

## **Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe.**

### **Rheological behavior of high filled polymers. Influence of fillers.**

**A.V. Markov**

**Abstract** — Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Fließverhalten gefüllter thermoplastischer Polymere untersucht. Es wurde gezeigt, dass die rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe im allgemein vom Fließverhalten des Matrixpolymers, den Eigenschaften und der Struktur disperser Phase und Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff sowie zwischen den einzelnen Füllstoffpartikeln abhängig sind. In der Arbeit wurde theoretisches Verhältnis zwischen der Viskosität von gefüllten und ungefüllten Polymeren als Funktion des Füllstoffgehalts und der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten vorgeschlagen. Auf Basis des entwickelten Modells kann man die stochastische Struktur des gefüllten Materials und nicht lineare viskose Eigenschaften der Kunststoffschmelze berücksichtigen.

**Abstract** —The viscose properties of high filled thermoplastic composites were studied. It was shown that the rheological properties of high filled plastics depend generally on behavior of the flow of a matrix polymer, the structure of a disperse phase, the interaction between the polymer and the filler and between separate particles. In the work a theoretical relation between filled and unfilled polymer as a function of the filler content and interactions between components was presented. On the basis of the developed model a stochastic structure of filled material and non-linear viscose properties of the polymer melt can be considered.

**Key words** (English): viscosity, filled polymer, compound

(Deutsch): Viskosität, gefülltes Polymer, Compound

## 1. Einleitung

Neue Anwendungsgebiete ergeben sich aus der Aufbereitung einfach formbarer Kunststoffe, meist Thermoplaste, durch Zugabe metallischer, keramischer oder organischer Füllstoffe zu Funktionscompounds, deren Verarbeitung im Urformverfahren, wie Extrusion oder Spritzgießen, mit Hilfe von Standardmaschinen möglich ist. Abhängig vom Füllstoff können spezifische Funktionen in den Kunststoff integriert werden:

- verbesserte thermische Leitfähigkeit
- gezielte elektrische Leitfähigkeit
- magnetische Funktionen.

Die Verteilung, der Gehalt und ggf. die Orientierung der Füllstoffe in der Matrix bestimmen weitgehend die Eigenschaften der fertigen Formstoffe [1]. Die rheologische Charakterisierung der Füllstoffe, der Matrix und der gefüllten Kunststoffe bildet die Grundlage für die Morphologieausbildung dieser Werkstoffsysteme. Deswegen sind die verarbeitungstechnischen Eigenschaften, die Herstellungsparameter (bei der Vermischung und beim Spritzgießen) von großer Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch bestimmte Beanspruchungen, durch Variation der Füllstoffeigenschaften die Änderungen bei der Verarbeitung von gefüllten Thermoplasten mit Hilfe von Viskositätsmessungen nachzuweisen.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Rheologie beschreibt das nicht-ideale Verhalten eines Materials bei mechanischer Beanspruchung durch äußere anisotrope Kräfte. Es erfolgt eine reversible (elastische) oder irreversible (viskose) Deformation des Materials. Kenntnisse des rheologischen Verhaltens dienen als Grundlage zur Planung und Konstruktion von Maschinen und

Werkzeugen, zur Optimierung von technologischen Prozessen und zur Erschließung der Struktur und Bindungsverhältnisse von Stoffen oder Molekülen.

Die gefüllten Polymere sind Fest-Flüssig-Gemische. Sie bestehen aus einem schmelzflüssigen Polymer, und darin dispergierten, im Vergleich zur Matrixflüssigkeit "harten", nahezu undeformierbaren, Feststoffpartikeln. Die Flüssigkeit stellt dabei die kontinuierliche, der Füllstoff - die disperse Phase dar.

Laut mikrorheologischer Betrachtung basiert die Ursache des Auftretens von Fließanomalien in gefüllten Kunststoffen auf dem Vorhandensein und der dynamischen Ausbildung von Strukturen in strukturviskosen Medien. Die Mikrorheologie betrachtet die Körper in ihrem molekularen bzw. dispersen Aufbau unter Berücksichtigung der Art, Form, Größe, Konzentration und Wechselwirkungen in Systemen „Füllstoff- Füllstoff“ und „Füllstoff-Polymer“ sowie der statistischen bzw. dynamischen Mikrostruktur während des Deformationsvorganges. Die mikrorheologischen Deformationsprozesse werden auf Basis atomphysikalischer, chemisch-physikalischer Gesetzmäßigkeiten beschrieben bzw. interpretiert [2,3]. Dadurch wird der Mechanismus des Einflusses einzelner Faktoren auf die rheologischen Phänomene und Möglichkeiten der aktiven Beeinflussung von rheologischen Eigenschaften sichtbar.

Die Stoffeigenschaft Viskosität ist ein Transportphänomen flüssiger Körper. Die physikalische Theorie des Viskositätsverhaltens basiert auf der kinetischen Theorie der Moleküle. Die Umordnung der Moleküle ist nur möglich, wenn es Hohlräume oder Löcher in der Molekülpackung gibt.

In vielen Arbeiten wurde das viskose Verhalten gefüllter Kunststoffe mit hochviskosen Suspensions- oder Matrixflüssigkeiten verglichen [2,4,5]. Die Berechnung der rheologischen Materialfunktionen eines gefüllten Systems ( $\eta_{\text{gef}}$ ) wird üblicherweise in Form einer relativen Viskosität ( $\eta_{\text{R}}$ ) durch die Viskosität der Matrixflüssigkeit ( $\eta_{\text{m}}$ ) beschrieben.

$$\eta_R = \frac{\eta_{gef}}{\eta_m} \quad (1)$$

Auf Vorschlag von Geisbüsch [6] ist die Viskosität der gefüllten Schmelze durch einen Faktor  $k$  zu ermitteln. Der Faktor  $k$  ist in halblogarithmischer Auftragung eine nahezu lineare Funktion des Füllstoffanteils.

$$\eta_{gef}(\dot{\gamma}) \approx k \cdot \eta_m(k \cdot \dot{\gamma}) \quad (2)$$

Im Modell der schubspannungsäquivalenten Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  wird angenommen, dass in der Kunststoffmatrix entsprechend dem Füllstoffvolumenanteil gleichmäßig verteilte Feststoffschichten als Füllstoffäquivalent vorliegen [6,7]. Das Modell erlaubt mit Kenntnis des füllstoffabhängigen Faktors und der Fließkurven ungefüllter Kunststoffe eine näherungsweise analytische Ermittlung der Fließkurven von Compounds mit unterschiedlicher Kunststoffmatrix.

