

Hochwärmeleitfähige Polymer-Compounds

M. Grundler, P. Stannek, T. Derieth, P. Beckhaus, A. Heinzl

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

m.grundler@zbt-duisburg.de

Abstract

Nach dem aktuellen Stand der Technik werden wärmeleitfähige thermoplastische Compounds vermehrt für Bauteile mit Entwärmungsaufgaben eingesetzt und haben somit metallische Bauteile zum Teil verdrängt. Einsatzbereiche finden sich in der Elektronik, Mechatronik aber auch in technischen Teilen in der Automobilindustrie, da bspw. die Verarbeitbarkeit im Spritzgießverfahren mehr Freiheiten bei der Formgebung ermöglicht. Weiterhin besitzen wärmeleitfähige Kunststoff-Compounds gegenüber metallischen Materialien eine wesentlich geringere Dichte und sie erlauben eine gezielte Einstellung der Materialeigenschaften durch die Variation der Füllstoffe und des Füllstoffanteils. Als Füllstoffe für wärmeleitfähige Kunststoffe haben sich organische Füllstoffe (z.B. Graphit), metallische Füllstoffe (z.B. Kupfer) und keramische Füllstoffe (z.B. Bornitrid) durchgesetzt. Die Wärmeleitfähigkeitswerte von kommerziell erhältlichen Compounds liegen laut den Herstellerangaben zwischen 1 W/mK und 20 W/mK und somit um den Faktor 10 bis 100 über dem von ungefüllten Polymeren. Diese Werte konnten jedoch im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen auf bis zu 30 W/mK gesteigert werden. Zum Erreichen solch hoher thermischen Leitfähigkeiten wurden bis zu 80 Gew.% an Füllstoffen in verschiedene Polymere eingebracht. Mittels einer Vielzahl an Versuchsreihen wurden neben der Wärmeleitfähigkeit auch der Einfluss auf die mechanischen Kennwerte sowie die Verarbeitbarkeit der Materialien im Extrusions- und Spritzgießprozess betrachtet. Durch den Spritzgießprozess kommt es bei gefüllten Compounds zur einer strömungsinduzierten Orientierung der Füllstoffpartikel im Bauteil. Mittels Raster-Elektronen- Mikroskop-Aufnahmen von verschiedenen Probekörpern konnte eine anisotrope Schichtstruktur nachgewiesen werden, die die Wärmeleitfähigkeit signifikant beeinflusst und eine Differenzierung der Wärmeleitfähigkeit in „through-plane“ und „in-plane“-Richtung erfordert.

1 Einleitung

Ein Materialgemisch aus einem Kunststoff und einem oder mehreren Füllstoffen wird als Compound bezeichnet. Dabei ist der Kunststoff das sogenannte Matrixmaterial und wird mit dem Füllstoff vermischt. Die mechanischen, thermischen oder auch rheologischen Eigenschaften von Compounds setzen sich somit aus den jeweiligen Eigenschaften des Kunststoffs und des Füllstoffs zusammen; wobei diese aufgrund des im Rahmen dieser Untersuchungen hohen Füllgrads vor allem durch den Füllstoff bestimmt werden. Die hier untersuchten Compounds betrachten das Einbringen großer Mengen an Graphit in verschiedene Thermoplaste und die dadurch bedingte Änderung der Materialeigenschaften insbesondere die Wärmeleitfähigkeit. Nach Kapfer et al. [1] steht der Begriff „hochgefüllt“ dabei in Korrelation zur Dichte der Füllstoffe und wird ab 35 Vol.% an Füllstoffen im Compound verwendet. Die in diesen Untersuchungen hergestellten Compounds weisen Füllstoffanteile von mehr als 70 Gew.% bzw. 50 Vol.% auf und dürfen somit als hochgefüllte Compounds bezeichnet werden.

Nachfolgend werden nach einer kurzen Betrachtung des Messverfahrens zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit Details zur Materialauswahl, der Verarbeitung im Extrusions- und Spritzgießverfahren, sowie zur umfangreichen Charakterisierung der innovativen Materialklasse „hochwärmeleitfähige Polymer-Compounds“ aufgezeigt.

