

Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben

Reg.-Nr.: MF 100073
Kurztitel: Wärmeleitendes Gusspolyamid
Laufzeit: 01. Januar 2011 – 31. Dezember 2012

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers:

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.,
 Breitscheidstraße 97, 07407 Rudolstadt

Kurzfassung der Zielstellung inklusive technischer und wirtschaftlicher Ergebnisse:

Ziel des Vorhabens war eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit von Guss-Polyamid durch Additivierung mit anorganischen Wärmeleitfähigkeitsadditiven.

Es wurde Bornitrid mit variierenden Aspektverhältnissen und Korngrößen in verschiedenen prozentualen Gehalten in Guss-Polyamid eingebracht. Zur Anwendung kam das Standguss-Verfahren. Die Messwerte der Wärmeleitfähigkeit einer nicht additivierten Nullprobe als Grundlage führten innerhalb der Entwicklungstätigkeiten zu Rezepturen mit deutlich erhöhter Wärmeleitfähigkeit. Besondere Erwähnung verdienen Rezepturen mit Wärmeleitfähigkeiten von über $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ (in x-Richtung). Das Projektziel wurde damit um ein Vielfaches übertroffen, denn die Ausgangsgröße der Wärmeleitfähigkeit konnte bis auf 600 % gesteigert werden. Carbonfasern (CF) bzw. Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT) und Mischungen dieser mit Bornitrid wurden ebenfalls getestet. Hier wurden Wärmeleitfähigkeiten von $0,4 - 1,4 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erreicht. Die besten Ergebnisse, bis $2 \text{ W / m} \cdot \text{K}$, wurden speziell bei Rezepturen mit relativ hohen Bornitridgehalten ($> 20 \%$) bzw. Bornitrid grober Körnung erzielt.

Mögliche Anwendungen wären Fertigteile, bei denen eine Wärmeableitung durch das Bauteil mittels wärmeleitfähig ausgerüstetem Werkstoff sinnvoll erscheint (z. B. Umlenkrollen, Wälzlager bzw. Walzenteile). Im Automotive-Bereich wären Kleinteilserien von Interesse, die als zusätzliche Funktionalisierung Wärme abzuleiten hätten. Weiterhin wären Anwendungen im Sondermaschinenbau bzw. der rohstoffverarbeitenden Schwerindustrie denkbar, wo es um Aufnahme von Reibungswärme geht, ohne Spannungsrisse zu erzeugen.

Veröffentlichungen / Patentanmeldungen

Die Projektergebnisse sollen im Rahmen von Artikeln für Print- bzw. Online-Medien (z. B. „Kunststoffe“, Hanser Verlag) vom TITK 2013 / 2014 vermarktet werden, ebenso ist ein Posterbeitrag zu Kunststoff-Messen (z. B. „K“ 2013 + 2016 in Düsseldorf bzw. „FAKUMA“ 2014 + 2015) für die interessierte Öffentlichkeit vorgesehen. Die Anmeldung von Schutzrechten ist nach Abschluss der Überprüfung der Projektergebnisse durch Industriepartner angedacht.

2013-06-17

Datum

Susann Olschak, Projektleiterin

rechtsverbindliche Unterschrift

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis
zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF 100073
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.
Titel:	Wärmeleitend ausgerüstetes Gusspolyamid durch Einarbeitung von Bornitrid verschiedener Korngrößen in Kombination mit Carbon Nanotubes oder Kohlenstofffasern
Projektlaufzeit:	01. Januar 2011 – 31. Dezember 2012

Rudolstadt, den 17. Juni 2013

Susann Olschak, Tel. 03672 / 379 427

Name und Telefonnummer der Projektleiterin

Firmenstempel

Unterschrift der Projektleiterin

rechtsverbindliche Unterschrift

INHALTSVERZEICHNIS

Punkt	Inhalt	Seite
	Anlage 9 (Kurzbeschreibung)	01
	Anlage 10 (Sachberichtstitel)	02
	Inhaltsverzeichnis	03
1.	Wissenschaftlich-technische Zielsetzung des Vorhabens	06
2.	Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse	08
2.1	Ergebnisse und Lösungswege	08
2.1.1	Aufgabenstellung und spezielle Einleitung	08
2.1.2	Verfahren und eingesetzte Erzeugnisse (Ausgangsprodukte)	08
2.2	Charakterisierung der Rohstoffe	09
2.2.1	Matrix	10
2.2.2	Aktivator	10
2.2.3	Katalysator	10
2.2.4	Wärmeleitfähigkeitsadditiv Bornitrid	10
2.2.5	Carbonfasern	11
2.2.6	Carbon Nanotubes	12
2.2.7	Rheologieadditive	12
2.3	Herstellung der Caprolactam / Additiv – Dispersionen und Polymerisation	13
2.4	Wärmeleitfähigkeiten in x-, y- und z-Richtung bei 20, 50 und 80 °C	15
2.4.1	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 30 \mu\text{m}$)	15
2.4.2	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$)	17
2.4.3	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$)	17
2.4.4	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$)	18
2.4.5	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 30 \mu\text{m}$), geschliffen	19
2.4.6	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN – Mischungen ($d_{50} = 30$ bzw. $0,5 \mu\text{m}$)	20
2.4.7	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN – Mischungen mit Rheologieadditiven	21
2.4.8	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN aus PA6/12G-Copolymer	22
2.4.9	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN mit Kohlenstofffasern	23
2.4.10	Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN mit Carbon Nanotubes	24

INHALTSVERZEICHNIS

Punkt	Inhalt	Seite
2.5	Dispergierung und Vermahlung von Bornitrid	24
2.6	Weitere Kenndaten der Compounds	26
2.6.1	Glührückstand	26
2.6.2	Dichte	27
2.6.3	Feuchte	28
2.6.4	Wasseraufnahme an Luft und in Wasser	28
2.6.5	Restmonomer	29
2.6.6	Aminoendgruppen	30
2.6.7	Carboxylendgruppen	31
2.6.8	Viskositätsmessungen	31
2.6.9	Thermische Eigenschaften	32
2.6.10	Mechanische Eigenschaften / Wärmeformbeständigkeit	32
2.6.11	Farb- und Glanzuntersuchungen	33
2.6.12	REM / TEM – Untersuchungen	34
2.6.13	Test weiterer Monomere / Laurinlactam in der Matrix	34
2.7	Auswertung der experimentellen Untersuchungen	36
2.7.1	Technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss	36
2.7.2	Aussage zu Produkten von Wettbewerbern	37
2.7.3	Innovativer Beitrag	37
2.7.4	Stand der Technik bei Vorhabensabschluss	38
3.	Bewertung der erzielten Ergebnisse	39
3.1	Zielsetzung des Antrages	39
3.2	Erzieltes Ergebnis	39
3.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	39

INHALTSVERZEICHNIS

Punkt	Inhalt	Seite
4.	Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse inklusive aktualisiertem Verwertungsplan	40
4.1	Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation	40
4.2	Charakterisierung der Marktgröße, -entwicklung und des angestrebten Marktanteils	41
4.3	Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse	42
4.4	Geschätzte Umsätze in Drittunternehmen durch die Nutzung der FuE-Ergebnisse	42
4.5	Transferkonzeption der gemeinnützigen Forschungseinrichtung	42
5.	Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept	43
6.	Erworbene bzw. angemeldete Schutzrechte für Vorhabensergebnisse	43
7.	Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen	43
8.	Dank	44
	Anhang	45
	Anhang: Raster- bzw. Transelektronenmikroskopie	46
	Anhang: Literaturrecherche	50
	Anhang: Literaturverzeichnis	63

1. Wissenschaftlich-technische Zielsetzung des Vorhabens

Bauteile aus Gusspolyamid mit entscheidend verbesserter Wärmeleitfähigkeit durch Einbringung von Bornitrid waren Ziel dieses Forschungsvorhabens.

Dazu sollten anorganische Wärmeleitfähigkeitsadditive in die Monomerschmelze dispergiert werden. Anschließend war die anionische Polymerisation vorgesehen. Als Additive waren vor allem verschiedene Arten / Korngrößen von Bornitrid (BN) geplant, aber auch Carbonfasern (CF), Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT), Dispergierhilfsmittel und Mischungen dieser. Die homogene Verteilung und optimale Anbindung der Additive in der Matrix war angestrebt. Ziel war eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit der nicht additivierten Nullprobe durch Generierung vieler Wärmeleitpfade bei wenig negativer Beeinflussung der mechanischen Kennwerte. In diesem Zusammenhang war auch eine Minimierung der Additivmenge gewünscht.

Polyamid 6, welches durch anionische Ringöffnungspolymerisation hergestellt wurde, besitzt im Vergleich zu anderen Polyamiden hohe Molmassen und Kristallinitäten sowie geringe Restmonomergehalte. Darauf ist das hohe mechanische Niveau von Guss-Polyamid 6 (im Vergleich zum Polykondensat) zurückzuführen.

Gusspolyamid soll allerdings auch häufig in folgenden Eigenschaften optimiert werden:

- höhere Wärmeformbeständigkeit
- geringere Wasseraufnahme
- verbesserte thermische Langzeitstabilität
- höhere Festigkeit
- höhere Steifigkeit

Diese materialtechnischen Forderungen werden durch die Notwendigkeit verfahrenstechnischer Sicherheit des Prozesses aber auch der Möglichkeit, den Polymerisationsprozess teilweise zu variieren, ergänzt.

Neben vielen positiven Eigenschaften hat Gusspolyamid allerdings eher isolierende thermische Eigenschaften. Deswegen kann bei rotierenden Teilen aus Gusspolyamid durch Reibung erzeugte Oberflächenwärme schlecht abgeleitet werden und zum Inneren des Bauteils ein Temperaturgradient entstehen. Die oberflächlich entstehende Wärme (z. B. durch mechanische Belastung) kann so in das Bauteilinnere umgeleitet werden.

Das gleichmäßig erwärmte Bauteil lässt die Erhöhung der Oberflächentemperatur nur langsam zu, ein Temperaturgradient zwischen Bauteiloberfläche und -innerem wird vermieden und dies wiederum erhöht die Betriebsdauer stark beanspruchter Teile.

Auf diese Weise wird auch der Bildung von Spannungsrissen vorgebeugt und ebenfalls die Lebensdauer des Bauteils erhöht.



Eine angestrebte technische Funktionalität war die Ableitung der Oberflächenwärme ins Bauteilinnere. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Bauteilerwärmung, womit sich die Oberflächentemperatur langsamer erhöht. Somit wird die Betriebsdauer / Standzeit mechanisch stark beanspruchter Bauteile durch Vermeidung eines Temperaturgradienten verlängert. Bei Wärmeableitung aus dem Inneren könnte man außerdem externe Kühlmittel einsparen.

Bei der Verwendung sämtlicher Modifizierungskomponenten ist darauf zu achten, dass die hochsensible Ringöffnungspolymerisation möglichst unter Standardbedingungen stattfinden kann. Die Rezepturen sind möglichst unter üblichen Prozessbedingungen zu optimieren, z. B. Schmelztemperatur, Polymerisationszeiten, Temperatur in der Werkzeugkavität.

Die Einarbeitung anorganischer Wärmeleitfähigkeitsadditive zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Gusspolyamid stand also im Vordergrund. Hierbei sollten besonders Wechselwirkungen bzw. synergistische Effekte zwischen Mikro- und Nanoadditiven untersucht werden.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

(Verfahren; Erzeugnisse, Produkte, technische Lösungen
im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss)

2.1 Ergebnisse und Lösungswege

2.1.1 Aufgabenstellung, spezielle Einleitung

Klassisch thermoplastische Verformungsverfahren spielen in der Polyamidverarbeitung umfänglich die größte Rolle, um Formteile, Folien aber auch Fasern herzustellen.

Polyamid 6 kann auf 2 Synthesewegen, ausgehend von ϵ -Caprolactam, hergestellt werden und erhält jeweils Polyamide mit unterschiedlichen Produkteigenschaften.

Innerhalb der vorgestellten Entwicklungsarbeiten wurde Guss-Polyamid hergestellt, welches durch anionische Ringöffnungspolymerisation des Caprolactams unter Ausschluss von Feuchtigkeit, anschließender Synthese und Urformung (PA6 aus reaktivem Formgebungsverfahren im Formwerkzeug) integriert im Prozess synthetisiert wird. Dieses speziell synthetisierte PA6G hat durch sein wesentlich höheres Molekulargewicht gegenüber dem Polykondensat meist höherwertige Eigenschaftskennwerte.

Die materialspezifische und verfahrenstechnische Optimierung dieses besonderen Herstellungsverfahrens für PA6G erfolgt, damit man diese Technologie der PA6-Verarbeitung in vollem Umfang nutzen und die Rezepturen, je nach Anwendungsgebiet, entsprechend modifizieren kann.

2.1.2 Verfahren und eingesetzte Erzeugnisse (Ausgangsprodukte)

Im Vordergrund stand die Einarbeitung verschiedener Additivkombinationen mittels Dispergierung in flüssigem Caprolactam, wobei die Additivierung direkt während des Herstellprozesses erfolgt. Für die Einarbeitung der Additive in die Monomerschmelze kam ein Dispermat zum Einsatz. Die Monomeransätze wurden in einem Edelstahl-Gussplattenwerkzeug der Fa. Heinz ratiotec GmbH polymerisiert (inklusive Abkühlung bzw. Entformung). Hieraus entstehen Platten mit 2 (bzw. 4) mm Dicke und einer Fläche von 25 x 18 cm².

2.2 Charakterisierung der Rohstoffe

In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Matrixbestandteile sowie Additive und Zuschlagstoffe zusammengefasst:

Tabelle 01: Übersicht über verwendete Ausgangsstoffe

Werkstoff	Handelsname / Fa.	Besonderheiten	Aufmachung
Caprolactam	Fa. Brüggemann	Matrix für Guss-PA	ε-Caprolactam
Caprolactam	Fa. DSM	Matrix für Guss-PA	ε-Caprolactam
Laurinlactam	Degussa AG	Matrix für Guss-PA-Copolymer	-
Aktivator	Brüggolen C 20 P	Polyisocyanat mit N-Methyl-2-pyrrolidon	-
Katalysator	Brüggolen C 10	Gemisch ε-Caprolactam 50.... 100 % mit Natriumcaprolactamat 10 ... 20 %	-
Bornitrid	HeBoFill 450 bzw. 482	hexagonales Bornitrid der Fa. Henze	30 µm
Bornitrid	HeBoFill 641	hexagonales Bornitrid der Fa. Henze	10 µm
Bornitrid	HeBoFill 400	hexagonales Bornitrid der Fa. Henze	5 µm
Bornitrid	HeBoFill 205	hexagonales Bornitrid der Fa. Henze	0,5 µm
Kohlenstofffasern	Fa. aprocas GmbH	17 W / m * K	7 µm Durchmesser
Carbon Nanotubes	Fa. Nanocyl 7000	3000 W / m * K	10 nm Durchmesser Länge: 0,1 ... 10 µm
Dispergierhilfsmittel	Fa. Sasol	Aluminiumoxidhydrat	Aluminiumoxidgehalt 80,5 %
Dispergierhilfsmittel	Fa. Evonik	Aluminiumoxid	Aeroxide Alu 130 / C 100 / 65
Dispergierhilfsmittel	Fa. Evonik	Titandioxid	Aeroxide P25

2.2.1 Matrix

Als Matrixmonomer wurde Caprolactam verwendet, speziell das Monomer ϵ -Caprolactam (AP Nylon Caprolactam, Code 50315; Qualität zur anionischen Polymerisation) der Fa. BrüggemannChemical Heilbronn.

Als 2. Matrixmonomer wurde ein Caprolactam der Fa. DSM (Herleen, Niederlande) getestet.

Zusätzlich wurde für ausgewählte Rezepturen noch ein Polyamid6G-co-Polyamid12G unter Verwendung von Laurinlactam (Degussa High Performance Polymers AG, Marl) als Matrix eingesetzt.



Chemie der anionischen Ringöffnungspolymerisation

Eine erfolgreiche anionische Ringöffnungspolymerisation ist entscheidend für die Guss-PA-Technologie. Im Vergleich zur hydrolytischen Polymerisation läuft diese sehr schnell und unterhalb des Schmelzpunktes von PA6 ab. Höherkristallines PA6 mit höherem Molekulargewicht und geringerem Restmonomergehalt entsteht.

Die Reaktion bedarf zur Ringöffnungs- und Polymerisationsreaktion eines geeigneten Katalysator- und Aktivator - Systems.

2.2.2 Aktivator

Der Aktivator war Brüggolen C 20 P, hier das aromatische Polyisocyanat mit N-Methyl-2-pyrrolidon, Code 40610, ebenfalls von BrüggemannChemical.

2.2.3 Katalysator

Als Katalysator wurde Brüggolen C 10 verwendet, speziell kam das Gemisch ϵ -Caprolactam 50 ... 100 % und Natriumcaprolactamat 10 ... 20 % der Fa. BrüggemannChemical zum Einsatz.

2.2.4 Wärmeleitfähigkeitsadditiv Bornitrid

Als Füllstoff zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit wurde Bornitrid in seiner hexagonalen Modifikation (schichtartiger Aufbau, Plättchenform) in verschiedenen Korngrößen verwendet. Sowohl mikro- als auch nanoskalige Bornitridtypen bzw. diese Additive als Mischungen wurden innerhalb des Projektes getestet. Außerdem wurden noch Mischungen von Bornitrid und anderen Füllstoffen (Carbonfasern, Carbonnanotubes) getestet.

Zunächst wurde das Bornitrid HeBoFill 641 der Fa. Henze, code 103 709; Korngröße $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ mit einer Wärmeleitfähigkeit (in Längsrichtung) von $300 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ eingearbeitet. Weiterhin wurde HeBoFill 400, Korngröße $d_{50} < 5 \mu\text{m}$ und HeBoFill 450 bzw. 482, Korngröße $d_{50} < 30 \mu\text{m}$, zum Vergleich eingebracht und polymerisiert.

Als kommerzielles Bornitrid kam Typ HeBoFill 205 mit einer Korngröße von $0,5\ \mu\text{m}$ (d_{50} -Wert) zum Einsatz. Dieses ist ein BN mit einer Reinheit $> 98,5\ \%$ und besonders hoher Partikelfinheit (mittlere Teilchengröße $500\ \text{nm}$) mit einem engen Kornspektrum sowie einer ausgeprägten Kristallinität. Die spezifische Oberfläche liegt aufgrund der Feinheit im höheren Bereich ($16 - 26\ \text{m}^2 / \text{g}$).

Diese HeBoFill-Typen sind weiß und haben einen Boroxid-Anteil von unter $0,1\ \%$. In Abbildung 01 ist ein REM-Bild dargestellt, das die typische Morphologie des Bornitrids HeBoFill zeigt.

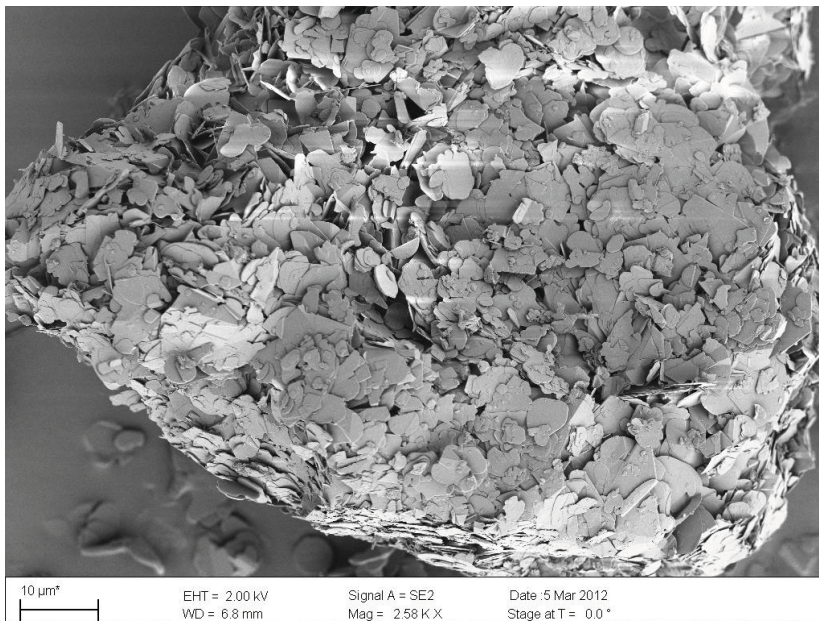


Abb. 01: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bornitrid der Sorte HeBoFill 482 im Ausgangszustand

2.2.5 Carbonfasern

Es wurden geeignete kommerziell verfügbare Kohlenstoff-Fasertypen gefunden und eingearbeitet. Die verwendeten Fasern stammten von der aprocas GmbH in Barleben und besitzen eine Wärmeleitfähigkeit (parallel zur Faser) von $17\ \text{W} / \text{m} \cdot \text{K}$ und einen Faserdurchmesser von $7\ \mu\text{m}$.

Die Einarbeitungsbedingungen in das flüssige Caprolactam wurden so verändert, dass die Fasern nicht durch zu große Scherung eingekürzt wurden. Die Drehzahl des Dispermats wurde deshalb auf $500\ \text{U} / \text{min}$ statt der sonst gewählten $5000\ \text{U} / \text{min}$ begrenzt.

2.2.6 Carbon Nanotubes

Als zusätzliche Komponente kamen Multiwalled-Carbonnanotubes (MWCNT) der Fa. Nanocyl 7000 von Nanocyl Sambreville, Belgien, mit einer Wärmeleitfähigkeit (parallel zur Faser) $3000 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ zum Einsatz.

