

Projekt-Nr. IGF 16346N
Laufzeit: 01.02.2010 - 31.1.2012
Forschungsstelle: Deutsches Kunststoff-Institut (DKI)

Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement

1 Einleitung

In der letzten Dekade ist das Interesse an hochgefüllten Hybridcompounds, die aus einem anorganischen Füllstoff und einem matrixbildenden Polymeren bestehen, enorm gestiegen. Als hochgefüllt werden in der Regel Compounds mit Füllergehalten von > 50 Gew% verstanden. Beide Komponenten wurden inzwischen schon vielfältig variiert.

Als Füller werden Keramiken, Metalle, Oxide, Salze und Kohlenstoffe verwendet, sowohl als Pulver mit geringem (Körner) oder ausgeprägten Aspektverhältnis (Fasern, Lamellen) als auch als Endlosfasern und -fasergeweben. Als Matrixpolymere, die auch als Binder bezeichnet werden, werden sowohl Thermoplaste als auch Harze eingesetzt. Die jeweils geringste Ausdehnung der Partikel liegt meistens im Nano- bis Mikrometerbereich. Bei den hochgefüllten Compounds liegen die Füllpartikel dicht an dicht und prägen deshalb das Eigenschaftsprofil. Oft wird explizit gewünscht, dass die Compounds den speziellen Eigenschaften der Füllmaterialien möglichst nahe kommen. Diese können sehr verschieden sein. Zum Beispiel sind viele Keramiken, Metalle und Fasern hochfest, Keramiken abriebfest, Metalle und Kohlenstoffe elektro- und wärmeleitend und Zeolithe und Aktivkohlen nanoporös. Die Compounds profitieren aber auch vom Polymeren, das das Gewicht verringert und den Einsatz der preiswerten und vielseitigen Verfahren der Kunststoffverarbeitung und -formgebung erlaubt.

Dieses Projekt befasste sich mit Compounds aus Pulvern von *exfoliierten oder expandierten Graphiten, den sogenannten Blähgraphiten*. Sie sind intrinsisch ähnlich elektro- und wärmeleitend wie Metalle und liegen in Form von flächigen Lamellartikeln vor. Wenn diese Partikel im Compound parallelisiert vorliegen, entsteht ausgeprägt anisotrope Leitfähigkeit. Von aktuellem Interesse ist vor allem das Potential solcher Compounds im Wärmemanagement, das in vielen Industriebranchen aus technischen und preislichen Gründen ein dringliches Problem geworden ist, zum Beispiel in der Elektronik, im Maschinen- und Apparatebau sowie der Heizungs- und Kühlungstechnik. Wärmemanagement umfasst das Ab- und Umleiten von Wärme von heißen Zonen und die Nivellierung von Temperaturgradienten. Dies ist wichtig, weil viele Apparaturen vom Computer bis zu Fahrzeugmotoren heute kompakter gebaut werden, weshalb sie sich leichter erhitzen. Vielfach sind Kühler aus Metallen im Einsatz, die allerdings schwer sind und aufwändig gebaut werden müssen, teils in Handarbeit. Als Beispiel zeigt Abb. 1.1a einen strukturierten Metallkühler für Prozessoren. Solche Kühleinheiten werden gebraucht, weil die Funktionsfähigkeit der zunehmend empfindlicheren Hochleistungsprozessoren kritisch von einem wirkungsvollen Überhitzungsschutz abhängt. Von ihm

hängen die Verlässlichkeit und Lebensdauer der Computer kritisch ab. Die Prozessoren geben eine thermische Verlustleistung ab, die in Zukunft noch weit über der heute gängigen, schon hohen flächenspezifischen Verlustleistung von 300 W/cm^2 liegen wird^[12]. Als Ersatz bietet sich der viel leichtere Graphit an, der allerdings ebenfalls nur aufwändig verarbeitbar und formbar ist. Deshalb empfehlen sich Graphit-Compounds, die schnell und kostengünstig in vielfältige Formen gebracht werden können (Abb. 1.1b)^[13-14].