2 Grundlagen Wärmeleitung und Messverfahren

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ ist eine Materialkenngröße (Einheit W/mK) und beschreibt das Vermögen eines Feststoffes bzw. einer Flüssigkeit oder eines Gases, eine bestimmte Wärmemenge Q die bei einem Temperaturunterschied von 1 K in 1 s durch eine Schicht von 1 m Dicke über eine Fläche von 1 m² transportiert wird [2]. Je nach Werkstoff ist λ mehr oder weniger von der Temperatur abhängig [3] und ergibt sich zu:

$$\lambda = a * \rho * c_p \quad (1)$$

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

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der hochgefüllten Polymer-Compounds erfolgte im Rahmen dieser Untersuchungen an einem LFA Microflash 457 der Firma Netzsch an der Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Nanostrukturtechnik. Das Laser-Flash-Verfahren (DIN EN ISO 22007-4) ist ein instationäres (transientes) eindimensionales Messverfahren mit dem die Temperaturleitfähigkeit eines Probekörper-

materials bestimmt werden kann. Dabei wird die Temperaturleitfähigkeit anhand des in eindimensionaler Richtung ausgeprägten Temperaturanstiegs der Probe über der Zeit bestimmt. Der Probekörper wird dazu an der Unterseite durch einen kurzzeitigen Laserimpuls gleichförmig erwärmt. Die Temperaturerhöhung auf der Probenoberseite wird mit Hilfe eines Infrarot-Detektors gemessen und das Temperatursignal über der Zeit aufgetragen. Die spezifische Wärmekapazität c_p der Proben wird mit Hilfe der Eigenschaften einer bekannten Referenzprobe und dem gemessenen Temperaturanstieg berechnet. Wenn die Materialdichte ρ vorab bestimmt wurde kann die Wärmeleitfähigkeit λ nach Formel (1) berechnet werden. Bei diesem Messverfahren spricht man in Bezug auf die Richtungsabhängigkeit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit von einer „through-plane“ Messung. Der Wärmefluss durchdringt den Probekörper orthogonal zur kreisförmigen Oberfläche (Abb. 11). Durch Umbauten im Messaufbau kann in einem zweiten Schritt die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene des Probekörpers („in-plane“) ermittelt werden. Das Messgerät ermöglicht auch eine automatisierte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

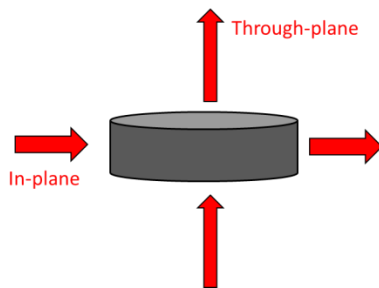


Abb. 11: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an Probekörpern im Laser Flash-Verfahren

Die Bestimmung der mechanischen Materialkennwerte erfolgte im 3-Punkt-Biegeversuch an einem Zweisäulen-Universalprüfsystem 5960 der Firma INSTRON nach DIN EN ISO 178. Die Vermessung der elektrischen Materialwiderstände erfolgte an einer am ZBT aufgebauten Widerstands-Messapparatur im Vier-Pol-Verfahren, wobei die Kontaktwiderstände auf 1 cm^2 spezifiziert und in $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ angegeben werden. Mittels des Ultrapycnometer 1000 der Firma Quantachrome wurden die Dichten der Compoundmaterialien bestimmt (DIN 66137). Um die Homogenität und/oder Ausrichtungen & Orientierungen der Füllstoffe sichtbar zu machen wurden Aufnahmen an einem Raster-Elektronen-Mikroskop durchgeführt.

3 Probenherstellung

Die Herstellung der leitfähigen Polymer-Compounds erfolgte zum einen auf einem Labormessknetter (Fa. Thermo, Rheomix 3000p) und zum anderen auf einem Doppelschneckenextruder (Fa. Thermo, PTW25). Aus diesen Compounds wurden verschiede-

dene unstrukturierte Probekörper im Spritzgießverfahren an einer Kolbenspritzgießmaschine (Thermo Haake MiniJet II) hergestellt. Diese Maschine ermöglicht, auch aus kleinen Materialmengen (< 50 g), schnell eine größere Anzahl an Probekörpern unter reproduzierbaren Bedingungen herzustellen.

