



Wärme besser leiten

Nanoskalige Füllstoffe. Spezielle Füllstoffmischungen mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit wärmeleitfähigen mikroskopischen Additiven in einer Polymermatrix können die Wärmeleitfähigkeit eines Kunststoffs beträchtlich erhöhen. Durch Anwesenheit der wärmeleitfähigen nanoskaligen Komponente entstehen zwischen den mikroskopischen Füllstoffpartikeln zusätzliche thermische Übergänge. Diese Effekte generieren den synergistischen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Polymerverbunde.

**GÜNTHER PFLUG
MICHAEL GLADITZ
STEFAN REINEMANN**

Thermoplastische Kunststoffe haben sich aufgrund des Leichtbaupotenzials und der enormen Gestaltungsfreiheit sowie des möglichen Einsatzes kostengünstiger Verarbeitungsverfahren, wie Extrusion, Pressen und Spritzgießen, auch für die Herstellung wärmeleitfähiger Werkstoffe etabliert. Ungefüllte Kunststoffe weisen aber nur Wärmeleitfähigkeiten zwischen 0,1 bis 0,45 W/mK auf [1]. Durch Zusatz von Metallflakes und Metallpulver aus Kupfer [2], hexagonalem Bornitrid [3], Grafit [4], Aluminiumnitrid [5] und Aluminiumoxid [5] oder Magnetit Fe₃O₄ [6] kann die Wär-

meleitfähigkeit der Polymere beträchtlich angehoben werden.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen an ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen weisen auf enorm hohe Wärmeleitfähigkeitswerte dieser Nanoteilchen hin [7]. An einer einzelnen mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre (MWNT) wurde bei Raumtemperatur eine Wärmeleitfähigkeit von mehr als 3000 W/mK [8] gemessen und für eine isolierte einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) ein theoretischer Wert von 6600 W/mK berechnet [9]. Geringe Zusätze der Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) in einem Polymer sollten daher die Wärmeleitfähigkeit eines Kunststoffverbunds spürbar anheben [7, 10].

Neuere Untersuchungen, z.B. im Fall der Zweistoffsysteme Polycarbonat-CNT-[11] und Epoxidharz-CNT-Composites [12], haben die Erwartungen bezüglich

der Verbesserung der Wärmeleitfähigkeiten auch bei sehr hohen Füllgraden der Nanoteilchen aber nicht erfüllt. Durch den Zusatz eines mikroskopischen Feinanteils gut wärmeleitfähiger Partikel zu einem bereits wärmeleitenden Polymer-Füllstoff-System mit einer gröberen Partikelfraktion können Polymerhybride mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit gewonnen werden.

Effekte zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit wurden in den Untersuchungen von Übler [5] an wärmeleitfähigen mikroskopischen Füllstoffmischungen in Epoxidharzen mit bimodalen und trimodalen Partikelverteilungen nachgewiesen.

Das Ziel: zusätzlich thermische Kontakte

Im Mittelpunkt der vorliegenden Studie stehen wärmeleitfähig gefüllte Kunststoff-

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU110272

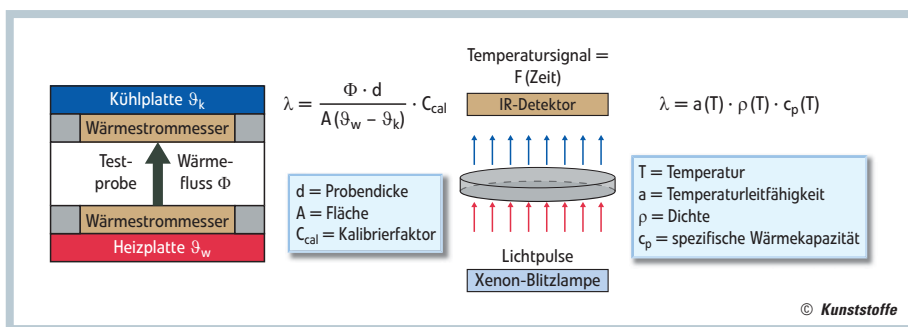


Bild 1. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ stationär am Heat Flow Meter Fox 50 (links) und dynamisch mittels LFA 447 NanoFlash (rechts)

verbunden mit einem MWNT-Additiv und Polymer-MWNT-Hybride mit einer zusätzlichen mikroskopischen, wärmeleitfähigen Füllstoffkomponente. Dabei sollen die Nanopartikel als wärmeleitfähiger Feinanteil die Lücken zwischen den mikroskopischen Füllstoffteilchen überbrücken sowie die thermischen Kontakte zwischen größeren wärmeleitfähigen Partikeln verbessern.

Die während der Extrusions- und Spritzgießverarbeitung eingesetzten Polymermatrices und Füllstoffe sind aus den **Tabellen 1 und 2** ersichtlich:

Die Wärmeleitfähigkeit λ der Composites wurde stationär bei konstantem Wärmefluss nach ISO 8301 bzw. in Anlehnung an DIN 52612 am Heat Flow Meter Fox 50 (Hersteller: LaserComp, Saugus/MA, USA) an gespritzten Platten von 80 × 80 × 4 mm³ im Bereich von 0,1 bis maximal 1 W/mK und dynamisch mit dem LFA 447 NanoFlash (Hersteller: Netzsch, Selb) an Plattenstücken von 2 mm Dicke im Bereich von 0,05 bis 2000 W/mK nach ASTM E-1461 bzw. nach DIN EN 821 erfasst.