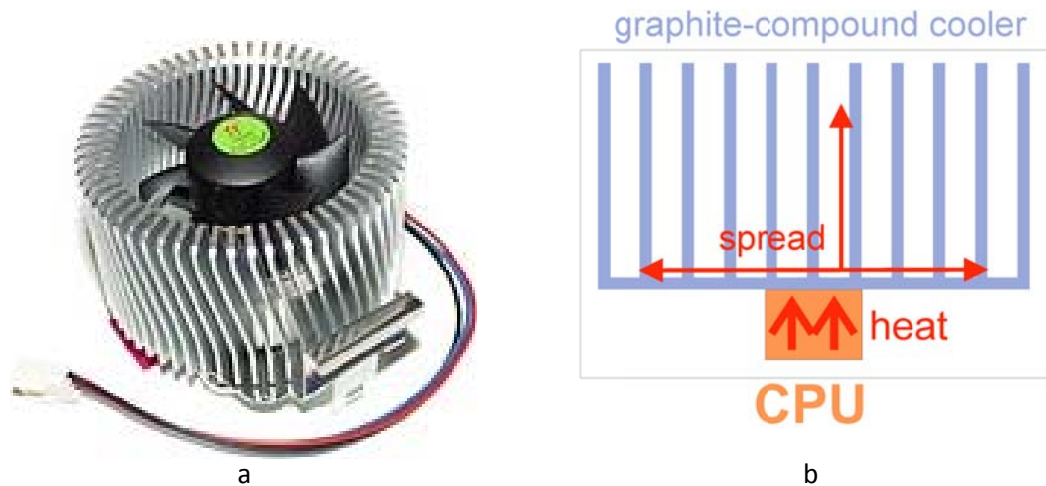


Abb. 1.1 Kühler für Prozessoren (CPU): (a) Konventioneller Rippenkühler aus Metall mit einem Ventilator, (b) anisotrop wärmeleitender Kühler aus einem Compound mit exfoliiertem Graphit

In modernen, kompakt gebauten und deshalb tragbaren Hochleistungscomputern müssen nicht nur die Prozessoren, sondern auch die Graphikkarten und Festplatten gekühlt werden. Probleme ergeben sich vor allem bei den Notebooks. In Abb. 1.2 werden eingebaute Ableitersysteme (heat pipes) aus Kupfer gezeigt. Solche aufwändigen und schon wegen des steigenden Metallpreises teureren Kühlsysteme sind nicht mehr zeitgemäß. Sie können durch hochgefüllte Compounds ersetzt werden, deren Entwicklung derzeit intensiv betrieben wird.

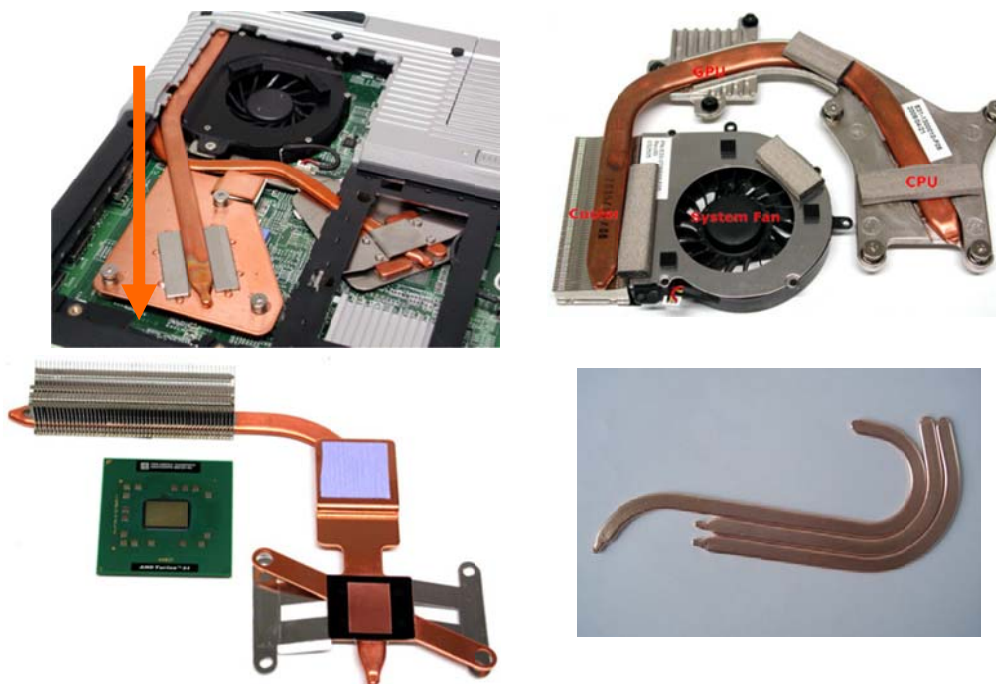


Abb. 1.2. Ableitersysteme (heat pipes) in Computern^[16-19]

Dieser Bericht befasst sich speziell mit Compounds aus *Lamellengraphiten* der Art in Abb. 1.3a. Die 5-500 µm großen Lamellen sind sehr dünn. In hochgefüllten Compounds berühren sie sich, wodurch ein Graphitnetzwerk entsteht (Abb. 1.3b). Dies bringt die einzigartigen Eigenschaften zur Geltung, die der Graphit seinem kristallinen Schichtgitter verdankt, vor allem seine hohe, anisotrope Leitfähigkeit. Diese befähigt die Compounds zur gerichteten Ableitung von Strom und Wärme. Kühler aus solchen Compounds wirken wegen dieser Anisotropie als Wärmespreizer (heat spreader), die die Wärme schnell von der Quelle fortführen. Sie sind viel leichter als Metallkühler und durch Extrusion und Spritzguss auch leichter produzierbar. Ein Rippenkörper wie in Abb. 1.1b kann zum Beispiel in einem einzigen Schritt gespritzt werden.