4 Experimente

4.1 Füllstudie Graphit in Polyamid 6

In einer ersten Füllstudie an Compounds, welche am Doppelschneckenextruder hergestellt wurden, wurde ein speziell für Wärmeleitung optimierter Graphit in Polyamid 6 eingearbeitet. Dabei wurde der Füllstoffanteil im Polymer von 10 Gew.% auf 74 Gew.% erhöht. Es zeigen sich dabei ein tendenzieller Anstieg des Drehmoments und eine geringfügig steigende Massetemperatur im Extruder (Abb. 12). Die an den hergestellten Compounds ermittelte Dichte (Abb. 13) verdeutlicht die Veränderung der Materialeigenschaften vom ungefüllten PA6 mit einer Dichte von $1,1 \text{ g/cm}^3$ hin zum hochgefüllten Compound mit $1,8 \text{ g/cm}^3$.

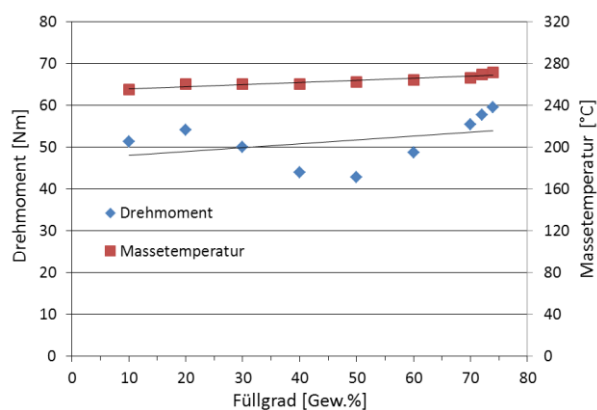


Abb. 12: Extrusionsparameter

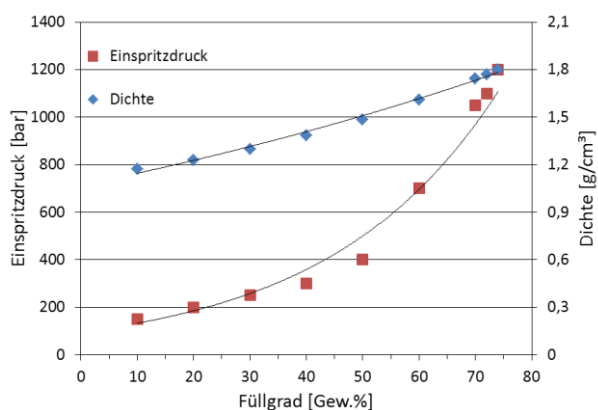


Abb. 13: Dichte und Einspritzdruck

Anschließend wurden verschiedene Probekörper aus diesen Compounds spritzgegossen. Der bei konstanten Schmelze- & Kavitäts-Temperaturen notwendige Einspritzdruck kann zur Einordnung der Fließfähigkeit der Compounds (neben der Ermittlung von Scherviskositätskurven an Rheometern) als Richtwert herangezogen werden (Abb. 13). Die Fließfähigkeit des Compounds nimmt mit steigendem Füllstoffanteil stark ab. Dies ist auf den Füllstoff als Feststoff zurückzuführen, da dieser kein strukturviskoses Verhalten zeigt und auch bei hohen Temperaturen im festen Zustand bleibt. Die Polymerschmelze transportiert dann bei der Verarbeitung die festen Füllstoffpartikel. Dadurch steigen der Fließwiderstand und somit der aufzubringende Einspritzdruck mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutlich an, was eine Herausforderung bei der Verar-

beitbarkeit von hochgefüllten Compounds darstellt. Ein weiterer wesentlicher Faktor für die rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Compounds ist die Wärmekapazität. Durch den hohen Anteil an Graphit ist die Wärmekapazität gegenüber dem reinen PA6 ($c_p = 1,65 \text{ J/g K}$) wesentlich geringer (Abb. 14). Somit kühlt das Material im Spritzgießprozess schneller ab und macht eine Verarbeitung schwieriger, da es nahezu schlagartig beim Eintritt in die Spritzgießkavität erstarrt.

Die mittels Laser-Flash-Verfahren ermittelte Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmendem Füllstoffanteil jedoch überproportional an. Es konnten Wärmeleitfähigkeiten von bis zu 28 W/mK erzielt werden (Abb. 14), was im Vergleich zum ungefüllten PA6 mit ca. $0,28 \text{ W/mK}$ eine Steigerung um den Faktor 100 bedeutet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Füllstoff Graphit eine deutlich höhere thermische Leitfähigkeit gegenüber der reinen Polymermatrix besitzt.