Bei der dynamischen Messmethode wird aus der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve zunächst die Temperatur-

leitfähigkeit **a** und die spezifische Wärmekapazität **cp** ermittelt. Für die Bestimmung von **cp** wurde die Polyimidprobe Vespel (Hersteller: DuPont) als Kalibrierstandard eingesetzt. Am LFA 447 NanoFlash kann die Wärmeleitfähigkeit auch richtungsabhängig untersucht werden. Hierbei lassen sich prozessabhängige Füllstofforientierung in Kunststoffen und dünnen Polymerschichten nachweisen. Das grundlegende Messprinzip dieser Messverfahren und die Zusammenhänge für die Berechnung von λ sind **Bild 1** zu entnehmen.

Die Wärmeleitfähigkeit der Composites wird nachfolgend in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil diskutiert, wobei Volumen- und Gewichtsprozent verwendet werden. In den Formulierungen, wie PBT-5MWNT und PE-HD-30BN-7,5 MWNT, beziehen sich die Zahlen auf die Gewichtsprozent der enthaltenen Füllstoffkomponenten.

Die Ergebnisse: λ-Anstieg nachgewiesen

In den **Bildern 2 und 3** werden am LFA 447 NanoFlash gemessene Wärmeleitfähigkeiten eines PBT-MWNT-Zweistoffsystems und von PBT-MWNT-Fe-Hybriden – senkrecht und parallel zur Fertigungsrichtung der spritzgegossenen Platten – dargestellt: Mit zunehmendem Gehalt der MWNT nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Nanocomposites zu. Beim Einsatz von 1,5 bis etwa 7 Vol.-% MWNT (was 2 bis 9,2 Gew.-% dieser Nanoteilchen entspricht) wird in der teilkristallinen PBT-Matrix aber nur ein mäßiger Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Polymercomposites sichtbar. →

Polymermatrix, Masterbatch	Produkt/Hersteller	Eigenschaften
PBT	Pocan B1305/Lanxess Corp.	Dichte 1,31 g/cm ³ MVI 260 °C/2,16 kg 60 cm ³ /min
PE-HD	Dow 25055-E/Dow	Dichte 0,955 g/cm ³ MFI bei 190 °C/2,16 kg 25 g/10 min
Nanocyl 9035	Masterbatch, MWNT mit aufgepropfter Polyolefinmatrix/ Nanocyl, S.A.	ca. 35 % MWNT-Gehalt
Colcolor E-HD 25/L	Masterbatch HDPE-CB/ Evonik/Degussa	25 Ma-% Carbon Black, Printex L (amorph)

Tabelle 1. Eingesetzte Polymere und Masterbatches

Bezeichnung	Lieferant, Produktname	Kornform	mittlere Korngröße [µm]	Analyse	Dichte [g/cm ³]	thermische Leitfähigkeit [W/mK]
MWNT	Nanocyl, S.A. NC7000	Röhren	L _m : 0,1–10 D _m : 0,010	90 % C	1,75	3000 ^[7]
Fe	Vogt electronic, Carboneisenpulver	Kugeln	D ₅₀ : 3,9–5,0	> 99,3 Fe	7,85	72 ^[13]
BN	Henze BNP GmbH, HeBoFill12	Plättchen	7,0	98 % BN	2,25	± 5 ^[3] 300 ^[3]
Al ₂ O ₃ (I)	Eisenwerk Würth, Edelmetallkorund weiss (F240)	globular	28–70 (Ø 49)	99,7 % α-Al ₂ O ₃	3,95	max. 40 ^[5]
Al ₂ O ₃ (II)	Eisenwerk Würth, Edelmetallkorund weiss (F1200)	globular	3,0 ± 0,5	99,7 % α-Al ₂ O ₃	3,95	max. 40 ^[5]

Tabelle 2. Eigenschaften der wärmeleitfähigen mikro- und nanoskaligen Pulveradditive

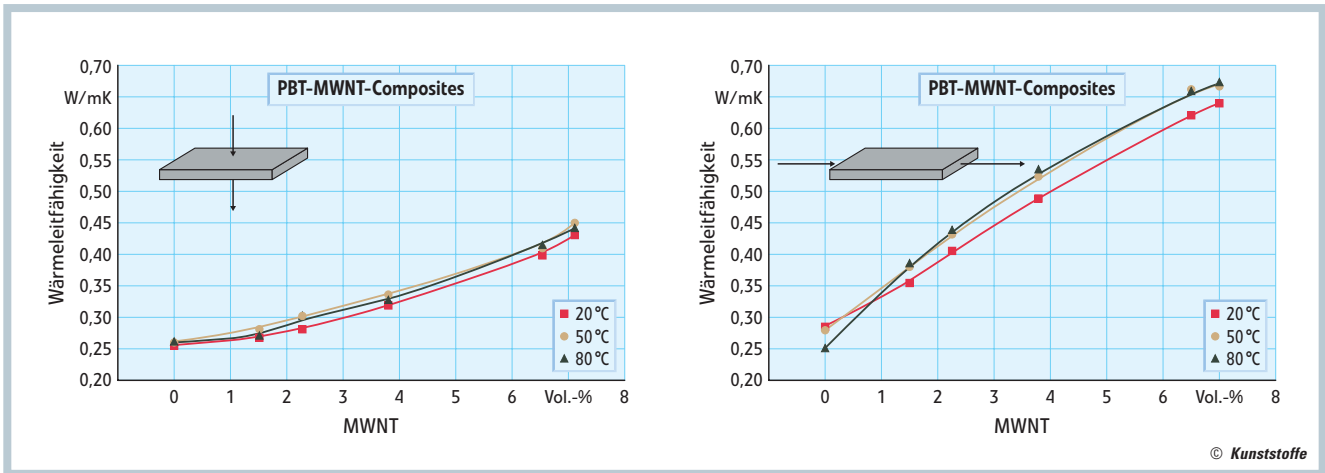


Bild 2. Dynamische Wärmeleitfähigkeitsmessungen an gespritzten PBT-MWNT-Platten senkrecht durch die Platte (links) und parallel (rechts) zur Fließrichtung der Schmelze