In der Arbeit [8] wurde der Einfluss des Füllstoffgrades auf Ausbildung einer festkörperähnlichen „inneren Struktur“ im Bereich kleiner Schubspannungen bzw. Schergeschwindigkeiten analysiert, die durch starke interpartikuläre Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Die Strukturierung der dispersen Phase führt zur „Fließgrenze“, die als integrales Maß für die maximal ausgeprägten interpartikulären Wechselwirkungen und gleichzeitig als Fließbereich mit erhöhtem Strömungswiderstand betrachtet werden kann.

Das Fliessverhalten von gefüllten Systemen mit newtonschen und nichtnewtonschen Matrixfluiden, kompakten und faserförmigen Füllstoffen wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht [9-12]. Aufgrund starker Produktbezogenheit, sowie teilweise ungenügender Charakterisierung des Versuchsgutes sind die Ergebnisse schwer vergleichbar.

Auf Basis der Makrorheologie betrachtet man die Körper als kontinuierliches Medium ohne Berücksichtigung des inneren Aufbaus (Mikrostruktur). Dabei werden die äußeren Erscheinungen (phänomenologische Betrachtung) der Körper bei der Deformation

untersucht und die Phänomene mit rheologischen Zustandsgleichungen beschrieben. Die rheologischen Untersuchungen umfassen auch die Meßmethoden und Geräte zur experimentellen Bestimmung der viskosen Eigenschaften, die den physikalischen Zustand im Mikrobereich integral widerspiegeln.

### **3. Experimentelles**

#### **3.1. Kunststoffmatrix, Füllstoffe für Compounds**

Zur Durchführung der Untersuchungen wurden Compounds mit systematisch variierten Füllstoffarten hergestellt. Die Polymermatrix war in allen Untersuchungen ein *Polyamid 6* (Ultramid B3, BASF).

Für die Versuchsdurchführungen wurden verschiedene Füllstoffarten mit unterschiedlicher Füllstoffgeometrie, Füllstoffstruktur, Partikelgröße verwendet.

*Füllstoff Aluminiumoxyd:* Aluminiumoxid ist in seinen verschiedenen Reinheitsgraden der wohl wichtigste oxidkeramische Werkstoff. Bei entsprechender Auswahl der Rohstoffe und Verarbeitungsverfahren lassen sich dichte, homogene Bauteile mit sehr guten mechanischen, chemischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften herstellen.

*Füllstoff Kupfer Cubrotec 5000:* Beim Kupfer Cubrotec handelt es sich um kleine Plättchen, bis ca. 200 µm Größe.

*Füllstoff Kupfer Rogal GK 0/50:* Beim Kupfer Rogal handelt es sich um kleine Kugeln, bis ca. 50 µm Größe.

Kupferpulver zeichnet sich durch hervorragende thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie gute Korrosionsfestigkeit aus. Aufgrund seiner zahlreichen nützlichen Eigenschaften wird Kupfer schon sehr lange in vielen Bereichen verwendet. Zu diesen Eigenschaften zählt man beispielsweise gute Leitfähigkeit für Wärme und für elektrischen Strom (elektrische Leitfähigkeit) der gefüllten Thermoplaste.

*Graphit der Marke KS TIMREX®* von der Firma TIMCAL: Dabei handelt es sich um synthetischen Graphit. TIMREX® KS liefert durch die einzigartige strukturelle Beschaffenheit ausgezeichnete schmierende Eigenschaften und eine in hohem Grade isotrope elektrische Leitfähigkeit. Wegen der isometrischen Partikelform sind diese Graphite leichter zu verarbeiten.

*Graphit der Marke SFG TIMREX®* von der Firma TIMCAL: Es handelt sich um synthetischen Graphit. TIMREX® SFG-Graphite sind Flockengraphite mit einer, in hohem Grade anisometrischen Partikelform. Hierbei sind große Gebiete des einzelnen Kristalls in der Graphitpartikel ausgerichtet. Daraus resultieren die anisotropen Eigenschaften dieses Graphittyps.

Die beiden synthetischen Graphitsorten sind in verschiedenen Partikelgrößen erhältlich, welche in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls berücksichtigt wurden.

*Graphit der Marke BNB 90 TIMREX®* von der Firma TIMCAL: Es handelt sich um einen natürlichen Graphit. Laut Hersteller sollen TIMREX® BNB 90-Graphite dort Anwendung finden, wo sehr gute elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit erwünscht sind.

Eine Übersicht über die Füllstofftypen und die Herstellerangaben, über die wichtigen Eigenschaften der Pulver ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Kennwerte der untersuchten Füllstoffe

Table 1: Characteristic values of studied fillers

Pulver	Hersteller	D <sub>50</sub> , μm	Dichte, g/cm <sup>3</sup>	BET, m <sup>2</sup> /g
Kupferplättchen Cubrotec 5000	Schlenk AG	45	8,96	-
Kupferkugel Rogal GK 0 / 50	Schlenk AG	50	8,96	-
Aluminiumoxid CL 4400	ALCOA	6,8	2,30	0,60
Graphit KS 6	TIMCAL Ltd	3,4	2,255	20
Graphit KS 44	TIMCAL Ltd	18,6	2,255	9
Graphit KS 150	TIMCAL Ltd	63	2,21	-
Graphit SFG 6	TIMCAL Ltd	3,5	2,26	17
Graphit SFG 44	TIMCAL Ltd	23,8	2,26	5
Graphit SFG 150	TIMCAL Ltd	63	2,26	-
Graphit BNB 90	TIMCAL Ltd	36,1	2,24	24,8

### 3.2. Herstellung der Compounds

Die Compounds wurden mit Hilfe eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders vom Typ ZSE 27 HP-40 D der Leistritz AG hergestellt (Schnekendurchmesser 27 mm, L/D=40). Die Dosierung von Füllstoff, Kunststoffmatrix in den Extruder erfolgte unter Verwendung zweier gravimetrischer Dosiervorrichtungen der Fa. K-Tron. Die Schmelzstränge wurden danach granuliert. Die Schmelztemperatur bei Compoundierung betrug ca. 260°C, Schneckendrehzahl ca. 60 Upm.