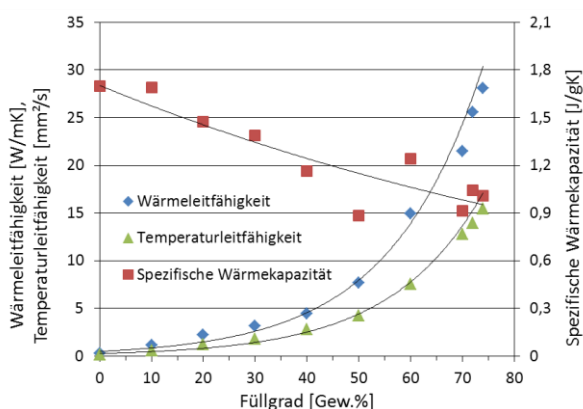


Abb. 14: Thermische Materialkennwerte

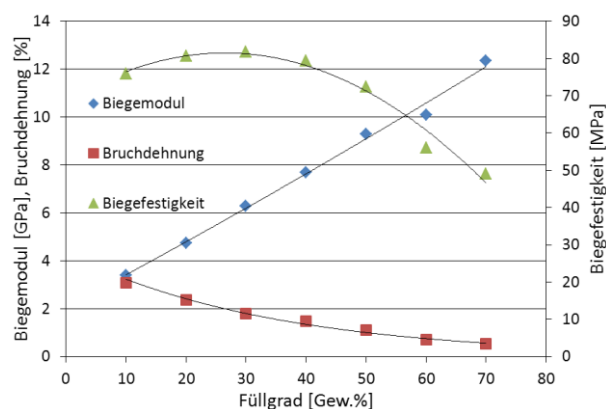


Abb. 15: Mechanische Materialkennwerte

Der hohe Füllstoffanteil von hochwärmeleitfähigen Compounds führt bezüglich der mechanischen Eigenschaften zu einer geringen Bruchdehnung, einer geringen Festigkeit sowie einem höheren E-Modul gegenüber niedriger gefüllten Systemen (Abb. 15). Die Zunahme des E-Moduls und die Abnahme der Bruchdehnung lassen sich auf den steigenden Füllstoffgehalt zurückführen. Der Füllstoff besitzt gegenüber der Polymermatrix eine höhere Steifigkeit und geringere bis keine Elastizität bzw. Dehnung. Die Festigkeit eines Polymer-Füllstoff-Compounds ist neben den Eigenschaften des Polymers und des Füllstoffs vor allem abhängig von der Füllstoff-Matrix-Anbindung. Eine hohe Adhäsion zwischen Füllstoff und Matrix führt zu einer höheren Festigkeit. Durch den Anstieg des Füllgrads sinkt das Verhältnis der Polymeroberfläche zu der Füllstoffoberfläche. Dadurch geht das Potential der Benetzung der Füllstoffoberfläche durch die Polymermatrix zurück. Somit sinkt die Festigkeit bei sehr hohem Füllstoffanteil signifikant.

Auch die elektrischen Materialkennwerte ändern sich durch die Steigerung des Füllstoffanteils deutlich (Abb. 16). Die mittels Vier-Pol-Messverfahrens ermittelten Durchgangswiderstände zeigen eine signifikante Verringerung mit steigendem Füllgrad.

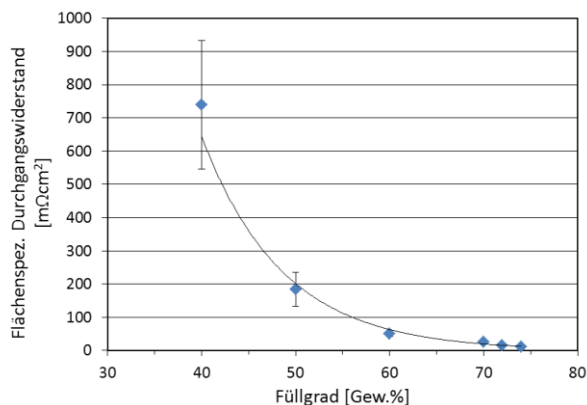


Abb. 16: Elektrische Materialkennwerte

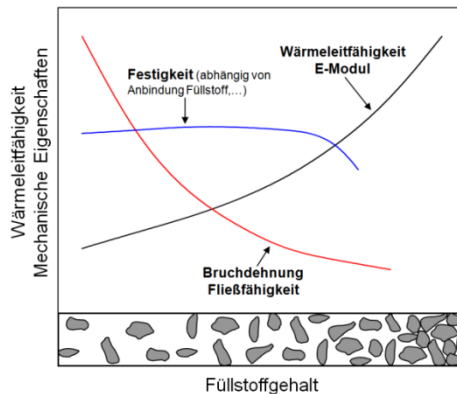


Abb. 17: Allgemeine Eigenschaften Compound (reproduziert aus [3])