Parallel zur Verarbeitungsrichtung ermittelte Wärmeleitfähigkeiten im Platteninneren liegen stets höher als die senkrecht durch die Platten gemessenen Werte. Bei spritzgegossenen Polycarbonat-MWNT-Verbunden konnte bei elektrischen Leitfähigkeitsmessungen parallel zur Fließrichtung und senkrecht durch die Platte ein vergleichbarer Anisotropieeffekt nachgewiesen werden [14].

Ähnlich wie bei den Polymerverbunden mit einer Metallfaserfüllung bildet sich bei den Polymer-MWNT-Composites während der Spritzgießverarbeitung offenbar auch eine Spritzhaut aus. An einer gespritzten 4 mm dicken Platte aus PBT mit 7,5 Gew.-% MWNT wurde nach einseitigem Abtrag einer 2 mm dicken Oberflächenschicht und bei senkrechter Messung durch den Plattenkörper die Wärmeleitfähigkeit von 0,362 auf 0,425 W/mK angehoben.

Typisch für die Spritzhaut elektrisch leitfähiger Verbunde mit einem Metallfaseradditiv ist die Entstehung einer faserär-

meren Region, in der die Fasern z. T. parallel zur Fließrichtung orientiert sind. Dadurch nimmt der elektrische Widerstand in der Oberflächenschicht gegenüber dem Kernbereich der Proben zu [15]. Die Stahlfasern weisen aber bei genügend

migen Metallphase (**Tabelle 3**) werden im Kernbereich des Spritzkörpers parallel und senkrecht zur Fließrichtung der Schmelze nahezu gleiche Wärmeleitfähigkeiten gemessen, was auf eine isotrope Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen im Proben-

Temperatur [°C]	Wärmeleitfähigkeit Messung ⊥ durch die Platte [W/mK]	Wärmeleitfähigkeit im Platteninneren zur Fließrichtung [W/mK]	Wärmeleitfähigkeit im Platteninneren ⊥ zur Fließrichtung [W/mK]
20	0,425	0,591	0,607
50	0,455	0,61	0,619
80	0,49	0,657	0,655

Tabelle 3. Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit eines Polymer-MWNT-Metall-Hybrids

großem Abstand zur Wandhaftungs- und Scherzone im Probeninneren (Mittelschichtzone) eines spritzgegossenen Polymerverbunds keine Vorzugsorientierung mehr auf [15].

Im Fall des Polycarbonat-MWNT-Metallpartikel-Verbunds mit 12,5 Gew.-% MWNT und 12,5 Gew.-% einer kugelför-

inneren schließen lässt. Senkrecht durch die Platte – und somit zweimal senkrecht durch die Spritzhaut – gemessene Wärmeleitfähigkeiten liegen deutlich niedriger als die im Platteninneren senkrecht oder parallel zur Fließrichtung der Schmelze gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerte.

Nach starker Scherbeanspruchung gelang es mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Untersuchungen im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK), Rudolstadt, auch eine parallele Ausrichtung und Vereinzelung der Kohlenstoff-Nanoröhrchen in Fließrichtung der Schmelze sowohl bei faser- als auch folienförmigen PBT-MWNT- und PA6-MWNT-Composites nachzuweisen [16]. Durch die starke Orientierung der Nanofibrillen beim Recken der Filamente oder der Folien lagen diese Verbunde nur noch als Isolatoren vor.

In der Spritzhaut der vorliegenden PBT-MWNT-Verbunde kann aber mittels Oberflächenwiderstandsmessungen weiterhin die Existenz eines leitfähigen Netzwerks der MWNT nachgewiesen werden

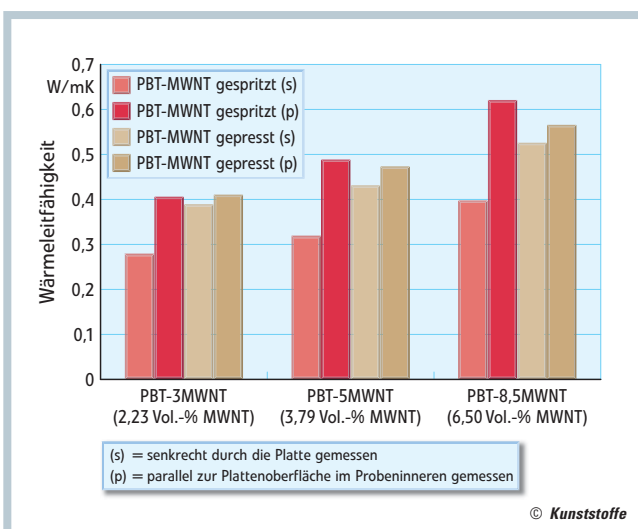


Bild 3. Richtungsabhängige Messungen der Wärmeleitfähigkeit an gespritzten und gepressten PBT-MWNT-Platten bei 20°C am LFA 447 NanoFlash

