

Zusammenfassung
IGF-Vorhaben-Nr.: 17546 BG

**Verarbeitung und Eigenschaften von graphengefüllten
Thermoplasten**

Dirk Lellinger¹, Konrad Hilarius¹, Ingo Alig¹, Michael Thomas Müller² und Petra Pötschke²

¹ Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe, Schlossgartenstr. 6, 64289 Darmstadt

² Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden

Ausgangssituation:

Thermoplastcompounds mit kohlenstoffbasierten Füllstoffen werden als antistatisch oder leitfähig ausgerüstete Kunststoffe, Materialien zur elektromagnetischen Abschirmung (EMV), Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit, verbessertem Flammenschutz, vergrößerter UV-, VIS- und IR-Absorption, erhöhter Barrierewirkung, verbesserter Lubrikation, Abrasionsverringern und vielem mehr eingesetzt. Bisher wurden als Füllstoffe Ruße oder Graphite verwendet. In den letzten Jahren wurde weiterhin der Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Füllstoff vorangetrieben.

Seit einigen Jahren wird der Einsatz von graphenartigen Füllstoffen diskutiert. Diese Füllstoffe bestehen aus Kohlenstoffeinzel- oder -mehrfachschichten im Dickenbereich weniger Nanometer, den sogenannten Graphen-Nanoplättchen (GnP) (nachfolgend der Einfachheit halber zusammen als „Graphene“ bezeichnet). Sie können synthetisch (bottom up) oder aus Graphiten (top down) hergestellt werden, wobei für den angestrebten Einsatzfall (Füllstoffe in Thermoplasten) bisher nur der Weg über exfolierte Graphite ökonomisch gangbar erscheint. Der Vorteil gegenüber CNTs besteht darin, dass der Ausgangsstoff zur Herstellung (Graphit) natürlich vorkommt und damit kostengünstig ist. Graphene haben wie CNT ein hohes Aspektverhältnis, wodurch die

für die Erreichung einer guten elektrischen Leitfähigkeit wichtige Perkolationsschwelle schon bei geringen Füllgraden erreicht werden kann. Anders als Carbon-Nanotubes besitzen Graphene jedoch keine stäbchenartige, sondern eine plättchenartige Struktur ähnlich der der Schichtsilikate, was sie im Gegensatz zu CNTs als gesundheitlich unbedenklich erscheinen lässt. Außerdem besteht aufgrund dieser Struktur die Möglichkeit einer ausgerichteten bzw. orientierten Anordnung der Plättchen. Dies lässt z.B. anisotrope elektrische Eigenschaften sowie eine verbesserte Barrierewirkung gegenüber Gasen erwarten. Hieraus kann auch ein verbessertes Flammverhalten der Komposite resultieren.

Der Schwerpunkt der Forschung an Graphen-Polymer-Kompositen lag zu Projektbeginn bei der elektrischen Leitfähigkeit. Die erwarteten hohen elektrischen Leitfähigkeiten konnten jedoch nicht erreicht werden. Dies hatte zu einer starken Verunsicherung der Industrie hinsichtlich dieser Materialklasse geführt. Andererseits bestand aufgrund der zu erwartenden Vorteile nach wie vor sehr großes Interesse daran, Graphenfüllstoffe für spezielle Produkte, wie z.B. Bipolarplatten oder Steckkontakte, einzusetzen.

Deshalb war es das Ziel des Projektes, durch den systematischen Vergleich der Produkte verschiedener GnP-Hersteller und der Erarbeitung reproduzierbarer Wege zur Schmelzverarbeitung das Entwicklungspotenzial graphengefüllter Polymercompounds auszuloten. Hierbei wurden Compounds mit erhöhter elektrischer oder thermischer Leitfähigkeit oder mit hohem Festigkeitsniveau angestrebt.