Zusammenfassend stellt Abb. 17 diese grundlegenden Eigenschaftsveränderungen schematisch dar. Mit steigendem Füllstoffgehalt an Graphit nehmen die Bruchdehnung und die Fließfähigkeit ab. Je nach Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix ergibt sich der Verlauf der Festigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit und das E-Modul steigen mit zunehmendem Füllstoffanteil.

4.2 Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit von gefüllten Polymer-Compounds wurden spritzgegossene Probekörper aus einer zweiten Füllstudie mit einer anderen Graphittypen in Polypropylen am LFA 457 untersucht. Betrachtet man zunächst nur die Messwerte bei 30 °C ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der ersten Füllstudie in PA6 (Abb. 19). Beim maximalen Füllstoffanteil von 80 Gew.% im Polypropylen konnte eine Wärmeleitfähigkeit von 30 W/mK erzielt werden. Deutlich werden auch hier wieder der signifikante Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und die Abnahme der Wärmekapazität mit steigendem Füllstoffanteil. Begrenzt durch die Warmformbeständigkeit des Polypropylens wurden die Proben maximal auf 110°C erhitzt und die Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturniveaus vermessen (Abb. 18). Hierbei zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Messtemperatur geringfügig abnimmt. Der gemittelte prozentuale Abfall der Wärmeleitfähigkeit über die einzelnen Temperaturniveaus aller dabei untersuchten Compoundmaterialien beträgt 2,48%. Eine mögliche Erklä-

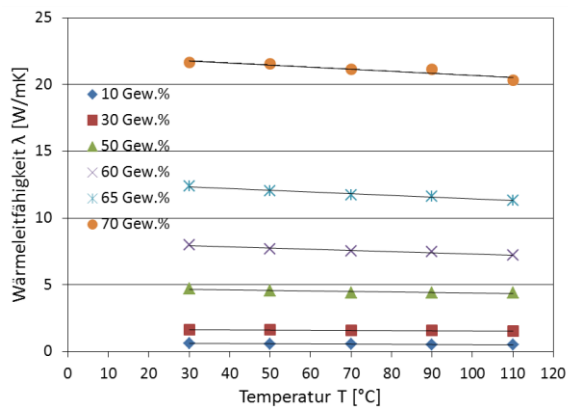


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der WLF

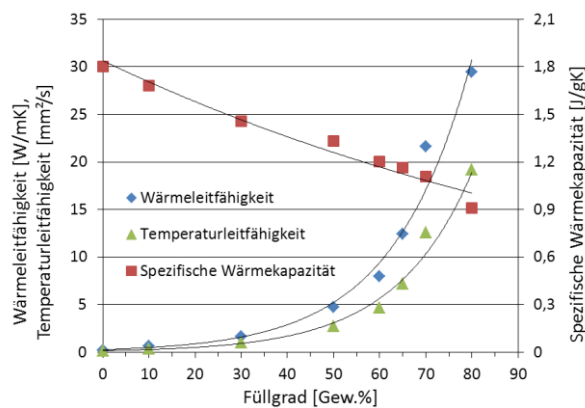


Abb. 19: Thermische Materialkennwerte

Die WLF (Wärmeleitfähigkeit) besteht darin, dass bei Erwärmung des Polymer-Compounds die interpartikulären Abstände größer werden, und somit den Wärmefluss erschweren.

4.3 Vergleich verschiedener Polymertypen

Da bei beiden vorhergehenden Versuchsreihen geringfügig unterschiedliche Graphite eingesetzt wurden und die PA6-Compounds auf dem Doppelschneckenextruder die PP-Compounds auf dem Labormessknetter hergestellt wurden, ist eine direkte Vergleichbarkeit nur mit Einschränkungen möglich. Auf Grund der verschiedenen Dichten der beiden Polymere $PP = 0,9 \text{ g/cm}^3$ und $PA6 = 1,1 \text{ g/cm}^3$ sind im Folgenden die Füllstoffanteile der Compounds in Vol.% angegeben, um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Abb. 20 zeigt die ermittelten Dichten der Compounds und verdeutlicht die generell höhere Materialdichte der PA6-Compounds.