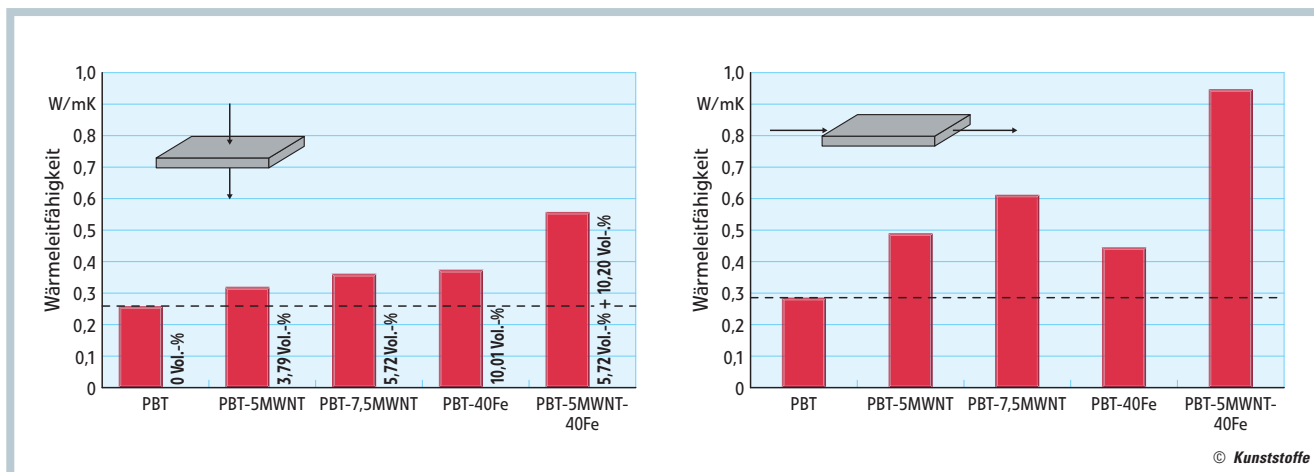


Bild 4. Dynamische Wärmeleitfähigkeitsmessungen an gespritzten PBT-MWNT-Fe-Composites senkrecht durch die Platte (links) und parallel (rechts) zur Fließrichtung der Schmelze

[14]. Offenbar ist die MWNT-Komponente an der Oberfläche der Spritzkörper nur einer schwachen bis mittelmäßig starken Scherung unterworfen.

Die beobachtete Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit der gespritzten Polymer-MWNT-Composites gegenüber den gepressten Einstellungen in **Bild 3** ist senkrecht durch die Platte mit der Anwesenheit einer Spritzhaut mit verringerter Leitfähigkeit und im Probeninneren der Spritzkörper mit der höheren Anzahl von Wärmekontakten zu begründen. Die Wärmeleitfähigkeiten der gepressten PBT-MWNT-Platten unterscheiden sich in beiden Messrichtungen nur geringfügig und sind etwa zwischen den (senkrecht durch die Platte gemessenen) kleinsten und (parallel zu Plattenoberfläche gemessen) größten Wärmeleitfähigkeitswerten der gespritzten Platten angesiedelt. Bei den verpressten PBT-MWNT-Platten wird aber auch eine schwache Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit sichtbar.

Beim Zusatz des wärmeleitfähigen Eisenpulvers zu PBT-MWNT wird in **Bild 4**

ein deutlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit des 3-Stoffsystems PBT-MWNT-Fe sowohl gegenüber der Einstellung PBT-7,5MWNT als auch PBT-40Fe sichtbar. Es handelt sich hier um einen synergistischen Effekt, da die Wärmeleitfähigkeitszunahme des PBT-5MWNT-40Fe-Hybrids mit PBT als Referenz gegenüber PBT-7,5MWNT und PBT-40Fe bei vergleichbaren Volumenanteilen der wärmeleitfähigen Füllstoffe deutlich höher liegt.

Nach der Einarbeitung von 2,5 bis 7,5 Gew.-% MWNT in das PE-HD-Bornitrid-System kann mittels stationären Messverfahren in **Bild 5 oben** ein merklicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Hybride nachgewiesen werden. Die dynamischen Messungen der gespritzten PE-HD-BN-Einstellungen in **Bild 5 unten** zeigen mit steigendem MWNT-Gehalt sowohl eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit senkrecht durch die Platten als auch parallel zu deren Verarbeitungsrichtung. Beim Einsatz des MWNT-Additivs als alleinige wärmeleitfähige Komponente in PE-HD wird die Wärmeleitfähigkeit ähnlich wie bei den

PBT-MWNT-Composites in **Bild 2** aber nur allmählich angehoben.

Der Hybridcomposite PE-HD-30BN-7,5MWNT in **Bild 5** erreicht bei der stationären und der dynamischen Messung durch die Platte etwa ein vergleichbares Wärmeleitfähigkeitsniveau wie der Verbund PE-HD-20,7 MWNT, der aber etwa nur 1/3 der Nanoteilchen enthält. Insbesondere ist bei der Füllstoffkombination aus Bornitrid und MWNT des Hybrids PE-HD-30BN-7,5MWNT im Probeninneren parallel zur Fließrichtung der Schmelze ein synergistischer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit sichtbar, was in **Bild 5 unten** gegenüber den Proben PE-HD-30BN und PE-HD-20,7MWNT durch die stärkere Wärmeleitfähigkeitszunahme dokumentiert wird.