MWCNT zeichnen sich im Gegensatz zu den plättchenförmigen Bornitridpartikeln durch ein größeres Aspektverhältnis aus. Die getesteten MWCNTs enthalten keine zusätzliche haftvermittelnde, chemische Oberflächenmodifizierung. Als günstig für die MWCNT-Einarbeitung erwiesen sich 1-Topf-Systeme, da in 2-Topf-Systemen die hohe Viskosität der flüssigen Phase auf das MWCNT-Aspektverhältnis wirken könnte (Einkürzung) und die Zeit zur Schmelzhomogenisierung und Kavitätenfüllung nicht ausreichen könnte (vorzeitige Erstarrung).

Die Verarbeitungsbedingungen wurden derart modifiziert, dass die CNTs nicht mit übermäßiger Scherung beaufschlagt wurden. Es gab Einarbeitungsprobleme aufgrund dessen, dass die Viskositäten von Monomerschmelzen mit nanoskaligen CNT üblicherweise sehr hoch sind. Dadurch können Gehalte von maximal 2 wt% CNT realisiert werden. Innerhalb des Projektes gelang es, 1 bzw. 2 wt% CNT in Caprolactam einzuarbeiten, was aber nicht zu wesentlich verbesserten Wärmeleitfähigkeiten und außerdem auch zu Platten niedriger Qualität führte.

2.2.7 Rheologieadditive

Weiterhin sollten Thixotropiermittel getestet werden, welche der Partikelsedimentation bzw. speziell der Faser- und CNT-Sedimentation entgegenwirken sollen. Es wurde erwartet, dass damit die Einarbeitung von geschnittenen Fasern bzw. auch Mahlgut (z. B. Bornitridplättchen) gelingt.

Als Dispergierhilfsmittel bzw. Thixotropiermittel wurde ein Aluminiumoxidhydrat der Fa. Sasol Germany GmbH verwendet und zwar Disperal 20 mit einem Aluminiumoxidgehalt von 80,5 %, Code 84938.

Weiterhin wurde Titandioxid eingesetzt, speziell Aeroxide P25 (TiO_2) der Fa. Evonik. Außerdem wurde das Aluminiumoxid Aeroxide Alu 130 / C 100 / 65, (Fa. Evonik) verwendet (Wärmeleitfähigkeit Aluminiumoxid: $40 \text{ W / m} \cdot \text{K}$).

2.3. Herstellung der Caprolactam / Additiv – Dispersionen und Polymerisation

Für die Polymerisationsversuche wurde eine Reaktionsanlage (Dispergator + Gusswerkzeug) benutzt. Diese besitzt im Gegensatz zu dem industriell üblichen 2-Kessel-System lediglich einen Monomeransatzbehälter (Volumen 500 ml), welcher evakuierbar und auch mit Inertgas zu befüllen ist.

Bevor der Kessel mit dem Ansatz befüllt wurde, wurde die Luft im Kessel durch Stickstoff ersetzt (Sekurieren). Die Befüllung des Kessels erfolgte dann im Stickstoff-Gegenstrom. Im Kessel wurde Caprolactam aufgeschmolzen und bei Dispersionsbeginn mit Katalysator, Aktivator und zusätzlichen Additiven (Wärmeleitfähigkeitsadditive und Thixotropiermittel) bereitgestellt. Der Kessel wurde auf 80 – 110 bzw. 120 °C temperiert. Mittels UltraTurrax wurden die Additivpartikel bei 5000 U / min jeweils 5 min in einem Dispermaten (Dissolver CV3 der Fa. VMA Getzmann) in die Caprolactamschmelze dispergiert (T ~ 110 °C). Ausgenommen waren die Kohlenstofffasern und CNT, die mit wesentlich weniger Scherung (bis 500 U / min) und einem Zehntel der Dispergierzeit beaufschlagt wurden, um beim Passieren des Scherspaltens nicht deren Aspektverhältnis zu reduzieren. Da die Compouneigenschaften entscheidend von einer homogenen Verteilung der Additive in der Guss-PA-Matrix abhängen, galt es hierbei, eine Agglomeration zu verhindern.

Die ausgewählten Füllstoffe wurden in ihrer Konzentration in der Guss-PA-Matrix variiert, um den Zusammenhang zwischen Partikelgehalt und Kennwertpotenzial der hergestellten Guss-PA-Composite zu belegen. Speziell für Kohlenstofffasern (CF) bzw. Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT) war dies interessant. Diese Partikeldispersionen konnten jedoch nur mit geringen Gehalten an CF bzw. MWCNT präpariert werden, da sich durch das Einmischen eine hohe Monomerschmelze-Viskosität ergab, die mit der Wechselwirkung zwischen Additiv und Caprolactam, aber auch durch die beginnenden Polymerisationsreaktion nach Zugabe von Aktivator und Katalysator begründet wird. Insgesamt erforderte die Handhabung höherer Additivkonzentrationen einen hohen Aufwand beim Dispergieren und Befüllen des Formwerkzeuges bzw. gelang dieses bei einigen Bornitridkonzentrationen mit dem Nanobornitrid HeBoFill 205 gar nicht mehr. Wegen der umfangreichen experimentellen Datenmengen werden die wichtigsten Aspekte anhand ausgewählter Wärmeleitfähigkeiten diskutiert.

Zur Beurteilung der Effektivität des Dispergiervorganges bzw. auch zur Einschätzung der Agglomerationsneigung der Additive ist die Bestimmung der mittleren Teilchengröße und deren Verteilung in der Monomerschmelze interessant. Aufgrund der stark alkalischen Dispersionen und der vergleichsweise hohen notwendigen Messtemperaturen (mind. 70 °C), konnten diese Mischungen nicht mit dem zur Verfügung stehenden Partikelanalysator gemessen werden. Die Korngrößen bzw. deren Verteilung wurde deshalb an den polymerisierten Halbzeugen mittels elektronenmikroskopischer Verfahren bestimmt (siehe Anhang zu diesem Forschungsbericht: REM- bzw. TEM-Untersuchungen).

Anschließend wurde die aktivator- bzw. katalysatorhaltige Schmelze inklusive Additiven zur Polymerisation gebracht.

Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten (bis zu 5000 U/min) durchgeführt. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Additivverteilung von der Dispergierdauer (1...10 min) untersucht.

Diese Mischung wurde sofort in das auf ca. 170 °C vorgeheizte Werkzeug eingefüllt und polymerisiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Werkzeug abgekühlt und die Gusspolyamidplatte entformt.

Die Probekörper zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und für die Bestimmung der zusätzlich relevanten Eigenschaften wurden aus der hergestellten Platte gesägt.

Die vorherigen Untersuchungen führten zur Auswahl geeigneter Rezepturen für weitere Untersuchungen, wobei die Stabilität der additivierten Suspension Voraussetzung war. Im Syntheseprozess wurden ausgewählte Gusspolyamid-Rezepturen polymerisiert und anschließend untersucht.

Aufgrund der Empfindlichkeit des Aktivator/Katalysator-Systems verzögerte sich die Polykondensation bei einigen gefüllten Caprolactamschmelzen bzw. blieb bei hochgefüllten Rezepturen gänzlich aus. Bei diesen Versuchen wurde die Katalysator- (mit Natriumcaprolactamat) / Aktivator- (mit Polyisocyanat und N-Methyl-2-pyrrolidon) Konzentration auf 6 / 3 % statt 4 / 2 % erhöht.

Alle Ausgangsstoffe wurden vorgetrocknet und der Dispergiertopf mit Stickstoff beschleiert, da die Polymerisationsreaktion bereits durch geringste Mengen an Feuchtigkeit beeinflusst bzw. ganz verhindert wird.

Die Proben mit HeBoFill 400 bzw. 450 wurden mit dem Caprolactam der Fa. DSM hergestellt, welches auch für die folgenden Rezepturen verwendet wurde.

Die Wärmeleitfähigkeiten dieser Proben, gemessen an gegossenen 2 mm – Platten in x-Richtung (senkrecht durch die Platte) bzw. in y- und z-Richtung (senkrecht innerhalb der Platte = wahrscheinliche Flussrichtung der BN-Partikel sowie rechtwinklig dazu) sind im Ergebnisteil, Kapitel 2.4, dargestellt.

Zusätzlich zu den 2 mm dicken Platten wurden 4 mm dicke Platten gegossen. Aus diesen konnten dann zusätzlich zu den benötigten Probekörpern für die Tests der Wärmeleitfähigkeit (d = 2 mm) auch die Probekörper für die mechanischen Untersuchungen bzw. die Wärmeformbeständigkeit (d = 4 mm) ausgefräst werden.

Weiterhin wurde das Sedimentationsverhalten der Additive an unterschiedlichen Stellen der Platte untersucht. Das Verhalten bzw. die Verteilung des Bornitrids wurde durch Messungen an 5 Stellen überprüft. Diese sind (mit Beispielen von jeweils 5 Werten) im Kapitel 2.6.1 (Glührückstand) aufgeführt und für verschiedene Konzentrationen bzw. BN-Gehalte dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde ebenfalls überwacht.

2.4 Wärmeleitfähigkeiten in x-, y- und z-Richtung bzw. bei 20, 50 und 80 °C

Mittels Bornitridpartikeln kann die Wärmeleitfähigkeit von Guss-Polyamid verbessert werden. So wurde bei 3 diskreten Temperaturen eine Steigerung auf über 0,4 W / m * K (5 % BN) bzw. sogar auf über 1,9 W / m * K (30 % BN) erzielt (BN 641).

Anschließend wurde daran gearbeitet, die Wärmeleitfähigkeit weiter zu erhöhen. Dazu werden die effizienteste Additivmischung, der am besten geeignete Bornitridgehalt bzw. die optimalen Korngrößen bestimmt.

Die Wärmeleitfähigkeiten in x-Richtung (durch die Platte) sowie in y- und z-Richtung sind nachfolgend in Tabelle 02 aufgeführt und für verschiedene Rezepturen bzw. 4 BN-Sorten mit verschiedenen Ausgangskorngrößen sowie Mischungen mit den oben erwähnten Additiven besprochen.

2.4.1 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN (d₅₀ = 30 µm)

Tab. 02: Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit BN HeBoFill 450 (neu: HeBoFill 482),
3 Richtungen, 3 Temperaturen, Korngrößenverteilung BN d₅₀ = 30 µm

Probenbezeichnung (Code) + Prüfrichtung	Wärmeleitf. bei 20 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 50 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 80 °C in W / m * K
PA 6 G – BN 5 % (2485 / 13) x	0,479	0,485	0,484
PA 6 G – BN 10 % (2485 / 14) x	0,694	0,677	0,684
PA 6 G – BN 20 % (2485 / 15) x	1,128	1,123	1,104
PA 6 G – BN 25 % (2485 / 86) x	1,611	1,580	1,560
PA 6 G – BN 30 % (2485 / 87) x	1,960	1,960	1,870
PA 6 G – BN 5 % (2485 / 13) y	0,557	0,572	0,559
PA 6 G – BN 10 % (2485 / 14) y	0,799	0,818	0,810
PA 6 G – BN 20 % (2485 / 15) y	1,454	1,428	1,376
PA 6 G – BN 25 % (2485 / 86) y	1,690	1,700	1,700
PA 6 G – BN 5 % (2485 / 13) z	0,518	0,539	0,522
PA 6 G – BN 10 % (2485 / 14) z	0,736	0,730	0,728
PA 6 G – BN 20 % (2485 / 15) z	1,479	1,472	1,451
PA 6 G – BN 25 % (2485 / 86) z	1,850	1,840	1,850

Die Auswertung der Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit BN 482 ergab, dass der BN-Typ mit der größten Partikellänge mit einem d_{50} -Wert von 30 μm auch die besten Ergebnisse der einzeln getesteten Bornitride innerhalb der 4 verschiedenen Korngrößen lieferte.

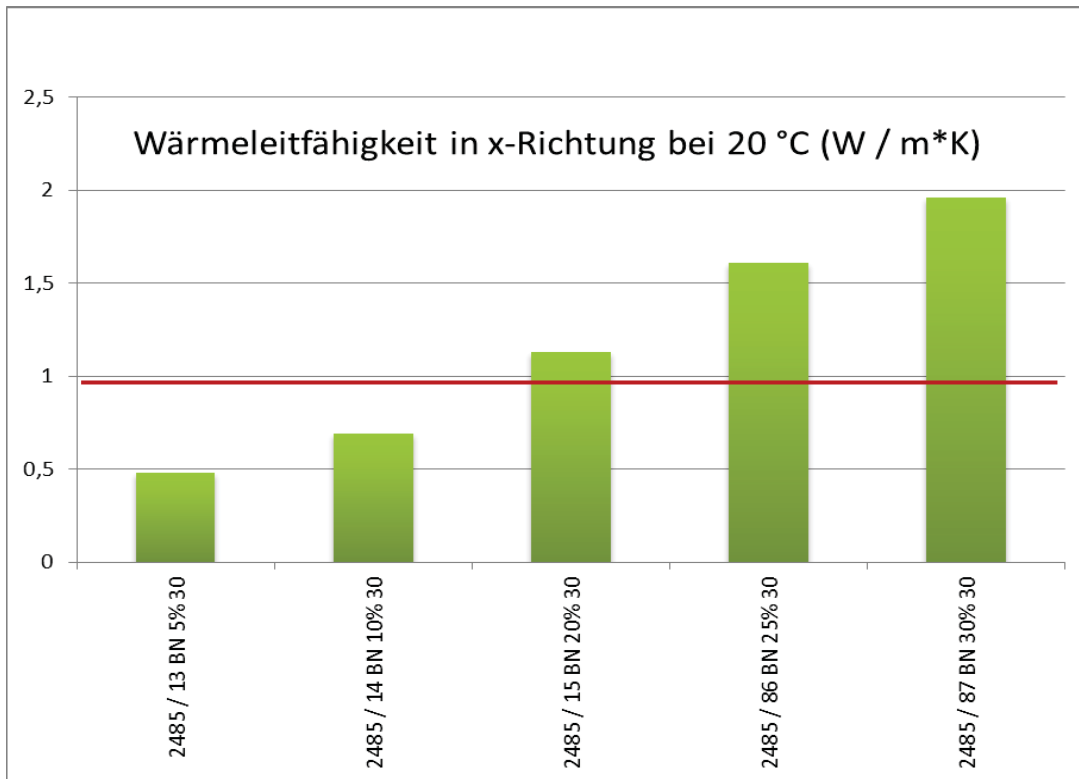


Abb. 02: visualisierte Darstellung der herausragenden Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit bis zu 30 % BN 482, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

Während der Untersuchungen wurden Messwerte über 1 W / m * K angestrebt, da dies (in x-Richtung) gemessen für derartige Systeme wünschenswert für die vorgesehenen Einsatzzwecke ist.

Dieser Wert von 1 W / m * K wurde bei den Rezepturen mit 20, 25 bzw. 30 % BN deutlich übertroffen und Messwerte von 1,3 bzw. 1,6 und bei 30 wt% BN sogar fast 2 W / m * K erreicht!

Die Werte in y- und z-Richtung waren noch höher, was auf die Anisotropie der BN-Plättchen zurückzuführen ist.

Dies wurde bei den Rezepturen mit 20 % BN deutlich, wo die Messwerte von 1,3 W / m * K in x-Richtung auf 1,5 in y- bzw. z-Richtung anstiegen. Rezepturen mit 25 % BN wiesen in x-Richtung 1,6 W / m * K auf und in y-Richtung 1,7 W / m * K sowie in z-Richtung 1,9 W / m * K auf, also eine Erhöhung des Ausgangswertes in x-Richtung um bis zu 0,3 W / m * K.

Die Diskussion der Werte bei 50 °C bzw. 80 °C ergibt, dass diese bei den meisten Proben ähnliche Wärmeleitfähigkeiten ergaben, wie bei 20 °C.

2.4.2 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 10 \mu\text{m}$)

Die BN-Sorte HeBoFill 641 mit einem d_{50} -Wert von $10 \mu\text{m}$ ergab mit BN-Gehalten bis zu 20 wt% nicht die gewünschten Wärmeleitfähigkeiten wie das BN mit einem höheren d_{50} -Wert. Erst ab 5 wt% BN waren die Werte deutlich über der Wärmeleitfähigkeit der Nullprobe, mit 1 bzw. 2 % BN gelang dies noch nicht. Da auch mit 20 wt% BN keine Werte über $1 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ erreicht werden konnten, wurde von der Herstellung von Rezepturen mit 25 bzw. 30 wt% BN dieser Korngröße Abstand genommen.

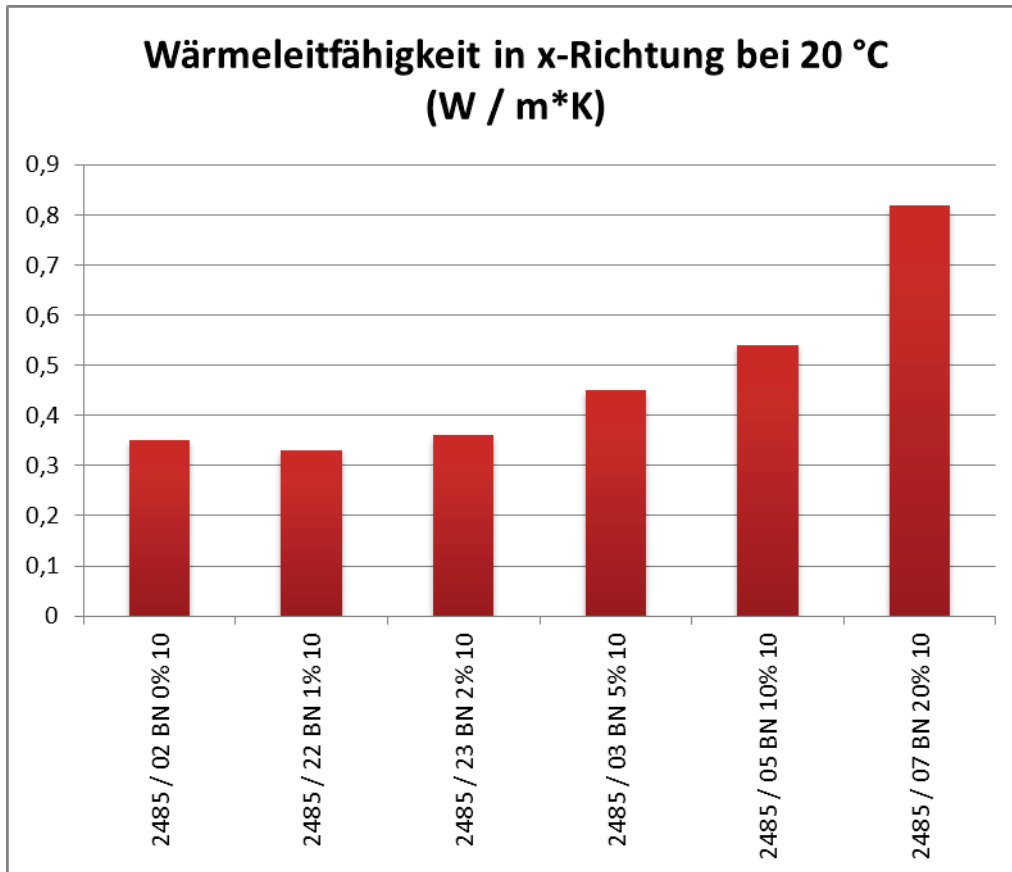


Abb. 03: visualisierte Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit bis zu 20 % BN 641, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

2.4.3 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$)

Die BN-Sorte mit dieser Korngrößenverteilung ergab mit BN-Gehalten bis zu 20 wt% nicht die gewünschten Wärmeleitfähigkeiten wie das BN mit höherer Korngröße. Sowohl in y- und z-Richtung als auch bei 50 bzw. 80 °C lagen die Werte deutlich unter den Erwartungen (max. $0,7 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$). Von der Herstellung von Rezepturen mit 25 bzw. 30 wt% BN dieser Korngröße wurde ebenfalls abgesehen.

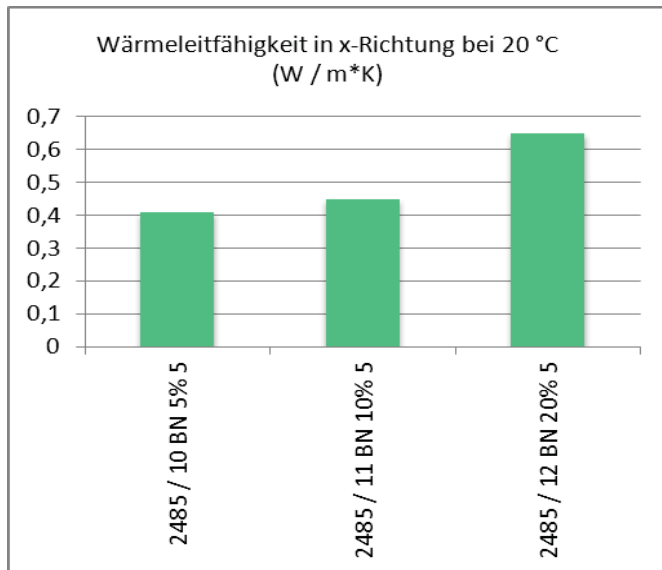


Abb. 04: visualisierte Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit bis zu 20 % BN 400, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

2.4.4 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$)

Als nanoskalige Komponente wurde das kommerzielle HeBoFill 205 der Fa. Henze Boron Nitride Products verwendet und in prozentualen Gehalten von 5, 10 und 20 wt% eingearbeitet. Diese BN-Sorte mit $0,5 \mu\text{m}$ Korngröße ergab mit BN-Gehalten bis zu 20 wt% ebenfalls nur Wärmeleitfähigkeiten von max. $0,7 \text{ W / m * K}$. Dies war auch in y- und z-Richtung, sowie bei 50 bzw. 80 °C der Fall und deshalb wurden auch hiervon keine Rezepturen mit 25 bzw. 30 wt% BN dieser Korngröße hergestellt.