### 3.3. Viskositätsmessung

Die Viskosität der Schmelze wurde mit dem Kapillarviskosimeter der Fa. Rosand bei den Temperaturen 260, 280°C und im Intervall der Schergeschwindigkeit von 20 bis  $10^5 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Gefüllte und ungefüllte Thermoplaste wurden mit den verschiedenen Düsen (0,5; 1,0; 1,5 und 2,0 mm) geprüft. Ausgewertet wurde die nach Rabinowitsch korrigierte Scherspannung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit sowie die hieraus ermittelte Viskosität.

## 4. **Diskussion**

Die rheologischen Eigenschaften gefüllter Polymere bestimmen das Fließverhalten der Schmelze in der Werkzeugkavität und die Formfüllbarkeit, beeinflussen das Ausrichtverfahren der Teilchen und resultieren damit die Gebrauchseigenschaften.

Durch die Zugabe von verschiedenen Mikropartikeln und anorganischen Füllstoffen in die PA6-Matrix wurde der Einfluss von Füllstoffart, –struktur und –geometrie auf die Scherviskosität untersucht. Von diesen Parametern hängen die Verteilung der Teilchen in der Polymermatrix und entsprechend die viskosen Eigenschaften der Schmelze ab.



#### 4.1. Vorhersage der Scherviskosität des Compounds

Besteht ein heterogenes System aus mindestens einer flüssigen und einer festen Phase, so kann man das viskose Verhalten in drei Zonen aufteilen (Bild 1).

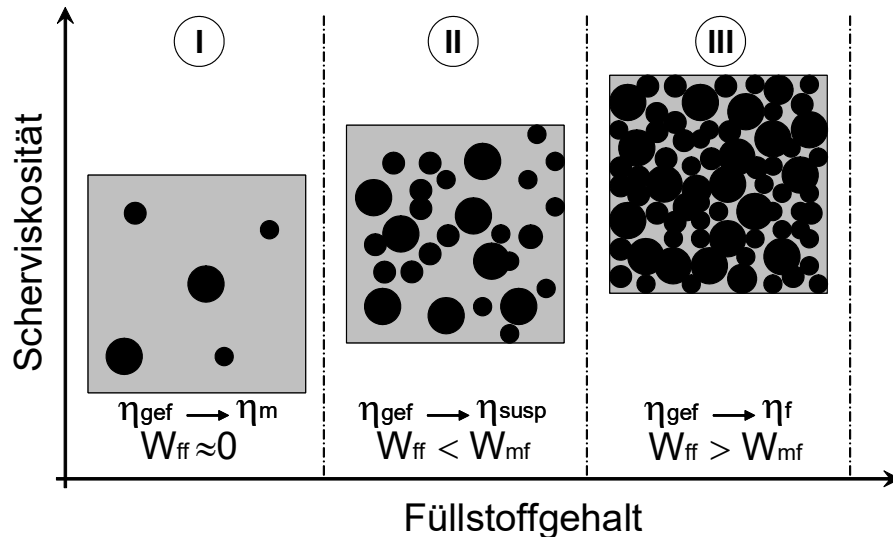


Bild 1: Schematische Darstellung des Einflusses des Füllstoffgehalts auf die Scherviskosität von gefüllten Polymeren.

Fig. 1: Schematic description of the influence of filler content on a shear viscosity of filled Polymers.

Bei niedrigen Füllstoffkonzentrationen spielt die Umordnung der Moleküle beim Fließen eine große Rolle (Zone I). Der Füllstoff beeinflusst das Fließen des Polymers unwesentlich und die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist fast null. Die Viskosität von gefülltem Polymer ( $\eta_{\text{gef}}$ ) nähert sich in diesem Fall der Viskosität der Matrix ( $\eta_m$ ).

Die Zunahme des Füllstoffgehalts führt zur Steigerung der Viskosität gefüllter Polymere ( $\eta_{\text{gef}}$ ). In der Zone II kann zur theoretischen Beschreibung der Scherviskosität die sog. Suspensionsrheologie herangezogen werden, wobei interpartikuläre Wechselwirkungen  $W_{\text{ff}}$  schon existieren und im Vergleich zu Wechselwirkungen im System „Füllstoff-Matrix“ ( $W_{\text{mf}}$ ) noch kleiner sind.

Bei bestimmtem Füllstoffanteil dominieren schon die Wechselwirkungen im System „Füllstoff-Füllstoff“ ( $W_{ff}$ ) und die Fließfähigkeit des Materials hängt von innerer Reibung zwischen den Füllstoffteilchen ab. Die Viskosität des gefüllten Polymers ( $\eta_{gef}$ ) nähert sich in diesem Fall der Viskosität der dispersen Phase ( $\eta_f$ ).

Die Entfernung zwischen den Teilchen  $r$  im Material hat statistische Anordnung und ist die Zufallsgröße [13]. Die Durchmesser der Teilchen im realen gefüllten Kunststoff haben die Streuung, deswegen ist die Größe der elementaren Zelle  $\zeta$  auch eine Zufallsgröße (Bild 2). Dabei ist  $\zeta = \xi_1 + \xi_2 + r$  ( $\xi_1 = \delta_1 + \xi_{s1}$  und  $\xi_2 = \delta_2 + \xi_{s2}$ ). Hier sind  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die Hälften der Chordenlängen, die durch die Teilchen gezogen sind, und  $\xi_{s1}$  und  $\xi_{s2}$  sind die Dicken der Randschichten in der gegebenen Richtung.

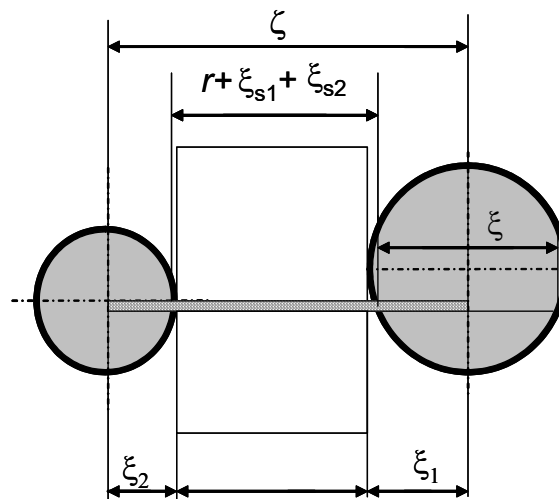


Bild 2: Schema der elementaren Zelle.

