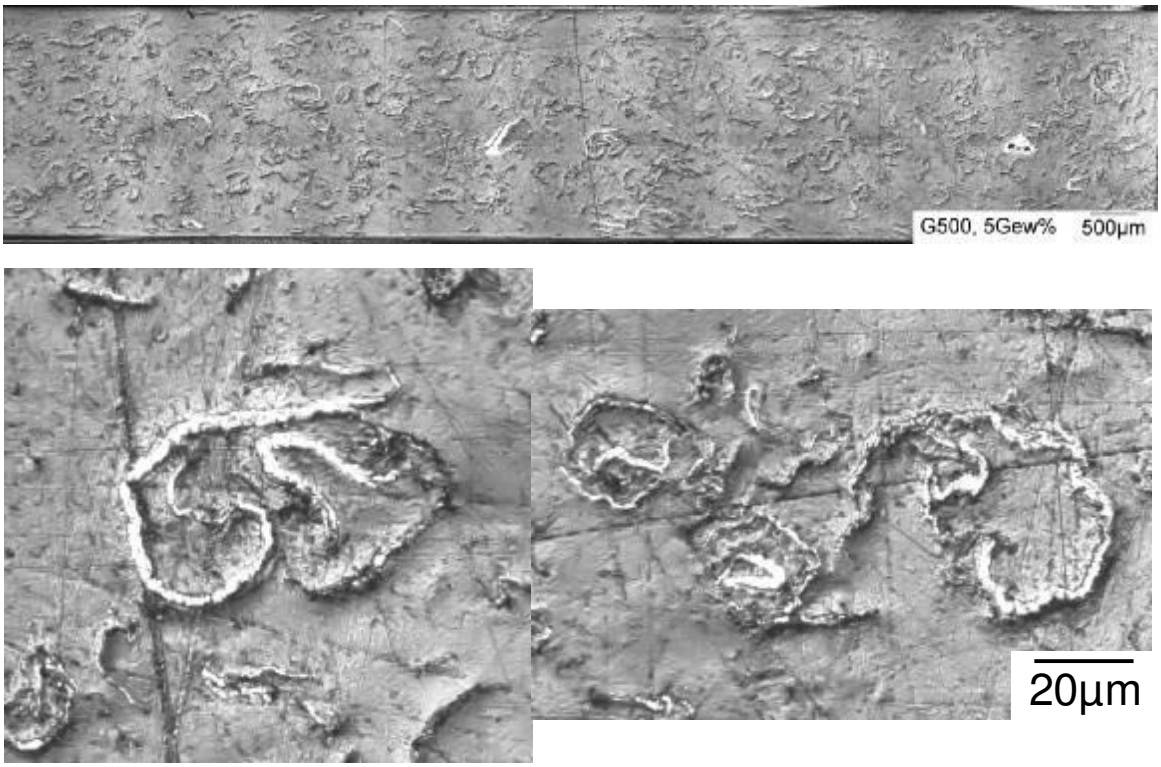


Abb. 7.7. LM-Aufnahmen von angeschliffenen Spritzgussplatten mit G500

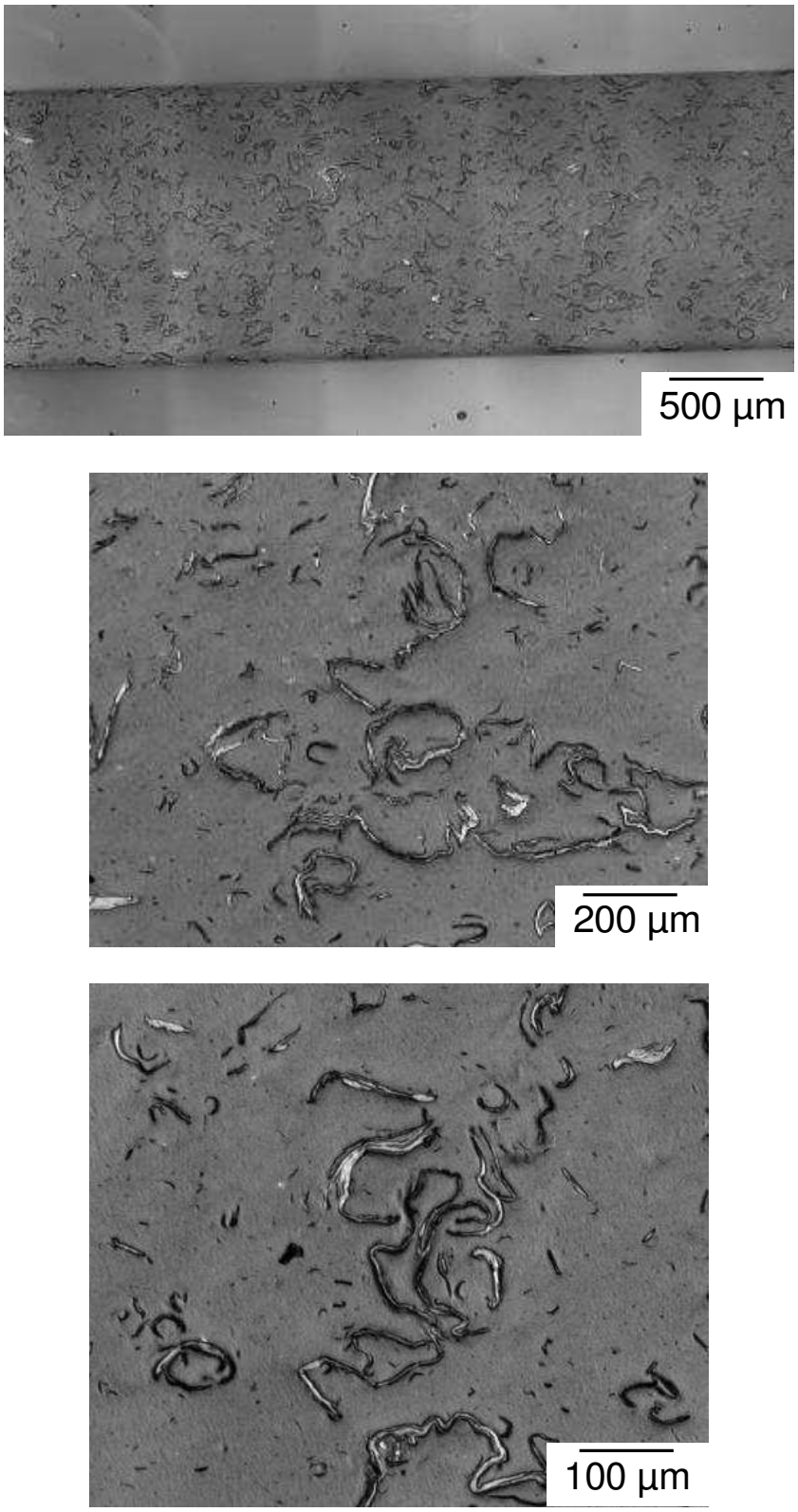


Abb. 7.8. LM-Aufnahmen von PA-Spritzgussplatten mit G200

7.2 Compounds mit 10-15 Gew% Graphit

Bei höheren Graphitgehalten liegen die Graphitlamellen dichter beieinander. Die Strukturen in Abb. 7.9 und Abb. 7.10 von extrudierten Compunds mit 10-15 Gew% des G50-Graphits ähneln aber ansonsten den im vorigen Abschnitt. Die Dunkelfeld-aufnahme in Abb. 7.10 zeichnet sich dadurch aus, dass sie den Unterschied zwischen größeren und kleineren Lamellen klarer hervorhebt, weil auch die kleineren noch gut abgebildet sind.

In Abb. 7.11 sieht man wiederum die starke Wellung vor allem größerer Lamellen. Nichts deutet auf Parallelisierung der Lamellen in Fließrichtung hin.

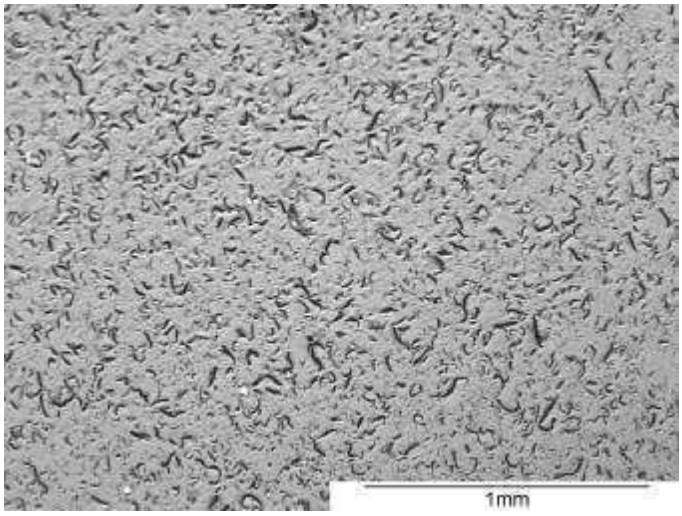
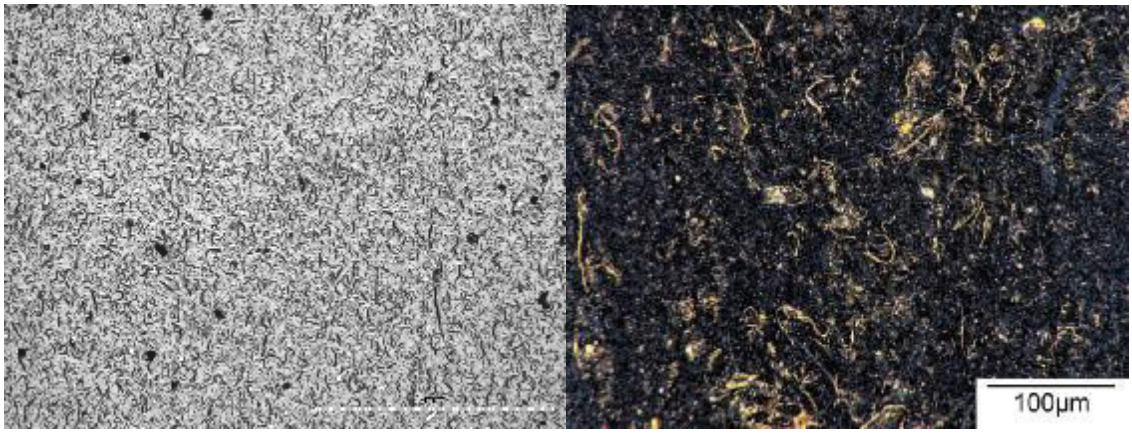


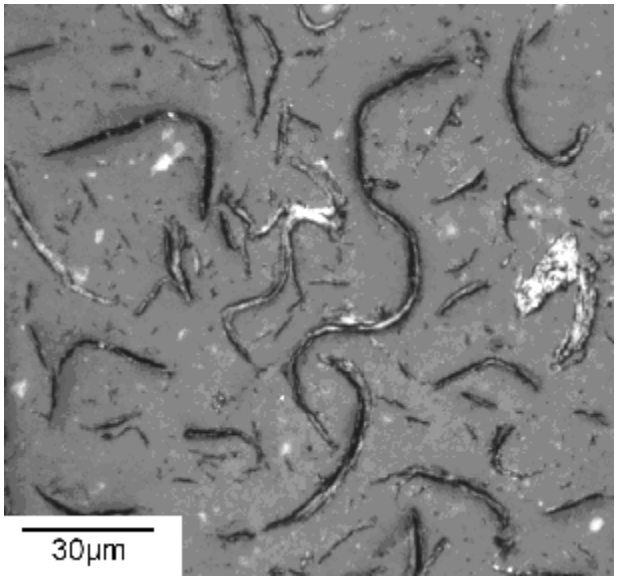
Abb. 7.9. Hellfeld-LM-Aufnahme eines Extrudatsstrangs mit 10 Gew% G50



a b

Abb. 7.10. Extrusionsstrang mit 15 Gew% G50: (a) Hellfeld-, (b)Dunkelfeld-LM-Aufnahme

Abb. 7.11. Vergrößerung aus Abb. 7.10



Bei den Spritzgussplatten ergab sich jedoch ein ganz anderes Bild. Der Anschliff in Abb. 7.12 zeigt anders als Abb. 7.10 keine einzelnen Lamellen mehr, sondern eindeutig Aggregate dieser Lamellen, die zudem in Spritzrichtung ausgestreckt sind.

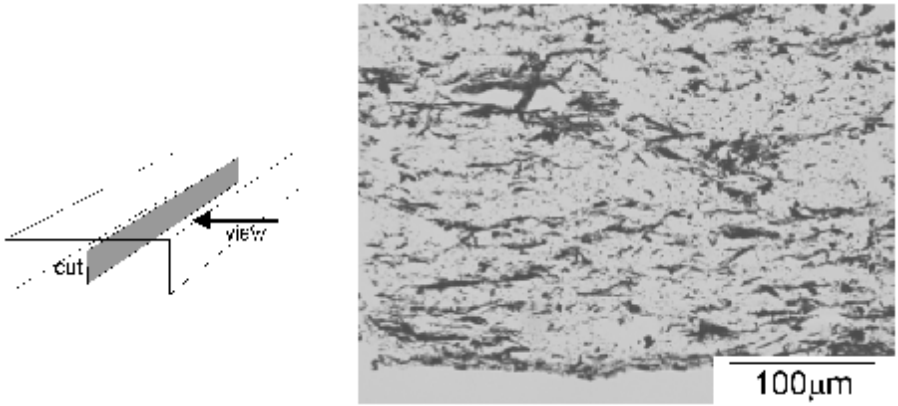


Abb. 7.12. Seitenansicht einer Spritzgussplatte aus einem Compound mit 10 Gew% G50-Graphit

Das LM-Bild in Abb. 7.13 zeigt die gleiche Platte in Aufsicht. Eine Schollenstruktur der Lamellen des Graphits ist zu sehen, die in Plattenrichtung parallel aufeinander geschichtet sind.

Informativ war auch die REM-Analyse der gleichen Platte. In Abb. 7.14 werden die Originallamellen des G50-Pulvers auf gleicher Skala mit der Struktur in Abb. 7.13 verglichen. Die Domänen in der Spritzgussplatte sind zweifellos Agglomerate, die viel größer sind als die Einzellamellen.

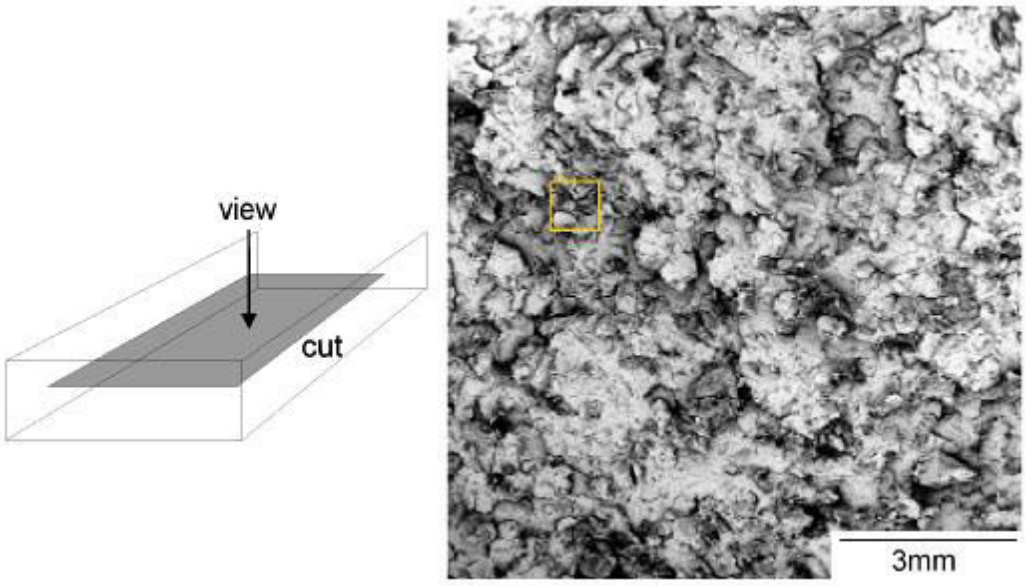


Abb. 7.13. Aufsicht auf eine Platte, gelber Kasten: Abb. 7.14

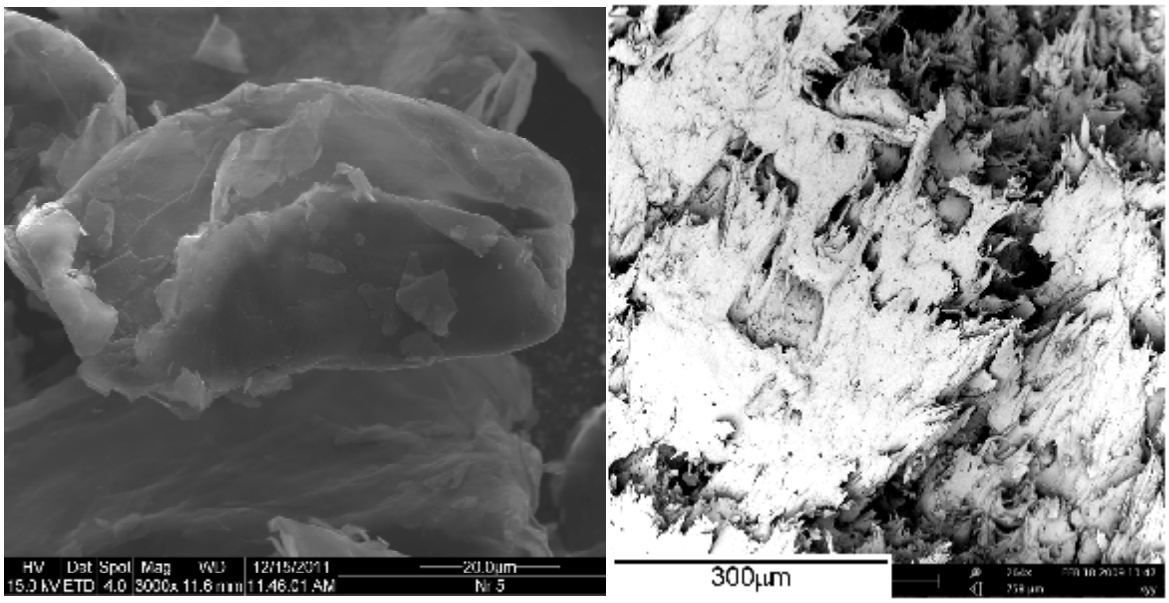


Abb. 7.14. REM-Bilder: (a) Originallamellen des G50-Graphits,
(b) Struktur der Spritzgussplatte im Ausschnitt aus Abb. 7.13

7.3 Compounds mit 40-50 Gew% Graphit

Bei Graphitgehalten > 30 Gew% verloren die auflichtmikroskopischen Aufnahmen ihren Informationsgehalt. Der Graphit bildete sich nur noch als amorphe Fläche ab (Abb. 7.15). Mit REM-Aufnahmen konnten auch die Strukturen in den hochgefüllten Compounds doch noch charakterisiert werden. In Abb. 7.16 und Abb. 7.17 werden Schnittflächen von extrudierten Bändchen in Längsrichtung gezeigt. Die starke Parallelisierung des Graphits fällt sofort auf. Die Agglomerate liegen in Schollen dicht an dicht.