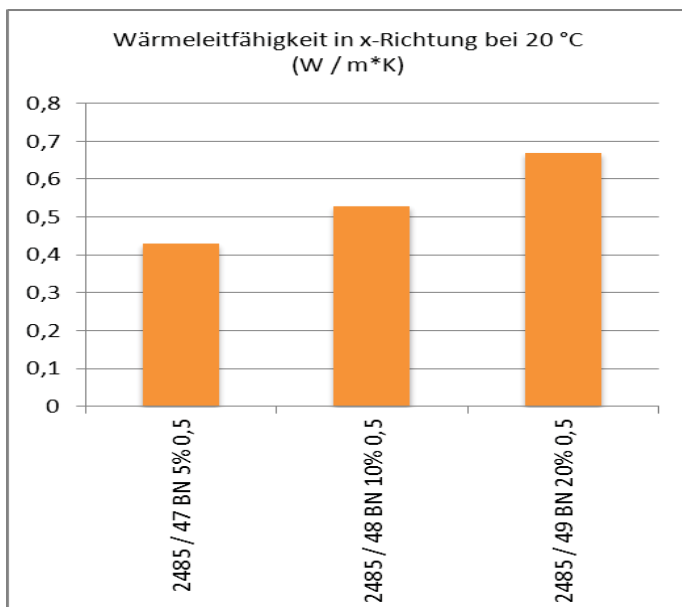


Abb. 05: Wärmeleitfähigkeitswerte (x) der Proben mit bis zu 20 wt% BN 205

2.4.5 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN ($d_{50} = 30 \mu\text{m}$), geschliffene Platten

Einige Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden in der Anfangsphase des Projektes an 4 mm dicken Platten, die auf 2 mm Dicke geschliffen wurden, gemessen.

Auch dabei wurde bei 3 Temperaturen geprüft, jedoch lediglich in x-Richtung durch die Platte. Der dafür verwendete BN-Typ HeBoFill 12 hatte einen d_{50} -Wert von 30 μm .

Tab. 03: Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit BN HeBoFill 12, gemessen in x-Richtung

Probenbezeichnung	Wärmeleitf. bei 20 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 50 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 80 °C in W / m * K
PA 6 G – Nullprobe, oben rechts	0,420	0,440	0,453
PA 6 G – Nullprobe, mittig	0,391	0,422	0,448
PA 6 G – Nullprobe, unten links	0,356	0,358	0,343
PA 6 G – BN 0 %	0,336	0,335	0,347
PA 6 G – BN 1 %	0,387	0,413	0,390
PA 6 G – BN 5 %	0,462	0,466	0,455
PA 6 G – BN 10 %	0,567	0,577	0,543
PA 6 G – BN 20 %	1,084	1,105	1,052
PA 6 G – BN 30 %	1,479	1,500	1,448

In der Auswertung der Tabellenwerten ist zu bemerken, dass die Wärmeleitfähigkeit zunächst an fünf verschiedenen Punkten einer Nullprobe gemessen wurde (oben links, oben rechts, mittig, unten links, unten rechts).

Drei Messwerte sind am Anfang der Tabelle 03 vorgestellt und bewegen sich für die Nullprobe (reines Gusspolyamid ohne BN) im Bereich von 0,34 – 0,45 W / m * K.

Weiterhin wurden nach dieser Präparationsmethode Proben mit 1, 5, 10, 20 bzw. 30 % BN gemessen: Diese erreichten bei 20 % BN Werte über 1 W / m * K und mit dem höchsten Bornitridgehalt auch die höchsten Wärmeleitfähigkeitswerte im Bereich von 1,5 W / m * K.

Zur Aussagekraft der Wärmeleitfähigkeit in x-Richtung muss bedacht werden, dass Füllstoffe mit ausgeprägter Faserform oder einer starken Fließkraft im Formfüllvorgang bzw. einem hohen Press- und oder Nachdruck unterworfenen Partikel, wie z. B. beim Spritzgussprozess, gewöhnlich auch eine starke Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zeigen.

Bei der drucklosen anionischen Polymerisation, wie sie innerhalb dieses Forschungsprojektes durchgeführt wurde, liegen die Partikel in der Schmelze dispergiert vor und sind lediglich der Erdanziehungskraft ausgesetzt. Dadurch werden in den 3 Richtungen annähernd gleiche Wärmeleitfähigkeiten reproduzierbar erlangt. Dies wurde anhand der Messwerte der Wärmeleitfähigkeit in x-, y- und z-Richtung für die meisten Rezepturen nachgewiesen (siehe REM-Aufnahmen).

Es ist ausreichend, die Werte in x-Richtung zu betrachten, da dieses die für den Anwender relevante Richtung darstellt.

2.4.6 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN-Mischungen ($d_{50} = 30$ bzw. $0,5 \mu\text{m}$)

Die Mischungen der BN-Sorten bestanden aus Partikeln mit der größten Partikellänge mit einem d_{50} -Wert von $30 \mu\text{m}$ und der nanoskaligen Sorte mit $0,5 \mu\text{m}$ Partikellänge.

Das Mischungsverhältnis betrug jeweils 5 / 5; 5 / 10; 10 / 5 bzw. 10 / 10 %. Mit jeweils 10 % der beiden BN-Sorten wurde der höchste Wert von $0,95 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erzielt.

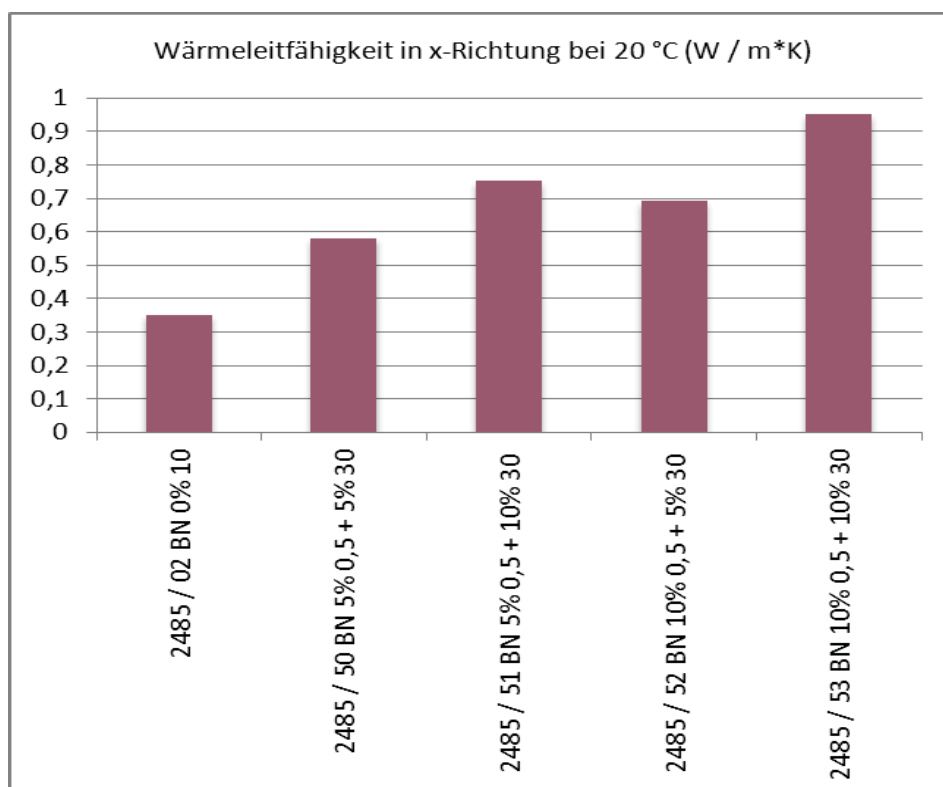


Abb. 06: visualisierte Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit sowohl BN ($30 \mu\text{m}$) als auch BN ($0,5 \mu\text{m}$), in Gegenüberstellung zur Nullprobe, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

2.4.7 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN-Mischungen mit Rheologieadditiven

Tab. 04: Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit BN HeBoFill 12, gemessen in x-Richtung

Probenbezeichnung	Wärmeleitf. bei 20 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 50 °C in W / m * K	Wärmeleitf. bei 80 °C in W / m * K
PA 6 G – BN 0 %	0,336	0,335	0,347
PA 6 G – TiO ₂ 1 %	0,387	0,406	0,396
PA 6 G – TiO ₂ 2 %	0,378	0,399	0,399
PA 6 G – BN 10 % - TiO ₂ 1 %	0,549	0,542	0,521
PA 6 G – BN 10 % - TiO ₂ 2 %	0,560	0,545	0,536
PA 6 G – BN 10 % - Al ₂ O ₃ 1 %	0,636	0,638	0,619
PA 6 G – BN 10 % - Al ₂ O ₃ 2 %	0,603	0,605	0,615
PA 6 G – BN 10 % - Al ₂ O ₃ 5 %	0,607	0,621	0,629
PA 6 G – BN 10 % - Al ₂ O ₃ 10 %	0,652	0,664	0,664

Mischungen von BN und die zusätzliche Verwendung von Rheologieadditiven ergaben nicht die gewünschte Wärmeleitfähigkeit von > 1 W / m * K bei einem Gehalt von 10 % BN.

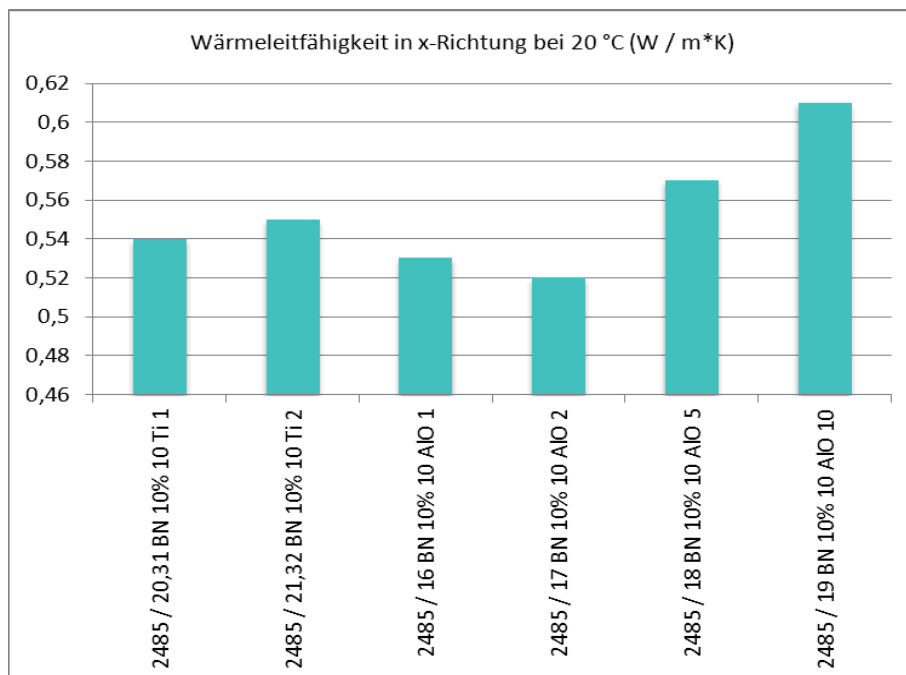


Abb. 07: visualisierte Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit sowohl BN als auch Titandioxid bzw. Aluminiumoxid, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

2.4.8 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN aus PA6/12G-Copolymer

Als nächstes ist eine Übersicht der Wärmeleitfähigkeitsmessungen verschiedener Proben mit jeweils 7 % Laurinlactamanteil in der Guss-PA-Matrix dargestellt.

Eine Probe mit 20 % des nanoskaligen BN war nicht herzustellen, weil der hohe Füllgrad bei dem BN mit geringster Korngröße unserer Präparationstechnik nicht zu realisieren war.

Erwartungsgemäß erreichten die Rezepturen mit 20 % BN-Gehalt (auch in 2 Korngrößen) die höchsten Wärmeleitfähigkeiten mit Werten von bis zu 1,2 W / m * K (Probe 2485 / 67). Diese Werte unterschieden sich damit nicht von den Rezepturen ohne Laurinlactamanteil in der Matrix.

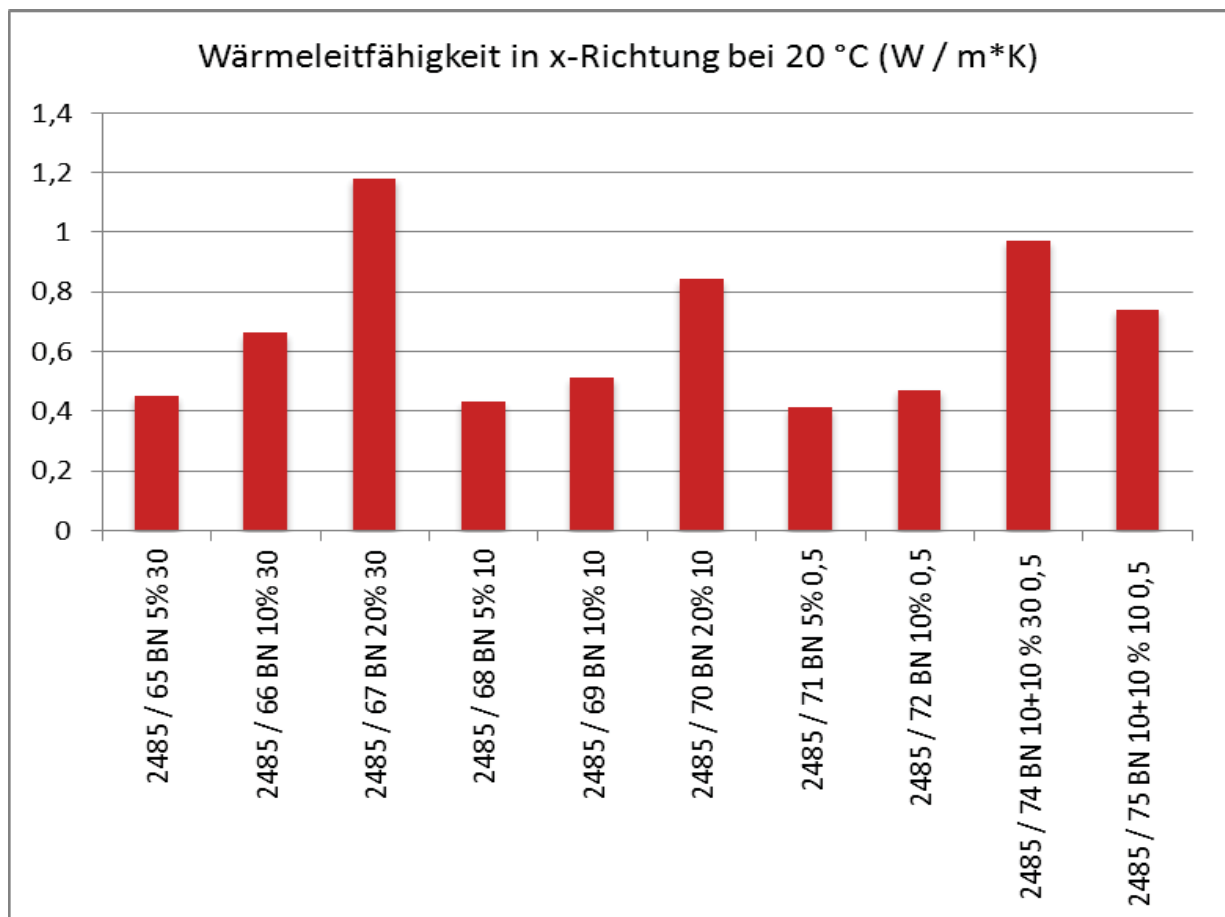


Abb. 08: visualisierte Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte verschiedener Proben mit Laurinlactamanteil in der Guss-PA-Matrix, gemessen in x-Richtung bei 20 °C

2.4.9 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN mit Kohlenstofffasern (CF)

Die gemahlten Kohlenstofffasern, die getestet wurden, wiesen eine Wärmeleitfähigkeit von $17 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ auf und lieferten im Compound Ergebnisse bis zu $1,4 \text{ W / m} \cdot \text{K}$.

Da bei Füllgraden über 5 wt% CF eine agglomeratfreie Einarbeitung schwierig wurde und die CF nicht mehr homogen verteilt werden konnten, wurde dies als höchste Konzentration an CF gewählt. Diese wurden mit bis zu 20 wt% BN gemischt (Probe 2485 / 42).

Bei Einarbeitung von CF ohne BN ergaben sich bei Additivgehalten von bis zu 5 wt% nur gering erhöhte Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von $0,4 \text{ W / m} \cdot \text{K}$.

Die Mischung aus 5 wt% CF und 20 wt% BN zeigte die höchste Wärmeleitfähigkeit.

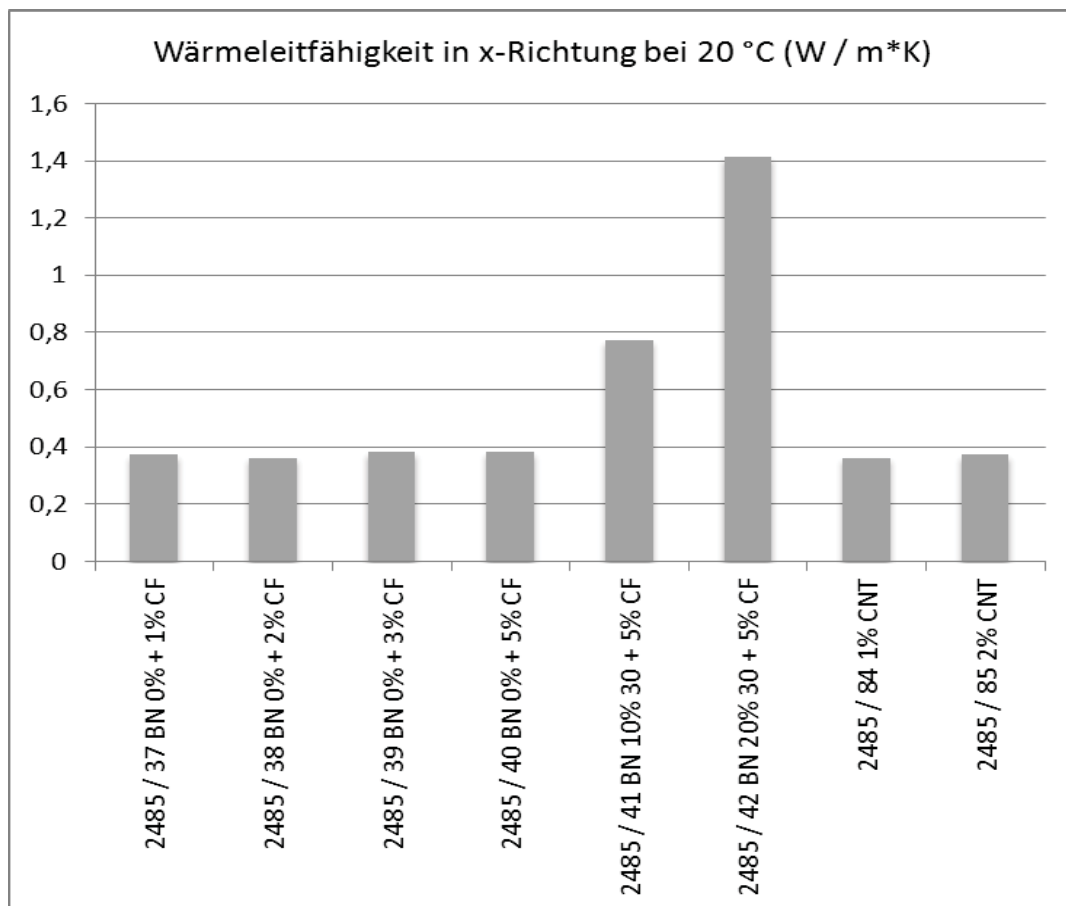


Abb. 09: Darstellung der Wärmeleitfähigkeitswerte der Proben mit CF, BN + CF bzw. CNT, gemessen in x-Richtung bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

2.4.10 Wärmeleitfähigkeiten von Guss-PA-BN mit Carbon Nanotubes

Die Carbon Nanotubes (CNT), die verwendet wurden, wiesen eine Wärmeleitfähigkeit von $3000 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ auf. Diese konnten jedoch aufgrund der sehr hohen Viskosität der Monomerschmelze nur bis zu Füllgraden von 1 bzw. 2 wt% CNT eingearbeitet werden. Die beiden ausgewählten Proben (CNT 1 bzw. 2 wt%) wiesen aufgrund der niedrigen Füllgrade in der Matrix lediglich Wärmeleitfähigkeiten um $0,4 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ auf. Auf Mischungen mit BN wurde deshalb wegen der schwierigen Verarbeitbarkeit bzw. des geringen Additivgehaltes und der daraus resultierenden geringen Wärmeleitfähigkeiten verzichtet.

Als geeignetste Rezepturen erwiesen sich diejenigen mit einer verhältnismäßig „groben“ Bornitridsorte. Die erwartete Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Rezepturen, die Mischungen von grobem BN und feinteiligerem, nahezu nanoskaligem BN enthielten, konnte nicht bestätigt werden.

2.5 Dispergierung und Vermahlung von Bornitrid

Die Dispergierung verschiedener Additivkombinationen in abgestuften Konzentrationen mittels Reibkugelmühle wurde an verschiedenen Rezepturen durchgeführt. Dabei sollte aus kommerziell erworbenem, mikroskaligem BN die Korngröße des BN gezielt verringert bzw. eingestellt werden. Es wurden technische Schwierigkeiten im Prozess erwartet, da diese Art Bornitrid sehr weich ist und sogar als Feststoffschmiermittel genutzt wird. Anschließend erfolgte ein Vergleich mit kommerziell erworbenem nanoskaligen Bornitrid.