Fig. 2: Scheme of the elementary cell.

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{gef}$  der elementaren Zelle ist mit der Schergeschwindigkeit der Polymermatrix  $\dot{\gamma}_m$  verbunden:

$$\dot{\gamma}_{gef} = \frac{\zeta}{r + \xi_{s1} + \xi_{s2}} \cdot \dot{\gamma}_m \quad (3)$$

Wenn man vermutet, dass das viskose Fließen der Matrix nicht lineares Verhalten hat und durch die Gleichung (4) und die Schubspannungen an der Grenze der Polymerschicht als  $\tau$  ausgedrückt wird, so kann man die Gleichung (4) wie die Gleichung (5) darstellen.

$$\tau = \eta_m \dot{\gamma}_m^n \quad (4)$$

$$\tau = k \dot{\gamma}_m^n \quad (5)$$

Wobei ist  $k = \eta_m \cdot f(P)$

$n$  - Parameter von Fliesen

$f(P)$  – Koeffizient der Viskositätszunahme des gefüllten Materials im Vergleich zur Matrixviskosität.

$$f(P) = \left\langle \left( \frac{\zeta}{r + \xi_{s1} + \xi_{s2}} \right)^n \right\rangle \quad (6)$$

Nach Gleichung (5) ist das Verhältnis zwischen den Viskositäten gefüllter und ungefüllter Polymere die Funktion des Füllstoffgehalts und der Parametern  $r$  und  $\zeta$ , die die stochastische Struktur des gefüllten Materials charakterisieren. Außerdem hängt es von nicht linearen viskosen Eigenschaften des Polymers und von der Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Matrix ab. (Mittlere Dicke der Polymerschicht  $r$  kann man bei der Analyse des Vermischungsprozesses bestimmen. Die Dicke der Randschicht bzw. die Wechselwirkung im System „Füllstoff-Matrix“ wird z.B. aufgrund der thermodynamischen Theorie charakterisiert.)

#### 4.2. Einfluss der Füllstoffart und des Füllstoffgehalts

Durch die Füllstoffzugabe erhöht sich die Viskosität erheblich. Die Ausprägung des Viskositätsanstieges ist dabei für die unterschiedlichen Füllstoffarten unterschiedlich. Bilder 3-5 zeigen den Einfluss des Füllstoffgehalts und der Füllstoffart auf die Scherviskosität der Schmelze für unterschiedliche Füllstoffe. Wenn man den Viskositätsverlauf von gefüllten Polymeren vergleicht (Bild 3), so kann man bemerken, dass die Viskositätswerte mit der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs korrelieren. Beim gleichen Volumengehalt (von 30 Vol. %) hat das PA6 mit dem Graphit ( $BET = 9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eine höhere Viskosität (Bild 5) als PA6 mit dem Aluminiumoxid ( $BET = 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Aber solches Verhalten gilt nur bis zum bestimmten Volumengehalt des Füllstoffs. Bei großem Volumenanteil steigt der Einfluss der Kontaktwechselwirkungen zwischen Füllstoffteilchen und tribologischen Eigenschaften des Füllstoffs.