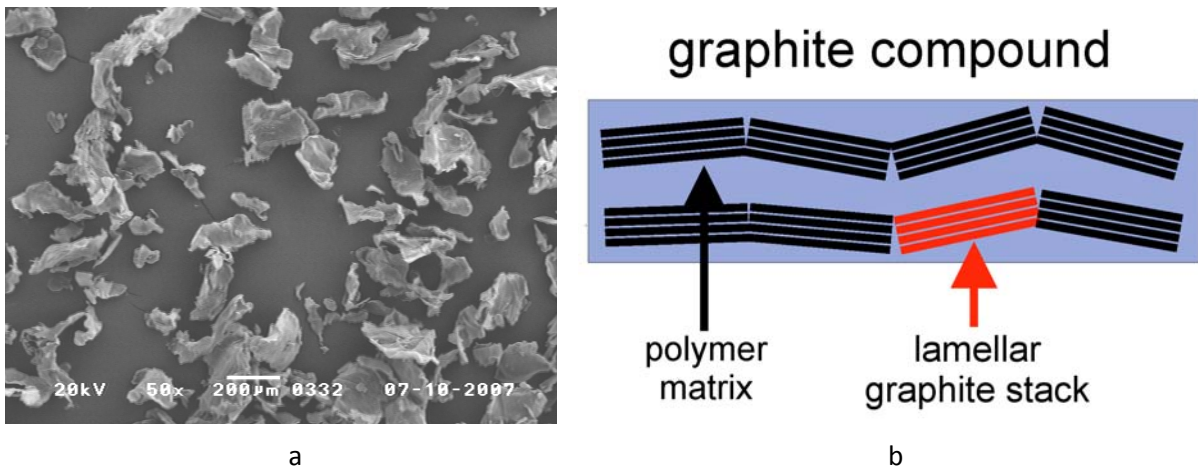


Abb. 1.3. Lamellarpartikel aus Graphit: (a) REM-Aufnahme, (b) anisotrope Einbettung in der Polymermatrix eines Compounds

Die Hauptanforderungen an die in diesem Projekt beschriebenen hochgefüllten, anisotrop wärmeleitenden Compounds waren erstens gute Dispergierung des Graphits in Extrudaten und Spritzgussprodukten und zweitens gute Zugfestigkeit. Dementsprechend wurden die Komponenten ausgewählt. Erst wurde mit dem zähen Thermoplast Polyamid 6 (PA6) gearbeitet, dann mit weichen, hochelastischen thermoplastischen Elastomeren (TPE) aus Polyamid 12 (PA12) und Polybutyl- (PBA) oder Polyethylacrylat (PEA). Vorarbeiten zum ersten Teil wurden schon im IGF-Projekt *Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement* (No 16346) geleistet. In beiden Teilen des Berichts werden die Aspekte der Schmelzeviskosität, der Verarbeitung in Extrudern und Spritzgießmaschinen, der Verteilung und Orientierung des Graphits in den Produkten und ihrer Strom- und Wärmeleitfähigkeit sowie ihrer mechanischen Festigkeit behandelt. Vor diesen beiden Teilen werden die Graphite und die Komponenten diskutiert.

2 Ergebnisse

Die Lamellargraphite entstanden durch die Sequenz in Abb. 2.1. Naturgraphit wurde mit Schwefelsäure in ein Interkalationssalz überführt. Die Säure wurde durch Hitzeschock in einer heißen Flamme vergast, wobei sie sich zwischen den Graphenlamellen des Graphits expandierte und diese aufblähte. In Abb. 2.2a,b wird ein Expandat gezeigt, ein sogenanntes Würmchen, und seine zelluläre Innenstruktur. Das Pulver dieser Würmchen wurde dann unter Hochdruck zu einer Folie verwalzt (Abb. 2.2c). Diese Graphitfolie, ein Produkt von SCL Carbon, stellt das Referenzmaterial dieser Berichts dar. Sie ist extrem leitfähig, aber kaum zugfest, mit Bruchdehnungen um 0.2 %. Dies sollte mit den Graphit-Polymer-Compounds verbessert werden

Abb. 2.1.

Prozesse mit Naturgraphit:
(a) thermische (T) Expandierung,
(b) Zerreißen unter mechanischer Spannung (σ) beim Mahlen

