

Mit Carbon Nanotubes werden Spritzgießteile elektrisch leitfähig

Carbon Nanotubes verleihen Spritzgießteilen elektrische Eigenschaften. Der Füllstoffanteil ist dabei deutlich niedriger als bei anderen elektrisch leitfähigen Additiven. Durch Optimierung der Einspritzbedingungen lässt sich die Leitfähigkeit der Teile steigern. Bemerkenswerte Ergebnisse werden beim Spritzprägen erreicht.

HOLGER GUNKEL UND STEFAN REINEMANN

Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung oder zur Abschirmung elektromagnetischer Felder müssen Kunststoffteile in vielen Anwendungen eine gewisse elektrische Leitfähigkeit haben. Das ist insbesondere bei Behältern, Rohrleitungen, Transport- und Förderanlagen, Maschinen- und

Holger Gunkel ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. in 07407 Rudolstadt. Dr. Stefan Reinemann leitet dort die Abteilung Kunststoff-Forschung, Tel. (0 36 72) 3 79-4 00, plasticsresearch@titk.de

Anlagenteilen erforderlich, die in explosionsgefährdeten Umgebungen installiert werden. Durch Reibung können sich Kunststoffteile elektrostatisch aufladen. So besteht die Gefahr, dass durch Funkenentladung sich Stoffe entzünden, die mit Luft eine explosionsfähige Atmosphäre bilden – unabhängig, ob die Stoffe fest, flüssig oder gasförmig sind.

Elektrisch leitfähige Kunststoffe können elektrostatische Aufladung vermeiden. Sie verbinden diese Eigenschaft dabei mit einer hervorragenden chemischen Beständigkeit und Abriebfestigkeit. Aufgrund der vielfäl-

tigen Möglichkeiten zur Verarbeitung bieten elektrisch leitfähige Kunststoffe kosteneffiziente und konstruktiv bessere Lösungsansätze als metallische Werkstoffe.

Elektrisch leitfähige Pfade aus faserförmigen Additiven

Entsprechend den sicherheitstechnischen Anforderungen zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung darf der spezifische Oberflächenwiderstand des Formkörpers nicht über dem Bereich von 10^4 bis $10^9 \Omega$ liegen. Die daraus resultierende Leitfähigkeit lässt

Um elektrostatische Aufladung bei Spritzgießteilen zu vermeiden, bieten sich Carbon Nanotubes als Füllstoff an. Im Vergleich zu konventionellen Additiven wie Leitrub ist ihr Anteil deutlich niedriger und damit auch der Einfluss auf die mechanischen Bauteileigenschaften.



Bild: Bayer Materialscience

sich durch Zugabe elektrisch leitender Füllstoffe erreichen, die als Kugeln, Plättchen, Nadeln oder Fasern in das Polymer eingearbeitet werden. Um sie zu gewährleisten, muss eine Mindestkonzentration – die Perkolationschwelle – überschritten werden. Das Perkolationsverhalten oder die kritische Volumenkonzentration der Leitsubstanzen hängt von deren Struktur und von der Eigenleitfähigkeit der Additive abhängig.

Weil die leitfähigen Additive jedoch die Werkstoffkosten erhöhen sowie die mechanischen und rheologischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs meist verschlechtern, wird nach Verfahren gesucht, die mit niedrigen Füllstoffanteilen möglichst hohe Leitfähigkeiten erzielen. Die Ausbildung durchgehender, elektrisch leitfähiger Pfade durch Kontakt der Füllstoffteilchen lässt sich bei faserförmigen Substanzen mit erheblich niedrigerem Volumenanteil im Vergleich zu pulverförmigen Additiven erzielen. Aktuelle Aktivitäten sind auf die Entwicklung von Compounds auf Basis von Carbon Nanotubes (CNT) fokussiert (Bild 1).

Carbon Nanotubes haben eine rohrähnliche Struktur mit typischen Durchmessern im Bereich von wenigen Nanometern (etwa 5 bis 30 nm) und mit üblichen Längen von mehreren Mikrometern. Aufgrund des großen Längen-Durchmesser-Verhältnisses (aspect ratio) von 100 bis 1000 ist es möglich, bei niedrigen Dosierungen leitfähige oder antistatisch ausgerüstete Polymere mit weitestgehend unveränderten Formgebungs- und Verarbeitungseigenschaften zu bekommen [1]. Auch die typischen Eigenschaften der Kunststoffmatrix bleiben aufgrund der geringen Additivmengen über einen weiten Bereich erhalten. Wegen der weiterhin guten Fließfähigkeit lassen sich lange Fließwege auch bei geringeren Wanddicken erreichen.