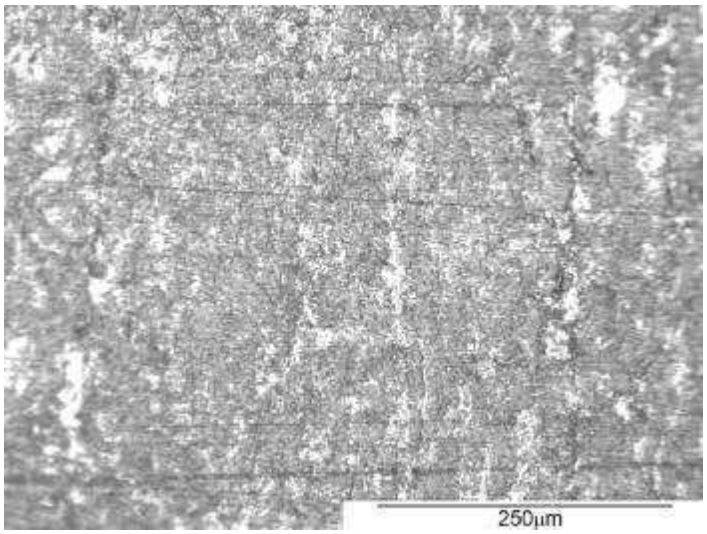


Abb. 7.15. Compound mit 50 Gew% G50

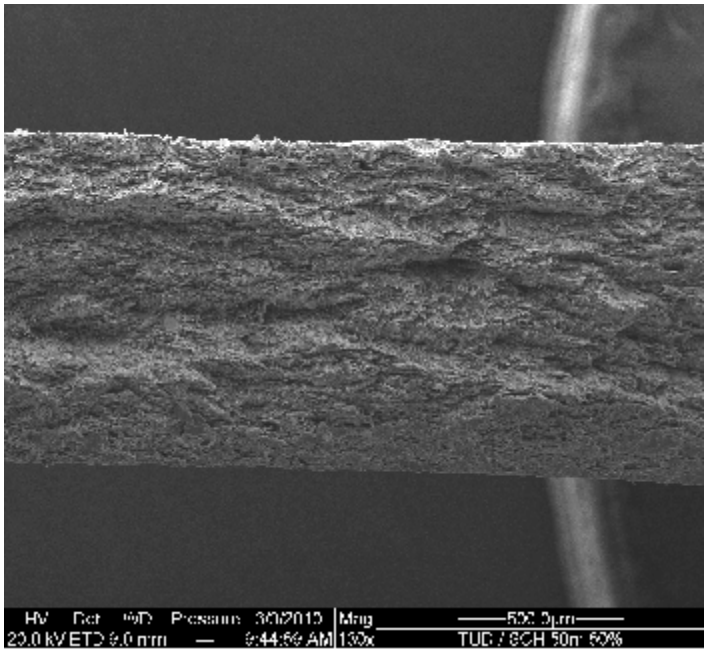


Abb. 7.16. REM-Aufnahme eines extrudierten Bändchens mit 50 Gew% G50

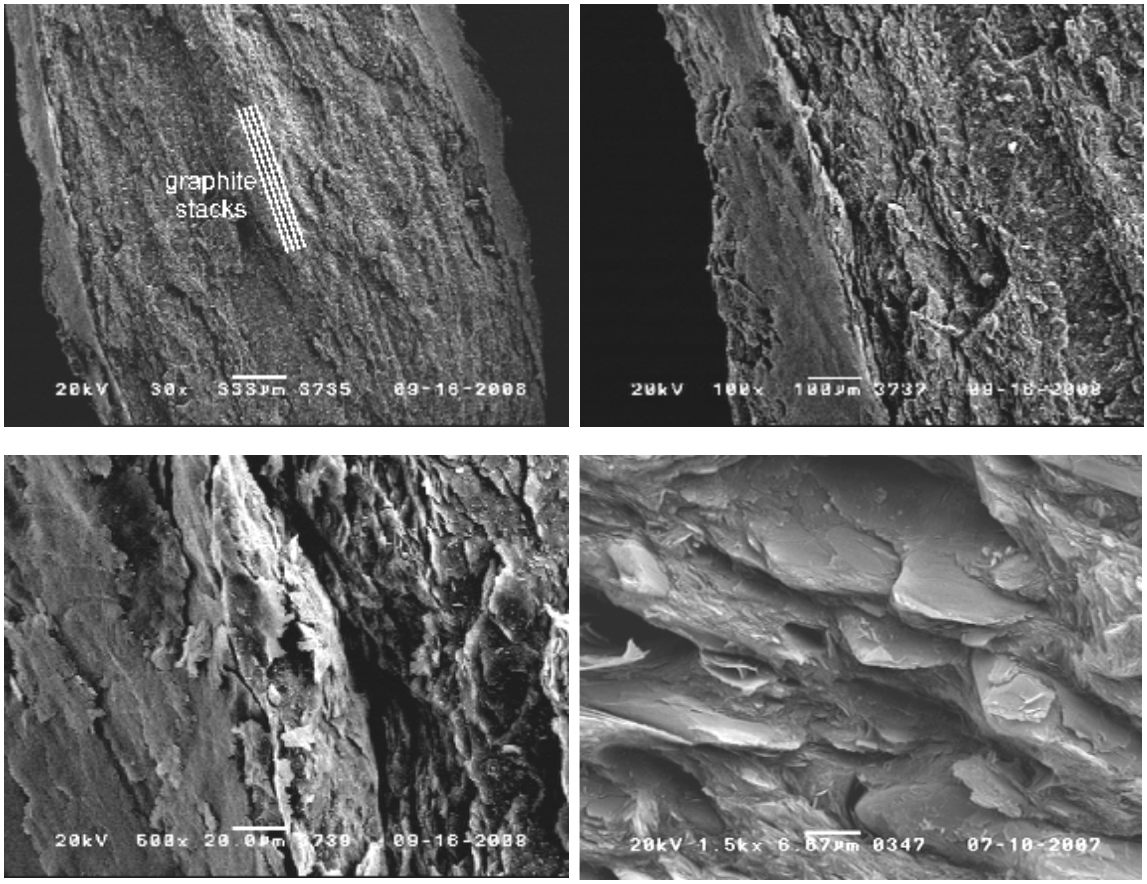
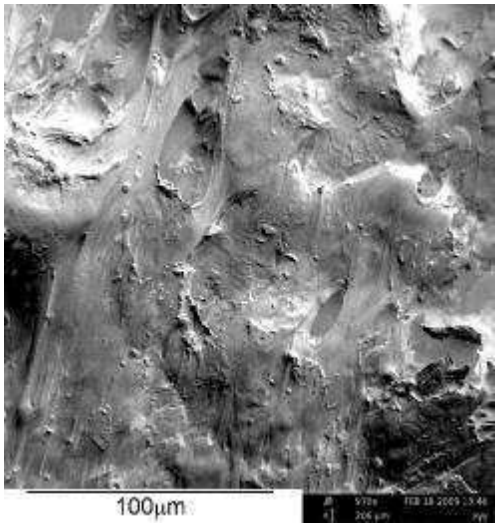


Abb. 7.17. REM-Analyse der Spritzgussplatte aus 50Gew%-Compounds mit 50µm-Graphit in verschiedenen Vergrößerungen

Die konsekutiven Vergrößerungen der Abb. 7.18 - 7.20 verstärken den Eindruck, dass sich die ungefähr 50 µm großen G50-Originalpartikel in der Platte zu größeren Agglomeratflächen zusammengefunden haben. Dies erinnert an den Schmiereffekt von Bleistiftminen. Offenbar kann die Polymerschmelze beim Spritzguss dieser hochgefüllten Compounds auf die Graphitlamellen genügend Scherung ausüben, dass sie sich zusammenlagern. Dabei ist zu vermuten, dass die Lamellen nicht wirklich verschmelzen oder versintert werden. Sie liegen wohl nur sehr dicht aneinander. In den Oberflächenbildern in Abb. 7.18 sind die einzelnen Lamellen noch erkennbar.



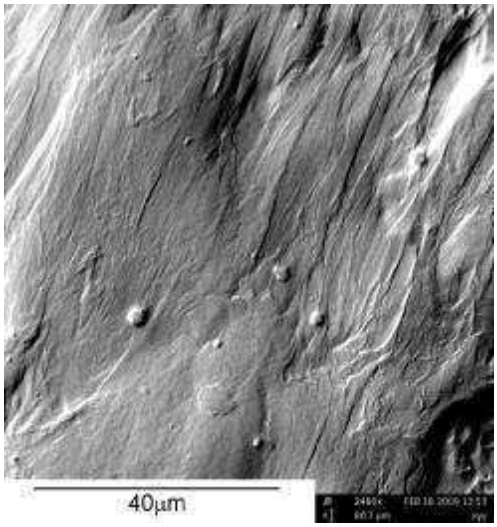
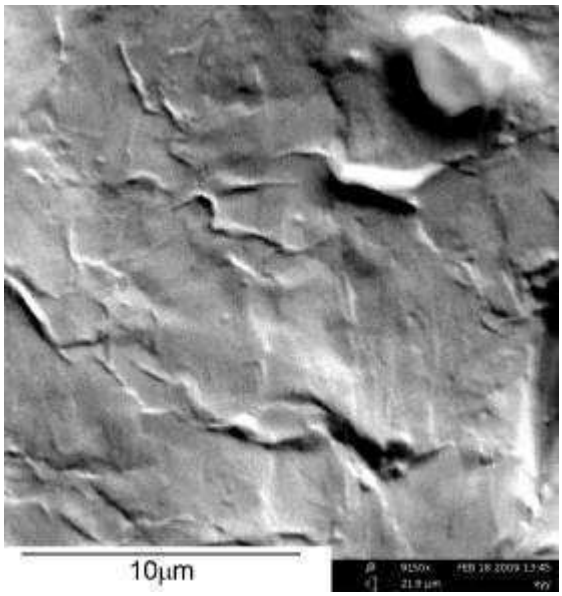
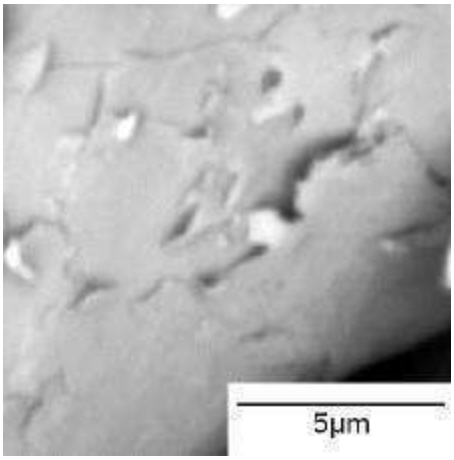
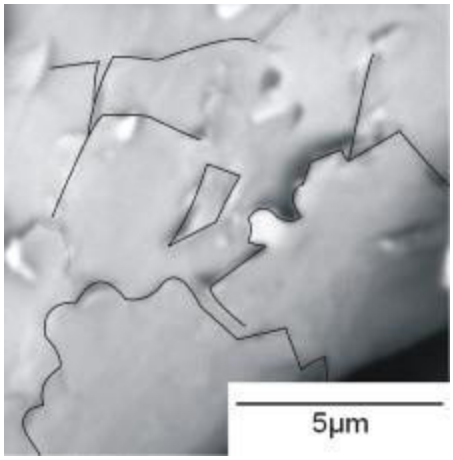


Abb. 7.18. Oberfläche einer 50 Gew% G50-Platte

Abb. 7.19.
Stufen auf einer
Graphitlamellenfläche







In den Spritzgussplatten war, wie Abb. 7.20 beweist, eine ähnliche Parallelisierung des Graphits mit einer Schollenstruktur zu verzeichnen, die an der Bruchkante deutlich erkennbar ist (Abb. 7.21).

Allerdings tritt wegen der Kinetik, mit der die Schmelze beim Spritzguss durch Quellströmung die Werkzeugform füllt, noch ein charakteristischer Effekt auf, der in Abb. 7.20 sofort auffällt: Der Graphit orientiert sich in der Innenader der Platte nicht in Schussrichtung, sondern quer dazu. Die Schollen biegen dabei regelrecht um.

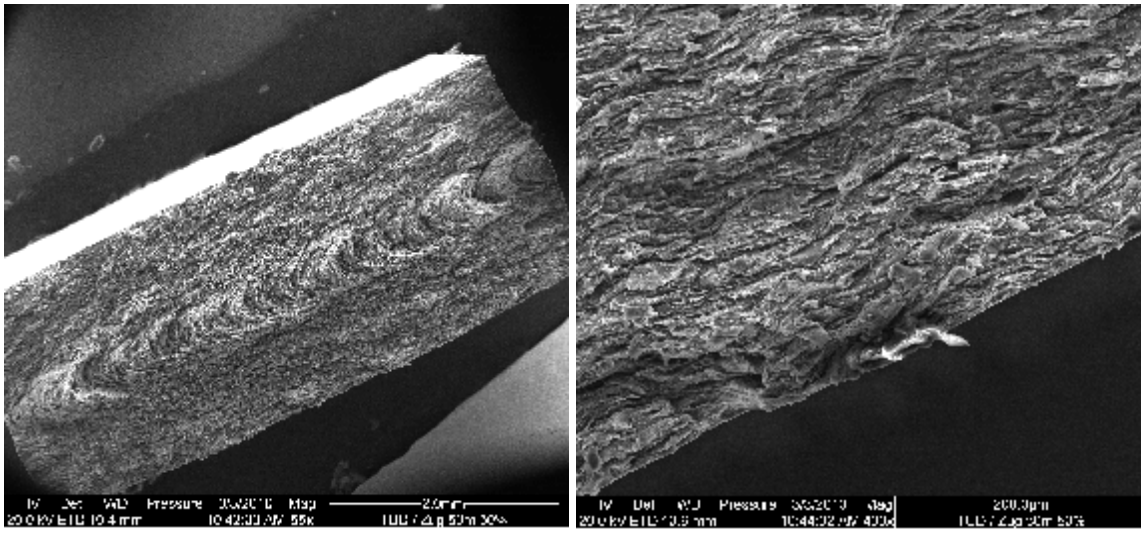


Abb. 7.20. Bruchfläche des Prüfstabs aus einem 50Gew% Compound des G50

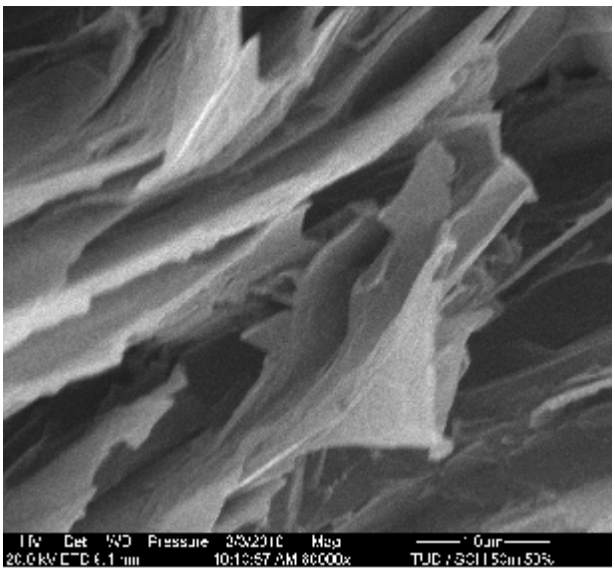


Abb. 7.21. Bruchfläche des Prüfstabs aus einem 50Gew% Compound des G50

Der gleiche Effekt der Orientierung ist auch von glasfasergefülltem Polyamid wohlbekannt. Die Fasern wechseln ebenfalls in der Mitte des Formkörpers ihre Orientierung von längs zu quer (Abb. 7.22).

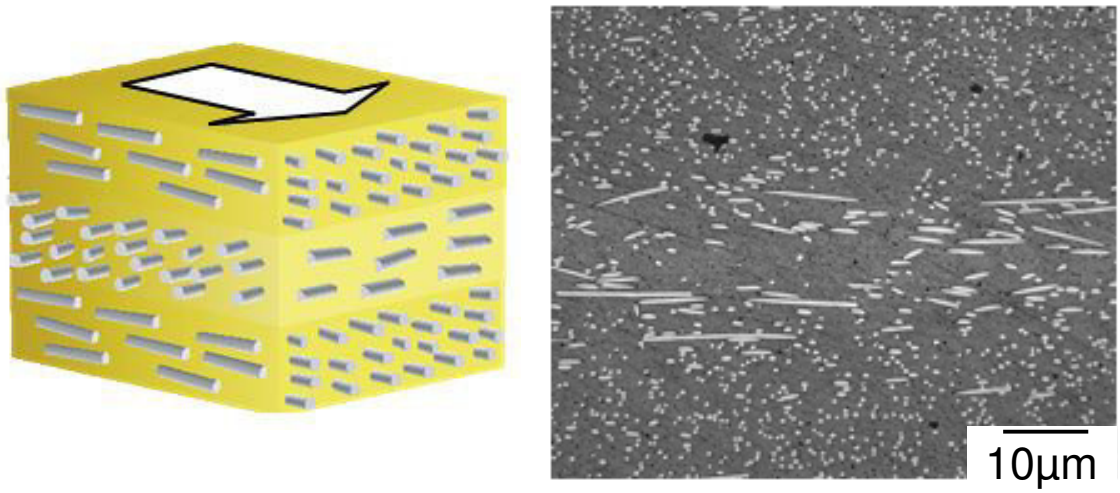
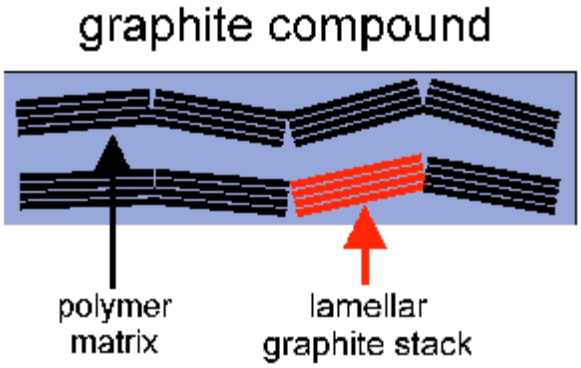


Abb. 7.22. Schema der Kernmantelstrukturen spritzgegossene Bauteile und LM-Aufnahme

7.4 Löseversuche

Die mikroskopischen Analysen ließen erkennen, dass die Graphitlamellen bei hohen Füllgraden wunschgemäß parallel in der Plattenfläche orientiert sind. Allerdings war nicht feststellbar, ob sie sich dabei zu echten Aggregaten zusammenfinden (Abb. 7.23), die einander so intensiv berühren, dass ihr Gesamtsystem hochgradig leitfähig ist. Dieser Nachweis überfordert die Mikroskopie. Er konnte nur mit den direkten Leitfähigkeitsmessungen erbracht werden.

Abb. 7.23. Schema der Lamellarpartikel in der Polymermatrix eines Compound



Geprüft werden konnte aber immerhin, ob sich bei der Verarbeitung echte, stabile Graphitaggregate gebildet hatten. Die Frage war, ob der Graphit bei der Extrusion kompaktiert und versintert wurde oder nicht. Ein Extrusionsband PA6-G50 (Kap. 4.3) wurde in Hexafluoroisopropanol (HFIP) getaucht und oberflächlich angelöst. Bei starker Versinterung des Graphits war zu erwarten, dass das HFIP nur das PA6 herauslöst, den Graphit aber zurücklässt. Die HFIP-Lösung wurde zum Film getrocknet. Die REM und LM-Aufnahmen in Abb. 7.24 beweist eindeutig, dass das HFIP zusammen mit dem PA6 auch den Graphit herausgelöst hatte. Er wurde somit bei der Extrusion nicht kompaktiert und versintert.

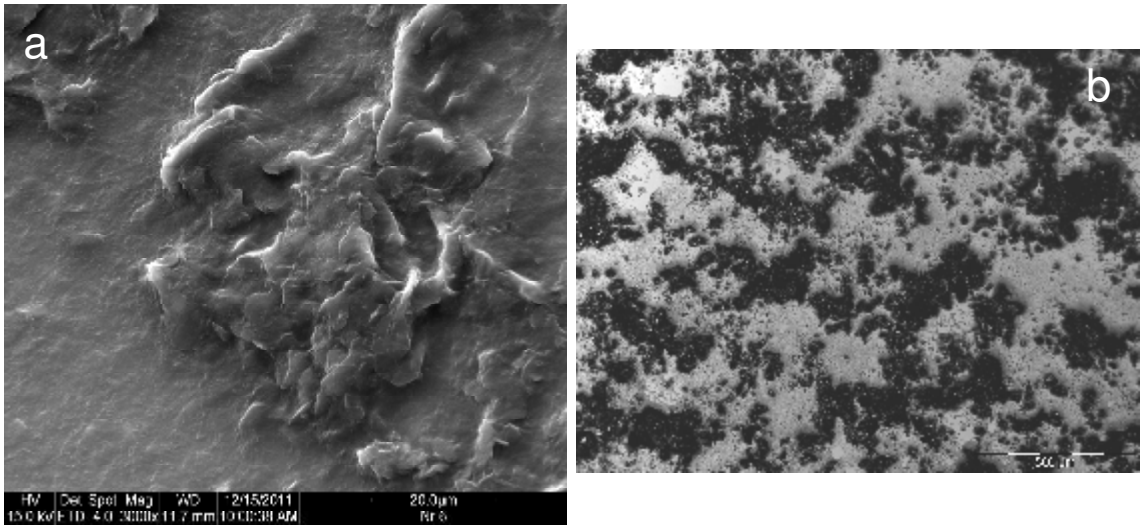


Abb. 7.24. (a) REM- (b) LM-Aufnahme eines getrockneten HFIP-Extrakts der Oberfläche eines Extrusionsbands mit 50 Gew% G50

Um die irreguläre Struktur in Abb. 7.24 zu erklären, wurden Kontrollversuche mit PA6-G50-Dispersionen durchgeführt. Das PA6 wurde erst im HFIP aufgelöst, dann wurde G50 in gleicher Menge zudosiert, so dass eine Dispersion mit 10 Gew% PA6-G50 entstand. Nach Abdunsten des HFIP entstand ein Film, der einem G50-Composit mit 50 Gew% Graphitgehalt entsprach.