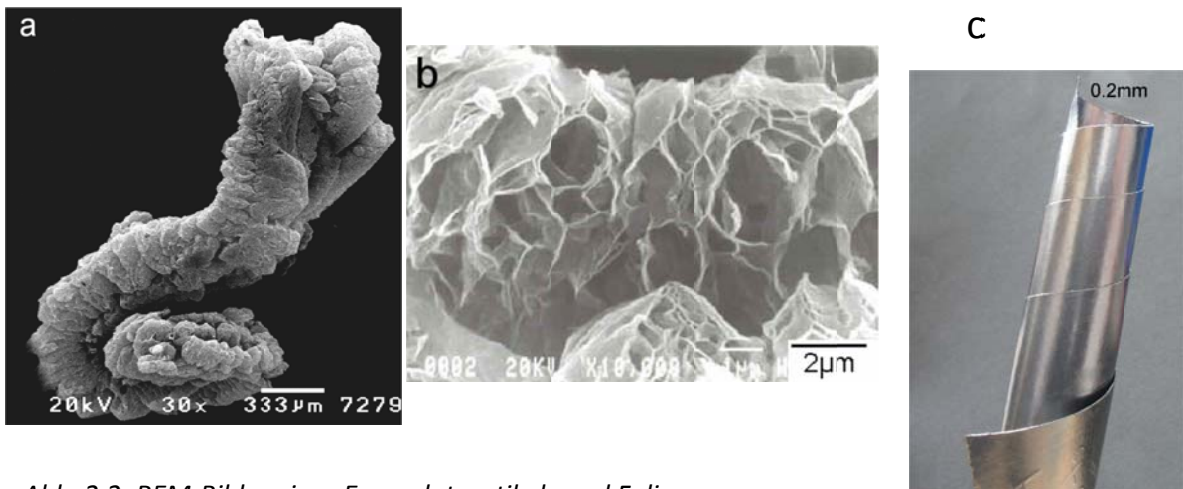
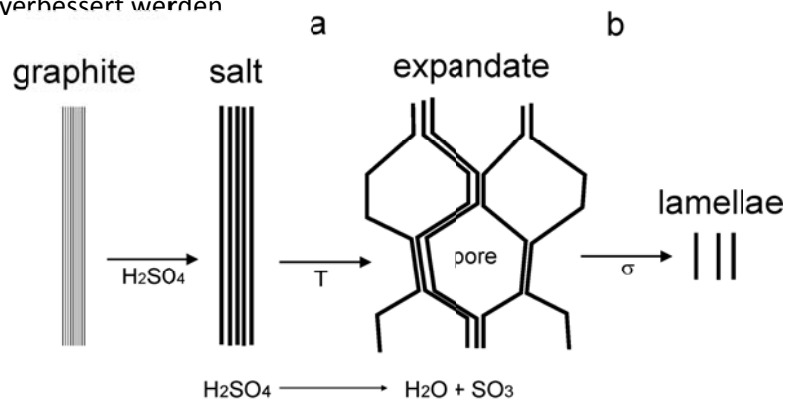


Abb. 2.2. REM-Bilder eines Expandatpartikels und Folie:

(a) Gesamtpartikel, (b) geschlossenzellige Porenstruktur, (c) Graphitfolie Sigraflex (SGL)

Für die Compounds wurde die Folie wieder zermahlen. In Abb. 2.3 werden die flächigen Mahlkörner gezeigt, die nach Sieben in verschiedenen Größenfraktionen anfallen.

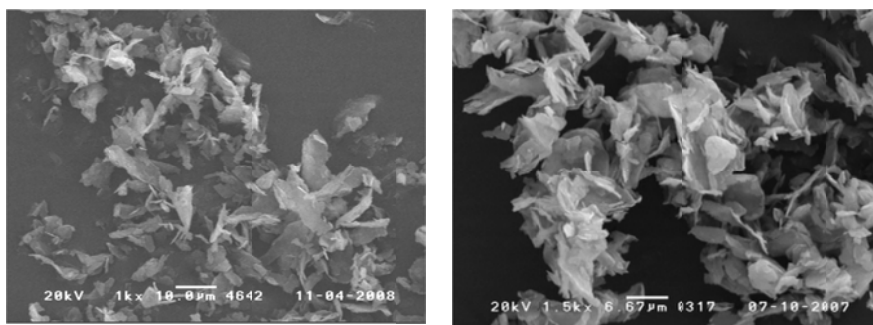
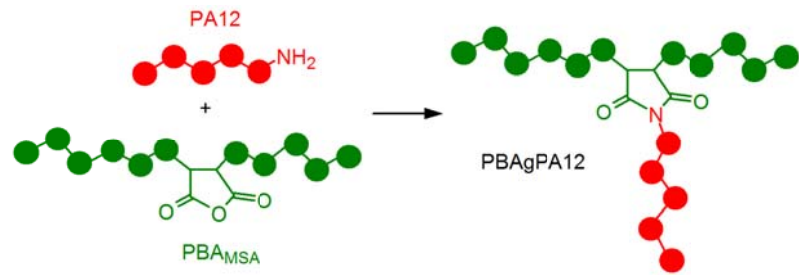


Abb. 2.3. Pulver eines Lamellargraphits

Diese Lamellarpartikel des Graphits wurden im Extruder in Polyamid PA6 oder Pfpfropcopolymere wie dem Pfpfropprodukt PBAgPA12 in Abb. 2.4 eingearbeitet.

Abb. 2.4.
Pfpfropprodukt PBAgPA12
aus maleiniertem
Polybutylacrylat (PBA_{MSA})
und einer PA12-Astkette



Mit PA6 gelangen extrudierte Bändchen mit bis zu 50 Gew% Graphit (Abb. 2.5). Ihre aufgefaseren Kanten ließen Probleme mit dem der hohen Wärmeleitfähigkeit erkennen, die zu schnellem Abkühlen hinter der Düse führten. Extrudierte Granalien wurde zu Platten gespritzt (Abb. 2.6).