Das Bornitrid sollte auf Korngrößen im Bereich weniger Mikrometer ($1 \dots 10 \mu\text{m}$) gemahlen werden, da die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Additiv-Matrix-Übergänge bei einer Verringerung der Additivkorngröße $< 1 \mu\text{m}$ abnehmen würde.

Eine bessere Verteilung gelingt allerdings bei kleinen Korngrößen besser. Dadurch könnte man auch Nukleierungseffekte generieren. Somit würde die Kristallisationsarbeit verringert, was kleinere Kristallitgrößen bedeutet. Dies wirkt sich positiv auf die Gleichmäßigkeit der Matrix aus und ist wiederum günstig für die mechanischen Eigenschaften (Festigkeit).

Auf Grund dessen wurden Versuche unternommen, Additive mit bimodaler Korngrößenverteilung einzusetzen, um gegebenenfalls derartige Vorteile miteinander kombinieren zu können (nm und μm als Partikelgröße).

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte durch dynamische Lichtstreuung mittels Horiba LB 550 und wurde jeweils an der Ausgangsprobe, an der vor dem Mahlen dispergierten Probe und an gemahlenden Suspensionen (stündlich bis zum Ende des Mahlvorgangs vorgenommen).

Die Dispergierung des Bornitrids erfolgte in einem ersten Versuch innerhalb der Kugelmühle in Wasser, welches dem dann nanoskaligen Produkt durch Sprühtrocknung wieder entzogen wurde. Dazu wurde zunächst das Ausgangs-Bornitrid (HeBoFil 641, Korngröße 10 μm) vorbereitet und die Korngröße gemessen. Die Ausgangsprobe wurde nun in einem wässrigen Ansatz mit Glaskugeln der Größe 0,5 – 0,75 mm gemahlen. Hierbei wurde der Durchsatz, die Rotationsgeschwindigkeit der Mühle und die Dispergierdauer variiert.

Dazu wurde zunächst mittels Ultraturrax (30 min) eine Suspension des Bornitrids in Wasser hergestellt. Von ursprünglich 10 μm also 10000 nm wurden nach dem Dispergieren im Ultraturrax d_{50} -Werte von 1025 nm, also ca. 1 μm , erreicht.

Nach jeweils einer Stunde wurden die Korngrößen überprüft. Die Korngröße nahm kontinuierlich ab und pendelte sich nach einer Mahldauer zwischen 3 – 5 h auf einem Niveau von 575 bzw. 535 nm ein.

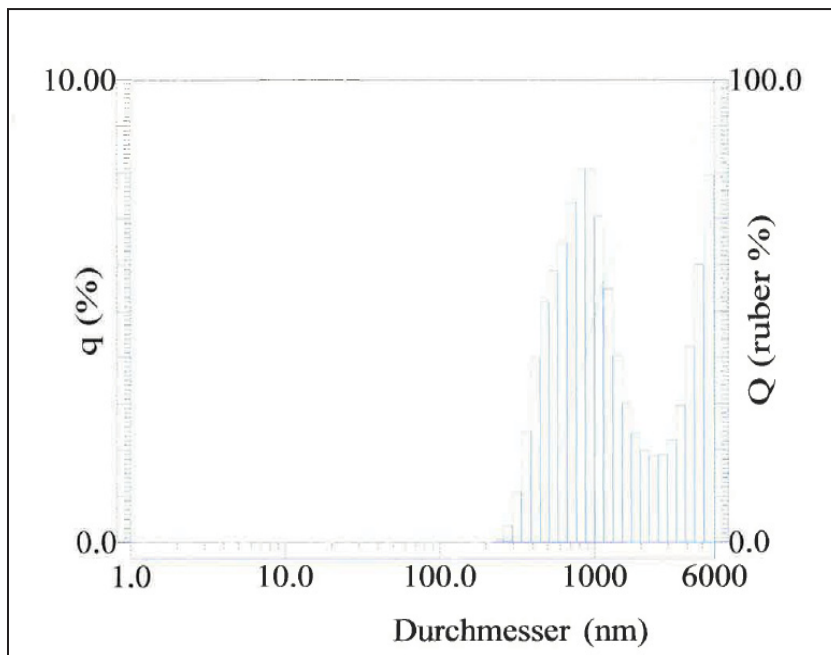


Abb. 10: Korngrößenverteilung von HeBoFill 641 (ursprünglich 10 μm) nach 30 min Dispergieren mittels Ultraturrax

Das Bornitridpulver wurde aus der wässrigen Masse gewonnen, aus der das Wasser mittels Sprühtrocknung entfernt wurde.

Bei den anschließenden Versuchsversuchen kam es jedoch zur Störung der Polymerisationsreaktion, wahrscheinlich durch Wasserreste bzw. eventuelle Borsäurebildung, so dass das in Wasser gemahlene Pulver letztendlich nicht benutzt werden konnte.

Mahlversuche in flüssigem Caprolactam sollten sich deswegen anschließen. Dieses funktionierte mit der im TITK vorhandenen Mühle, speziell mit dem Schlauchsystem zur Mahlgutförderung, nicht. In dem unbeheizten, lediglich ummantelten Schlauchsystem konnte das Caprolactam nicht auf den benötigten 80 °C und damit flüssig gehalten werden und die zu fördernde Masse ist erstarrt. Diese Mahlversuche wurden als nicht geeignet eingestuft und abgebrochen.

Daraufhin wurde auf kommerzielles nanoskaliges BN zurückgegriffen, welches ebenfalls mittlere Korngrößen im Bereich 500 nm aufweist, wie das im TITK gemahlene BN. Da die Rezepturen mit nanoskaligem BN und auch die Mischungen mit sowohl nanoskaligem als auch mikroskaligem BN in der Wärmeleitfähigkeitsprüfung keine herausragenden Ergebnisse lieferten, wurde von weiteren Modifikationen des Mahlvorganges abgesehen.

Es wurde deshalb mit kommerziellem, quasi nanoskaligen BN mit einem d_{50} -Wert von 0,5 µm weitergearbeitet. So konnten Rezepturen mit erstens nanoskaligem BN und zweitens Mischungen von BN verschiedener Korngröße realisiert werden.

Fortführende Mahlversuche wurden nicht unternommen, da sowohl das nanoskalige BN als auch BN verschiedener Korngrößen bei den Ergebnissen der Wärmeleitfähigkeit nicht so gute Kennwerte lieferten, wie prognostiziert, siehe Kapitel 2.4.4 und 2.4.6.

2.6 Weitere Kenndaten der Compounds

Da die Werkzeugplatte von oben befüllt wurde, galt es, die Sedimentation der Additive während der Polymerisation zu untersuchen. Deshalb wurden aus verschiedenen Teilen der Gusspolyamidplatten Proben entnommen, welche auf ihren jeweiligen Additivgehalt untersucht wurden. Dazu wurde durch Veraschung der Proben der Glührückstand bestimmt. Aus den Proben mit identischem Additivgehalt an allen Stellen der Platte wurden Probekörper zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität entnommen.

2.6.1 Glührückstand

Der Feststoffgehalt der Composite wurde im Zusammenhang mit erzielten Wärmeleitfähigkeiten überprüft. Detailliert wurde überprüft, ob Partikelverluste auftreten, z. B. durch Anhaften an der Werkzeugwand.

Der Füllgrad der Additive wurde als Verteilung in der gegossenen Platte untersucht bzw. stichprobenartig bei vorher als homogen eingestuftten Platten bestätigt. Dazu wurden an einer Guss-PA-Platte an 5 Stellen Proben entnommen, nämlich links oben, rechts oben, mittig, links unten und rechts unten. An diesen Proben wurde der Glührückstand bei 550 °C (bzw. 625 °C) bestimmt.

Die hohen Temperaturen innerhalb des Veraschungsregimes schließen eigentlich Messungen an Proben mit Kohlenstoffpartikeln aus, d. h. es ließen sich bei den CF-haltigen Proben keine geeigneten Ergebnisse ermitteln. So hatten z. B. Proben mit 10 % BN und 5 % CF „quasi-Glührückstände“ um 12 %. Ausgewählte Glührückstände an additivierten Platten sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Von der Probe mit 20 % BN sind exemplarisch einmal alle fünf gemessenen Punkte aufgeführt. Als erstes wurde das reine Bornitridpulver bei 625 °C (bzw. 550 °C) verascht.


Tabelle 05: Ergebnisse Glührückstandsmessung

(links oben: lo, rechts oben: ro, mittig: m, links unten: lu, rechts unten: ru)

Probenbezeichnung	1. Messung	2. Messung	Glührückstand, Mittelwert
Bornitrid-641-Pulver, 625 °C	99,84	99,83	99,84
PA 6 G – Nullprobe m	0,11	0,11	0,11
PA 6 G – 1 % BN 641 ro	1,12	1,15	1,14
PA 6 G – 2 % BN 641 ru	2,18	2,17	2,18
PA 6 G – 5 % BN 641 lo	5,06	5,05	5,06
PA 6 G – 10 % BN 641 lu	10,23	10,18	10,21
PA 6 G – 20 % BN 641 lo	20,28	20,25	20,27
PA 6 G – 20 % BN 641 ro	20,25	20,27	20,26
PA 6 G – 20 % BN 641 m	20,22	20,29	20,26
PA 6 G – 20 % BN 641 lu	20,27	20,33	20,30
PA 6 G – 20 % BN 641 ru	20,28	20,22	20,25

2.6.2 Dichte

An den Proben wurde jeweils die Dichte gemessen und zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen. Nachfolgend sind noch die theoretischen Dichten der einzelnen Grundstoffe der Compounds dargestellt:

 Dichte Guss-PA: 1,13 g/cm³
Dichte Bornitrid: 2,25 g/cm³

Die gemessenen Dichten der additivierten Guss-Polyamidproben betragen mit 5 % BN: 1,17 g/cm³ (berechnet: 1,18 g/cm³), mit 10 % BN: 1,21 g/cm³ (berechnet: 1,22 g/cm³) und mit 20 % BN: 1,26 g/cm³ (berechnet: 1,28 g/cm³).

Zur Überprüfung der Dichten als Verteilung in der gegossenen Platte wurden an einer additivierten Guss-PA-Platte an 5 Stellen Proben entnommen, nämlich links oben, rechts oben, mittig, links unten und rechts unten. An diesen Proben wurden bei einem Additivgehalt von 20 % BN (berechnete Dichte: 1,28 g/cm³) Werte von 1,24 – 1,26 g/cm³ ermittelt.

2.6.3 Feuchte

Der Restfeuchtegehalt ist bei der Verarbeitung von Polyamiden ein wichtiger Parameter für die Qualität des hergestellten Halbzeugs und wurde an ausgewählten Guss-Polyamid-Proben mittels Aquatrac bestimmt.

Als Messbedingung dazu wurde aus dem möglichen Bereich von 60 – 200 °C die Temperatur von 105 °C ausgewählt. Die Einwaage betrug 4 g, da unterschiedliche Messbereiche durch unterschiedliche Einwaagen erreicht werden. Spurenfeuchten können bei hohen Probemengen bis zu 100 g gemessen werden und bei reduzierter Einwaage wird der Messbereich auf hohe Feuchten erweitert. Benutzt wurde Becher C.

Bei dieser Messung reagieren Wasser und Kalziumhydrid unter Wasserstoffentwicklung miteinander in einem geschlossenen Reaktionsgefäß. Der durch Erwärmung frei werdende Wasserdampf reagiert mit Kalziumhydrid und der Druck erhöht sich durch entstehenden Wasserstoff. Der Gasdruck ist die Messgröße dieser Methode und das Ergebnis ist der Wassergehalt.

Tabelle 06: Restfeuchten ausgewählter additiverter Guss-PA-Proben

Probenbezeichnung	Feuchte (%)
PA 6 G – Nullprobe	0,124
PA 6 G – BN030 1 %	0,060
PA 6 G – BN030 5 %	0,065
PA 6 G – BN030 10 %	0,131

Die grundsätzlichen Materialeigenschaften von Guss-Polyamid werden durch Wasseraufnahme beeinflusst. Bei manchen Rezepturen werden durch den ausgesprochen hydrophilen Charakter des Guss-Polyamides Feuchtigkeitsgehalte von über 5 % gemessen (PA 6 G – Al₂O₃ 2 %: 5,47 %). Die Restfeuchte war also deutlich geringer als 1 % (~ 0,1 %).

2.6.4 Wasseraufnahme an Luft und in Wasser

Ausgewählte additivierte Guss-PA-Platten (Nullprobe bzw. Probe mit 20 wt% BN der Korngröße 30 µm) der Größe 60 x 60 x 2 mm wurden jeweils bis zur Sättigung sowohl im Kunststoffnormklima an Luft (23 °C / 50 % rel. Feuchte) als auch in destilliertem Wasser gelagert. Deutlich ist der nichtlineare Anstieg des Wassergehaltes zu erkennen, wobei sich die aufgenommene Wassermenge bei Proben an Luft bis auf ca. 1 % erhöht und bei der Wasserlagerung bei der Nullprobe auf 8 % bzw. bei der Probe mit 20 wt% BN auf 7 % steigt.

Die Effektivität der additivierten quasi feuchten Halbzeuge wird üblicherweise mit mechanischen Tests vor und nach der Wasserlagerung untersucht. Der Wassergehalt der Proben ist in den beiden nachfolgenden Diagrammen dargestellt.

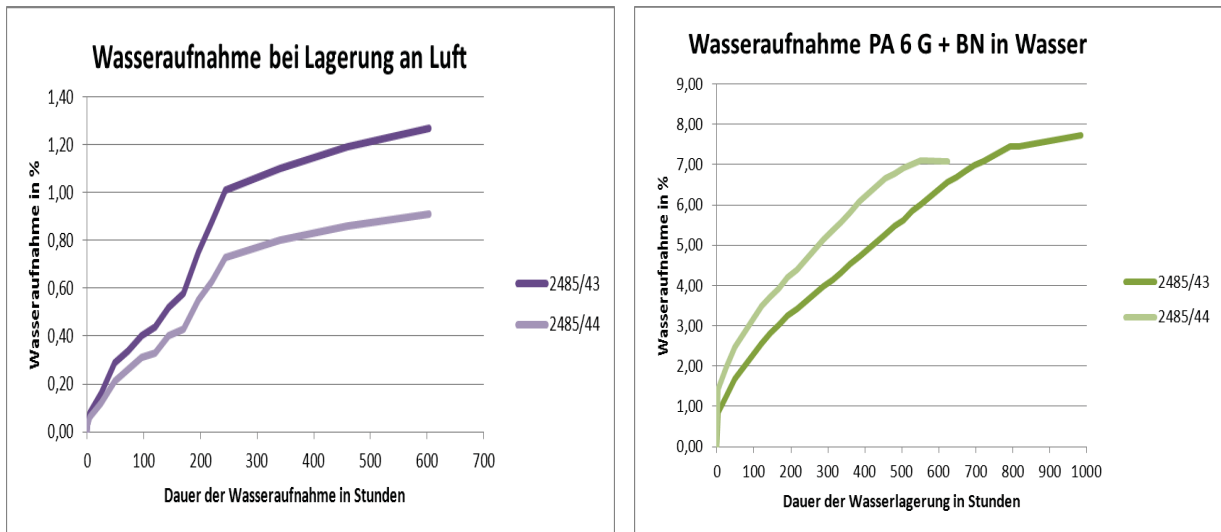


Abb. 11: Wasseraufnahme der Gusspolyamidproben an Luft und in Wasser (unterschiedliche Skalierung beachten)

2.6.5 Restmonomergehalt

Die Restmonomergehalte wurden bestimmt, indem Extraktionen mit Wasser durchgeführt wurden. Bei unvollständig verlaufener Reaktion musste diese mit der angepassten Menge Katalysator / Aktivator wiederholt werden.

Der Restmonomergehalt wurde mit destilliertem Wasser nach 8 Stunden Extraktionsdauer bestimmt. Die Prozedur wurde in einem Rundkolben unter Benutzung eines Magnetrührers und mittels Heiznetz durchgeführt, wobei die 500 ml Wasser alle 2 Stunden gewechselt wurden. Bei 10 g Einwaage der Rezepturen erfolgte eine Doppelbestimmung. Die Nachbehandlung bestand aus 8 h Trocknung im Umlufttrockenschrank bei 80 °C bzw. Vakuumtrocknen über Nacht, ebenfalls bei 80 °C.

Bei Rezepturen mit maximalem Additivgehalt (30 wt% BN) war der Restmonomergehalt 1,3 %.

Tabelle 07: Restmonomergehalte ausgewählter Rezepturen

Proben-codierung	Probenbezeichnung	Mittelwert Extraktion (%)
2485 / 0	Nullprobe Guss-Polyamid (Brüggemann)	0,67
2485 / 0	Nullprobe Guss-Polyamid (DSM)	1,02
2485 / L410	PA 6 G – BN 030 10 %	0,25
2485 / L420	PA 6 G – BN 030 20 %	0,52
2485 / L430	PA 6 G – BN 030 30 %	1,31
2485 / L430/1	PA 6 G – BN 030 10 % TiO ₂ 1%	0,47
2485 / 61	PA6G-co-PA12G 3 % Laurinlactam	1,46
2485 / 62	PA6G-co-PA12G 5 % Laurinlactam	1,71
2485 / 63	PA6G-co-PA12G 7 % Laurinlactam	2,00
2485 / 64	PA6G-co-PA12G 10 % Laurinlactam	2,68

Der extraktiv bestimmte Restmonomergehalt ist aussagekräftig in Bezug auf eine erfolgreiche anionische Ringöffnungspolymerisation des Gusspolyamides bzw. ob nicht vollständig verbrauchtes (oder rückgebildetes) Monomer vorhanden ist. Das Extraktionsgut lag ausgesprochen dünnwandig vor (kleine „Schnipsel“), wodurch die Heißextraktion gut gelang.

2.6.6 Aminoendgruppen

An ausgewählten Proben (Nullprobe / Dispergierhilfsmittel) wurden nach Hausvorschrift (8 h Extraktion mit H₂O, 4 h bei 80 °C Umluft getrocknet) und den Lösebedingungen: Gemisch Phenol : Methanol 3/1 (16 h bei 23 °C) die Aminoendgruppen bestimmt.

Tab. 08: Gehalt an Aminoendgruppen (NH₂) an ausgewählten Proben

Probenbezeichnung	Messung 1 [μ equ. / g]	Messung 2 [μ equ. / g]	Mittelwert [μ equ. / g]
PA 6 G – Nullprobe	49,59	45,92	47,76
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 2 %	45,56	45,56	45,56
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 5 %	35,10	36,85	35,98
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 10 %	28,46	30,11	29,30
PA 6 G – TiO ₂ 2 %	45,50	45,50	45,50

2.6.7 Carboxylendgruppen

An ausgewählten Proben (Nullprobe / Dispergierhilfsmittel) wurden nach Hausvorschrift (8 h Extraktion, 4 h bei 80 °C getrocknet) und den Lösebedingungen: in Benzylalkohol mit Stickstoffspülung ca. 2 h bei 180 °C die Carboxylendgruppen bestimmt.

Tab. 09: Gehalt an Carboxylendgruppen (COOH) an ausgewählten Proben

Probenbezeichnung	Messung 1 [μ equ. / g]	Messung 2 [μ equ. / g]	Mittelwert [μ equ. / g]
PA 6 G – Nullprobe	färbt sich schon bei Zugabe Indikator rosa		-
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 2 %	0,0	2,41	1,21
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 5 %	6,37	0,0	3,18
PA 6 G – Al ₂ O ₃ 10 %	2,21	1,66	1,94
PA 6 G – TiO ₂ 1 bzw. 2 %	färbt sich schon bei Zugabe Indikator rosa		-

2.6.8 Viskositätsmessungen

Die Guss-PA-Eigenschaften werden auch vom mittleren Molekulargewicht beeinflusst. Die Lösungsviskositäten verdeutlichen den Einfluss eines Additivs auf die Polymerisation.

Die Lösungsviskosität der Proben wurde nach Institutsprüfnorm gemessen. Die Proben wurden 8 Stunden extrahiert und anschließend 4 Stunden bei 80 °C getrocknet. Danach erfolgte die Handmessung mittels 16 Stunden Lösen (bei 23 °C) in 20 ml konzentrierter Schwefelsäure. Additivierte Proben mit Bornitrid wurden zweimal 24 Stunden bei 80 °C im Vakuum getrocknet und nach Extraktion gemessen.

Bei den Nullproben wurden LV-Werte um 9 festgestellt, bei additivierten Proben mit 10, 20 bzw. 30 % BN waren die LV-Werte 9,2 / 8,3 / 8,0.

Es erfolgte eine geringfügige Viskositätsverringering gegenüber der unadditivierten Probe.

2.6.9 Thermische Eigenschaften

Mittels DSC-Untersuchung (differential scanning calorimetry) wurden Änderungen der Schmelzbereiche an Proben mit Laurinlactamanteil in der Matrix im Gegensatz zur Nullprobe aus ausschließlich Caprolactam untersucht.

Als Messbedingungen wurden zwei Aufheizungen und eine Abkühlung gewählt und dann die 2. Aufheizung zur Bewertung herangezogen. Der Temperaturbereich wurde von 20 – 300 °C mit einer Aufheizrate von 10 K / min gewählt. Ziel war es, bei diesen Probe den Schmelzbereich und dessen Änderung zu identifizieren. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, wurde der Schmelzbereich von 216 °C (0 % Laurinlactam) auf bis zu 203 °C (10 % Laurinlactam) abgesenkt.

Tabelle 10: DSC-Messwerte

Probencode / Probenbezeichnung	Mittelwert Schmelzbereich
2485 / 0	216 °C
2485 / 61 PA6G-co-PA12G 3 % Laurinlactam	216 °C
2485 / 62 PA6G-co-PA12G 5 % Laurinlactam	211 °C
2485 / 63 PA6G-co-PA12G 7 % Laurinlactam	207 °C
2485 / 64 PA6G-co-PA12G 10 % Laurinlactam	203 °C

2.6.10 Mechanische Eigenschaften / Wärmeformbeständigkeit

Nachdem Probekörper zur Messung der Wärmeformbeständigkeit aus den 2 mm dicken Platten herausgefräst waren wurden 4 mm dicke Platten gegossen.