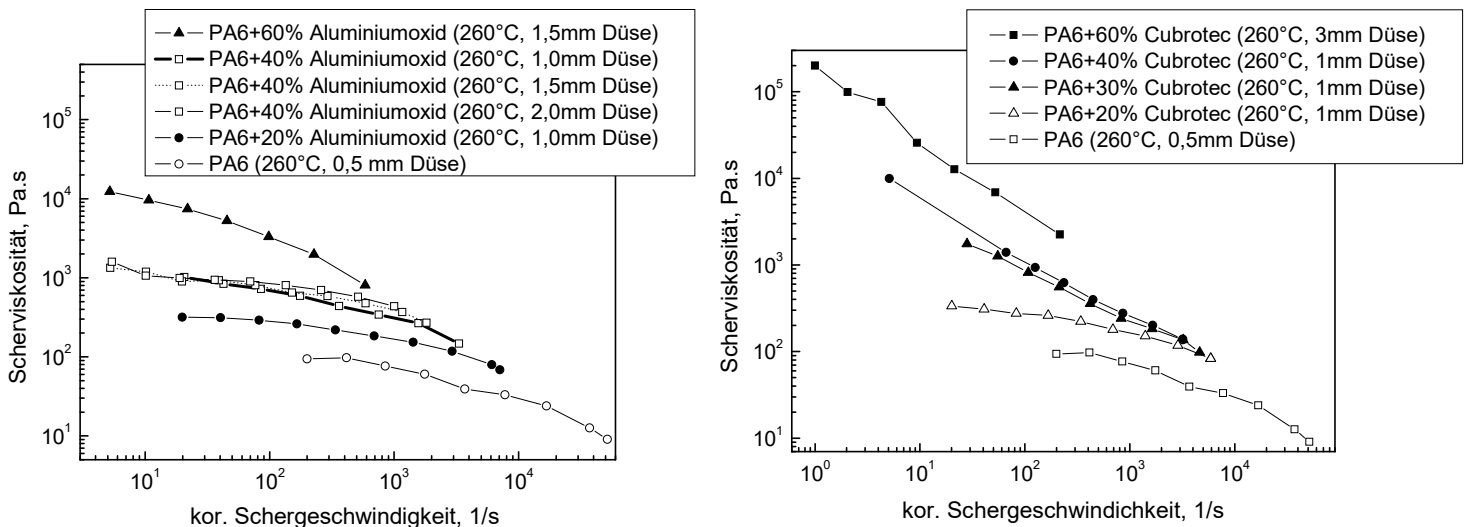


Bild 3: Viskosität in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil

links: PA 6-Aluminiumoxid-Compounds

rechts: PA 6-Kupfer-Compounds

Fig. 3: Viscosity as a function of filler content

left: PA 6 – Aluminum oxide -Compounds

right: PA 6 – Copper-Compounds

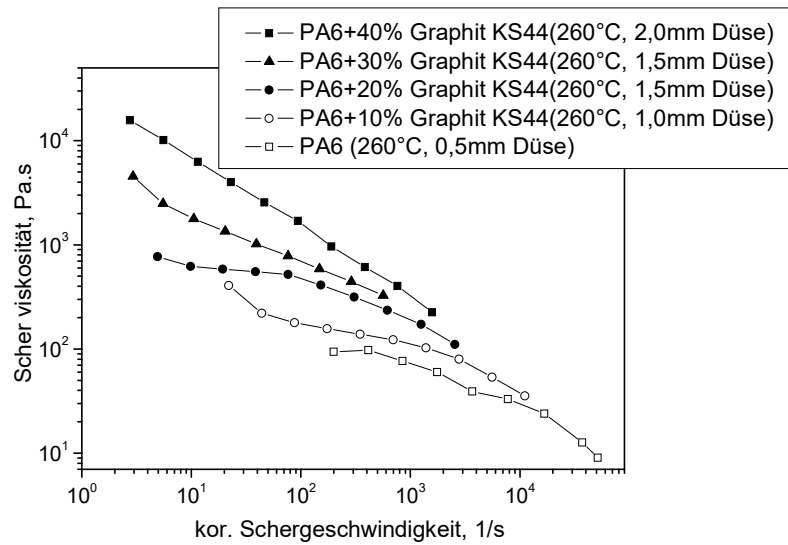


Bild 4: Viskosität in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil. PA 6- Graphit –Compounds.

Fig. 4: Viscosity as a function of filler content. PA 6- Graphite –Compounds

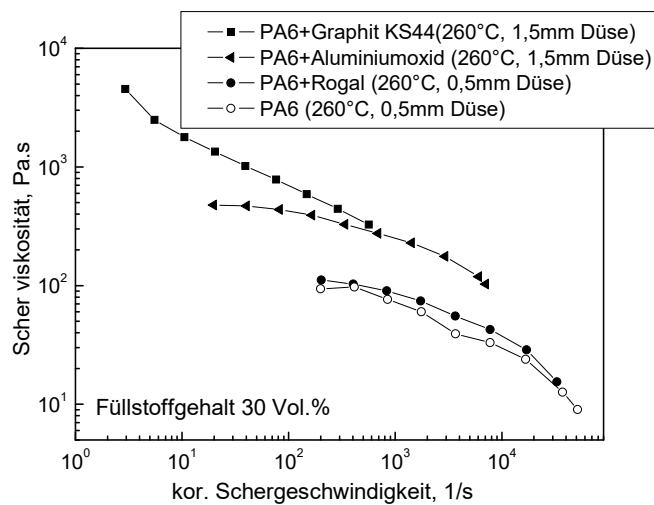


Bild 5: Einfluss der Füllstoffart auf die Scherviskosität.

Fig. 5: Influence of filler type on the shear viscosity.

Für gefülltes Polyamid 6 kann man den ausgeprägten Viskositätsanstieg im Bereich kleiner Schubspannungen bemerken, was das Vorhandensein der Fließgrenze für gefüllte Thermoplaste bestätigt.

Nach dem Prinzip der Schubspannungsäquivalenten Viskosität kann für eine Scherspannung ein Verschiebungsfaktor (Gl. 2) ermittelt werden, der die Erhöhung der Scherspannung im Kunststoff durch die Füllstoffzugabe angibt. Für die Bestimmung des Verschiebungsfaktors wurden die Schubspannungsfunktionen (Bild 6) von gefüllten Polymeren bei konstanter Schubspannung (100 kPa) und konstanter Temperatur (260°C) betrachtet. Die Untersuchungen zeigen, dass die Wechselwirkungen im System „Füllstoff-Füllstoff“ einen wesentlichen Einfluss auf die Ausprägung des Viskositätsanstieges haben.

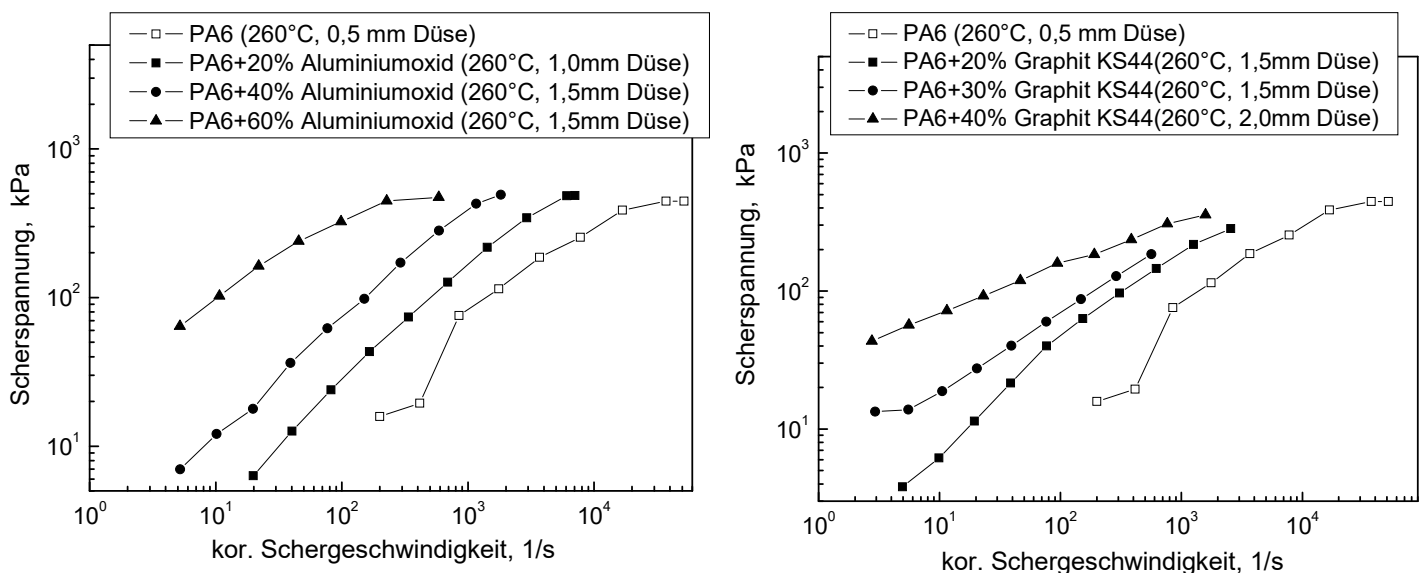


Bild 6: Scherspannung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit

links: PA6-Aluminiumoxid-Compounds

rechts: PA6-Graphit KS44-Compounds

Fig. 6: Shear stress as a function of shear velocity

left: PA 6 – Aluminum oxide -Compounds

right: PA 6 – Graphite KS44-Compounds

Im diesem Fall sind die Abhängigkeiten des Verschiebungsfaktors und der relativen Viskosität vom Füllstoffgehalt (Bilder 7 und 8) unlinear. Deswegen sind die Berechnungen

der Viskosität hochgefüllter Compounds nach dem Prinzip der Schubspannungsäquivalenz nicht möglich.