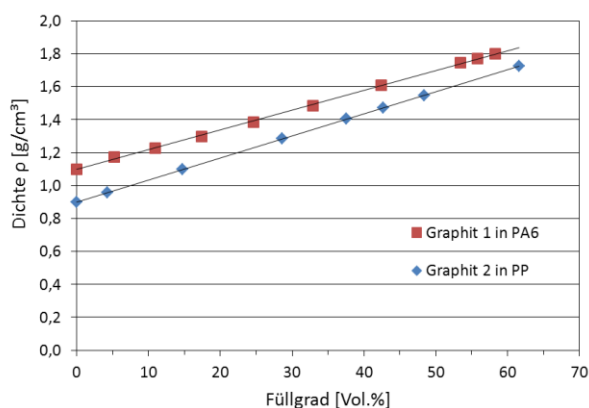


Abb. 20: Dichten der PP- & PA6-Compounds

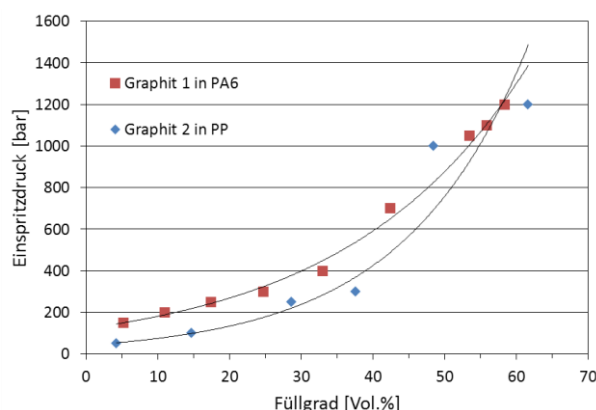


Abb. 21: Notwendiger Einspritzdruck

Die Grenze bei der Verarbeitung der Compounds im Spritzgießverfahren liegt maschinenseitig beim maximal möglichen Einspritzdruck von 1200 bar. Der direkte Vergleich der notwendigen Einspritzdrücke zur Erzielung einer kompletten Formfüllung ist in Abb. 21 dargestellt. Bei gleichen Einspritzdrücken können höher gefüllte Com-

pounds in PP als in PA6 verarbeitet werden. Es konnten daher auch ein höherer maximaler Füllgrad von 61 Vol.% in PP und 58 Vol.% in PA6 noch verarbeitet werden. Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten der beiden Compound-Reihen (Abb. 22) zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei gleiche Wärmeleitfähigkeitswerte bei PP-Compounds erst mit höheren Füllstoffanteilen als im PA6 erzielt werden konnten. Eine mögliche Erklärung besteht in der tendenziell höheren intrinsischen Wärmeleitfähigkeit von PA6 im Vergleich zum PP.

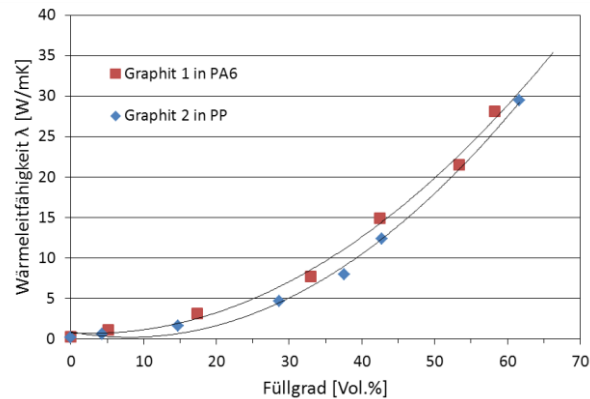


Abb. 22: Wärmeleitfähigkeit PP- & PA6-Compounds

4.4 Ausrichtung von Partikeln im Spritzgießprozess

Durch den Spritzgießprozess kommt es auch bei den hochgefüllten Compounds zu einer strömungsinduzierten Füllstofforientierung, die signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Um diese Füllstoffausrichtung darzustellen, wurden mit verschiedenen Probekörper-Geometrien Füllstudien durchgeführt und die Ausrichtung der Füllstoffe im Probekörper mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen beurteilt. Abb. 23 zeigt die Bruchfläche eines 2 mm dicken Probekörpers. Deutlich zeigt sich, dass bei den Graphit-Compounds eine Quellströmung, bedingt durch die Effekte der Dehn- und Scherströmung, auftritt. Dabei werden die Füllstoffe in den Randbereichen in Fließrichtung und in der Probenmitte senkrecht zur Fließrichtung ausgerichtet.