Wie Abb. 7.25 zeigt, dispergierte sich der Graphit nicht ideal im PA6, sondern aggregierte. Die Struktur entsprach genau der in Abb. 7.24. Die irreguläre Anordnung ist der Kompatibilität im System geschuldet: Graphit ist mit HFIP offenbar kompatibler als mit PA6.

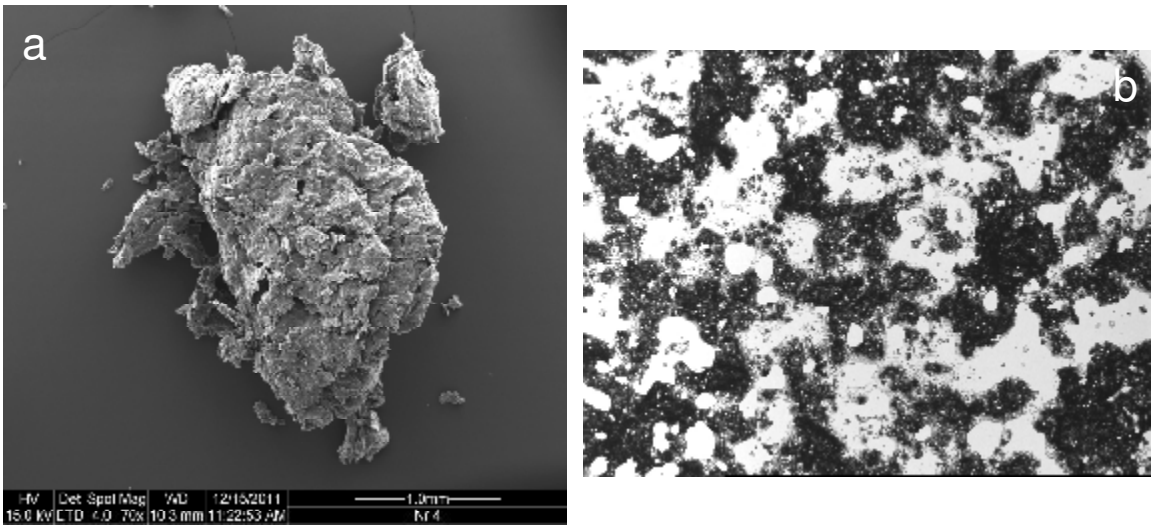


Abb. 7.25. (a) REM- (b) LM-Aufnahme einer getrockneten HFIP-Dispersion PA6-G50

Insgesamt wurde der Beweis erbracht, dass die Graphitlamellen sich bei der Verarbeitung in den Compositen nicht zu einem festen Graphitnetzwerk zusammenfügen. Inwieweit sie sich dennoch so intensiv berühren, dass hohe Leitfähigkeit entsteht, war nur an den entsprechenden Messungen zu erkennen, die Gegenstand der nächsten beiden Kapitel sind.

8 Elektrische Leitfähigkeit

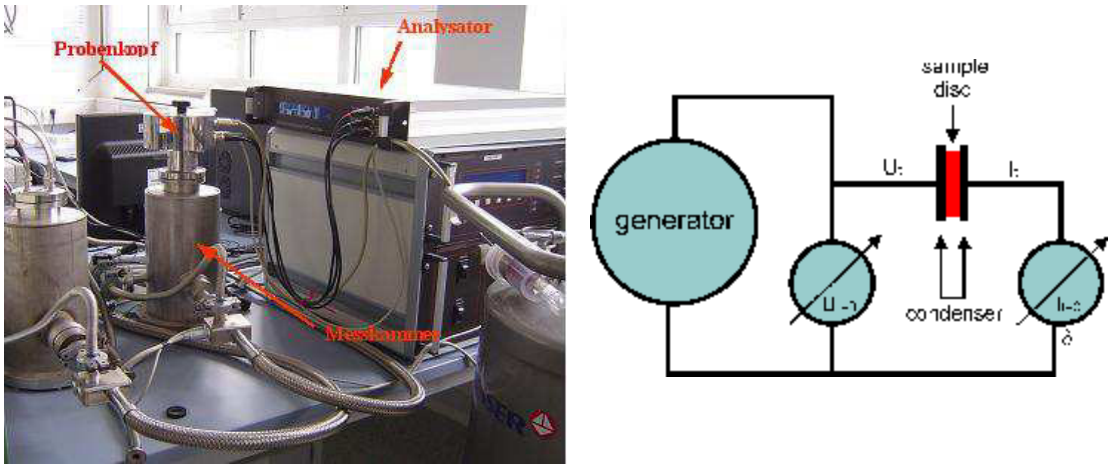
Die elektrische Leitfähigkeit der Spritzgussplatten wurde systematisch vermessen, und zwar in der xy-Ebene der Platten und in der z-Richtung senkrecht dazu, um die Anisotropie zu bestimmen. Auf Grund der 2D-Struktur des Füllers kann davon ausgegangen werden, dass in der Ebene keine Unterschiede in der Leitfähigkeit auftreten. Abweichungen von diesem Verhalten sind verfahrenstechnischer Natur und treten auf, wenn der Füller sich nicht parallel zur Fließrichtung ausrichtet.

8.1 Messstand

Die Leitfähigkeit wurde an einem im DKI entwickelten Messstand für die Leitfähigkeitsimpedanz-Spektroskopie charakterisiert (Abb. 8.1a), dessen Schaltschema in Abb. 8.1b skizziert ist. Primär wird die komplexe Impedanz[88-89]

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{U_o e^{i\omega t}}{I_o e^{i\omega t+\delta}} \quad tg\delta(\omega) = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \qquad (8.1)$$

als komplexer Widerstand eines Probenscheibchens (Ø = 25 mm) zwischen zwei Elektroden bestimmt, die mit Wechselspannung beaufschlagt wurden. Die Probenoberflächen wurden mit Kontaktelektroden aus Gold oder einer metallischen Leitpaste beschichtet.



a b

Abb. 8.1. Impedanzspektroskopie: (a) Messstand, (b) Schaltkreis mit Wechselspannungsgenerator und Spannungs- (U) und Strommessung (I)

Gemessen werden die Wechselspannung U und der Strom I sowie der Phasenwinkel δ zwischen beiden, woraus sich die Impedanz Z* ergibt, und aus dieser die komplexe Kapazität C*, die wiederum zur relativen komplexen Dielektrizitätszahl ε* führt:

$$C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \tag{8.2}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \tag{8.3}$$

Der Speicherterm ε' gibt den als elektrische Energie bewahrten und der Verlustterm ε" den in Wärme verwandelten Anteil an. Aus der Permittivität ε"(ω) ergibt sich die frequenzabhängige Leitfähigkeit σ'(ω), deren Grenzwert bei verschwindend kleinen Frequenzen der Gleichstromleitfähigkeit entspricht:

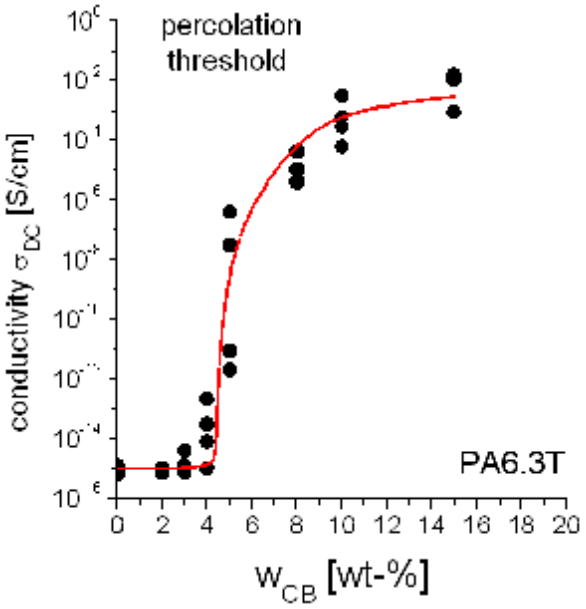
$$\sigma_{DC} = \sigma'(\omega \to 0) \tag{8.4}$$

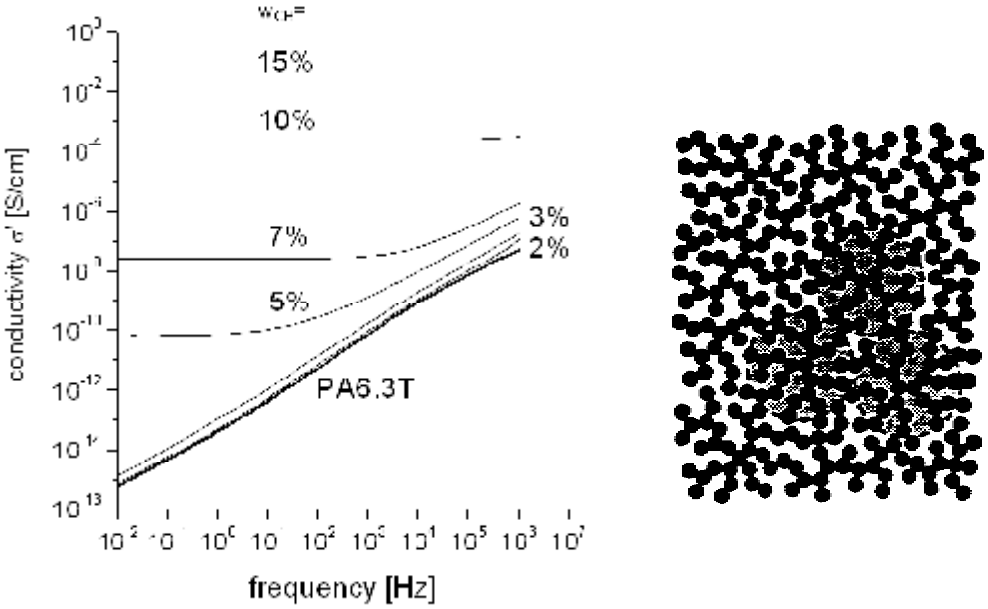
$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon''(\omega)\varepsilon_0 \tag{8.5}$$

Die Leitfähigkeit σ' wurde bei Raumtemperatur in einem breiten Frequenzbereich von 0.1-10^7 Hz gemessen, und zwar in Schritten von 1.26 Hz.

Im folgenden wird vorrangig die Leitfähigkeit σ_{DC} diskutiert. Ihr charakteristisches Verhalten in leitfähigen Compounds wird von Abb. 8.2 und Abb. 8.3 am Beispiel von rußgefüllten Polyamiden PA6.3T veranschaulicht[84]. Die wesentlichen Merkmale treffen auch auf die PA6-Graphit-Compounds zu. Im Diagramm in Abb. 8.2 fällt bei wenigen Gewichtsprozent Ruß ein abrupter Wechsel des elektrischen Leitungsmechanismus ins Auge, der die Perkolationsschwelle markiert. Bei kleinen Gehalten ist der Ruß diskontinuierlich im Polymer verteilt. Deshalb wird nur die sehr geringe Leitfähigkeit von < 10^{-15} S/cm des Polymeren gemessen. Bei steigendem Rußgehalt schließen sich die Rußpartikel bei einer Perkolationsschwelle zu einem kontinuierlichen, fraktalen Partikelnetzwerk zusammen, das bei allen höheren Rußgehalten die Leitfähigkeit bestimmt. Die Leitfähigkeit der Compounds steigt an der Schwelle um Größenordnungen an. Bei hohen Rußgehalten nähern sich die Compounds der Leitfähigkeit des Rußes selbst, die bei ≅ 1 S/cm liegt.

Abb. 8.2.
Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} des Polyphthalamid PA 6.3T
als Funktion des Rußgehalts w_{CB}





a b

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]

Für die detaillierte Strukturanalyse solcher Compounds ist neben σ_{DC} auch die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ interessant. In Abb. 8.3a wird der typische Kurvenverlauf dokumentiert. Bei Ruß- oder Graphitgehalten über der Perkolations-schwelle bleibt die Leitfähigkeit konstant bis zu einer Grenzfrequenz, bei der sie ansteigt. Der Anstieg wird dadurch verursacht, dass höherfrequente Elektronen nicht mehr die ganze Dicke der Probe durchlaufen, sondern nur noch begrenzte Bereiche

(Abb. 8.3b). In diesen lokalen Zonen ist das Füllernetzwerk enger geknüpft und deshalb leitfähiger als der makroskopische Durchschnitt. Der loglineare Anstieg zeigt an, dass das leitende Netzwerk von fraktaler Struktur ist[89]. Weit über der Perkolationsschwelle wird das Füllernetzwerk dann so dicht, dass bei allen Frequenzen die gleiche Leitfähigkeit gemessen wird.

8.2 Proben für anisotrope Messungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden aus den Spritzgussplatten Scheiben von 25 mm Durchmesser und 2 mm Dicke gefräst. Wie in Abb. 8.4 gezeigt, wurden solche Scheiben den Platten an verschiedenen Stellen nahe und fern vom Anguss entnommen, um die lokale Inhomogenität der Leitfähigkeit zu bestimmen. Mit diesen Scheiben konnte die Leitfähigkeit in der z-Richtung quer durch die Schicht gemessen werden. Schwieriger gestaltet sich die Präparation von Probenscheibchen, mit denen die x-Richtung, also in der Schichtebene, ermittelt werden kann. Dieser Prozess ist an Abb. 8.5 abzulesen. Ein Stapel originaler Scheibchen wurde in der Schmelze verfestigt (Abb. 8.6a), dann wurde aus dem Stapel senkrecht ein Scheibchen ausgefräst (Abb. 8.6b). Die Probenkörper für beide Richtungen werden in Abb. 8.6c gezeigt.

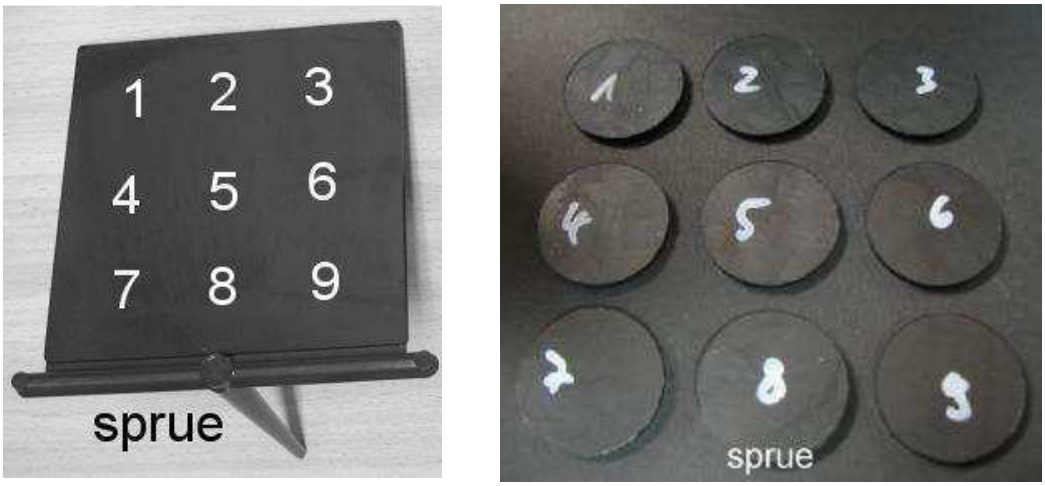


Abb. 8.4. Scheibchen für die Messung der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit in z-Richtung, der Spritzgussplatte an verschiedenen Stellen entnommen

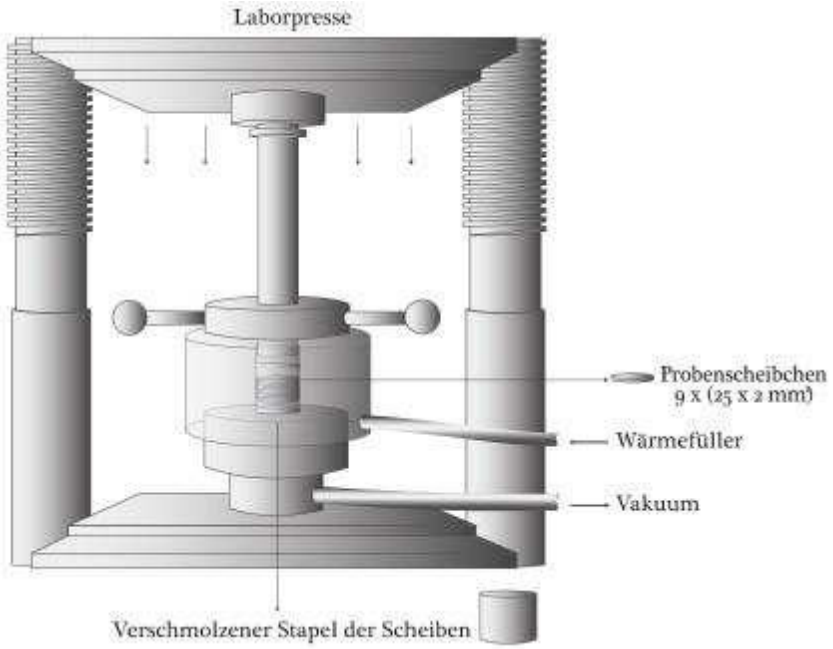


Abb. 8.5. Laborpresse zur Probenherstellung für anisotrope Messungen

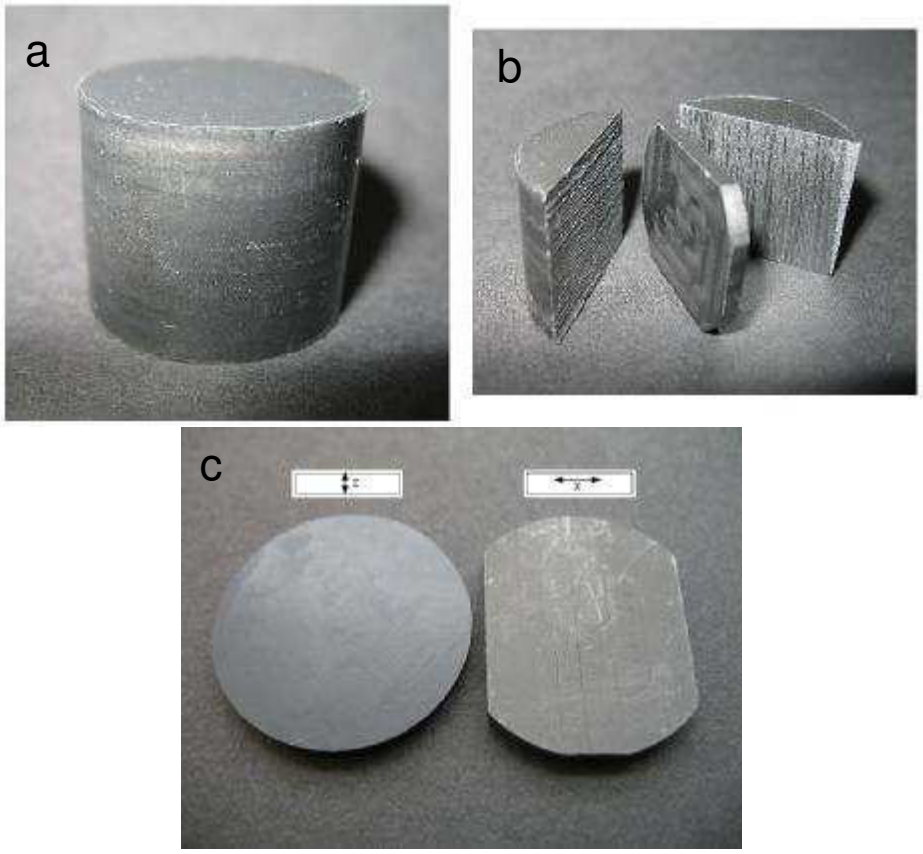


Abb. 8.6. Probenscheibchen: (a) Verschmolzener Stapel der Scheibchen in Abb. 8.4, (b) senkrecht ausgefrästes Scheibchen aus dem Stapel, (c) Probenscheibchen für die Messung in z- und x-Richtung

8.3 Leitfähigkeitsmessungen

8.3.1 Graphitfolie Sigraflex

Zunächst wurde die Leitfähigkeit der Graphitfolie Sigraflex gemessen, und zwar nur in z-Richtung, weil diese Folie nicht in der Art von Abb. 8.6a behandelt werden konnte. In Abb. 8.7 werden zwei Leitfähigkeitskurven gezeigt, die mit Goldbedampfung der Probe und einer Leitpaste gemessen wurden. Ebenfalls ist der Leitfähigkeitswert des Herstellers verzeichnet (Tab. 2.2). Die Werte der Gleichstromleitfähigkeit unterscheiden sich merklich, da die Messungen so hoher Leitfähigkeiten außerordentlich von Details der Messanordnung abhängen. Im Folgenden werden nur Messungen präsentiert, die mit der Leitpaste ermittelt wurden. Der Wert in Abb. 8.7 dient als Referenz.