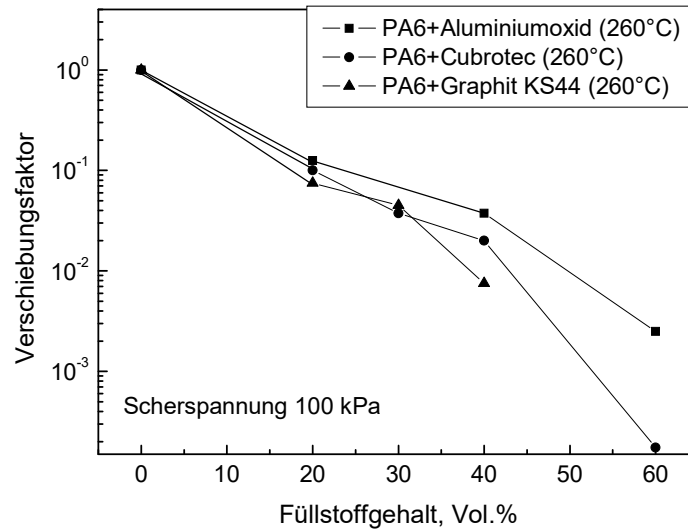


Bild 7: Verschiebungsfaktoren aus Viskositätsmessungen mittels HKR (Temperatur 260°C).

Fig. 7: Displacement factor by viscosity measuring by HKR (temperature 260°C).

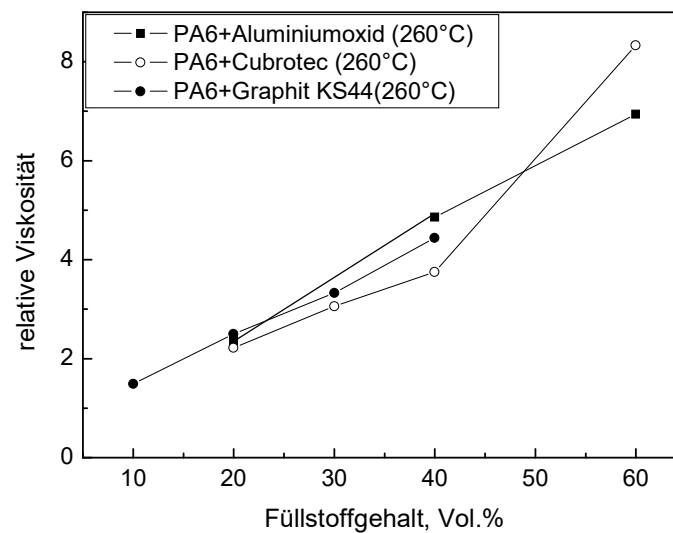


Bild 8: Relative Viskosität in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt (Temperatur 260°C, Schergeschwindigkeit 1000 s<sup>-1</sup>).

Fig. 8: Relative viscosity as a function of filler content (temperature 260°C, Shear velocity 1000 s<sup>-1</sup>).

#### 4.3. Einfluss der Füllstoffgeometrie und -struktur auf das Fließverhalten

Die viskosen Eigenschaften von hochgefüllten Kunststoffen hängen neben dem Füllstoffanteil auch von der Füllstoffgeometrie und Struktur der Teilchen deutlich ab. Zur Auflösung des Einflusses der Füllstoffgeometrie wurde die Viskosität von mit anisotrop (Cubrotec) und isotrop (Rogal) kupfergefülltem Polyamid 6 untersucht. Bei allen Versuchen betrug der Füllstoffvolumenanteil 30 %. Bild 9 zeigt einen Vergleich im Viskositätsverlauf zwischen Compounds. Grundsätzlich ergibt sich die spezifische Oberfläche in erster Linie aus der Teilchenform, die sich im Kontakt mit der Matrix befindet. Je größer die Oberfläche wird, desto kleiner tritt die Scherdeformation bei gleicher Scherbelastung auf und entsprechend entsteht größere Viskosität.

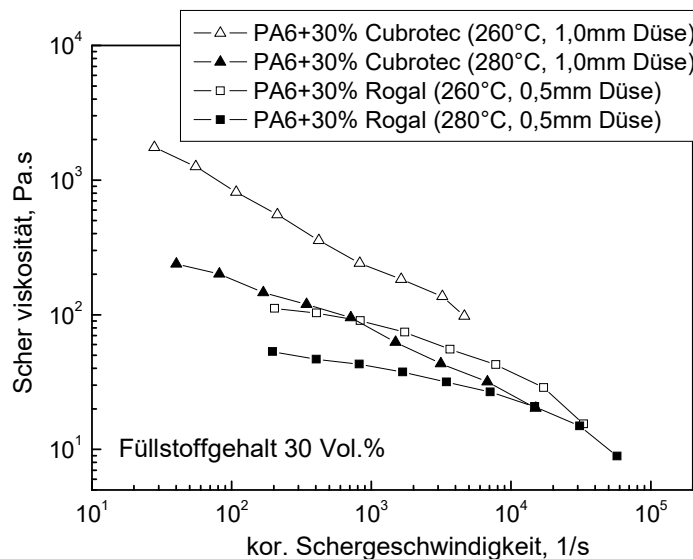


Bild 9: Einfluss der Füllstoffform auf die Schmelzviskosität

Temperatur 260°C und 280°C, Füllstoffgehalt 30 Vol.%

Fig. 9: Influence of filler form on the melt viscosity

Temperature 260°C und 280°C, filler content 30 Vol.%



Die Graphite besitzen spezielle Eigenschaftsprofile, die durch die Art des Herstellungsverfahrens und durch die Variation der Prozessparameter gezielt beeinflusst werden können. Graphite können unterschiedliche Struktur aufweisen, die sich in erster Linie auch durch spezifische Oberfläche ergibt.