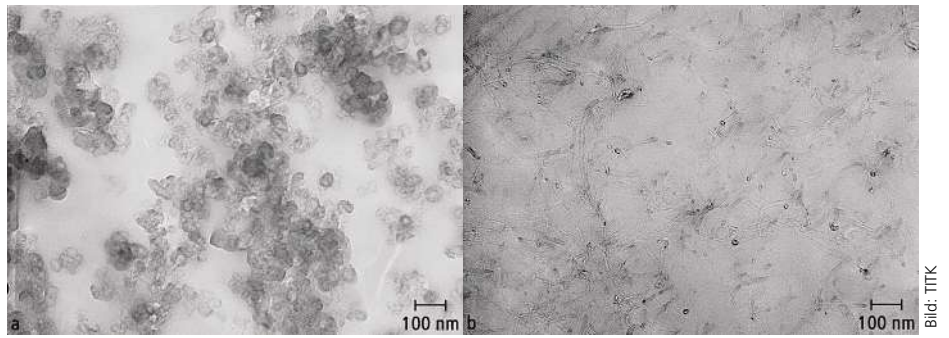


Bild 1: Im Vergleich zu RuB als Füllstoff (a) wird die erforderliche elektrische Leitfähigkeit eines Kunststoffcompounds bei Einarbeitung von Carbon Nanotubes mit einem deutlich niedrigeren Volumenanteil erreicht (b).

Mit abnehmender Plattendicke und zunehmender Fließgeschwindigkeit steigt der elektrische Widerstand beim Spritzgießen und Spritzprägen.

Plattendicke mm	Spritzgießen		Spritzprägen		
	Einspritzgeschwindigkeit 5 cm ³ /s	10 cm ³ /s	Schließgeschwindigkeit des Werkzeugs 1 mm/s	5 mm/s	50 mm/s
1	1,3 × 10 ¹² Ω	5,4 × 10 ¹² Ω	7,1 × 10 ⁵ Ω	4,7 × 10 ⁶ Ω	4,7 × 10 ¹⁰ Ω
2	1,4 × 10 ¹¹ Ω	0,7 × 10 ¹² Ω	3,3 × 10 ⁵ Ω	5,0 × 10 ⁵ Ω	9,7 × 10 ⁸ Ω
4	4,5 × 10 ⁵ Ω	1,4 × 10 ⁶ Ω	2,2 × 10 ² Ω	4,1 × 10 ² Ω	3,7 × 10 ³ Ω

Quelle: TITK 2011

Bild 2 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der leitfähigen Ausrüstung des Hochleistungspolymer Polysulfon mit Leitruf, Carbon-Nanofasern und Carbon Nanotubes. Werden Carbon Nanotubes als elektrisch leitfähiger Füllstoff verwendet, ist das Perkolationsverhalten hervorragend. Ferner erhöht der Füllstoff die Kerbschlagzähigkeit.

Homogene Verteilung der Nanotubes in der Matrix ist anspruchsvoll

In der Praxis erweist sich die homogene Verteilung der Nanotubes in der Polymermatrix als technisch anspruchsvoll: Aggregate und

Cluster mit hoher Einzelfaserlänge müssen aufgelöst werden und die extrem große volumenspezifische Oberfläche der Carbon Nanotubes ist mit der hochviskosen Kunststoffschmelze zu benetzen. Beide Prozesse sind entscheidend für ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil und eine konstante Produktqualität. Schlecht dispergierte und nicht homogen verteilte Additive benötigen zur Ausbildung eines Perkolationsnetzwerkes eine erhöhte Konzentration.

Die elektrischen Eigenschaften eines Kunststoffes mit Carbon-Nanotubes-Anteilen sind abhängig von den Compoundierbedin-