Abb. 2.5.
Extrudierte Bänder
aus 50Gew%-Compounds mit
G50-Graphit,

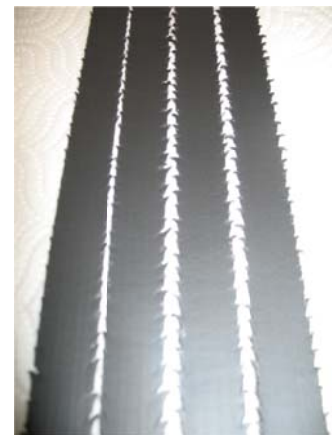
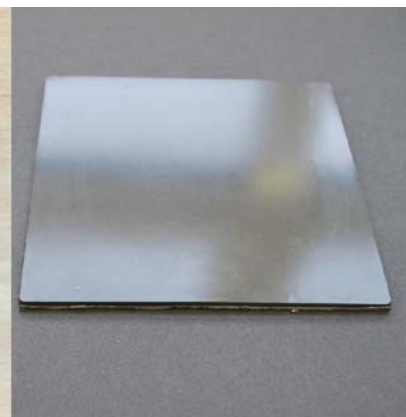


Abb. 2.6.
Spritzgussplatten
mit 20 Gew% Graphit



Bei geringem Füllgrad bildeten sich die Graphitlemellen in der Polymermatrix im Lichtmikroskop im Querschnitt gut ab (Abb. 2.7). Bei hohen Füllgraden parallelisierten sich diese Lamellen, wie Abb. 2.8 beweist. Diese Ausrichtung des Graphits verlieh den Compounds ein stark anisotropes Leitverhalten, das in Abb. 2.9 bewiesen wird. Der elektrische Strom (Abb. 2.9a) und die Wärme (Abb. 2.9b) wurden viel besser in (x) den Platten geleitet als quer dazu (z). Ungefähr 10 Gew% Graphit reichten schon für gute Leitwerte, für Höchstwerte musste aber an die Grenze von 50 Gew% gegangen werden.

Abb. 2.7.
LM-Aufnahmen von
angeschliffenen
PA-Compounds
mit den verschiedenen
Graphiten

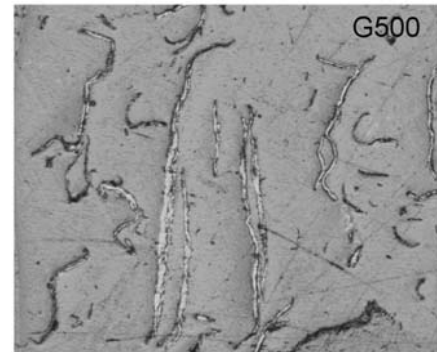
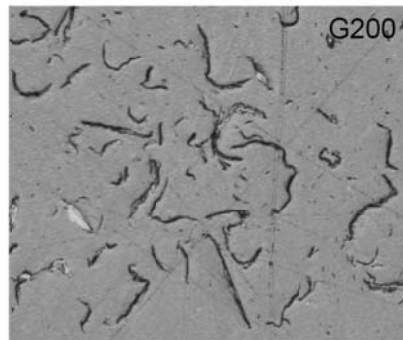
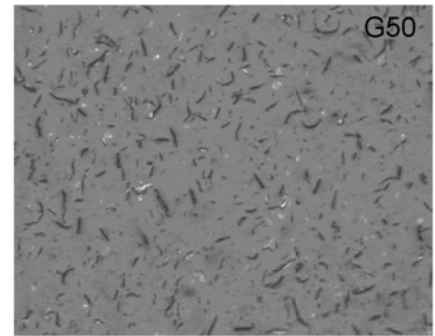
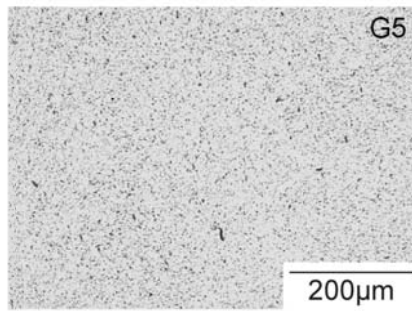