Die KS-Graphite haben eine isotrope Partikelform, während die SFG-Graphite Flockengraphite mit einer anisometrischen Partikelform sind. Hierbei sind große Gebiete des einzelnen Kristalls in der Graphitpartikel ausgerichtet. Daraus resultieren die anisotropen Eigenschaften des SFG-Graphits. Die beiden synthetischen Graphitarten wurden in den vorliegenden Untersuchungen bei verschiedenen Partikelgrößen charakterisiert (Bilder 10, 11). Die Viskosität von KS- und SFG-Graphiten wurde bei gleichem Füllstoffgehalt (30 Vol.%) und bei gleicher Schmelztemperatur (280°C) bestimmt. Die Partikelgrößen haben eine statistische Verteilung, wobei das viskose Verhalten für beide Graphite beim D90 Wert (90% Partikeln sind kleiner oder diesem Wert gleich) verglichen wird. In Bild 11 ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Scherviskosität dargestellt. Die Partikelgröße beeinflusst viskoses Verhalten der Schmelze nur bei niedriger Schergeschwindigkeit. Mit Zunahme der Partikelgröße nimmt die Schmelzviskosität ab. Diese Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit der Viskosität von der spezifischen Oberfläche des Pulvers.

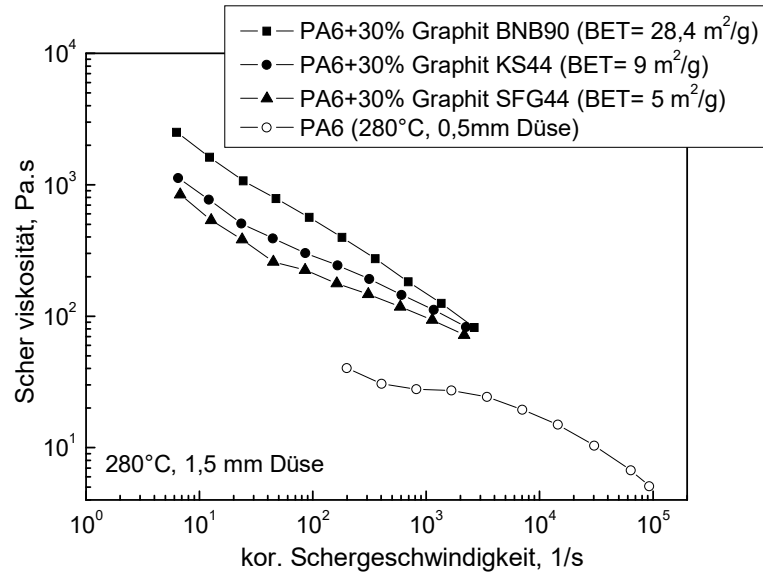


Bild 10: Einfluss der spezifischen Oberfläche des Graphits auf die Schmelzviskosität  
Temperatur 280°C, Füllstoffgehalt 30 Vol. %

Fig. 10: Influence of specifically surface of graphite on the melt viscosity  
Temperature 280°C, filler content 30 Vol. %

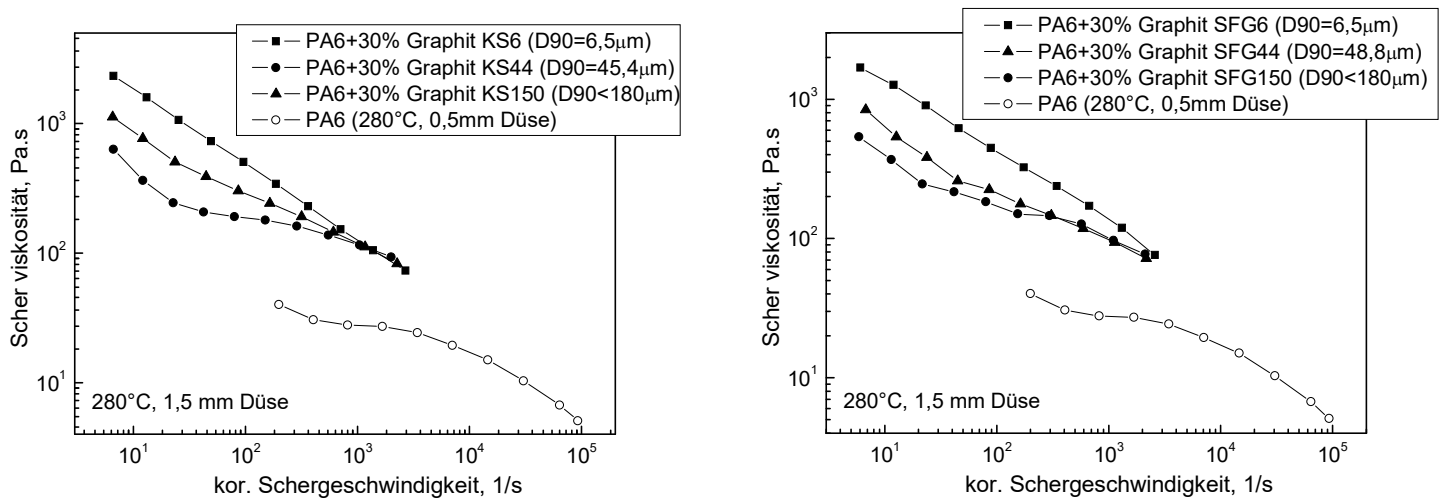


Bild 11: Einfluss der Füllstoffform auf die Schmelzviskosität  
Temperatur 280°C, Füllstoffgehalt 30 Vol. %

Fig. 11: Influence of filler form on the melt viscosity  
Temperature 280°C, filler content 30 Vol. %

#### 4.4. Wandgleiten

Die Haftung der Schmelze an der Wand des Werkzeugs ist eine wesentliche Randbedingung zur Bestimmung der Viskosität durch den Kapillarrheometer. Durch die Zugabe des Füllstoffs steigt die Wahrscheinlichkeit des Geschwindigkeitssprungs an der Wand oder des Wandgleitens. Dieser Effekt führt dazu, dass rheometrische Ergebnisse ohne Berücksichtigung des Gleitverhaltens nicht übertragbar sind. Zum Beispiel existiert ein Unterschied zwischen den Messungen der Viskositäten bei den verschiedenen Kapillardüsen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Effekt für das Aluminiumoxid-Compound mit 40 Vol.-% Füllstoffanteil für unterschiedliche Düsengeometrien bestätigt. Bei der Durchführung der Untersuchungen wurde bemerkt, dass das Wandgleiten beim hohen Füllstoffgehalt schon existiert. Bild 12 zeigt z.B. scheinbare Fließfunktionen von mit Graphit (SFG 44) gefülltem Polyamid 6, die mit Kapillarrheometer bei verschiedenen Kapillardüsen 2 mm und 1,5 mm gemessen wurden.