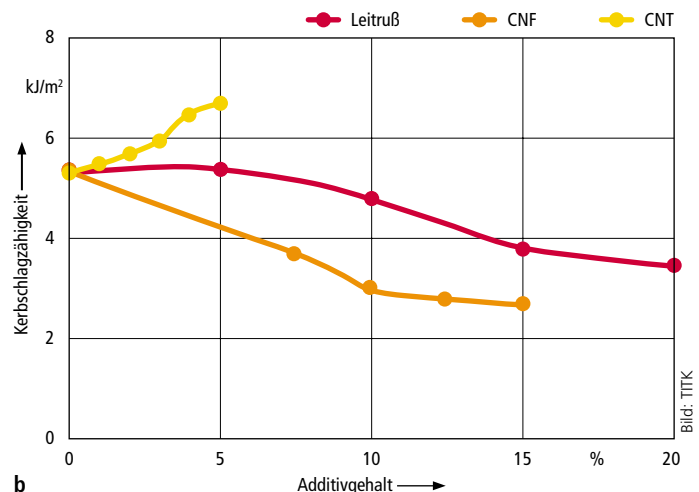
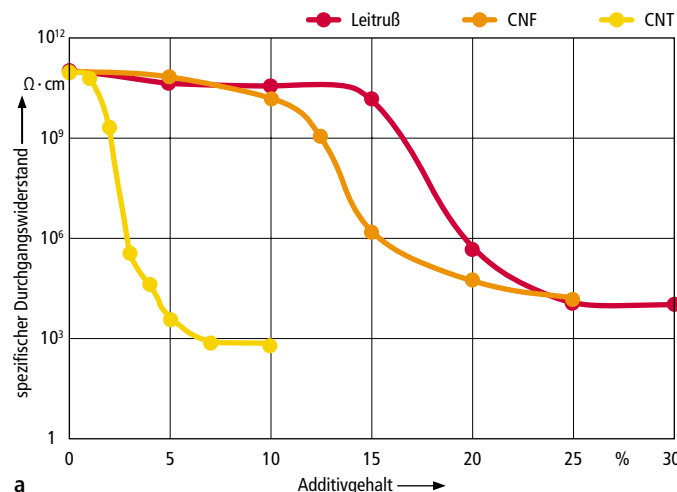


Bild 2: Mit Carbon-Nanotubes als elektrisch leitfähigen Füllstoff wird beim Hochleistungskunststoff Polysulfon nicht nur das Perkolationsverhalten extrem verbessert (a), sondern auch die Kerbschlagzähigkeit erhöht (b).

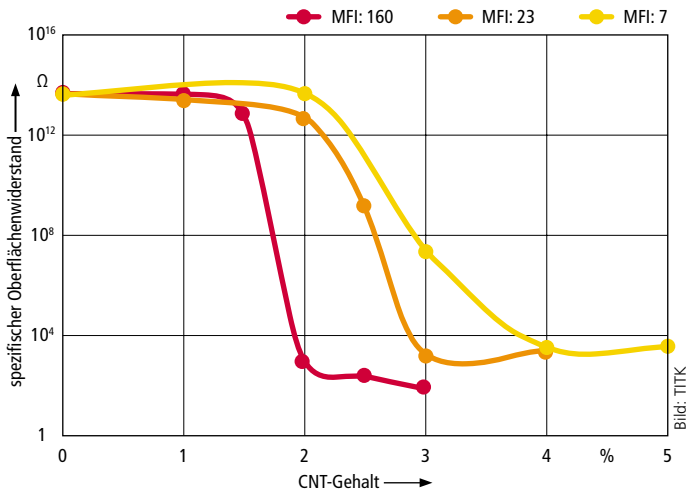


Bild 3: Je niedriger die Schmelzeviskosität (MFI) eines Polypropylen-CNT-Compounds desto geringer ist der spezifische Oberflächenwiderstand (Perkolkonzentration) und desto steiler der Perkulationsübergang.

gungen, der Viskosität des Basispolymers sowie von der Verteilung und Länge der Nanotubes im Polymer. Bild 3 macht deutlich, dass Polymere mit niedrigerer Schmelzeviskosität eine deutlich geringere Perkolkonzentration und einen steileren Perkulationsübergang haben.

Testergebnisse bei Pressteilen sind nicht komplett übertragbar

Bisher wurden die meisten Untersuchungen zur Einarbeitung von CNT in thermoplastische Kunststoffe an gepressten Bauteilen durchgeführt. Aufgrund des anisotropen Charakters von Spritzgießteilen und der auftretenden Orientierung von Polymerketten und Füllstoffen lassen sich die Ergebnisse nicht uneingeschränkt auf das Spritzgießen übertragen. Anhand einiger Musterteile kann der Einfluss der Bauteilgeometrie und der Spritzgießparameter auf die elektrischen Eigenschaften von CNT-gefüllten Formkörpern aus Polypropylen mittlerer Viskosität (MFI: 23 g/10 min) gezeigt werden:

Der Compound wurde in einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder hergestellt. Eine Spritzgießmaschine (HN 110/350 des Maschinenherstellers Wittmann Battenfeld) hat den Werkstoff zu Platten (80 mm × 80 mm × 4 mm) verarbeitet. In einer ersten Versuchsreihe wurden die wesentlichen Spritzgießparameter in mehreren Stufen geändert. Dabei ermittelte man deren Auswirkung auf die Leitfähigkeit.