Abb. 2.8.
REM-Aufnahme
eines extrudierten
Bändchens mit
50 Gew% Graphit

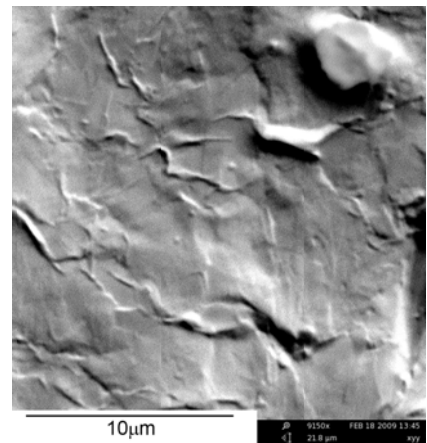
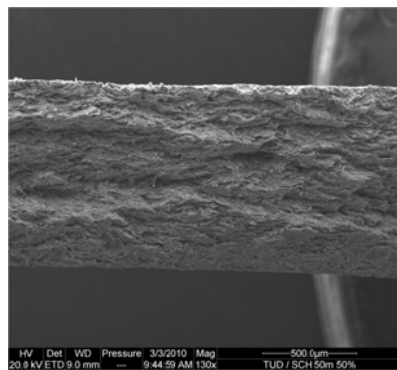
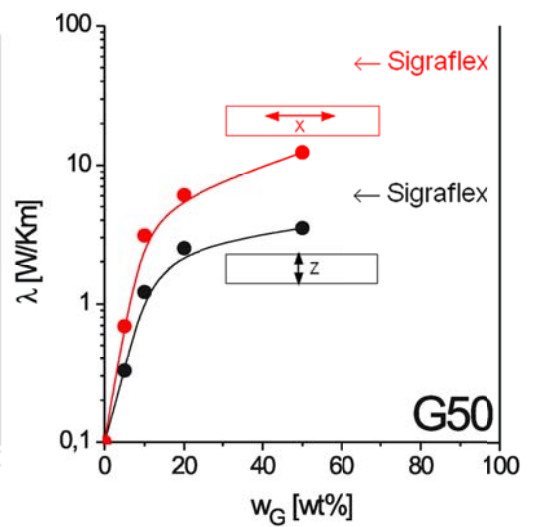
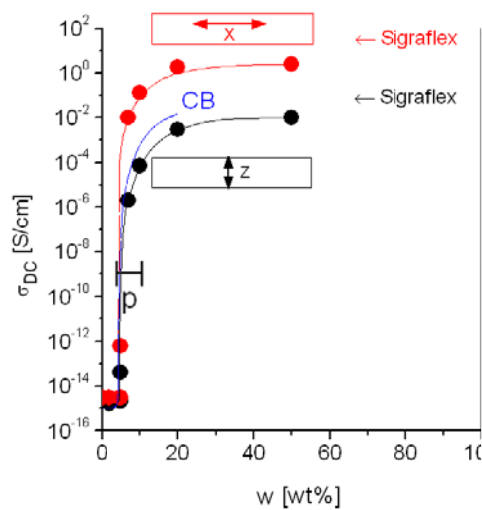


Abb. 2.9.
Leitverhalten
(a) elektrische
Leitfähigkeit,
(b) Wärmeleitfähigkeit,
als Funktion des
Graphitgehalts



Die PA6-Platten mit 10-50 Gew% Graphit brachen unter Zug leider schon unter 1 % Dehnung. Deshalb wurde PA6 durch die weicheren PBAgPA12-Pfropfcopolymere ersetzt. In Abb. 2.10 sieht man wieder die Graphitlamellen und zudem die extrem feine Phasenmorphologie der gemäß Abb. 2.4 nanoseparierten Polymeranteile PA12 und PBA.

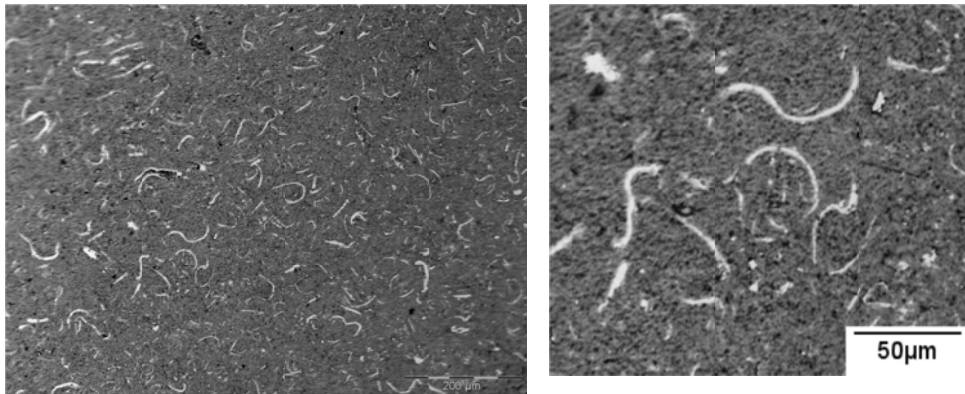


Abb. 2.10. Compounds aus einem Pfropfcopolymer PBAgPA12_{50:50} mit 10 Gew% Graphit

In Abb. 2.11 werden die Elektro- und Wärmeleitfähigkeit der Compounds mit PA6 einerseits und den Pfropfcopolymeren andererseits miteinander verglichen. Wichtig ist, dass alle Kurven ähnlich sind. Compounds mit den Pfropfcopolymeren leiten ähnlich gut wie solche mit dem PA6 selbst. Der Unterschied zeigt sich aber im mechanischen Verhalten, wie Abb. 2.12 demonstriert, die das Zugdehnungsverhalten der Compounds illustriert. Erwartungsgemäß steigt die Bruchdehnung mit dem Anteil des Elastomeren PEA. Leider sinkt zugleich wie fast immer bei solchen Elastomermodifizierungen von Thermoplasten auch die Bruchspannung, also die Zugfestigkeit.