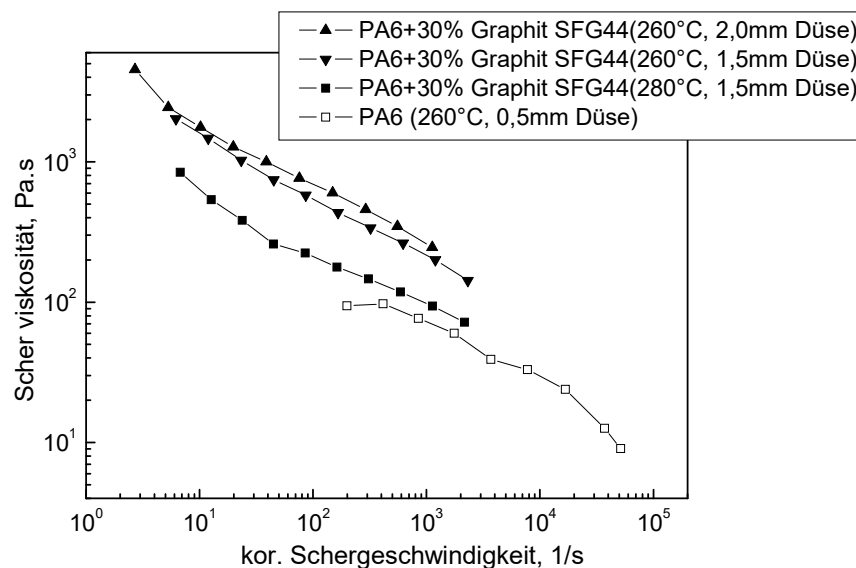


Bild 12: Einfluss der Düsengeometrie auf die Viskosität von graphithgefülltem Polyamid

Fig. 12: Influence of nozzle geometry on the melt viscosity of graphite filled polyamide.

Die Messungen mit der Kapillardüse 2 mm zeigen eine größere Viskosität als mit der Düse 1,5 mm, wobei der Unterschied mit Zunahme der Schergeschwindigkeit zunimmt.

Die Erklärung besteht darin, dass die Gleitgeschwindigkeit in der Kapillardüse 2 mm niedriger ist und entsprechend zu größeren Werten der Scherviskosität führt.

Die Fragen, wo die Übergangsgrenze von der Wandhaftung zum Wandgleiten für hochgefüllte Kunststoffe liegt, wie der Füllstoffgehalt, Struktur des Füllstoffs, Füllstoff-Füllstoff und Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen das Geschwindigkeitsprofil und die Strömungen beim Fließen beeinflussen, sind noch offen und fordern die ausführlichen Untersuchungen in diesem Bereich.

## **5. Zusammenfassung**

Die Untersuchungen bestätigen, dass die rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe im allgemein vom Fließverhalten der Matrixpolymere, den Eigenschaften und der Struktur der dispersen Phase und den Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff sowie zwischen den einzelnen Partikeln der dispersen Phase abhängen.

Die Wechselwirkungen im System „Füllstoff-Füllstoff“ haben einen wesentlichen Einfluss auf die Ausprägung des Viskositätsanstieges, was zur Unlinearität bei den Berechnungen der Viskosität nach dem Prinzip der Schubspannungsäquivalenz führt.

Die Untersuchungen haben das Vorhandensein des Wandgleitens bei bestimmter Füllstoffart bestätigt. Solcher Effekt soll ausführlich untersucht werden, um verschiedene Einflüsse auf rheologische Eigenschaften von gefüllten Thermoplasten analysieren zu können.

Es wurde ein Modell vorgeschlagen, das das Verhältnis zwischen den Viskositäten von gefülltem und ungefülltem Polymer als Funktion von Füllstoffgehalt und von Wechselwirkungen beschreibt. Aufgrund des Modells kann die stochastische Struktur von

gefülltem Material und nicht lineare viskose Eigenschaften von Kunststoff berücksichtigt werden.

## References

- [1] G.Hauf, Ph.D. Thesis, TU Darmstadt, **1999**.
- [2] B. Hochstein, Ph.D. Thesis, Universität Fridericiana Karlsruhe, **1997**.
- [3] M. Bittner, Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, **1998**.
- [4] J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer, J. of Appl. Polym. Sci. **1971**, 15, 2007.
- [5] M. Thies, Ph.D. Thesis, TU Berlin, **2002**.
- [6] R. Geisbüsch, Ph.D. Thesis, RWTH Aachen, **1980**.
- [7] D. Drummer, Ph.D. Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, **2004**.
- [8] M. Schmidt, Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe, in Kunststoffgebundene Dauermagnete, Springer VDI Verlag, Düsseldorf, **2004**.
- [9] W. Gleißle, Rheologie hochgefüllter Kunststoffe- Suspensionsrheologie in Ehrenstein/Drummer: Kunststoffgebundene Dauermagnete, Springer VDI Verlag, Düsseldorf, **2004**.
- [10] V.E. Gul, L.Z. Shenfill, Conductive polymer composites. Moskow, Chemistry; **1984** (in Russian).
- [11] L. Czarnecki, J.L. White, J. of Appl. Polym. Sci. **1980**, 25, 1217.
- [12] M.R. Kamal, A. Mutuel J. Pol. Eng. **1985**, 5, 293.
- [13] A. V. Markov, Ph.D. Thesis, University of Technology, Minsk, **2001**.