Die temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeiten wurden zunächst an der 2 mm dicken Probe (a) ermittelt. Dann wurde der Probekörper beidseitig auf eine Dicke von 1 mm geschliffen und erneut vermessen (b). Anschließend wurde diese nur 1 mm dicke Probe auch zur Ermittlung der in-plane-Wärmeleitfähigkeit genutzt.

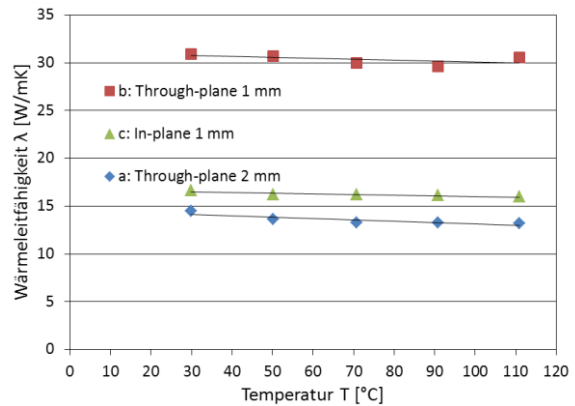
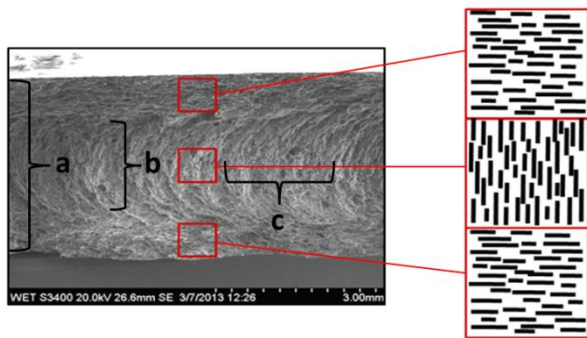


Abb. 23: REM-Bild Querschnitt Probekörper Abb. 24: Wärmeleitfähigkeit

Es zeigt sich eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit bei den ausgerichteten Partikeln im Platteninneren (b) im Vergleich zur kompletten Platte (a). Auch der Wärmefluss innerhalb der Plattenebene (c) orthogonal zur Ausrichtung Partikel ist niedriger als der Wärmefluss (b) in Richtung der Partikelausrichtung.

5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen das große Potential dieser neuen Materialklasse „hochwärmeleitfähige Polymer-Compounds“ auf. Zur Erzielung einer hohen termischen Leitfähigkeit innerhalb eines Polymers, müssen dazu große Mengen an Füllstoffen in das Polymer eingebracht werden. Es lassen sich somit Wärmeleitfähigkeitswerte von bis zu 30 W/mK in PP bzw. PA6 realisieren, was deutlich über den Werten aktuell kommerziell erhältlicher Compounds liegt. Bedingt durch die hohen Füllstoffanteile kommt es zu einer strömungsinduzierte Ausrichtung der Füllstoffpartikel durch die Verarbeitung im Spritzgießverfahren, was bei der Charakterisierung von Bauteilen besonders beachtet werden muss.

Danksagung

Teile dieser Untersuchungen wurden gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) (KF2056332GZ2).

Literatur

- [1] Kapfer, K.; Schneider, W.: Production of Compounds with high Filler or Fiber Loading on Screw Kneaders, Antec (2003) 49, S. 246–251.
- [2] Norm DIN 1341: Wärmeübertragung Begriffe, Kenngrößen, Ausg. 1986.
- [3] Amesöder, S.; Ehrenstein, G.W.: Gerichteter Wärmetransport - eine besondere Bedeutung im Thermal Management, Tagungsbandes zur Tagung „Wärmeleitende Kunststoffe“, LKT Erlangen, 2007.

Autorenanschriften

Dipl.-Ing. Marco Grundler, B.Sc.

Gruppenleiter Materialien und Compoundiertechnik

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Str. 201

47057 Duisburg

Telefon: 0203-75981175

Telefax: 0203-75982222

E-Mail: m.grundler@zbt-duisburg.de