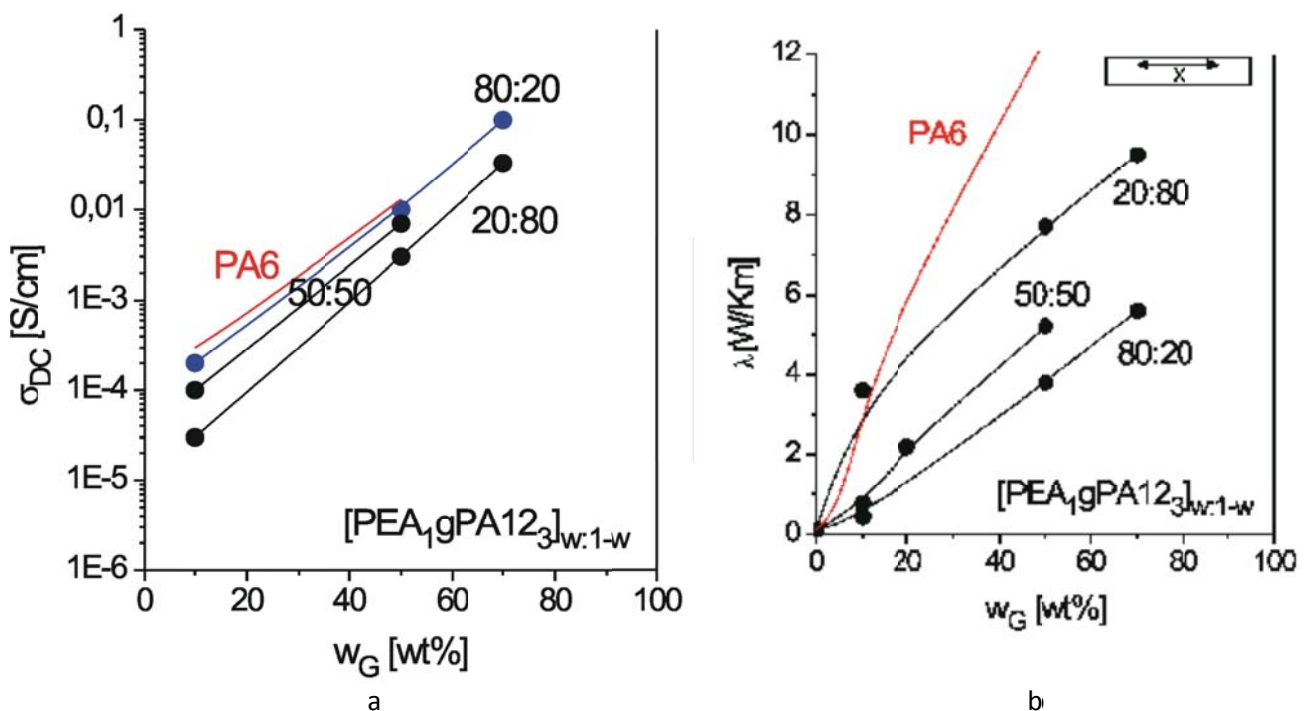


Abb. 2.11. Leitverhalten von PA6 und Pfropfprodukten [PBAgPA12 als Funktion des Graphitgehalts w_G , an den Kurven: Vetrhältnis PEA:PA12: (a) Elektro-, (b) Wärmeleitfähigkeit

Dabei wurden aber durchaus zufriedenstellende Kompromisse erreicht. Als solche erscheinen die Compounds aus $[\text{PEAgPA12}]_{20:80}$ und $[\text{PEAgPA12}]_{50:50}$, jeweils mit 50 Gew% Graphit, die in Abb. 2.12 rot umkreist sind. In Abb. 2.13 sind die Zugdehnungskurven der besten Compounds aus Pfropfcopolymeren zusammengestellt. Offensichtlich konnte mit PA6 und noch viel besser mit den Pfropfcopolymeren die katastrophale Sprödigkeit der Graphitfolie beseitigt werden.