Daraus wurden Zug-ISO-Normstäbe und Stäbe mit 80 x 10 x 4 mm zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften entnommen.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht einen anwendungstechnischen Blick, um den Einfluss der (Wärmeleitfähigkeits-)Additive zu untersuchen. Verschiedene Compounds wurden unterschiedlichen mechanischen Tests, wie Zugversuch DIN EN ISO 527-1 und Schlagzähigkeit DIN EN ISO 179 / 1eAU unterzogen.

Tabelle 11: mechanische Kennwerte ausgewählter trockener Guss-Polyamid-Rezepturen

Probenzusammensetzung	Zugfestigkeit [MPa]	Zug-E-modul [MPa]	Dehnung [%]	HDT [°C]	(Kerb-*) Schlagzähigkeit [kJ/m ²]
Nullprobe Brüggemann	70	2856	14	-	2,9*
PA 6 G + 20 % BN 10 µm	43	4293	1,8	-	2,8*
Nullprobe DSM	75	2050	12	71	-
PA 6 G + 5 % BN 0,5 µm	61	2121	4,0	85	2,6*
PA 6 G + 10 % BN 0,5 µm	62	2381	3,6	140	2,1*
PA 6 G + 20 % BN 0,5 µm	37	2334	1,8	161	1,6*
PA 6 G + 2 % Al ₂ O ₃	77	2154	-	-	3,4
PA 6 G + 5 % Al ₂ O ₃	72	1906	-	-	3,4

Zur Steigerung der Zugfestigkeiten kam es mit Bornitrid nicht. Der Zug-E-Modul wurde durch Einbringung von Bornitrid gesteigert. Besonders deutlich wird dies, wenn z. B. bei 20 wt% Additivgehalt von Bornitrid mit 10 µm durchschnittlicher Partikelgröße (Probe 2) den Proben mit 0,5 µm Korngröße (Probe 6) gegenübergestellt wird. Die Dehnung der additivierten Proben lag im Bereich von 1,8 – 4 %.

Durch die Einbringung von Bornitrid kann auch die Wärmeformbeständigkeit, HDT – A, des Gusspolyamides verbessert werden. Hier konnte die Wärmeformbeständigkeitstemperatur im Vergleich zur Nullprobe durch 20 wt% Bornitrid (d₅₀ – Wert: 0,5 µm) mehr als verdoppelt werden.

2.6.11 Farb- und Glanzuntersuchungen

Sauerstoffzutritt und auch verschiedene Füllstoffe können wegen ihrer Eigenfarbe und chemischen Nebenreaktionen während der Guss-PA-Herstellung die Materialfarbe verändern.

Derartige Farbänderungen können messtechnisch erfasst werden und mittels CIE-Lab-Farbkoordinaten dargestellt werden. Das von der Probenoberfläche reflektierte Licht wird hinsichtlich L, a und b charakterisiert. L gibt die Helligkeitsabstufung von schwarz nach weiß (0 bzw. 100) an. Dabei charakterisiert a den Farbbereich von rot nach grün (+a bzw. -a) und b den Farbbereich von gelb nach blau (+b bzw. -b).

Auf der Plattenoberfläche wurden Glanzeffekte erwartet, die durch die plättchenförmige Struktur der Bornitridpartikel begründet sind.

Dazu wurden auch Glanzmessungen an verschiedenen Punkten auf der Platte vorgenommen. Die Prüfung erfolgte laut DIN 6167 an Platten der Größe 50 x 50 x 2 mm³. Die Norm beschreibt die Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien. Dabei gibt die Vergilbungszahl die Änderung des Gelbwertes einer Probe durch Einflüsse wie z.B. chemische Reaktion, Temperatur oder Feuchtigkeit zeitabhängig an.

Tabelle 12: Farb- bzw. Glanzmessung

Probencodierung bzw. -bezeichnung	L*	a*	b*	Glanz
2485 / 0 (Nullprobe)	83,18	-4,38	4,91	6,6
2485 / 79 (5 % BN 30 µm)	90,97	-1,97	8,71	3,8
2485 / 80 (10 % BN 30 µm)	93,20	-1,53	7,66	4,6
2485 / 81 (20 % BN 30 µm)	95,09	-1,24	6,9	4,4
2485 / 76 (5 % BN 0,5 µm)	94,61	-1,68	6,21	9,5
2485 / 77 (10 % BN 0,5 µm)	96,70	-1,19	6,37	9,5

Mittels Farbuntersuchungen wurde der Unterschied der Nullprobe zu den additivierten Proben nachgewiesen (L* - Helligkeitsabstufung).

Durch Kohlenstofffasern und CNT erhielten die Proben erwartungsgemäß eine dunkelgraue bis tiefschwarze Einfärbung und wurden deswegen nicht farbmtrisch untersucht.

2.6.12 REM / TEM - Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und die Untersuchungen an den kohlenstofffaserhaltigen Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie sind im Anhang gesondert dargestellt.

2.6.13 Test weiterer Monomere / Laurinlactam in der Matrix

Ein Teil der Caprolactamschmelze wurde bei ausgewählten Rezepturen durch Laurinlactam ersetzt. Laurinlactam als Comonomer bietet in Polyamid 6 einige Vorteile, wie Verringerung der Dichte, Erhöhung der Abriebfestigkeit und Schlagzähigkeit. Zusätzlich führt eine reduzierte Wasseraufnahmefähigkeit bei wechselnder Umgebungsfeuchte zur Gewährleistung bzw. Erhöhung der Dimensionsstabilität.

Üblicherweise wird Laurinlactam, ein hydrophobes Comonomer, zur Reduzierung des Wasseraufnahmevermögens derartiger Composites verwendet. Eine Verringerung der Wasseraufnahme geht meist jedoch mit Abstrichen in der Mechanik einher. Bei den Proben, die Laurinlactam enthalten, wurde ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Zusätzlich wurden nicht additierte Guss-Polyamide (ein PA6G-co-PA12G) mit 3; 5; 7 bzw. 10 % Laurinlactam bezogen auf das Caprolactam in der Mischung (+ Aktivator / Katalysator) hergestellt. An diesen Proben wurde der Einfluss des Laurinlactamgehaltes auf den Schmelzpunkt der Guss-Polyamid-Nullprobe ermittelt.

Zur Abrundung des Eigenschaftsprofils wurden letztlich die Kenndaten des Gusspolyamides mit Laurinlactam in der Matrix im Vergleich zu der reinen Caprolactammatrix untersucht. Der Gehalt von Laurinlactam im Caprolactam betrug 7 %.

Tabelle 13: Codierung der Rezepturen mit Laurinlactam

Codierung	Rezepturen
2485 / 61	PA6G-co-PA12G 3 % Laurinlactam
2485 / 62	PA6G-co-PA12G 5 % Laurinlactam
2485 / 63	PA6G-co-PA12G 7 % Laurinlactam
2485 / 64	PA6G-co-PA12G 10 % Laurinlactam
2485 / 65	PA6G-co-PA12G – 5 % BN 482
2485 / 66	PA6G-co-PA12G – 10 % BN 482
2485 / 67	PA6G-co-PA12G – 20 % BN 482
2485 / 68	PA6G-co-PA12G – 5 % BN 641
2485 / 69	PA6G-co-PA12G – 10 % BN 641
2485 / 70	PA6G-co-PA12G – 20 % BN 641
2485 / 71	PA6G-co-PA12G – 5 % BN 205
2485 / 72	PA6G-co-PA12G – 10 % BN 205
2485 / 73	PA6G-co-PA12G – 20 % BN 205
2485 / 74	PA6G-co-PA12G – 10 % BN 482 + 10 % BN 205
2485 / 75	PA6G-co-PA12G – 10 % BN 641 + 10 % BN 205

2.7 Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Im Vergleich aller erzielten Ergebnisse der erfolgreich polymerisierten Rezepturen zeigt sich folgendes Bild:

Optimalrezeptur: PA6G mit 30 % BN (d_{50} – Wert: 30 μm): **1,96 W / m * K**

2.7.1 Technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Der Stand der Technik zum Thema ist im Anhang im Kapitel „Literaturrecherche“ im Kapitel „Darstellung der patentrechtlichen Situation“ dargelegt und lässt sich wie folgt zusammenfassen:

Es ist möglich, mit Bornitridpartikeln z. B. Thermoplaste und Epoxidharzsysteme wärmeleitfähig auszurüsten. Meist wird dies mit Ruß, Kohlenstofffasern, CNT oder Metallpartikel bzw. Mischformern derartiger Additive versucht.

Bei Guss-Polyamid soll die geeignetste Lösung eine Mischung aus nanoskaligem und grobteiligerem Bornitrid sein.

Speziell in Patent JP 2008214398 wird u. a. empfohlen, 10 ... 34 wt% Bornitrid in Guss-PA einzuarbeiten.

Offengelegt werden dort (im Vergleich zu den Arbeiten dieses Projektes) auch ähnliche Rezepturen und Partikelgrößen. Im Anspruch 6 geht es um Wärmeleitfähigkeiten größer 1 W / m * K.

Es ist jedoch nicht explizit zu entnehmen, ob dazu Bornitrid verwendet wurde (ein unbekanntes „bulking agent“, welches z. B. Bornitrid, Graphit, Aluminiumoxid, Siliziumkarbid sein kann), wenn ja, welche Korngröße dieses hatte oder ob mit bimodaler Korngrößenverteilung gearbeitet wurde bzw. ob noch andere „bulking agents“ zusätzlich verwendet wurden.

Weiterhin ist nicht direkt zu ermitteln, ob die gleiche Messmethode angewendet wurde und die Wärmeleitfähigkeit in x-Richtung mit „größer 1“ angegeben wurde. Höchstwert aller Rezepturen war dann jedoch lediglich 1,6 W / m * K. Dieser Wert wurde mit einer Wärmeleitfähigkeit von 1,96 W / m * K in x-Richtung innerhalb des Projektes deutlich übertroffen.

2.7.2 Aussage zu Produkten von Wettbewerbern

Die aprocas GmbH, Steinfeldstraße 5, 39179 Barleben, entwickelt und liefert verschiedenste Speziallösungen im Bereich der Polyamid-Guss-Produkte. Dabei wird vor allem auf die mechanischen Eigenschaften Wert gelegt (Abriebfestigkeit, Zähigkeit bei hoher Härte), aber auch auf thermische Eigenschaften (Hitzebeständigkeit). Als Additive werden vorwiegend Glasfasern bzw. -kugeln eingesetzt. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit spielt bei aktuellen Produkten jedoch keine vordergründige Rolle.

Die Ensinger GmbH, Rudolf-Diesel-Str. 8, 71154 Nufringen, stellt ebenfalls Gusspolyamid-Halbzeuge her. Unter dem Markennamen TECAST werden verschieden ausgerüstete Gusspolyamid 6 – Typen in unterschiedlichen Farben bereitgestellt. Als charakteristisch wird die hohe Zähigkeit und die hohe Beständigkeit gegen Spannungsrisse beschrieben. Beispielrezepturen (Nullprobe) weisen eine Wärmeleitfähigkeit von $0,38 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ auf. Produkte mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit werden aktuell jedoch nicht vordergründig beschrieben.

Die Licharz GmbH, Technische Kunststoffe, Industriepark Nord, 53567 Buchholz, stellt ebenfalls Gusspolyamide her, wobei im drucklosen Gussverfahren diverse additivierte Monomerschmelzen in speziellen Formen direkt zum Halbzeug oder Formteil polymerisiert werden. Durch Zusätze wie z. B. Festschmierstoff oder Wärmestabilisatoren und durch Modifikationen im Polymeraufbau lassen sich die Guss-Polyamid-Eigenschaften für bestimmte Anwendungsfälle gezielt anpassen. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit spielt im aktuellen breiten Anwendungsfeld des maßgeschneiderten Werkstoffangebotes keine wesentliche Rolle.

2.7.3 Innovativer Beitrag

Innerhalb des Forschungsprojektes ist es gelungen, ein neuartiges, hochwärmeleitfähiges Gusspolyamid mittels Bornitrid verschiedener Körnung zu entwickeln.

Zu den neuartigen Guss-PA-Composites führte eine sorgfältige Auswahl geeigneter Modifikatoren, woraus wärmeleitfähig ausgerüstete, plattenförmige Halbzeuge aus Guss-Polyamid durch drucklose anionische Lactampolymerisation hergestellt wurden.

Bei Rezepturen mit $\leq 20 \%$ BN wurden Wärmeleitfähigkeiten deutlich über $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erreicht.

Die Weiterentwicklung des Herstellungsverfahrens hinsichtlich materialtechnisch günstiger Verarbeitungsbedingungen wurde optimiert.

Anwendungsmöglichkeiten sind hochbeanspruchte Teile, wo Friktionswärme schnell abgeführt werden muss, um Schädigungen am Bauteil zu verhindern.

2.7.4 Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Die Innovation des Forschungsprojektes besteht darin, Gusspolyamid durch anorganische Additive hoch wärmeleitfähig auszurüsten. Hierzu kam Bornitrid unterschiedlicher Korngröße in Kombination mit Al_2O_3 , TiO_2 , MWCNT bzw. Kohlenstofffasern zum Einsatz.

Zielstellung des Projektes war, die durch Reibung auf der Oberfläche entstehende Wärme in das Bauteil zu übertragen, so dass das gesamte Bauteil eine einheitliche Temperatur hat. So sind Spannungsrisse aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung nicht möglich. Die gleichmäßige Verteilung der Wärme, z. B. in einer Rolle, bewirkt eine Senkung der Oberflächentemperatur bzw. eine Verlängerung der Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Temperatur. Damit stellt man bei Dauerbetrieb dieser Rollen z. B. eine längere Betriebsdauer sicher oder ggf. eine Einsparung der Oberflächenkühlmittel. Bislang wurde bei mechanisch stark beanspruchten Teilen aus Gusspolyamid auf eine Wärmeableitung in das Bauteil verzichtet. In großtechnischer Produktion wurden stattdessen spezielle Silikone in die Matrix eingearbeitet und so die Gleitreibung verringert. Damit wurde auch die durch Reibung entstehende Wärme verringert. Allerdings wurden wichtige mechanische Kenndaten reduziert (E-Modul, Kugeldruckhärte). Bisher wurden die Additivkombinationen Bornitrid / CNT und Bornitrid / Kohlenstofffasern in der Literatur noch nicht in Bezug auf die Verbesserung der Wärmeleitung in Bauteilen aus Gusspolyamid beschrieben. Innerhalb des abgeschlossenen Projektes sollten Wärmeperkolationspfade im Gusspolyamid erzeugt werden, sowohl durch die Einarbeitung von Bornitrid allein als auch durch die Einarbeitung von Bornitrid in Kombination mit CNT bzw. CF. Hierbei stellte die Korngröße der Bornitridteilchen eine wichtige Größe dar, weil kleinere Teilchen besser in der Matrix verteilt werden können. Mit kleineren Partikeln sind jedoch Additiv-Matrix-Übergänge möglich, an denen Wärmeverluste auftreten können. Diese Verluste wurden durch bessere Partikelanbindung minimiert. Durch größere Partikeldurchmesser wurden die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Im Projekt wurde deshalb Bornitrid mit einer bimodalen Korngrößenverteilung untersucht.

Das Aspektverhältnis spielte beim Einsatz der CNT bzw. CF eine wichtige Rolle, weil die Wärmeleitung entlang der Nanoröhre bzw. der Faser ohne störende Additiv – Matrix – Übergänge erfolgt. So war auch die Anbindung an die polymere Matrix wichtig, um den thermischen Widerstand an diesen Übergängen (Additiv – Matrix) gering zu halten.

Der Wärmegradient zwischen Bauteiloberfläche und Bauteilinnerem wird üblicherweise vermieden, indem durch den Einsatz der Wärmeleitfähigkeitsadditive eine gleichmäßige Erwärmung des gesamten Bauteils erreicht wurde. Damit können zwei Verbesserungen erzielt werden. Das Formteil kann eine bessere Kristallisation im Herstellungswerkzeug erreichen. Damit einher sollte ein Festigkeitsgewinn und eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit gehen. Weiterhin kann man so eine Erhöhung der Gebrauchsdauer mechanisch stark beanspruchter Teile erzielen.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse

3.1. Zielsetzung des Antrages

Ziel war eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit der nicht additivierten Nullprobe durch anorganische Wärmeleitfähigkeitsadditive im Guss-Polyamid. Nachfolgend werden Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages bewertet, Bezug auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit genommen und auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises eingegangen.

3.2. Erzieltes Ergebnis

Durch Einbringen von Bornitrid mit variierenden Aspektverhältnissen in verschiedenen prozentualen Gehalten ist es gelungen, das Projektziel nicht nur zu erreichen, sondern auch deutlich zu übertreffen.

Literatur- und Messwerte der Wärmeleitfähigkeit einer nicht additivierten Nullprobe zwischen 0,25 und 0,4 W / m * K als Grundlage führten innerhalb der Entwicklungstätigkeiten zu einigen Rezepturen mit doppelter Wärmeleitfähigkeit.

Herausragende Rezepturen ergaben Messwerte bis zu 2 W / m * K und übertrafen damit das Projektziel um ein Vielfaches, denn die Ausgangsgröße der Wärmeleitfähigkeit konnte bis auf 600 % gesteigert werden. Dies gelang speziell bei Rezepturen mit Bornitridgehalten größer 20 wt%.

3.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da mit dem gezeigten Arbeitsaufwand die Modifizierung anwendungsrelevanter Materialeigenschaften sehr deutlich gelang – speziell die Anhebung der Wärmeleitfähigkeit bei unterschiedlichst zusammengesetzten Rezepturen – wird der Arbeitsumfang innerhalb des Projektes als durchaus angemessen betrachtet.

Diese Modifizierungsschritte waren notwendig, um sowohl dem additivierten Werkstoff als auch dem drucklosen Verfahren verschiedene Einsatzgebiete mit erhöhtem Innovationspotential zu ermöglichen.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse inklusive aktualisiertem Verwertungsplan

Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung der FuE-Ergebnisse mit den jeweiligen Anwendungsbereichen wären allgemein Einsatzfelder von Gusspolyamid-Halbzeugen, bei denen eine Wärmeableitung durch das Bauteil mittels wärmeleitfähig ausgerüstetem Werkstoff sinnvoll erscheint (z. B. Platten, Laufrollen, Wälzlager bzw. Walzenteile). Im Automotive-Bereich wären Kleinteilserien von Interesse, die als zusätzliche Funktionalisierung eben Wärme abzuleiten hätten. Weiterhin wären im Sondermaschinenbau oder auch im Bergbau bzw. der rohstoffverarbeitenden Schwerindustrie (Aufnahme von Reibungswärme, ohne Spannungsrisse) Einsatzmöglichkeiten von Gusspolyamid mit Bornitridadditivierung denkbar.

4.1 Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation

Der Einsatz von Additiven wie Bornitrid zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit ist in Thermoplasten durchaus üblich, wie die stetig aktualisierte Literaturrecherche zum Projekt zeigte. Additiviertes Gusspolyamid ist ebenfalls kommerziell erhältlich, wobei die Füll- bzw. Verstärkungsstoffe vorwiegend mechanisch-thermische Eigenschaftssteigerungen zum Ziel haben bzw. auf elektrische Leitfähigkeit ausgelegt sind.

Exemplarisch seien 3 Produkte von kommerziellen Anbietern erwähnt, die sich in die Produktpalette der additivierten Gusspolyamide einordnen lassen.

Verschiedenste Gusspolyamid-Formulierungen werden beispielsweise von der aprocas GmbH entwickelt und geliefert. Hier werden vor allem die mechanische Eigenschaften eingestellt, wie z. B. Abriebfestigkeit und Zähigkeit bei hoher Härte). Weiterhin werden Additive zur Hitzestabilität eingesetzt. Vorwiegend werden Glasfasern bzw. -kugeln verwendet.

Die Ensinger GmbH stellt ebenfalls Gusspolyamid-Halbzeuge z. B. in unterschiedlichen Farben her. Hier stehen auch z. B. hohe Zähigkeit und hohe Beständigkeit gegen Spannungsrisse im Vordergrund.

Die Licharz GmbH stellt Gusspolyamide her, worin durch Zusätze wie z. B. Festschmierstoff oder Wärmestabilisatoren und durch Modifikationen im Polymeraufbau die Eigenschaften für bestimmte Anwendungsfälle gezielt angepasst werden.

Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit spielte bei den vorgestellten Rezepturen bzw. Halbzeugen keine Rolle.

4.2 Charakterisierung der Marktgröße, -entwicklung und des angestrebten Marktanteils

Die weltweite Herstellung von Polyamid 6 (ohne Fasern bzw. Folien) betrug im Jahr 2004 ca. 1,1 Mio t (PA 66 ca. 1 Mio t, übrige ca. 0,3 Mio t). Im Gegensatz zu anderen großtonnagig hergestellten technischen Thermoplasten besetzt Gusspolyamid eine Nische zur Herstellung von Halbzeugen im Kunststoffmarkt. Daraus werden bevorzugt Bauteile gefertigt, die wegen ihrer Größe oder ihrer komplizierten Geometrie nicht mit herkömmlichen Spritzgussverfahren hergestellt werden können bzw. für Einzelanfertigungen oder Kleinserien (Rapid Prototyping).