Nach der Substitution der MWNT-Komponente durch 5 Gew.-% Ruß Printrax L in PE-HD mit 30 Gew.-% BN nimmt die Wärmeleitfähigkeit des PE-HD-30BN-5CB Hybrids in **Bild 5** spürbar ab. Offensichtlich zeichnen sich die Polymer-Ruß-Composites bei vergleichbaren und auch bei höheren Füllstoffgehalten



Probe	MWNT [Vol.-%]	Durchgangswiderstand R_D [Ω cm]	Elektrische Materialeigenschaften
PBT-40Fe	0	$2,95 \times 10^{13}$	Isolator ¹⁾
PBT-5MWNT-40Fe	5,72	$1,46 \times 10^1$	elektrisch leitfähig ²⁾
PE-HD-30BN	0	$3,21 \times 10^{16}$	Isolator ¹⁾
PE-HD-30BN-2,5MWNT	1,66	$5,77 \times 10^7$	beginnend leitfähig ²⁾
PE-HD-30BN-5,0MWNT	3,88	$9,36 \times 10^3$	elektrisch leitfähig ²⁾
PE-HD-30BN-7,5MWNT	5,14	$5,57 \times 10^0$	elektrisch leitfähig ²⁾
PE-HD-30Al ₂ O ₃ (I)-30Al ₂ O ₃ (II)	0	$8,74 \times 10^{14}$	Isolator ¹⁾
PE-HD-30Al ₂ O ₃ (I)-30Al ₂ O ₃ (II)-5MWNT	5,22	$1,10 \times 10^1$	elektrisch leitfähig ²⁾

Tabelle 4. Nachweis durchgängiger leitfähiger Netzwerke der MWNT-Komponente in wärmeleitfähigen Hybriden durch die Absenkung des elektrischen Widerstands

Anmerkung: zu 1) Messung mittels Ringelektroden an Platten nach DIN IEC 60093, zu 2) Messung an Streifen mittels Zweipolmessverfahren zwischen Leitsilberkontaktelektroden

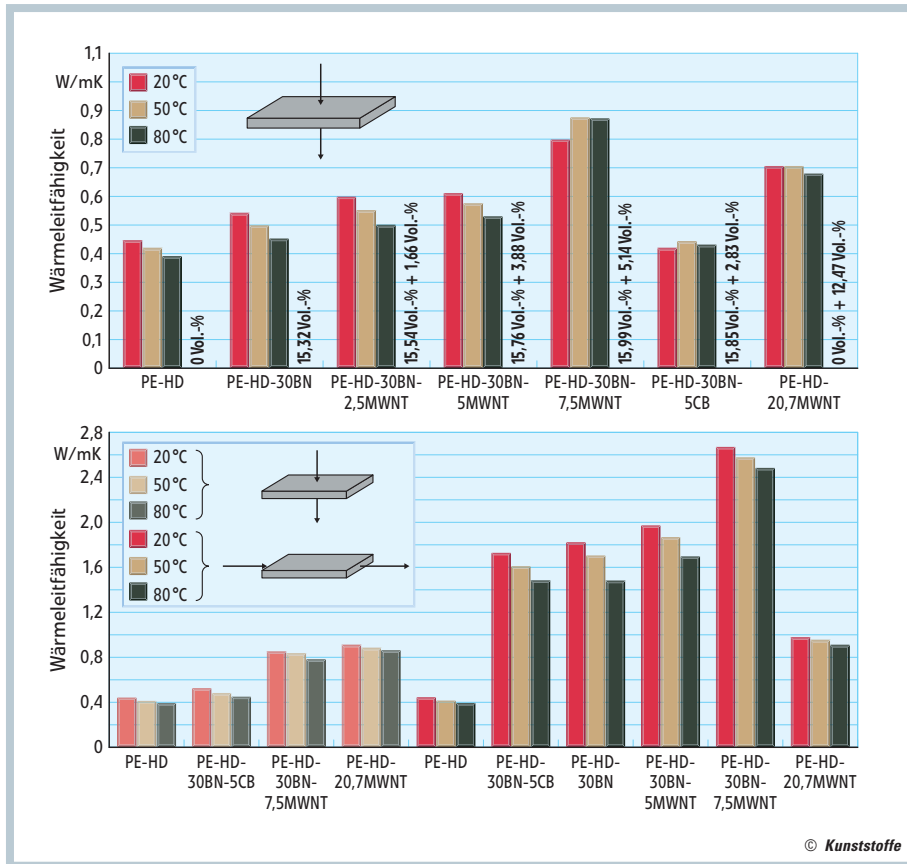


Bild 5. Stationäre (oben) und dynamische Messung (unten) der Wärmeleitfähigkeit an spritzgegossenen PE-HD-Bornitrid (BN)-Hybriden (Die dynamischen Messungen erfolgten senkrecht durch die Platte und im Probeninneren parallel zur Fließrichtung der Schmelze)

gegenüber den Polymer-MWNT-Verbunden durch eine geringere Wärmeleitfähigkeit aus. Oggermüller [17] berichtet nach der Zugabe von 24 Vol.-% Ruß (ca. 36 Gew.-%) der Sorte Carbon Black N-550 zu einer Keltan-Elastomermischungen bei paralleler Messung in den Schichten mittels instationärer Nadelmessmethode lediglich über einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von $\lambda=0,22$ W/mK (ohne Füllstoff) auf $\lambda=0,45$ W/mK. Die nur gering wärmeleitende Rußkomponente im PE-HD-30BN-5CB-Hybrid verschlechtert offenbar auch den Wärmeübergang zwischen den höher leitfähigen Bornitrid-Teilchen.