Ergebnisse:

Im Forschungsvorhaben wurden Kunststoffkomposite, bestehend aus einem thermoplastischen Matrixkunststoff (Polycarbonat, Polyamid 6) und unterschiedlichen Graphenfüllstoffen (GnP) untersucht. Alle im Projekt entwickelten Graphen-Komposite sind mit den klassischen Methoden der Schmelzverarbeitung (Extrusion und Spritzguss) auf Maschinen verarbeitbar, die auch bei kleinen und mittleren Firmen vorhanden sind. Bei der Materialentwicklung wurde die gesamte Prozesskette vom Compoundieren bis hin zum Spritzgießteil abgebildet, wobei die Prozessbedingungen sowohl für das Schmelzemischen (Dispergieren der Füllstoffe) als auch für den Spritzguss optimiert wurden.

Anhand von Kleinstmengenuntersuchungen konnten eine große Anzahl der am Markt verfügbaren kommerziellen GnP-Produkte in die Polymere eingearbeitet und deren

Eigenschaften bestimmt und verglichen werden. Es wurden verschiedenen Klassen von Graphenen identifiziert (lamellare Struktur, kompakte Struktur und fragmentierte Struktur), die sich in ihren Eigenschaften und Anwendungspotenzialen voneinander unterscheiden.

Abbildung 1 vergleicht das elektrische Perkolationsverhalten verschiedener GnP-Typen mit Ruß (CB) und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT).

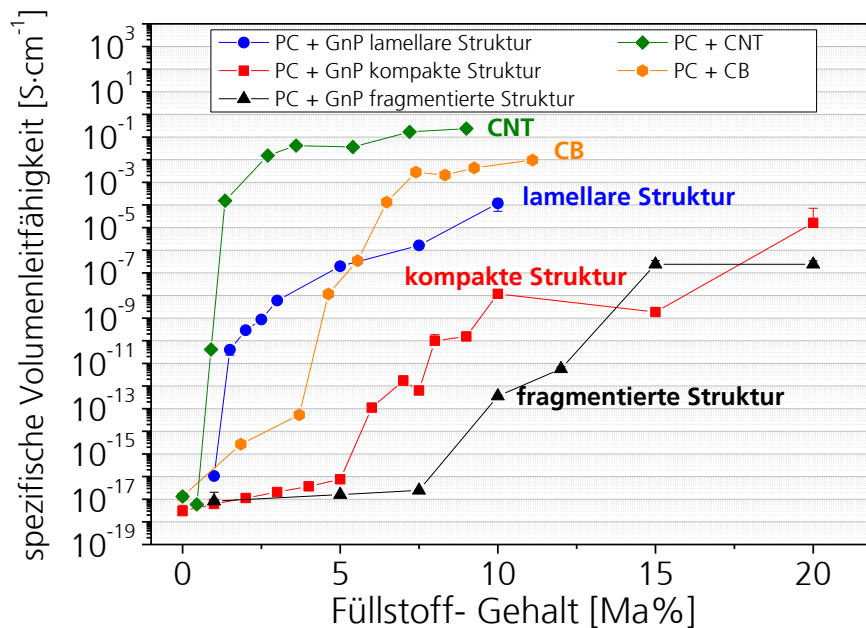


Abbildung 1: Vergleich des elektrischen Perkolationsverhalten verschiedener Kohlenstoff- Füllstoffe in Polycarbonat

GnP-Typen mit kompakter Struktur (z. B. mittlere Partikelgröße 15 µm, Dicke 6 bis 8 nm und spezifische Oberfläche zwischen 120 und 150 m²/g) zeigen ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Verarbeitbarkeit, elektrischer Leitfähigkeit, Verfügbarkeit und Kosten. Komposite mit einem solchen GnP-Typ wurden im Technikumsmaßstab durch Extrusion hergestellt. Das Prozessfenster im Spritzguss wurde mittels Inline-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit optimiert. Hierzu wurden die Prozessparameter systematisch variiert. Die inline gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten wurden mit Messwerten aus Offline-Messungen an den Prüfkörpern verglichen. Es zeigte sich, dass eine hohe Schmelztemperatur und moderate bis hohe Einspritzgeschwindigkeiten zu den höchsten elektrischen Leitfähigkeiten führten. Untersuchungen mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) an Spritzgießstäben zeigen eine ausgeprägte Orientierung, die abhängig von den Scherbedingungen variiert.