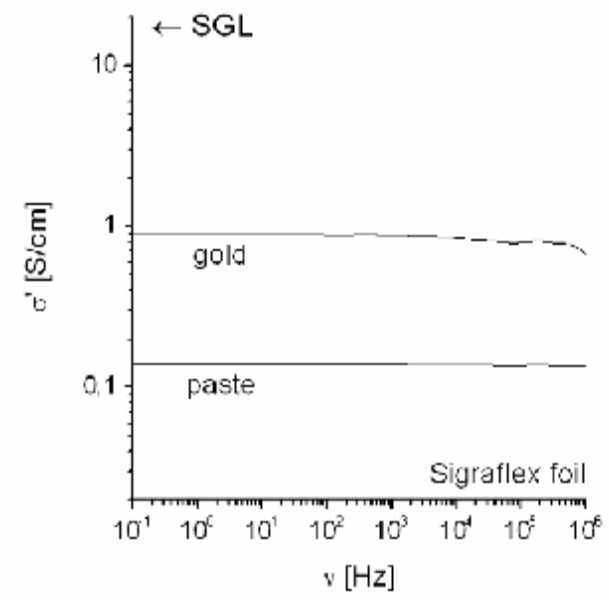
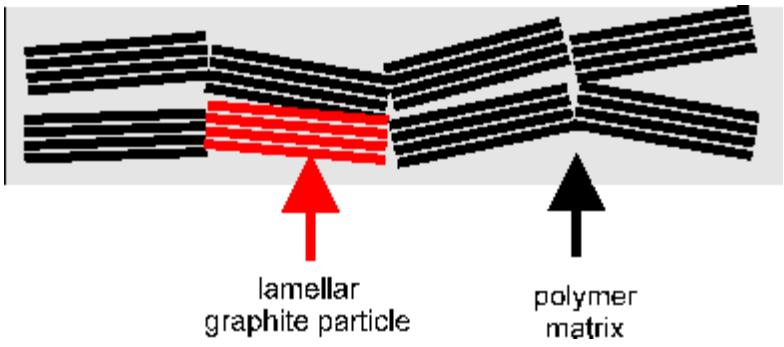


Abb. 8.7. Elektrische Leitfähigkeit der Graphitfolie Sigraflex in z-Richtung: Herstellerangabe (SGL) und Messkurven mit Gold- und der Leitpaste beschichtet

8.3.2 PA6-Graphit-Compounds

Laut Struktur der PA6-Graphit-Compounds, die nochmals in Abb. 8.8 skizziert ist, war anisotrope elektrische Leitfähigkeit zu erwarten, wobei die x- Richtung leitfähiger ist, als die z- Richtung sein sollte. Diese Annahme wird in Abb. 8.9-8.11 bestätigt.

Abb. 8.8. Strukturmodell der Graphitcompounds



Gezeigt werden Kurven der frequenzabhängigen Leitfähigkeit σ'(ω). In Abb. 8.9 und Abb. 8.10 sind die Leitfähigkeitskurven für die G5- und G50-Compounds zusammengestellt. Bei geringen Graphitgehalten steigt die Leitfähigkeit mit der Frequenz. Man erhält für diesen Kurvenverlauf lediglich ein Signal von der Polymermatrix und nicht von einem leitfähigen Netzwerk. Oberhalb von 5 Gew% Graphit erhält man erstmals Signale des Füllers, die sich in Form einer konstanten Leitfähigkeit über einen großen Frequenzbereich zeigen. Die Breite des Frequenzintervalls in dem diese konstante Leitfähigkeit vorliegt ist dabei proportional zu der Größe des leitfähigen Netzwerkes. Erstreckt sie sich über den gesamten Bereich, so kann man von einer makroskopischen Leitfähigkeit der gesamten Probe sprechen. Ist die Leitfähigkeit hingegen nur bei sehr niedrigen Frequenzen konstant, so ist dies auf lokale leitfähige Zonen oder lediglich auf vereinzelnd zusammenhängende Partikel des Graphits zurückzuführen[89]. Bei hohen Graphitgehalten wird das Füllernetzwerk dann so dicht, dass bei allen Frequenzen stets die gleiche Leitfähigkeit gemessen wird

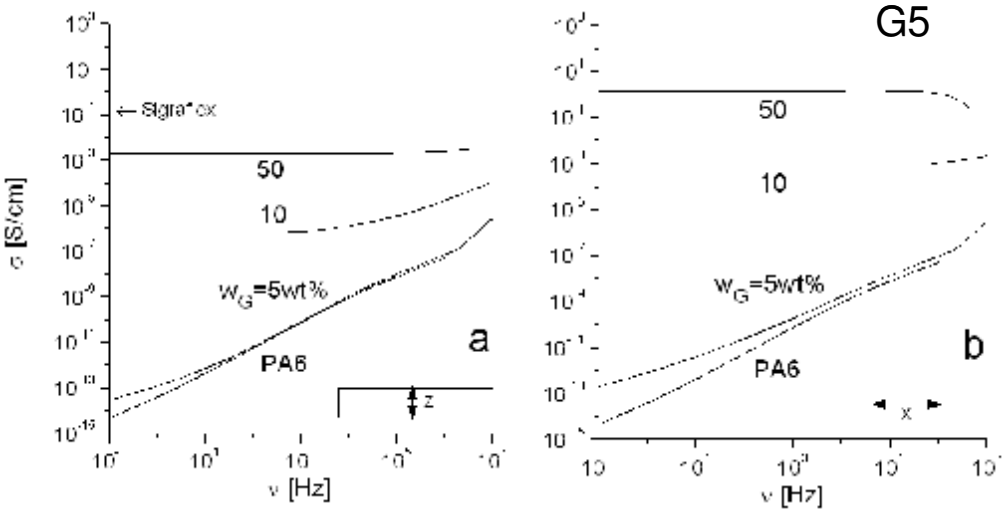


Abb. 8.9. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G5-Compounds in (a) z-, (b) x-Richtung

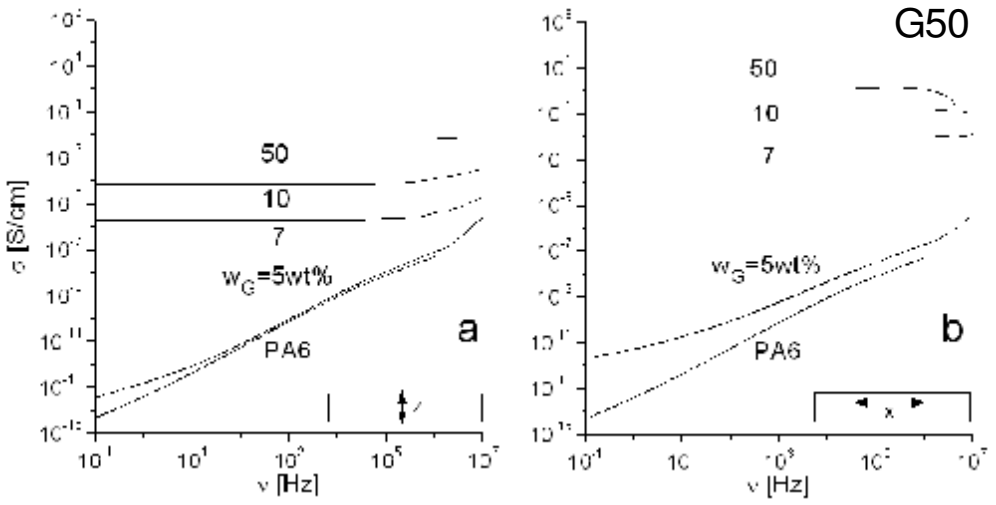
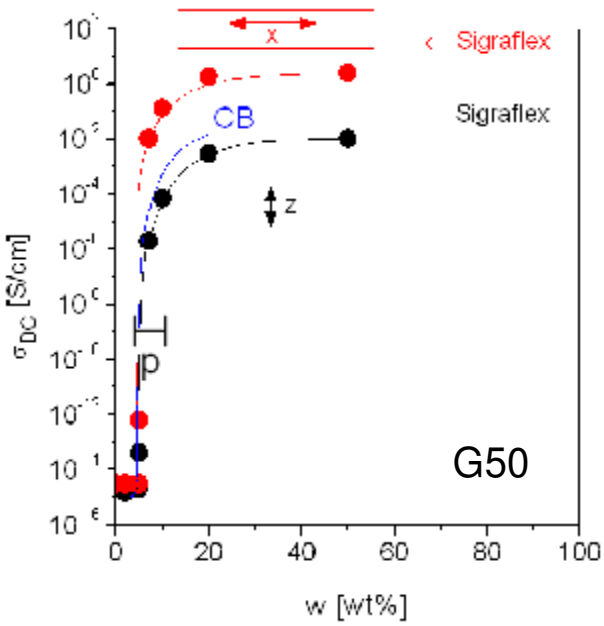


Abb. 8.10. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit von Platten aus G50-Compounds in (a) z-, (b) x-Richtung

Aus den Kurven für die Compounds mit G50-Graphit in Abb. 8.10 wurde das σ_{DC} -Diagramm in Abb. 8.11 erstellt. Die Leitfähigkeit entspricht bei sehr geringen Graphitgehalten der des nichtleitenden Matrixpolymers, weil die Graphitlamellen noch nicht miteinander in Kontakt kommen. Bei einer Perkolationsschwelle p um 5-10 Gew% Graphitgehalt entsteht dann ein durchgängiges Netzwerk der Lamellen, weshalb die Leitfähigkeit plötzlich um Größenordnungen ansteigt. Bei hohen Graphitgehalten nähern sich die Compounds schließlich der Leitfähigkeit des Graphits an, die bei ≅ 1 S/cm liegt.

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] und Werte der Graphitfolie Sigraflex (Abb. 8.7)

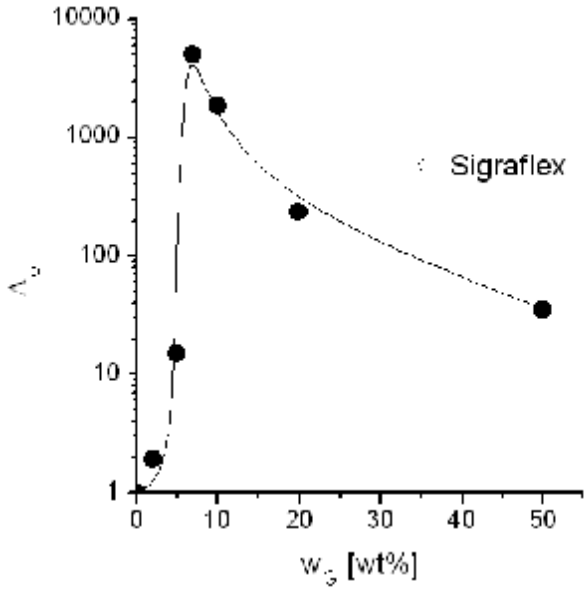


Wie Abb. 8.11 beweist, ist die Leitfähigkeit ausgeprägt anisotrop. Die Anisotropie, definiert als Verhältnis der Leitfähigkeiten in x- und z-Richtung, wird in Abb. 8.12 gezeigt:

$$A_\sigma = \sigma_x / \sigma_z \tag{8.6}$$

Nach einem Maximum im Bereich der Perkolationsschwelle p wird bei hohen Graphitgehalten in der Polyamidmatrix ein Plateau der Anisotropie bei ungefähr A_σ = 30 erreicht. Die Kurve in Abb. 8.12 wird in Abb. 8.13 interpretiert: Bei 5 Gew% Graphit berühren sich die Lamellen selten. Bei 10 Gew% sind sie in Plattenrichtung schon im guten Kontakt, aber nicht in Dickenrichtung. Bei 20 Gew% verstärkt sich dieser Kontakt noch und zugleich baut sich Kontakt in Dickenrichtung auf.

Abb. 8.12.
Anisotropie der Leitfähigkeit als Funktion des Graphitgehalts w_G mit Wert der Graphitfolie Sigraflex



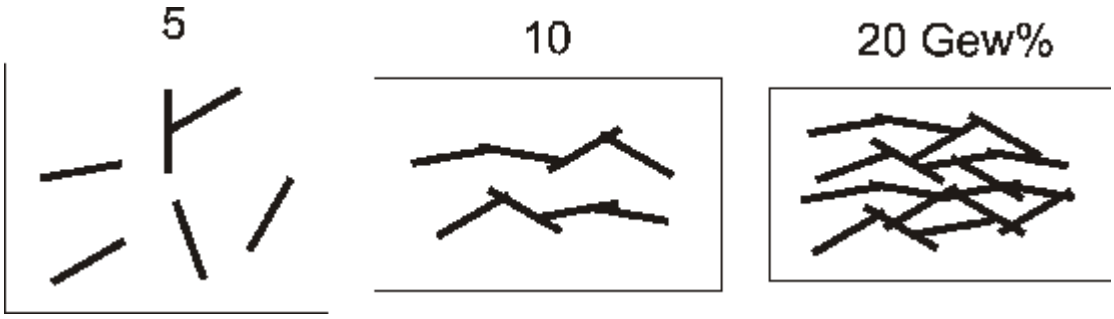


Abb. 8.13. Struktur der Lamellen bei verschiedenen Graphitgehalten

8.3.3 Lamellengröße

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass diese Ergebnisse eine hohe und hochgradig anisotrope Leitfähigkeit der Compounds belegen, womit das Strukturschema in Abb. 8.8 bestätigt ist. Die Compounds mit den besonders großen Graphitlamellen leiten um zwei Größenordnungen besser als die mit den kleinen (Abb. 8.14).

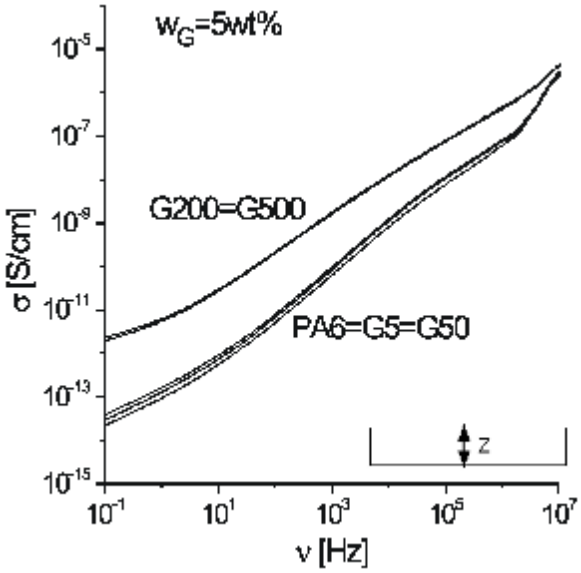


Abb. 8.14. Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} in z-Richtung von Platten aus w_G = 5 wt% Compounds als Funktion der Lamellengröße

Die Graphitfolie Sigraflex leitet aber noch besser als die Compounds. Daraus kann der in Abb. 8.15 skizzierte Schluss gezogen werden. Angedeutet sind Leiterbahnen verschiedener Länge, die sich durch eine Schicht ziehen:

- Die Graphitfolie besteht aus den verpressten Würmchen (Abb. 2.8 und Abb. 2.10), die aus sehr langen Graphitlamellen mit extrem hohem Aspektverhältnis bestehen (Kap. 3.1.2). In der Folie liegen somit ebenso wie in den Graphit-Compounds lange, orientierte Graphitleiterbahnen vor (Abb. 8.15a). Für den Stromtransport müssen die Elektronen deshalb nur selten von einer Lamelle zur nächsten überspringen.
- Die PA6-Compounds mit Graphiten, die beim Mahlen der Folie entstanden sind, enthalten Lamellenpartikel, die beim Mahlen verkürzt wurden. Entsprechend aspektärmer sind sie. Dies zwingt die Elektronen beim Stromdurchgang durch die Compound-Platten zu häufigerem Springen von einer Lamelle zur nächsten (Abb. 8.15b,c). Je kleiner die Lamellen sind, desto mehr Sprünge sind vonnöten.

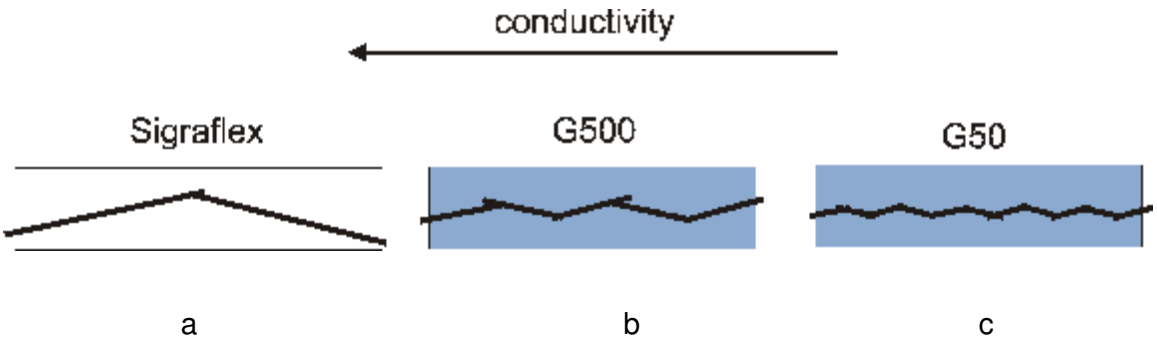


Abb. 8.15. Leiterpfade durch eine Schicht mit Lamellarpartikeln verschiedener Länge: (a) Graphitfolie, (b,c) Graphitcompounds (blau: PA6)

Dass die gröberen Lamellen tatsächlich bessere Leitfähigkeit bewirken (Abb. 8.14), war dennoch nicht unbedingt erwartet worden, weil sie so sehr zum Wellen und Aufrollen neigen. In den hochgefüllten Compounds wurde dies aber offenbar unterdrückt. Daraus kann geschlossen werden, dass man mit möglichst groben Lamellargraphiten arbeiten sollte.

9 Wärmeleitung in Spritzgussplatten

Die anisotrop leitenden Compoundplatten sollten vor allem dem Wärmetransport von lokalen Wärmequellen dienen. Deshalb wurde zunächst die Wärmeübertragung durch die Platten mit einer Wärmebildkamera abgebildet. Dann wurde die anisotrope Wärmeleitfähigkeit mit dem Laserflash-Verfahren quantitativ vermessen.