In der Arbeit von Übler [5] konnte durch den Feinanteilzusatz von 3 Vol.-% eines wärmeleitfähigen Additivs mikrometergroßer Partikel zu wärmeleitfähig gefüllten Polymerverbunden mit 57 Vol.-% Füllgrad einer größeren Fraktion eine geringe bis mittelmäßige Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der Composites erzielt werden.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde bei insgesamt 60 Gew.-% Al_2O_3 -Füllstoff der Verbunde (mit ca. 27 Vol.-% einer Mischung F240: F1200=1:1) (Hersteller: Eisenwerk Würth GmbH, Bad

Friedrichshall) senkrecht durch die Platte eine geringe Erhöhung und in der Plattenebene aber eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit beobachtet.

Der Zusatz von 5 Gew.-% MWNT (=5,22 Vol.-%) zur bimodalen Kornverteilung der Al_2O_3 -Komponente im PE-HD führt zu einer enormen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Dieses wird sowohl in den Wärmeleitfähigkeitswerten senkrecht durch die Platte als auch parallel zur Plattenebene des PE-HD-30 Al_2O_3 (I)-30 Al_2O_3 (II)-5MWNT-Hybrids in **Bild 6** sichtbar. Sowohl im untersuchten System PE-HD-BN-MWNT als auch PE-HD-

Al_2O_3 -MWNT wurden im Platteninneren λ -Werte von mehr als 2 W/mK erreicht. Der beobachtete synergistische Effekt ist maßgeblich auf die Etablierung zusätzlicher Kontakte zwischen den wärmeleitfähigen Komponenten und auf die Ausbildung eines Netzwerks der Kohlenstoff-Nanoröhrchen zurückzuführen.

Die Existenz durchgängiger Leitungspfade der MWNT-Komponente in den wärmeleitfähigen Hybriden wurde mittels elektrischer Durchgangswiderstandsmessungen nachgewiesen. Die wärmeleitfähigen MWNT-haltigen Hybride weisen gegenüber den MWNT-freien Composites in **Tabelle 4** eine starke Absenkung der elektrischen Durchgangswiderstandswerte auf.

Wärmeleitfähigkeit berechnen

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter binärer Polymer-MWNT-Composites und MWNT-haltiger Polymerhybride wurde nachfolgend das Lewis-Nielsen-Modell verwendet [18]:

$$k_c = k_m \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \quad (1)$$

$$A = k_E - 1 \quad (2)$$

$$B = \frac{k_f/k_m - 1}{k_f/k_m + A} \quad (3)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m} \right) \cdot \phi \quad (4)$$

Dabei sind k_c , k_m und k_f die thermischen Leitfähigkeiten des Composites, der Matrix und des wärmeleitfähigen Füllstoffs. Der Volumenanteil des Füllstoffs ist ϕ . A ist ein geometrischer Faktor, der in Beziehung zum Einsteinfaktor k_E der Viskosität steht, wobei k_E für verdünnte Sus-

Nr.	Modellannahmen	Wärmeleitfähigkeit der Komponenten
2-8	isotrope Verteilung der MWNT $l/d > 15$, $A = 8,38$, $\phi_m = 0,52$	PBT: 0,256 W/mK MWNT: 3000 W/mK
7, 8	sphärische Fe-Partikeln $l/d = 1$, $A = 1,5$, $\phi_m = 0,637$	Fe: 72 W/mK
9-11	uniaxiale, zufällige Verteilung der MWNT für $l/d = 25$ und 50, parallel $A = 2$ $l/d = 50$ und 100, perpendicular $A = 0,5$	PBT: 0,256 W/mK MWNT: 3000 W/mK
13, 16	isotrope Verteilung der MWNT $l/d > 15$, $A = 8,38$, $\phi_m = 0,52$	PE-HD: 0,44 W/mK MWNT: 3000 W/mK
14-16	sphärische Al_2O_3 -Partikeln $l/d = 1$, $A = 1,5$, $\phi_m = 0,637$	Al_2O_3 : 40 W/mK

Tabelle 5. Modellparameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Nr.	Composite	ϕ MWNT	ϕ Fe	k _c berechnet		k _c experimentell Messung ⊥	k _c experimentell Messung II
1	PBT	0	0	—	isotrope Verteilung der MWNT	0,256	0,286
2	PBT-2MWNT	0,01505	0	0,2928		0,269	0,355
3	PBT-5MWNT	0,0379	0	0,3514		0,319	0,49
4	PBT-7.5MWNT	0,0572	0	0,4040		0,362	0,614
5	PBT-8.5MWNT	0,06502	0	0,4263		0,398	0,62
6	PBT-9.15MWNT	0,07071	0	0,4428		0,431	0,639
7	PBT-40Fe	0	0,1001	0,3297		0,373	0,443
8	PBT-5MWNT-40Fe	0,0572	0,1020	0,5049		0,554	0,948
	Composite	ϕ MWNT	k _c berechnet ⊥	k _c berechnet II		k _c experimentell Messung ⊥	k _c experimentell Messung II
9	PBT-2MWNT	0,01505	0,2619	0,6477 * 0,4528 #	uniaxial verteilte MWNT	0,269	0,355
10	PBT-5MWNT	0,0379	0,2712	1,2660 * 0,7683 #		0,319	0,49
11	PBT-9.15MWNT	0,07071	0,2856	2,2085* 1,2466 #		0,431	0,639
	Composite	ϕ MWNT	ϕ Al ₂ O ₃	k _c berechnet		k _c experimentell Messung ⊥	k _c experimentell Messung II
12	PE-HD	0	0	—	isotrope Verteilung der MWNT	0,44	—
13	PE-HD-20.73MWNT	0,1247	0	1,0604		0,904	0,972
14	PE-HD-30Al ₂ O ₃ (I)	0	0,2661	0,8992		1,0	1,49
15	PE-HD-30Al ₂ O ₃ (I)- 30Al ₂ O ₃ (II)	0	0,2661	0,8992		1,02	1,35
16	PE-HD-30Al ₂ O ₃ (I)- 30Al ₂ O ₃ (II)-5MWNT	0,0522	0,2777	1,3384		1,849	2,113

Anmerkung: Unter Annahme einer uniaxialen Verteilung der MWNT wurde bei * mit l/d=50 und bei # mit l/d=25 gerechnet.