In Deutschland werden jährlich etwa 20000 Tonnen Gusspolyamid-Halbzeuge hergestellt, davon ca. 65 % durch Stand- und Schleudergussverfahren und ca. 35 % durch Rotationsgussverfahren. Damit ist Deutschland europaweit führend. Die restlichen europäischen Kapazitäten belaufen sich auf ca. 8000 Tonnen. Der europäische Gesamtmarkt für Guss-Polyamide besaß 2010 ein Gesamtvolumen von 28000 Tonnen. Der Exportanteil deutscher Firmen lag zur Jahrtausendwende bei ca. 30 % und wird auch aktuell auf diese Größenordnung geschätzt.

Polyamid wird aufgrund seiner chemischen bzw. Temperaturbeständigkeit im Fahrzeugbau angewendet, z. B. für Motorbauteile wie Ansaugsystem und Kraftstoffleitung bzw. Motorabdeckung. Im Bereich der abriebfesten technischen Maschinenteile spielten Zahnräder, Laufrollen und (Gleit-)Lager eine große Rolle. Innerhalb der Elektrotechnik wird Polyamid für Isolationsteile verwendet und außerdem kommt es noch bei unzerbrechlichen Haushaltsgegenständen zum Einsatz. Die Marktanteile von Gusspolyamid sind prozentual eher gering einzuschätzen. In der nachfolgenden Übersicht sind die Hauptanwendungsgebiete für Formteile oder Halbzeuge aus Guss-Polyamid dargestellt:

Bauwirtschaft (Behälterbau)	35,5 %
Fördertechnik und Hebezeuge	19,0 %
Maschinen- und Anlagenbau	18,0 %
Stahl- und Walzwerkbau	10,0 %
Fahrzeugbau/Verkehrstechnik	6,0 %
Nahrungsmittelindustrie	3,0 %
Andere Branchen	8,5 %

Tab. 14: Einsatzgebiete für Gusspolyamid

Einsatzfelder werden in den Branchen Fördertechnik und Hebezeuge, Maschinen- und Anlagenbau, Stahl- und Walzwerkbau und Fahrzeugbau / Verkehrstechnik gesehen. Insgesamt ist anfangs mit einer Substitution von 2500 - 5000 t / a (10 - 20 %) zu rechnen. Durch diese innovativen Materialien kann eine Erweiterung des Einsatzgebietes erfolgen. Dadurch wird sich das gesamte Marktvolumen an Bauteilen aus Gusspolyamid um ca. 2-3 % erhöhen.

Erste Schritte zur Prüfung der Patentwürdigkeit sollen noch 2013 in Zusammenarbeit mit Forschungs- bzw. Industriepartnern vom TITK initiiert werden. Im Unterschied zu in der Patent- und Literaturrecherche genannten Verfahrensteilschritten und Produktgruppen, könnten Schutzrechte im Bereich wärmeleitfähiges Gusspolyamid mit speziell aufbereitetem Bornitridadditiv sinnvoll sein. Dies hängt jedoch von der Beurteilung der generellen Patentwürdigkeit, sowohl durch Recherchen des TITK als auch durch fundierte Einschätzungen der Industriepartner, ab.

Vorgängerprojekte zu additiviertem Guss-Polyamid im TITK waren z. B.:

- ☀ 2007: IW 050095 Polyamid – Nanocomposites
mittels anionischer Polymerisation
- ☀ 2009: IW 070020 Carbon Nanotube /
Guss – Polyamid – Nanocomposites
- ☀ 2010: KT 4483 Verbesserung mechanischer und thermischer Eigenschaften
von anionisch polymerisierten Kunststoffen
mit Spezialglasfasern und weiteren Additiven

4.3 Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse

Die Umsatzerwartungen werden nach Art und Umfang für fünf Jahre nach Projektabschluss mit Ausweisung der anteiligen Forschungs- und Entwicklungskosten und Gewinne dargestellt.

Jahr	2013	2014	2015	2016	2017
Umsatzerwartung in Euro	5.000	10.000	20.000	20.000	10.000

Die Geldsummen ergeben sich aus Schätzungen zu Einnahmen aus Forschungs- und Dienstleistungsaufträgen, jeweils mit Materialbemusterung, Masterbatchentwicklung und Halbzeugherstellung sowie -charakterisierung.

4.4 Geschätzte Umsätze in Drittunternehmen durch die Nutzung der FuE-Ergebnisse

Jahr	2013	2014	2015	2016	2017
Umsatzerwartung in Euro	7.000	12.000	30.000	30.000	20.000

4.5 Transferkonzeption der gemeinnützigen Forschungseinrichtung

Die innerhalb dieses Forschungsprojektes erlangten Ergebnisse sollen vom TITK an interessierte Industriekunden weitergegeben werden.

Dies solle in Form von gemeinsamer Anlagenentwicklung bzw. weiterführender Masterbatcherforschung geschehen.

Außerdem wären Lizenzen denkbar, um spezielle Additivierungsschritte der interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Die Entwicklungsergebnisse werden auf Messen und Seminaren sowie innerhalb der geplanten Veröffentlichungen transferiert.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes

Besonders die Verwendung von Bornitrid geeigneter Größe, Aufmachung und Einsatzmenge hat sich für den Zweck der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit als geeignet erwiesen.

Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten, interessierten Anwendern maßgeschneiderte Gusspolyamid-Halbzeuge mit voreingestellten Wärmeleitfähigkeiten bereitzustellen.

6. Erworbene bzw. angemeldete Schutzrechte für Vorhabensergebnisse

Vom TITK wird beabsichtigt, im Unterschied zu oben genannten Verfahrensteilschritten, Schutzrechte im Bereich wärmeleitfähiges Gusspolyamid mit Mischungen von Bornitrid verschiedener Partikelgröße anzumelden.

Erste Schritte hierzu bzw. der weitere zeitliche Ablauf hängen von der Beurteilung der generellen Patentwürdigkeit ab.

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

- Posterpräsentationen auf den Kunststoffmessen „K“ (2013 und 2016, Düsseldorf) bzw. Friedrichshafen (2014, 2015) oder auf Fachtagungen wie z. B. der Technomer (2013 bzw. 2015, Chemnitz)
- Publikationen im Internet auf den Seiten verschiedener Fachzeitschriftenverlage, Kurzinformation auf plasticker.de bzw. auf den Internetseiten vom TITK und kooperierenden Bibliotheken
- Fachartikel, z. B. in der Zeitschrift „Kunststoffe“ (Hanser Verlag), artverwandten Publikationen wie dem Kunststoff Magazin (WEKA Verlag) oder dem „Plastverarbeiter“ (Hüthig-Verlag) und deren englischsprachigen Pendanten
- Veröffentlichungen innerhalb von Seminarreihen (z. B. mitteldeutscher Kunststofftag, Veranstaltungen der Fördergemeinschaft Polykum Mitteldeutschland)
- Vorstellung der Thematik auf regionalen Netzwerkveranstaltungen der Industrie

8. Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die FuE-Förderung dieses Entwicklungsprojektes MF 100073 im Rahmen des INNO-KOM-Ost-Programmes.

Weiterhin dankt die Projektleiterin den Mitarbeitenden der Abteilung Kunststoff-Forschung des TITK e.V., speziell denen in Laboren und Technika.

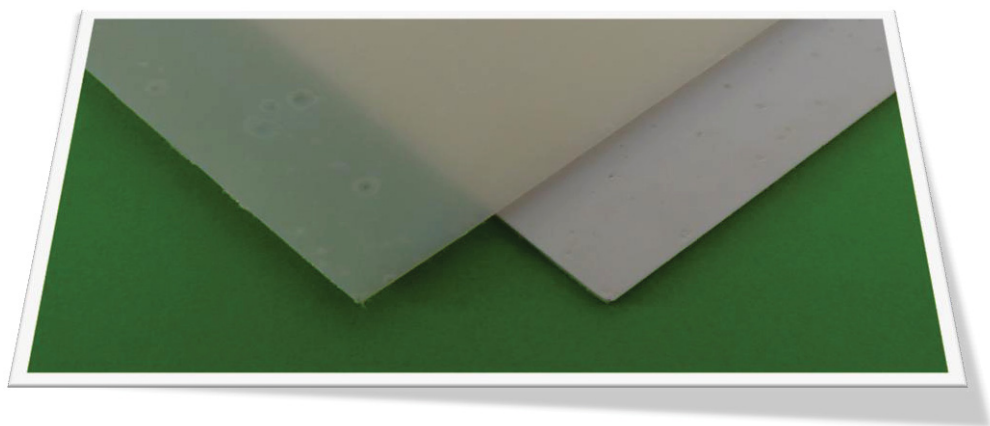


Foto 01: Guss-PA-Platten:

Nullprobe (durchsichtig-gelblich links), Platte mit 20 % BN (opak-weißlich rechts)

ANHANG

zum FuE-Vorhaben

Reg.-Nr.:

MF 100073

Kurztitel:

Wärmeleitendes Gusspolyamid

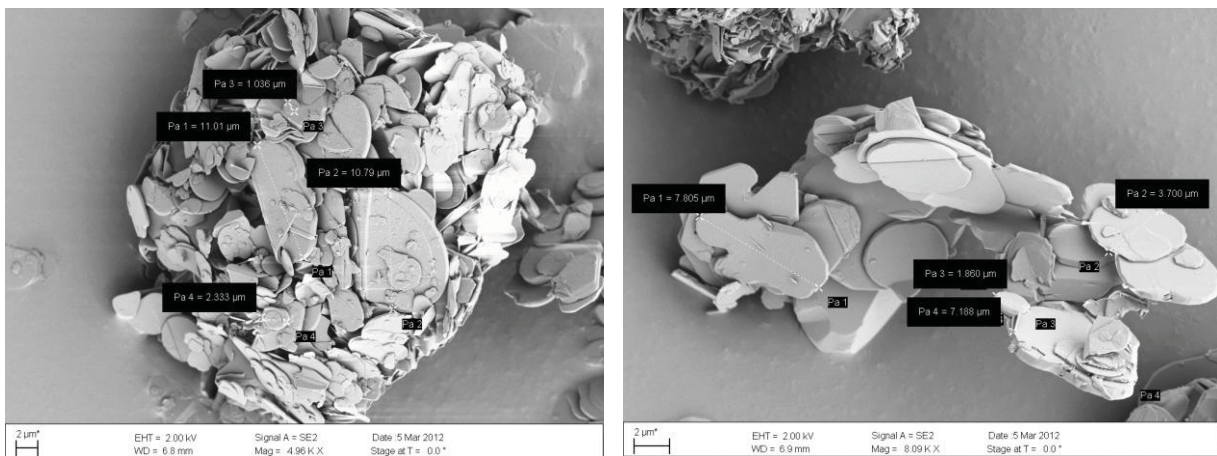
Laufzeit:

01. Januar 2011 – 31. Dezember 2012

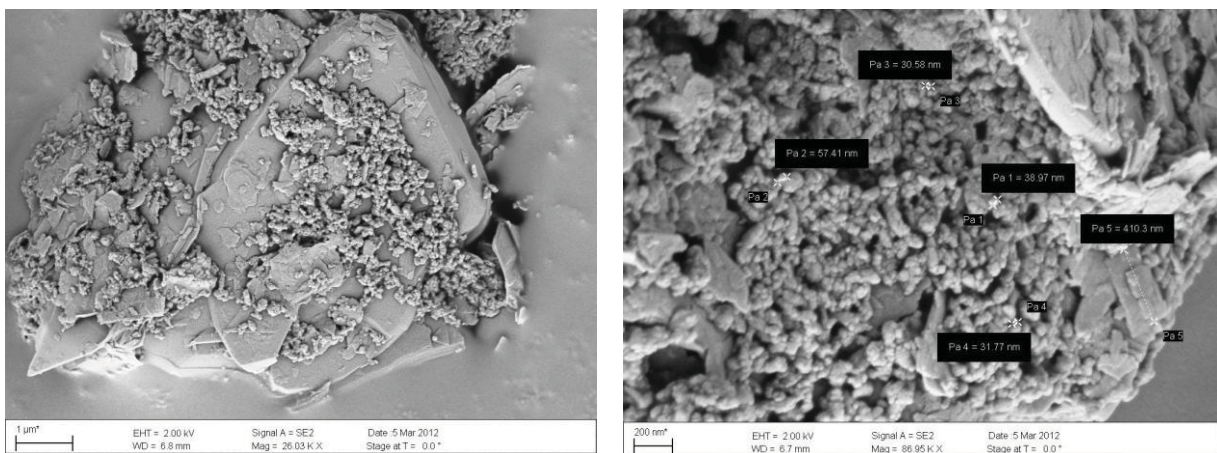
Anhang: Raster- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie

Um die ursprüngliche Aufmachung sowie Größe, Verteilung bzw. Ausrichtung und Anhaftung zu untersuchen, kam bei Bornitrid und den Dispergierhilfsadditiven die Methode der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz. Der Additivgehalt in der Polymermatrix wurde bei BN oder Dispergierhilfsmitteln über den Glührückstand kontrolliert.

Die Charakterisierung des Ausgangsstoffes Bornitrid unterschiedlicher Körnung bzw. Plättchenform und -größe erfolgte jeweils im Ursprungszustand und nach Sprühtrocknung.



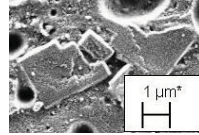
REM-Aufnahme 01: Bornitrid unterschiedlicher Körnung vor der Sprühtrocknung



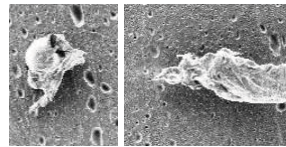
REM-Aufnahmen 02: Bornitrid unterschiedlicher Körnung nach der Sprühtrocknung

Die Additivgröße bzw. -verteilung des Bornitrids in der Guss-Polyamidmatrix wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert.

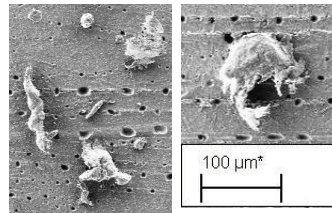
Guss-PA mit Bornitrid mit Korngröße d_{50} : 0,5 μm



Guss-PA mit Bornitrid mit Korngröße d_{50} : 5 μm



Guss-PA mit Bornitrid mit Korngröße d_{50} : 30 μm



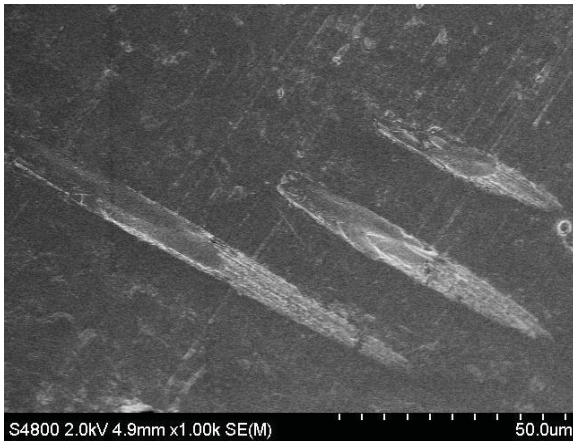
Für kohlenstofffaserhaltige Compounds sowie Rezepturen mit CNT wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) herangezogen.

Der additierte Polymerwerkstoff wurde einer teilweisen visuellen Wertung mittels TEM-Aufnahmen unterzogen, um die Größe der eingearbeiteten Additive und deren Verteilung auszumachen.

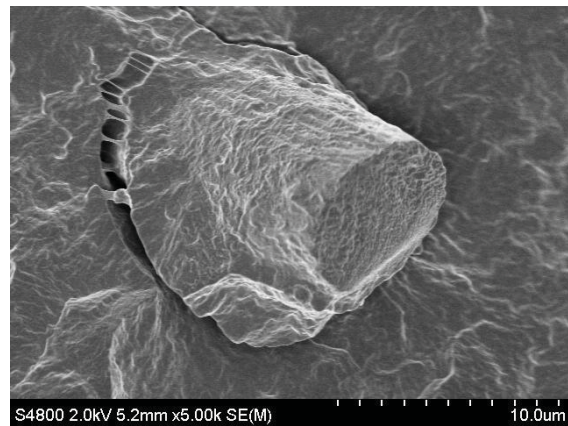
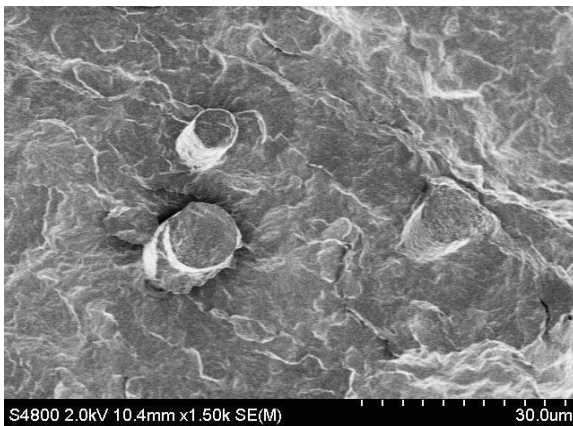
Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit der Proben mit faserförmigen Füllstoffen gegenüber denen mit plättchenförmigem Bornitrid sollten die positiven Effekte der Proben mit CF bzw. CNT mittels TEM-Aufnahmen komplettiert dargestellt werden.

So sieht man auch eventuelle Partikel- bzw. Faseragglomeration, die während des Dispergierens, des Schmelzemischens und der Formfüllung einschließlich Polymerisation passieren kann.

Anhang: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

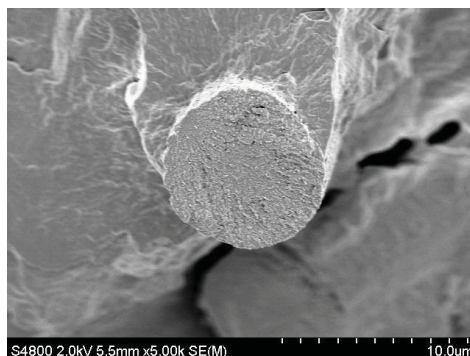
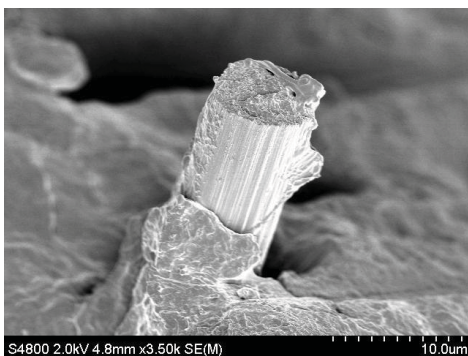


TEM-Aufnahme 01: Probe 2485 / 82: Guss-PA mit 2 % CF



TEM-Aufnahmen 02: Kohlenstofffaser innerhalb Guss-PA mit 2 % CF

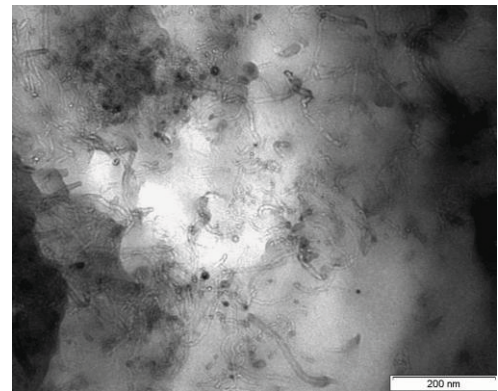
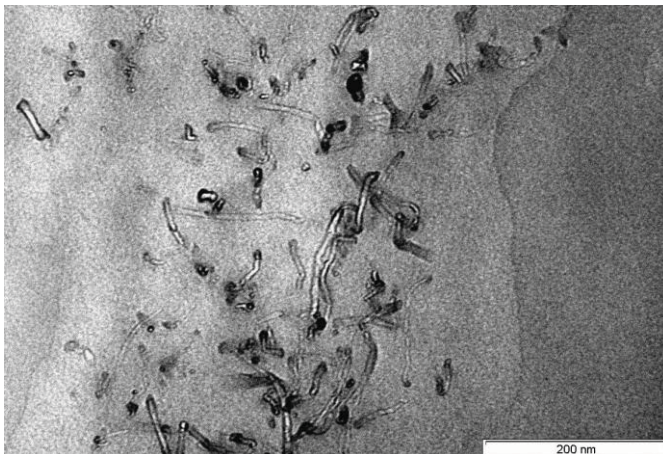
Zur Visualisierung der Partikelverteilungsmuster in der Gusspolyamidmatrix wurden Ausschnitte der Proben im TEM begutachtet. Die Kohlenstofffasern sind an Halbzeugen mit 2 bzw. 5 % CF-Gehalt untersucht worden, wobei die Ursprungsplatten zweigeteilt wurden in obere und untere Hälfte. Einzelne Fasern und deren Länge bzw. Durchmesser sind klar zu erkennen und auch die Faserverteilung im Matrixausschnitt konnte begutachtet werden.



TEM-Aufnahmen 03: Kohlenstofffaser innerhalb Guss-PA mit 5 % CF

Das Vorhandensein bzw. die Verteilung der CNT in den Composites ließen sich ebenfalls mittels Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen belegen (siehe Abb. unten).

Probe 2485 / 84 stellt Guss-PA mit 1 % CNT dar, eine Probe mit 2 % CNT konnte nicht dargestellt werden. Auf den TEM-Abbildungen sind sowohl verflochtene „Nester“ als auch eine gewisse Vereinzelung zu erkennen. Weiterhin ist die Betrachtung der Faserlängen, -durchmesser und Abstände zwischen den CNT.



TEM-Aufnahmen 04: TEM-Abb.: Guss-PA mit 1 % Carbon Nanotubes

Anhang: Literaturrecherche

Caprolactam wird aktiviert anionisch polymerisiert, indem man die Reaktion mit Natriumcaprolactamat startet (Katalysator).