9.1 Wärmetransport

Alle Spritzgussplatten wurden der Prüfung ihres Transportvermögens von einem heißen Punkt aus unterworfen. Der Selbstbau in Abb. 9.1 zum Nachweis des Wärmetransports lässt die Prinzipien erkennen, die dann in die Apparatur in Abb. 9.2 übernommen wurden. Die Probe, in Abb. 9.1 eine Glasplatte, wurde auf einem 5mm-Aluminiumstift gesetzt, der von einem mit Aluminiumfolie abgedeckten Sandbad erhitzt wurde, das konstant auf 100 °C gehalten wurde. Die Temperatur an der Spitze des Stifts wurde mit dem Emissionsgrad einer Glasplatte um 0.95 zu 91 °C bestimmt. Um den Einfluss unterschiedlicher Emissionsgrade der verschieden glänzenden Platten zu verhindern, wurden sie mit einem Markierspray auf Kreidebasis (Dönges) beschichtet. Die Erwärmung der Probenplatte wurde mit einer Infrarotkamera ThermaCAM™ 45 (Flir, E45, Makrolinse 9,2 mm) verfolgt. Im Abstand von 10 cm zwischen Linse und Platte erzielt die Kamera eine Auflösung von 375x375 μm^2 Oberfläche pro Messpunkt bei einer Empfindlichkeit von 100 mK im Spektralbereich von 7.5-13 µm.

Beim dem zweiten Messplatz in Abb. 9.2 wurde der zentral positionierte Heizstift mit einer Heizpatrone beheizt. Das Temperaturprofil wurden mit der Wärmebildkamera aufgenommen und zusätzlich mit vier Temperaturfühlern überprüft (Abb. 9.3).

Abb. 9.1.
Testapparatur: Geheiztes Sandbad mit Aluminiumschutz, Aluminiumstift als Träger der Platte und Infrarotkamera

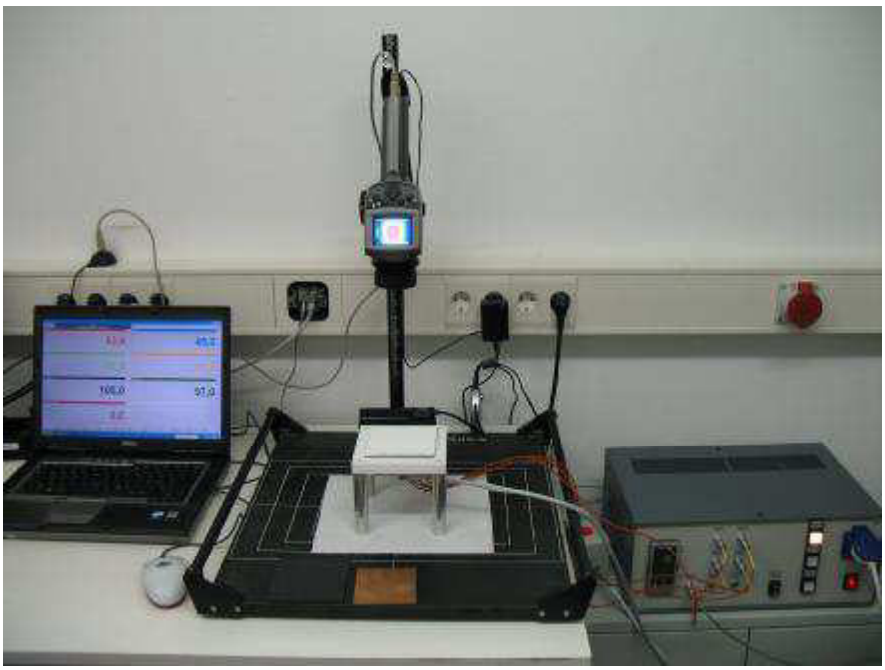


Abb. 9.2. Messapparatur: Bühne für die kreidelackierte Probenplatte, von unten von einem Stift mit Heizregelung als Punktquelle beheizt, quantitative Messung des Wärmeprofils mit IR-Kamera

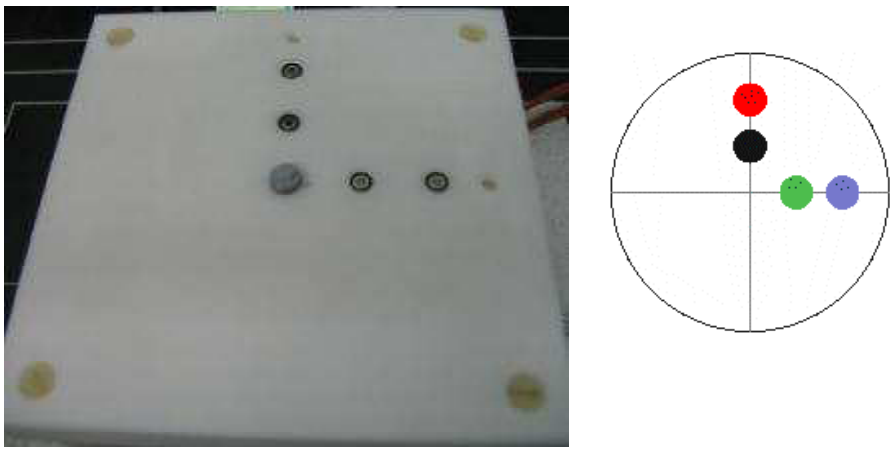


Abb. 9.3. Heizstift im Zentrum und vier Temperaturfühler unter der Platte in Abb.9.2

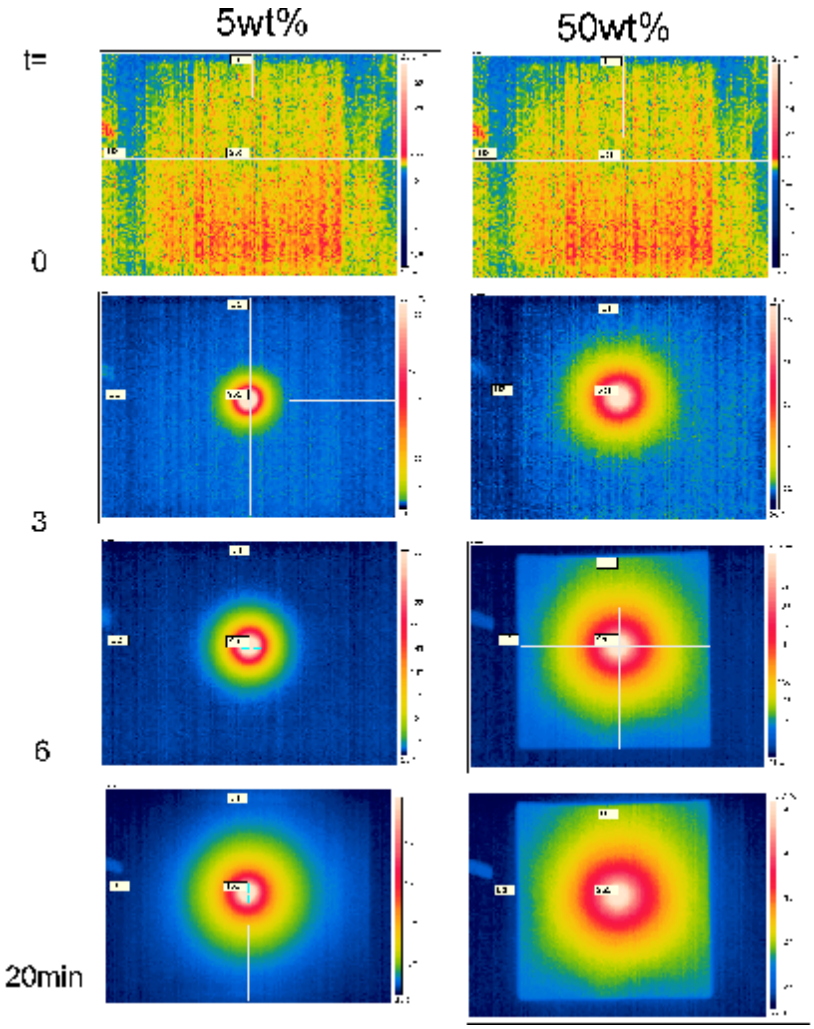


Abb. 9.4. Bilder der Wärmekamera von Platten mit 5 Gew% und 50 Gew% G50-Graphit nach verschiedenen Zeiten

In Abb. 9.4 werden Wärmebilder von zwei Platten aus Compounds mit dem G50-Graphit mit 5 oder 50 Gew% Graphitgehalt nach verschiedenen Zeiten gezeigt. Die Punktquelle wurde konstant auf 100 °C gehalten. Die Wärme breitet sich allmählich vom Zentrum radial in der Platte aus. Dieser Prozess verläuft deutlich schneller in der graphitreicheren Platte. Die Aufnahmen in Abb. 9.5 sind insofern nicht ganz miteinander vergleichbar, als der Farbcode jeweils verschiedene Temperaturintervalle beschreibt. In Abb. 9.4 werden deshalb die Absoluttemperaturen auf den Platten nach 20 min gezeigt. Die Platte mit 5 Gew% wird im Zentrum über 70 °C warm und bleibt am Rand kalt, während die Platte mit 5 Gew% Graphit überall erwärmt wurde, mit einer Temperatur am Zentrum von 50 °C.

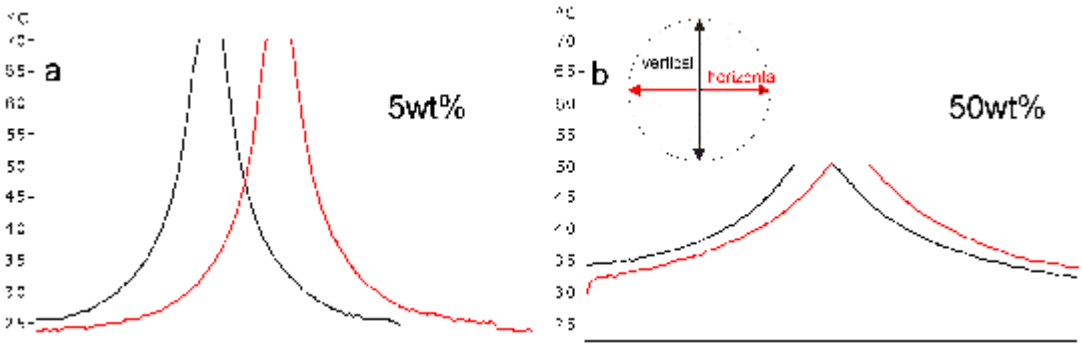


Abb. 9.5. Temperaturprofil der 20 min geheizten Platten (Abb. 9.3) aus Compounds mit dem G50-Graphit mit (a) 5, (b) 50 Gew%, längs orthogonaler Spuren: schwarz: senkrecht, rot: waagerecht

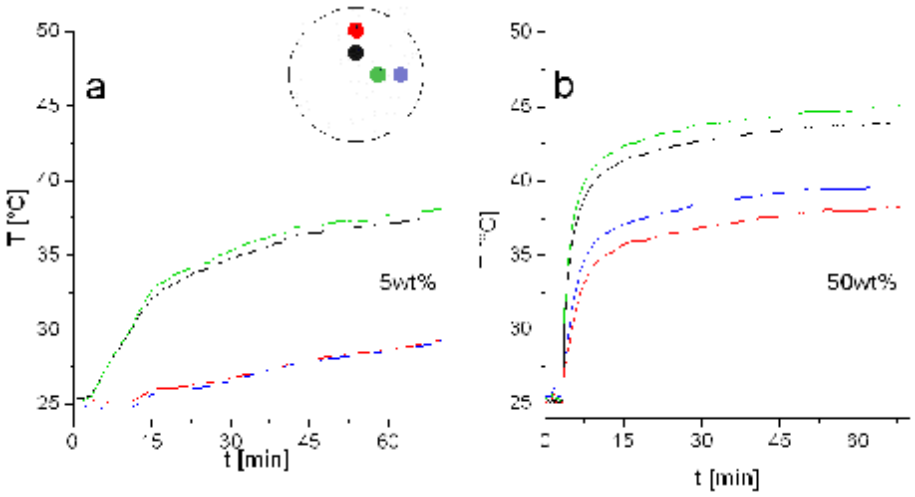
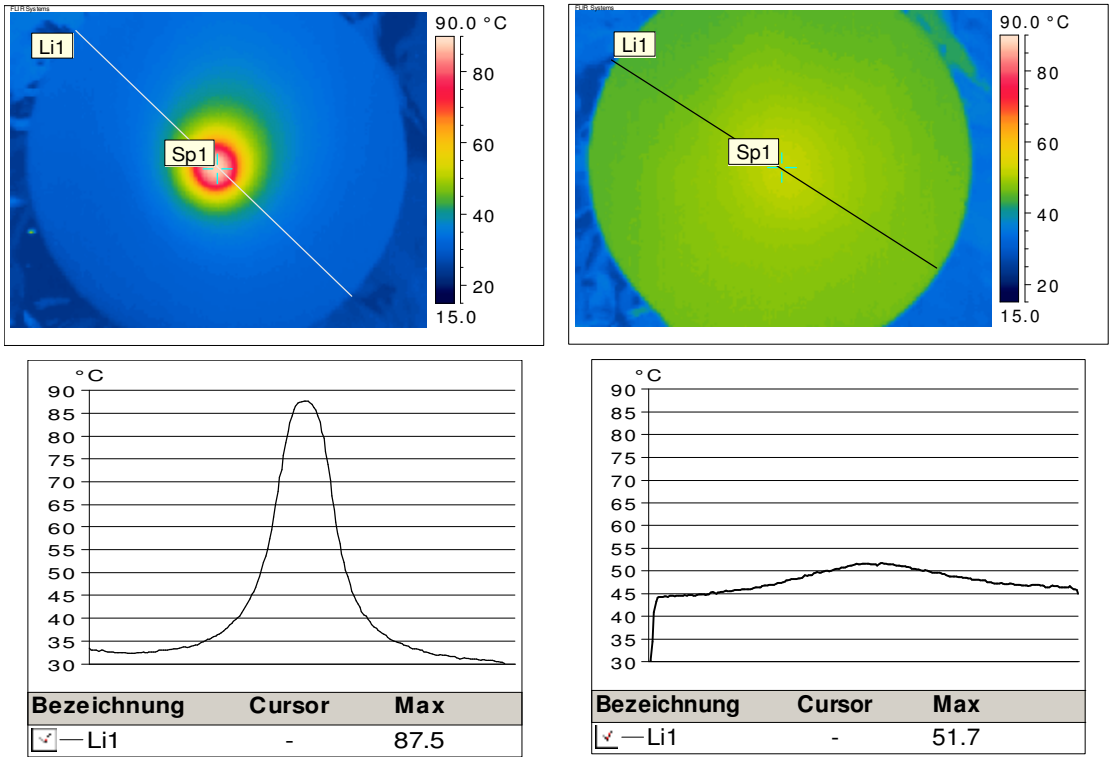


Abb. 9.6. Zeitkurven der Temperatur an den Fühlern in Abb. 9.3, Platten von Compounds aus G50-Graphit mit (a) 5 Gew%, (b) 50 Gew%

Die Temperaturkurven der vier Fühler (Abb. 9.3) bestätigen die viel ausgeprägtere Wärmeübertragung mit 50 Gew% Graphit. Das Verhältnis der Temperaturen der beiden äußeren Messstellen mit denen der beiden inneren beschreibt die radiale Wärmeausbreitung in der Platte. In der Platte mit 5 Gew% Graphit erwärmen sich die beiden äußeren Messstellen kaum (Abb. 9.6a), in der Platte mit 50 Gew% dagegen schnell und merklich (Abb. 9.6b).

Noch deutlicher fiel der wärmeableitende Effekt des Graphits aus, wenn die Platten nur mit einem kurzen 5min-Heizpuls erwärmt wurden. Nach weiteren 20 min stellten sich die Temperaturprofile in Abb. 9.7 ein. Die Platte mit nur 5 Gew% hatte ihr Profil praktisch erhalten, während sich die Temperatur in der Platte mit 50 Gew% wunschgemäß fast völlig nivelliert hatte.



a b

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

9.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ entspricht dem normierten Wärmestrom dQ/dt, der bei gegebener Temperaturdifferenz ΔT durch eine Fläche A eines Körpers der Dicke d tritt:

$$\lambda = \frac{d}{A\Delta T}\frac{dQ}{dt} \tag{9.1}$$

Die Temperatur ändert sich mit der Feldgleichung von Fourier (spezifische Wärmekapazität c_p und Dichte ρ)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c_p}\frac{d^2T}{dx^2} \tag{9.2}$$

Bei Metallen ist die Wärme- aus der Stromleitung berechenbar[90], bei Isolatoren und Halbleitern wie dem Graphit gibt es dagegen keine allgemeine Korrelation, weil bei ihnen die Wärmeleitung überwiegend nicht von den Elektronen, sondern von den Phononen getragen wird.

Die Wärmeleitfähigkeit der Graphit-Compounds konnte deshalb nicht aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitet werden, sondern wurde separat bestimmt.

9.3 Messverfahren

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit dem Gerät NanoFlash™ LFA 447 (Netzsch) vermessen, dessen Aufbau in Abb. 9.8 abgebildet ist[91-92]. Mit einer Xenon-Blitzlampe, wird die Probe, auf eine Anfangstemperatur T getempert und auf der Unterseite mit einem < 1 ms Puls aufgeheizt. Der Wärmepuls wandert durch die Scheibendicke d und erwärmt die Oberseite, deren Temperatur mit einem InSb-IR-Detektor gemessen wird. Nach Gl. 9.2 erwärmt sich die Rückseite zeitlich in einer sigmoiden Temperaturkurve um ΔT_{max}. Aus der Halbwertszeit $t_{1/2}$ dieser Kurve errechnet sich die Temperaturleitfähigkeit α (in [mm^2/s]) und aus dieser die Wärmeleitfähigkeit λ:[93-94]

$$\alpha = 1.38 \frac{d^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$
$$\lambda(T) = \rho(T) c_p(T) \alpha(T) \tag{9.3}$$

Sie konnte auf ± 0.01 W/mK gemessen werden.

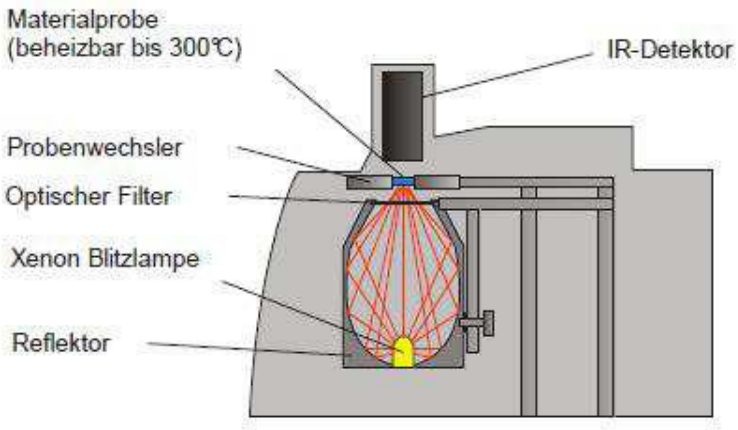


Abb. 9.8. Gerät NanoFlash™ LFA 447 für die Messung der Temperaturleitfähigkeit α

Mit den Messanordnungen in Abb. 9.9 konnte die Leitfähigkeit sowohl durch die Probenplatte (z) als auch in der Plattenebene (x) vermessen werden. Als verlässlicher erwies es sich aber, nur im z-Modus zu arbeiten und die z- und x-Scheibchenproben aus Abb. 8.6 zu verwenden.

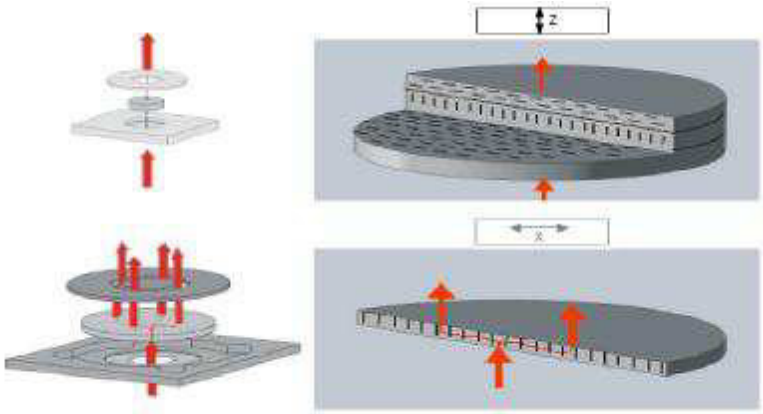


Abb. 9.9. Prinzipien der Messung in z- und x-Richtung

9.4 Wärmeleitzahlen und Leitfähigkeit

Polymere sind mit Wärmeleitfähigkeiten (λ) < 0.5 W/mK als Wärmeisolatoren klassifiziert[95]. Sie leiten die Wärme viel schlechter als die meisten Anorganika und bei weitem schlechter als Metalle und Graphit. Laut Tab. 2.2 leitet die Graphitfolie in x-Richtung mit $\lambda \cong 150$ W/mK und in z-Richtung mit $\cong 5$ W/mK. In den Wärmeleitfähigkeitswerten der Compounds, die im folgenden angegeben werden, schlägt deshalb fast ausschließlich die anisotrope Leitfähigkeit des Graphits durch.