Tabelle 6. Vergleich berechneter und experimenteller Wärmeleitfähigkeiten binär zusammengesetzter Polymerverbunde und ternärer Polymer-MWNT-Hybride

pensionen aus kugelförmigen Teilchen den Wert 2,5 annimmt [18]. Für isotrop orientierte lange Fasern oder Fibrillen in einer Matrix erreicht A bei einem Aspektverhältnis L/D>15 einen Wert von 8,38 [18].

Das Lewis-Nielsen-Modell berücksichtigt auch den maximalen Packungskoeffizienten ϕ_m für unterschiedliche Teilchenformen und Packungstypen in **Gleichung 4**. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Hybridnanocomposites wurde das Lewis-Nielsen-Modell dann in folgender modifizierter Form eingesetzt [19]:

$$k_c = k_m \frac{1 + \sum_{i=1}^2 A_i B_i \phi_i}{1 - \sum_{i=1}^2 B_i \psi_i \phi_i} \quad (5)$$

Hierbei wurden die Koeffizienten A, B, ϕ und ψ analog **Gleichung 1 bis 4** mit i=1 für die Fibrillen der MWNT und mit i=2 für kugelförmige Teilchen der Fe- und Al₂O₃-Komponenten bestimmt. Die im Lewis-Nielsen-Modell für die Berechnung der Composite-Wärmeleitfähigkeiten verwendeten Modellparameter sind in der **Tabelle 5** aufgeführt. Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsberechnungen stellt **Tabelle 6** dar. Experimentelle und mittels Lewis-Nielsen-Modell berechnete Werte in **Tabelle 6** stimmen für die binär zusammengesetzten PBT-MWNT-Composites und beim PE-HD-20,73MWNT bei Annahme einer isotropen Verteilung der Fibrillen und bei den MWNT-freien PE-HD-Al₂O₃-Einstellungen noch relativ gut überein.

Die Wärmeleitfähigkeitsdaten k_c berechnet der PBT-MWNT-Composites für eine

Teilchenverteilung ohne Vorzugsrichtung sind stets zwischen den senkrecht und parallel zur Fließrichtung gemessenen Werten angesiedelt.

$$k_{c \text{ experimentell } \perp} < k_{c \text{ berechnet}} < k_{c \text{ experimentell II}}$$

Bei Annahme einer vollständigen uniaxialen Verteilung der MWNT in den PBT-MWNT-Composites werden perpendicular zur Fließrichtung der Schmelze durch die Platte für k_c berechnet ⊥ aber zu niedrige und parallel bei l/d-Verhältnissen von 25 und 50 für k_c berechnet II völlig überhöhte Wärmeleitfähigkeitswerte erhalten.

Berechnete und experimentelle Wärmeleitfähigkeiten stimmen bei der Modellierung mit einer isotropen Verteilung der MWNT im PBT besser überein. Demnach sind die MWNT-Fibrillen im Verlauf der Spritzgießverarbeitung der Composites nur einer schwachen oder partiellen Orientierung unterworfen, die vor allem die Oberflächenschicht der Spritzkörper betrifft.

i Kontakt

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.
Abteilung Kunststoff-Forschung
D-07407 Rudolstadt
TEL +49 3672 379-0
→ www.titk.de

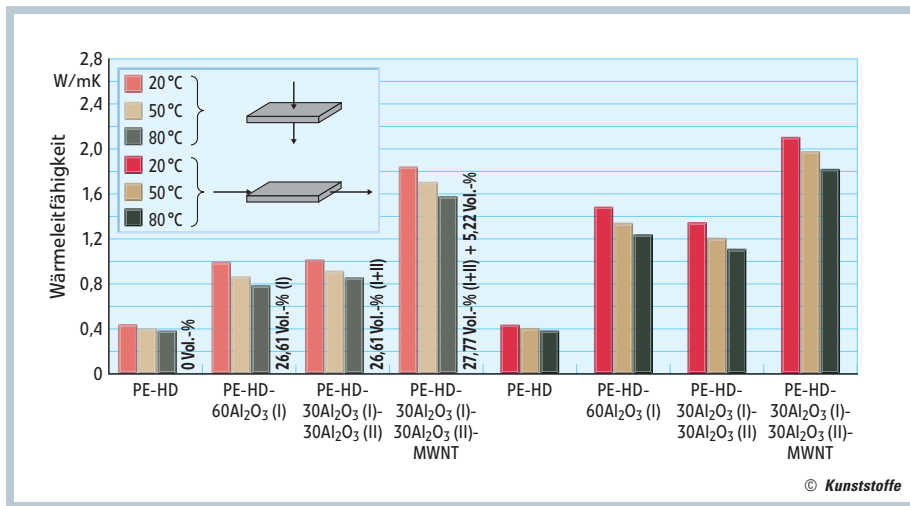


Bild 6. Dynamisch gemessene Wärmeleitfähigkeiten spritzgegessener PE-HD-Verbunde mit 60 Gew.-% Al₂O₃ und einem Hybrid mit insgesamt 60 Gew.-% Al₂O₃ und 5 Gew.-% MWNT. Bei den 1:1 Mischungen der Kornfraktionen Al₂O₃(I) mit d₅₀= 49 µm und Al₂O₃(II) mit d₅₀=3 µm liegt der Korundfüllstoff in bimodaler Partikelverteilung vor

Bei den Hybridverbunden werden unter Annahme einer isotrop verteilten MWNT-Komponente in der Polymermatrix zwischen den experimentellen und berechneten Wärmeleitfähigkeiten aber zum Teil erheblich größere Abweichungen sichtbar. Die beobachteten synergistischen Effekte der Wärmeleitfähigkeitserhöhung in den Einstellungen PBT-5MWNT-40Fe und PE-HD-60Al₂O₃-5MWNT werden nur unzureichend durch das modifizierte Lewis-Nielsen-Modell in Gleichung 5 beschrieben.