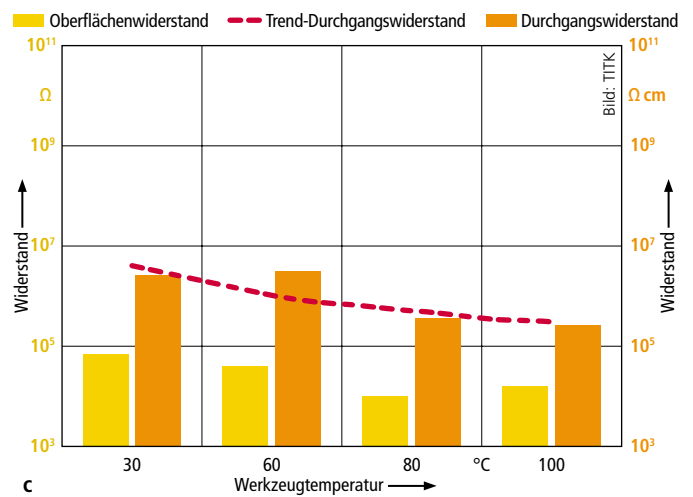
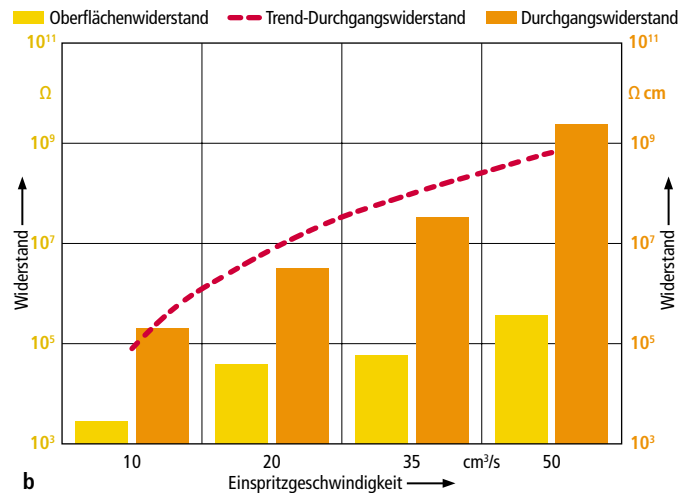
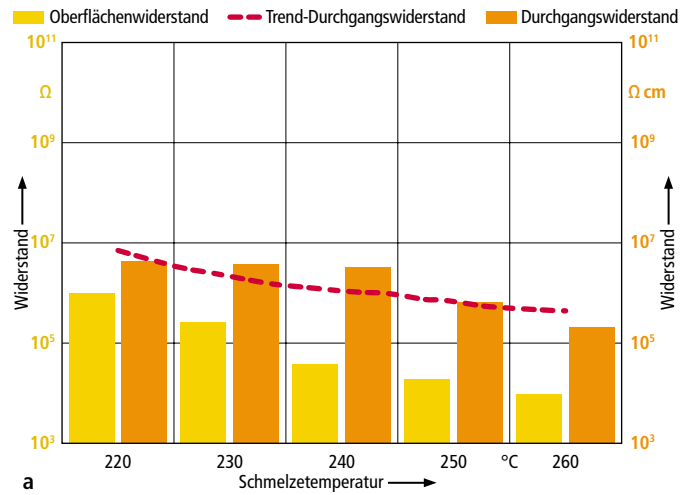
Stehen die Dosier- und Plastifizierparameter (Schneckendrehzahl und Staudruck) der Spritzgießmaschine nur in äußerst geringer Wechselwirkung zu den elektrischen Bauteileigenschaften, bestimmen die Ein-

Bild 4: Die Veränderung von Schmelze- (a) und Werkzeugtemperatur (c) hat einen erheblichen Einfluss auf die elektrische Bauteileitfähigkeit. Der größte Effekt lässt sich jedoch über die Einspritzgeschwindigkeit erzielen, die jedoch bei steigenden Werten den elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstand erhöht (b).

spritzbedingungen erheblich das Leitfähigkeitsverhalten der Teile. Wie Bild 4 zeigt, ist eine große Einflussnahme durch Veränderung der Schmelze- und Werkzeugtemperatur, insbesondere jedoch durch die Einspritzgeschwindigkeit – in umgekehrter Richtung – möglich. Die Prozessbedingungen, die eine stärkere Orientierung der Nanotubes in den Randschichten der Teile unterstützen, erhöhen den elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstand. Aufgrund der zu-

nehmenden Parallelausrichtung der Nanotubes in den äußeren Bauteilschichten reduziert sich die Anzahl der CNT-Kontaktstellen untereinander.