9.4.1 Graphitfolie Sigraflex

Zunächst wurde die Leitfähigkeit der 1 mm dicken Graphitfolie Sigraflex gemessen. Dabei wurde Poco Graphit (Netzsch LFA) als Referenz zur c_p-Bestimmung genommen.

Tab. 9.1. Thermische Leitfähigkeit der Graphitfolie Sigraflex

Richtung	α [mm^2/s]	λ [W/(mK)]	c_p [J/(gK)]
x	137.94	255	1.86
z	7.27	11	1.52

9.4.2 Graphit-Compounds

Messkurven der Größen ρ, c_p und α, die nach Gl. 9.3 für die Wärmeleitfähigkeit benötigt werden, werden in Abb. 9.10 - 9.13 präsentiert. Die Temperaturleitfähigkeit α sinkt immer mit der Temperatur. In Abb. 9.10 und Abb. 9.11 werden die Kurven für die Compounds der beiden Graphite für die x- und z-Richtung gezeigt. In Abb. 9.12 werden die geringfügigen Unterschiede an verschiedenen Stellen der Spritzgussplatte nachgewiesen (Abb. 8.4). Wie Abb. 9.13 zeigt, steigt die spezifische Wärme c_p, die differentialcalorimetrisch (DSC) gemessen wurde, mit der Temperatur.

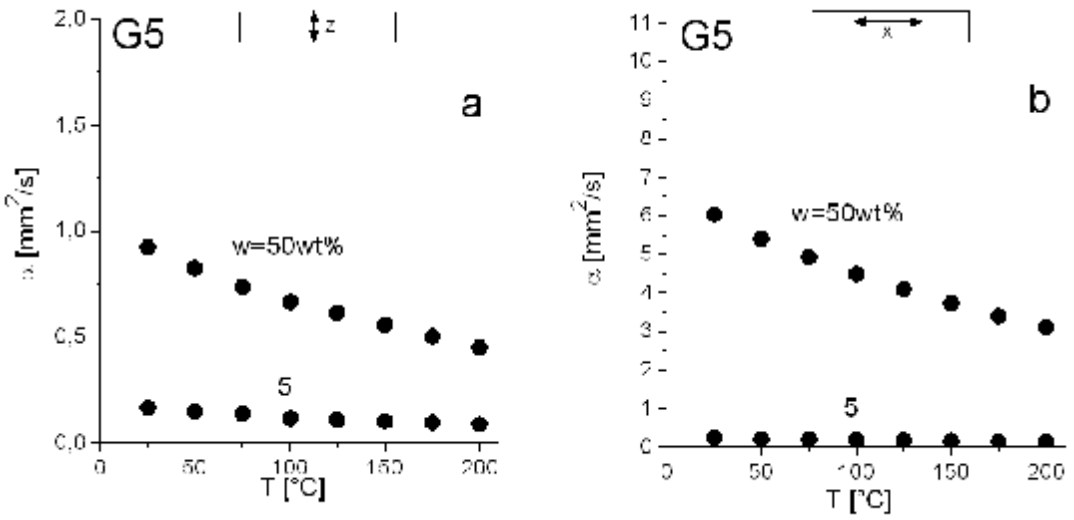


Abb. 9.10. Temperaturleitfähigkeit α der Platten aus Compounds mit G5-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur

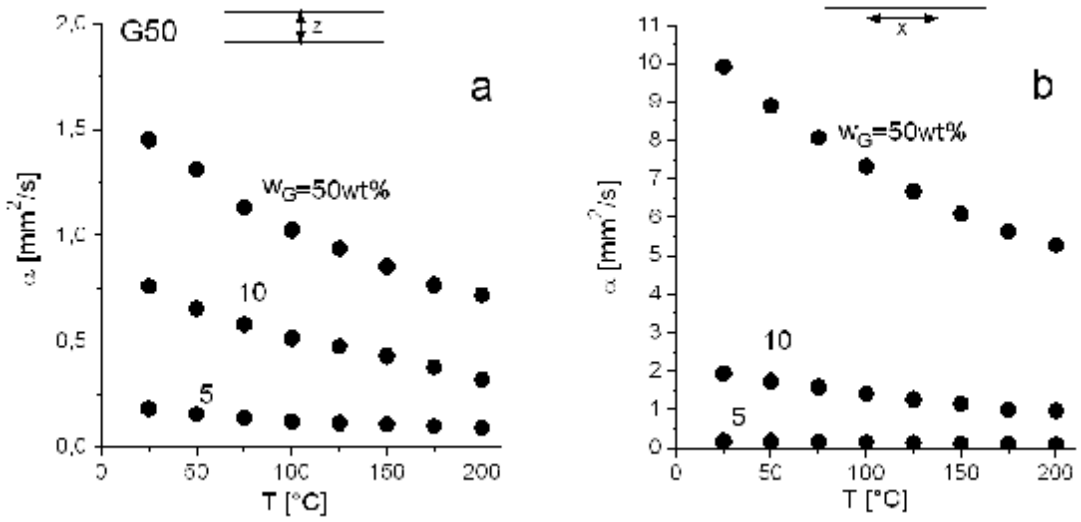
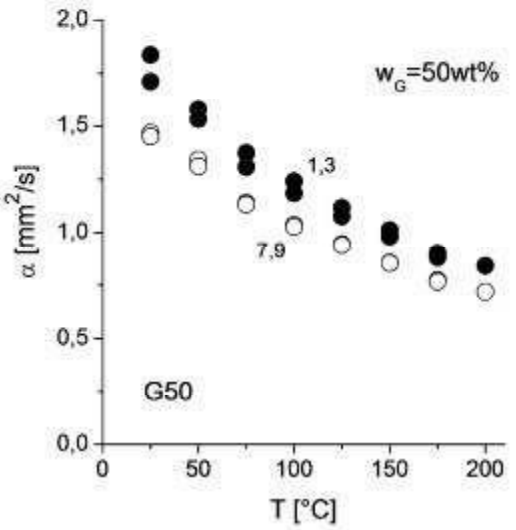


Abb. 9.11. Temperaturleitfähigkeit α der Platten aus Compounds mit G50-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur

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



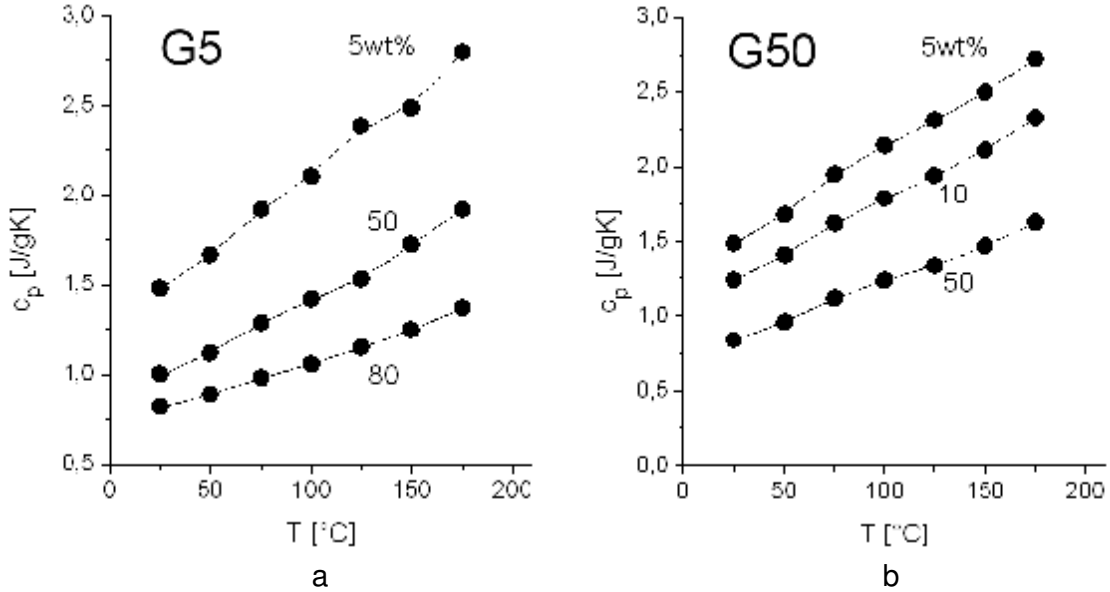
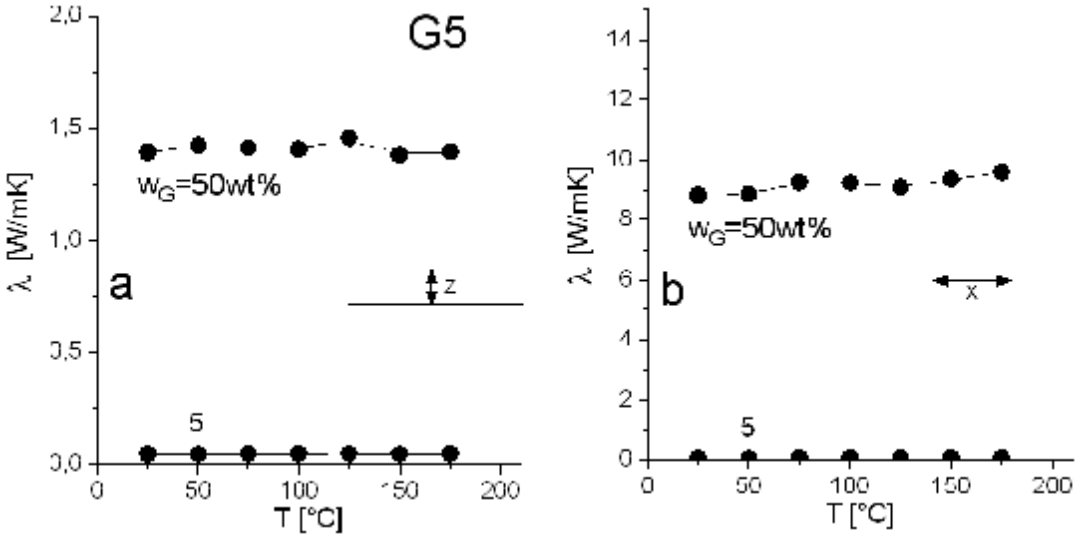


Abb. 9.13. Spezifische Wärme c_p von Platten aus Compounds mit dem (a) G5-, (b) G50-Graphit als Funktion der Temperatur

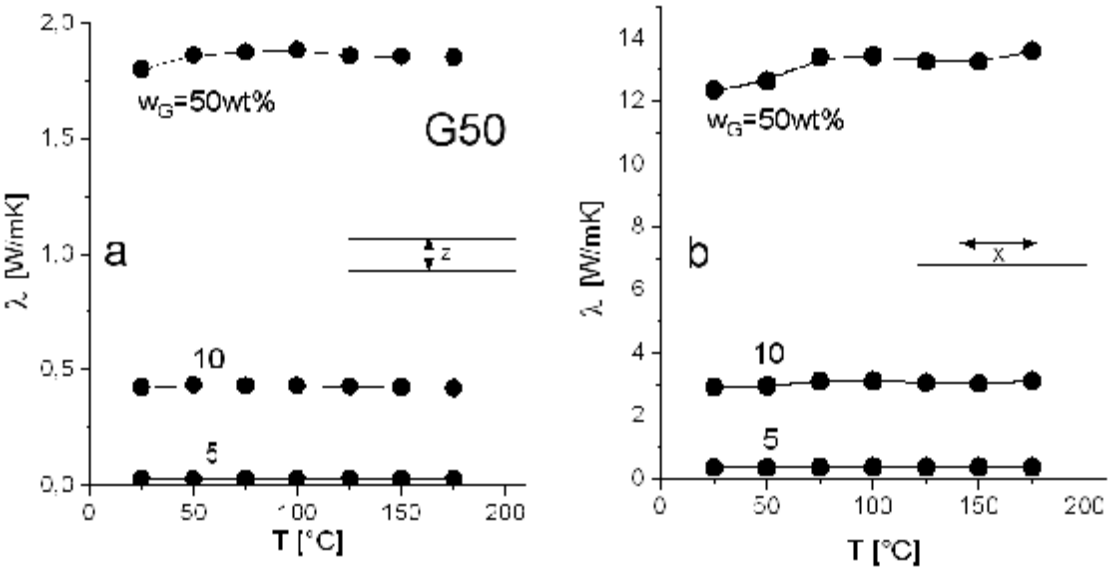
Die Temperaturtrends von α und c_p gleichen sich praktisch aus, so dass sich eine fast konstante Wärmeleitfähigkeit λ ergibt, wie Abb. 9.14 und Abb. 9.15 dokumentieren. Der große Unterschied zwischen der x- und z-Richtung, der die Anisotropie anzeigt, wird in Abb. 9.16 deutlich. Ebenfalls wichtig ist, dass grobkörnigere Graphite für bessere Wärmeleitfähigkeit sorgen als feinteiligere (Abb. 9.17). Damit wird die Interpretation der Effekte der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 8.14 bestätigt: Länge-

re Lamellarpartikel transportieren nicht nur den elektrischen Strom, sondern auch die Wärme besser als kürzere, weil weniger Übergänge zwischen den Lamellen zu überbrücken sind.



a b

Abb. 9.14. Wärmeleitfähigkeit λ der Platten aus Compounds mit G5-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur



a b

Abb. 9.15. Wärmeleitfähigkeit λ der Platten aus Compounds mit G50-Graphit in (a) z-, (b) x-Richtung als Funktion der Temperatur

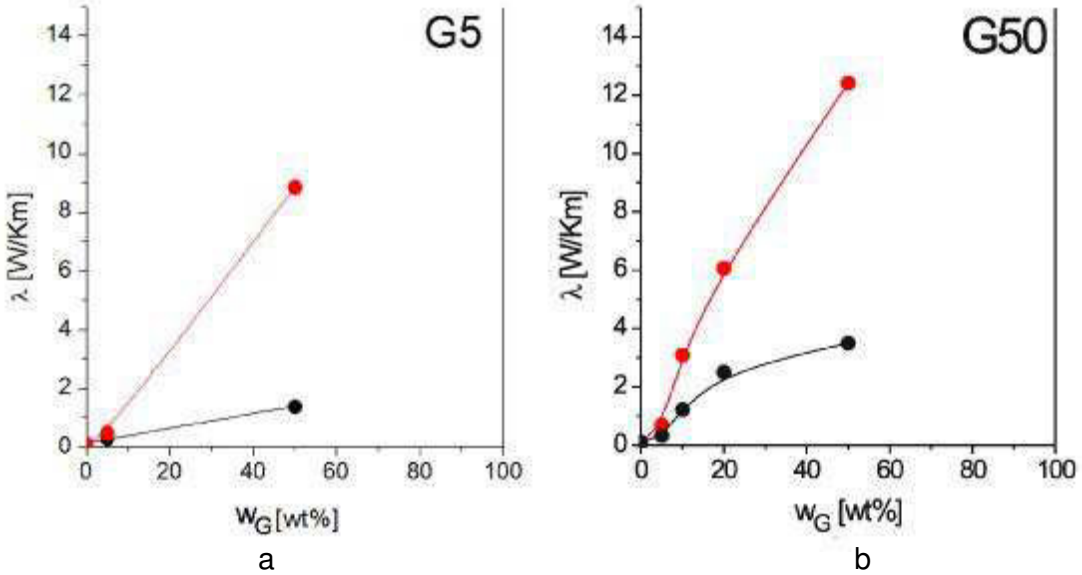
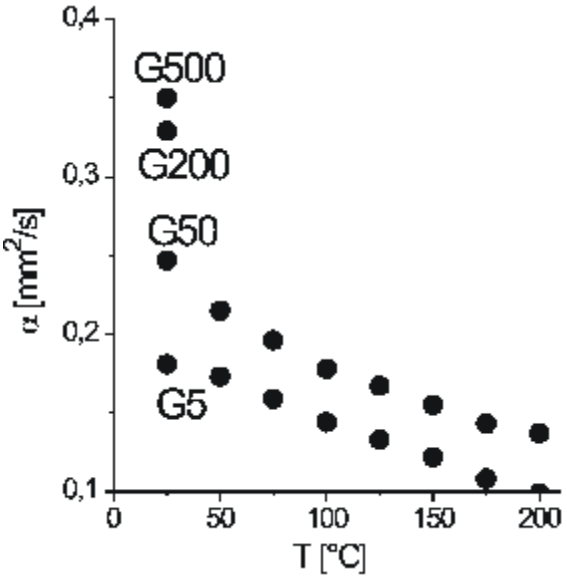


Abb. 9.16. Wärmeleitfähigkeit λ in x- und z-Richtung der Platten aus Compounds mit (a) G5-, (b) G50-Graphit mit verschiedenem Graphitgehalt w_G

Abb. 9.17. Temperaturleitfähigkeit α in x-Richtung der Platten aus Compounds mit 5 Gew% Graphit als Funktion der Graphitlamellen.



In Abb. 9.18 und Abb. 9.19 sind die Wärmeleitfähigkeit λ und ihre Anisotropie A_λ in logarithmischer Skala aufgetragen, ebenso wie die analogen Parameter der elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 8.11 und Abb. 8.12. Die Effekte sind bei der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit ähnlich. In beiden Fällen ist eine Perkolationsschwelle p bei 5-10 Gew% Graphitgehalt zu verzeichnen und in beiden ist die Anisotropie der Leit-

fähigkeit erheblich. Ebenfalls wie in Kap. 8 ist festzustellen, dass die Graphitfolie die Wärme noch besser und anisotroper leitet als die Compounds.