Fazit

Stationäre Messungen am Heat Flow Meter Fox 50 und auch die dynamischen Untersuchungen am LFA 447 NanoFlash zeigen, dass die binär zusammengesetzten Polymercomposites mit mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen und einer PBT- oder PE-HD-Matrix trotz hoher Füllgrade von nahezu 10 und mehr als 20 Gew.-% nur Werte unterhalb 1 W/mK erreichen. Das stellt für vergleichbare Kunststoffsysteme nur ein niedriges bis mittleres Niveau der Wärmeleitfähigkeit dar. Für die Entwicklung wärmeleitfähiger Polymere sind Füllstoffmischungen der MWNT mit wärmeleitenden mikroskopischen Additiven wesentlich besser geeignet.

In Polymermatrizes mit einer Fe-, BN- oder Al₂O₃-Füllung konnte beim Zusatz weniger Gewichtsprozent MWNT die Wärmeleitfähigkeit zum Teil auch beträchtlich angehoben werden. Durch die Anwesenheit einer wärmeleitfähigen na-

noskaligen Komponente können zwischen den mikroskopischen Füllstoffpartikeln zusätzliche thermische Übergänge entstehen, was einen synergistischen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat.

Der Nachweis durchgängiger Leitungspfade der MWNT-Komponente in den wärmeleitfähigen Hybriden gelang mittels elektrischer Durchgangswiderstandsmessungen. Bei den richtungsabhängigen Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den gespritzten Platten wurde bei Verwendung von Partikelfüllungen mit hohem l/d-Verhältnis sowohl bei den MWNT-haltigen Verbunden und -Hybriden sowie den Composites mit einer BN-Füllung eine stärkere Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit sichtbar. Parallel zur Fließrichtung der Schmelze werden im Platteninneren höhere Wärmeleitfähigkeiten als in senkrechter Richtung durch die Platten gemessen.

Durch die Scherung der Schmelze mit der Werkzeugwand kann den Partikeln mit hohem l/d-Verhältnis in der Oberflächenregion der Spritzkörper eine gewisse Orientierung aufgeprägt werden. Dieses führt zur Bildung der Spritzhaut, die eine verminderte thermische Leitfähigkeit aufweist. Eine Optimierung der Spritzgießbedingungen könnte noch zu deutlich höheren Werten der Wärmeleitfähigkeit führen.

Das Lewis-Nielsen-Modell wurde zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit für den Grenzfall einer isotropen und uniaxialen zufälligen Orientierung der MWNT in den verspritzten Polymercomposites eingesetzt. Die berechneten Wär-

meleitfähigkeiten weichen für eine uniaxiale Teilchenverteilung von den experimentellen Werten bei den Messungen senkrecht durch die Platte und in paralleler Richtung wesentlich stärker ab, als bei einer angenommenen isotropen Orientierung der MWNT in den Matrizes.

Der theoretische Befund der Modellrechnung, wonach in den gespritzten Platten überwiegend eine isotrope Verteilung der MWNT vorliegt, konnte nach dem Entfernen der Spritzhaut der Polymer-MWNT-Verbunde bei der Messung senkrecht durch die Platten aufgrund der Annäherung der Wärmeleitfähigkeiten an die im Probeninneren parallel zur Plattenoberfläche gemessenen Werte bestätigt werden. ■

LITERATUR

Die ausführliche Literaturliste ist im Internet abrufbar unter: www.kunststoffe.de/A030

DANK

Gedankt wird dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die Förderung der FuE-Vorhaben „Thermoplastische Massen mit wärmeleitenden Mikro- und Nanopartikeln und deren Verarbeitung im Spritzgießverfahren“ mit der Reg.-Nr. IW070019 und „Schichtenförmig strukturierte Polymer-CNT-Hybrid-Gehäusematerialien“ mit der Reg.-Nr. MF09008, deren Ergebnisse Bestandteil dieser Untersuchungen sind.

DIE AUTOREN

DIPL.-CHEM. GÜNTHER PFLUG, geb. 1956, ist Projektleiter im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Rudolstadt; pflug@titk.de.

DIPL.-ING. MICHAEL GLADITZ, geb. 1974, ist Projektleiter im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Rudolstadt,

DR. RER. NAT. STEFAN REINEMANN, geb. 1970, leitet die Abteilung Kunststoff-Forschung des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Rudolstadt.

SUMMARY

ENHANCED THERMAL CONDUCTIVITY NANOSCALE FILLERS. Special filler mixtures of multi-wall carbon nanotubes with thermally conductive microscopic additives in a polymer matrix can considerably increase the thermal conductivity of a plastic material. Through the presence of the thermally conductive nanoscale component, additional heat transfer processes take place between the microscopic filler particles. These effects generate a synergistic increase in the thermal conductivity of the polymer composite.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on www.kunststoffe-international.com