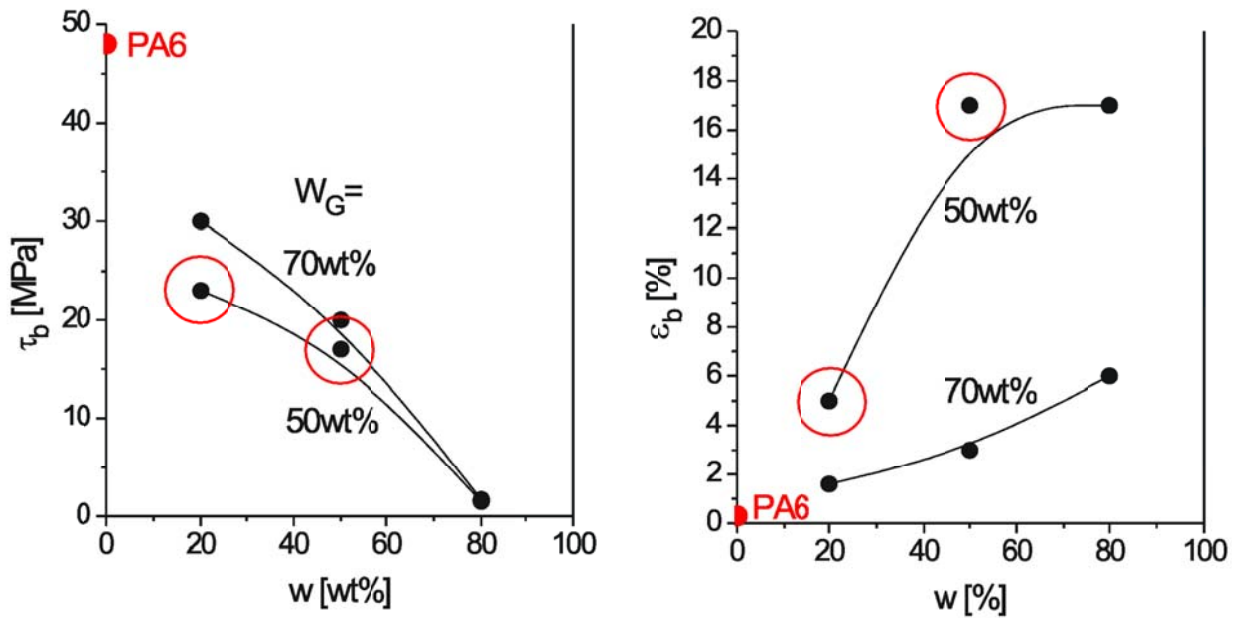
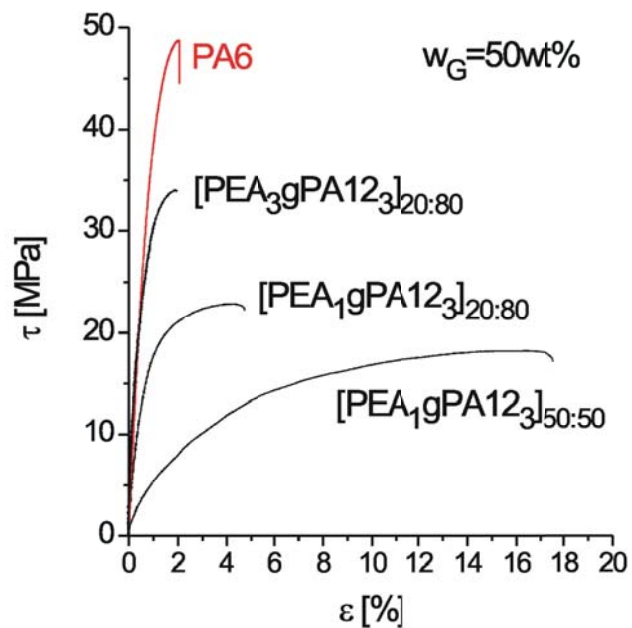


Abb. 2.12. Kennzahlen für PA6 und die Pfropfcopolymere PEAgPA12 bei Zugdehnung bis zum Bruch als Funktion des Elastomergehalts w : (a) Zugdehnung τ_b , (b) Bruchdehnung ϵ_b

Abb. 2.13. Zugdehnungskurven der besten Compounds



Zusammenfassung

Aus expandiertem Graphit hergestellte Folien aus expandiertem Graphit stellen heutzutage einen willkommenen Leichtbauersatz für Metallplatten dar. Sie sind aber unter Zug extrem spröde. Deshalb wurden Pulver des expandierten Graphits in Polymere eingearbeitet, wobei leitfähige Graphit-Polymer-Compounds entstanden. Als Polymere wurden erst das Polyamid PA6 und dann Pfcopolymeres PBAgPA12 aus dem Polyamid PA12 und dem Elastomeren PBA eingesetzt. Extrudate und Spritzgussplatten wurden erzeugt, deren Innenstruktur, Leitfähigkeit und Mechanik charakterisiert wurden. Der Graphit orientierte sich in Platten dieser Compounds ebenso wie in der Graphitfolie selbst, so dass die Platten den Strom und die Wärme stark anisotrop leiteten. Die Compounds erwiesen sich aber mechanisch als viel belastbarer. Mit den Pfcopolymeren konnten besonders duktile und sogar elastomere Compounds gefertigt werden. Damit war das Ziel des Projekts erreicht.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 16346 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Schloßgartenstraße 6, 64289 Darmstadt zum Thema

„Hochgefüllte Graphit-Polymer-Compounds für Einsätze im Wärmemanagement“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.



IGF-FV: 16346 N (8245)

Laufzeit: 01.02.2010 - 31.01.2012

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Kontakt

PD Dr. Goetz P. Hellmann

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF

Bereich Kunststoffe (ehemals Deutsches Kunststoff-Institut, DKI)

Schloßgartenstr. 6

64289 Darmstadt

Tel.: 06151/705-8687

goetz.hellmann@lbf.fraunhofer.de