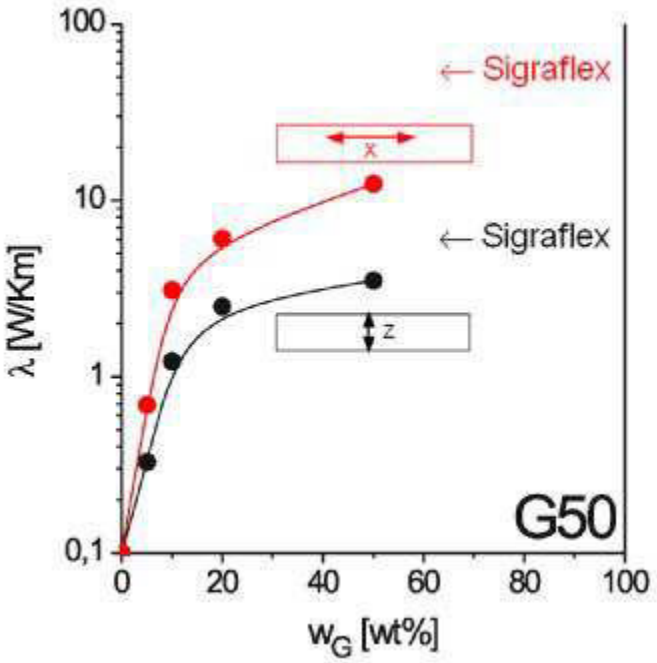
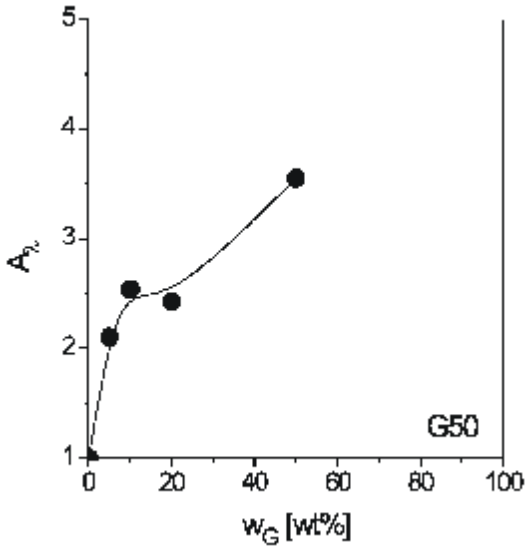


Abb. 9.18. Anisotrope Wärmeleitfähigkeit λ (analog zu Abb. 8.11) mit Werten der Graphitfolie Sigraflex (Tab. 2.2)

Abb. 9.19. Anisotropie A_λ, (analog zu Abb. 8.12)



Nach Abb. 8.13 liegen die Graphitlamellen bei höheren Gehalten mehr oder weniger parallel in den Platten. Wenn man perfekte Parallelisierung annimmt, ergibt sich

folgende Situation: Die Graphitllamellen wechseln sich in Dickenrichtung alternierend mit PA6-Schichten ab. In z-Richtung ist die Schichtabfolge deshalb seriell, in x-Richtung jedoch parallel. Auf diese Struktur trifft das allgemeine Additivitätstheorem für die Leitung durch Zweikomponentensysteme zu: In x-Richtung entspricht die Leitfähigkeit λ_x dem Volumenmittel der Leitfähigkeiten der Komponenten (λ_G und λ_{PA}), in z-Richtung entspricht dagegen die inverse Leitfähigkeit λ_z dem Volumenmittel der inversen Leitfähigkeiten der Komponenten, wobei der Beitrag des Polymeren PA6 vernachlässigt werden kann:

$$\lambda_x = \phi\lambda_{Gx} + (1-\phi)\lambda_{PA} \cong \phi\lambda_{Gx} \quad \rightarrow \quad \lambda_x \cong 35$$
$$\frac{1}{\lambda_z} = \frac{\phi}{\lambda_{Gz}} + \frac{1-\phi}{\lambda_{PA}} \cong \frac{\phi}{\lambda_{Gz}} \quad \rightarrow \quad \lambda_z \cong 11 \tag{9.4}$$

Diese Gleichungen wurden in Abb. 9.20 den Kurven aus Abb. 9.16b der Platten aus Compounds mit G50-Graphit angepasst. Daraus ergab sich, dass der Graphit in den Compounds in z-Richtung ähnlich leitet wie in der Graphitfolie, aber in x-Richtung deutlich schlechter leitet als in der Folie. Dies ist eine weitere Bestätigung des Modells in Abb. 8.13.

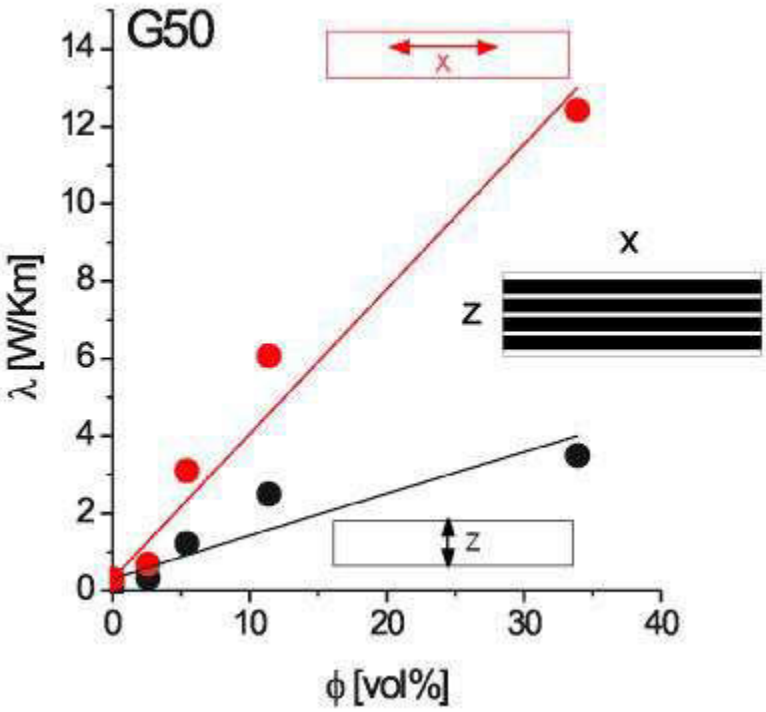
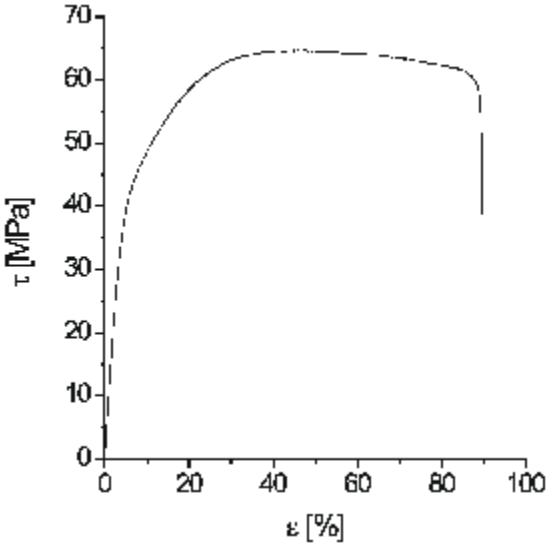


Abb. 9.20.
Kurven aus Abb. 9.16b, angepasst mit Gl. 9.4

10 Mechanische Eigenschaften

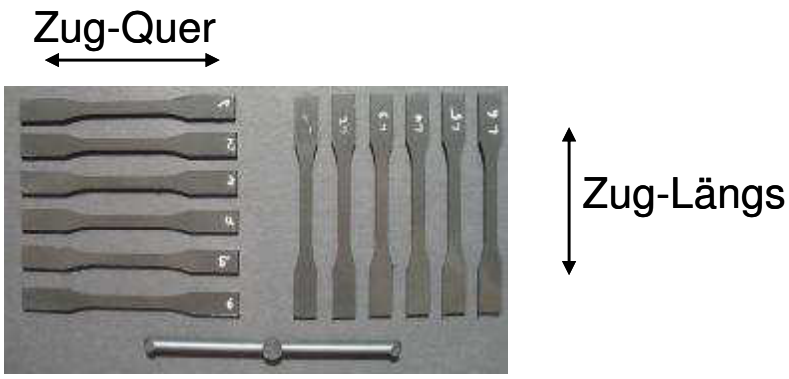
Um zu prüfen, ob die PA6-Graphit-Compounds zugfester sind als die sehr wenig feste Graphitfolie (Tab. 2.2), wurde ihr Zugdehnungsverhalten studiert. Wie Abb.10.1 zeigt, ist PA6 selbst ausgesprochen zugfest und zudem schlagzäh. Dass die Graphitcompounds diese Festigkeit erreichen könnten, war nicht zu erwarten. Zu hoffen war aber, dass sie immerhin von der Duktilität des PA6 profitieren können.

Abb. 10.1.
Zugdehnungsdiagramm von PA6,
ε : Dehnung, τ : Zugspannung

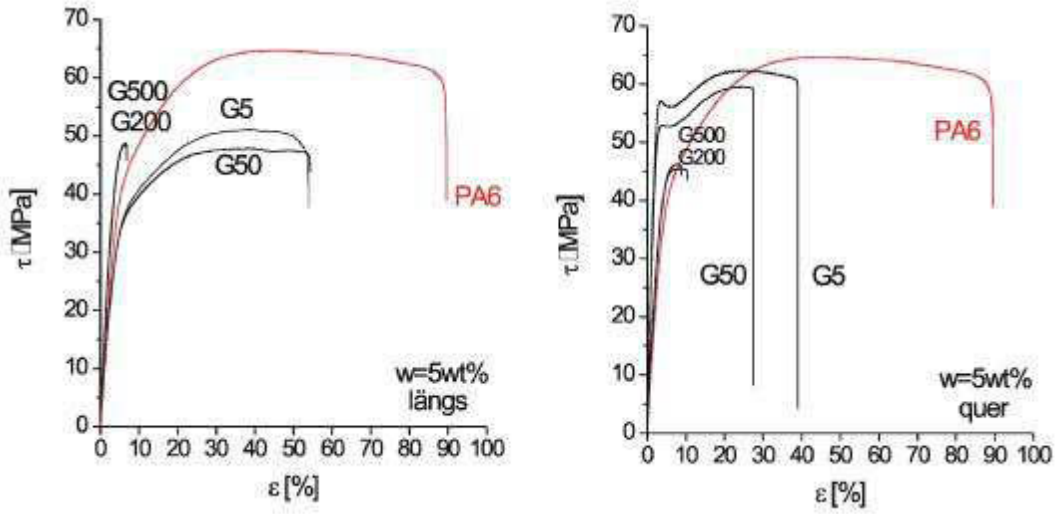


Aus den gespritzten Platten der PA6-Graphitcompounds wurden 10 cm lange Schulterstäbe in der und quer zur Spritzrichtung für die Zugdehnungsprüfung gefräst (Abb. 10.2), die in einer Zugdehnungsmaschine Z020 TH2A (Zwick) bei einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min deformiert wurden.

Abb. 10.2.
Prüfkörper für die
Zugdehnungsmessung



Zunächst wurden Compounds mit wenig Graphit geprüft. Der Unterschiede zwischen Längs- und Querstäben nach Abb. 10.2 war gering. In Abb. 10.3 fällt sofort ins Auge, dass sich die Duktilität des PA6 in den Compounds mit den Graphiten G5 und G50 noch einigermaßen erhielt, in denen mit den gröberen Graphiten G200 und G500 aber schon ganz verloren ging. Der Vorteil, den die groben Lamellen bei den Leitfähigkeiten erbringen, wird von dieser Sprödigkeit leider relativiert.

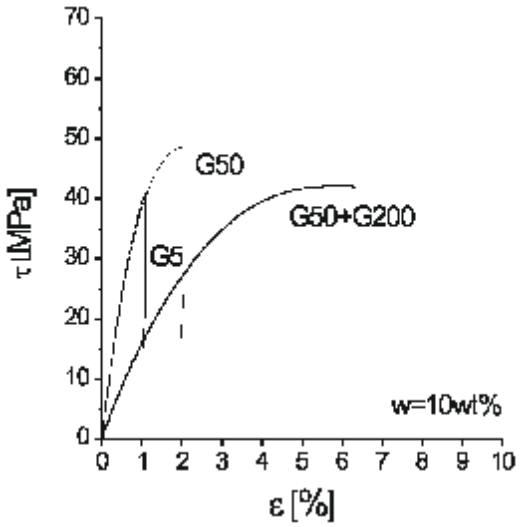


a b

Abb. 10.3. Zugdehnungskurven (a) längs und (b) quer nach Abb.10.2 aus Compounds mit verschiedenen Graphitllamellen, bei w_G=5Gew%

Bei etwas höherem Graphitgehalt versprödeten dann aber auch die G5- und G50-Compounds (Abb. 10.4). Überraschenderweise erwies sich ein 1:1 Gew%-Gemisch aus G50 und G200 als am duktilsten.

Abb. 10.4. Zugdehnungskurven in Abhängigkeit der Graphitllamellen bei w_G=10 Gew%



In Abb. 10.5 sieht man die deutliche Versprödung der G5- und G50-Compounds mit zunehmendem Graphitgehalt. Die relevanten Compounds mit 50 Gew% Graphit sind ausgeprägt spröd. Ihre Zugdehnungskurven werden in Abb. 10.6 auf anderer Skala nochmals wiederholt. Die hochgefüllten Compounds sind sehr viel härter als das PA6 selbst. Die reine Graphtifolie Sigraflex weist praktisch gar keine Zugfestigkeit auf.

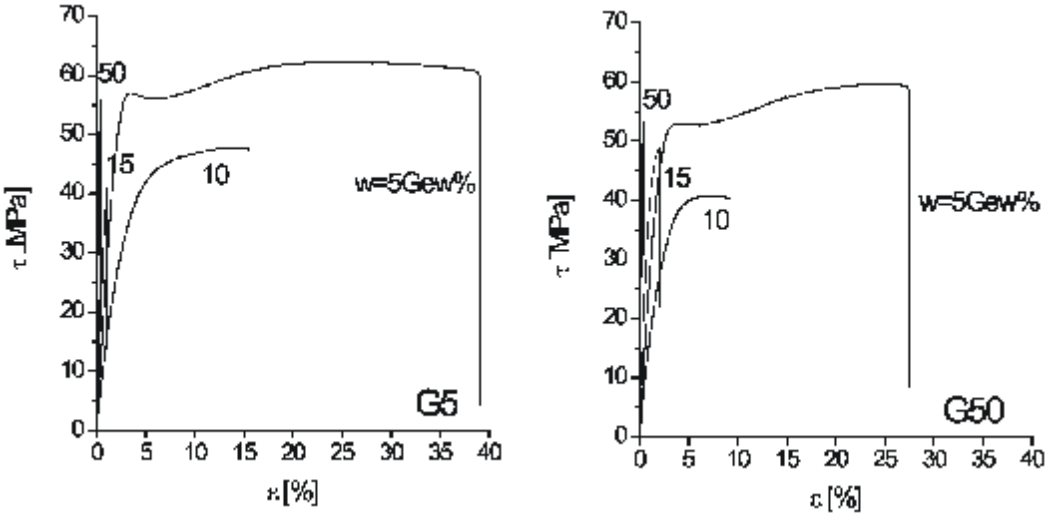
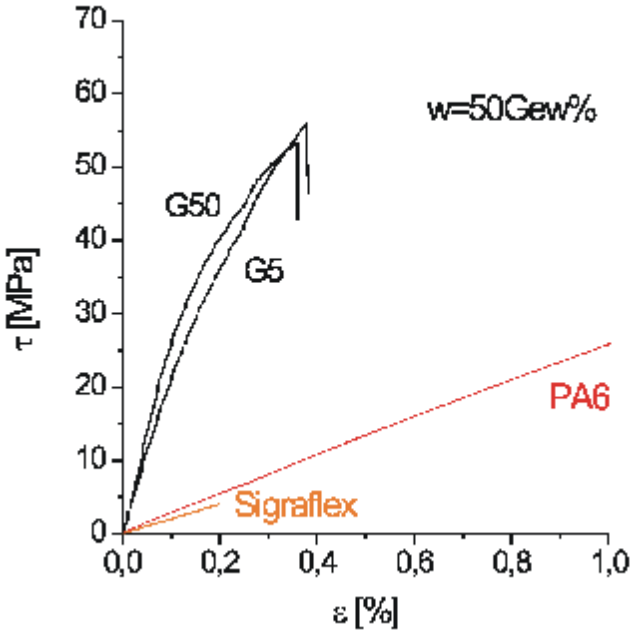


Abb. 10.5. Zugdehnungskurven von Spritzgussplatten aus Compounds mit dem G5- und G50-Graphit bei verschiedenen Graphitgehalten

Abb. 10.6. Zugdehnungskurven von Compounds mit w_G=50 Gew% von G5 und G50 im Vergleich mit PA6 und der Graphitfolie



Die drei wichtigsten Kenngrößen des mechanischen Verhaltens, der Elastizitätsmodul (E) sowie die Bruchdehnung (ε_b) und -spannung (τ_b), sind in Abb. 10.7 gegen den Graphitgehalt zusammen mit den Werten für die Graphitfolie Sigraflex aufgetragen. Die versteifende (Abb. 10.7a) und versprödende Wirkung (Abb. 10.7b) des Graphits in den Compounds verwundert nicht. Erstaunlich und außerdordentlich wichtig ist aber die hohe Festigkeit der Compounds (Abb. 10.7c) auch noch bei 50 Gew% Graphit. Sie übertrifft die Festigkeit der Graphitfolie bei weitem. In dieser Festigkeit liegt der besondere Wert der Compounds, die in dieser Dissertation entwickelt wurden.

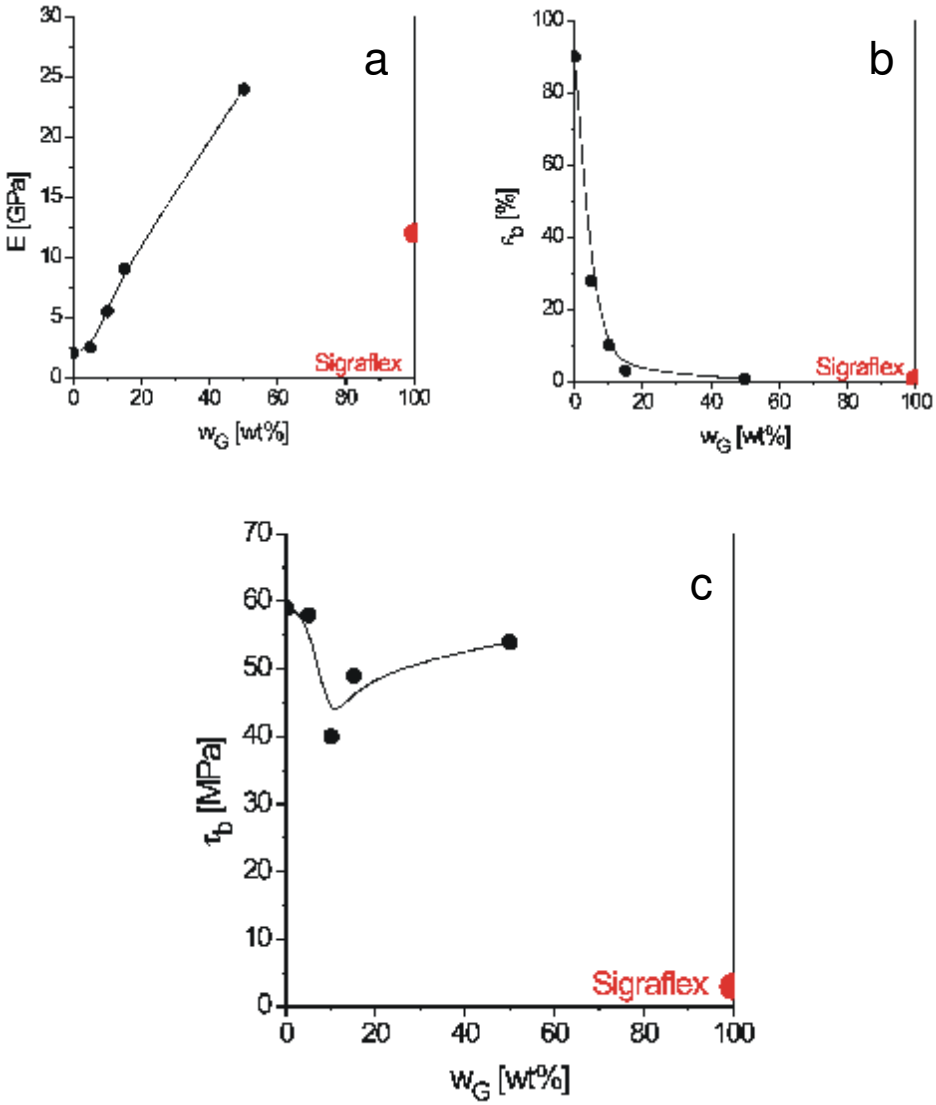


Abb. 10.7. Kenndaten des mechanischen Verhaltens als Funktion des Graphitgehalts w_G: (a) Elastizitätsmodul E, (b) Bruchdehnung ε_b, (c) Bruchspannung τ_b

11 Füllgrenze

Bei extremen Graphitgehalten über 50 Gew% war die Extrusion und vor allem der Spritzguss der PA6-Graphti-Compounds erschwert. Versuche wurden durchgeführt, um den maximal möglichen Graphitgehalt zu ermitteln.

11.1 Extrusion

Bei der Strangextrusion im Miniextruder (Kap. 5.2) musste der Durchsatz zurückgenommen werden, um dem Drehmoment M zu mindern:

$$P = 2\pi \frac{nM}{dm/dt} \tag{11.1}$$

Bei 80 Gew% Graphitgehalt entstanden durchaus noch zufriedenstellende Stränge, die blaumetallisch schimmerten und bei Aufprall auch metallisch klirrten. Sie blieben aber nur zu Anfang des Extruderlaufs stabil (Abb. 11.1a). Nach wenigen Minuten Laufzeit brachen sie hinter der Düse splitternd auseinander. In Abb. 11.1b erkennt man auf den Oberflächen der Splitter periodische Riefen aufgrund von stick-slip-Förderung. Der Extruder war mit diesem hohen Graphitgehalt eindeutig überlastet. Die Schmelze drang sogar am Entgasungsaufsatz aus.