Die Polymerisation setzt nach Zugabe eines Aktivators, hier ein Polyisocyanat, augenblicklich (bei Temperaturen größer 90 °C) ein und ist im Zeitraum zwischen 1 und 5 min beendet. Dies ist ein Vorteil gegenüber der hydrolytischen Polymerisation des Caprolactams, die bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes wenigstens 12 h erfordert.

Im Gegensatz zur hydrolytischen Polymerisation gelingt es beim Guss-Polyamid wegen der relativ niedrigen Temperaturen den Gehalt an niedermolekularen Anteilen in den Platten / Halbzeugen / Formteilen wesentlich geringer zu halten (Restmonomergehalt z. B. 0,67 %).

Meist werden in der Praxis unter Ausschluss von Feuchtigkeit zwei Lactamschmelzen hergestellt, wobei die eine mit Katalysator und die andere mit Aktivator und ggf. weiteren Additiven versetzt werden. Kurz vor dem Polymerisieren werden beide Schmelzen intensiv gemischt und in einer vorgeheizten Werkzeugform (hier 170 °C) auf Reaktionstemperatur gebracht. In der Regel wird die Polymerisation des Caprolactams bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C durchgeführt. Dadurch erstarren die Formteile sehr schnell und können kurze Zeit später ab einer gewissen Temperatur, auf welche das Werkzeug heruntergekühlt wurde, entformt werden.

Eine weitere Zielsetzung war die anionische Polymerisation von Laurinlactam, oberhalb der Schmelztemperatur des Lactams von 151 °C.

Die unter Ausschluss von Feuchtigkeit verlaufende Bildung von Polyamiden aus Lactamen durch aktivierte anionische Polymerisation hat seit den 50er Jahren mit der Auffindung geeigneter Aktivatoren praktische Bedeutung erlangt und zu einer Entwicklung von Verfahren für die Fertigung von großvolumigen Formteilen und Halbzeugen aus Caprolactam und Laurinlactam beigetragen. [01]

Polyamide werden meist nach konventionellen thermoplastischen Verformungsverfahren verarbeitet, z. B. zu Formteilen. Für durch Ringöffnungspolymerisation herstellbares Polycaprolactam ist auch alternativ ein Prozess in der Anwendung, bei dem Synthese des Polymeren und seine Verformung integriert ablaufen: → Guss-PA.

Polyamid 6, welches durch anionische Ringöffnungspolymerisation hergestellt wurde, zeichnet sich im Vergleich zu anderen Polyamiden durch hohe Molmassen und Kristallinitätsgrade aus. Es weist auch einen geringen Restmonomergehalt auf. Darauf ist das im Vergleich zum Polykondensat PA6 hohe mechanische Eigenschaftsniveau zurückzuführen.

Bei der Auswahl der Modifizierungskomponenten ist anzustreben, dass die hochsensible Ringöffnungspolymerisation unter Verwendung von Standardbedingungen ablaufen kann.

Es werden gebräuchliche Prozessparameter angestrebt, so dass man z. B. Schmelze- und Formwerkzeugtemperatur bzw. die Polymerisationszeiten nicht verändern muss. Dies ermöglicht die Anwendung der Rezepturen für ein typisches Guss-PA-Herstellungsverfahren. Die Untersuchung von Wechselwirkungen oder Synergieeffekten zu anderen, speziell nanometrischen Additiven, stand in dieser Arbeit im Vordergrund.

Allerdings besitzen diese Guss-Polyamide materialbedingte Grenzen, die aus der für technische Kunststoffe untypischen, relativ hohen Wasseraufnahme, der begrenzten Wärmeformbeständigkeit sowie dem Brandverhalten resultieren. Ebenso kann man die Einsatzgebiete für dieses reaktive Formgebungsverfahren mit applikationsspezifischen Materialadaptionen ausweiten (z. B. Motorraum (hohe Wärme), Außenanwendungen (häufiger Klimawechsel)).

Gewünschte Eigenschaftssteigerungen für Gusspolyamid waren beispielsweise die Wärmeformbeständigkeit, Festigkeit / Steifigkeit, mechanische und thermische Langzeitstabilität unter Belastung und eine geringere Wasseraufnahme.

Materialwirtschaftliche und technologische Optimierungen sollten einen breiten Einsatz dieses Fertigungsprozesses ermöglichen und in neuen, nachgefragten Produkten münden. Dies wird meist über den Einsatz von Füll- bzw. Verstärkungskomponenten realisiert. Gegenwärtig kommen vor allem viskositätserhöhende Modifikatoren / Thixotropierungsmittel zum Einsatz, um das Einbringen und homogene Verteilen von z. B. GF in die Monomerschmelze zu unterstützen.

In diesem Zusammenhang orientieren sich neue Materialforschungstrends an unterschiedlichen Aspektverhältnissen nanoskaliger Füllstoffe. Bei Guss-PA spielt die chemische Verträglichkeit mit der speziellen Polymerisationsreaktion und der prozesstechnischen Umsetzung eine Rolle.

Das zentrale Anliegen dieser Arbeit war die Verbesserung mechanischer Eigenschaften (z. B. Wärmeformbeständigkeit) sowie ein reduziertes Wasseraufnahmevermögen von Guss-PA 6. Zur Verbesserung der Polymereigenschaften wurden nanoskalige Füllstoffe verwendet. Diese waren unterschiedlich zusammengesetzt und wiesen variierende Aspektverhältnisse auf. Besonders geeignete Füllstoffe wurden durch potenzielle Haftvermittler in ihrer Wirkung unterstützt.

Von den 3 Gruppen sphärischer Füllstoffe (Metalloxid/Hydroxide, Siliziumcarbid /-nitrid bzw. Kohlenstoffpartikel) zeigten besonders die kohlenstoffbasierten Füllstoffe für einen Gehalt von 1 – 2 % deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sowie eine Verringerung der Wasseraufnahme (bis 25 %). Bei einem Gehalt von 3 % gelangen weitere Steigerungen einiger mechanischer Eigenschaften. Als potenzieller Haftvermittler wurde 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan verwendet. Dieser verbesserte die Leistungsfähigkeit ausgewählter oberflächenmodifizierter Aerosile. Die Kohlenstoffpartikel blieben jedoch am effektivsten.

CNT zeichnen sich gegenüber sphärischen Füllstoffen durch ein großes Aspektverhältnis aus. CNT-Composite konnten unter Laborbedingungen aufgrund hochviskoser Monomerschmelzen lediglich mit 0,6 und 0,8 % CNT präpariert werden. Die Ergebnisse der sphärisch strukturierten Nanopartikel verbesserten sich nicht. Zusammenfassend wurden mit Kohlenstoff-Nanopartikeln (bis 3 %) verbesserte mechanische Werte und eine verringerte Wasseraufnahme erreicht. Der Einfluss der Schmelze- und Werkzeugtemperatur sowie der Anteile Aktivator / Katalysator auf Reaktionsgeschwindigkeit, Schmelzpunkt und Kristallinität wurde untersucht und daraus geeignete Rezepturen mit Füll- und Verstärkungsstoffen abgeleitet. Für signifikante Eigenschaftsverbesserungen wurde eine geeignete Einarbeitung von Glas- bzw. Carbonfasern untersucht. Weiterhin wurden innerhalb der getesteten nanoskaligen Additive Thixotropiermittel gefunden. Diese verhindern die Fasersedimentation und ermöglichen die Einarbeitung von gemahlener oder geschnittenen (geeigneten kommerziell verfügbaren) Fasern. Faseranteile von 5 – 8 wt% (GF und CF) führten zu hohen Festigkeiten und Steifigkeiten. [02]

Neben vielen positiven Eigenschaften (geringes Bauteilgewicht, Dämpfungsvermögen zur Reduzierung von Schwingungen und Geräuschen, gute Spanbarkeit, niedrige Restspannungen, hohe Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen) hat Gusspolyamid allerdings eher isolierende thermische Eigenschaften mit einer intrinsischen Wärmeleitfähigkeit von $0,23 \text{ W / m} \cdot \text{K}$. [03]

Gusspolyamid wird derzeit in einer breiten Palette industrieller Anwendungen eingesetzt und gehört zu den innovativsten Thermoplasten. Gusspolyamid dient inzwischen sogar als Metallersatz, z. B. in der Automobilindustrie. Vorteile des Werkstoffes liegen aber auch in der Produktion immer kleinerer Komponenten mit komplexer Geometrie. Diese werden besonders für elektrotechnische und elektronische Zwecke benötigt. Typische Gusspolyamid-Produkte sind derzeit auch Behälter, Platten, Rohre, Zahnräder, Lager, Seilscheiben und Seilrollen. [04]

Gusspolyamid 6, ein durch anionische Polymerisierung von Caprolactam entstandener Kunststoff mit hohem Molekulargewicht, wird durch Gießen der monomeren Caprolactamschmelze im Werkzeug direkt polymerisiert (Reaktion: basisch katalysiert, Bedingungen: drucklos, Temperatur weit unterhalb T_S) und zu einem Halbzeug urgeformt. Im Unterschied zu im Extrusionsverfahren hergestellten Polyamiden ist Gusspolyamid annähernd frei von inneren Spannungen. Außerdem weist es einen hohen Kristallinitätsgrad und ein hohes Molekulargewicht auf. Gusspolyamide werden als Halbzeug oder direkt als Formteil hergestellt, lassen sich in nahezu jede Form bringen und können in nahezu unbegrenzten Gießgewichten bzw. Abmessungen hergestellt werden. [05]

Polyamid-Guss in größeren Maschinen und Anlagen findet bei der Ensinger statt. Dort kommen diese Hochleistungskunststoffe immer häufiger in Verwendung, da diese auch unter extremen Bedingungen hohe Anforderungen an Belastbarkeit, Zuverlässigkeit und Sicherheit erfüllen. Derart formgegossene Teile und Halbzeuge eignen sich besonders für den Schwerlastbereich. Dieser Gießprozess ermöglicht anspruchsvolle Formteile mit unterschiedlichen Wandstärken. Das daraus entstandene, spannungsarme Guss-Halbzeug ist sehr gut zerspanbar bei charakteristisch hoher Zähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Spannungsrisse. Die Wärmeleitfähigkeit eines Kunststoffes definiert seine Fähigkeit, thermische Energie (Wärme) zu transportieren. Zu beachten ist, dass sich die Wärmeleitfähigkeit ausschließlich auf die Wärmeleitung bezieht, Wärme aber auch durch Konvektion und Wärmestrahlung transportiert werden kann. Die Wärmeleitfähigkeit ist zu unterscheiden von der Temperaturleitfähigkeit, die die Geschwindigkeit angibt, mit der sich die Erwärmung durch den Stoff ausbreitet. Obwohl Kunststoffe im Allgemeinen schlechte Wärmeleiter oder Isolatoren sind, konnte die Wärmeleitfähigkeit jedoch durch den Zusatz von Kohlefasern oder Ruß erhöht werden. [06]

Mit dem Polyamidgießen beschäftigt sich auch die aprocas GmbH und erstellt kurzfristig Bauteile und Kleinserien durch Gießen von Polyamid in Formen aus Silikon (keine Fertigung von Spritzgießwerkzeugen nötig). Hervorragende mechanische, chemische und thermische Eigenschaften ermöglichen den Einsatz auch unter Serienbedingungen. Die mechanischen Eigenschaften sind beispielsweise denen von Polyurethan-Gussteilen weit überlegen.

Mit diesem Polyamidgussverfahren ist es möglich, verstärkte Materialien mit unterschiedlichen Füllgraden zu verarbeiten. So werden z. B. glasfaserverstärkte Materialien hergestellt. [07]



Bild: Kühlwasserrohr, PA6-G-GF30

Die thermische Belastung von Bauteilen und Isolierwerkstoffen führt zu verkürzter Lebensdauer oder sogar Funktionsverlust. Daraus ergibt sich der Bedarf, Verlustwärme effektiver über hoch wärmeleitfähige, elektrisch isolierende Polymerwerkstoffe abzuführen. Jedoch sind z. B. in der Elektrotechnik verwendete Epoxidharze, wie Kunststoffe allgemein, schlechte Wärmeleiter.

Das Einbringen von Füllstoffen (abhängig von der jeweiligen Anwendung) mit hoher thermischer Leitfähigkeit ist ein gängiges Verfahren zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Bekannt sind z. B. Metallpulver wie Silber oder Gold mit zum Teil hohen elektrischen Leitfähigkeiten. Für sowohl elektrisch isolierende als auch thermisch leitfähige Polymerwerkstoffe bedient man sich mineralischer / keramischer Pulver (z. B. Nitride). Durch effektive und kostengünstige Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in Thermoplasten waren Gießharzformulierungen mit $5 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ angestrebt. Hauptaugenmerk lag auf dem nicht forcierten Befüllen von Kavitäten mit freiwillig fließenden Formulierungen, die schließlich während Temperierung gehärtet wurden.

Der Zusatz von Füllstoffen erhöhte jedoch die Viskosität der Flüssigharze rapide und limitierte so den maximalen Füllgrad. Die Wärmeleitfähigkeit des Composites wird mit dem Grad der Füllstoffbeladung gesteigert. Ziel war daher, den Füllgrad zu erhöhen, ohne die Viskosität unbrauchbar zu verschlechtern.

Stoffliche Basis waren anhydritisch warm härtende Epoxidgießharze.

Durch den Feinteilzusatz von 3 v% eines wärmeleitfähigen Additivs mikrometergroßer Partikel zu wärmeleitfähig gefüllten Polymerverbunden mit 57 v% Füllgrad einer gröberen Fraktion konnte eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der Composites erzielt werden.

Die erläuterte Theorie der Wärmeleitung (Phononentheorie) sagt aus, dass Wärmeübertragung bei zwei sich in Kontakt befindlichen Medien mit unterschiedlichem Temperaturniveau stattfindet, indem ein Wärmestrom in Richtung fallender Temperatur existiert. $\rightarrow J = -\lambda \cdot \text{grad}T$

Der Wärmestrom j ist proportional zum Temperaturgefälle $\text{grad}T$ der Temperatur. λ (Proportionalitätskonstante) ist die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit. Der Wärmestrom j fließt entgegen dem Temperaturgradienten (negatives Vorzeichen).

Die Theorie der Wärmeleitung in Festkörpern (ausschließlich intrinsische Wärmeleitfähigkeit von Polymerwerkstoffen) geht von Folgendem aus:

Die intrinsische Wärmeleitung basiert auf der Energieweitergabe durch verschiedene Träger. Das wären Elektronen, Gitterwellen (Phononen) und z. B. magnetische Anregungen. Die Gesamtwärmeleitfähigkeit setzt sich additiv aus Beiträgen vom Träger zur spezifischen Wärme pro Volumeneinheit, der Geschwindigkeit des Trägers und dessen mittlerer freier Weglänge zusammen.

Gitterschwingungen ermöglichen die thermische Leitfähigkeit. Diese Gitterschwingungen sind die wichtigsten Träger in elektrisch isolierenden Materialien und nicht selten die einzigen.

Der Hauptbeitrag zur Wärmeübertragung in elektrisch isolierenden Festkörpern erfolgt durch Phononen (Gitterschwingungen). Die Effektivität der Wärmeleitung wird durch den strukturellen Aufbau der Materie bestimmt. Phononen werden analog zu Photonen an Korngrenzen gebrochen, gestreut und reflektiert bzw. umgewandelt.

Gitterfehlstellen oder Verunreinigungen beeinflussen die Phononenstreuung. Zusätzlich zu den kovalenten Bindungen sind auch vorliegende van-der-Waals-Bindungen zwischen Polymerketten zu berücksichtigen. Die thermische Vibration kann als Schwingung der einzelnen Atome um ihre Gleichgewichtslage beschrieben werden. [08]

Die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen kann man durch spezielle Füllstoffmischungen mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen mit wärmeleitenden mikroskopischen Additiven in einer Polymermatrix beträchtlich erhöhen. Die wärmeleitende nanoskalige Komponente bewirkt zusätzliche thermische Übergänge zwischen den mikroskopischen Füllstoffpartikeln. Derartige Effekte generieren den synergistischen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Polymerverbunde. Die mangelhafte Wärmeleitfähigkeit ungefüllter Kunststoffe (... bis $0,45 \text{ W / m} \cdot \text{K}$) kann so durch Zusatz von Kupfer-Metallflakes oder -pulver, hexagonalem Bornitrid, Graphit, Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid oder Magnetit beträchtlich angehoben werden.

Die enorm hohen Wärmeleitfähigkeitswerte von Kohlenstoff-Nanoröhrchen sollten die Wärmeleitfähigkeit eines Kunststoffverbunds bereits bei geringen Zusätzen von CNT spürbar anheben. Bei manchen Zweistoffsystemen (PC, Epoxidharz) wurden die Erwartungen jedoch auch bei hohen Füllgraden CNT nicht erfüllt.

Durch Zusetzen eines geringen Füllstoffanteils gut wärmeleitender Partikel zu einem bereits mit größeren Partikeln wärmeleitend ausgerüstetem Polymersystem konnte die Wärmeleitfähigkeit derartiger Polymerhybride verbessert werden. In einem Epoxidharzsystem wurden Effekte zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit auch durch Füllstoffmischungen mit z. B. bimodaler Partikelverteilung nachgewiesen. Ziel der Modifizierungen waren zusätzliche thermische Kontakte. Im Mittelpunkt standen also wärmeleitfähige Kunststoffverbunde mit MWNT-Additiven und Verbunde mit einer zusätzlichen mikroskopischen, wärmeleitfähigen Komponente, wobei die Nanopartikel als wärmeleitfähiger Anteil die Lücken zwischen den mikroskopischen Füllstoffteilchen überbrücken und die thermischen Kontakte zwischen größeren wärmeleitfähigen Partikeln verbessern sollten.

Die Wärmeleitfähigkeit der Composites wurde stationär am Heat Flow Meter Fox 50 (an gespritzten PBT-Platten im Bereich von $0,1$ bis max. $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$) und dynamisch am LFA 447 Nanoflash (2 mm dicke Plattenstücke, Bereich von $0,05$ bis max. $2000 \text{ W / m} \cdot \text{K}$) gemessen. Bei der dynamischen Messmethode wird aus der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve zunächst die Temperaturleitfähigkeit a und die spezifische Wärmekapazität c ermittelt (Polyimidprobe Vestel als Kalibrierstandard).

Am LFA 447 Nanoflash kann die Wärmeleitfähigkeit auch richtungsabhängig untersucht werden. So kann man prozessabhängige Füllstofforientierung in Kunststoffen nachweisen. Die Wärmeleitfähigkeit wurde in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil ermittelt.

Mit zunehmendem MWCNT-Gehalt nahm die Wärmeleitfähigkeit zu (Einsatz vom 2 – 9,2 wt% Nanoteilchen → mäßiger Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Polymercomposites). Parallel zur Verarbeitungsrichtung wurden stets höhere Wärmeleitfähigkeiten als senkrecht durch die Platte gemessen. Offenbar bildet sich während des Spritzgusses der Polymer MWNT-Composites eine Spritzhaut aus, ähnlich wie bei Polymerverbunden mit einer Metallfaserfüllung. An einer 4 mm PBT-Platte mit 7,5 wt% 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 / m*K angehoben. Im Fall eines PC-MWNT-Metallpartikel-Verbunds wurden im Kernbereich des Spritzkörpers parallel und senkrecht zur Fließrichtung der Schmelze nahezu gleiche Wärmeleitfähigkeiten gemessen. Daraus lässt sich auf eine isotrope Verteilung der CNT im Probeninneren schließen.

Bei Zusatz eines wärmeleitfähigen Eisenpulvers zu PBT-MWNT wird ein deutlicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit des Dreistoffsystems gegenüber den PBT-MWNT bzw. gegenüber den PBT-FE-Systemen sichtbar. Dies ist ein Synergieeffekt, da die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit im Dreistoffsystem mit PBT als Referenz gegenüber den Zweistoffsystemen bei vergleichbaren Volumenanteilen der wärmeleitfähigen Füllstoffe deutlich höher liegt.

Ein merklicher Anstieg der Wärmeleitfähigkeit wurde an Hybriden (PE-HD-Bornitrid-MWCNT) nachgewiesen. Die dynamischen Messungen an gespritzten Platten dieser Systeme zeigen mit steigendem MWNT-Gehalt sowohl eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit senkrecht durch die Platten als auch parallel zur Verarbeitungsrichtung. Als alleinige wärmeleitfähige Komponente in PE-HD hatte das MWNT-Additiv nur eine allmähliche Anhebung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge (→ pro BN). Der Hybridkomposit PE-HD-30BN-MWNT erreicht ein vergleichbares Wärmeleitfähigkeitsniveau wie ein Verbund ohne BN mit dreimal soviel Nanoteilchen. Das Dreistoffsystem mit 30% BN und 7,5% MWNT erwies sich dabei als besonders geeignet (größte Wärmeleitfähigkeit im Probeninneren parallel zur Fließrichtung). Statt MWNT wurde auch Ruß in den Dreistoffsystemen untersucht, wobei die Wärmeleitfähigkeit spürbar abnahm. Offensichtlich besitzen die Polymer-Ruß-Composites auch bei höheren Füllstoffgehalten eine geringere Wärmeleitfähigkeit.

Weiterhin wurde in Untersuchungen mit 60 wt% Al₂O₃-Füllstoff der Verbunde senkrecht durch die Platte lediglich eine geringe Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit beobachtet (in der Plattenebene sogar eine Abnahme).

Der Zusatz von 5 wt% MWNT zur bimodalen Korngrößenverteilung der Al₂O₃-Komponente im PE führt zu einer enormen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit sowohl senkrecht durch die Platte als auch parallel zur Plattenebene gemessen. Sowohl in PE-BN-MWNT als auch in PE-Al₂O₃-MWNT wurden im Platteninneren Wärmeleitfähigkeiten von mehr als 2 W / m * K erreicht.