Zum Verständnis der Dynamik der Ausbildung und Zerstörung des Füllstoffnetzwerkes wurden Modellversuche mit einem rheoelektrischen Messaufbau durchgeführt. Die Messtechnik wurde speziell für richtungsabhängige Messungen der Leitfähigkeit modifiziert. Es zeigt sich, dass durch geringe Scherraten (1 s^{-1}) die GnP in der Kompositschmelze orientiert werden. Diese Orientierung ist besonders bei kompakten GnP-Typen ausgeprägt. Modellrechnungen und Untersuchungen mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bestätigen dies. Abhängig vom GnP-Typ und dessen Konzentration steigt die elektrische Leitfähigkeit in der ruhenden Schmelze mit der Temperatur. Dies konnte mit Hilfe der Perkolations-theorie beschrieben werden, bei der die perkolierenden Teilchen nicht die Füllstoffpartikel selbst, sondern Agglomerate dieser Füllstoffpartikel sind.

Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit an GnP-Kompositen zeigen einen starken Einfluss der GnP-Struktur: lamellare GnP-Typen führten zur einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Komposites gegenüber dem ungefüllten Polycarbonat um maximal 25%. Bei der Verwendung von kompakten GnP-Typen konnte die Wärmeleitfähigkeit im Komposit um 275 bis 313% gesteigert werden. Dafür ursächlich ist, dass die kompakten, nicht exfolierten GnP-Strukturen eine bessere Wärmeleitung besitzen, da sie gegenüber den lamellaren GnP-Strukturen weniger Wärmeübergangsstellen aufweisen.

Messungen des Sauerstoff-Permeationskoeffizienten zeigten, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit aller GnP-Komposite (3 Ma% GnP) unter der des reinen Polycarbonates liegt: 41% geringeren Durchlässigkeit bei lamellaren GnP, 25% bei kompakten GnP und 6% bei fragmentierten GnP. Als Ursache wird die unterschiedliche Dispergierbarkeit der GnP-Typen angesehen.

Für alle GnP-Komposite ist eine Erhöhung des Schubmoduls bei Raumtemperatur feststellbar, wobei der mechanische Verstärkungsfaktor gegenüber dem Matrixpolymeren (Polycarbonat) abhängig vom GnP-Typ sehr stark schwankt: 260% für sehr dünne gut exfolierte GnP und 180% für kompakte GnP-Typen. Fragmentierte GnP zeigen nahezu keine Erhöhung.

Resümee:

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass sich die am Markt verfügbaren GnP-Typen sehr stark bezüglich ihrer Struktur (mittlere Partikelgröße, Schichtdicke,

spezifische Oberfläche) unterscheiden. Dies führt zu einer sehr breiten Variation nahezu aller Anwendungseigenschaften der GnP-Komposite. Voraussetzung eines breiteren Einsatzes von GnP ist deshalb die zuverlässige Verfügbarkeit von GnP-Materialien mit konstanter Qualität und zu vertretbaren Preisen. Erst dann ist das Marktpotenzial im Wettbewerb zu CB und CNT hinsichtlich der thermischen und elektrischen Eigenschaften einschätzbar. Die aus der Schmelzverarbeitung bereits bei geringen Scherraten resultierende GnP-Orientierung stellt ein weiteres Problem dar. Hier sind Verarbeitungsprozesse erforderlich, mit denen die Orientierung reproduzierbar beeinflusst werden kann.

Kontakt: Dr. Ingo Alig, Tel.: +49 6151 705-8659; ingo.alig@lbf.fraunhofer.de

Danksagung:

Das IGF-Vorhaben 17546 BG der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**