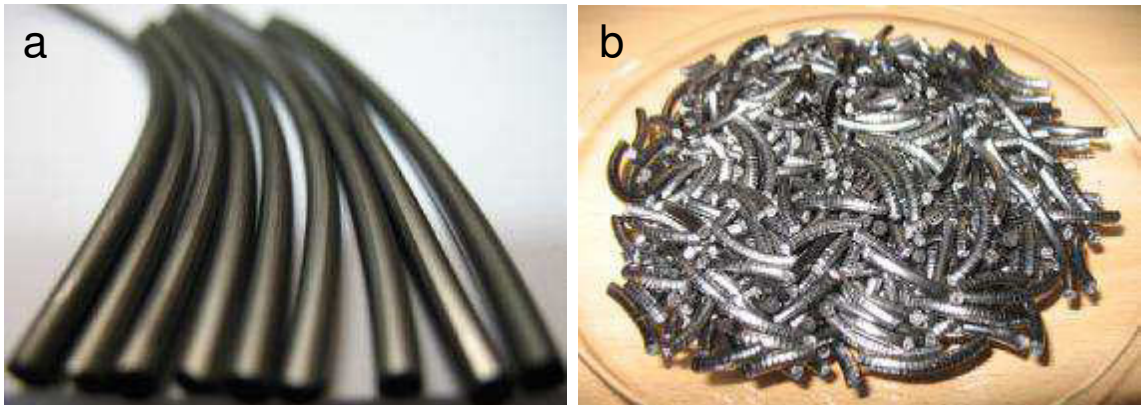


Abb. 11.1. Extrudierte Stränge von Compounds mit 80 Gew% G5-Graphit nach kurzer und längerer Laufzeit des Extruders

Danach wurde versucht, unter diesen Bedingungen auch ein Band aus einem Compound mit 80 Gew% Graphit zu erzeugen. Wie in Abb. 11.2 zu sehen ist, kam das Band aber nur noch in stahlblau schimmernden Splittern aus der Düse. Das Wärmebild in Abb. 11.3 macht deutlich, dass dies der schnellen Abkühlung aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der weitgehend aus Graphit bestehenden Schmelze zuzuschreiben ist. Bei 80 Gew% friert die Schmelze sofort hinter der Düse ein. Die hohe Viskosität dieser Compounds destabilisiert den Schmelzestrang zusätzlich. Dies führt zu einer stoßweisen stick-slip-Förderung an der Düse, die den Strang beim Austritt zersplittern lässt.

Als Resultat muss man festhalten, dass Compounds mit 80 Gew% Graphit nicht stabil sind. Man kann sie aber als Masterbatch verwenden, wobei sich als Vorteil auswirkt, dass sich das Extrudat sozusagen von selbst granuliert.

Abb. 11.2. Extrudiertes Band aus einem 80Gew%-Compound mit G5-Graphit

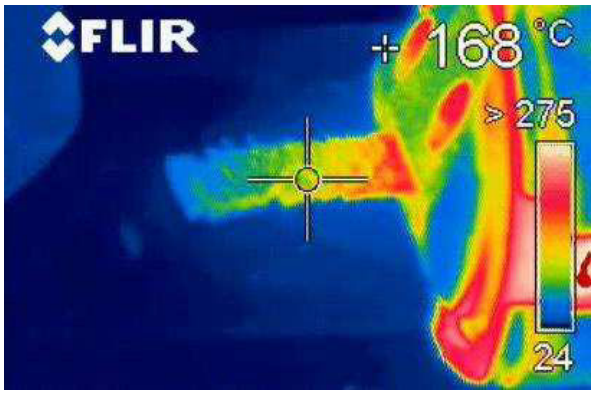


Abb. 11.3. Wärmebild des Bands aus Abb. 11.2

Auch mit dem Wechsel auf den großen Doppelschneckenextruder Coperion ZSK 30 (Abb. 11.4), konnte diese Problematik nicht behoben werden.

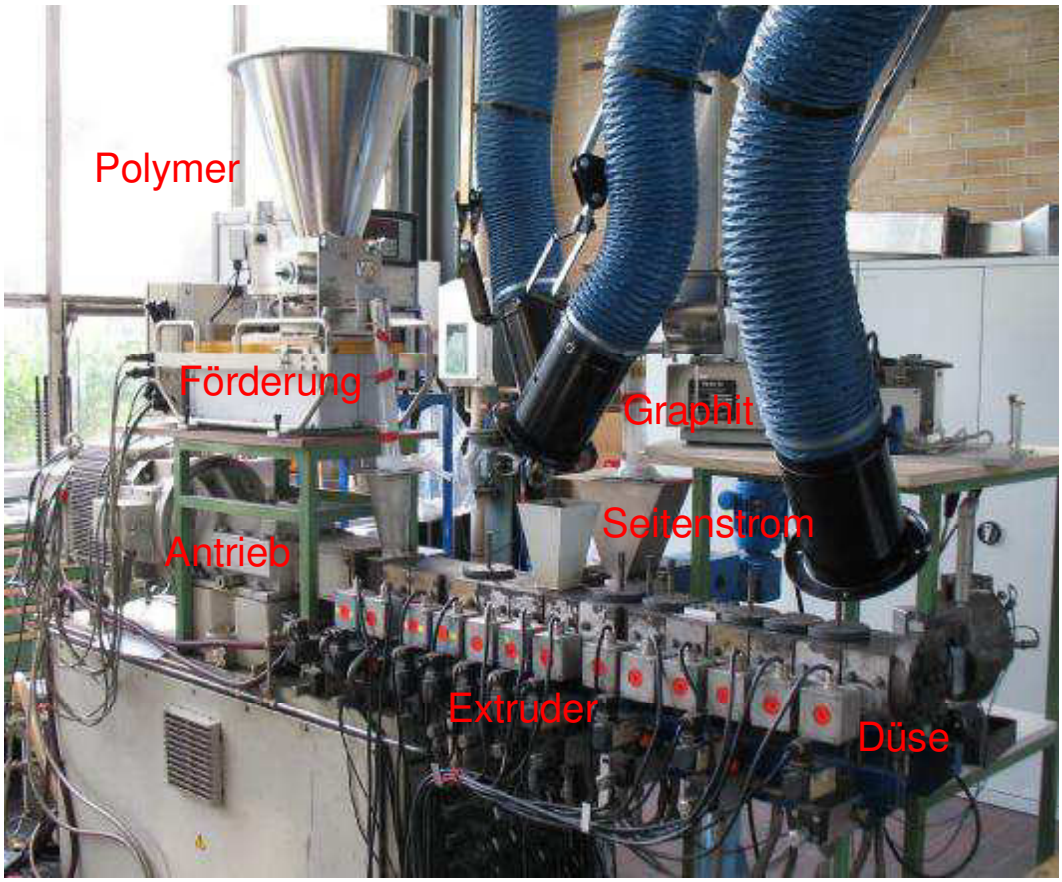


Abb. 11.4. Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Dosieranlagen

Dieser Extruder verfügt über ein Verhältnis von L/D = 45 bei einem Scheckendurchmesser von D = 30 mm und einer modulierten Doppelschnecke. Für die Graphit-PA6-Compounds wurde die Doppelschnecke ähnlich wie beim Miniextuder (Abb. 4.3) mit drei Knetzonen I-III in Abb. 11.5 entworfen. Um den Graphit und das PA6 kontinuierlich zu dosieren, wurde zwei gravimetrische Dosieranlagen benutzt (Abb. 11.6). Für das Polymer wurde der Gericke Dosierer GLD 85 und für das Graphit K-Tron T20 verwendet. Beide waren miteinander gekoppelt. Damit war der gewünschte Massenstrom sichergestellt und eingeregelt. Das PA6 wurde bei 80 °C 9 h in Trockenluft vorgetrocknet. Der Feuchtegehalt wurde zu 0.02 Gew% bestimmt (FMX HydroTracer, Aboni).

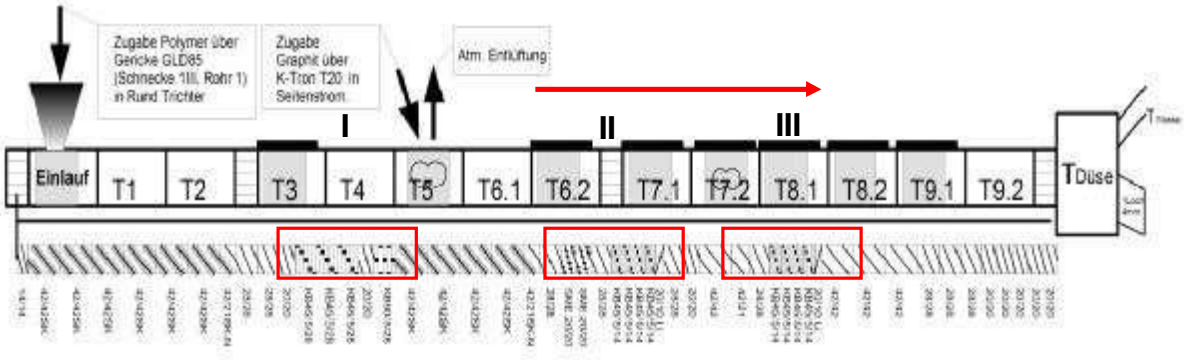


Abb. 11.5. Schneckenkonfiguration von ZSK 30 für extreme Graphitgehalte

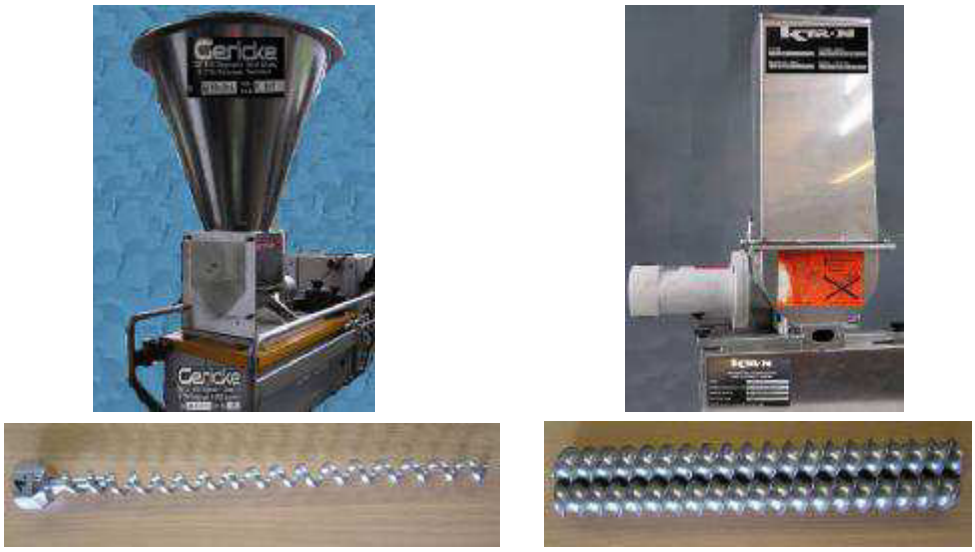


Abb. 11.6. Dosieranlagen und deren Schnecken
(a) Gericke Dosierer GLD 85, (b) K-Tron T20

Am Anfang wurde eine Lochdüse mit Ø = 4 mm eingebaut. Die Verfahrensparameter für die Extrusion der Compounds mit dem G50 Graphit bei verschiedenen Anteilen sind in Tab. 11.1 zusammengestellt.

Tab. 11.1. Verfahrensparameter für ZSK 30

Graphit	*Graphit-gehalt w_G [Gew%]*	*Massentemperatur in den Zonen T_1-T_9 und D_1 (Abb. 11.5) [°C]*	*Durchsatz [kg/h]*	*Drehzahl [U/min]*	*Dreh-moment [Nm]*	*Energie-eintrag [kJ/g]*
G50	65	240,255,255,255,260 260,260,260,260,270	2.5	300	30	0.2
	80	240,255,255,255,260 260,260,260,260,270	1.5	150	42	0.3
	80	240,255,255,255,260 260,260,260,260,0	2.5	300	30	0.2

Mit 65 Gew% Graphit war die Extrusion stabil und lieferte glatte Stränge (Abb. 11.7). Danach wurde mit gleichen Einstellungen auf 80 Gew% Graphitgehalt erhöht. Die Versuche wurden aber nach 5 min abgebrochen, da sich die Düse zusetzte. Danach wurden Drehzahl und Durchsatz reduziert. Der Versuch lief nicht stabil.

Abb. 11.7. Lochdüse (Ø = 4 mm) der ZSK 30 mit extrudierten Strängen (65 Gew%, G50, PA6)

Deshalb wurde zu einer 40x4 mm^2 Schlitzdüse gewechselt und schließlich ohne Düse extrudiert. Die Extrudate zersplitterten aber wegen zu schneller Abkühlung (Abb. 11.8 und Abb. 11.9). Die Produkte waren somit für die Extrusion nicht geeignet. das Zersplittern hatte aber den Vorteil, dass die sonst notwendige Granulierung entfallen konnte.

*Abb. 11.8. Schlitzdüse (*40x4 mm^2*) der ZSK 30 mit extrudiertem Band (80 Gew%, G50, PA6), welches ohne Fremdeinwirkung spröd bricht*

Abb. 11.9. Selbstgranulierung auf ZSK 30 ohne düse (80 Gew%, G50, PA6)

Aus den Splittern gelang es, mit einer Collin-Presse P 300 (Abb. 11.10) eine 200 µm dicke, kohärente Platte mit 80 Gew% Graphit herzustellen (Tab. 11.2, Abb. 11.11).

Abb. 11.10. Collin® Labor-Plattenpresse P 300 und Tauchkantenwerkzeug (100x100 mm^2)

Abb. 11.11. Pressfolie aus den Splittern in Abb. 11.9.

Tab. 11. 2. Pressbedingungen von Folien

Stufe	*T (°C)*	*P (bar)*	*t (min)*
Vorheizen	270	5	15
Schmelze	270	35	35
Abkühlen	25	35	20

11.2 Spritzguss

Bei 80 Gew% Graphitgehalt fuhr die Spritzgussmaschine (Abb. 6.3) in die maximale Druckbegrenzung von 2300 bar. Nur noch der Anguss der Platten wurde ganz gefüllt, die Plattenkavität aber nur noch zum Teil. Beim Auswerfen zersplitterte die Platte ganz (Abb. 11.12b).

Darauf wurden Bedingungen gesucht, unter denen Spritzguss auch noch mit 80 Gew% Graphit möglich ist. Dazu wurde zu einer Scheibenform mit 60x2 mm^2 oder 60x4 mm^2 gewechselt.

a b

Abb. 11.12. Spritzgussplatten mit G50-Graphit: (a) 50, (b) 80 Gew% Graphitgehalt

Mit einem 60x4mm^2-Werkzeug gelang ein besserer, aber nicht vollständiger Füllgrad (Abb. 11.13). Darauf wurde das Werkzeug auf 190 °C erhitzt, also auf eine Temperatur nicht weit unter dem Schmelzpunkt von PA6 (225 °C). Dies lieferte fast intakte Produkte, die aber oft zersprungen waren (Abb. 11.14). Schließlich wurde die Schmelze zudem im noch geschlossenen, 190 °C heißen Werkzeug auf 100 °C abgekühlt, bevor ausgeworfen wurde. Dies führte zu Zykluszeiten von 5 min. Nur diese Produkte waren, wie Abb. 11.15 beweist, einwandfrei. Dieser zeitraubende Aufwand kann in der Praxis aber nicht betrieben werden. Deshalb ist festzuhalten, dass Compounds mit 80 Gew% Graphit nicht praxiskonform spritzgegossen werden konnten.

Abb. 11.13. Spritzgussscheiben mit G50-Graphit 80 Gew% Graphitgehalt aus dem 60x4mm^2-Werkzeug mit 120 °C Werkzeugtemperatur

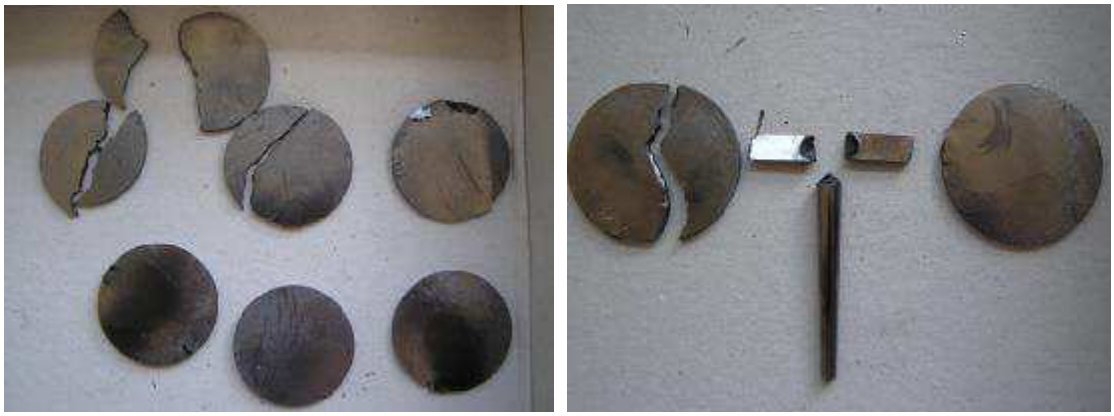


Abb. 11.14. Wie in Abb. 11.13 mit 190 °C Werkzeugtemperatur

Abb. 11.15. Wie in Abb. 11.14 nach langsamem Abkühlen von 190 °C auf 100 °C

12 Zusammenschau von Teil I

Die wesentlichen Ergebnisse dieses Teils zur Struktur und zu den Eigenschaften von hochgradig gefüllten PA6-Graphit-Compounds lassen sich am besten anhand des einfachen Strukturmodells in Abb. 12.1 aufzählen und interpretieren:

- Die Graphite ließen sich in der Form von Einzelpartikeln in der PA6-Schmelze dispergieren (Kap. 4).
- Die flächigen, aspektstarken Partikel neigten bei kleinen Graphitgehalten in der Polymermatrix zum Wellen und Aufrollen, wurden aber, wie oben gezeichnet, bei hohen Graphitgehalten parallelisiert, vor allem in Spritzgussplatten (Kap. 7).
- Die Höchstgrenze des Graphitgehalts in den Compounds lag im Bereich von 50 Gew%, entsprechend einem Volumenanteil des Graphits um 35 Vol%. Ungefähr so viele Volumenanteile Graphit enthalten auch typische kommerzielle Folien aus reinem Graphit, der Rest ist Luft (Kap. 11).
- Der Spritzguss verlief bis zu dieser Grenze problemlos. Die Compounds eignen sich somit zur Serienfertigung von Formkörpern (Kap. 6).
- Die Spritzgussplatten waren sehr zugfest, viel fester als Graphitfolien (Kap. 10).
- Die Platten zeichneten sich durch hohe und hochgradig anisotrope elektrische und Wärmeleitfähigkeit aus. Darin sind sie allerdings den reinen Graphitfolien noch unterlegen. Vor allem die Leitfähigkeit innerhalb der Platten (in x-Richtung) lässt noch zu wünschen übrig (Kap. 8-9).

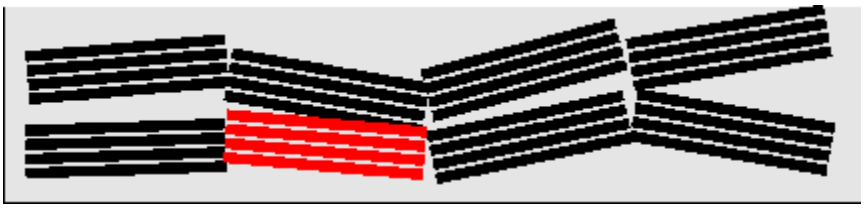


Abb. 12.1. Skizze orientierter Graphitlamellen in der Matrix eines Compounds

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die Blähgraphite durch Extrusion in Compounds einarbeiten ließen, die mit Spritzguss geformt werden konnten. Somit können Profile und vor allem Formkörper in schneller und preiswerter Serie produziert werden, die mit dem reinen Graphit selbst nicht herstellbar wären.