Der beobachtete Synergieeffekt wurde maßgeblich auf die zusätzlichen Kontakte zwischen den wärmeleitfähigen Komponenten und die Ausbildung eines Netzwerks der CNT zurückgeführt. Die durchgehenden Leitungspfade der MWNT-Komponente wurden mittels Messung des elektrischen Durchgangswiderstandes nachgewiesen. Die wärmeleitfähigen MWNT-haltigen Hybride weisen gegenüber den MWNT-freien Composites eine starke Absenkung der elektrischen Durchgangswiderstandswerte auf. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter binärer Polymercomposites erfolgte mittels Lewis-Nielsen-Modell.

Berechnete und experimentelle Wärmeleitfähigkeiten stimmen bei der Modellierung mit einer isotropen Verteilung der MWNT im PBT besser überein. Bei den Hybridverbunden wurden bei einer angenommenen isotropen Verteilung der MWNT-Komponente zwischen berechneten und experimentellen Wärmeleitfähigkeiten zum Teil erhebliche Abweichungen gefunden. Die beobachtete Wärmeleitfähigkeitserhöhung in einigen PBT-Einstellungen wurde nur unzureichend durch das theoretische Modell beschrieben.

Die binär zusammengesetzten Polymercomposites mit MWNT und PBT bzw. PE als Matrix weisen trotz hoher Füllgrade nur Werte von $1 \text{ W / m}^2\text{K}$ auf. Um dieses mittelmäßige Niveau der Wärmeleitfähigkeit zu steigern, erwiesen sich Füllstoffmischungen mit wärmeleitenden mikroskopischen Additiven als wesentlich besser geeignet. In einigen gefüllten Polymermatrizes konnte bei Zusatz von wenigen Prozent MWNT die Wärmeleitfähigkeit beträchtlich angehoben werden. Eine wärmeleitfähige nanoskalige Komponente ermöglicht zusätzliche thermische Übergänge zwischen den mikroskopischen Füllstoffpartikeln, was einen synergistischen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Die durchgängigen Leitungspfade in den wärmeleitfähigen Hybriden wurden mittels elektrischer Durchgangswiderstandsmessungen nachgewiesen. [09]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich die thermischen Leitfähigkeiten derartiger Compounds durch weitere Zusätze an Bornitrid, Talk und Leitruß erhöhen lassen. Weiterhin wurde der Effekt synergistischer Füllstoffmischungen aus Nano- und Mikrofüllstoffen zur effektiven Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren untersucht. Weitere Zusätze waren Kohlenstoffnanoröhren und Glasfasern. Bornitrid unterschiedlicher Korngröße wurde ebenfalls untersucht.

Die Wärmeleitfähigkeit sollte bei abgesenktem Massenfüllgrad erhöht und somit gute Viskositätseigenschaften und eine gute Verarbeitbarkeit gesichert werden. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Systeme mit Ruß, CNT und Messingpulver wurde auch untersucht.

In vielen Anwendungen ist es von hohem Interesse, die Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen zu optimieren (z. B. thermische Belastung von sensiblen Komponenten wie z. B. kunststoffumhüllte Sensoren im Automobilbereich).

Verschiedene andere Arbeiten zeigten, dass gröbere Teilchen zu besseren Wärmeleitfähigkeitseigenschaften der Compounds führten als feine Füllstoffteilchen.

Dies beruht darauf, dass die innere Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Matrix sowie zwischen den Füllstoffteilchen verringert wird. Damit wird auch der Einfluss hoher Wärmeübergangswiderstände durch Phononenübertragung bei Wärmeleitung verringert. Zusammengefasst waren die Wärmeleitfähigkeiten in der Platte wesentlich höher als die durch die Platte, was sich auf die beim Spritzguss typische Spritzhaut und die anisotrope Orientierung der Füllstoffpartikel zurückführen lässt.

Hochwärmeleitfähiges Bornitrid war eine erfolgversprechende Möglichkeit zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit. Dieses wurde am System PA6-20GF-40BN mit Wärmeleitfähigkeiten von über $3 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ nachgewiesen. Mit Talkum hingegen lässt sich aufgrund dessen geringerer intrinsischer thermischer Leitfähigkeit nur eine geringere Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bewirken. Compounds aus Mischungen mit Glasfasern und Leitrüß wurde zusätzlich Bornitrid beigefügt. Bei diesen war die Wärmeleitfähigkeit jedoch nur geringfügig höher als bei vergleichbaren Compounds ohne Leitrüß. Bei den CNT-haltigen Systemen führte die Kombination aus hoher intrinsischer Wärmeleitfähigkeit und großem Aspektverhältnis zu zusätzlichen Kontakten zwischen den BN-Partikeln und somit zu erhöhter Wärmeleitfähigkeit von bis zu $3 \text{ W / m} \cdot \text{K}$. Dabei ließ sich ein Synergismus zwischen Nano- und Mikropartikeln erkennen. Die Nanopartikel überbrücken die Lücken zwischen den mikroskopischen Füllstoffteilchen und führen zu einem dicht leitenden Netzwerk.

Des Weiteren war die Wahl des Matrixmaterials entscheidend. Systeme mit einer höher kristallinen Matrix (PA 6.6) im Vergleich zu einer PA 6 Matrix oder einer amorphen (PA6I6T-) Matrix zeigten höhere Wärmeleitfähigkeiten. Die Systeme, die mit BN unterschiedlicher Korngrößen gefüllt waren, erreichten Wärmeleitfähigkeiten von knapp unter $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$.

Messingpulverflakes erwiesen sich zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit als nicht geeignet (40% Pulver in PA 66 – Matrix $\rightarrow 0,7 \text{ W / m} \cdot \text{K}$). Es zeigte sich eine direkte Verbindung zwischen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit am Beispiel von elektrisch gut leitfähigem CNT, nicht elektrisch leitfähigen Messingpulvern und Leitrüß - Systemen. [10]

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Herstellung wärmeleitfähiger thermoplastischer Polymercomposites auf Basis der teilkristallinen Kunststoffe HDPE und PA 6. Zum Einsatz kamen verschiedene Mischungen intrinsisch hochwärmeleitender mikro- und nanoskaliger Partikel. Mögliche Synergieeffekte zwischen konventionell zur Wärmeleitfähigkeitserhöhung in Kunststoffen eingesetzten mikroskaligen Partikeln und nanoskaligen Füllstoffen in Spritzgusskörpern standen im Vordergrund der Untersuchungen. Durch die vorzugsweise Verwendung von Partikeln mit hohen Aspektverhältnissen sollte eine möglichst hohe thermische Leitfähigkeit bei geringen Füllgraden erlangt werden.

Damit bewahrt man ein möglichst hohes mechanisches Eigenschaftsniveau der Composite. Dazu wurden verschiedene plättchenförmige, elektrisch nicht leitende mikroskalige Füllstoffe (Bornitrid und Talkum) verwendet. Weiterhin wurde Graphit als elektrisch und thermisch leitende plättchenförmige mikroskalige Füllstoffkomponente verwendet. Für Vergleichszwecke wurden ebenfalls Compounds mit Aluminiumoxid (sphärische Partikel) untersucht. Als nanoskalige Füllstoffe wurden MWCNT, Aluminiumoxid sowie ein ausgewählter Hochleistungsruß in die Untersuchungen einbezogen.

Bei Volumenfüllgraden deutlich unterhalb der Perkolationschwelle von sphärischen Füllstoffen (Al_2O_3) konnten signifikante Verbesserungen der Wärmeleitfähigkeit erzielt werden. Hier zeigte sich die synergistische Wirkung der MWCNT, welche thermisch und elektrisch leitfähige Pfade zwischen den mikroskaligen Füllstoffpartikeln ausbilden. Die Füllstoffverteilung wurde durch Anisotropieuntersuchungen an gefüllten Spritzgussplatten beleuchtet. Die thermische Leitfähigkeit der Composite wurde damit in Zusammenhang gebracht. Bei Füllstoffgehalten von 35 wt% wurden Steigerungen der Wärmeleitfähigkeit von bis zu 800 % erreicht (Raumtemperatur, parallel zur Fließrichtung). Die Fließeigenschaften und die Zähigkeit der Compounds nahmen allerdings bei Einarbeitung der Nanofüllstoffe gegenüber den Zweistoff-Basissystemen deutlich ab. [11]

Der Einfluss von Katalysator- / Aktivatorsystemen sowie von Feuchtigkeit auf die wichtigsten Eigenschaften von mit 10 % CF gefülltem Gusspolyamid wurde untersucht. Durch die Einarbeitung von Carbonfasern wurde die thermische Leitfähigkeit verbessert. Ebenfalls wurde die Biege- und Bruchfestigkeit stark erhöht, jedoch die Schlagzähigkeit verringert. [12]

In diesen Arbeiten wurden duromere Polymerwerkstoffe mit Bornitrid (Partikelgröße 10 ... 700 μm) modifiziert. Mit Füllgraden von über 31 vol% wurden Wärmeleitfähigkeiten von ca. $2 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erreicht.

Messbare Einflüsse der Wärmeleitfähigkeit der Polymermatrix auf die Compound-(wärme)leitfähigkeit wurden erörtert. Als Beispiel für keramisch gefülltes Harz wird eine Mikrochipumhüllung genannt. [13]

Es wurden in Qualität und Korngröße verschiedene Bornitride als keramischer Zusatz in Polyphenylsulfid untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Orientierung der plättchenförmigen Bornitridzusätze einen dominanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit hat. Von Vorteil waren hierbei ein hoher Reinheitsgrad sowie gröbere Keramikpulver. Bei Füllgraden $> 35 \text{ wt}\%$ wurden Wärmeleitfähigkeiten von $2,5 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ in Vorzugsrichtung gemessen.

Senkrecht zur Vorzugsrichtung sind nur geringe Änderungen der Wärmeleitfähigkeit – ca. $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ - registriert worden (bei bis zu 60 wt% BN). [14]

In dieser Arbeit wurden im Transferpressverfahren duromere Polymer-Composites hergestellt, indem bis ca. 78 % Aluminiumoxid hinzugegeben wurden. Damit wurden füllgradabhängige Wärmeleitfähigkeiten von bis zu $4,4 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erreicht. [15]

Hier wurde Magnetit als Füllstoff eingesetzt. Bei bis zu 44 vol% (rund 80 wt%) wurden Wärmeleitfähigkeiten bis $0,93 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ realisiert. Die Polymermatrix hatte einen deutlichen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit. Die Variation der Partikelgrößen ($10 \mu\text{m} \dots 50 \mu\text{m}$) spielte dagegen eine untergeordnete Rolle. [16]

Verschiedene Füllstoffe zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen wurden getestet, z. B. irreguläre Ferrit-, Kupfer- und Talkumpartikel. Trotz feiner Partikeldurchmesser (bis $15 \mu\text{m}$) und niedriger Füllgrade (bis 50 vol%) wurden Wärmeleitfähigkeiten von bis zu $2,5 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ gemessen. Erstaunlicherweise zeigten die mit bis zu 30 vol% Talkum gefüllten Compounds höhere thermische Leitfähigkeiten als die mit bis zu 35 vol.% Kupfer modifizierten Systeme. Man führt dies auf die unterschiedliche Qualität der interpartikulären Kontakte und die verschiedenen Aspektverhältnisse der Füllstoffe zurück. [17]

Der Einfluss zweier Kupferpulver auf die Wärmeleitfähigkeit von PA 6 wurde mittels Hot-Disk-Methode untersucht. Bei einem Füllgrad von bis zu 60 vol% wurden Wärmeleitfähigkeiten von $3,7 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ an Systemen mit sphärischen Kupferteilchen bzw. $11,6 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ an Compounds mit Kupferplättchen ermittelt. [18]

Kohlenstoffnanoröhrchen (SWNT oder MWNT) kamen ebenfalls zur Anhebung der Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen zum Einsatz. Aufgrund ihrer hohen intrinsischen Wärmeleitfähigkeit (bis $300 \text{ W / m} \cdot \text{K}$) und ihrem hohen Aspektverhältnis wird ihnen ein hohes Potenzial zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit zugesprochen. [19]

Es wird ein gemeinsames Compositmaterial entwickelt, welches auf einem reaktiven Polyamidsystem und dafür geeigneten Carbonfasern basiert. Das Materialsystem kann im Injektionsverfahren sowie im reaktiven Spritzguss eingesetzt werden (kürzere Bearbeitungszyklen als konventionelles duroplastisches RTM). Dabei fungiert die BASF als führender Hersteller von Caprolactam als Vorstufe der neuen Polymer-Matrizes. Die SGL-Group nutzt ihre Materialerfahrungen entlang der Carbonfaserwertschöpfungskette.

Um eine gute Benetzung der Faser zu erreichen, geht man von dünnflüssigen, hochreaktiven Caprolactam-Formulierungen aus. Eine optimale Anbindung der Matrix an die Faser setzt eine geeignete Oberflächenbehandlung der Carbonfaser mit einer maßgeschneiderten Schlichte voraus. So kommen die vorteilhaften Eigenschaften der Faser, wie hohe Steifigkeit und Festigkeit bei geringem Gewicht zur Geltung. [20]

Die thermische Leitfähigkeit von Polyethylen-Nanocomposites stand hier im Vordergrund. Es wurden bis zu 30 wt% SWNT über ein Koagulationsverfahren in eine Matrix aus LDPE bzw. HDPE eingebracht.

Die thermische Leitfähigkeit ermittelte man an heißgepressten Platten und an Schmelzspinnfasern.

Im Mittel wurden an SWNT nur Werte von 1,8 W / m * K (LDPE) bzw. 3,5 W / m * K erreicht. Man schlussfolgerte daraus einen hohen thermischen Grenzflächenwiderstand zwischen Matrix und CNTs und vermutet eine schwache Benetzung der CNTs durch den Kunststoff, was das erwartungsgemäß hohe Potenzial der SWNTs reduzierte. Für die elektrische Leitfähigkeit ist dies weniger dominierend, da Elektronen im Gegensatz zu Phononen auch über Hopping-Mechanismen zwischen CNTs übertragen werden können (Perkolationsschwelle für elektrische Leitfähigkeit bei ca. 0,5 wt% SWNT).

Ähnlich hergestellte PMMA-CNT-Composite zeigten sich als gut elektrisch jedoch nur gering wärmeleitfähig. [21]

Durch Vergasung der PMMA-Matrix wurde hier ein freistehendes SWNT-Netzwerk erzeugt. Dieses wurde mit einem Epoxidharz infiltriert.

Gegenüber der unmodifizierten Matrix erzielte man eine um 220 % erhöhte Wärmeleitfähigkeit. [22]

Polyvinylacetat wurde hier mit SWNTs modifiziert. Die mittels Laser-Flash-Methode gemessene Wärmeleitfähigkeit der Nanocomposite-Materialien ergab nur eine geringe Erhöhung des thermischen Leitfähigkeitsvermögens von max. 10 % bei bis zu 3 wt% SWNTs. [23]

Mit verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren modifizierte Epoxidharze wiesen bei Füllgraden bis 0,6 vol% nur eine marginal erhöhte Wärmeleitfähigkeit von 0,25 W / m * K (gegenüber 0,24 W / m * K) auf (und eine erhebliche Verbesserung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von ca. 10^{-8} bis zu fast 10^{-2} S/m). [24]

Nanocomposites auf Basis von Polycarbonat wurden mit bis zu 10 wt% CNT gefüllt. Es wird über eine leichte Wärmeleitfähigkeitserhöhung (0,19 auf 0,29 W / m * K) und über eine starke Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften berichtet.

Es wurde ein deutlich größeres Potenzial der CNTs im Vergleich zu Mikrofasern aus Kohlenstoff bei gleichen Füllgraden nachgewiesen. [25]

Die thermische Leitfähigkeit von Polycarbonatcomposites wurde durch Einarbeitung von Kohlenstoffmikro- und Kohlenstoffnanofasern erheblich verbessert. Durch Pressen parallelisierter extrudierter Stränge wurde mit 30 v% Wärmeleitfähigkeiten $> 5 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ erreicht. Systeme nur mit Mikrofasern: ca. $1,7 \text{ W / m} \cdot \text{K}$; Systeme nur mit Nanofasern: ca. $1 \text{ W / m} \cdot \text{K}$.

Die Ursache für die Eigenschaftsverbesserungen (neben der Orientierung) wird in der Überbrückung zwischen Mikro- und Nanofasern gesehen, die auf deren großem Aspektverhältnis beruht. So lagern sich die Nanofüllstoffe bevorzugt in die Hohlräume zwischen den Mikropartikeln ein und bilden zusätzliche Kontakte. Dies führt zu dichteren Pfaden und damit zu einem erhöhten Wärmeleitvermögen der Composites. Da ein maßgeblicher Parameter für die Wärmeleitung der thermische Widerstand bei der Phononenübertragung zwischen Matrix und Füllstoff bzw. zwischen Füllstoffen ist, sind geeignete Füllstoffe z. B. MWNT. Diese können durch zusätzliche Kontakte zwischen den Mikropartikeln einen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeitserhöhung trotz relativ niedrigem Gesamtfüllgrad leisten.

Dabei wird ein erhöhtes Fließvermögen bewahrt und eine endkonturnahe Fertigung im Spritzgießprozess ermöglicht. Wesentliches Ziel der Arbeit war zu untersuchen, inwiefern sich verringerte Grenzflächenwiderstände bzw. ein effektiveres wärmeleitendes Perkolationsnetzwerk und damit Phononenübertragungspfade durch zusätzliche Kontakte zwischen den Füllstoffen, zur gesteigerten Wärmeleitfähigkeit führen. [26]

Literaturverzeichnis

- [01] Becker, G. W.; Braun, D.: „Kunststoff-Handbuch Polyamide 3/4“, Carl Hanser Verlag München Wien 1998, Kap. 1.5.2.2. ff.
- [02] Engelmann, G.: „Chemische und verfahrenstechnische Optimierung zur Herstellung von Polyamid 6 durch anionische Lactampolymerisation“ Abschlussbericht zu Forschungsvorhaben Nr. 14488 (DECHEMA, BMWi, AiF) 31.07.2008
- [03] Licharz GmbH, Technische Kunststoffe, Industriepark Nord, 53567 Buchholz, Produktinformationen: www.licharz.de
- [04] Rhein Chemie Rheinau GmbH, Düsseldorfer Str. 23-27, 68219 Mannheim, www.rheinchemie.com
- [05] Jurima Dichtungen GmbH, Derchinger Str. 143, 86165 Augsburg, www.jurima-gmbh.de
- [06] Ensinger GmbH, Rudolf-Diesel-Straße, 71154 Nufringen, www.ensinger-online.com
- [07] aprocas GmbH, Steinfeldstraße 5, 39179 Barleben, www.aprocas.de
- [08] Übler, W.: „Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe“; Dissertation; 2002
- [09] Pflug, G.; Gladitz, M.; Reinemann, S.: „Nanoskalige Füllstoffe: Wärme besser leiten“; *Kunststoffe* 99 (2009), 12; S. 54-60
- [10] Anton, E.: „Thermisch und elektrisch leitfähig modifizierte Polymer-Composites“ Bachelorarbeit, FH Jena, FB SciTec, 10.06.2011

Literaturverzeichnis

- [11] Gladitz, M.: „Wärmeleitfähige thermoplastische Spritzgießmassen“, Sachbericht zum Forschungsprojekt mit der Reg.nr.: IW 070019 vom 09.06.2009
- [12] Li, X.; Cheng, Y. D. M.: „Preparation and properties of monomer casting nylon/carbon fiber composite“]
- [13] Hill R. F., Davanzo S. P.: EP0794227A2, Advanced Ceramics Corp. (US) 1997; Hatsuo, I.: EP0875531A2, Advanced Ceramics Corp. (US) 1998
- [14] Raman, C., Meneghetti, P.: “Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds“ *Plastics, additives & compounding*, 10 (3) 2008, 26-29
- [15] Bujard et. al.: *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf., Technol.*, Part a 17 No. 4 (1994), 527
- [16] Weidenfeller et. al. “Thermal and electrical properties of magnetit filled polymers” *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 33, Issue 8, 2002-08-01, pg. 1041-1053
- [17] Duifhuis, P., et al.: *Wärmeleitung nach Maß, Kunststoffe* 11/2004, S. 83-86
- [18] Markov, A.V. et al.: *Spritzgegossene hochgefüllte Thermoplaste für die Erzeugnisentwicklung, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 2007, 38, p 836-841
- [19] Berber, S.; Kim, P.; Hone, J.; et al.: *Phys. Rev. Letters* bzw. *Dekker Encyclopedia*
- [20] BASF Performance Polymers (Fr. Philipp) und SGL Group (Hr. Fritsch): “Auf dem Weg zu reaktiven Polyamid-Carbonfaser-Compositen” *Fachmesse: Composite Europe, Düsseldorf*, 04.10.2012

Literaturverzeichnis

- [21] Haggemüller et al.; Thermal conductivity of single-wall carbon nanotube polyethylene nanocomposites, 167th tech. meet. of rubber division, 2005, San Antonio, TX

- [22] Du et al.: An infiltration method for preparing single-wall nanotube / epoxy composites with improved thermal conductivity; J. Poly. Sci. B; 2006, 1513-1519

- [23] Grunlan u. a.: Thermal and mechanical behaviour of carbon nanofilled latex, Macromol. Mater. Eng. 2006, 29 1035-1043

- [24] Schulte, K.: Duromer/Carbon-Nanotube-Komposite, Fachseminar Carbon-Nanotubes – Auf dem Weg aus der Forschung in die Anwendung, 2008, Regensburg

- [25] Roth et. al. Carbon-based Nanocomposites, Fachseminar Carbon-Nanotubes – Auf dem Weg aus der Forschung in die Anwendung, 2008, Regensburg

- [26] Agarwal et. al.: “Thermal conductivity of polymer nanocomposites made with carbon nanofibers” Polymer engineering & Science, 2008, 48, 2474-2481