Der Einfluss der Fließbedingungen auf die Ausbildung des leitfähigen Netzwerkes zeigt sich auch in lokalen Bereichen eines gespritzten Formkörpers. Messungen an ausgewählten Stellen der Musterplatten zeigen erhebliche Differenzen in den ermittelten elektrischen Widerständen. Es ist deutlich zu er-



kennen, dass die elektrische Leitfähigkeit mit der Fließweglänge sinkt. So haben angussferne Bereiche, für die lange Fließwege nötig sind, eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit als angussnahe Stellen.

Weil bei größeren Bauteilen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit mit deutlich höheren Gradienten zu rechnen ist, sollte bei der Werkzeugentwicklung auf möglichst kurze Fließwege geachtet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Homogenisierung lokaler elektrischer Bauteileigenschaften ist die Anwendung des Spritzprägens: Aufgrund des geringeren Ausrichtungsgrades der Polymerketten und des Additivs wird mehr Gleichmäßigkeit bei den Eigenschaften im gesamten Bauteil erzielt. Wegen der geringeren Orientierung der Additive ist die absolute elektrische Leitfähigkeit höher.

Zu enger Bauteilquerschnitt kann Verlust der Leitfähigkeit bewirken

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Wanddicken auf das Leitfähigkeitsverhalten (Tabelle): Durch Reduzierung der Wandquerschnitte werden die Fließgeschwindigkeit der Schmelze und die Orien-

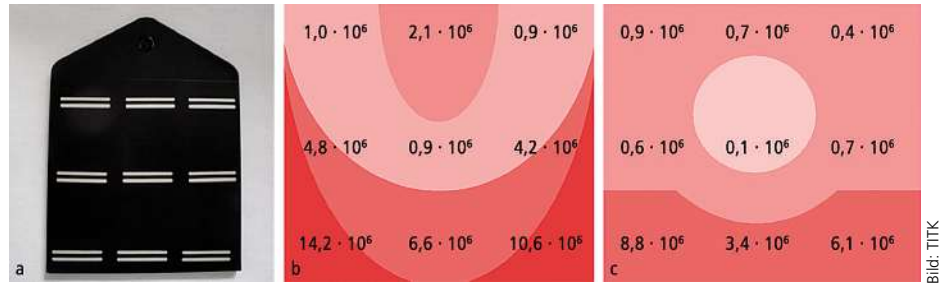


Bild 5: Lokale Messungen des Oberflächenwiderstands an Musterteilen (a, mit Leitsilberelektroden) zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit in spritzgegossen Teilen stark unterschiedlich ausgeprägt ist (b, größter Widerstand $14,2 \times 10^6 \Omega$, kleinster Widerstand $0,9 \times 10^6 \Omega$). Beim Spritzprägen sind die Unterschiede kleiner (c, $8,8 \times 10^6 \Omega$, $0,15 \times 10^6 \Omega$).

tierung der Additive so weit erhöht, dass die elektrische Leitfähigkeit in diesen Bauteilbereichen fast vollständig verloren geht. Senkt man dagegen die Einspritzgeschwindigkeit auf das niedrigste Niveau, das noch eine vollständige Bauteilausformung ermöglicht, liegen die elektrischen Widerstände bei Wanddicken unter 4 mm deutlich über dem gewünschten Wertebereich.

Das Spritzprägen kann das elektrische Eigenschaftspotenzial von CNT im Compound erheblich besser ausnutzen. Im Ver-

gleich zum Spritzgießen werden um einige Zehnerpotenzen niedrigere Widerstandswerte erzielt.

MM

Literatur

- [1] Alig, P., und P. Pötschke: Verbunde von Kunststoffen mit Kohlenstoff-Nanoröhren AiF 122 Z (DKI 8039).
- [2] Gunkel, H.: Entwicklung von thermisch und elektrisch leitfähigen Hochleistungspolymer-Nanocomposites auf Basis von Polysulfon und Polyphenylsulfon. Abschlussbericht 2010, Forschungsprojekt-Nr. IW080081 BMWA.